

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Εκλεκτική Καταλυτική Απονίτρωση Υδατικών
Μέσων με Χρήση H_2 Παρουσία O_2 σε
Στηριζόμενους Καταλύτες Pd-Cu σε Σύστημα
Συνεχούς Ροής*

ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΣ Π. ΘΕΟΛΟΓΙΔΗΣ

Ιούνιος 2012

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΣ Π. ΘΕΟΛΟΓΙΔΗΣ

*Εκλεκτική Καταλυτική Απονίτρωση Υδατικών Μέσων με
Χρήση H_2 Παρουσία Οξυγόνου σε Στηριζόμενους Καταλύτες
 $Pd-Cu$ σε Σύστημα Συνεχούς Ροής*

Εξεταστική Επιτροπή:

1. Κωνσταντίνος Βαρότσης, Καθηγητής (Πρόεδρος)
2. Κώστα Ν. Κώστα, Αναπληρωτής Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
3. Ιωάννης Πασχαλίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής (Μέλος)
4. Μαρία Λοιζίδου, Καθηγήτρια (Μέλος)
5. Διονύσιος Μαντζαβίνος Καθηγητής (Μέλος)

Στους ανθρώπους μου

ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από τον υποφαινόμενο στο Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Κώστα Ν. Κώστα (Σεπτέμβριος 2008 - Ιούνιος 2012).

Οι μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης-Μικροανάλυσης Ακτίνων-Χ (SEM/EDX) έγιναν στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Αντρέα Αναγιωτού και του Μεταπτυχιακού Συνεργάτη Κωνσταντίνου Καπνίση.

Ημερομηνία: 08/05/2012

Υπογραφή

Ευχαριστίες

Ίσως το πραγματικό κέρδος της παρούσας διατριβής για μένα δεν βρίσκεται σε κανένα από τα επόμενα πολυσέλιδα κεφάλαια αλλά συμπυκνώνεται στα πρόσωπα που αναφέρονται σε αυτό το μικρό κομμάτι. Με την παρουσίαση αυτή της διατριβής ολοκληρώνεται μια αρκετά μεγάλη φάση της ζωής μου, γεμάτη εμπειρίες, γνώσεις, επιτυχίες, και αποτυχίες, ατελείωτες συζητήσεις, προβληματισμούς αλλά και πολύ γέλιο! Δεν είναι εύκολο να συνοψίσει κανείς όλα αυτά που έγιναν μέσα στα χρόνια ερευνητικής εργασίας σε λίγες γραμμές.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κώστα Ν. Κώστα, οποίος όλα αυτά τα χρόνια υπήρξε μέντορας, συμπαραστάτης και αρωγός μου. Χωρίς την ουσιαστική καθοδήγηση του, την υπομονή του και την επιμονή του δεν θα είχαν πραγματοποιηθεί πολλά πράγματα που οδήγησαν σε αυτή την διατριβή αλλά και στη διαμόρφωση του επιστημονικού μου χαρακτήρα. Θα ήθελα επίσης να εκφράσω την απεριόριστη εκτίμηση μου για την μεγάλη κατανόηση που επέδειξε τόσο σε επιστημονικά όσο και σε ανθρωπιστικά θέματα κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Έχω την πεποίθηση ότι η συνεργασία μας ήταν καθόλα άριστη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στον Καθηγητή κ. Ιωάννη Παπαδόπουλο για τη πολύτιμη βοήθεια αλλά και τις σημαντικές συμβουλές που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια υλοποίησης αυτής της Διδακτορικής Διατριβής, και όχι μόνο. Νιώθω ειλικρινά τυχερός που είχα την τιμή να συνεργαστώ μαζί του.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω το Πρόεδρο του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος Καθηγητή Κωνσταντίνο Βαρώτση για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Καθηγητή Ιωάννη Πασχαλίδη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, τον Καθηγητή Διονύσιο Μαντζαβίνο του Τμήματος Μηχανικής Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, και την Καθηγήτρια Μαρία Λοιζίδου του Τμήματος Χημικής Μηχανικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την ευγενή αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην Εξεταστική Επιτροπή, καθώς και τη γραμματέα του τμήματος, κα Ζωή Κυπερέση για την υποστήριξη και τη βοήθεια της.

Ένα ευχαριστώ οφείλω στον Καθηγητή Αναγιωτό Αντρέα και στο Μεταπτυχιακό Συνεργάτη Κωνσταντίνο Καπνίση από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου για την όλη επιστημονική συνεργασία μας και ιδιαίτερα για τις μετρήσεις SEM/EDX.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τους συναδέλφους Λίλιαν Βαλανίδου, Γιώργο Ολυμπίου και Χαρούλα Πισκοπιανού για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Οφείλω να εκφράσω ακόμη τις θερμές μου ευχαριστίες στον ακαδημαϊκό και φίλο Δρ. Πέτρο Σάββα για τη μεγάλη του συμπαράσταση και τις πολύτιμες του συμβουλές.

Στο σημείο αυτό δε μπορώ να παραλείψω τον αδελφικό μου φίλο Τάσο ο οποίος ήταν πάντα πρόθυμος να με στηρίξει όταν τον είχα ανάγκη.

Αυτά που έχω να πω για τους γονείς μου, δεν εκφράζονται με λόγια και δεν ξέρω αν μπορούν να γραφτούν σε μερικές κόλλες χαρτί. Νιώθεις τόσα πολλά που γεμίζουν τα μάτια σου! Το πατέρα μου Πέτρο για την διαρκή του υποστήριξη, που επέτρεψε την επιτυχή διεκπεραίωση των σπουδών μου. Την μητέρα μου Μπουλένια για την απεριόριστη αγάπη, ιδιαίτερη φροντίδα και αγωγή που μου έχει δώσει όλα αυτά τα χρόνια. Τους ευχαριστώ για όλα που μου προσέφεραν μέχρι σήμερα αλλά και γι' αυτά που συνεχίζουν να μου προσφέρουν. Σας ευχαριστώ και σας αγαπώ πολύ.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ είναι πολύ λίγο για να εκφράσει τα αισθήματά μου προς τη σύζυγό μου Έλενα που βρίσκεται πάντα υπομονετικά δίπλα μου προσφέροντάς μου αμέριστη στήριξη και αγάπη. *“Βαδίστε στη ζωή σας παιδιά μου σαν ένα και όχι σαν δυο”*, αυτά ήταν τα λόγια του πάτερ Σπυρίδωνα λίγο πριν το γάμο μας. Σε ευχαριστώ Έλενα!

Χριστόδουλος Π. Θεολογίδης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. έχει γίνει σύνθεση, χαρακτηρισμός και εκτεταμένη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε σύνθετα μεταλλοξειδία ($M_xO_y-Al_2O_3$) ως προς την αντίδραση αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 παρουσία οξυγόνου ($NO_3^-/H_2/O_2$). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση των ακόλουθων παραμέτρων στις καταλυτικές ιδιότητες των υπό μελέτη στερεών: (α) τύπος αντιδραστήρα (CSTR, και SBR), (β) χημική σύσταση του υποστρώματος, $M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ ($M_xO_y = CeO_2, MgO, Mn_2O_3, Cr_2O_3, Y_2O_3, MoO_2, Fe_2O_3$ και TiO_2), (γ) δραστική φάση (Pd, Cu, και PdCu), (δ) μέγεθος σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$, (ε) χημική σύσταση του αέριου μίγματος της αντίδρασης, (στ) ογκομετρική ροή της υγρής φάσης, (η) αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στο υδατικό μέσο, (θ) παρουσία διάφορων ιόντων (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} και Na^+) στην υγρή φάση κ.ά. Τέλος, η παρούσα εργασία αφορά τη διεξαγωγή μηχανιστικών μελετών (SSITKA-DRIFTS) με στόχο την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενεργών και ανενεργών ενδιάμεσων ειδών αζώτου που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$, με σκοπό την εξαγωγή σημαντικών μηχανιστικών πληροφοριών που μπορούν να οδηγήσουν στο σχεδιασμό κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την υπόψιν διεργασία. Επιπλέον, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση της επιφάνειας των καταλυτών με τα αέρια (π.χ., H_2) της αντίδρασης κάτω από δυναμικές συνθήκες (TPD, TPSR) με στόχο την μελέτη επί μέρους μηχανιστικών βημάτων (π.χ., εκρόφιση, επιφανειακή αντίδραση).

Η έρευνα που διεξήχθη στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. οδήγησε στην εξαγωγή πολύ χρήσιμων πληροφοριών όσο αφορά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή νιτρικών ιόντων με υδρογόνο παρουσία οξυγόνου σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu.

Για πρώτη φορά έχει αποδειχθεί ότι σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας σε N_2 μέχρι και 30% σε σχέση με τα αυτόκλειστα συστήματα. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι ο καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$ σε συνθήκες CSTR παρουσίασε σημαντικά μειωμένη εκλεκτικότητα σε αμμωνιακά ($S_{NH_4^+}$, %) και σε νιτρώδη ιόντα ($S_{NO_2^-}$, %) κατά 26 και 6 εκατοστιαίες μονάδες, αντίστοιχα σε σχέση με τον αντιδραστήρα SBR, διατηρώντας παράλληλα την υψηλή του ενεργότητα ($X_{NO_3^-} = 80\%$).

Έχει αποδειχθεί ότι η χημική σύσταση του υποστρώματος επηρεάζει άμεσα τόσο την καταλυτική ενεργότητα ($X_{NO_3^-}$, %), όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$ ως προς το N_2 (S_{N_2} , %). Ανάμεσα σε μια σειρά υποστρωμάτων που μελετήθηκαν το

διοξειδίο του τιτανίου (TiO_2) φαίνεται να προσδίδει στον καταλύτη σημαντικά βελτιωμένη απόδοση ως προς την υπόψιν αντίδραση ($X_{\text{NO}_3^-} = 81.3\%$ και $S_{\text{N}_2} = 92.3\%$). Επιπλέον, ο καταλύτης αυτός βρέθηκε να παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα με τον χρόνο αντίδρασης ($t=180\text{h}$). Η άμεση εμπλοκή του διοξειδίου του τιτανίου στον μηχανισμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων επιβεβαιώθηκε από μηχανιστικές μελέτες (TPSR, DRIFTS, SSITKA). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της τεχνικής TPSR στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 , τα επίπεδα της παραγόμενης αμμωνίας ήταν σημαντικά μειωμένα ($C_{\text{NH}_3} = 0.7 \mu\text{mol/g}$), σε σχέση με το καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 ($C_{\text{NH}_3} = 19.3 \mu\text{mol/g}$). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την μειωμένη παρουσία αμμωνιακών ειδών (NH_x) στην επιφάνεια του στερεού Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 . Τα τελευταία ενισχύονται από τα αποτελέσματα των ισοτοπικών πειραμάτων SSITKA-TPSR, σύμφωνα με τα οποία το ποσό του ενεργού ατομικού προσροφημένου αζώτου που ανάγεται σε N_2 βρέθηκε να είναι μέχρι και 35% περισσότερο στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 . Επιπλέον, μελέτες in situ DRIFTS (SSITKA) έχουν αποδείξει ότι η φύση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τη δραστηριότητα ενδιάμεσων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη, καθόλου όμως τη χημική δομή τους. Συγκεκριμένα, ενεργά προσροφημένα NOH σε όξινες θέσεις Lewis του διοξειδίου του τιτανίου βρέθηκαν να απαντούν μόνο στον καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 .

Προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος της δραστικής φάσης Pd-Cu στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 πραγματοποιήθηκαν καταλυτικά πειράματα σε μονομεταλλικούς και διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες M/ γ - Al_2O_3 (M=Pd, Cu, Pd-Cu). Ο διμεταλλικός στηριζόμενος καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα σε NO_3^- κατά 40-60 εκ. μονάδες, γεγονός που υποδηλώνει τη σημαντικότητα των διμεταλλικών κρυσταλλιτών PdCu στην αντίδραση NO_3^-/H_2 .

Στη παρούσα Δ.Δ. κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης του μεγέθους σφαιριδίων γ - Al_2O_3 ($dp = 1.8$ και 3mm) στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 ως προς την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Ο βαθμός μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) παρουσίασε σημαντική μείωση της τάξης του 28.6% κατά τη χρήση σφαιριδίων γ - Al_2O_3 μεγέθους 3mm, ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ διατηρήθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα ($S_{\text{NH}_4^+} = \sim 18.5\%$). Τα αποτελέσματα αυτά είναι συνυφασμένα με την παρουσία αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (ιόντων) προς την εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων του καταλύτη (εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς

μάζας).

Για πρώτη φορά πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη της επίδρασης του οξυγόνου στην καταλυτική συμπεριφορά ($X_{\text{NO}_3^-}$ και S_{N_2} , %) του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, ο βαθμός μετατροπής των NO₃⁻ δεν παρουσίασε καμία αξιοσημείωτη μεταβολή ($X_{\text{NO}_3^-} > 80\%$) κατά την παρουσία μέχρι και 20% κ.ο. αέρα στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας, ενώ μια σχετικά μικρή μείωση της τάξης των 7 εκατοστιαίων μονάδων παρατηρήθηκε σε συνθήκες αντίδρασης 70% κ.ο. H₂/30% κ.ο. αέρα. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH₄⁺ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) παρουσίασε σημαντική μείωση μέχρι και 72% με αύξηση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε O₂ (6.3% κ.ο. O₂). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της τεχνικής TPSR ενισχύουν την άποψη για θετική επίδραση του οξυγόνου στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε οξυγόνο στην αντίδραση τα επίπεδα της παραγόμενης αμμωνίας ήταν μειωμένα μέχρι και 97%, ένδειξη της μειωμένης παρουσίας προσροφημένων αμμωνιακών ειδών στην επιφάνεια του υπό μελέτη καταλύτη. Το τελευταίο ενισχύεται από τα αποτελέσματα των ισοτοπικών πειραμάτων SSITKA-TPSR, σύμφωνα με τα οποία το ποσό του ενεργού ατομικού προσροφημένου αζώτου που ανάγεται σε N₂ βρέθηκε να είναι μέχρι και 35% περισσότερο κατά την παρουσία του οξυγόνου στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας. Επιπλέον, μελέτες in situ DRIFTS (SSITKA) έχουν δείξει ότι, η παρουσία του οξυγόνου στην τροφοδοσία επηρεάζει τη φύση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών αζώτου. Βρέθηκε ότι, τα διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrates) και το μονοξειδίο του αζώτου (NO) που είναι προσροφημένα στο Pd συμμετέχουν ενεργά σε συνθήκες αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. Η οξειδωτική κατάσταση του Pd παρουσία οξυγόνου φαίνεται να ευνοεί την αναγωγή των συγκεκριμένων ειδών αζώτου.

Επιπλέον, για πρώτη φορά έχει διεξαχθεί λεπτομερής μελέτη της επίδρασης της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης για την αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η αύξηση της ογκομετρικής ροής από 2 σε 6 mL/min προκαλεί σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (16 φορές), χωρίς αξιοσημείωτη μεταβολή του βαθμού μετατροπής NO₃⁻ ($X_{\text{NO}_3^-}$, %). Όπως αποδείχθηκε, η μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε NH₄⁺ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) δεν οφείλεται στον ελαφρώς μειωμένο βαθμό μετατροπής NO₃⁻ ($X_{\text{NO}_3^-}$, %), αλλά κυρίως στο χρόνο επαφής των αντιδρώντων (ή ενδιάμεσα είδη) με την καταλυτική επιφάνεια.

Ο ρυθμός μετατροπής NO₃⁻ και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂ (S_{N_2} , %) είναι άμεσα εξαρτώμενες από την αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο υδατικό

μέσο. Η τάξη αντίδρασης σε σχέση με τα NO_3^- βρέθηκε να είναι ίση με 0.9. Σε υψηλές τιμές αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- αυξάνεται η πιθανότητα συνδυασμού δύο ειδών που εμπεριέχουν άτομο N, το οποίο συνεπάγεται με αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2} , %). Επιπλέον, αύξηση της καλυπτόμενης επιφάνειας του καταλύτη με είδη που εμπεριέχουν άτομο αζώτου (και οξυγόνου) οδηγεί σε μείωση της εκτεθειμένης επιφάνειας για την προσρόφηση H_2 (θ_{H}). Το γεγονός αυτό ελαχιστοποιεί την πιθανότητα περαιτέρω υδρογόνωσης ειδών NO_x προς παραγωγή NH_4^+ .

Μια σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την πρακτική εφαρμογή του υπό μελέτη καταλυτικού συστήματος απονίτρωσης είναι η ευαισθησία του καταλύτη στην παρουσία διαφόρων άλλων ιόντων στο υδατικό μέσο, και το ενδεχόμενο απενεργοποίησής του. Με εξαίρεση τα ανιόντα Cl^- , τα οποία βελτίωσαν έστω και ελάχιστα την απόδοση του καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ ως προς την μετατροπή των NO_3^- , όλα τα υπόλοιπα ιόντα που μελετήθηκαν ($\text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$) προκάλεσαν απώλεια της ενεργότητας του υπό μελέτη στερεού μέχρι και 72% (HCO_3^-). Τα Na^+ , PO_4^{3-} και SO_4^{2-} επηρέασαν σε μικρότερο βαθμό την ενεργότητα του καταλύτη ($X_{\text{NO}_3^-} = 55.5, 64.4$ και 75.4% , αντίστοιχα), χωρίς καμία σημαντική μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το αέριο άζωτο. Όπως αποδείχθηκε με πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν για το συγκεκριμένο καταλύτη, η αυξημένη κατασταλτική δράση των HCO_3^- έναντι των υπολοίπων ανιόντων δεν οφείλεται μόνο στην ανταγωνιστική προσρόφηση τους στα ίδια ενεργά κέντρα των NO_3^- , αλλά και στην υψηλή ενθαλπία χημειορρόφησης τους στις θέσεις αυτές, δηλαδή στην ικανότητα τους να απομακρύνουν τα ήδη προσροφημένα νιτρικά είδη.

ABSTRACT

Up-to-date, practically all the research conducted regarding the catalytic reduction of nitrates with H_2 concerns experimental work in a *batch* or *semi-batch mode*. However, the catalytic reduction of nitrates in a *continuous flow reactor* may present several advantages over the conventional semi-batch setup. The continuous mode offers more flexibility concerning the choice of several operating conditions (e.g., liquid flow rate), while it minimizes possible pH problems that are attributed to the continuous alternation of reactants and products concentration with time on stream, a phenomenon observed only in the case of batch or semi batch modes. In the present Doctoral Thesis an attempt is being made, for the *first time* ever, to study the influence of various experimental parameters on the catalytic reduction of nitrates in a continuous flow stirred tank reactor. Catalytic experiments aiming at the assessment of the catalytic behaviour of Pd-Cu metals supported on series of coated alumina spheres were carried out in a state-of-the-art three-phase reactor.

The present research involves a detailed fundamental study of the selective catalytic reduction of nitrates (NO_3^-) in water mediums towards N_2 formation in the presence of oxygen (5 vol% O_2) using H_2 as reducing agent (hydrogen selective catalytic reduction, H_2 -SCR) over Pd-Cu supported on various mixed metal oxides, x wt% $M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ ($M_xO_y = CeO_2, MgO, Mn_2O_3, Cr_2O_3, Y_2O_3, MoO_2, Fe_2O_3$ and TiO_2) at room temperature. In particular, an in-depth investigation of the effects of the type of reactor, the support chemical composition, the liquid flow rate, the presence of oxygen in the gaseous feed, the initial concentration of nitrates, the presence of foreign ions in the liquid medium, the active phase, the particle size of alumina etc. on the activity, N_2 selectivity and stability of catalysts with time on stream was conducted. For the *first time a detail comparison* between the specific catalytic activity observed and the main physico-chemical properties (e.g., support chemical composition) of the catalysts were attempted in order to establish correlations between these parameters their specific catalytic activity and selectivity (S_{N_2} , %). It was found that the chemical composition of the support can significantly affect both the catalytic activity and selectivity of supported Pd-Cu catalysts towards the $NO_3^-/H_2/O_2$ reaction. The Pd-Cu clusters supported on TiO_2 , CeO_2 and Y_2O_2 coated $\gamma-Al_2O_3$ spheres showed the best catalytic behavior compared with the rest of supports examined. The most active solid 1wt% Pd-0.5wt% Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$ was studied thoroughly for its physico-chemical characteristics and their relation to its catalytic activity towards the reactions at hand. Moreover, this catalyst presents an excellent stability with reaction time of NO_3^-

H_2/O_2 . In order to elucidate the promoting role of TiO_2 in suppressing the unwanted NH_4^+ production in water, DRIFTS and the other transient studies were performed. The difference in the reactivity of the various adsorbed N-species observed when varying the support chemical composition explains in an adequate degree the large effect of the chemical composition of the support on the supported Pd-Cu catalysts behaviour.

The current work reports, for the *first time* ever, that the selectivity of the reaction at hand can be adjusted by regulating the flow rate of the liquid medium (e.g., nitrates solution) in a CSTR process. Reaction selectivity towards N_2 as high as 96%, can be obtained under certain experimental conditions. In particular, the same NO_3^- conversion with NH_4^+ selectivity values up to sixteen times lower can be obtained when increasing the liquid flow rate from 2 to 6 mL/min.

Moreover, it was proven for the *first time*, in a continuous flow process, that the presence of oxygen in the gaseous feed has a remarkable positive effect on the reaction's selectivity towards nitrogen. In particular, the reaction's selectivity towards NH_4^+ can be reduced by almost 60% after introducing 4.2 vol.% oxygen (or 20 vol.% air) in the reductive feed stream. In situ DRIFTS studies have shown that the oxygen feed concentration has a big impact on the reactivity of active adsorbed N-species, and no impact on their chemical structure. TPSR studies have also shown that the formation of NH_3 is favored when oxygen is not present in the feed gas stream, a fact that explains the above results.

The reduction rate of nitrates and reaction's selectivity towards NH_4^+ strongly depends on the initial concentration of nitrates in the liquid medium. It was found that NO_3^- reduction rate is increased by six times while NH_4^+ selectivity is decreased by five times when the initial concentration of nitrates is increased from 10 to 100 mg/L. The apparent reaction order with respect to nitrates was found to be 0.9. Also, the presence of HCO_3^- in the liquid feed of the $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ reaction can lead to the significant decrease of both catalysts activity and selectivity. On the contrary, the presence of Cl^- slightly increases catalysts activity, while the presence of Na^+ , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} do not affect significantly the catalysts behavior.

As previously mentioned, the present work provides also fundamental mechanistic information for the $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ reaction over supported Pd-Cu catalysts. Detailed mechanistic studies (SSITKA-DRIFTS) have been performed on 1wt% Pd-0.5wt% Cu/ γ - Al_2O_3 and 1wt% Pd-0.5wt% Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 catalysts concerning the reaction system at hand (NO_3^-/H_2 and $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$). Experiments revealed that the mechanism of N_2 production strongly depends on the nature of the support and presence of O_2 (air) in the gas

feed. In particular, these parameters were found to significantly affect the formation of different adsorbed active intermediate N-species on the support or Pd metal surface. In more detail, a comparison of the catalysis examines reveals the presence of several similarities and differences which can be summarized as follows:

- i.** Four N-species adsorbed on the catalyst surface were reported to be active in the case of Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst, while five N-species were found to be active in the case of Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ catalyst, depending on reaction conditions.
- ii.** Adsorbed *ionic nitrates* on Cu were found to be very reactive, and finally determined to be active species both catalysts, under any reaction conditions.
- iii.** *Bidentate nitrates* on Pd were found to be active only when oxygen was present in the feed gas stream for both catalysts.
- iv.** Adsorbed *bidentate nitrates* on the support were determined to be active species for the NO₃⁻/H₂ reaction over Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ and Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. The latter species were also found to be very reactive but not active in the case of the NO₃⁻/H₂/O₂ reaction over Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. The enhanced activity was due to hydrogen spillover from metallic Pd on the support surface.
- v.** One active intermediate N-species (*linear NO*) on Pd was identified to be present in the nitrogen-reaction path towards N₂ formation on Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst. The latter species were also observed in the case of Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.
- vi.** Adsorbed *nitrosyls* (NO⁺) on the support were found to be active in the case of the NO₃⁻/H₂/O₂ reaction over Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃,
- vii.** Adsorbed *NOH* on Lewis acid sites of TiO₂ (Ti⁴⁺-NO/NOH) have been considered as the intermediate active species finally leading to the undesired NH₄⁺ in the case of Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃, while the same species seem to be also reactive in the case of Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.
- viii.** Adsorbed NH₄⁺ on *Bronsted acid sites* of TiO₂ were observed only in the case of the NO₃⁻/H₂ reaction over Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|-----|
| ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ | 1 |
| ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ | 3 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ | 4 |
| 1.1 Νιτρικά Ιόντα | 4 |
| 1.1.1 Μορφές Αζώτου | 4 |
| 1.1.2 Προέλευση των Νιτρικών Ιόντων | 5 |
| 1.1.3 Νομοθεσία για τη Μείωση των Νιτρικών Ιόντων | 9 |
| 1.1.4 Επίδραση των Νιτρικών Ιόντων στην Ανθρώπινη Υγεία | 14 |
| 1.1.5 Επίδραση των Νιτρικών Ιόντων στο Περιβάλλον | 17 |
| 1.1.6 Μέθοδοι Απομάκρυνσης των Νιτρικών Ιόντων | 19 |
| 1.2 Κατάλυση | 25 |
| 1.2.1 Περιβαλλοντική Κατάλυση | 25 |
| 1.2.2 Καταλυτικό Φαινόμενο | 29 |
| 1.2.2.1 Μεταλλικοί Στηριζόμενοι Καταλύτες | 30 |
| 1.2.2.2 Χημική Προσρόφηση | 38 |
| 1.2.2.3 Απενεργοποίηση Καταλυτών | 42 |
| 1.2.2.4 Σύνθεση Διμεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών Pd-Cu | 44 |
| 1.2.2.5 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καταλυτών | 49 |
| 1.3 <i>Βιβλιογραφία</i> | 116 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ | 123 |
| 2 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή Νιτρικών και Νιτρωδών Ιόντων Παρουσία Υδρογόνου σε Μεταλλικούς Στηριζόμενους Καταλύτες | 123 |
| 2.1 Διμεταλλικοί Στηριζόμενοι Καταλύτες | 123 |
| 2.1.1 Δραστική ή Ενεργός Φάση | 123 |
| 2.1.2 Υπόστρωμα ή Φορέας | 131 |

| | | |
|--------------------------------------|--|-----|
| 2.1.2.1 | Εισαγωγή | 131 |
| 2.1.2.2 | Ρόλος του Υποστρώματος | 131 |
| 2.1.2.3 | Φύση του Υποστρώματος | 134 |
| 2.3 | Σχηματισμός NH_4^+ : Το Κυριότερο Πρόβλημα της Καταλυτικής Αναγωγής NO_3^- με H_2 | 138 |
| 2.3.1 | Εισαγωγή | 138 |
| 2.3.2 | Επίδραση pH | 138 |
| 2.3.3 | Τεχνικές Παρεμπόδισης Σχηματισμού NH_4^+ | 142 |
| 2.4 | Μηχανισμός της Αντίδρασης | 144 |
| 2.4.1 | Εισαγωγή | 144 |
| 2.4.2 | Σχηματισμός NO από NO_2^- | 145 |
| 2.4.3 | Σχηματισμός N_2 από NO | 146 |
| 2.4.4 | Σχηματισμός NH_4^+ | 150 |
| 2.4.5 | Σχέση Κρυσταλλικής Δομής – Προϊόντων Αντίδρασης | 150 |
| 2.5 | Κινητική της Αντίδρασης | 159 |
| 2.5.1 | Εισαγωγή | 158 |
| 2.5.2 | Κινητικά Μοντέλα | 160 |
| 2.6 | Επίδραση Συνθηκών Αντίδρασης | 161 |
| 2.6.1 | Επίδραση της Αρχικής Συγκέντρωσης Νιτρικών Ιόντων | 161 |
| 2.6.2 | Επίδραση Διαφόρων Ιόντων στο Υδατικό Μέσο | 162 |
| 2.6.3 | Επίδραση της Ροής του Αέριου Ρεύματος Τροφοδοσίας | 165 |
| 2.6.4 | Επίδραση της Ογκομετρικής Ροής της Υγρής Φάσης | 166 |
| 2.6.5 | Επίδραση της Θερμοκρασίας | 167 |
| 2.7 | <i>Βιβλιογραφία</i> | 168 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | | 175 |
| 3.1 | Εισαγωγή | 175 |
| 3.2 | Σύνθεση Καταλυτών | 175 |

| | | |
|---|--|-----|
| 3.3 | Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών | 179 |
| 3.3.1 | Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) | 180 |
| 3.3.2 | Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) | 180 |
| 3.3.3 | Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry, MS) | 181 |
| 3.3.4 | Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS) | 181 |
| 3.3.5 | Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές (H ₂ -TPD και TPSR) | 184 |
| 3.3.6 | Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) | 191 |
| 3.3.7 | Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy, SEM-Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX) | 192 |
| 3.4 | Καταλυτικές Μετρήσεις | 193 |
| 3.5 | <i>Βιβλιογραφία</i> | 198 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ | | 199 |
| 4.1 | Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO ₃ ⁻ με H ₂ | 199 |
| 4.2 | Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των Καταλυτών | 200 |
| 4.2.1 | Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) | 200 |
| 4.2.2 | Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) | 201 |
| 4.2.3 | Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy, SEM- Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX) | 201 |
| 4.2.4 | Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H ₂ (TPD-H ₂) | 206 |
| 4.3 | Καταλυτικά Πειράματα | 219 |
| 4.3.1 | Επίδραση Χημικής Σύστασης του Υποστρώματος | 219 |
| 4.3.2 | Επίδραση Συγκέντρωσης (% κ.ο.) Οξυγόνου στην Τροφοδοσία | 222 |
| 4.3.3 | Επίδραση Ογκομετρικής Ροής | 227 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.3.4 | Επίδραση Παρουσίας Διαφόρων Ιόντων στην Υγρή Τροφοδοσία | 230 |
| 4.3.5 | Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Νιτρικών Ιόντων | 232 |
| 4.3.6 | Μελέτη Σταθερότητας Καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al ₂ O με το Χρόνο Αντίδρασης | 234 |
| 4.3.7 | Προσρόφηση Νιτρικών Ιόντων | 237 |
| 4.3.8 | Επίδραση Δραστικής Φάσης Pd, Cu, και Pd-Cu | 238 |
| 4.3.9 | Μελέτη της Καταλυτικής Ενεργότητας Στερεών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/Al ₂ O ₃ και 1% κ.β. Pd/CuO-Al ₂ O ₃ | 241 |
| 4.3.10 | Επίδραση Τύπου Αντιδραστήρα (<i>Semi Batch Reactor, SBR & Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR</i>) | 244 |
| 4.3.11 | Επίδραση Μεγέθους Σφαιριδίων γ -Al ₂ O ₃ | 249 |
| 4.4 | Πειραματικές Μετρήσεις με τη Χρήση Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR, In-situ DRIFTS) | 253 |
| 4.4.1 | Ταυτοποίηση της Χημικής Δομής Ενδιαμέσων Ειδών Αζώτου | 253 |
| 4.4.2 | Δραστικότητα Προσροφημένων Ειδών Αζώτου που Σχηματίζονται κατά την Αντίδραση NO ₃ ⁻ /H ₂ και NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ ως προς το H ₂ | 257 |
| 4.4.3 | Ταυτοποίηση Χημικής Δομής Προσροφημένων Ενεργών Ειδών Αζώτου σε Συνθήκες Αντίδρασης NO ₃ ⁻ /H ₂ και NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ (SSITKA-DRIFTS) | 284 |
| 4.5. | Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής Αντίδρασης (TPSR) | 301 |
| 4.5.1 | TPSR σε Ροή He μετά από Αντίδραση NO ₃ ⁻ /H ₂ ή NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ | 301 |
| 4.5.2 | TPSR σε Ροή He μετά από Ισοτοπική Εναλλαγή με ¹⁵ NO ₃ ⁻ (SSITKA-TPSR) | 307 |
| 4.6 | <i>Βιβλιογραφία</i> | 312 |
| | ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ | 317 |
| | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ | 324 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση αζωτούχων λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους ανόργανου αζώτου) κατά την περίοδο 1970-2005.

Σχήμα 1.2: Κατανάλωση αζωτούχων και άλλων λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους ανόργανου αζώτου) στις χώρες της Ε.Ε. κατά την περίοδο 1956-2005.

Σχήμα 1.3: Κατανάλωση λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους ανόργανου αζώτου) για την περίοδο 2009-2012 σύμφωνα με μοντέλα πρόβλεψης.

Σχήμα 1.4: Εισροή νιτρικών ιόντων γεωργικής προέλευσης σε εσωτερικά ύδατα χωρών της Ε.Ε για το έτος 2010.

Σχήμα 1.5: Πηγές νιτρορύπανσης των υδατικών οικοσυστημάτων.

Σχήμα 1.6: Τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων σε υπόγεια ύδατα χωρών της Ε.Ε. για τη περίοδο 2005-2007.

Σχήμα 1.7: Τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων σε ποτάμια χωρών της Ε.Ε. για το έτος 2008.

Σχήμα 1.8: Τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων σε ποτάμια χωρών της Ε.Ε. για τη περίοδο 1992-2008 (μέση συγκέντρωση συνολικού αζώτου σταθμών σε ποτάμια με βάση τη θάλασσα στην οποία εκβάλλουν).

Σχήμα 1.9: Τομείς που καλύπτονται από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία και σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με την προστασία των υδάτων.

Σχήμα 1.10: Ευπρόσβλητες ζώνες σε υψηλά επίπεδα νιτρικών ιόντων οι οποίες είναι ευάλωτες σε φαινόμενα ευτροφισμού (γαλάζιο: έχουν οριστεί, πράσινο: πιθανές ευαίσθητες ζώνες).

Σχήμα 1.11: Η προώθηση της κατάλυσης στην προστασία του περιβάλλοντος και στη ευρύτερη ζωή.

Σχήμα 1.12: Πρόβλεψη της παγκόσμιας αγοράς για καταλύτες ενεργειακής και περιβαλλοντικής χρήσης για την περίοδο 2009-2015.

Σχήμα 1.13: Συγκριτικό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης ($\Delta G^\circ < 0$).

Σχήμα 1.14: Σχηματική απεικόνιση ενός στηριζόμενου καταλύτη Au/MgO.

Σχήμα 1.15: Γραφική αναπαράσταση επιφάνειας σωματιδίου δραστικής καταλυτικής φάσης (1: κενά, 2: επιπλέον άτομα, 3: πολλαπλά επίπεδα, 4: αναβαθμίδες, 5: εσοχές).

Σχήμα 1.16: Ενεργά κέντρα σε επιφάνεια στερεού (π.χ. μεταλλοξειδίου) (α) και στηριζόμενου κρυσταλλίτη μετάλλου (β).

Σχήμα 1.17: Δομικές μεταβολές της αλουμίνας με την θερμοκρασία.

Σχήμα 1.18: Σχηματική απεικόνιση φαινομένου spillover H_2 .

Σχήμα 1.19. Μηχανισμός διασπαστικής χημικής προσρόφησης υδρογόνου ($H_2(g)$) στη καταλυτική επιφάνεια και διάχυση του ατομικού H στο υπόστρωμα.

Σχήμα 1.20. Αναπαράσταση του τρόπου και θέσης προσρόφησης ατομικού οξυγόνου σε επιφάνεια μετάλλου.

Σχήμα 1.21: Σχηματική αναπαράσταση των τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά τη διασπαστική χημειορόφηση O_2 . α) Διάσπαση π-δεσμού σε δύο άτομα μετάλλου σε γεφυρωτή θέση, β) διάσπαση σ-δεσμού σε on-top άτομο μετάλλου.

Σχήμα 1.22: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του O_2 στην επιφάνεια.

Σχήμα 1.23: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εναπόθεσης του καταλυτικού επιστρώματος στο εσωτερικό των τοιχωμάτων σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$.

Σχήμα 1.24. Πειραματική διάταξη παρασκευής καταλυτών με υγρό εμποτισμό.

Σχήμα 1.25: Η διεργασία του υγρού εμποτισμού κατά την παρασκευή στηριζόμενου καταλύτη Pd.

Σχήμα 1.26: Η διφασική περιοχή μεταξύ φορέα υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH.

Σχήμα 1.27: Διάγραμμα λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα σε φασματογράφο μάζας.

Σχήμα 1.28: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μάζας.

Σχήμα 1.29: Σχηματικό διάγραμμα πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων τύπου Pie (Pie-type Secondary Electron Multiplier, SEM).

Σχήμα 1.30: Τυπικό φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD).

Σχήμα 1.31: Δυναμική απόκριση του σήματος του φασματογράφου μάζας ($m/z=2,40$) κατά την αλλαγή της τροφοδοσίας από 100%He σε 1%Ar/1% H_2 /He.

Σχήμα 1.32: Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 (TPD) για μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη.

Σχήμα 1.33: Μαθηματική προσομοίωση πειράματος TPSR. Επίδραση του μηχανισμού υδρογόνωσης. RDS = αργό βήμα της αντίδρασης.

Σχήμα 1.34: Τυπικές αποκρίσεις των ισοτοπικών μοριακών ειδών N_2 όπως αυτές λαμβάνονται κατά τη διάρκεια πειράματος SSITKA το οποίο περιλαμβάνει βηματική εναλλαγή στην αέρια τροφοδοσία $^{14}NO/H_2/O_2 \rightarrow ^{15}NO/H_2/O_2$.

Σχήμα 1.35: Υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας $Q_s(t)$ με βάση τις δυναμικές αποκρίσεις F, M και A.

Σχήμα 1.36: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson: L - πηγή Laser, BS – Διαχωριστής δέσμης (Beam Splitter), M - Καθρέπτες, S - Οθόνη (screen), DL - αποκλίνων φακός.

Σχήμα 1.37: Συμβολογράμματα $[I(s)]$ και αντίστοιχα φάσματα εκπομπής $[I(\nu)]$ μονοχρωματικής (α) και πολυχρωματικής (β) πηγής.

Σχήμα 1.38: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού DRIFTS.

Σχήμα 1.39: Διάγραμμα τυπικής συσκευής για μετρήσεις B.E.T.

Σχήμα 1.40: Ισόθερος ($T=77K$) B.E.T για εμπορικό δείγμα CaO .

Σχήμα 1.41: Ενεργειακές μεταπτώσεις στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.

Σχήμα 1.42: Αρχή της ατομικής φασματοσκοπίας. A: Νέφος ατόμων, B, B': Δέσμη διερχόμενης ακτινοβολίας ομοαξονικά και κάθετα με τον ανιχνευτή αντίστοιχα και Γ: Ανιχνευτής.

Σχήμα 1.43: Κύρια μέρη μιας διάταξης φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης.

Σχήμα 1.44: Διάταξη συσκευής ΦΑΑ με φούρνο από σωλήνα γραφίτη.

Σχήμα 1.45: Το σύστημα κατά L'Vov.

Σχήμα 1.46: Απεικόνιση πλατφόρμας L'Vov.

Σχήμα 1.47: Εγκάρσια θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (Transverse Heated Graphite Atomizer, THGA).

Σχήμα 1.48: Σχηματική παράσταση ενός συστήματος διόρθωσης υποβάθρου με ακτινοβολία πηγής συνεχούς φάσματος. Ο τεμαχιστής (chopper) μπορεί να παραληφθεί, εάν οι λυχνίες λειτουργούν εναλλασσόμενα.

Σχήμα 1.49: Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτροθερμικού οργάνου απορρόφησης που διαθέτει διόρθωση υποβάθρου βασιζόμενη στο φαινόμενο Zeeman. A: λυχνία κοίλης καθόδου, B: περιστρεφόμενος πολωτής, C: συνιστώσες πολωμένες δέσμες κάθετες μεταξύ τους, D: σχάση των ενεργειακών επιπέδων και δημιουργία τριών κορυφών, E: απορρόφηση της ακτινοβολίας και F: περιοδικό σχήμα απορρόφησης

Σχήμα 1.50: Σήματα στο διορθωτή Zeeman. Σχάση αρχικής φασματικής γραμμής σε π και σ συστατικά, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου. (A) εγκάρσιο σύστημα (transverse) και (B) διαμήκες σύστημα (longitudinal) Zeeman.

Σχήμα 1.51: Μεταβολή της έντασης του προσπίπτοντος φωτός κατά τη διέλευσή του από υλικό πάχους dx .

Σχήμα 1.52: Σχηματική διάταξη της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου απορρόφησης ορατού – υπεριώδους.

Σχήμα 1.53: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης.

Σχήμα 1.54: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος.

Σχήμα 1.55: Σχηματική παράσταση ενός συστήματος διόρθωσης υποβάθρου με ακτινοβολία πηγής συνεχούς φάσματος. Ο τεμαχιστής (chopper) μπορεί να παραληφθεί, εάν οι λυχνίες λειτουργούν εναλλασσόμενα.

Σχήμα 1.56: Δευτερογενή ηλεκτρόνια.

Σχήμα 1.57: Συνεχές φάσμα ακτίνων X.

Σχήμα 1.58: K και L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X.

Σχήμα 1.59: Ηλεκτρόνια Auger.

Σχήμα 1.60: Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Σχήμα 1.61: Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Σχήμα 1.62: Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας.

Σχήμα 1.63: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία κρυστάλλων χαλκού πριν (α) και μετά (β) από διάβρωση.

Σχήμα 1.64: Τυπική εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) κατανομής φάσεων από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Οι λαμπρότερες επιφάνειες δηλώνουν φάσεις με μεγαλύτερο μέσο ατομικό αριθμό.

Σχήμα 1.65: Χαρακτηριστικό φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος.

Σχήμα 2.1: Ενεργότητα διαφόρων καταλυτών στην αναγωγή των NO_2^- ($X_{\text{NO}_2^-}$, %) παρουσία H_2 και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %); 5%Pd/Al₂O₃, 5%Pt/Ανθρακα, 5%Ru/Al₂O₃, 2%Ir/Al₂O₃ και 2%Rh/Al₂O₃.

Σχήμα 2.2: Καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-M/Al₂O₃ (M=Fe, Co, Pt, Ni, Ag, Cu).

Σχήμα 2.3: Επίδραση του λόγου Pd:Cu (α) και της συνολικής φόρτισης των μετάλλων Pd-Cu (β) στην ενεργότητα διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/TiO₂ στην αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 .

Σχήμα 2.4: Μηχανισμός αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε καταλύτη Pd/CeO₂.

Σχήμα 2.5: Μηχανισμός αναγωγής νιτρικών (α) και νιτρωδών ιόντων (β) στο καταλύτη Pd/TiO₂.

Σχήμα 2.6: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu σε σύνθετα μεταλλοξείδια του τύπου M_xO_y-Al₂O₃ στις συγκεντρώσεις NO_3^- (α) και NH_4^+ (β). Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=100\text{mg/L}$; $t=2\text{h}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1\text{atm}$; $W_{\text{κατ}}=4.0\text{g}$.

Σχήμα 2.7: Επίδραση του pH στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων και το σχηματισμό αμμωνιακών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες 5% κ.β. Pd-1.25 % κ.β. Sn/Al₂O₃ και 5% κ.β. Pd-1 % κ.β. In/Al₂O₃.

Σχήμα 2.8: Επίδραση της χημικής σύστασης του αέριου μίγματος τροφοδοσίας της αντίδρασης στις συγκεντρώσεις NO_3^- (α) και NH_4^+ (β) για το καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]^0=100\text{mg/L}$; $t=2\text{h}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1\text{atm}$; $W_{\text{κατ}}=4.0\text{g}$.

Σχήμα 2.9: Λεπτομερής ανάλυση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-M (M=Cu, Sn, In).

Σχήμα 2.10: Θέσεις προσρόφησης και αναγωγής NO_3^- και NO_2^- σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu σύμφωνα με τους Prusse et. al. [43].

Σχήμα 2.11: Σχηματισμός N_2 κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με τη μεσολάβηση των ενδιάμεσων ειδών NO και N_2O .

Σχήμα 2.12: Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής NO_2^- με H_2 σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd/ γ - Al_2O_3 . Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις πιθανές οδούς για το σχηματισμό N_2O και N_2 .

Σχήμα 2.13: Σχηματισμός N_2 κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων μέσω ανασυνδυασμού των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών NO και NH.

Σχήμα 2.14: Σχηματισμός N_2 κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων μέσω ανασυνδυασμού των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών NO και N.

Σχήμα 2.15: Σχηματισμός NH_3 μέσω διαδοχικής επιφανειακής αντίδρασης H_2 με το NO.

Σχήμα 2.16: Αναγωγή του Cu_2O_{ads} σε μεταλλική κατάσταση (ενεργό) Cu^0 με υδρογόνο μέσω μηχανισμού spill-over από το Pd.

Σχήμα 2.17: Διασπαστική χημειορόφηση και διάχυση υδρογόνου μέσω *spill-over* από μεμονωμένους κρυσταλλίτες Pd σε διμεταλλικούς κρυσταλλίτες PdCu.

Σχήμα 2.18: Συμμετοχή διαφορετικών ενεργών κέντρων του στηριζόμενου καταλύτη Pd-Cu στο μηχανισμό της αντίδρασης.

Σχήμα 2.19: Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/υδροταλσίτες.

Σχήμα 2.20: Μηχανισμός της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/υδροταλσίτες.

Σχήμα 2.21: Μηχανισμός της εκλεκτικής αναγωγής των NO_3^- με H_2 σε καταλύτες Pd-Cu/ TiO_2 διαφορετικού μεγέθους κρυσταλλιτών PdCu (συμπλέγματα): < 3.5 nm (αριστερά); > 3.5 nm (δεξιά). Ρόζ: διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu και γκρι: μονομεταλλικές θέσεις Pd.

Σχήμα 2.22: Η λογαριθμική σχέση του αρχικού κινητικού ρυθμού αναγωγής των νιτρικών ιόντων συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- σε καταλύτη 0.5% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 .

Σχήμα 2.23: Επίδραση Cl^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε καταλύτες Pd-Cu/υδροταλσίτες.

Σχήμα 2.24: Επίδραση της ροής του υδρογόνου στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu(2:1)/ TiO_2 .

Σχήμα 2.25: Επίδραση της ροής (α) και της μερικής πίεσης (β) του υδρογόνου στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu (4:1)/Al₂O₃.

Σχήμα 2.26: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ (α) και στην επιφανειακή κάλυψη των ειδών NO και NH (β) κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H₂ σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής (CSTR). Σύμβολα: "•••" πειραματικά δεδομένα, – δεδομένα με βάση θεωρητικό μοντέλο.

Σχήμα 3.1: Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃. Επικάλυψη σφαιριδίων γ -Al₂O₃ με τη τεχνική της Εμβάπτισης (α) και εναπόθεση μετάλλων Pd ή Cu σε μικτά μεταλλοξείδια με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού (β).

Σχήμα 3.2: Επίστρωση στερεού Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ (α_1 , α_2) με διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) (β_1 , β_2) με την τεχνική της Εμβάπτισης. Κρυσταλλίτες Pd-Cu (1), TiO₂ (2) και γ -Al₂O₃ (3).

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή μηχανιστικών πειραμάτων DRIFTS.

Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή πειραμάτων TPD και TPSR. Οι αριθμοί στο σχήμα αντιστοιχούν σε: (1) παγίδες νερού και οξυγόνου, (2) ON/OFF βαλβίδα, (3) φίλτρο [1 μ m], (4) βαλβίδα ελέγχου μαζικής ροής, (5) βαλβίδα ελέγχου αντιροής, (6) θάλαμος ανάμιξης [3ml], (7) τρίπορτη βαλβίδα, (8) ρυθμιστής πίεσης, (9) μετρητής πίεσης, (10) πεντάπορτη βαλβίδα, (11) ροόμετρο, (12) βαλβίδα ελέγχου ροής [BM, Bubble Meter], V1, V2, V4, V6 τετράπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες, V3 και V5 εξάπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες, M.S: Φασματογράφος Μάζας.

Σχήμα 3.5: Πίνακας ελέγχου και ρύθμισης διαφόρων παραμέτρων (π.χ., πίεσης, θερμοκρασίας, ροής και μίγματος αερίων) της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Σχήμα 3.6: Σύστημα αντιδραστήρα – φούρνου όπου: (α) αντιδραστήρας, (β) θερμοστοιχείο, (γ) καταλυτική κλίνη, (δ) υαλοβάμβακας, (ϵ) έξοδος αντιδραστήρα, (ζ) κεραμικό υλικό, (η) είσοδος αερίων, (θ) είσοδος θερμοστοιχείων, (ι) είσοδος αερίου αντίδρασης.

Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. (A₁, A₂, A₃, A₄) Μετρητής ροής αερίων, (B) μετρητής θερμοκρασίας μεταλλικού περιβλήματος (hot box), (Γ) μετρητής θερμοκρασία του διαλύματος εσωτερικά του αντιδραστήρα, (Δ) μετρητής ανάδευσης - στροφές ανά λεπτό, (E) μετρητής πίεσης, (Z) μετρητής ροής υγρού, (H) συσκευή ρύθμισης της διαφορικής πίεσης, (Θ) μετρητής όγκου του διαλύματος, (1) χειροκίνητη βαλβίδα αερίων, (2) σύστημα ελέγχου ροής μάζας (mass flow control), (3) βαλβίδα ελέγχου ροής (check valve), (4) θάλαμος ανάμιξης αερίων (distributor blender), (5) PLC IB31, (6) φούρνος-θερμαινόμενο μεταλλικό περίβλημα (hot box), (7) θερμοστοιχείο ή θερμοζεύγος του διαλύματος (thermocouple), (8) θερμοστοιχείο του μεταλλικού περιβλήματος (thermocouple of hot box), (9) μηχανισμός ανάδευσης, (10) μανομετρική βαλβίδα ελέγχου αντίστροφης ροής (back pressure), (11) συσκευή ρύθμισης της πίεσης του υγρού (damper), (12) αντλία Gilson, (13) τετράπορτη βαλβίδα (14) μικρομετρική βαλβίδα ελέγχου της πίεσης, (15) έξοδος αέριων προϊόντων, (16) τρίπορτη βαλβίδα, (17) χειροκίνητη βαλβίδα εξόδου υγρού για τη ρύθμιση της διαφορικής πίεσης, (18) έξοδος υγρού υπό συνεχή ροή.

Σχήμα 3.8: Σύστημα αντιδραστήρα-μηχανισμός ανάδευσης όπου: (α) Μηχανισμός ανάδευσης, (β) έξοδος αέριων προϊόντων, (γ) είσοδος αερίου μίγματος τροφοδοσίας, (δ) θερμοστοιχεία (thermocouples), (ε) καλάθι Mahoney-Robinson, (ζ) είσοδος υγρού.

Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή καταλυτικών πειραμάτων σε αντιδραστήρα CSTR.

Σχήμα 4.1.: Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) για καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ 5% κ.β. M_xO_y-Al₂O₃. Al₂O₃ (α), M_xO_y = CeO₂ (β), Cr₂O₃ (γ) Fe₂O₃ (δ) MgO (ε), Mn₂O₃ (στ) MoO₂ (η), TiO₂ (θ), Y₂O₃ (ι). Κατανομή των μετάλλων Al (κίτρινο), Cu (πράσινο), Pd (ρόζ), M (Ce, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ti, Y) (γαλάζιο).

Σχήμα 4.2: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτινών-X (β) τυχαίου σημείου της επιφάνειας του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Σχήμα 4.3: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτινών-X (β) τυχαίου σημείου της επιφάνειας του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Σχήμα 4.4: Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) επιφάνειας στερεού καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. TiO₂-Al₂O₃ πριν (α) και μετά (β) την αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂.

Σχήμα 4.5: Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) επιφάνειας στερεού καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. MoO₂-Al₂O₃ πριν (α) και μετά (β) την αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂. Μορφή της επιφάνειας μετά την αντίδραση (1).

Σχήμα 4.6 Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) επιφάνειας στερεού καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 2h (α) και 90h (β) αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂.

Σχήμα 4.7: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για το καταλύτη 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων που λήφθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες προσρόφησης (γ).

Σχήμα 4.8: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για το καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων που λήφθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες προσρόφησης (γ).

Σχήμα 4.9: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για το καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων που λήφθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες προσρόφησης (γ).

Σχήμα 4.10: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για τους καταλύτες 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃, 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β).

Σχήμα 4.11: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. M_xO_y-Al₂O₃ στο βαθμό μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO₃⁻}, %). *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; t=2.5h, W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm

Σχήμα 4.12: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών 1%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/5%κ.β. M_xO_y-Al₂O₃ στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH₄⁺}, %), NO₂⁻ (S_{NO₂⁻}, %) και N₂ (S_{N₂}, %). *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; t=2.5h, W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.13: Επίδραση της σύστασης του αέριου μίγματος τροφοδοσίας στο βαθμό μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO₃⁻}, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.14: Επίδραση της σύστασης του αέριου μίγματος της τροφοδοσίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.15: Επίδραση της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης στην καταλυτική συμπεριφορά ($X_{\text{NO}_3^-}$, $S_{\text{NH}_4^+}$, και $S_{\text{NO}_2^-}$, %) του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=50\text{mg/L}$; t=2.5h; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.16: Επίδραση της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) σε σταθερή μετατροπή NO_3^- στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=50\text{mg/L}$; t=2.5h; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$ (FF=2mL/min) και 4.5g (FF=6mL/min); T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.17: Επίδραση διαφόρων ιόντων που απαντούν στο νερό στο βαθμό μετατροπής των NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) στο καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; t=2.5h; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm; $[\text{HCO}_3^-]=50$ (i) και 400(ii) mg/L; $[\text{Cl}^-]=200$ mg/L; $[\text{SO}_4^{2-}]=150$ mg/L; $[\text{PO}_4^{3-}]=30$ mg/L; $[\text{Na}^+]=27.8$ mg/L.

Σχήμα 4.18: Επίδραση διαφόρων ιόντων που απαντούν στο νερό στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %), NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) και N_2 (S_{N_2} , %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; t=2.5h; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm; $[\text{HCO}_3^-]=50$ (i) και 400(ii) mg/L; $[\text{Cl}^-]=200$ mg/L; $[\text{SO}_4^{2-}]=150$ mg/L; $[\text{PO}_4^{3-}]=30$ mg/L; $[\text{Na}^+]=27.8$ mg/L.

Σχήμα 4.19: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- στο ρυθμό μετατροπής τους στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; FF=4mL/min; t=2.5h; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.20: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %), NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) και N_2 (S_{N_2} , %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; FF=4mL/min; t=2.5h; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.21: Εξάρτηση της μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$) σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ σε αντδραστήρα

συνεχούς ροής. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4 mL/min; t=2.5h; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.22: Εξάρτηση της εκλεκτικότητας σε NH₄⁺ (S_{NH4+}, %), NO₂⁻ (S_{NO2-}, %) και N₂ (S_{N2}, %) σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂ στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75 mg/L; FF=4 mL/min; t=2.5h; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.23: Μεταβολή της συγκέντρωσης NO₃⁻ συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης (NO₃⁻/He) και αντίδρασης (NO₃⁻/H₂/O₂) σε γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=100% κ.ο. He (25h) και 80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα (2h); [NO₃⁻]⁰=75 mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.24: Μεταβολή της συγκέντρωσης NO₃⁻ συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης (NO₃⁻/He) σε διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=100% κ.ο. He; [NO₃⁻]⁰= 75 mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4 g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.25: Μεταβολή του βαθμού μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO3-}, %) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂ στα στερεά 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃, 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.26: Μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH4+}, %) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂ στα στερεά 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃, 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.27: Μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NO₂⁻ (S_{NO2-}, %) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂ στα στερεά 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃, 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.28: Μεταβολή της μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO3-}, %) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd/5% κ.β. CuO-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.29: Μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH4+}, %) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β.

Pd/5% κ.β. CuO-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.30: Καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Pd-Cu/γ-Al₂O₃ και Pd/CuO-Al₂O₃ μετά από 2.5h αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm..

Σχήμα 4.31: Επίδραση του τύπου αντιδραστήρα στο βαθμό μετατροπής των NO₃⁻ (X_{NO3-}, %) για το καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=50 mg/L; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.32: Επίδραση του τύπου αντιδραστήρα στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH4+}, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=50 mg/L; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.33: Επίδραση του τύπου αντιδραστήρα στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 2h αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=50 mg/L; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.34: Επίδραση του μεγέθους σφαιριδίων γ-Al₂O₃ (dp = 1.8 και 3mm) στο βαθμό μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO3-}, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.35: Επίδραση του μεγέθους σφαιριδίων γ-Al₂O₃ (dp = 1.8 και 3mm) στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH4+}, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.36: Επίδραση του μεγέθους σφαιριδίων γ-Al₂O₃ (dp = 1.8 και 3mm) στη καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 2.5h συνεχούς αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. *Συνθήκες αντίδρασης*: GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.37: Αποσυνέλιξη τυπικού φάσματος DRIFTS που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu.

Σχήμα 4.38: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στον καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃ συναρτήσεως του χρόνου (0-90min) στους 25°C και της

θερμοκρασίας (25-500°C) μετά από προσρόφηση NO_3^- (NO_3^-/He) σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν (He ή H_2) στους 25°C (γ).

Σχήμα 4.39: Αποσυνέλιξη του φάσματος DRIFTS του Σχήματος 4.38 στις περιοχές 1800-1230 (α) και 1270-1020 cm^{-1} (β) που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 μετά από προσρόφηση (NO_3^-/He) και in situ H_2 -TPSR στους 25°C.

Σχήμα 4.40: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H_2 (β) στον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 συναρτήσεως του χρόνου ($t=0$ -60min) στους 25°C μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις στους 25°C (γ).

Σχήμα 4.41: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H_2 (β) στον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 συναρτήσεως του χρόνου ($t=0$ -60min) στους 25°C και της θερμοκρασίας ($T=25$ -500°C) μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις σε 25°C (γ).

Σχήμα 4.42: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H_2 (β) στους 25 °C στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από προσρόφηση NO_3^-/He , αντίδραση NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.

Σχήμα 4.43: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H_2 (β) στον καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 συναρτήσεως του χρόνου ($t=0$ -90min) στους 25°C και της θερμοκρασίας ($T=25$ -500°C) μετά από προσρόφηση NO_3^- (NO_3^-/He) σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν (He ή H_2) στους 25°C (γ).

Σχήμα 4.44 Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στις περιοχές 1800-1230 (α) και 1220-1020 cm^{-1} (β) που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από προσρόφηση (NO_3^-/He) και in situ H_2 -TPSR στους 25°C.

Σχήμα 4.45 Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H_2 (β) στον καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 συναρτήσεως του χρόνου ($t=0$ -60min) στους 25°C μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις σε 25°C (γ).

Σχήμα 4.46 Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στις περιοχές 1800-1300 cm^{-1} που λήφθηκε υπό ροή He στον καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 στους 25°C.

Σχήμα 4.47: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ συναρτήσει του χρόνου (t=0-60min) στους 25°C και της θερμοκρασίας (T=25-500°C) μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις στους 25°C (γ).

Σχήμα 4.48: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στους 25 °C στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφιση NO₃⁻/He, και αντίδραση NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂.

Σχήμα 4.49: Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He στους 25 °C στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/He. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰=75 mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=26°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.50: Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He σε 25 °C από τα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂ Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰=75 mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=26°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.51: Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He στους 25 °C στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂ Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰=75 mg/L; FF=4 mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Σχήμα 4.52: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He στους 25 °C στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/γ-Al₂O₃ (α) και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ (β) μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (1) ή NO₃⁻/H₂/O₂ (2).

Σχήμα 4.53: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

Σχήμα 4.54: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂/O₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

Σχήμα 4.55: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

Σχήμα 4.56: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂/O₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

Σχήμα 4.57: Μηχανισμός αναγωγής NO₃⁻ σε συνθήκες αντίδρασης H₂ (α) και H₂/O₂ (β) για το στερεό 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των τεχνικών SSITKA και H₂-TPSR της παρούσας μελέτης.

Σχήμα 4.58: Μηχανισμός αναγωγής NO₃⁻ σε συνθήκες αντίδρασης H₂ (α) και H₂/O₂ (β) για το στερεό 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των τεχνικών SSITKA και H₂-TPSR της παρούσας μελέτης.

Σχήμα 4.59: Δυναμικές αποκρίσεις ειδών που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (α) και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (β) μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (1) ή NO₃⁻/H₂/O₂ (2), σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 3.3.5. Διακεκομμένο τόξο: κορυφή N₂O (m/z=46).

Σχήμα 4.60: Εκροφημένη ποσότητα αέριων προϊόντων (NH₃, N₂O και NO) που παράγονται κατά την επιφανειακή αντίδραση (TPSR/He/0-700°C) προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των στερεών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂.

Σχήμα 4.61: Επιφανειακή κάλυψη υδρογόνου, θ_H στους καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂, όπως αυτή προσδιορίστηκε από πειράματα TPSR σε He.

Σχήμα 4.62: Το διοξείδιο του τιτανίου και το οξυγόνο αποτελούν ρυθμιστικούς παράγοντες της επιφανειακής κάλυψης του H (θ_H).

Σχήμα 4.63: Δυναμικές αποκρίσεις ειδών που λήφθηκαν κατά την διάρκεια ισοτοπικών πειραμάτων TPSR σε He στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (α) και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (β) μετά από αντίδραση ¹⁵NO₃⁻/H₂ ή ¹⁵NO₃⁻/H₂/O₂, αντίστοιχα σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 3.3.5.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Υφιστάμενες τεχνολογίες απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα.

Πίνακας 2.1: Επίδραση του λόγου Cu:Pd (α) και της συνολικής φόρτισης των μετάλλων Cu και Pd (β) στην ενεργότητα διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/AAC για την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 .

Πίνακας 2.2: Επίδραση συνθηκών προ-επεξεργασίας στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pd-Cu/TiO₂ ως προς την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 .

Πίνακας 2.3: Καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών διαφορετικού τύπου υποστρώματος στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 .

Πίνακας 2.4: Απόδοση μονομεταλλικών καταλυτών διαφορετικού τύπου υποστρώματος στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 .

Πίνακας 2.5. Απόδοση διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών σε διάφορα υποστρώματα στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων (Συνθήκες αντίδρασης: T= 333 K ; P=1 atm).

Πίνακας 2.6. Επίδραση μερικής πίεσης υδρογόνου στην απόδοση διμεταλλικών καταλυτών διαφορετικού τύπου υποστρώματος στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων (Συνθήκες αντίδρασης: $[NO_3^-]^0=40\text{mg/L}$; T=333K).

Πίνακας 3.1: Πρόδρομες ενώσεις που μεταλλοξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν για την ύνθεση μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών.

Πίνακας 3.2: Ακολουθία βημάτων για τα πειράματα SSITKA.

Πίνακας 3.3: Πειραματικές συνθήκες κατά τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων.

Πίνακας 4.1: Συνολική φόρτιση των μετάλλων/μεταλλοξειδίων (% κ.β) όπως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο AAS.

Πίνακας 4.2: Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, του όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων (BET).

Πίνακας 4.3: Σύσταση (% κ.β.) της επιφάνειας διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃ (M_xO_y = CeO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Mn₂O₃, MoO₂, TiO₂, Y₂O₃ με μικροανάλυση ακτίνων-X.

Πίνακας 4.4: Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου ($\mu\text{mol H/g}_{\text{cat}}$) για κάθε προσροφημένο είδος σε διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη 1% κ.β. Pd/ γ -Al₂O₃ (TPD-H₂).

Πίνακας 4.5: Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου ($\mu\text{mol H/g}_{\text{cat}}$) για κάθε προσροφημένο είδος σε διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TPD- H_2).

Πίνακας 4.6: Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου ($\mu\text{mol H/g}_{\text{cat}}$) για κάθε προσροφημένο είδος σε διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TPD- H_2).

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα μέτρησης διασποράς και μέσου μεγέθους μονομεταλλικών Pd και Cu και διμεταλλικών κρυσταλλίτων PdCu στηριζόμενους σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα της επίδρασης της σύστασης αέριου μίγματος τροφοδοσίας στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %), NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) και N_2 (S_{N_2} , %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από 2h αντίδρασης.

Πίνακας 4.9: Τιμές της ειδικής επιφάνειας, του μεγέθους των πόρων και της φόρτισης των μετάλλων (Pd, Cu) των υπό μελέτη στερεών, καθώς και του pH του διαλύματος διαφορετικού μεγέθους σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_p = 1.8$ και 3mm).

Πίνακας 4.10: Είδη και περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd-Cu) καταλυτών στηριζόμενων σε μεταλλοξείδια.

Πίνακας 4.11: Ποσότητες ($\mu\text{mol/g}$) ειδών που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He.

Πίνακας 4.12: Ποσότητες ($\mu\text{mol/g}$) ειδών που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των ισοτοπικών πειραμάτων TPSR σε He.

Πίνακας 4.13: Κορυφές ($^\circ\text{C}$) ειδών που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

| | |
|--|---|
| [NO ₃ ⁻] ^o | <i>Αρχική Συγκέντρωση Νιτρικών Ιόντων</i> |
| a | <i>Αδιάστατη Σταθερά Μετατροπής</i> |
| AAS | <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> |
| C _m | <i>Συνολική Φόρτιση Μετάλλου</i> |
| D | <i>Διασπορά</i> |
| d _p | <i>Μέγεθος Σωματιδίων</i> |
| DRIFTS | <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> |
| EDX | <i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i> |
| et al. | <i>et alii (and others)</i> |
| FF | <i>Fluid Flow</i> |
| GFSC | <i>Gaseous Feed Stream Composition</i> |
| GHSV | <i>Gas Hourly Space Velocity</i> |
| H ₂ -SCR | <i>Hydrogen Selective Catalytic Reduction</i> |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> |
| IC | <i>Ionic Chromatography</i> |
| IR | <i>InfraRed</i> |
| K | <i>Κινητική Σταθερά Ρυθμού Προσρόφησης</i> |
| K | <i>Σταθερά Θερμοδυναμικής Χημικής Ισορροπίας</i> |
| LTS | <i>Low Temperature Shift</i> |
| LUMO | <i>Lowest Uccupied Molecular Orbital</i> |
| MO | <i>Molecular Orbitals</i> |
| MS | <i>Mass Spectroscopy</i> |
| NO _x | <i>Οξείδια Αζώτου</i> |
| P | <i>Πίεση</i> |
| ppm | <i>part per million</i> |
| R | <i>Παγκόσμια Σταθερά Αερίων (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)</i> |

| | |
|-------------------|---|
| IRR | <i>Initial Reaction Rate</i> |
| S ή s | <i>Ενεργό Καταλυτικό Κέντρο</i> |
| SBR | <i>Semi Batch Reactor</i> |
| SCR | <i>Selective Catalytic Reduction</i> |
| SEM | <i>Scanning Electron Microscopy</i> |
| SMSI | <i>Strong Metal Support Interactions</i> |
| SSITKA | <i>Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis</i> |
| T | <i>Θερμοκρασία</i> |
| T _{max} | <i>Μέγιστη Θερμοκρασία</i> |
| t | <i>Χρόνος</i> |
| TOF | <i>Turn Over Frequency</i> |
| TPD | <i>Temperature-Programmed Desorption</i> |
| TPR | <i>Temperature-Programmed Reduction</i> |
| TPSR | <i>Temperature Programmed Surface Reaction</i> |
| V _{liq} | <i>Όγκος Διαλύματος Εντός του Αντιδραστήρα</i> |
| VOC | <i>Volatile Organic Compounds</i> |
| W _{κατ.} | <i>Βάρος Καταλύτη</i> |
| XPS | <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> |
| XRD | <i>X-Ray Diffraction</i> |
| ΔG_f^0 | <i>Ενέργεια Ενεργοποίησης</i> |
| θ_H | <i>Επιφανειακή Κάλυψη Ατομικού Αζώτου</i> |
| θ_N | <i>Επιφανειακή Κάλυψη Ατομικού Υδρογόνου</i> |
| θ_m | <i>Επιφανειακή Κάλυψη Μετάλλου</i> |
| λ | <i>Μήκος Κύματος</i> |

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ

Οι υψηλές προδιαγραφές για την ποιότητα του πόσιμου νερού που έθεσε η Ευρωπαϊκή Ένωση και η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, καθώς και η υψηλή τοξικότητα των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων καθιστούν τις υφιστάμενες τεχνολογίες απονίτρωσης υδατικών μέσων μη ικανοποιητικές. Όπως είναι προφανές, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης εναλλακτικών τεχνολογιών για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από τα υδατικά μέσα. Αν και σημαντική πρόοδος έχει παρατηρηθεί τα τελευταία χρόνια στο τομέα της καταλυτικής διεργασίας απονίτρωσης υδατικών μέσων, εντούτοις σημαντικά προβλήματα παραμένουν άλυτα. Η ανάπτυξη καταλυτών υψηλής ενεργότητας δεν αποτέλεσε ουσιαστική λύση για *πρακτική εφαρμογή* λόγω της ανεπιθύμητης παραγωγής αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) σε επίπεδα άνω των επιτρεπόμενων ορίων όπως ορίζει η Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Η *παρούσα έρευνα* αποσκοπεί στην προώθηση μιας πρότυπης μεθόδου απονίτρωσης υδατικών μέσων που να παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών.

Η *προτοτυπία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής* έγκειται στη λεπτομερή μελέτη της αντίδρασης εκλεκτικής αναγωγής NO_3^- σε υδατικά μέσα με χρήση H_2 ως αναγωγικού και παρουσία O_2 στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες 1% κ.β. *Pd-0.5% κ.β. $\text{Cu/M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$* σε ένα *σύστημα συνεχούς ροής*. Η απόκτηση βασικής γνώσης στο αντικείμενο μελέτης της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε *βιομηχανικές συνθήκες αντίδρασης* όπως και η μελέτη της δυνατότητας ανάπτυξης καταλυτών υψηλής εκλεκτικότητας σε N_2 , αποτελούν σημαντικές παραμέτρους που θα καθορίσουν σε μεγάλο βαθμό τη δυναμική εφαρμογής μιας σχετικής τεχνολογίας στη βιομηχανία.

Συγκεκριμένα, η παρούσα Δ.Δ. εισάγει τρεις καινοτόμες ιδέες:

- i. Την χρησιμοποίηση ενός *συστήματος συνεχούς ροής*, βιομηχανικά εφαρμόσιμου. Μέχρι σήμερα, σχεδόν όλες οι εργασίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία στο τομέα της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής νιτρικών με H_2 αφορούν αντιδραστήρες διαλείποντος και ημιδιαλείποντος έργου. Ένα σύστημα συνεχούς ροής παρουσιάζει μεγαλύτερη ευελιξία ως προς τον έλεγχο διαφόρων λειτουργικών συνθηκών, ενώ ελαχιστοποιεί κατά πολύ τα πιθανά προβλήματα που παρουσιάζονται λόγω pH.
- ii. Την παρουσία *οξυγόνου* (αέρα) στο αέριο ρεύμα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- με H_2 , σε σύστημα συνεχούς ροής. Η υψηλή απόδοση ($X_{\text{NO}_3^-} > 80\%$ και $S_{\text{N}_2} > 92\%$) του διμεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη *Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃* στην αντίδραση 75mg/L

$\text{NO}_3^-/80\%$ κ.ο $\text{H}_2/4.2\%$ κ.ο. O_2 , υποδηλώνει την δυνατότητα εφαρμογής της εν λόγω τεχνολογίας σε πρακτικές βιομηχανικές εφαρμογές.

- iii.** Την δυνατότητα ρύθμισης της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH_4^+ μεταβάλλοντας την *ογκομετρική ροή της υγρής φάσης*. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για την βιομηχανία δεδομένου ότι για πρώτη φορά έχει αποδειχθεί η δυνατότητα ρύθμισης της εκλεκτικότητας της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς N_2 μέσω ρύθμισης της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης, επιτυγχάνοντας σχετικά υψηλό βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-} > 80\%$) και μέγιστη εκλεκτικότητα σε N_2 ($S_{\text{N}_2} > 96\%$).

Επιπλέον, για πρώτη φορά παρουσιάζονται τεκμηριωμένα μηχανιστικά στοιχεία σχετικά με την επίδραση του *υποστρώματος* και του *οξυγόνου* στο μηχανισμό αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 . Σκοπός είναι εξαγωγή σημαντικών *μηχανιστικών πληροφοριών* που μπορούν να οδηγήσουν στον σχεδιασμό κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την υπόψιν αντίδραση (π.χ., υψηλής απόδοσης καταλυτών) Από τις μελέτες *in situ* SSITKA-DRIFTS και SSITKA-TPSR που πραγματοποιήθηκαν καθίσταται εμφανές ότι τόσο η φύση του υποστρώματος, όσο και η συγκέντρωση του οξυγόνου στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας επηρεάζουν τη φύση και τη συγκέντρωση των *ενεργών ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών* αζώτου που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην προκειμένη περίπτωση, η ταυτοποίηση ενεργών προσροφημένων ειδών αζώτου στο υπόστρωμα, αλλά και στο Pd μόνο κατά την παρουσία οξυγόνου εμπλέκει άμεσα τις παραμέτρους αυτές στο μηχανισμό αναγωγής των NO_3^- . Η επίτευξη υψηλής διασποράς κρυσταλλιτών Pd στην επιφάνεια του στερεού μέσω κατάλληλης διαδικασίας σύνθεσης αποτελεί μια ουσιαστική πρακτική βελτίωσης της απόδοσης του καταλύτη ως προς την υπόψιν αντίδραση.

Με βάση τα πιο πάνω, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελεί σημαντικό εργαλείο εμπλουτισμού της βασικής έρευνας προς όφελος της περιβαλλοντικής κατάλυσης, και συνεισφέρει στην ανάπτυξη κατάλληλων «πράσινων» αντιρρυπαντικών τεχνολογιών με δυνατότητα χρήσης τους σε πρακτικές εφαρμογές.

ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναφέρεται στη μελέτη της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με H_2 παρουσία οξυγόνου σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ M_xO_y - Al_2O_3 . Αναλυτικά, οι στόχοι που επιτεύχθηκαν είναι:

1. Ενδελεχής φυσικοχημικός χαρακτηρισμός μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd-Cu) στηριζόμενων καταλυτών με σκοπό το συσχετισμό των ιδιοτήτων τους (π.χ., ειδική επιφάνεια, διασπορά μετάλλων, μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλων, μορφολογία επιφάνειας κ.ο.κ) με την καταλυτική τους ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Το τελευταίο πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών BET, AAS, TPD- H_2 και SEM-EDX.
2. Μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς N_2 (S_{N_2} , %) μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd-Cu) στηριζόμενων καταλυτών σε σύνθετα μεταλλοξειδία $\text{M}_x\text{O}_y/\gamma$ - Al_2O_3 ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2, \text{MgO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ και TiO_2) σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής.
3. Αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς του δραστικότερου καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 ή/και του πρότυπου καταλύτη (reference) 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η χημική σύσταση του αέριου μίγματος της αντίδρασης (GFSC = 70-100% κ.ο. $\text{H}_2/2.1$ -6.3% κ.ο. O_2), η ογκομετρική ροή της υγρής φάσης (FF = 2-6 mL/min), η αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στο υδατικό μέσο ($[\text{NO}_3^-]^0 = 10$ -100 mg/L), η παρουσία διάφορων ιόντων (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} και Na^+) στην υγρή φάση κ.ά.
4. Εκτενέστερη διερεύνηση της εμπλοκής του υποστρώματος και του οξυγόνου στο μηχανισμό της καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 . Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{15}\text{NO}_3^-$ (SSITKA-TPSR και SSITKA-DRIFTS) στους καταλύτες Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 και Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Η εξαγωγή σημαντικών μηχανιστικών πληροφοριών μπορούν να οδηγήσουν στον σχεδιασμό κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την υπόψιν διεργασία.
5. Μελέτη της αλληλεπίδρασης της επιφάνειας των καταλυτών με αέρια (π.χ., H_2) της αντίδρασης κάτω από δυναμικές συνθήκες (TPSR) με στόχο την μελέτη επί μέρους μηχανιστικών βημάτων (π.χ., εκρόφιση, επιφανειακή αντίδραση).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1. Νιτρικά Ιόντα

1.1.1. Μορφές Αζώτου

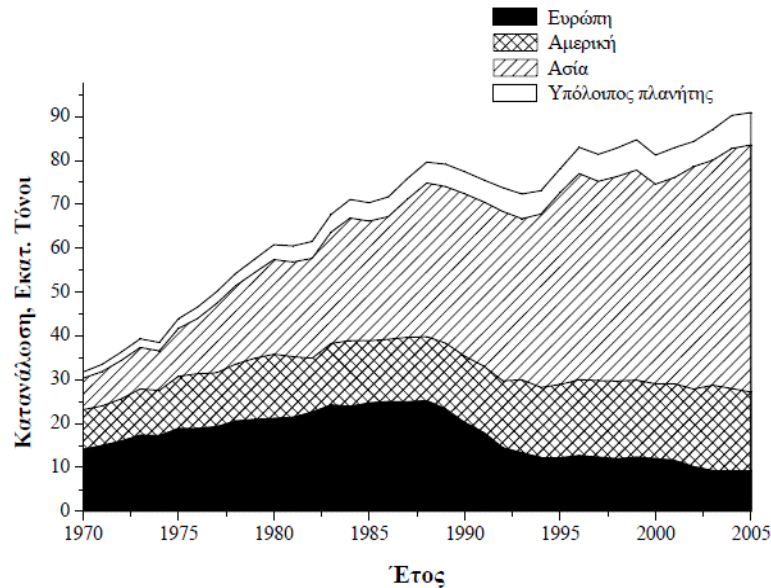
Τα φυτά όπως και οι περισσότεροι μικροοργανισμοί με εξαίρεση ορισμένα είδη βακτηρίων και μυκήτων, χρησιμοποιούν και αφομοιώνουν μόνο το νιτρικό (NO_3^-) και το αμμωνιακό (NH_4^+) άζωτο. Οι δύο αυτές μορφές του αζώτου βρίσκονται σε υπολογίσιμα ποσοστά στο έδαφος, ενώ άλλες μορφές όπως το νιτρώδες (NO_2^-) άζωτο ή το υπονιτρώδες ($\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$) ή η υδροξυλαμίνη (NH_2OH) απαντούν μόνο σε ειδικές περιπτώσεις και σε ίχνη. Η περισσότερο όμως διαδεδομένη μορφή ανοργάνου αζώτου στο έδαφος είναι το νιτρικό άζωτο (NO_3^-). Αυτό οφείλεται στο ότι στα εδάφη, υπό κανονικές συνθήκες, είναι πολύ διαδεδομένα τα βακτήρια νιτροποίησης τα οποία οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο (γένος *Nitrosomonas*) προς νιτρώδες και στη συνέχεια σε νιτρικό άζωτο (γένος *Nitrobacter*). Έτσι, το αμμωνιακό άζωτο είναι βραχύβιο και παροδικό και μόνο κάτω από συνθήκες που δεν ευνοούν τη νιτροποίηση (αναερόβιο περιβάλλον, υπερβολική υγρασία, χαμηλή θερμοκρασία εδάφους, μη ευνοϊκό pH), είναι δυνατό να διατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, ή όταν έχουν προστεθεί πρόσφατα υψηλές δόσεις αμμωνιακών λιπασμάτων [1].

Το νιτρικό άζωτο υπόκειται σε έκπλυση από τα όμβρια ύδατα και δεν είναι δυνατό να σχηματίσει αποθέματα εντός του εδάφους, η δε συγκέντρωσή του υφίσταται ευρύτατες διακυμάνσεις, οι οποίες εξαρτώνται από το ρυθμό εκπλύσεως του. Αν δεν προσληφθούν από τα φυτά, εκπλένονται προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και επιβαρύνουν τον υπόγειο υδροφόρο και στη συνέχεια τους ποταμούς και λίμνες. Η ποσότητα των νιτρικών ιόντων που εκπλένονται εξαρτάται από τη μάζα του νερού που διέρχεται από το έδαφος και τη συγκέντρωση των NO_3^- στο εδαφικό σύστημα. Μεγάλες απώλειες NO_3^- συμβαίνουν συνήθως σε αμμώδη εδάφη, σε περιοχές και εποχές στις οποίες οι βροχοπτώσεις είναι υψηλές ή γίνεται άρδευση με υπερβολικές ποσότητες νερού και όπου προστίθενται μεγάλες ποσότητες αζωτούχων λιπασμάτων. Το νιτρικό άζωτο παρόλο που η χρησιμοποίησή του από τα φυτά είναι ελεγχόμενη, η εντατική απορρόφησή του χωρίς περαιτέρω μεταβολισμό (μετατροπή σε οργανικό άζωτο), έχει σαν συνέπεια τη συσσώρευση νιτρικών ιόντων στους φυτικούς ιστούς. Η παρουσία των νιτρικών ιόντων στα φυτικά προϊόντα και στο πόσιμο νερό αντενδείκνυται γιατί είναι επιβλαβή και τοξικά στους ζωικούς οργανισμούς [1].

1.1.2. Προέλευση των Νιτρικών Ιόντων

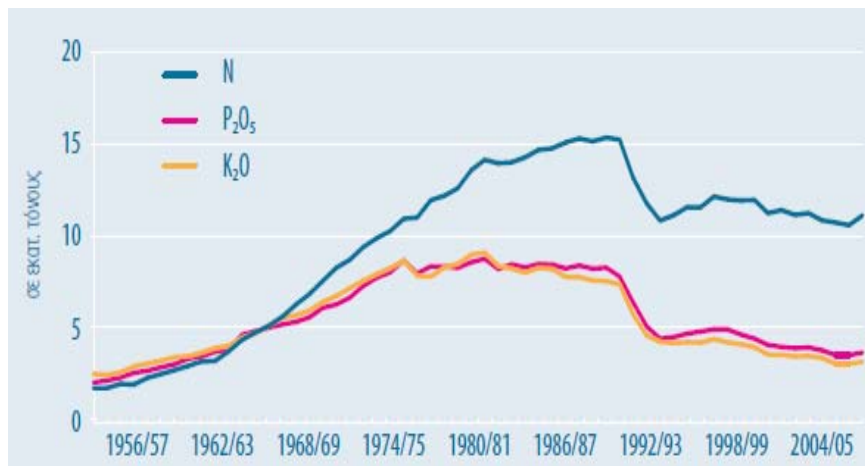
Η ρύπανση των υδάτων από τα νιτρικά ιόντα αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα [2]. Τα περισσότερα αζωτούχα υλικά στα φυσικά ύδατα τείνουν να μετατραπούν σε νιτρικά ιόντα, έτσι όλες οι πηγές του αζώτου, κυρίως οργανικού αζώτου και αμμωνίας, θα πρέπει να θεωρούνται ως πιθανές πηγές νιτρικών ιόντων. Σημαντικότερη πηγή νιτρορύπανσης αποτελούν οι πάσης φύσεως αγροτικές δραστηριότητες, γεωργικές και κτηνοτροφικές. Η κύρια πηγή αζωτούχων ενώσεων είναι τα γεωργικά εδαφοβελτιωτικά/λίπασματα, τα οποία χρησιμοποιούνται με σκοπό την τόνωση της ανάπτυξης των φυτών, τα οποία εμπεριέχουν ζωική κοπριά, κατάλοιπα ιχθυοτροφείων και η λυματολάσπη. Σε περιοχές με εντατική γεωργική δραστηριότητα, η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο έδαφος είναι αυξημένη 5-10 φορές από γειτονικές δασικές περιοχές. Σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί στην Ε.Ε., καταδεικνύεται ότι περίπου το 1/3 της ποσότητας του αζώτου που χορηγείται ως χημικό λίπασμα δεν χρησιμοποιείται από την καλλιέργεια [2, 3].

Το πρόβλημα της νιτρορύπανσης έχει γίνει πιο έντονο τα τελευταία 35 χρόνια, λόγω της αλόγιστης χρήσης των αζωτούχων λιπασμάτων στις γεωργικές καλλιέργειες [4]. Από το 1970 μέχρι το 2005 παρατηρήθηκε μια αύξηση της κατανάλωσης αζωτούχων λιπασμάτων της τάξης του 200%. Το 1970 καταναλώθηκαν για λίπανση εδαφών περίπου 32 εκατομμύρια τόνοι ανόργανου αζώτου, εκ των οποίων τα 23 εκατομμύρια καταναλώθηκαν σε Ευρώπη και Αμερική. Παρόλο που η κατανάλωση στις δύο ηπείρους, παρουσίασε μια αύξηση μέχρι το 1988 και εν συνεχεία περιορίστηκε περίπου στα ίδια επίπεδα λόγω των μέτρων που ελήφθησαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση, η παγκόσμια κατανάλωση αζώτου αυξήθηκε ραγδαία φτάνοντας τα 91 εκατομμύρια τόνους ανόργανου αζώτου το 2005, εκ των οποίων τα 56 εκατομμύρια τόνοι καταναλώθηκαν στην Ασία (Σχήμα 1.1) [4, 5].



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση αζωτούχων λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους ανόργανου αζώτου) κατά την περίοδο 1970-2005 [5].

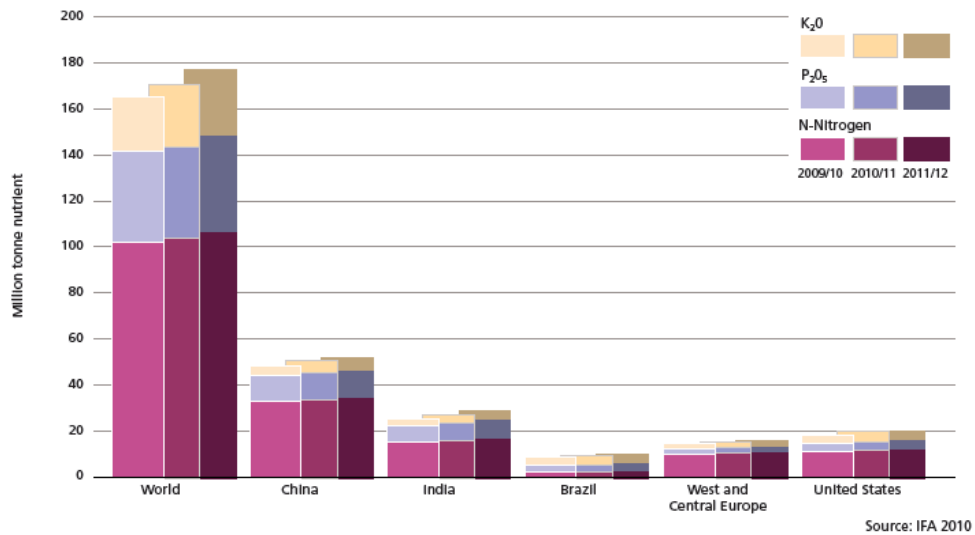
Στην Ευρώπη η κατανάλωση ανόργανων λιπασμάτων μειώθηκε για πρώτη φορά, σταδιακά στις αρχές της δεκαετίας του 1990 και σταθεροποιήθηκε την τελευταία τετραετία στην Ε.Ε. των 15, πλην όμως στο σύνολο των 27 κρατών μελών η κατανάλωση αζώτου αυξήθηκε κατά 6 % (Σχήμα 1.2) [6].



Σχήμα 1.2: Κατανάλωση αζωτούχων και άλλων λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους ανόργανου αζώτου) στις χώρες της Ε.Ε. κατά την περίοδο 1956-2005 [6].

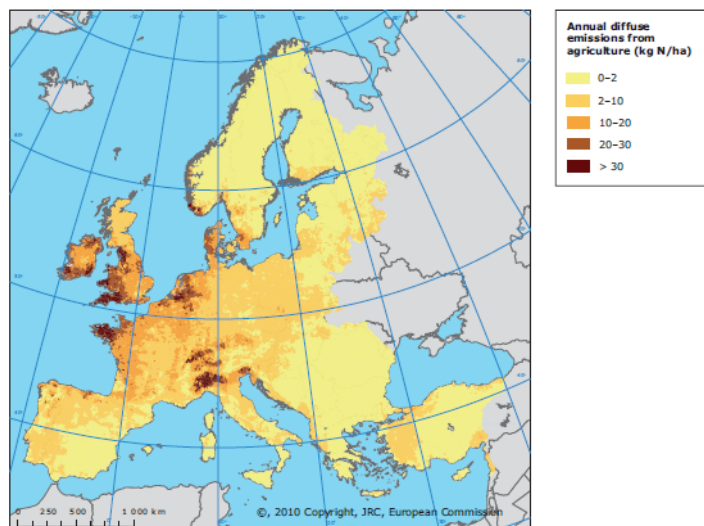
Σύμφωνα με στατιστικά μοντέλα πρόβλεψης η παγκόσμια κατανάλωση (απαιτήσεις) αζωτούχων λιπασμάτων αναμένεται να παρουσιάσει μια σταθερή τάση αύξησης της τάξης του 2-3% ανά έτος για την περίοδο 2009-2012 (συνολική αύξηση 11 εκατομμυρίων τόνων N μέχρι το 2012) (Σχήμα 1.3) [6, 7]. Ως εκ τούτου τα προληπτικά και άμεσα μέτρα που εφαρμόστηκαν στο τομέα της γεωργικής δραστηριότητας για την αντιμετώπιση της νιτρορύπανσης θα πρέπει να αναθεωρηθούν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ



Σχήμα 1.3: Κατανάλωση λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους ανόργανου αζώτου) για την περίοδο 2009-2012 σύμφωνα με μοντέλα πρόβλεψης [6].

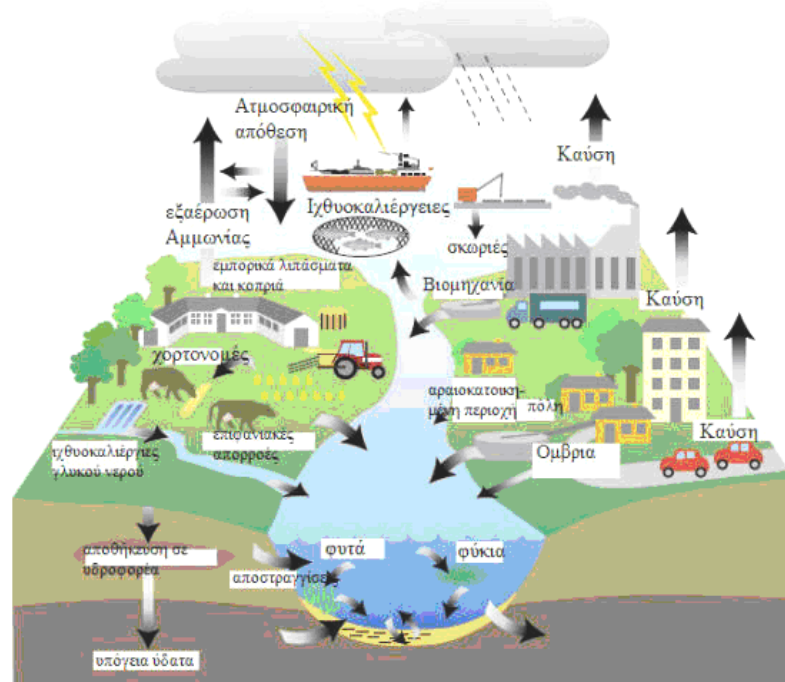
Το πλεονάζον άζωτο της γεωργικής γης μεταφέρεται στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Σε Ευπρόσβλητες Ζώνες σε Νιτρικά (EZN) περιοχές, η μέγιστη επιτρεπτή δόση αζώτου στο έδαφος είναι 17 kg/εκτάριο/έτος. Η υψηλή διαλυτότητα των νιτρικών ενώσεων στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά τους μέσω της υπόγειας φυσικής ροής στα υδροφόρα στρώματα και τους υδατικούς αποδέκτες [4, 5]. Κατά το έτος 2010, η εισροή νιτρικών ιόντων από τη γεωργία στα εσωτερικά ύδατα ξεπέρασε τα 10 kg/εκτάριο/έτος σε κάποιες περιοχές της Ε.Ε και τα 20 kg/εκτάριο/έτος σε περιοχές της Δανίας, της δυτικής Σουηδίας και Νορβηγίας, της Δυτικής Αγγλίας, της Ιρλανδίας, του Βελγίου, της Ολλανδίας κ.ο.κ. (Σχήμα 2.4) [8].



Σχήμα 1.4: Εισροή νιτρικών ιόντων γεωργικής προέλευσης σε εσωτερικά ύδατα χωρών της Ε.Ε για το έτος 2010 [8].

Η παρουσία των νιτρικών ιόντων στα ύδατα δεν προέρχεται μόνο από την χρήση γεωργικών λιπασμάτων, αλλά και από την αποσύνθεση ζωικών και φυτικών οργανισμών, τα υπολείμματα φυτών και οργανικών ουσιών στο έδαφος, τα απόβλητα που απορρέουν από την εκτροφή των ζώων, τα βιομηχανικά απόβλητα, τα αστικά λύματα καθώς και από την υπόγεια διάθεση οικιακών υγρών αποβλήτων σε σηπτικές δεξαμενές [2]. Στα βιομηχανικά απόβλητα εντάσσεται και μία ειδική κατηγορία αποβλήτων, τα πυρηνικά απόβλητα που προκύπτουν από τη διαδικασία εμπλουτισμού των πυρηνικών καυσίμων, τα οποία έστω και αν χαρακτηρίζονται από χαμηλά επίπεδα ραδιενέργειας, έχουν μεγάλο όγκο και υψηλή συγκέντρωση νιτρικών και νιτρωδών ιόντων [2].

Οι υψηλές συγκεντρώσεις αζωτούχων ενώσεων δεν έχουν παρατηρηθεί μόνο σε περιοχές με αυξημένη αγροτική δραστηριότητα, αλλά επίσης και σε περιοχές όπου παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση ζωικών αποβλήτων και φυτικών υπολειμμάτων. Τα οργανικά υπολείμματα παραμένουν στο έδαφος μετά τη συγκομιδή και υφίστανται στη συνέχεια ανοργανοποίηση και νιτροποίηση από τα βακτήρια. Το Σχήμα 2.5 απεικονίζει τις διάφορες διεργασίες που προκαλούν την νιτρορύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων [9].



Σχήμα 1.5: Πηγές νιτρορύπανσης των υδατικών οικοσυστημάτων [9].

1.1.3. Νομοθεσία για τη Μείωση των Νιτρικών Ιόντων

Το καθαρό νερό είναι στοιχείο ζωτικής σημασίας για την υγεία και την ευημερία του ανθρώπου, καθώς και για τα φυσικά οικοσυστήματα. Η διαφύλαξη της ποιότητας του νερού είναι ένας από τους ακρογωνιαίους λίθους της ευρωπαϊκής περιβαλλοντικής πολιτικής. Η λήψη μέτρων για το πρόβλημα της νιτρορύπανσης κατέστη ήδη αναγκαία σε παγκόσμιο επίπεδο εξαιτίας της σοβαρότητας του προβλήματος. Στις χώρες της Ε.Ε. το πρόβλημα των νιτρικών ιόντων εντοπίζεται συνήθως νωρίς. Οι Ευρωπαϊκές Οδηγίες για την προστασία των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από τη νιτρορύπανση και την επιδείνωση της είναι τμήματα ενός γενικότερου ρυθμιστικού πλαισίου που έχει αναπτυχθεί από τη δεκαετία του '90 και αποσκοπεί στην αειφορική διαχείριση των υδάτων [4]. Η έννοια της προστασίας των υδάτων από τα νιτρικά ιόντα, όπως αντιμετωπίζεται από τα επιμέρους νομοθετήματα (91/676/ΕΟΚ και 91/271/ΕΟΚ), είναι τώρα πλήρως ενσωματωμένη στα βασικά μέτρα της Οδηγίας Πλαισίου για τα Ύδατα (2000/60/ΕΚ). Η Οδηγία Πλαίσιο για τα Ύδατα αποτελεί τμήμα ενός συνόλου μέτρων που πρέπει να υλοποιηθούν για την επίτευξη του στόχου “καλής περιβαλλοντικής κατάστασης” μέχρι το τέλος του 2015. Απώτερος στόχος είναι η αποτροπή ή ο περιορισμός της εισαγωγής ρύπων στα ύδατα.

Η Ε.Ε. αναγνωρίζοντας την επικινδυνότητα των NO_3^- έχει θεσπίσει αυστηρές νομοθεσίες τις οποίες τα κράτη-μέλη οφείλουν να ακολουθούν πιστά. Η *Οδηγία για τη Νιτρορύπανση (91/676/ΕΟΚ)* αποσκοπεί στην προστασία των υδάτων από τη ρύπανση που προκαλείται άμεσα ή έμμεσα από νιτρικά ιόντα γεωργικής προέλευσης, μέσω ορισμένων μέτρων που οφείλουν να εφαρμόζονται τα κράτη-μέλη: παρακολούθηση των υδάτων (ως προς τη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων και την τροφική κατάσταση), προσδιορισμός των υδάτων που υφίστανται ρύπανση ($>50 \text{ mg/L NO}_3^-$) και αυτών που ενδέχεται να υποστούν εάν δεν αναληφθεί δράση, χαρακτηρισμός ευπρόσβλητων ζωνών (όλες τις γνωστές περιοχές ξηράς που βρίσκονται στο έδαφός τους των οποίων τα ύδατα απορρέουν σε υδάτινους αποδέκτες που υφίστανται ρύπανση ή ενδέχεται να την υποστούν), θέσπιση κωδίκων ορθής γεωργικής πρακτικής και κατάρτιση προγραμμάτων δράσης (σειρά μέτρων για την πρόληψη και τη μείωση της νιτρορύπανσης) και επανεξέταση, τουλάχιστον ανά τετραετία, του χαρακτηρισμού ευπρόσβλητων ζωνών και των προγραμμάτων δράσης. Πολλά κράτη μέλη έχουν θεσπίσει αυστηρότερα όρια προκειμένου να επιτύχουν βελτίωση της υδατικής ρύπανσης. Από το 1998 λειτουργεί το σύστημα MINAS στην Ολλανδία (Minerals Accounting System) το οποίο παρακολουθεί τις ποσότητες N και P που χρησιμοποιούνται στη γεωργία. Στόχος του προγράμματος είναι μέχρι το έτος 2015 οι περιοχές με συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατά τους μεγαλύτερη των 50

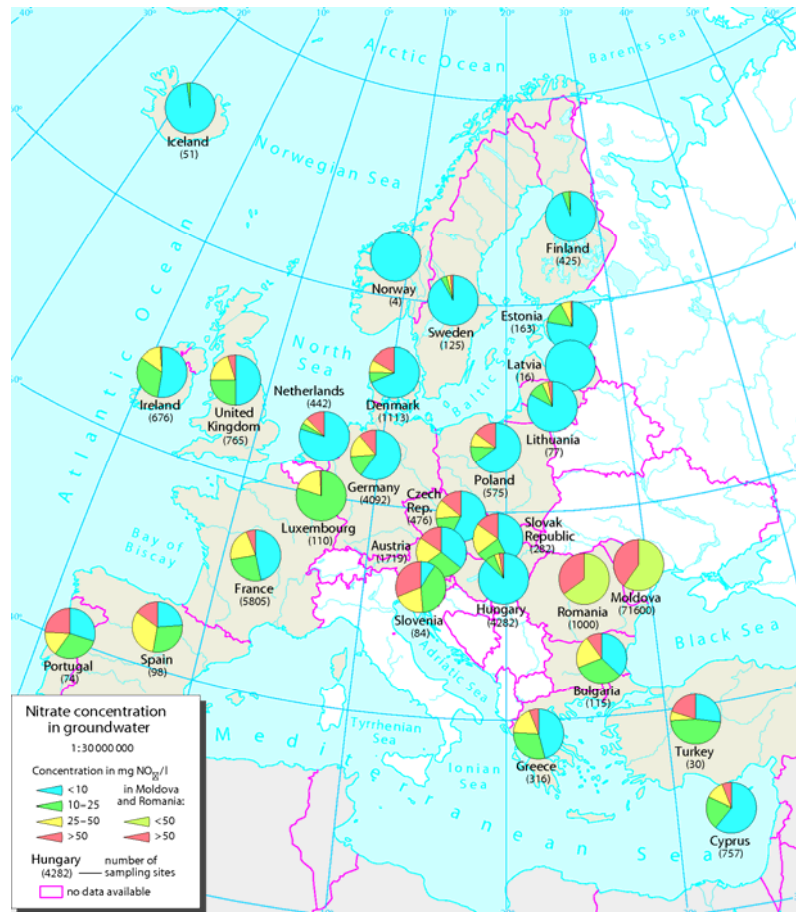
mg/L, να μειωθούν στο 21%, από το 40% που ήταν το 1985, ενώ το έτος 2037 το ποσοστό αναμένεται να μειωθεί στο 12% [4].

Η οδηγία για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων (91/271/ΕΟΚ) επιδιώκει την προστασία του περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις της απόρριψης αστικών λυμάτων και λυμάτων από ορισμένους βιομηχανικούς τομείς. Στο πλαίσιο αυτό, ο προσδιορισμός των “ευαίσθητων περιοχών” αφορά κυρίως στα γλυκά ύδατα, εκβολές ποταμών ή παράκτια ύδατα όπου παρουσιάζεται ευτροφισμός, λίμνες και ρεύματα τα οποία καταλήγουν σε λίμνες/ταμιευτήρες με ασθενή εναλλαγή ύδατος, και επιφανειακά γλυκά ύδατα προοριζόμενα για την άντληση πόσιμου νερού, τα οποία θα μπορούσαν να περιέχουν νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 50 mg/L. Προκειμένου να πληρούνται οι κανόνες που ορίζονται από την οδηγία 91/271/ΕΟΚ, τα ανώτατα όρια συγκέντρωσης ολικού αζώτου (mg N/L) σε επεξεργασμένα αστικά λύματα τελικής φάσης έχουν καθοριστεί στα 10-15 mg N/l ανάλογα με το τελικό φυσικό αποδέκτη [4, 5].

Τα φυσιολογικά επίπεδα των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια νερά είναι συνήθως χαμηλά (>10 mg/L). Σε έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (EC, 2010) σχετικά με την εφαρμογή της οδηγίας 91/676/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την προστασία των υδάτων από τη νιτρορύπανση, βασισμένη στις εκθέσεις που υπέβαλαν τα κράτη μέλη για την περίοδο 2004-2007, διαπιστώθηκε ότι η προστασία των υδάτων από τα νιτρικά ιόντα φαίνεται να μην έχει επιτευχθεί ακόμη σε ικανοποιητικό βαθμό. Προς την κατεύθυνση αυτή η Ευρωπαϊκή Επιτροπή συνεργάζεται με τα κράτη μέλη για τη βελτίωση της εφαρμογής της σχετικής οδηγίας, ενώ στις περιπτώσεις όπου κρίνεται απαραίτητο κινούνται δικαστικές διαδικασίες. Στην έκθεση της Επιτροπής, η οποία καλύπτει για πρώτη φορά και τα 27 κράτη μέλη, επισημαίνεται ότι η μέση συγκέντρωση των NO_3^- στα υπόγεια νερά της Ευρώπης κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα (>10 mg/L), χωρίς όμως να υπερβαίνει σε καμία περίπτωση όριο των 50 mg/L. Στο 66% των σταθμών παρακολούθησης υπόγειων υδάτων οι συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων παραμένουν σταθερές ή μειώνονται. Ωστόσο, στο 34% των σταθμών αυτών παρατηρήθηκε αύξηση της νιτρορύπανσης. Στο 19% των σταθμών παρακολούθησης η συγκέντρωση των NO_3^- κυμάνθηκε μεταξύ 25 και 50 mg/L, ενώ στο 15% οι συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων υπερέβαιναν το όριο των 50 mg/L (20% κατά τη περίοδο 1996-1998). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υδροφορείς με μικρό βάθος εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων από τους βαθύτερους. Όσο βαθύτερα είναι τα υπόγεια ύδατα, τόσο καθαρότερα τείνουν να είναι. Η υψηλότερη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων εντοπίστηκε σε βάθος 5 έως 15 μέτρων κάτω από την επιφάνεια. Δεδομένου ότι περισσότερες χώρες της Ε.Ε. υπέβαλαν έκθεση για πρώτη φορά, οι τάσεις των συγκεντρώσεων αξιολογήθηκαν μόνο στην Ε.Ε. των 15, όπου στα δύο τρίτα των σταθμών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

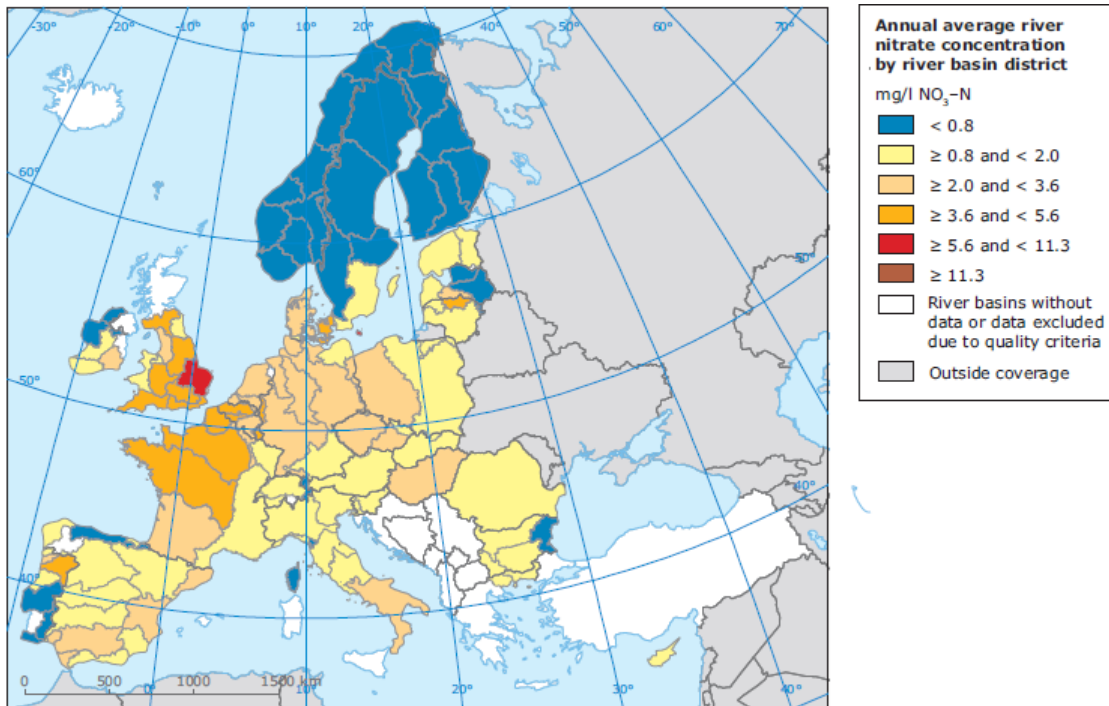
παρακολούθησης αναφέρθηκαν σταθερά ή μειούμενα επίπεδα νιτρικών ενώσεων, καθώς και για τη Βουλγαρία, την Κύπρο, την Εσθονία και την Ουγγαρία, όπου στο 91 % των σταθμών παρακολούθησης διαπιστώθηκαν σταθερά ή μειούμενα επίπεδα. Με βάση τα στοιχεία που δόθηκαν από τις αρμόδιες υπηρεσίες της Κυπριακής Δημοκρατίας στην Επιτροπή σχετικά με την επικρατούσα κατάσταση των υπόγειων υδάτων όσον αφορά τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων, σε ένα σύνολο 757 δειγματοληψιών (σταθμοί) το 65% παρουσίασε συγκέντρωση νιτρικών ιόντων μικρότερη των 10 mg/L, το 22% κυμάνθηκε μεταξύ 10 και 20 mg/L, το 10% σε ένα εύρος τιμών 25-50 mg/L και το 3% μεγαλύτερο των 50 mg/L. Όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα, η Κύπρος δεν παρουσιάζει σημαντικό πρόβλημα νιτρικών ιόντων. Το 97% των υπόγειων υδάτων στην Κύπρο παρουσιάζει επίπεδα νιτρικών ιόντων κάτω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο των 50 mg/L (Σχήμα 1.7) [4].



Σχήμα 1.6: Τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων σε υπόγεια ύδατα χωρών της Ε.Ε. για τη περίοδο 2005-2007 [10].

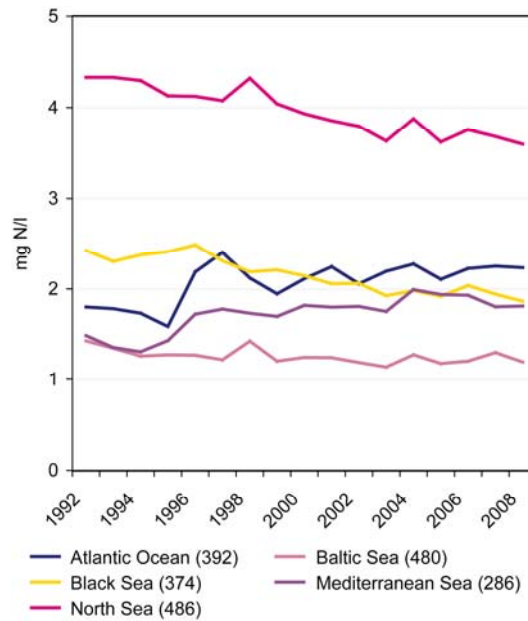
Σύμφωνα με τα δεδομένα που αφορούν τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα, στο 21 % των σταθμών παρακολούθησης στην Ε.Ε. των 27 διαπιστώθηκαν συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων κάτω των 2 mg/L και μόνο στο 3 % αναφέρθηκαν συγκεντρώσεις άνω των 50 mg/L. Σε επίπεδο ΕΕ των 15, στο 70 % των σταθμών αναφέρθηκαν σταθερά ή μειωμένα

επίπεδα νιτρικών ιόντων σε σύγκριση με την περίοδο 2000–2003. Η Αυστρία, η Γερμανία, η Ελλάδα, η Φινλανδία, η Ιρλανδία, το Λουξεμβούργο, η Πορτογαλία και η Σουηδία δεν διαπίστωσαν την ύπαρξη επιφανειακών υδάτων με επίπεδα νιτρικών ενώσεων άνω των 50 mg/L. Επίσης, το 33% των σταθμών παρακολούθησης χαρακτηρίστηκαν ευτροφικά ή υπερευτροφικά, ένδειξη της αισθητής παρουσίας νιτρικών ιόντων σε αυτά (Σχήμα 1.8) [4].



Σχήμα 1.7: Τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων σε ποτάμια χωρών της Ε.Ε. για το έτος 2008 [4].

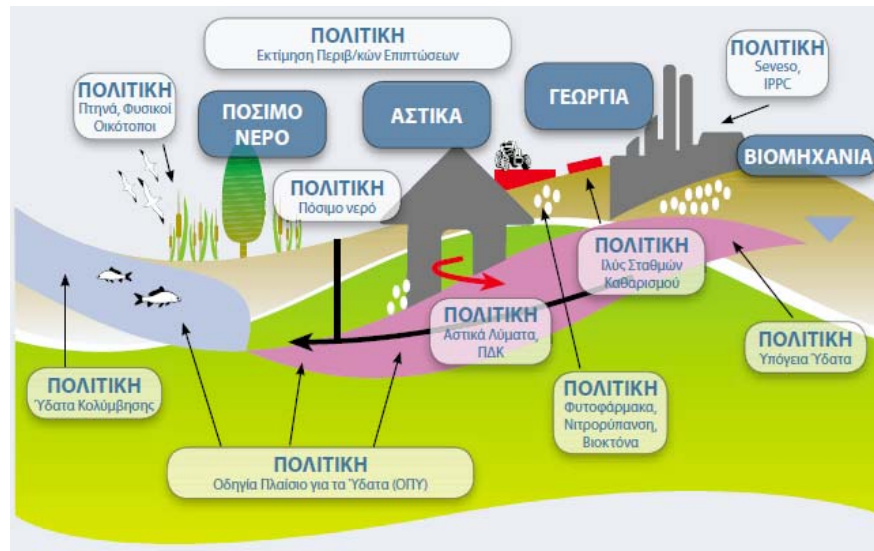
Σύμφωνα με στοιχεία που λήφθηκαν κατά τη περίοδο 1992-2008 σε σχέση με τα επίπεδα νιτρικών ιόντων σε ποτάμια της Ε.Ε. διαπιστώθηκαν τα εξής: (i) οι υψηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- κατά το έτος 2008 παρατηρήθηκαν σε ποτάμια κυρίως της Αγγλίας και της Γαλλίας ($> 3.6 \text{ mg/L NO}_3\text{-N}$ ή $15.84 (=3.6 \times 4.4)$), (ii) τα σημερινά επίπεδα των NO_3^- σε διάφορους ποταμούς της Ευρώπης είναι ικανά να προκαλέσουν ευτροφικές καταστάσεις σε παράκτια ύδατα, (iii) κατά τη περίοδο 1992-2008 παρατηρήθηκε μια τάση μείωσης στα επίπεδα των NO_3^- στο 30% των ποταμών της Ε.Ε., συμπεριλαμβανομένου κυρίως ποταμούς της Δανίας, Γερμανίας, Ολλανδίας και Κεντρικής Ευρώπης. Η βελτίωση της ποιότητας των νερών κατά τη περίοδο αυτή μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους παράγοντες όπως σε άμεσα και προληπτικά μέτρα που εφαρμόστηκαν στο πλαίσιο εθνικών προγραμμάτων και του ΝΔ, επιμορφωτικά σεμινάρια ατόμων που ασχολούνται με αγροτικές δραστηριότητες (π.χ. κίνδυνοι αλόγιστης χρήσης - κατάχρησης λιπασμάτων), εφαρμογή οδηγίας πλαίσιο για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (91/271/ΕΟΚ) (Σχήμα 1.9) [4].



Σχήμα 1.8: Τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων σε ποτάμια χωρών της Ε.Ε. για τη περίοδο 1992-2008 (μέση συγκέντρωση συνολικού αζώτου σταθμών σε ποτάμια με βάση τη θάλασσα στην οποία εκβάλλουν) [4].

Παρόλα τα προληπτικά και δραστικά μέτρα που λαμβάνονται συνεχώς για την μείωση της νιτρορύπανσης, εντούτοις τα επίπεδα των νιτρικών ιόντων παραμένουν ακόμη υψηλά σε πολλές περιοχές-χώρες. Αν και η πίεση από τη γεωργία από πλευράς νιτρορύπανσης των επιφανειακών υδάτων μειώθηκε σε πολλά κράτη-μέλη, η γεωργία εξακολουθεί να ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό της αυξημένης φόρτισης αζωτούχων ενώσεων στα επιφανειακά ύδατα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται συνήθως σε χώρες με εντατική γεωργία (μεγάλες εκτάσεις καλλιεργήσιμης γης) όπως το Βέλγιο, την Ισπανία, τη Γαλλία, τη Γερμανία, τη Δανία, την Αυστρία, την Ολλανδία και το Ηνωμένο Βασίλειο (Σχήμα 1.4) [4].

Ο κυριότερος παράγοντας επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με νιτρικά ιόντα, είναι η γεωργική πρακτική με το πλήθος των αζωτούχων λιπασμάτων που χρησιμοποιεί [4]. Σε γενικές γραμμές, οι γεωργικές δραστηριότητες συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση του συνολικού φορτίου του αζώτου στα εσωτερικά ύδατα χωρών της Ε.Ε., σε ποσοστό της τάξης 50-80%, ενώ το υπόλοιπο προέρχεται κυρίως από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων [4, 5]. Για να ληφθούν μέτρα προς την κατεύθυνση λύσης του προβλήματος, που όλο και γιγαντώνεται, είναι απαραίτητο να υπάρχει πολιτική βούληση και σωστός προγραμματισμός και ενημέρωση των εμπλεκόμενων. Ρόλο “κλειδί” στην υλοποίηση του στόχου έχει η εμπλοκή των περιβαλλοντικών ανησυχιών σε όλα τα σχετικά προς το περιβάλλον πολιτικά πεδία και η ανάγκη να διασφαλισθεί η κατάλληλη συνεργασία των διάφορων θεσμικών οργάνων (Σχήμα 1.6) [5].



Σχήμα 1.9: Τομείς που καλύπτονται από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία και σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με την προστασία των υδάτων.

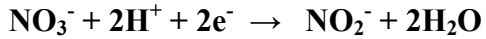
Όσο αφορά τις χώρες που δεν υπάγονται στην Ε.Ε. και τις Η.Π.Α., η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) έχει θέσει ως προτεραιότητα την εξασφάλιση πρόσβασης σε καθαρό πόσιμο νερό όλων των ανθρώπων ανεξαρτήτως κοινωνικής και οικονομικής τάξης. Για την επίτευξη του στόχου αυτού δημοσιεύτηκε ένας οδηγός για την ποιότητα του πόσιμου νερού τον οποίο οι διάφορες κυβερνήσεις θα πρέπει αυστηρώς να υιοθετήσουν [11]. Όσον αφορά την αντιμετώπιση της νιτρορύπανσης δεν έχουν ληφθεί τα απαραίτητα μέτρα που να μπορούν να αποτρέψουν την μη ελεγχόμενη αύξηση των νιτρικών ιόντων στα ύδατα χώρων εκτός Ε.Ε. και Η.Π.Α.

1.1.4. Επίδραση των Νιτρικών Ιόντων στην Ανθρώπινη Υγεία

Η κύρια πηγή πρόσληψης των νιτρικών ιόντων από τον άνθρωπο είναι το πόσιμο νερό και η τροφή (δημητριακά, λαχανικά και επεξεργασμένο κρέας, στο οποίο χρησιμοποιείται ως συντηρητικό και βελτιωτικό χρώματος το NaNO_3) [12]. Η παρουσία αυξημένων ποσοτήτων νιτρικών ($>70 \text{ mg/kg}$) και νιτρωδών ($>20 \text{ mg/kg}$) ιόντων στον ανθρώπινο οργανισμό μπορούν να αποβούν επικίνδυνες για την υγεία του. Η κατανάλωση πόσιμου νερού με υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών ιόντων μπορεί να προκαλέσει στα βρέφη ένα είδος αναιμίας, τη μεθαιμογλοβιναιμία που μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο (γνωστή και ως “blue-baby syndrome”) [13, 14], ενώ στους ενήλικες πιθανό να ευθύνεται για την εμφάνιση καρκινογένεσεων π.χ. καρκίνο του στομάχου [15].

Στον οργανισμό τα νιτρικά ιόντα μετατρέπονται σε αμμωνία. Η μερική αναγωγή των νιτρικών ιόντων οδηγεί στο σχηματισμό νιτρωδών ιόντων ως ενδιάμεσο προϊόν. Τα νιτρικά ιόντα δεν είναι τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό [16] ωστόσο οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στην ανώτερη πεπτική οδό ανάγουν τα νιτρικά ιόντα

προς τα πολύ τοξικά νιτρώδη ιόντα, τα οποία στο μεγαλύτερο μέρος τους απορροφώνται από το αίμα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [17]. Η μετατροπή των νιτρικών σε νιτρώδη γίνεται κυρίως στο γαστρεντερικό σύστημα με τη βοήθεια ορισμένου τύπου βακτηρίων (*E.coli, clostridium*):



Επομένως, ο κίνδυνος από τα νιτρικά ιόντα δεν εξαρτάται μόνο από τη προσλαμβανόμενη ποσότητα, αλλά και από τη ποσότητα και το είδος των εντερικών βακτηρίων.

Τα νιτρώδη ιόντα αντιδρούν με την αιμογλοβίνη οξειδώνοντας το δισθενή σίδηρο προς τρισθενή, οπότε παράγεται μεθαιμογλοβίνη. Η παραγόμενη μεθαιμογλοβίνη δεν μπορεί να μεταφέρει ούτε οξυγόνο ούτε διοξείδιο του άνθρακα [18]. Έτσι, όταν μεγάλο μέρος της αιμογλοβίνης μετατραπεί σε μεθαιμογλοβίνη, παρατηρούνται συμπτώματα όπως πονοκέφαλοι, αδυναμία, κόπωση, ναυτία, ζαλάδα, πόνος στο στήθος, δύσπνοια και απώλεια συνείδησης [19]. Τα βρέφη είναι πιο ευπαθή στη μεθαιμογλοβιναιμία (σύνδρομο των «μπλε μωρών») δεδομένου ότι το pH του στομάχου των βρεφών (pH=5-7) είναι υψηλότερο από αυτό των ενηλίκων (pH<4) κατά συνέπεια η βακτηριακή μετατροπή των νιτρικών σε νιτρώδη ιόντα και εν συνεχεία η οξείδωση της αιμογλοβίνης από τα νιτρώδη, να γίνεται ευκολότερα στα βρέφη από ότι στους ενήλικες [20-23]. Επιπρόσθετα, τα βρέφη σε σχέση με τους ενήλικες, έχουν κατά περίπου 50% χαμηλότερα τα επίπεδα του ενζύμου erythrocyte cytochrome 5β reductase, το οποίο δρα προστατευτικά καταλύοντας την αναγωγή της μεθαιμογλοβίνης προς αιμογλοβίνη [24, 25]. Σε μη αναιμικούς ασθενείς, η θανατηφόρα συγκέντρωση της μεθαιμογλοβίνης είναι 60–70% της συνολικής αιμογλοβίνης [26]. Η μεθαιμογλοβίνη αποτελεί κανονικά λιγότερο από το 2% της συνολικής αιμογλοβίνης, όταν όμως υπερβεί το 10% εμποδίζεται η ροή του οξυγόνου στους ιστούς. Η έλλειψη οξυγόνου στους ιστούς προκαλεί το μελάνιασμα στα βρέφη (όταν η μεθαιμογλοβίνη είναι πάνω από 25%) και δημιουργεί ασφυξία που μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στον θάνατο (σε ποσοστά μεθαιμογλοβίνης πάνω από 60-85%). Τα συμπτώματα της μεθαιμογλοβιναιμίας είναι μελάνιασμα των χειλιών και του δέρματος, αδυναμία και ταχυπαλμία. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι τα βρέφη με γαστρεντερικά προβλήματα είναι ακόμα πιο ευαίσθητα να παρουσιάσουν μεθαιμογλοβιναιμία. Αν τα βρέφη καταναλώσουν νερό με συγκέντρωση νιτρικών ιόντων μεγαλύτερη από 50 mg/L, υπάρχουν πιθανότητες να παρουσιάσουν μεθαιμογλοβιναιμία. Περιστατικά μεθαιμογλοβιναιμίας σε βρέφη σε περιοχές της Iowa όπου η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό ήταν υψηλή ανακοινώθηκαν από τις αρχές του 1940. Η αποβολή

εμβρύων από 3 γυναίκες στη Β.Α. Ινδιάνα μεταξύ 1991-93 ίσως σχετίζεται με την κατανάλωση νερού με υψηλή συγκέντρωση νιτρικών ιόντων. Περιστατικά μεθαιμοσφαιριναιμίας σε νήπια (8 μηνών) κατά το χρονικό διάστημα 1993-1998 στην Bizkaia της Ισπανίας, αποδόθηκαν σε κατανάλωση λαχανικών. Τα άτομα αυτά τρεφόταν με πουρέ λαχανικών (κυρίως σπανακιού με συγκέντρωση 3200 ppm NO_3^-), το οποίο ήταν προπαρασκευασμένο και διατηρημένο για κάποιες ώρες στο ψυγείο. Στην Ολλανδία το 1996 μια ομάδα ανθρώπων με υψηλή συγκέντρωση NO_3^- στο πόσιμο νερό τους παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις NO_3^- και NO_2^- στα σάλια και ούρα καθώς και N-νιτροσαμινών στα ούρα. Η μεθαιμογλοβιναιμία είναι βέβαια μια πάρα πολύ σπάνια αρρώστια για τις ανεπτυγμένες χώρες. Όλες οι περιπτώσεις που έχουν αναφερθεί στην Ευρώπη οφείλονται σε κατανάλωση μολυσμένου νερού με συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων μεγαλύτερες των 100 mg/L [21-23, 27].

Στους ενήλικες πιθανολογείται ότι τα νιτρικά ευθύνονται για εμφάνιση καρκίνου ο οποίος προκαλείται από τις νιτροζαμίνες ($\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$) και τα νιτροζαμίδια τα οποία προκύπτουν από τη μετατροπή των νιτρικών ιόντων που λαμβάνει χώρα στο στομάχι [28, 29]. Οι δύο αυτές κατηγορίες ενώσεων σχετίζονται με την εμφάνιση διαφόρων μορφών καρκίνου, όπως του στόματος, της ρινικής κοιλότητας, των βρόγχων, των πνευμόνων, του οισοφάγου, του στομάχου, της ουροδόχου κύστεως, των νεφρών, του νευρικού συστήματος και του δέρματος [30]. Ο καρκίνος του στομάχου αποτελεί τη δεύτερη αιτία θανάτων παγκοσμίως, είναι πολύ επώδυνος και συνδέεται με τα νιτρικά ιόντα που λαμβάνουμε από το πόσιμο νερό [27].

Εκτός από την καρκινογένεση, τα νιτρικά ιόντα έχουν συσχετισθεί και με άλλες παθήσεις, όπως π.χ. με την εμφάνιση γενετικών ανωμαλιών [31], εμφάνιση ενός καρκίνου του λεμφικού συστήματος, του λεμφώματος non-Hodgkin (NHL) [32], παιδικού διαβήτη τύπου I [33, 34] κτλ.

Ο καθορισμός των ορίων για τη μείωση της λήψης των νιτρικών ιόντων είναι σκόπιμος, καθώς διαπιστώθηκε ότι δεν αποκλείονται υπερβάσεις των ανεκτών ποσοτήτων ημερήσιας λήψης, όπως έχουν καθορισθεί από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, ως επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ είναι 10, 0.03 και 0.4 mg/L αντίστοιχα, ενώ τα όρια που έθεσε η Ε.Ε (98/83/ΕΟΚ) είναι 50, 0.1 και 0.5 mg/L για NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ αντίστοιχα. Ως προτεινόμενη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό είναι τα 25 mg/L [35, 36]. Στις ΗΠΑ τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα για τα νιτρικά ιόντα στο πόσιμο νερό έχουν καθορισθεί σε 45 mg/L [11, 37, 38]. Στην Αγγλία η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό των αστικών κέντρων είναι 10-20 mg/L. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μέχρι

και 200 mg/L έχουν ανιχνευθεί σε πόσιμο νερό. Οι συναρμώδιες αρχές εξασφαλίζουν να τηρείται η εξίσωση $[\text{NO}_3^-]/50 + [\text{NO}_2^-]/3 < 1$ (οι αγκύλες υποδηλώνουν τη συγκέντρωση σε mg/L για NO_3^- και NO_2^-), καθώς και ότι η τιμή 0.1 mg/l για τα νιτρώδη ιόντα τηρείται για το νερό που προέρχεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας [2, 3].

Μελέτες δείχνουν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα νιτρικών ιόντων που προσλαμβάνει ο άνθρωπος προέρχεται κυρίως από τα λαχανικά, των οποίων η κατανάλωση διαρκώς αυξάνει για λόγους διαίτης. Σήμερα, τα λαχανικά αποτελούν την κυριότερη πηγή εισροής νιτρικών ιόντων για τους ενήλικες. Εκτιμάται ότι περισσότερο από το 80% της μέσης ημερήσιας εισροής νιτρικών ιόντων προέρχεται από τα λαχανικά. Η συσσώρευση των νιτρικών ιόντων στα φυτικής προέλευσης τρόφιμα και κυρίως στα φυλλώδη λαχανικά, είναι ιδιαίτερα υψηλή. Μέγιστα επιτρεπτά όρια, ως προς την περιεκτικότητα σε νιτρικά ιόντα, έχουν θεσπιστεί για ορισμένα λαχανικά (φυλλώδη λαχανικά όπως μαρούλι, σπανάκι, λάχανο από 2.500 μέχρι 4.500 mg/kg νωπού προϊόντος ανάλογα με την εποχή) σε διάφορες χώρες και στην Ευρωπαϊκή Ένωση [12].

Με βάση τον Κανονισμό αριθμό 466/2001 της Ε.Ε. "τα κράτη μέλη πρέπει να λάβουν κατάλληλα μέτρα επαγρύπνησης σχετικά με την παρουσία νιτρικών προσμίξεων στα τρόφιμα". Στις χώρες, όπου γίνονται έλεγχοι έχουν αναφερθεί πολύ υψηλές περιεκτικότητες νιτρικών ιόντων σε ορισμένα λαχανικά. Για παράδειγμα, στη Μ. Βρετανία βρέθηκε περιεκτικότητα σε νιτρικά ιόντα, υψηλότερη από τα επιτρεπόμενα όρια στο 30% των δειγμάτων εγχώριου σπανακιού και στο 22% των δειγμάτων εισαγόμενου σπανακιού [10].

Για τη συνολική ποσότητα νιτρικών ιόντων που προσλαμβάνονται καθημερινά, η Ευρωπαϊκή Ένωση δια της αρμόδιας επιτροπής τροφίμων, εισηγήθηκε το 1995 ως Επιτρεπτή Ημερήσια Δόση (Acceptable Daily Intake) (ADI): $\text{ADI} = 3.65 \text{ mg NO}_3^-/\text{kg}$ σωματικού βάρους, ενώ η αντίστοιχη ποσότητα για τις Η.Π.Α. είναι $\text{ADI} = 3.2 \text{ mg NO}_3^-/\text{kg}$ σωματικού βάρους [4].

1.1.5. Επίδραση των Νιτρικών Ιόντων στο Περιβάλλον

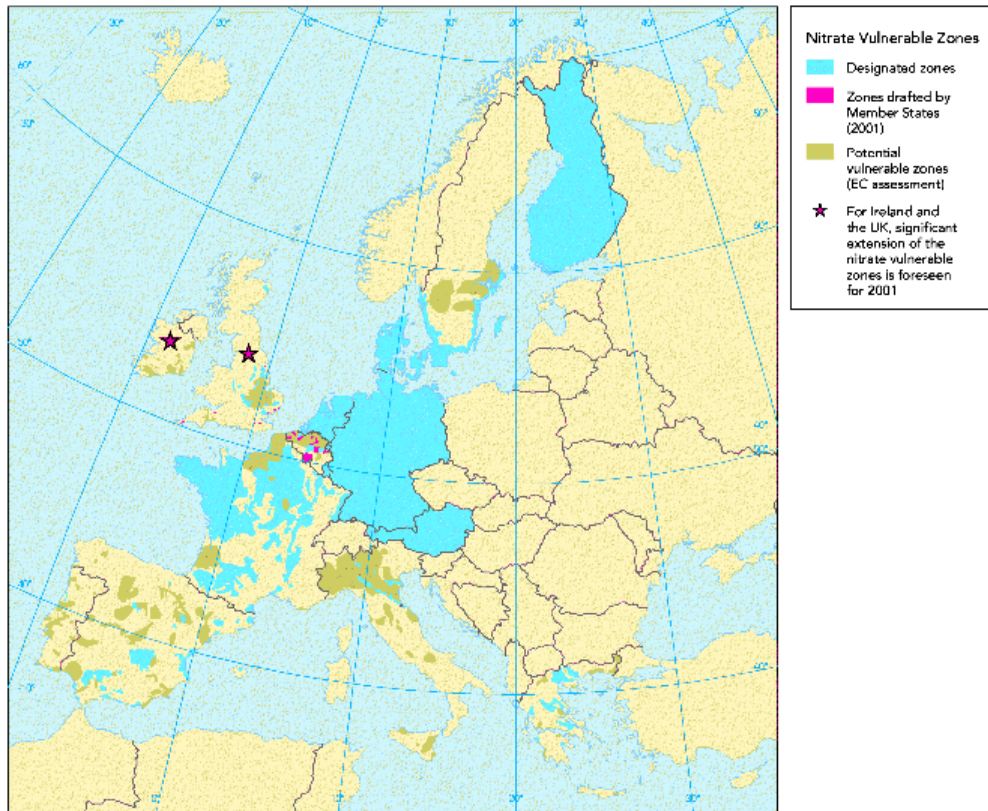
Η ρύπανση των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων από τα νιτρικά ιόντα είναι ένα από τα πλέον ορατά και επίμονα σημάδια της επίδρασής μας στο φυσικό περιβάλλον. Η υψηλή διαλυτότητα των νιτρικών ενώσεων στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά των ενώσεων αυτών μέσω της υπόγειας φυσικής ροής στα υδροφόρα στρώματα και στους υδατικούς αποδέκτες. Πολλά υδατικά οικοσυστήματα βρέθηκαν αντιμέτωπα με μια δραματική αύξηση των νιτρικών ιόντων της τάξης των 200 mg/L [2]. Η ρύπανση από τα νιτρικά ιόντα κατατάσσεται σήμερα παγκοσμίως ανάμεσα στα σημαντικότερα

περιβαλλοντικά προβλήματα. Σύμφωνα με την EPA (Environmental Protection Agency) τα νιτρικά ιόντα είναι ένας από τους 100 κύριους ρυπαντές και μάλιστα αξιολογείται ως το τέταρτο κατά σειρά σπουδαιότητας πρόβλημα ρύπανσης των νερών. Το πρόβλημα της ρύπανσης των υδάτων από τα νιτρικά ιόντα προβλέπεται πως θα είναι εντονότερο στο προσεχές μέλλον, με σοβαρό αντίκτυπο και στην επάρκεια του πόσιμου νερού [39].

Οι σημαντικότερες επιπτώσεις της νιτρορύπανσης στο περιβάλλον αφορούν: α) την υποβάθμιση της ποιότητας των επιφανειακών υδάτων, λιμνών και ποταμών, λόγω της ανάπτυξης του φαινομένου του ευτροφισμού (όριο ευτροφισμού για ήρεμες λίμνες 15 mg NO₃⁻/L), β) τη ρύπανση των υπογείων υδροφόρων στρωμάτων από όπου γίνεται η άμεση άντληση ποσοτήτων πόσιμου ύδατος και γ) συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, μέσω της μετατροπής τους σε οξείδια του αζώτου από τα βακτήρια του εδάφους ή από χημική αναγωγή [3].

Η απομάκρυνση του αζώτου επιβάλλεται κυρίως για την αποφυγή του φαινομένου του ευτροφισμού στους φυσικούς αποδέκτες. Η αυξημένη συγκέντρωση αζωτούχων λιπασμάτων μπορεί να διαταράξει τη βιολογική ισορροπία των οικοσυστημάτων. Η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων αζωτούχων (και φωσφορικών ενώσεων) σε επιφανειακούς υδατικούς αποδέκτες, όπως οι λίμνες και τα ποτάμια, έχει ως συνέπεια την ανάπτυξη της υδρόβιας βλάστησης και της βιομάζας στο νερό, με αποτέλεσμα την μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στους αποδέκτες και τη δημιουργία τοξικών και δύσοσμων αερίων και τη μετατροπή των υδατικών αποδεκτών σε νεκρές ζώνες ύδατος, αφού είναι αδύνατη η επιβίωση οποιουδήποτε ζωικού υδρόβιου οργανισμού. Επίσης, η αύξηση του φυτοπλαγκτού προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην καθαρότητα του νερού (χρώμα, θολερότητα, οσμή κ.λ.π.) και είναι πιθανόν να κριθεί ακατάλληλο ή επικίνδυνο για πόση και για οικιακή χρήση [28].

Στο Σχήμα 1.10 απεικονίζονται οι δηλωθείσες ευπρόσβλητες από τη νιτρορύπανση ζώνες της Οδηγίας 91/676/ΕΟΚ (κίνδυνος εμφάνισης ευτροφισμού). Το 39.6% της έκτασης των ΕΕ-27, συμπεριλαμβανομένης της έκτασης των κρατών μελών που εφαρμόζουν την προσέγγιση του συνολικού εδάφους, έχει χαρακτηριστεί ευπρόσβλητη ζώνη. Σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο αναφοράς, η συνολική έκταση που έχει χαρακτηριστεί ευπρόσβλητη ζώνη ή υπάγεται στην προσέγγιση συνόλου του εδάφους στην ΕΕ-15 αυξήθηκε κατά 1%, με αποτέλεσμα να αντιπροσωπεύει πλέον το 44.6% της συνολικής έκτασής της. Η Πορτογαλία, το Βέλγιο και η Ιταλία ήταν οι χώρες όπου κυρίως αυξήθηκε η έκταση των ευπρόσβλητων ζωνών τους την περίοδο 2004-2007, ενώ στην Ισπανία κατά τα έτη 2008 και 2009 [4].



Σχήμα 1.10: Ευπρόσβλητες ζώνες σε υψηλά επίπεδα νιτρικών ιόντων οι οποίες είναι ευάλωτες σε φαινόμενα ευτροφισμού (γαλάζιο: έχουν οριστεί, πράσινο: πιθανές ευαίσθητες ζώνες) [4].

1.1.6. Μέθοδοι Απομάκρυνσης των Νιτρικών Ιόντων

Παρόλη την αξιόλογη προσπάθεια που γίνεται στο τομέα της τεχνολογίας απονίτρωσης υδατικών μέσων, το πρόβλημα της αποτελεσματικής αφαίρεσης του αζώτου από τα λύματα παραμένει εξαιρετικά οξύ, με το εκτιμώμενο κόστος της διαδικασίας να υπολογίζεται περίπου στα €70–320 δισεκατομμύριο/έτος μόνο για την Ευρώπη [2]. Το πρόβλημα της ρύπανσης των νερών από τα νιτρικά ιόντα έχει και άμεσο υψηλό κόστος στις εταιρείες ίδρυσης και εμφιάλωσης νερού, διότι το κόστος που πληρώνουν για να απομακρύνουν τα νιτρικά ιόντα από το νερό είναι αρκετά υψηλό. Στην Ολλανδία το κόστος αυτό υπολογίζεται σε 35-70 εκατομμύρια δολάρια/έτος, ενώ στην Μεγάλη Βρετανία για τη περίοδο 1992-1997 το κόστος ανήλθε σε 18,8 εκατομμύρια δολάρια/έτος [2].

Η απόθεση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων σε ευαίσθητους φυσικούς υδατικούς αποδέκτες προαπαιτεί την απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου. Το άζωτο στα υγρά απόβλητα απαντάται σε τέσσερις μορφές: ως οργανικό άζωτο, ως αμμωνία και ως νιτρώδη και νιτρικά ιόντα. Το 40% του συνολικού αζώτου στα υγρά απόβλητα είναι οργανικό και το 60% είναι υπό τη μορφή αμμωνίας. Στο συνηθισμένο pH των υγρών αποβλήτων (6-7) η αμμωνία βρίσκεται σχεδόν εξολοκλήρου στη μορφή αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) [40]. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων σε διάφορα είδη

αποβλήτων ποικίλει. Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων (1 έως 7 M) έχουν ανιχνευτεί σε απόβλητα χαμηλής και υψηλής ραδιενέργειας της πυρηνικής βιομηχανίας [6, 39].

Οι υψηλές προδιαγραφές για την ποιότητα του πόσιμου νερού που έθεσε η Ευρωπαϊκή Ένωση και η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, καθώς και η υψηλή τοξικότητα των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων καθιστούν τις υφιστάμενες τεχνολογίες απονίτρωσης λυμάτων και πόσιμου νερού μη ικανοποιητικές. Η συνεχής καταγραφή περιστατικών ευτροφισμού, μαζικών θανάτων ψαριών και εξάλειψης φυτικών ειδών σε εσωτερικά ύδατα που συνορεύουν κυρίως με βιομηχανικές πόλεις αποδεικνύει τόσο την έλλειψη περιβαλλοντικής συνείδησης όσο και την απουσία κατάλληλης και εφαρμόσιμης τεχνολογίας. Όπως είναι προφανές, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης εναλλακτικών τεχνολογιών για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από τα υδατικά μέσα.

Ο καθαρισμός του νερού που προορίζεται για κατανάλωση συνδυάζει μια σειρά από φυσικές και χημικές διεργασίες για τον περιορισμό της οργανικής ύλης και των χημικών ρύπων καθώς και τη θανάτωση των μικροβίων. Οι περισσότερες διεργασίες περιλαμβάνουν ένα στάδιο ισχυρής οξειδωσης με τη χρήση χλωρίου, υποχλωριώδους νατρίου, όζοντος ή υπεροξειδίου του υδρογόνου) για την μείωση του μικροβιακού φορτίου, το οποίο όμως επηρεάζει την χημική σύσταση του νερού. Εντούτοις, διάφορα μη επιθυμητά ιόντα, όπως τα νιτρικά ιόντα, παραμένουν ανεπηρέαστα από την οξειδωτική διεργασία [41].

Ένας σημαντικός αριθμός διαδικασιών έχουν προταθεί για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Οι υφιστάμενες μέθοδοι απονιτροποίησης διαχωρίζονται σε βιολογικές, φυσικοχημικές, χημικές και ηλεκτροχημικές [2, 3, 12, 42, 43]. Η ηλεκτροχημική μέθοδος, η βιολογική επεξεργασία και η καταλυτική αναγωγή θεωρούνται ως οι πλέον υποσχόμενες διεργασίες λόγω της ικανότητας τους να μετατρέπουν τα νιτρικά ιόντα σε άζωτο (αδρανές αέριο).

Οι βιολογικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων βασίζονται στην εφαρμογή μικροβιακών κοινοτήτων ικανών να επιτελέσουν τον παραπάνω ρόλο, γνωστά ως συστήματα ενεργού ιλύος. Η μέθοδος της βιολογικής απονιτροποίησης στοχεύει στη μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε άζωτο με τη χρήση κατάλληλων βακτηρίων. Η μέθοδος μπορεί να επιτύχει μεγάλη εκλεκτικότητα σε άζωτο κάτω από κατάλληλες συνθήκες και για το λόγο αυτό είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον. Η βιολογική επεξεργασία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση των περισσότερων ρύπων. Εντούτοις, παρουσιάζει

μια σειρά από μειονεκτήματα. Αποτελεί διεργασία που απαιτεί συνεχή συντήρηση, τροφοδοσία μικροοργανισμών και παροχή οργανικού υποστρώματος, ενώ δεν εφαρμόζεται για όλους τους τύπους υγρών αποβλήτων όπως για παράδειγμα σε πυκνά διαλύματα νιτρικών (π.χ. 1000 mg/L) ή άλλων αλάτων, διότι η κυτταρική μεμβράνη διαρρηγνύεται λόγω ώσμωσης, καθώς επίσης και σε πολύ όξινα ή πολύ βασικά διαλύματα ή σε διαλύματα που περιέχουν βαρέα μέταλλα, ραδιενεργά ή άλλα τοξικά συστατικά. Είναι ακατάλληλες σε ακραίες τιμές pH, ενώ η χρήση των μικροοργανισμών μπορεί να οδηγήσει σε βακτηριακή επιμόλυνση του επεξεργασμένου νερού. Επιπλέον, δεν προσφέρουν μεγάλα περιθώρια ευελιξίας, ενώ περιορίζονται από συγκεκριμένο βαθμό απόδοσης (7 mg/L και 2 mg/L για NO_3^- και NH_4^+ αντίστοιχα). Οι διεργασίες βιοαποικοδόμησης είναι εγγενώς αργές και δεν επιτρέπουν υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης. Η λάσπη που παράγεται κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας θα πρέπει να απομακρυνθεί είτε με θάψιμο είτε με κάψιμο. Το κόστος αυτών των μεθόδων διάθεσης θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Επίσης, η διάθεση λάσπης μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα [40, 44-46].

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την ιοντοεναλλαγή, την αντίστροφη ώσμωση και την ηλεκτροδιάλυση. Στην ιοντοεναλλαγή, το προς κατεργασία διάλυμα διέρχεται από μία στήλη όπου τα νιτρικά συγκρατούνται εκλεκτικά από τη ρητίνη της ιοντοεναλλαγής. Κατά την αντίστροφη ώσμωση, στο προς κατεργασία διάλυμα, το τελευταίο διαχωρίζεται με τον καθαρό διαλύτη μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης, ασκείται πίεση μεγαλύτερη της ωσμωτικής με αποτέλεσμα ο διαλύτης να διαπερνά από το διάλυμα το οποίο περιέχει νιτρικά, στο καθαρό διάλυμα. Η ηλεκτρόλυση βασίζεται στο διαχωρισμό των ιόντων υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου με χρήση ημιπερατών μεμβρανών, κατά τον οποίο τα νιτρικά ιόντα, ως αρνητικά φορτισμένα ιόντα, διαπερνούν τη μεμβράνη και κατευθύνονται προς το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Οι διεργασίες αυτές έχουν το πλεονέκτημα ότι απομακρύνουν σχεδόν ολοκληρωτικά τους ρυπαντές χωρίς την προσθήκη άλλων υλικών. Στις φυσικοχημικές μεθόδους (π.χ. συστήματα μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης) τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δεν μετατρέπονται σε αβλαβή προϊόντα (π.χ., N_2), αλλά συγκεντρώνονται σε δευτερογενή απόβλητα (άλμη) όπου απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία πριν την απόρριψη τους. Αυτό δεν αποτελεί μόνιμη επίλυση του προβλήματος αλλά τη μεταφορά του. Η αντίστροφη ώσμωση και η ηλεκτροδιάλυση δεν είναι εκλεκτικές στα ανιόντα (π.χ. NO_3^-), γεγονός που οδηγεί σε αλλαγή της ποιότητας του νερού. Εκτός από τα νιτρικά ιόντα απομακρύνουν και άλλα ανιόντα τα οποία είναι απαραίτητα στο πόσιμο νερό, επειδή δεν υπάρχουν μεμβράνες που να είναι εκλεκτικά ημιπερατές για τα νιτρικά [40, 44, 45].

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι στοχεύουν στη μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε άζωτο, με την επιβολή δυναμικού σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί. Παρόλο που έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μέταλλα και κράματα για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων, τα προβλήματα που παρουσιάζουν είναι η μικρή εκλεκτικότητα προς άζωτο, και το υψηλό ενεργειακό κόστος. Παρόλο που μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευθεί εκατοντάδες εργασίες που σχετίζονται έμμεσα ή άμεσα με την ηλεκτροχημική αναγωγή των νιτρικών ιόντων, εντούτοις δεν έχει βρεθεί η μέθοδος που να μπορεί να εφαρμοσθεί εμπορικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι: (α) η εκλεκτικότητα προς άζωτο συνήθως είναι μικρή (<40%) (β) η μεγάλη εκλεκτικότητα σε τοξικά παραπροϊόντα όπως τα νιτρώδη και αμμωνιακά ιόντα και το N_2O (αέριο θερμοκηπίου) (γ) η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μικρή και (δ) το ενεργειακό κόστος είναι υψηλό [47-49]. Η ανάπτυξη μιας μεθόδου που να μπορεί να αντιμετωπίσει τα προβλήματα αυτά αποτελεί πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα.

Οι χημικές μέθοδοι στοχεύουν στην απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα αναγωγικά ή συνθήκες που να ευνοούν την αναγωγή. Η απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων μπορεί να επιτευχθεί με χημική αναγωγή χρησιμοποιώντας αλουμίνα σε μορφή σκόνης και $Fe(OH)_3$, το οποίο αναγεννά ποσότητες λάσπης σιδήρου [50]. Με τη μέθοδο αυτή, τα κύρια προϊόντα είναι τα νιτρώδη ιόντα και η αμμωνία, τα οποία είναι πολύ πιο τοξικά από τα νιτρικά ιόντα που ανάγονται. Εκτός αυτού, η μέθοδος αυτή απαιτεί μεγάλη ποσότητα μετάλλων και παράγει απόβλητα με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεταλλικά ιόντα. Πλήρης απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων μπορεί να επιτευχθεί σε υψηλή θερμοκρασία (της τάξης των $350^\circ C$) και πίεση (170–200 atm), η οποία συνοδεύεται από εκλεκτικότητα προς άζωτο 99,9% [36]. Ωστόσο, το λειτουργικό κόστος της μεθόδου είναι υψηλό λόγω της υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης που απαιτείται. Επίσης, κάτω από τις συνθήκες αυτές, τα μεταλλικά τμήματα της εγκατάστασης υφίστανται εύκολα διάβρωση. Επιτυχής αναγωγή των νιτρικών ιόντων με μεταλλικούς καταλύτες έχει επιτευχθεί με τη χρήση του μυρμηκικού οξέος (πηγή υδρογόνου για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων). Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων παραμένει σε υψηλά επίπεδα [35]. Επιπλέον, έχουν δημοσιευθεί μελέτες που αφορούν τη χρήση φωτοκαταλυτών (π.χ TiO_2 , ZnO) [51] για την υπόψη αντίδραση οι οποίες όμως αναφέρουν πολύ μικρή ταχύτητα αναγωγής.

Τέλος, η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction – H_2 -SCR) νιτρικών ιόντων σε N_2 παρουσία H_2 ως αναγωγικό μέσο αποτελεί την πλέον συμφέρουσα και αποδοτική μέθοδο. Από τα τέλη της δεκαετίας του '80 η καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 απέσπασε το μεγαλύτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως η ιδανικότερη λύση (μη χρονοβόρα και χαμηλού κόστους μέθοδος) για την

απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από το πόσιμο νερό και τα λύματα [1]. Η πλεονεκτική θέση που κατέχει η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή έναντι των συμβατικών έχει να κάνει με την ευελιξία που παρουσιάζει κατά την εφαρμογή της δηλαδή στην δυνατότητα ελέγχου διαφόρων παραμέτρων ικανών να δώσουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Έχει αποδειχθεί ότι η χρήση H_2 , O_2 και CO_2 στο αέριο μίγμα αντίδρασης δίνει τη δυνατότητα επίτευξης υψηλού ρυθμού μετατροπής NO_3^- , μειωμένης εκλεκτικότητας σε NH_4^+ και ικανοποιητικού pH αντίστοιχα. Αν και σημαντική πρόοδος έχει παρατηρηθεί τα τελευταία χρόνια στον τομέα της καταλυτικής απονίτρωσης υγρών αποβλήτων εντούτοις σημαντικά προβλήματα παραμένουν άλυτα. Η ανάπτυξη καταλυτών ικανών να ανάγουν τα νιτρικά ιόντα (υψηλή ενεργότητα σε νιτρικά) δεν αποτέλεσε ουσιαστική λύση για πρακτική εφαρμογή λόγω της υψηλής παραγωγής ανεπιθύμητων προϊόντων (π.χ. NH_4^+) σε επίπεδα πέραν των επιτρεπτών που θέτει η Ευρωπαϊκή νομοθεσία για την ποιότητα του πόσιμου νερού [39].

Στον Πίνακα 1.1 αναφέρονται οι κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από υγρά απόβλητα.

Πίνακας 1.1: Υφιστάμενες τεχνολογίες απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα [23].

| | Ιοντοεναλλαγή | Αντίστροφη Ωσμωση | Βιολογική Απονίτρωση | Καταλυτική Αναγωγή με H₂ |
|---|--|---|---|--|
| NO₃⁻ | Προσροφούνται και συγκεντρώνονται | Συγκεντρώνονται αλλού | Μετατρέπονται σε N ₂ | Μετατρέπονται σε N ₂ |
| Τύποι αποβλήτων | Απόβλητα υψηλής αλατότητας | Απόβλητα υψηλής αλατότητας | Βακτηριακή λάσπη | Κανένα (δυστυχώς μπορεί να εφαρμοστεί) |
| Προσθήκη χημικών ουσιών | NaCl | H ₂ SO ₄ + Βάσεις | EtOH+ H ₂ SO ₄ | H ₂ |
| Αποδοτικότητα στον καθαρισμό του νερού | 95-98% | 75-80% | 98% | 98-100% |
| Ευελιξία στην εφαρμογή | Μέτρια | Μέτρια | Χαμηλή | Υψηλή |
| Ενεργειακό συνολικό κόστος | Χαμηλό | Υψηλό | Μέτριο | Χαμηλό |
| Τύπος λειτουργίας | Περιοδικός | Συνεχής | Συνεχής | Συνεχής |
| Οσμές | Όχι | Όχι | Ναι | Όχι |
| Ευαισθησία στην απενεργοποίηση | Μέτρια | Υψηλή | Υψηλή | Μέτρια |
| Εκλεκτικότητα | Χαμηλή | Χαμηλή | Υψηλή | Υψηλή |
| Συνολικό κόστος | Μέτριο | Υψηλό | Υψηλό | Χαμηλό |
| Βασικά μειονεκτήματα | Παραγωγή δευτερογενών αποβλήτων με ανιόντα | | Πολύπλοκη διαδικασία, Απαιτούνται μεγάλες εγκαταστάσεις | Σχηματισμός αμμωνιακών ιόντων |

1.2. Κατάλυση

1.2.1. Περιβαλλοντική Κατάλυση

Η κατάλυση κατέχει σήμερα κυρίαρχη θέση τόσο σε επίπεδο βασικής επιστημονικής έρευνας όσο και σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών. Χαρακτηριστικό είναι ότι σήμερα το 80% - 90% της βιομηχανικής παραγωγής χημικών προϊόντων, φαρμακευτικών υλών και υλικών, όπως επίσης η επεξεργασία του 100% όλων των υγρών καυσίμων συντελείται με καταλυτικές διεργασίες. Το φάσμα της κατάλυσης είναι ευρύτατο και απλώνεται στον τομέα της ενέργειας, της διατροφής, της παραγωγής βιομηχανικών χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals), της χημικά υψηλής καθαρότητας (ultra fine chemicals), των φαρμακευτικών υλών (pharmaceuticals), των εξειδικευμένων χημικών (specialty chemicals), των νέων υλικών, την πληροφορική, τη βιοιατρική, τη βιοτεχνολογία κ.ο.κ.

Αποτελεί δε το θεμέλιο λίθο της Πράσινης – Αειφορικής Χημείας (Green chemistry – Sustainable chemistry) για πρόληψη και προστασία του περιβάλλοντος. Η εφαρμογή της ετερογενούς κατάλυσης στον τομέα της περιβαλλοντικής τεχνολογίας είναι πολύ σημαντική αφού έχει προσφέρει λύσεις σε πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως σε αυτά που αφορούν την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής και υδατικής ρύπανσης. Οι καταλύτες ήδη χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση διαφόρων προβλημάτων ρύπανσης. Η μείωση της εκπομπής τοξικών αερίων από κινητές ή στατικές πηγές εκπομπής ρύπων καθώς και η καταστροφή ουσιών με δυσάρεστη οσμή συνιστούν τυπικά παραδείγματα. Η “περιβαλλοντική κατάλυση” ως έννοια συνδέεται άμεσα με την αειφορική ανάπτυξη. Σύμφωνα με τους Janssen και Van Santen [52] η αειφόρος ανάπτυξη χαρακτηρίζεται ως μια διαδικασία αλλαγής στην οποία η εκμετάλλευση των πόρων, η κατεύθυνση των επενδύσεων, ο προσανατολισμός της τεχνολογικής ανάπτυξης και οι θεσμικές αλλαγές βρίσκονται σε αρμονία και ενισχύουν την παρούσα και μελλοντική δυνατότητα ικανοποίησης των ανθρωπίνων αναγκών και φιλοδοξιών [52]. Αυτό σημαίνει πως η αειφορική ανάπτυξη αφήνει επάρκεια πόρων για μια καλή ποιότητα ζωής στις μελλοντικές γενεές. Ο μακροπρόθεσμος σχεδιασμός και η συμμετοχή όλων των ατόμων στην ανάπτυξη, θεωρούνται ουσιώδη ζητήματα. Επομένως, η έρευνα στην περιβαλλοντική κατάλυση είναι ένας ιδιαίτερα έγκαιρος, δυναμικός και ελκυστικός τομέας τόσο από ακαδημαϊκή όσο και από βιομηχανική προοπτική. Τα αυστηρά νομοθετικά πλαίσια για τις εκπομπές των ρύπων, καθώς και η ευαισθητοποίηση του κόσμου για το περιβάλλον (ενίσχυση της “πράσινης συνείδησης” και της αειφόρου ανάπτυξης) καθιστούν ως επιτακτική την συνέχεια και την ενίσχυση αυτού του διεπιστημονικού και αποδοτικού τομέα της έρευνας. Αναμφίβολα, η περιβαλλοντική κατάλυση θα εξακολουθήσει να

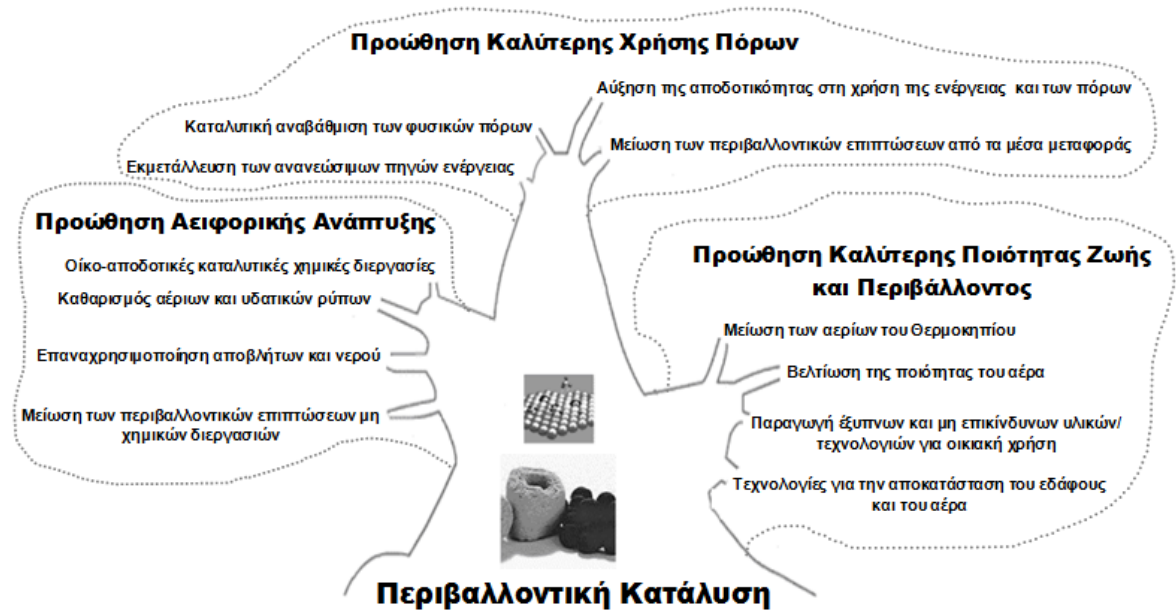
αποτελεί ένα ενδιαφέρον και ελπιδοφόρο τομέα της παρούσας και μελλοντικής έρευνας, αλλά και μια τεχνολογία ιδιαίτερης σημασίας για μια βιώσιμη οικονομία [53].

Το ενδιαφέρον των ερευνητών στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης αρχικά περιορίστηκε στο τομέα της αέριας ρύπανσης σε θέματα καθαρισμού-αντιρύπανσης (καταλυτικής διάσπαση των NO_x και στο περιορισμό του θείου και των πτητικών οργανικών ενώσεων) [54, 55]. Η εφαρμογή της καταλυτικής διεργασίας στο καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων καθυστέρησε αρκετά σε σχέση με την αέρια φάση εξαιτίας των δυσκολιών στην ανεύρεση καταλυτών υψηλής ενεργότητας και σταθερότητας [56]. Επίσης, η υγρή φάση απαιτεί την χρήση ετερογενών καταλυτών. Μια ετερογενής διαδικασία είναι συνήθως πιο πολύπλοκη. Οι Turner et al. [36], πρότειναν τα εξής 5 στάδια για μια επιτυχή ετερογενή αντίδραση: (i) διάχυση των αντιδρώντων στην επιφάνεια, (ii) προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια, (iii) αντίδραση στην επιφάνεια, (iv) εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια, και (v) διάχυση των προϊόντων από την επιφάνεια. Σύμφωνα με τους Sheldon et al. [57], αρκετοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην ετερογενή κατάλυση υδατικών διαλυμάτων δεν είναι σταθεροί κατά την έκπλυση υπό οξειδωτικές συνθήκες. Ένας καταλύτης για να μπορεί να εφαρμοστεί σε βιομηχανικές διεργασίες απαιτείται να έχει τα εξής χαρακτηριστικά (i) υψηλή ενεργότητα (ii) ανθεκτικότητα σε διάφορες ουσίες και σταθερότητα σε παρατεταμένες υψηλές θερμοκρασίες, (iii) μηχανική σταθερότητα και ανθεκτικότητα στην τριβή, (iv) σε μερικές περιπτώσεις να μην είναι εκλεκτικοί και (v) χημική και φυσική σταθερότητα σε διάφορες συνθήκες [58]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα καταλυτών υψηλής απόδοσης υγρής φάσης όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι οι διμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες Pd-Cu σε μεταλλοξειδία (π.χ., $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) για την αναγωγή νιτρικών ιόντων με H_2 , οργανομέταλλα όπως μεταλλοπορφυρίνες για την εξουδετέρωση χλωριωμένων φαινόλων, υδρογονοαποθείωση με σουλφίδια ευγενών μετάλλων (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, and Ru), αποχλωρίωση ενώσεων με αναγωγή παρουσίας H_2 σε μονομεταλλικούς καταλύτες (Pt/άνθρακα), απομάκρυνση TOC και αλογονομένων οργανικών ενώσεων με οξείδωση (O_2 ή O_3 ή H_2O_2) σε καταλύτες μέταλλο/ Al_2O_3 και $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ αντίστοιχα κ.ο.κ [56].

Η ευρεία εξάπλωση της κατάλυσης σε θέματα περιβάλλοντος απαιτεί και την επανεξέταση της υπάρχουσας τεχνολογίας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων [59]. Κατά την τελευταία δεκαετία, ο τομέας αυτός έχει προσελκύσει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας σε ένα εύρος διεργασιών.

Στο Σχήμα 1.11 επεξηγείται η ευρεία εφαρμογή της περιβαλλοντικής κατάλυσης. Η εφαρμογή της περιβαλλοντικής κατάλυσης δεν περιορίζεται μόνο στο τομέα Χημικές

ουσίες και Ενέργεια. Αντιθέτως, τα τελευταία χρόνια γίνεται μια σημαντική προσπάθεια εξάπλωσης της σε πεδία που σχετίζονται άμεσα με την ποιότητα ζωής (μη χημικές ουσίες, μεταφορικά μέσα, κ.ο.κ.) [60]. Η σημασία αυτής της πτυχής δεν αφορά μόνο την ευρύτερη προώθηση στην αγορά της κατάλυσης, αλλά και τη δημιουργία νέων προκλήσεων στο τομέα της έρευνας προκειμένου να ξεπεραστούν οι συνήθεις περιορισμοί για ευρύτερη εφαρμογή των καταλυτών καθώς και ενίσχυσης της κοινής γνώμης για το ρόλο της κατάλυσης στην ποιότητα ζωής. Το Σχήμα 1.11 βασίζεται σε μια πρωτότυπη ιδέα του Misono.



Σχήμα 1.11: Η προώθηση της κατάλυσης στην προστασία του περιβάλλοντος και στη ευρύτερη ζωή [60].

Οι πρόσφατες εκθέσεις του Οργανισμού Περιβάλλοντος της Ε.Ε. (ΕΕΑ) (“Αξιολόγηση Dobbris” και “Αειφορική διαχείριση του νερού της Ευρώπης;”) ενισχύουν την άποψη ότι η ρύπανση των υδάτων και η επιδείνωση των υδροβιότοπων έχουν σοβαρό αντίκτυπο στη διαθεσιμότητα του νερού για τις ανάγκες τόσο του ανθρώπου όσο και της άγριας φύσης. Η ανεπαρκής διαθεσιμότητα και η κακή ποιότητα του νερού οδηγεί σε μια σύγκρουση μεταξύ των ανθρώπινων απαιτήσεων στο νερό και των ευρύτερων οικολογικών αναγκών.

Επομένως, η προοπτική ανάπτυξης νέων τεχνολογιών για την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων και την παραγωγή πόσιμου νερού καθίσταται επιτακτική ανάγκη. Είναι προφανές ότι η ζήτηση της αγοράς για τέτοιες τεχνολογίες θα διπλασιαστεί στα επόμενα 5-10 έτη, αλλά την ίδια στιγμή οι παρούσες διαθέσιμες τεχνολογίες θα είναι ανεπαρκείς για να ικανοποιήσουν τόσο τις οικονομικές όσο και τις οικολογικές απαιτήσεις. Η κατάλυση μπορεί να διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών. Το ζήτημα αυτό θέτει ταυτοχρόνως και νέες προκλήσεις για την κατάλυση. Οι καταλύτες

θα πρέπει να είναι σε θέση να λειτουργούν αποτελεσματικά για μια συγκεκριμένη διεργασία, ενώ όλο το καταλυτικό σύστημα θα πρέπει να είναι διαμορφωμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να δρα άμεσα (επιτόπου) και να είναι εύκολο στη χρήση του.

Σήμερα, τα περιθώρια ανάπτυξης και προώθησης του κλάδου αυτού είναι πολύ μεγαλύτερα λόγω και της οικονομικής κρίσης. Περιβαλλοντικά θέματα με οικονομικό βάρος όπως η ενέργεια και το νερό μελετούνται πλέον σε πολιτικό επίπεδο, ενισχύοντας το ρόλο της κατάλυσης. Η παγκόσμια αγορά για καταλύτες ενεργειακής και περιβαλλοντικής χρήσης εκτιμήθηκε στα 16.3 δισεκατομμύρια δολάρια για το 2010, ενώ για το 2015 προβλέπεται να αυξηθεί στα 22.5 δισεκατομμύρια δολάρια με ένα ετήσιο ρυθμό αύξησης (compound annual growth, CAGR) 6,6% για την περίοδο 2010-2015. Οι πωλήσεις σε καταλύτες για σκοπούς ενέργειας θα βιώσουν τον υψηλότερο ετήσιο ρυθμό αύξησης κατά τη διάρκεια της προβλεπόμενης περιόδου της τάξης του 8,1%. Συγκεκριμένα από 4 δισεκατομμύρια δολάρια που ήταν το 2010 αναμένεται να αγγίξουν σχεδόν τα 6 δισεκατομμύρια δολάρια το 2015. Η συνολική αγορά για την περιβαλλοντική κατάλυση προβλέπεται να αυξηθεί από 12.3 δισεκατομμύρια δολάρια το 2010 σε 16.5 δισεκατομμύρια δολάρια το 2015, με ετήσιο ρυθμό αύξησης της τάξης του 6%. [61]. Οι τομείς της περιβαλλοντικής κατάλυσης που θα παρουσιάσουν υψηλότερο ρυθμό αύξησης των πωλήσεων στην αγορά είναι οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των αστικών αποβλήτων και στην αποκατάσταση των σταθερών πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Σχήμα 1.12).



Σχήμα 1.12: Πρόβλεψη της παγκόσμιας αγοράς για καταλύτες ενεργειακής και περιβαλλοντικής χρήσης για την περίοδο 2009-2015 [61].

1.2.2. Καταλυτικό Φαινόμενο

Με τον όρο «Ετερογενής Κατάλυση» αναφερόμαστε στον κλάδο της Χημείας/Χημικής Μηχανικής που μελετά την σύνθεση στερεών υλικών προς επίτευξη μιας χημικής αντίδρασης (τα αντιδρώντα ως αέρια/υγρά) με κύριο στόχο την σημαντική μείωση του ενεργειακού κόστους καθώς και την αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς τα επιθυμητά προϊόντα. Καταλύτης ονομάζεται η χημική ουσία η οποία επιταχύνει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, χωρίς η ίδια να καταναλώνεται στη διεργασία αυτή [62-64].

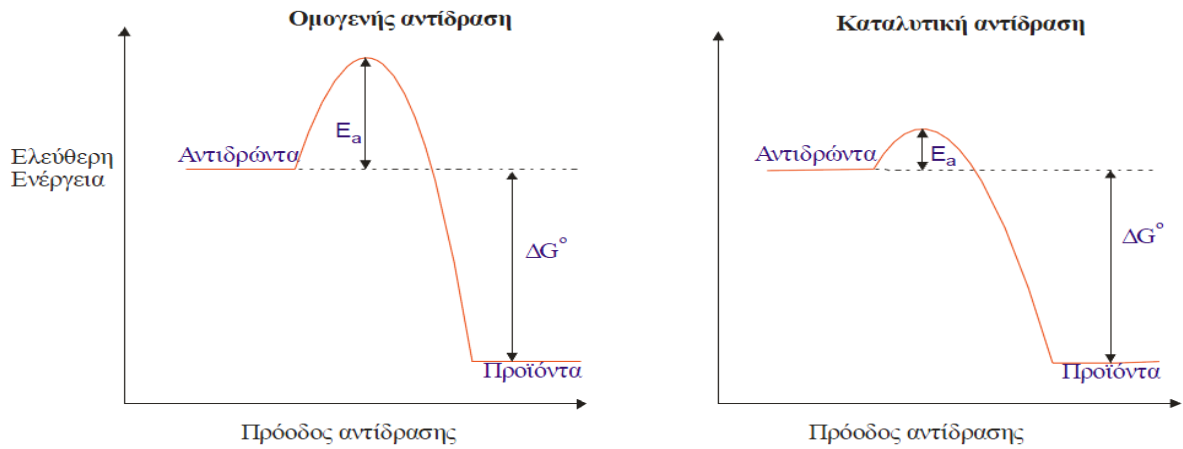
Σύμφωνα με τον πιο πάνω ορισμό εξυπακούεται ότι η σύσταση του καταλύτη δε μεταβάλλεται με τη συμμετοχή του στην καταλυτική διεργασία. Αυτό όμως δεν είναι πάντα απόλυτα σωστό. Ένας καταλύτης μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές τόσο στη δομή του όσο και στη σύστασή του σαν αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση. Τέτοιες μεταβολές στη δομή ενός καταλύτη είναι η αλλαγή της κρυσταλλικής φάσης, η δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων, η μεταβολή του λόγου των επιφανειακών ατόμων μετάλλου (μεταλλικός στηριζόμενος καταλύτης) προς τα συνολικά άτομα του μετάλλου, αλλαγή στο μέγεθος του κρυσταλλίτη του μετάλλου, κ.α. [62].

Τα γενικά χαρακτηριστικά των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων είναι:

- (α) η προσρόφηση ενός ή περισσότερων αντιδρώντων στην επιφάνεια ενός στερεού (διασπαστικά ή μη) σχηματίζοντας ενδιάμεσα προσροφημένα σύμπλοκα με μικρότερες ενδομοριακές ενέργειες δεσμού σε σχέση με την ομογενή κατάλυση. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση στις ενεργειακές απαιτήσεις της αντίδρασης, ενώ παράλληλα αυξάνεται η ταχύτητα μετασχηματισμού των αντιδρώντων σε ενδιάμεσα ενεργά είδη (μεταβατική κατάσταση), όπου είναι και το καθοριστικό βήμα στο ρυθμό μιας αντίδρασης,
- (β) τα προσροφημένα είδη αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας τα προϊόντα της αντίδρασης, τα οποία μπορεί να μην προσροφούνται καθόλου στην στερεή επιφάνεια (ταχεία εκρόφηση), είτε να προσροφούνται και να εκροφούνται (κατάσταση αντιστρεπτής χημικής προσρόφησης σε ισορροπία), αποκαθιστώντας έτσι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη στην αρχική τους μορφή,
- (γ) ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης προκύπτει όταν οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των ενδιάμεσων συμπλόκων και των ατόμων της καταλυτικής επιφάνειας παρουσιάζονται ούτε αρκετά χαλαροί, ούτε αρκετά ισχυροί [62].

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του καταλύτη είναι το γεγονός ότι δεν μεταβάλλει καμιά από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της αντίδρασης (ΔG° , ΔH° , ΔS°) και φυσικά ούτε την τιμή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης (K_{eq}). Ο καταλύτης απλά επιταχύνει το ρυθμό με τον οποίο η αντίδραση φτάνει σε χημική ισορροπία λόγω της

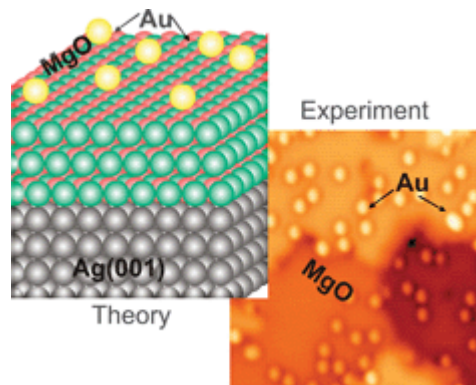
μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης (E^a) του αργού βήματος της αντίδρασης σε σχέση με την ομογενή αντίδραση (Σχήμα 1.13) [62]. Αυτό σημαίνει ότι σε αντιστρεπτές αντιδράσεις ένας καταλύτης επιταχύνει στον ίδιο βαθμό το ρυθμό μιας αμφίδρομης αντίδρασης τόσο προς τα δεξιά όσο και προς τα αριστερά.



Σχήμα 1.13: Συγκριτικό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης ($\Delta G^\circ < 0$) [62].

1.2.2.1. Μεταλλικοί Στηριζόμενοι Καταλύτες

Οι στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες (supported metal catalysts) αποτελούνται κυρίως από δύο μέρη: την καταλυτικά ενεργό ή δραστική φάση (μέταλλο) και το υπόστρωμα (support) (Σχήμα 1.14) [65]. Το υπόστρωμα είναι ένα πορώδες υλικό (συνήθως μεταλλοξείδιο) με ειδική επιφάνεια $> 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.



Σχήμα 1.14: Σχηματική απεικόνιση ενός στηριζόμενου καταλύτη Au/MgO [66].

Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για την αξιολόγηση ενός καταλύτη είναι τα εξής [62, 67]:

α) Καταλυτική ενεργότητα: εκφράζει το ρυθμό της συγκεκριμένης αντίδρασης, δηλαδή την ποσότητα του αντιδρώντος που καταναλώνεται ανά μονάδα χρόνου και όγκου, βάρους ή επιφάνειας του καταλύτη, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης.

β) Εκλεκτικότητα: ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού παραγωγής ενός επιθυμητού προϊόντος προς τον ολικό ρυθμό μετατροπής (κατανάλωσης) του αντιδρώντος. Σε μια καταλυτική αντίδραση υπάρχουν συχνά περισσότερα από ένα προϊόντα τα οποία σχηματίζονται από τα αντιδρώντα, όπου συνήθως ένα από αυτά τα προϊόντα είναι το περισσότερο επιθυμητό. Η εκλεκτικότητα ενός καταλύτη αποτελεί μέτρο του βαθμού κατά τον οποίο αυτός επιταχύνει την αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό ενός ή περισσότερων επιθυμητών προϊόντων. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται συνήθως από τις θερμοκρασία, πίεση, σύσταση των αντιδρώντων, βαθμό μετατροπής της αντίδρασης και από τη χημική σύσταση του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, η εκλεκτικότητα ως προς κάποιο προϊόν είναι απαραίτητο να αναφέρεται σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες [67].

Λαμβάνοντας υπόψη την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- με χρήση H_2/O_2 (εξ. 1.1, 1.2), η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το επιθυμητό προϊόν, το N_2 , δίνεται από την εξ. 1.1.

$$S (\%) = \frac{2R_{\text{N}_2}}{R_{\text{NO}_3^-}} \times 100\% \quad (\text{εξ. 1.1})$$

$$R_{\text{N}_2} = \frac{F_t \cdot y_{\text{N}_2}^{\text{out}}}{W_{\text{κατ}}} \left[\frac{\text{moles}}{\text{g.s}} \right] \quad (\text{εξ. 1.2})$$

όπου R_{N_2} είναι ο ρυθμός παραγωγής αζώτου ο οποίος υπολογίζεται από την Εξ. 1.2.

γ) Σταθερότητα: ορίζεται ως η μεταβολή της ενεργότητας και εκλεκτικότητας του καταλύτη με το χρόνο αντίδρασης σε συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση τροφοδοσίας και υγρής φάσης).

δ) Μηχανική αντοχή: ορίζεται ως η αντίσταση του καταλύτη σε φαινόμενα τριβής κατά την επαφή του με το προϊόν της αντίδρασης (αέριο/υγρό) σε υψηλές ταχύτητες ή πιέσεις. Τα χαρακτηριστικά αντίστασης του καταλύτη στη μεταφορά μάζας και θερμότητας εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα, την πυκνότητα και το πορώδες των καταλυτικών κόκκων.

ε) Χαρακτηριστικά αντίστασης στη μεταφορά μάζας και θερμότητας: καθορίζουν τη σπουδαιότητα των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας στην καταλυτική συμπεριφορά, τα οποία εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα και την πυκνότητα των στερεών καταλυτικών κόκκων (πορώδες, χημική σύσταση).

– Δραστική ή Ενεργός Φάση

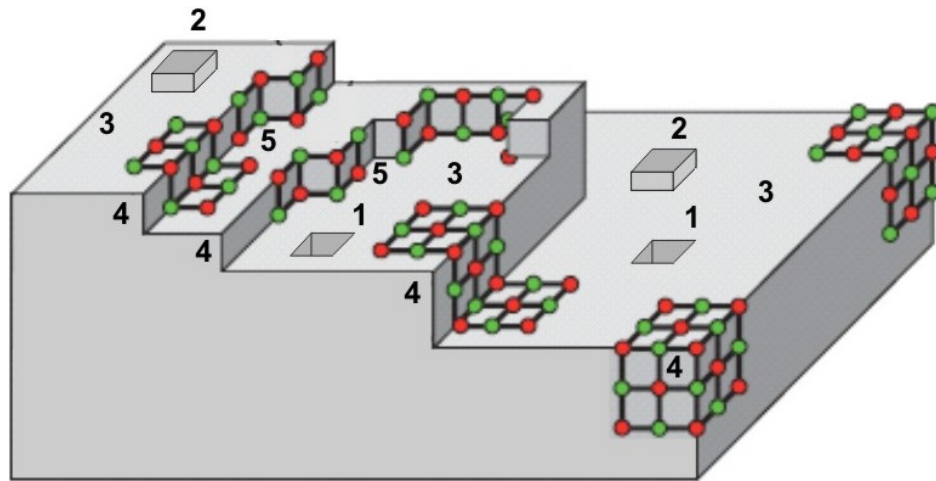
Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων και ενώσεων τα οποία εμφανίζουν καταλυτική δράση όταν αλληλεπιδράσουν με τα αντιδρώντα μιας χημικής αντίδρασης

κάτω από κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Για παράδειγμα τα μέταλλα, όπως τα Pt, Rh, Pd, Ni κ.α., τα οξειδία μετάλλων, όπως τα CuO, Cr₂O₃, V₂O₅, MoO κ.ά., τα σουλφίδια μετάλλων, όπως τα MoS₂, WS₂, Co₈S₉ κ.ά. Τέτοια στερεά ονομάζονται στην ετερογενή κατάλυση δραστικές φάσεις (active phases) [68].

Επειδή οι δραστικές φάσεις στις οποίες γίνεται αναφορά αποτελούν στερεά υλικά, η επαφή με τα αντιδρώντα μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω της επιφάνειάς τους. Αυτό σημαίνει ότι οι δραστικές φάσεις θα πρέπει να έχουν μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ($m^2 \cdot g^{-1}$), (δραστική επιφάνεια-active surface), το αποδεκτό μέγεθος της οποίας εξαρτάται από το είδος της στερεής επιφάνειας και την δραστικότητα του επιφανειακού καταλυτικού κέντρου [1]. Ένας τρόπος για την επίτευξη μεγάλης δραστικής επιφάνειας είναι η παρασκευή της δραστικής φάσης σε πορώδη μορφή. Επειδή όμως αυτό δεν είναι εφικτό στην περίπτωση χρήσης μετάλλων, παρασκευάζονται πολύ μικρά σωματίδια (κρυσταλλίτες) της μεταλλικής δραστικής φάσης ανά g έτσι ώστε να αυξάνεται η δραστική επιφάνεια. Το ιδανικό όριο θα ήταν το κάθε σωματίδιο να είχε ατομικές ή μοριακές διαστάσεις [68].

Όταν η διάμετρος των σωματιδίων της δραστικής φάσης είναι μικρότερη από 10 nm, αυτά συσσωματώνονται πολύ εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικής επιφάνειας του καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό καλείται συσσωμάτωση (sintering) και επιταχύνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το μισό περίπου της θερμοκρασίας τήξης της δραστικής φάσης (θερμοκρασία Tammann) [62, 65, 68]. Σε σταθερή θερμοκρασία, η συσσωμάτωση διευκολύνεται όταν τα σωματίδια της δραστικής φάσης δεν είναι ισομεγέθη, καθώς τα μικρότερα τείνουν να προσκολλούνται στα μεγαλύτερα.

Πρέπει να επισημανθεί ότι η επιφάνεια των στερεών σωματιδίων της δραστικής καταλυτικής φάσης δεν είναι απόλυτα επίπεδη αλλά παρουσιάζει αρκετές ατέλειες (defects), αφού αποτελούνται από έναν ή περισσότερους μικροκρυσταλλίτες η επιφάνεια των οποίων επίσης παρουσιάζει ατέλειες. Ως αποτέλεσμα η επιφάνεια της δραστικής καταλυτικής φάσης εμφανίζει ακανόνιστη διεπιφάνεια μεταξύ των μικροκρυσταλλιτών (grain boundary), ενώ σε ένα κρυσταλλίτη μπορεί να εμφανίζει κενά (vacancies), επιπλέον άτομα (adatoms), πολλαπλά επίπεδα (terraces) που διαφέρουν κατά ένα ατομικό βήμα (step) και δεν αναπτύσσονται ομοιόμορφα αλλά δημιουργούν εσοχές (kinks) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.15 [62, 64, 68, 69].

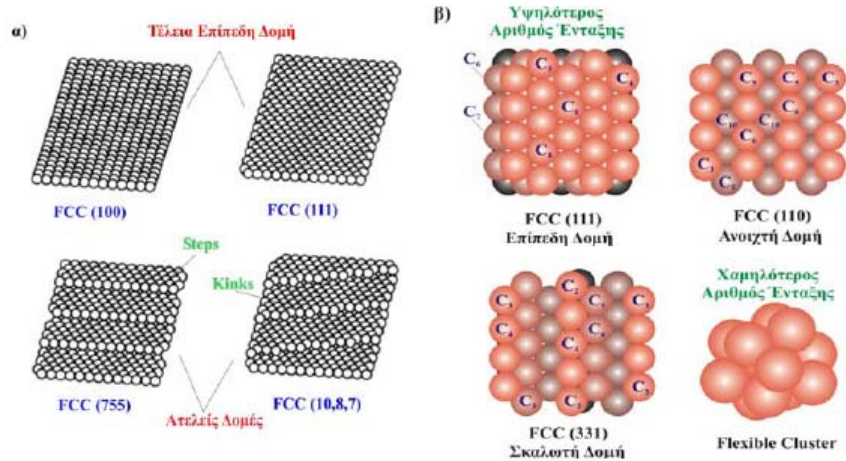


Σχήμα 1.15: Γραφική αναπαράσταση επιφάνειας σωματιδίου δραστικής καταλυτικής φάσης (1: κενά, 2: επιπλέον άτομα, 3: πολλαπλά επίπεδα, 4: αναβαθμίδες, 5: εσοχές) [68].

Η καταλυτική δράση μιας στερεής φάσης δεν εκδηλώνεται σε όλη την επιφάνειά της. Υπάρχουν ορισμένα σημεία της επιφάνειάς της τα οποία είναι υπεύθυνα για την καταλυτική της συμπεριφορά. Τα σημεία αυτά ονομάζονται *ενεργά κέντρα* ή *ενεργές θέσεις* (active centers ή active sites). Ο αριθμός των ενεργών θέσεων που εμφανίζει ένας καταλύτης ανά μονάδα μάζας (g) είναι ανάλογος του εμβαδού της επιφάνειας του ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης όλες οι στερεές επιφάνειες παρουσιάζουν ετερογένεια αφού οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες παίρνουν τιμές που εξαρτώνται από την θέση τους στην επιφάνεια. Ακόμα και σε ένα καθαρό μέταλλο τα επιφανειακά άτομα σε συγκεκριμένες θέσεις, όπως κρυσταλλικές ατέλειες ή κρυσταλλογραφικές έδρες, έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Η ετερογένεια μιας καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να χαρακτηριστεί σε κάποιο βαθμό με διάφορες μεθόδους, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι τεχνικές θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης [69]. Ο Taylor [70] εισήγαγε για πρώτη φορά την ιδέα ότι μια αντίδραση μπορεί να λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια ενός καταλύτη. Οι θέσεις αυτές ορίζονται ως ενεργά κέντρα. Τα κέντρα ενός καταλύτη που είναι ενεργά για μια αντίδραση μπορεί να μην είναι ενεργά για μια άλλη. Η ακριβής σύσταση και χημική δομή των ενεργών κέντρων μιας καταλυτικής επιφάνειας σε συνθήκες αντίδρασης είναι συνήθως πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί. Σε κάποιες περιπτώσεις το ενεργό κέντρο μπορεί να είναι μια ομάδα γειτονικών ατόμων (clusters) στην επιφάνεια του καταλύτη ή ένα άτομο της επιφάνειας με διαφορετικό αριθμό ένταξης. Ο καταλύτης υπόκειται συχνά σε αναδιάταξη της επιφάνειας του (surface reconstruction) κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την αλλαγή του συνολικού αριθμού και της φύσης των ενεργών του κέντρων. Στο Σχήμα 1.16 φαίνονται μερικά είδη ενεργών κέντρων σε επιφάνεια στερεού (π.χ. μεταλλοξειδίου, Σχήμα 1.16α) και σε επιφάνεια κρυσταλλίτη μεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη (Σχήμα

1.16β). Όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 1.16 η μεταβολή τόσο της μορφολογίας όσο και της γεωμετρικής δομής μιας καταλυτικής επιφάνειας (surface reconstruction) είναι δυνατό να επηρεάσει τη φύση των ενεργών κέντρων ενός καταλύτη είτε λόγω μεταβολής του αριθμού ένταξης των επιφανειακών του ατόμων, είτε λόγω δημιουργίας νέων θέσεων προσρόφησης ή επιφανειακής αντίδρασης. Στο Σχήμα 1.16β, ο συμβολισμός C_i (όπου, $i = 1, 2, \dots$) υποδηλώνει τον αριθμό ένταξης των ατόμων του μεταλλικού κρυσταλλίτη.



Σχήμα 1.16: Ενεργά κέντρα σε επιφάνεια στερεού (π.χ. μεταλλοξειδίου) (α) και στηριζόμενου κρυσταλλίτη μετάλλου (β) [70].

– Υποστρώματα

Για την παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης των μικρών σωματιδίων μιας ενεργής φάσης, συνήθως γίνεται μια προσπάθεια να διασπαρθούν και να ακινητοποιηθούν στην επιφάνεια ενός άλλου υλικού, το οποίο καλείται καταλυτικός φορέας ή υπόστρωμα (catalytic carrier ή support). Με τον τρόπο αυτό δυσχεραίνεται η επαφή μεταξύ των σωματιδίων της δραστηρικής φάσης, άρα και η συσσωμάτωσή τους [68].

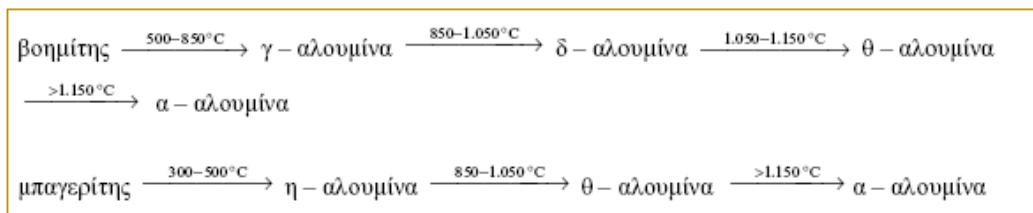
Οι καταλυτικοί φορείς είναι πορώδη στερεά, συνήθως οξειδία ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , La_2O_3 , ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι, κ.α.) τα οποία παρουσιάζουν:

- Πολύ μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας (ειδική επιφάνεια – specific surface area, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Αυτή μπορεί να κυμαίνεται, για κάθε υλικό, μέσα σε αρκετά μεγάλα όρια, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής του.
- Συγκεκριμένο όγκο πόρων ανά μονάδα μάζας (ειδικός όγκος πόρων - specific pore volume, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), ο οποίος σχετίζεται με συγκεκριμένο μέγεθος ή κατανομή μεγέθους πόρων. Τα μεγέθη αυτά επηρεάζονται επίσης από τη μέθοδο παρασκευής του στερεού.
- Υψηλή χημική σταθερότητα, ώστε να μην αλλοιώνονται όταν βρεθούν στο περιβάλλον της αντίδρασης.
- Υψηλή μηχανική αντοχή, ώστε να μη θρυμματίζονται: α) σε υψηλές πιέσεις αντίδρασης, β) κάτω από το βάρος της ίδιας της καταλυτικής κλίνης, όταν βρεθούν στο

κάτω μέρος της, γ) εξαιτίας των τριβών που ασκεί το αντιδρών ρεύμα κατά τη διέλευσή του μέσα από την καταλυτική κλίνη, δ) εξαιτίας των τριβών μεταξύ των τεμαχιδίων του καταλύτη σε ρευστοποιημένες καταλυτικές κλίνες.

- Υψηλή υδροθερμική αντοχή, ώστε να μην αλλοιώνονται όταν βρεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και συγκέντρωσης H₂O στο προϊόν της αντίδρασης ή της τροφοδοσίας .
- Ικανότητα εναπόθεσης της δραστικής φάσης, έτσι ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της (π.χ. επιφανειακή τάση).

Η αλουμίνα είναι ο πιο κοινός εμπορικός καταλυτικός φορέας. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι αλουμίνας, οι οποίοι διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική δομή, την ειδική επιφάνεια, την κατανομή μεγέθους πόρων και την επιφανειακή οξύτητα. Οι ιδιότητες της αλουμίνας εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής της, την καθαρότητά της και τη θερμική της κατεργασία [68]. Στο Σχήμα 1.17 φαίνονται οι αλλαγές που υφίστανται το μονοένυδρο οξείδιο του αργιλίου (βοημίτης), και το αντίστοιχο τριένυδρο οξείδιο (μπαγερίτης), μετά από θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 1.17: Δομικές μεταβολές της αλουμίνας με την θερμοκρασία [68].

– Αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος

Οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: τις άμεσες και τις έμμεσες αλληλεπιδράσεις [71]. Στην κατηγορία των έμμεσων αλληλεπιδράσεων τοποθετούνται οι αλληλεπιδράσεις στις οποίες ανήκουν φαινόμενα όπως: η προσρόφηση στο φορέα παρεμποδιστών και δηλητηριών του μετάλλου, η επίδραση του φορέα στη μορφολογία και την κρυσταλλική δομή του μετάλλου, η δράση του φορέα ως εφεδρική αποθήκη προσρόφησης αντιδρώντων, η συμμετοχή του φορέα σε ορισμένα βήματα της αντίδρασης, και το φαινόμενο διάχυσης (spillover) προσροφημένων ειδών από το μέταλλο στο φορέα, το οποίο θα εξεταστεί στο αμέσως επόμενο υποκεφάλαιο. Στην κατηγορία των άμεσων αλληλεπιδράσεων τοποθετούνται οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα που δεν μπορούν να αποδοθούν στις έμμεσες και αντιστοιχούν σε γεωμετρικές καθώς και σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα φαινόμενα των “Ισχυρών Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου-Φορέα” (Strong Metal-Support Interactions, SMSI) και των “Επαγόμενων από

Ενίσχυση Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου-Φορέα” (Dopant-Induced Metal-Support Interactions, DIMSI) [72].

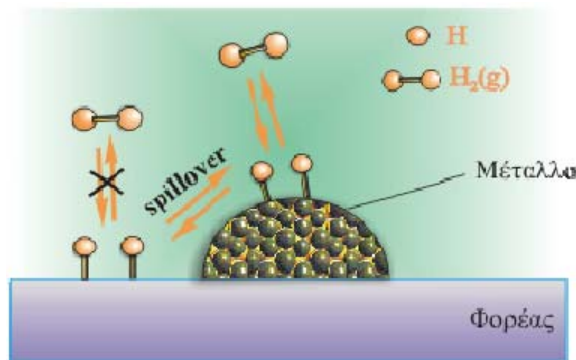
Ο όρος SMSI εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 με στόχο την περιγραφή των δραστικών αλλαγών στις χημειοροφητικές ιδιότητες των ευγενών μετάλλων που παρατηρήθηκαν όταν τα τελευταία εναποτέθηκαν σε φορέα TiO_2 . Από τότε, η ιδέα ότι η δραστική καταλυτική φάση επικάθεται απλά πάνω στο φορέα χωρίς να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους οι δύο φάσεις εγκαταλείφθηκε οριστικά. Σε αρκετές περιπτώσεις, κατά την επαφή μετάλλου-υποστρώματος παρατηρείται μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στο φορέα μέσω των d τροχιακών των πρώτων ή αντίθετα γεγονός που βελτιώνει ως επί το πλείστον την καταλυτική συμπεριφορά των στερεών σε αριθμό αντιδράσεων [73]. Για τη μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου σε συστήματα μετάλλου-υποστρώματος (ημιαγωγός) γίνεται εκτενής αναφορά στην επόμενη ενότητα.

Κατά καιρούς έχουν δημοσιευτεί πολλές εργασίες γύρω από το φαινόμενο SMSI και η εικόνα που αρχικά διατυπώθηκε για την εξήγηση του στηρίζεται σε γεωμετρικές κυρίως αλληλεπιδράσεις [74]. Συγκεκριμένα, η μείωση της καταλυτικής και χημειοροφητικής ικανότητας αποδόθηκε σε μείωση της δραστικής επιφάνειας μεταλλικών κρυσταλλιτών από αναγόμενα είδη του οξειδικού υποστρώματος. Το φαινόμενο SMSI εμφανίζεται όταν ο φορέας είναι ένα μεταλλοξείδιο το οποίο μπορεί να αναχθεί εύκολα. Το μέταλλο (π.χ. Pt, Rh, Pd) του στηριζόμενου καταλύτη καταλύει την αντίδραση αναγωγής του οξειδίου μετά από τον σχηματισμό ατομικού υδρογόνου στο μέταλλο, το οποίο στη συνέχεια διαχέεται στο υπόστρωμα. Ο σχηματισμός αναγόμενων ειδών του οξειδικού φορέα (π.χ. LaO_x) ακολουθείται από τη διάχυσή τους κατά την αναγωγή σε υψηλή θερμοκρασία προς τη μεταλλική φάση. Η οξειδωση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό και πάλι της κανονικής μορφής του οξειδίου (π.χ. La_2O_3) και την απελευθέρωση της μεταλλικής επιφάνειας από είδη του τύπου LaO_x . Επομένως, το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό στις πλείστες των περιπτώσεων.

Η διάχυση των ανηγμένων ειδών του φορέα προς τη μεταλλική φάση μπορεί να συνοδεύεται ταυτόχρονα από αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου και La^{n+} . Τέτοιες αλληλεπιδράσεις μπορούν να τροποποιήσουν τις χημικές ιδιότητες του μετάλλου, επομένως και τις χημειοροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες του. Από όσα έχουν αναφερθεί πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι το φαινόμενο SMSI είναι αποτέλεσμα τόσο γεωμετρικών όσο και ηλεκτρονιακών παραγόντων. Η ακριβής μορφή των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων όμως δεν έχει ακόμη διαλευκανθεί [73].

– Φαινόμενο spillover προσροφημένων ειδών σε στερεή επιφάνεια

Στην κινητική ανάλυση κατά Langmuir και Hinshelwood γίνεται η υπόθεση ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων που υπάρχουν αρχικά σε μια καταλυτική επιφάνεια είναι σταθερός και ότι τα προσροφημένα αντιδρώντα είδη αλληλεπιδρούν μόνο σε αυτά τα απομονωμένα κέντρα [62, 75]. Ουσιαστικά, δεν υπάρχει διάχυση των προσροφημένων ειδών μεταξύ των κέντρων. Πρόσφατα όμως έχει γίνει κατανοητή η διάχυση χημειοροφημένων ειδών σε μια καταλυτική επιφάνεια [75]. Περισσότερο ενδιαφέρουσα είναι η διάχυση προσροφημένων ειδών από μια στερεή φάση σε μια άλλη, όταν τα είδη δεν χημειοροφούνται άμεσα (Σχήμα 1.18). Αυτό το φαινόμενο καλείται spillover.



Σχήμα 1.18: Σχηματική απεικόνιση φαινομένου spillover H_2 [75].

Η έκταση του φαινομένου αυτού είναι διαφορετική για διαφορετικούς στερεούς καταλύτες και για διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης. Γενικά, για να παρατηρηθεί το φαινόμενο spill over πρέπει να τηρούνται τουλάχιστον δύο προϋποθέσεις: (α) η ύπαρξη μιας πηγής spilling species, και (β) η ύπαρξη ενός δέκτη. Οι λόγοι που μπορούν να επηρεάσουν το φαινόμενο spillover είναι αρκετοί και μπορούν να διαφέρουν από σύστημα σε σύστημα. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο αυτό είναι η θερμοκρασία ρόφησης, η ποσότητα και η διασπορά της πηγής παραγωγής ατομικού υδρογόνου, το είδος της επαφής μετάλλου-υποστρώματος, οι ειδικές επιφάνειες μετάλλου και υποστρώματος, η μερική πίεση του είδους στην αέρια φάση, το είδος του μετάλλου, το είδος του υποστρώματος, η παρουσία δηλητηρίων του καταλύτη (π.χ., ιόντα χλωρίου και θείου, CO, O₂), και το είδος του αερίου που προσροφήθηκε [75].

Τα κύρια παρατηρούμενα πειραματικά φαινόμενα η ύπαρξη των οποίων σχετίζεται άμεσα με το φαινόμενο spillover είναι τρία:

(α) *Αυξημένη χημική προσρόφηση.* Οι αναφορές που υπάρχουν για αυξημένη χημική προσρόφηση, κυρίως πάνω σε μόνο- ή διμεταλλικούς καταλύτες της I, VI & VIII ομάδας μετάλλων στηριζόμενους σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και SiO_2 [75, 76], αφορούν συνήθως συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας μεγαλύτερης των 200°C, ενώ σε αρκετές

περιπτώσεις αναφέρεται η εμφάνιση του φαινομένου και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η έκταση της αυξημένης ρόφησης του είδους εξαρτάται από το είδος της επαφής μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος, αλλά το ποσό του προσροφημένου είδους δεν εξαρτάται από το μέταλλο, το οποίο αυξάνει το ρυθμό της προσρόφησης αλλά βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας με την αέρια φάση.

(β) *Αντίστροφη διάχυση*. Μελέτες έδειξαν ότι ο ρυθμός του αντίστροφου φαινομένου spill over (διάχυση ειδών από το υπόστρωμα στο μέταλλο) αυξάνεται με αύξηση της διασποράς και της φόρτισης του μετάλλου [75]. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στην διεργασία διάχυσης είναι και η δυνατότητα σχηματισμού νέων ειδών στην επιφάνεια του στερεού. Ο σχηματισμός τέτοιων ειδών μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει το ρυθμό εναλλαγής από την επιφάνεια του στερεού στην αέρια φάση.

(γ) *Αλλαγές στη δομή του στερεού*. Αρκετές είναι οι αναφορές που παρουσιάζουν περιπτώσεις όπου τα μέταλλα μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται για να ενεργοποιήσουν την αναγωγή ενός οξειδίου σχηματίζουν κράματα με το οξειδωμένο μέταλλο [75, 76]. Για παράδειγμα, τα μέταλλα Pt και Pd μπορούν να σχηματίσουν κράματα με το Cu στο CuO. Ακόμα το Ni μπορεί να σχηματίσει κράματα του τύπου Ni-Si και Ni-Cr σε SiO₂ και Cr₂O₃, αντίστοιχα. Ο μηχανισμός που προτάθηκε για το σχηματισμό αυτών των κραμάτων είναι ο εξής:



Το ατομικό προσροφημένο υδρογόνο που δημιουργείται πάνω στο μέταλλο M₁ (π.χ. Ni) ανάγει μερικώς το μέταλλο M₂ (π.χ. Cr → Cr₂O₃), το οποίο στη συνέχεια σχηματίζει κράμα με το M₁ [75, 76].

1.2.2.2. Χημική προσρόφηση

Σε όλες τις καταλυτικές διεργασίες, ένα τουλάχιστο από τα αντιδρώντα (στην υγρή ή αέρια φάση) πρέπει να προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη [62, 77]. Η ποσότητα ενός αερίου που προσροφάται στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται τόσο από τη φύση, την μέθοδο σύνθεσης και την κατεργασία του προσροφητή, όσο και από την πίεση και τη θερμοκρασία του αερίου προσρόφησης [62, 77].

Χημική προσρόφηση καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια ενός αερίου έρχονται σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια λόγω παρουσίας ακόρεστων δεσμών (διαθεσιμότητα δεσμικών και κενών τροχιακών) με αποτέλεσμα τη δημιουργία χημικού δεσμού [64, 68, 78, 79]. Η προσρόφηση διαχωρίζεται σε φυσική ή χημική προσρόφηση

ανάλογα με το είδος των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας [79]. Έτσι, η φυσική προσρόφηση αποδίδεται σε δυνάμεις Van der Waals, διπόλου-διπόλου, κ.α., ενώ αντίθετα στη χημική προσρόφηση τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με χημικό δεσμό. Αναπτύσσονται δηλαδή μεταξύ τους ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δεσμικών, αντιδεσμικών ή κενών τροχιακών. Η χημική προσρόφηση διακρίνεται σε μοριακή (associative adsorption), όπου το μόριο προσροφάται αυτούσιο στην επιφάνεια (π.χ., $\text{CO(g)} + \text{s} \leftrightarrow \text{CO-s}$) ή διασπαστική (dissociative adsorption) όπου το μόριο διασπάται σε δύο ή περισσότερα προσροφημένα είδη (π.χ. $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{s} \leftrightarrow 2\text{H-s}$).

– Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Υδρογόνου

Όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω, το μόριο του H_2 προσροφάται ως επί το πλείστον διασπαστικά σε στερεή επιφάνεια ενώ ανάλογα με το είδος του μετάλλου η προσρόφηση αυτή μπορεί να είναι ενεργοποιημένη ή μη. Υπάρχουν πολλές αναφορές στη βιβλιογραφία ως προς τη διασπαστική χημική προσρόφηση του H_2 σε πλήθος μετάλλων, όπως: Ni [80, 81] Cu [82, 83] Pt [84], Pd [85-87], Ru [88], Mg, Ti, La [89] και άλλα. Στην περίπτωση των μετάλλων Ti, Ni, La και Pd το ενεργειακό φράγμα για τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου είναι αμελητέο σε αντίθεση με το Mg. Για τη διασπαστική προσρόφηση του H_2 στην επιφάνεια μετάλλου σημαντικό ρόλο παίζουν τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας του μετάλλου s και d. Καθώς το H_2 προσεγγίζει την επιφάνεια του μετάλλου τα μοριακά τροχιακά του (1σ και $1\sigma^*$) αλληλεπικαλύπτονται με τα ηλεκτρόνια s της επιφάνειας. Έτσι, στην περίπτωση όπου τα ηλεκτρόνια σθένους του επιφανειακού ατόμου είναι πλήρως κατειλημμένα, το σ ηλεκτρόνιο του H_2 απωθείται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργειακού φράγματος. Καθώς το H_2 πλησιάζει περισσότερο την επιφάνεια παρατηρείται μετακίνηση φορτίου από το 1σ τροχιακό του H_2 στο d τροχιακό του μετάλλου με ταυτόχρονη μετακίνηση φορτίου από το d τροχιακό του μετάλλου στο αντιδεσμικό τροχιακό ($1\sigma^*$) του H_2 (back-donation). Με αυτό τον τρόπο ενισχύεται η διασπαστική προσρόφηση του H_2 στην επιφάνεια του μετάλλου. Η διάταξη των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων Mg, Ti, Ni, Pd και La είναι $2p^63s^2$, $4s^23d^2$, $4s^23d^8$, $5s^04d^{10}$ και $6s^25d^2$, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του Mg τα s και p τροχιακά είναι πλήρως κατειλημμένα και χωρίς d τροχιακά, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υψηλό ενεργειακό φράγμα. Στις περιπτώσεις των Ti και La το s τροχιακό είναι πλήρως κατειλημμένο και το d μερικώς με αποτέλεσμα το ενεργειακό φράγμα να είναι αμελητέο. Το s τροχιακό του Ni είναι πλήρως κατειλημμένο και το d σχεδόν πλήρες έτσι εμφανίζεται πολύ μικρό ενεργειακό φράγμα. Το ίδιο ενεργειακό φράγμα εμφανίζεται και στο Pd το οποίο έχει πλήρως κατειλημμένο d τροχιακό και άδειο s [89].

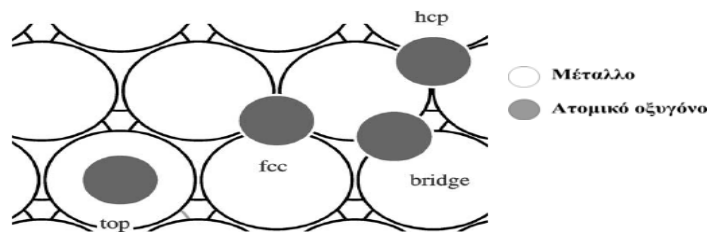
Αρκετές μελέτες αναφέρονται σε μια αυξημένη χημική προσρόφηση H_2 σε στηριζόμενους καταλύτες Pd. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την εμφάνιση του φαινομένου spill over (Σχήμα 1.19). Το μέγεθος της προσρόφησης είναι άμεσα συνδεδεμένο με το είδος της επαφής μετάλλου-υποστρώματος [90].



Σχήμα 1.19. Μηχανισμός διασπαστικής χημικής προσρόφησης υδρογόνου ($H_2(g)$) στη καταλυτική επιφάνεια και διάχυση του ατομικού H στο υπόστρωμα [90].

– Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Οξυγόνου

Το O_2 όπως και το H_2 προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια των περισσοτέρων μετάλλων (Au, Ag, Cu, Ba, Ni, Pt, Pd) [64, 91-93]. Σε αντίθεση όμως με το H_2 , το O_2 διασπάται πιο εύκολα σε μέταλλα που δεν έχουν ημιπλήρη d τροχιακά ή δεν έχουν καθόλου d τροχιακά. Το O_2 αρχικά φυσιοροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη και ακολούθως διασπάται και χημειροφάται [92]. Μετά τη φυσιορόφηση του μοριακού O_2 παρατηρείται σημαντική μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από την επιφάνεια στα π^*_{2p} τροχιακά του O_2 με αποτέλεσμα ο δεσμός O-O να μεγεθύνεται κατά 20% και να εξασθενεί με συνέπεια τη διάσπασή του [94]. Συνήθως η διάσπαση του μοριακού O_2 συμβαίνει είτε επιφανειακά (ή εκ των άνω, on top) είτε γεφυρωτά. Στη συνέχεια το ατομικό οξυγόνο μπορεί να διαχυθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος [94]. Στο Σχήμα 1.20 παρουσιάζονται οι τέσσερις τρόποι χημειορόφησης του ατομικού οξυγόνου σε επιφάνεια μετάλλου.

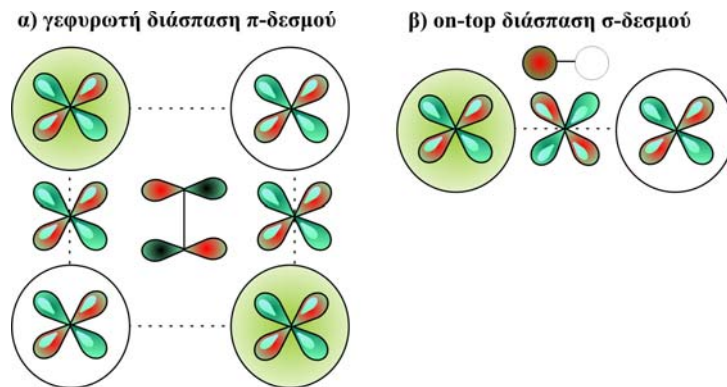


Σχήμα 1.20. Αναπαράσταση του τρόπου και θέσης προσρόφησης ατομικού οξυγόνου σε επιφάνεια μετάλλου [94].

Ο μηχανισμός της γεφυρωτής και της on-top διασπαστικής χημειορόφησης εκ των άνω του O_2 δίνεται στο Σχήμα 1.21α και β αντίστοιχα όπου παρουσιάζονται τα επιφανειακά τροχιακά του μετάλλου που συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού με τα άτομα του οξυγόνου. Στην πρώτη περίπτωση της γεφυρωτής διάσπασης του O_2 (Σχ. 2.21α), τα 3d τροχιακά του μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δεσμών με

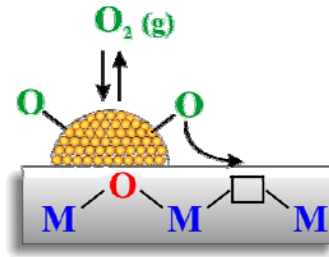
τα άτομα O. Τα 4s τροχιακά των γεφυρωμένων ατόμων μετάλλου δεν συνεισφέρουν αφού είναι αντισυμμετρικά με το $2\pi^*$ τροχιακό του O_2 . Αυτό όμως δεν συμβαίνει στην περίπτωση της διάσπασης του πολύ ισχυρού δεσμού του N_2 [36, 67] όπου η συνεισφορά των 4s τροχιακών των γεφυρωμένων ατόμων μετάλλου είναι πολύ μεγάλη.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.21β, τα άτομα μετάλλου τα οποία θα μπορούσαν να συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού με τα άτομα O είναι τρία, τα δύο γειτονικά καθώς και αυτό που βρίσκεται σε θέση on-top. Εξαρχής μπορεί να αποκλειστεί το 4s τροχιακό του on-top ατόμου μετάλλου για λόγους συμμετρίας. Επομένως, η συνεισφορά από αυτό το άτομο μετάλλου είναι μόνο μέσω του 3d τροχιακού του. Από την άλλη, τα γειτονικά άτομα μπορούν να συνεισφέρουν τόσο μέσω των 3d όσο και μέσω των 4s τροχιακών τους. Η διάχυση όμως των 3d τροχιακών είναι πολύ μικρότερη από αυτή των 4s τροχιακών, έτσι γίνεται αντιληπτό ότι η συνεισφορά των τελευταίων θα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των πρώτων. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την περίπτωση της διασπαστικής χημειορρόφησης του H_2 όπου η απόσταση H-H είναι σημαντικά μικρότερη κι έτσι η επικάλυψη των τροχιακών του H_2 με τα 4s τροχιακά των γειτονικών ατόμων μετάλλων να είναι πολύ μικρή [67].



Σχήμα 1.21: Σχηματική αναπαράσταση των τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά τη διασπαστική χημειορρόφηση O_2 . α) Διάσπαση π -δεσμού σε δύο άτομα μετάλλου σε γεφυρωτή θέση, β) διάσπαση σ -δεσμού σε on-top άτομο μετάλλου [67].

Η προσρόφηση οξυγόνου στη δραστική φάση καταλυτών που έχουν ως υπόστρωμα μεταλλοξείδια που διαθέτουν κενές θέσεις οξυγόνου μπορεί να οδηγήσει στην πλήρωση της κενής θέσης με ατομικό O όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.22. Το οξυγόνο στην αέρια φάση βρίσκεται σε ισορροπία με το αντίστοιχο οξυγόνο που βρίσκεται προσροφημένο στον κρυσταλλίτη της ενεργού φάσης. Στη συνέχεια όμως το οξυγόνο μπορεί να διαχέεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και να καταλαμβάνει τις κενές θέσεις που υπάρχουν στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου [64].



Σχήμα 1.22: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του O_2 στην επιφάνεια [64].

1.2.2.3. Απενεργοποίηση Καταλυτών

Το φαινόμενο της μείωσης της δραστηριότητας ενός καταλύτη με τον χρόνο αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική απενεργοποίηση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις διάφορες μεταβολές που υφίσταται η καταλυτική επιφάνεια στη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας. Οι κύριες αιτίες απενεργοποίησης των καταλυτών κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής διεργασίας είναι: (α) ο σχηματισμός άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, (β) η παρουσία στοιχείων στην τροφοδοσία τα οποία δρουν ως δηλητήρια του καταλύτη (όπως για παράδειγμα Cl_2 , H_2S , SO_2), (γ) η συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μετάλλου (sintering), (δ) η κατάρρευση της δομής του υποστρώματος (support degradation), και (ε) η απώλεια μετάλλου λόγω σχηματισμού πτητικών ενώσεων με άλλα στοιχεία (π.χ., PtO_2 , $NiCl_2$) [62, 77]. Στην συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι κυριότερες αιτίες απενεργοποίησης καταλυτών που ενδέχεται να παρατηρηθούν στην παρούσα Δ.Δ.

– Δηλητηρίαση της καταλυτικής επιφάνειας

Ορισμένες από τις προσμίξεις που υπάρχουν στο μίγμα της τροφοδοσίας, στο υδατικό διάλυμα ή και ορισμένα παραπροϊόντα είναι δυνατόν να χημειοροφηθούν στα ενεργά κέντρα του καταλύτη (κάποιες φορές μη αντιστρεπτά) με συνέπεια την μείωση της καταλυτικής του ενεργότητας [62]. Στις περισσότερες περιπτώσεις ανάμεσα στα μόρια του δηλητηρίου και του καταλύτη αναπτύσσεται ένας πολύ ισχυρός χημικός δεσμός. Έχει παρατηρηθεί ότι όσο πιο δραστικός είναι ένας καταλύτης τόσο πιο ευαίσθητος είναι στα δηλητήρια. Σημαντική παράμετρος αποτελεί η εκλεκτικότητα του καταλύτη. Μια χημική ένωση μπορεί να είναι δηλητήριο για κάποιο καταλύτη και ανενεργός ουσία για κάποιον άλλο. Επιπλέον, μια ουσία μπορεί να είναι δηλητήριο για έναν καταλύτη αναφορικά με μια συγκεκριμένη αντίδραση αλλά να μην απενεργοποιεί τον καταλύτη σε αντίθεση με μια άλλη αντίδραση [62].

– **Απώλεια μετάλλου λόγω πτητικότητας των ενώσεων που εμπεριέχει**

Κάτω από τις συνθήκες που διεξάγεται μια καταλυτική διεργασία είναι δυνατό το ενεργό στοιχείο (π.χ. μέταλλο) να απομακρυνθεί υπό μορφή κάποιας πτητικής χημικής ένωσης, όπως είναι για παράδειγμα το PtO_2 και $NiCl_2$. Πολλές φορές μάλιστα μπορεί να εναποτεθεί σε ένα άλλο σημείο της επιφάνειας του καταλύτη προκαλώντας την απενεργοποίησή του [62].

– **Συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μετάλλου (sintering)**

Η συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών μιας στερεής μεταλλικής φάσης είναι αναντίστροφη φυσική διεργασία η οποία συμβαίνει κατά τη διάρκεια διεξαγωγής μιας καταλυτικής αντίδρασης σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία ($T > 400^\circ C$), η οποία οδηγεί σε ελάττωση της ενεργούς καταλυτικής επιφάνειας λόγω της αύξησης του όγκου και της μείωσης της επιφάνειας των κρυσταλλιτών [62]. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα με την οποία γίνεται η συσσωμάτωση είναι η θερμοκρασία και η φύση των αερίων με τα οποία έρχεται σε επαφή η καταλυτική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία υγρασίας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί και να συμβεί σε υδατικά συστήματα σε θερμοκρασία δωματίου.

Στη βιβλιογραφία [62] αναφέρονται δύο κυρίως πρότυπα τα οποία περιγράφουν το μηχανισμό της συσσωμάτωσης. Το πρώτο ονομάζεται πρότυπο ατομικής μετακίνησης, όπου η συσσωμάτωση γίνεται με μετακίνηση ατόμων ή συγκροτημάτων που περιέχουν λίγα σχετικά άτομα. Αυτά, αφού αποσπασθούν από κάποιο κρυσταλλίτη μετακινούνται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και προσκολλούνται σε κάποιο μεγαλύτερο κρυσταλλίτη. Το δεύτερο πρότυπο ονομάζεται πρότυπο μετακίνησης κρυσταλλιτών, όπου η συσσωμάτωση γίνεται με μετακινήσεις ολόκληρων κρυσταλλιτών στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ακολουθούν συγκρούσεις των κινούμενων κρυσταλλιτών και συσσωματώσεις σε μεγαλύτερους κρυστάλλους. Τα φαινόμενα αυτά ρυθμίζονται και από την διεπιφανειακή τάση μεταξύ των κρυσταλλιτών μετάλλου και οξειδικού υποστρώματος, όπως και από την ισχύ των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο φάσεων [62].

– **Μεταβολή της δομής του υποστρώματος**

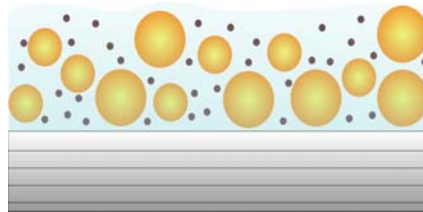
Κατάρρευση της δομής του υποστρώματος (support degradation) μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια ενεργών κέντρων στο μέταλλο [62]. Αυτό οφείλεται στο κλείσιμο των πόρων και τον εγκλωβισμό του μετάλλου μέσα σε αυτούς. Παράγοντες οι οποίοι ευνοούν αυτή τη διεργασία είναι οι υψηλές θερμοκρασίες και η παρουσία νερού (υπό μορφή ατμού). Πολλές φορές είναι δυνατό κατά τη διάρκεια που γίνεται μια καταλυτική διεργασία να

γίνονται μεταβολές κρυσταλλικών φάσεων. Τυπικό παράδειγμα απενεργοποίησης που οφείλεται σε μετασχηματισμό κρυσταλλικής φάσης αποτελεί ο μετασχηματισμός της γ - Al_2O_3 σε α - Al_2O_3 σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800°C , όπου η α - Al_2O_3 παρουσιάζει πολύ μικρότερη ειδική επιφάνεια από την γ - Al_2O_3 . Αυτό το φαινόμενο μπορεί να ελεγχθεί με χρήση σταθεροποιητών δομής όπως είναι τα SiO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 και Y_2O_3 τα οποία μειώνουν τον αριθμό των γειτονικών υδροξυλομάδων OH , οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη συσσωμάτωση του υποστρώματος. Το νερό αυξάνει την υδροξυλίωση του υποστρώματος και επιταχύνει την συσσωμάτωση του (agglomeration) [62].

1.2.2.4. Σύνθεση Διμεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών Pd-Cu

– Εναπόθεση Καταλυτικού Επιστρώματος (Washcoat)

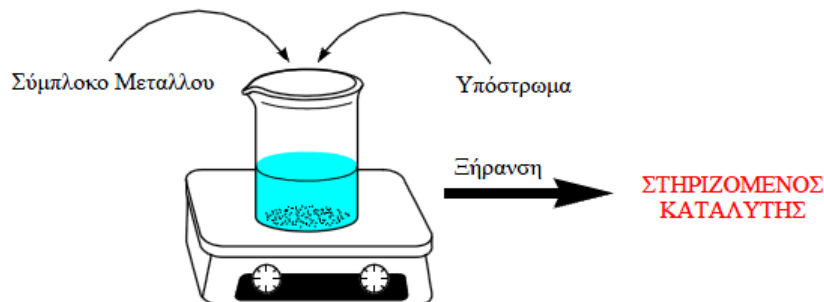
Η εναπόθεση του καταλυτικού επιστρώματος στα εσωτερικά τοιχώματα των καναλιών ενός στερεού καταλύτη όπως π.χ σφαιρίδια γ - Al_2O_3 μπορεί να επιτευχθεί με την τεχνική της εμβάπτισης των σφαιριδίων σε υδατικό αιώρημα που περιέχει την επιθυμητή συγκέντρωση του επιστρώματος (π.χ μεταλλοξείδια) (Σχήμα 2.25).



Σχήμα 2.23: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εναπόθεσης του καταλυτικού επιστρώματος στο εσωτερικό των τοιχωμάτων σφαιριδίων γ - Al_2O_3 .

– Υγρός Εμποτισμός

Η διεργασία του υγρού εμποτισμού (wet impregnation) αποτελεί μια συνηθισμένη διεργασία για την παρασκευή μεταλλικών καθώς και μονολιθικών στηριζόμενων καταλυτών [98]. Εμποτισμός καλείται η διεργασία κατά την οποία ο φορέας εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο (Σχήμα 1.24).



Σχήμα 1.24. Πειραματική διάταξη παρασκευής καταλυτών με υγρό εμποτισμό.

Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού η πρόδρομη ένωση μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα (υποστρώματος). Απλός εμποτισμός υφίσταται όταν μεταξύ του φορέα και της πρόδρομης ένωσης δεν δημιουργούνται ειδικές αλληλεπιδράσεις. Οι ειδικές αυτές αλληλεπιδράσεις προκαλούν εναπόθεση ιόντων κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης (π.χ. μέσω προσρόφησης) γεγονός που δεν είναι επιθυμητό αφού με αυτό τον τρόπο προκαλείται ανομοιόμορφη κατανομή ιόντων.

Στον εμποτισμό, η εναπόθεση των ενεργών ιόντων γίνεται κατά τη διάρκεια της ξήρασης. Η ξήρανση γίνεται με απλή εξάτμιση, όπου το διάλυμα που περιέχει την πρόδρομη ένωση και που βρίσκεται μέσα στους πόρους του φορέα γίνεται συνεχώς πυκνότερο. Το γεγονός αυτό επιφέρει την εναπόθεση της κρυσταλλικής φάσης που περιέχει τα ενεργά ιόντα στην επιφάνεια του φορέα. Συνήθως η εναπόθεση γίνεται τόσο κατά τη διάρκεια του εμποτισμού όσο και της ξήρασης (εξάτμισης). Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι το ποσοστό της πρόδρομης ένωσης που εναποτίθεται κατά την εμβάπτιση ή κατά την ξήρανση. Ο απλός εμποτισμός ακολουθεί δύο μηχανισμούς όσον αφορά στην μεταφορά της πρόδρομης ένωσης μέσα στο πορώδες του υποστρώματος [99]:

(α) Όταν τα πορώδη τεμάχια του φορέα εμβαπτιστούν στο διάλυμα εμποτισμού, η υγρή φάση με την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων κινείται προς το εσωτερικό των πόρων. Η τριχοειδής πίεση (P_{cap}), η οποία είναι και η κινούσα δύναμη της όλης διεργασίας, ορίζεται ως εξής:

$$P_{cap} = 2\gamma\sigma\eta\theta/R \quad (\text{εξ. 1.8})$$

Όπου: γ η επιφανειακή τάση, θ η γωνία διαβροχής και R η ακτίνα κυλινδρικού πόρου.

Ο χρόνος (t_c) που απαιτείται για να γεμίσει ένας κυλινδρικός πόρος (συνήθως μερικά λεπτά) δίνεται από την σχέση:

$$t_c = 8\mu_L R_0^2/R \quad (\text{εξ. 1.9})$$

Όπου: μ_L το ιξώδες της υγρής φάσης και R_0 το μήκος του κυλινδρικού πόρου.

(β) Κατά μήκος της ακτίνας ενός σφαιρικού τεμαχιδίου φορέα παρατηρείται μια βαθμιαία αύξηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης και αυτό επειδή τα μόρια του διαλύτη (συνήθως νερό) κινούνται γρηγορότερα από αυτά της πρόδρομης ένωσης. Στην περίπτωση αυτή, για να επιτευχθεί πλήρης και ομοιογενής κατανομή, γίνεται μεταφορά της πρόδρομης ένωσης και με διεργασίες διάχυσης. Ο χρόνος t_d που απαιτείται για να γίνει η μεταφορά αυτή είναι σχετικά μεγάλος (συνήθως μερικές ώρες). Επομένως, για τον απλό εμποτισμό γίνεται πλήρης κατανομή συγκεντρώσεων της πρόδρομης ένωσης στον διαλύτη σε μικρό χρονικό διάστημα. Στο στάδιο της ξήρασης, όπου γίνεται η εναπόθεση του

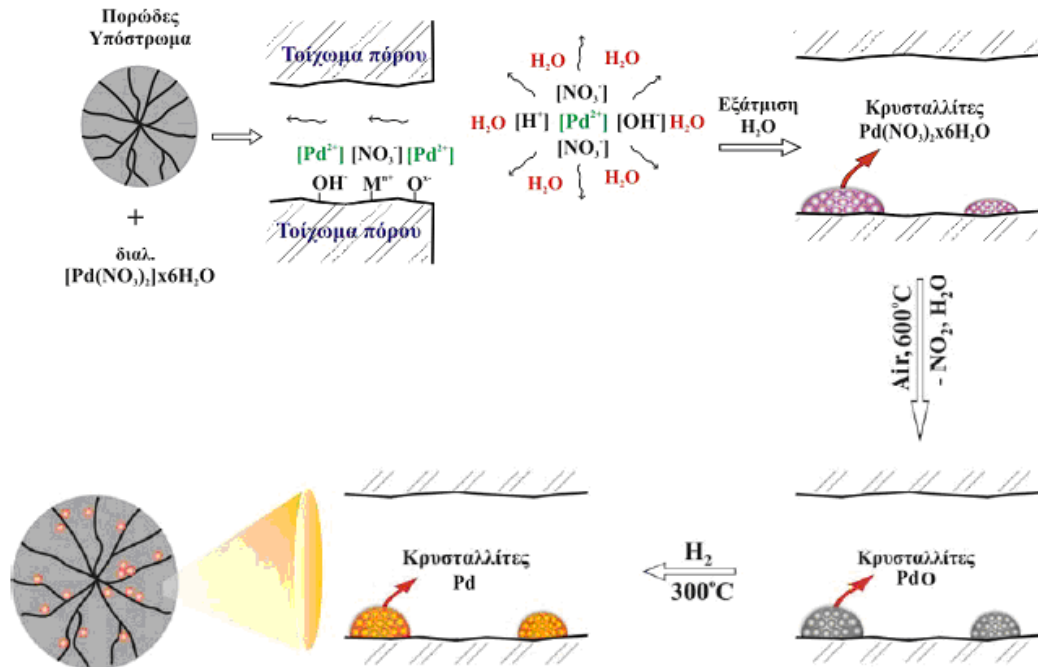
μετάλλου, έχει μεγάλη σημασία η κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην επιφάνεια του φορέα (αφού ο διαλύτης έχει πλέον εξατμιστεί).

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία του εμποτισμού είναι οι εξής [99]:

- *Θερμοκρασία.* Όταν η θερμοκρασία εμποτισμού αυξηθεί, τότε ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση και της διαλυτότητας της πρόδρομης ένωσης. Το γεγονός αυτό αντιμετωπίζει σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα της εναπόθεσης σχετικά δυσδιάλυτων αλάτων. Ακόμα, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους του διαλύματος με συνέπεια την ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος στους πόρους του φορέα.
- *Το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται.* Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στη βιομηχανία είναι το νερό. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες έτσι ώστε να μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διαλύτη και του φορέα.
- *Το είδος και η ποσότητα των προσθέτων που χρησιμοποιούνται.* Σε αρκετές περιπτώσεις, γίνεται χρήση οργανικών προσθέτων, τα οποία με το πρόδρομο άλας οδηγούν σε συμπλοκοποίηση με συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητας της πρόδρομης ένωσης.
- *Ο χρόνος εμποτισμού.* Η παράμετρος αυτή καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Με αύξηση του χρόνου εμποτισμού η κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην υγρή φάση γίνεται με μεγαλύτερη ομοιομορφία.

Οι πιο πάνω παράμετροι προσδιορίζουν την κατανομή του ενεργού καταλυτικού στοιχείου κατά μήκος ενός τεμαχιδίου φορέα. Η διασπορά καθώς και η μακροκατανομή μιας στηριζόμενης φάσης στην επιφάνεια φορέων ρυθμίζεται στο στάδιο της ξήρανσης, όπου και γίνεται η εναπόθεσή της. Κατά την ξήρανση πραγματοποιούνται οι ακόλουθες διεργασίες: (α) εξάτμιση του διαλύτη, (β) μετακίνηση της υγρής φάσης στο πορώδες σύστημα του φορέα, (γ) διάχυση της διαλυμένης ουσίας μέσα στο πορώδες σύστημα του φορέα λόγω της εμφανιζόμενης βάρμωσης στη συγκέντρωσή της που προκαλεί η ανομοιόμορφη εξάτμιση, και (δ) καθίζηση της φάσης που περιέχει το ενεργό ιόν. Η εξάτμιση της υγρής φάσης αρχίζει από την εξωτερική επιφάνεια και προχωρεί προς το εσωτερικό του κόκκου του υποστρώματος. Μπορούν να διακριθούν τέσσερις περιοχές [100]: Η περιοχή I περιλαμβάνει μόνο κενούς πόρους. Στην περιοχή αυτή το κλάσμα του όγκου των πόρων που περιέχει υγρή φάση, U , είναι ίσο με το μηδέν. Στην περιοχή II το πορώδες σύστημα περιέχει υγρό κάτω από μια κρίσιμη τιμή όγκου, U_{cr} , έτσι που η υγρή φάση περιέχεται σε αποκλεισμένα σύνολα πόρων τα οποία διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα με σύνολα κενών πόρων. Στην περιοχή III το κλάσμα του όγκου των πόρων που περιέχει υγρή φάση είναι $U_{cr} < U < 1$. Εδώ παρουσιάζονται απομονωμένα σύνολα υγρών πόρων και ένα σύνολο από υγρούς πόρους που επικοινωνούν μεταξύ τους και των οποίων οι

διαστάσεις είναι συγκρίσιμες με εκείνες του μικροτεμαχιδίου. Η περιοχή IV περιέχει μόνο εντελώς γεμάτους πόρους ($U=1$). Η καθίζηση και διάχυση της πρόδρομης ένωσης γίνεται στις περιοχές II και III οι οποίες συνιστούν και τη ζώνη εξάτμισης. Προφανώς τα όρια των περιοχών I-IV μετακινούνται συνεχώς προς το κέντρο του μικροτεμαχιδίου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης (Σχήμα 1.25).

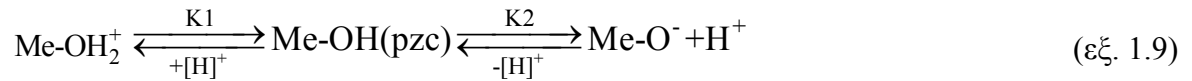


Σχήμα 1.25: Η διεργασία του υγρού εμποτισμού κατά την παρασκευή στηριζόμενου καταλύτη Pd [100].

Ο εμποτισμός της δραστικής καταλυτικής φάσης στο υπόστρωμα είναι άμεσα συνυφασμένος με τις ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει η επιφάνεια του τελευταίου. Στις περιπτώσεις όπου ως διαλύτης της δραστικής φάσης χρησιμοποιείται το H_2O και ως υπόστρωμα κάποιο μεταλλοξείδιο, το κλειδί στη διαδικασία του εμποτισμού είναι το pH του διαλύματος αφού αυτό καθορίζει τη χημεία που επικρατεί στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά την επαφή του με το διάλυμα εμποτισμού, και κατά συνέπεια την προσρόφηση των ιόντων της δραστικής φάσης στην επιφάνεια [101].

Οι Parfitt et al. [102] χρησιμοποιώντας αρχές κolloειδούς χημείας πρότειναν ότι το κάθε μεταλλοξείδιο διαθέτει συγκεκριμένο ισοηλεκτρικό σημείο (IsoElectric Point, IEP) κι έτσι η επιφάνεια μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένη όταν βρίσκεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα που έχει pH χαμηλότερο ή υψηλότερο από το IEP, αντίστοιχα. Το ισοηλεκτρικό σημείο αναφέρεται και ως σημείο μηδενικού φορτίου (PZC, Point of Zero Charge), αφού στο σημείο αυτό στην επιφάνεια επικρατεί ισορροπία φορτίων. Η εξίσωση 1.9 (ή μοντέλο μιας θέσης και δύο σταθερών) περιγράφει την ισορροπία που καθορίζει το

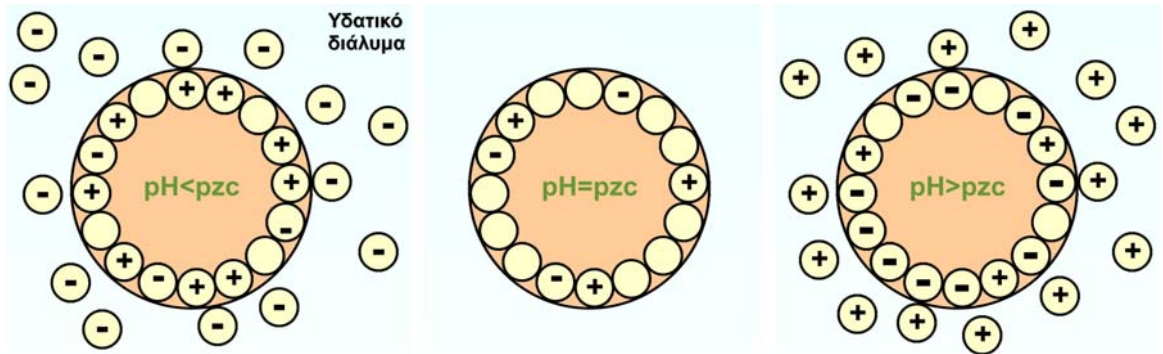
φορτίο σε μια οξειδική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα [68, 102, 103].



Το σημείο pzc είναι πολύ σημαντική παράμετρος για τον καθορισμό της οξεοβασικής συμπεριφοράς ενός οξειδίου – φορέα σε ένα υδατικό αιώρημα. Στην περίπτωση του μοντέλου “μίας θέσης και δύο σταθερών” το pzc ισούται με το ημίαθροισμα των αρνητικών λογαρίθμων των δύο σταθερών [(pzc=(pK1 + pK2)/2)]. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να υπογραμμισθεί πως το pzc ενός οξειδίου, σε μορφή υδατικού αιωρήματος, εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, οι σημαντικότεροι των οποίων είναι η μέθοδος παρασκευής και οι προσμίξεις του οξειδίου. Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η παρουσία ιόντων του ηλεκτρολύτη ή άλλων ιόντων στο αιώρημα που προσροφούνται στην επιφάνεια του οξειδίου έχει ως συνέπεια τη μεταβολή του pzc. Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι δεν είναι σωστό να συσχετίζονται τιμές pzc που λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία με συγκεκριμένα δείγματα, των οποίων το pzc θα πρέπει πάντα να προσδιορίζεται πειραματικά.

Το γεγονός ότι το pH στην επιφάνεια μπορεί να ρυθμιστεί με τη μεταβολή της τιμής του pH στο διάλυμα μπορεί να εξηγήσει το γεγονός ότι σε ορισμένες τιμές pH δεν παρατηρείται εμποτισμός του υποστρώματος από τη δραστική φάση. Στην περίπτωση εμποτισμού ανιόντων δραστικής φάσης, το pH του υδατικού διαλύματος θα πρέπει να είναι χαμηλό, έτσι ώστε να δημιουργούνται θετικά φορτισμένες ομάδες στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας και του προς εμποτισμό ανιόντος [104]. Έτσι, στην περίπτωση της παρούσας Δ.Δ. όπου χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα μικτό οξειδικό υπόστρωμα Al₂O₃ και πρόδρομο νιτρικό άλας Pd (και ακολούθως Cu), στο διάλυμα αναμένονται ιόντα Pd²⁺ και NO₃⁻, τα οποία περιβάλλονται από ένα αριθμό μορίων H₂O (Σχήμα 1.25). Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι για να προσεγγίσουν τα ανιόντα της δραστικής φάσης το φορέα θα πρέπει να μειωθεί το pH οδηγώντας στην αύξηση των θετικά φορτισμένων ειδών στην επιφάνεια (εξ. 1.9). Κατ’ αυτό το τρόπο, το pH του υδατικού διαλύματος λαμβάνει τιμές μικρότερες του pzc. Το γεγονός ότι η επιφάνεια είναι φορτισμένη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας γύρω από την επιφάνεια ενός μικροτεμαχιδίου του οξειδικού φορέα η οποία έρχεται σε επαφή με το υδατικό διάλυμα. Στο Σχήμα 1.25 παρουσιάζεται η διασπαστική περιοχή που δημιουργείται μεταξύ ενός σφαιρικού τεμαχιδίου του οξειδικού υποστρώματος και του υδατικού διαλύματος που το περιβάλλει σε τρεις περιοχές pH. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.26, για τιμές pH < pzc στις οποίες η επιφάνεια του φορέα είναι

θετικά φορτισμένη, γύρω από αυτή συγκεντρώνονται εκλεκτικά αρνητικά ιόντα προκειμένου να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας [68].



Σχήμα 1.26: Η διφασική περιοχή μεταξύ φορέα υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH [68].

Στο σημείο όπου $pH = pzc$, η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη με αποτέλεσμα να μην αναπτύσσεται διπλοστοιβάδα με τα αρνητικά και θετικά ιόντα του διαλύματος να κατανέμονται τυχαία μέσα στο διάλυμα ακόμα και στις περιοχές που γειτνιάζουν με την επιφάνεια του οξειδικού φορέα. Σε $pH > pzc$ η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά, ενώ στη διφασική περιοχή συγκεντρώνονται εκλεκτικά τα θετικά ιόντα. Και στις τρεις περιπτώσεις το συνολικό φορτίο του συστήματος φορέα-διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερο ενώ τα ιόντα που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του φορέα για αντιστάθμιση των φορτίων ονομάζονται αντισταθμιστικά ιόντα (counter ions).

1.2.2.5. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καταλυτών

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ. Δ. και είναι διαθέσιμες στα εργαστήρια Περιβαλλοντικής Κατάλυσης και Επεξεργασίας Αποβλήτων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου. Οι τεχνικές αυτές είναι οι ακόλουθες:

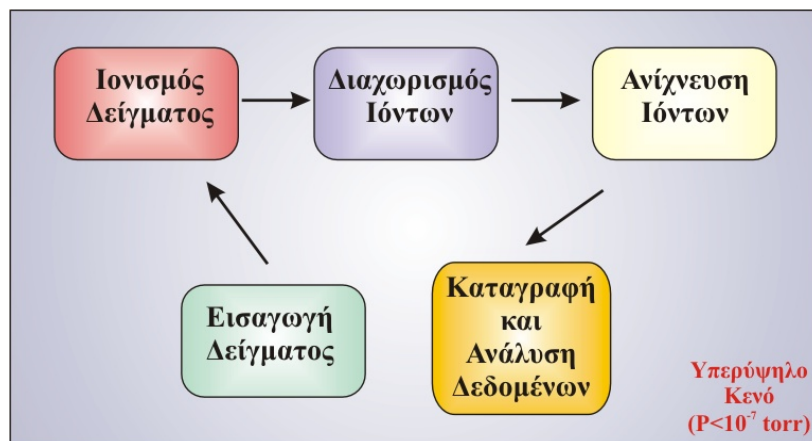
- i. Φασματομετρία Μάζας (*Mass Spectroscopy, MS*)
- ii. *In situ* Δυναμικές Μέθοδοι για Μελέτη της Αλληλεπίδρασης Αερίου με Στερεές Επιφάνειες και του Μηχανισμού Καταλυτικών Αντιδράσεων:
 - Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές (*Temperature Programmed Desorption, TPD* και *Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR*).
 - Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (*Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA*)
- iii. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό Fourier (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS*)
- iv. Μέθοδος B.E.T
- v. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*)

- vi. Φασματοσκοπία Υπεριώδους (*Ultra Violet, UV*) και Ορατού (*Visible, VIS*).
- vii. Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Μικροανάλυση Ακτίνων X από Διασπορά Ενέργειας (*Scanning Electron Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Microanalysis, SEM-EDX*) δειγμάτων καταλυτών πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου.

i. Φασματομετρία Μάζας (MS)

Ο φασματογράφος μάζας είναι το όργανο εκείνο το οποίο μπορεί να διαχωρίσει φορτισμένα άτομα ή μοριακά είδη στην αέρια φάση, ανάλογα με τον λόγο του ατομικού ή μοριακού βάρους του ιόντος προς το φορτίο του (m/z) [105]. Ένα σχηματικό διάγραμμα των λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα φασματογράφο μάζας απεικονίζεται στο Σχήμα 1.27.

Σύμφωνα με το διάγραμμα του Σχήματος 1.27, ο φασματογράφος μάζας μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα: α) σύστημα εισαγωγής δείγματος, β) σύστημα ιονισμού δείγματος, γ) σύστημα διαχωρισμού ιόντων και δ) σύστημα ανάλυσης ιόντων. Μετά την ανάλυση των ιόντων τα δεδομένα καταγράφονται και επεξεργάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι όλα τα μέρη του φασματογράφου μάζας βρίσκονται σε υπερυψηλό κενό ($P < 10^{-6}$ Pa).



Σχήμα 1.27: Διάγραμμα λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα σε φασματογράφο μάζας [105].

Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος είναι απαραίτητο έτσι ώστε το δείγμα να υφίσταται στη σωστή κατάσταση (αέριο, πίεση) πριν την εισαγωγή του στο θάλαμο ιονισμού. Επειδή η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιείται τόσο για αέρια όσο και για υγρά και στερεά δείγματα, οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την εισαγωγή του δείγματος ποικίλουν. Στις πλείστες περιπτώσεις το προς ανάλυση δείγμα απαιτείται να είναι σε αέρια μορφή. Στις περιπτώσεις αυτές, το δείγμα εισέρχεται στο φασματογράφο μάζας μέσω

ειδικού τριχοειδούς σωλήνα (capillary). Ο τριχοειδής σωλήνας είναι απαραίτητος για τη ρύθμιση της πίεσης του αέριου δείγματος από μια ατμόσφαιρα, που είναι συνήθως, σε 10^{-6} Pa που είναι η πίεση που επικρατεί τόσο στο θάλαμο ιονισμού που ακολουθεί όσο και στα υπόλοιπα μέρη του φασματογράφου μάζας [105].

Σύστημα ιονισμού δείγματος

Η κύρια χρήση του συστήματος ιονισμού ή της πηγής ιόντων, είναι η παραγωγή ιόντων από τα μόρια του δείγματος και η επιτάχυνση των ιόντων αυτών προς τον θάλαμο ανάλυσης με τον επιθυμητό τρόπο. Πιο αναλυτικά, οι λειτουργίες που λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο ιονισμού είναι τρεις [105]:

- α) Μετατροπή του δείγματος στη σωστή μορφή, όπου αυτό είναι απαραίτητο,
- β) Ιονισμός του δείγματος, και
- γ) Επιτάχυνση και εστίαση των ιόντων προς τον θάλαμο ανάλυσης με τη χρήση κατάλληλου συστήματος διαφραγμάτων (slits).

Στις περισσότερες περιπτώσεις το προς ανάλυση δείγμα είναι απαραίτητο να είναι σε αέρια μορφή πριν τον ιονισμό του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον ιονισμό του δείγματος είναι: α) βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια (electron bombardment), β) επιφανειακός ή θερμικός ιονισμός (surface or thermal ionization), γ) φωτοϊονισμός (photo-ionization), δ) ιονισμός πεδίου (field ionization), ε) βομβαρδισμός με σωματίδια (sputtering), ζ) πηγές υψηλής εντάσεως (high intensity sources) και η) πηγές αποφόρτισης κενού (vacuum discharge sources) [105].

Η κυριότερη και συνηθέστερη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον ιονισμό του δείγματος στους πλείστους φασματογράφους μάζας είναι ο βομβαρδισμός των μορίων του αέριου δείγματος με ηλεκτρόνια. Αυτό έχει σαν συνέπεια την εκπομπή ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων από τα ουδέτερα μόρια του δείγματος με αποτέλεσμα το σχηματισμό θετικών ιόντων. Η πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων έχει αναπτυχθεί από τον Dempster και έχει βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό από τότε [106].

Η εκπομπή ηλεκτρονίων γίνεται μετά από θέρμανση σε κενό ειδικών μεταλλικών ινιδίων (filaments) γι' αυτό και η μέθοδος αυτή ονομάζεται και θερμιονική εκπομπή (thermionic). Στην απουσία ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια των ινιδίων, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζουν ένα νέφος το οποίο απωθεί την περαιτέρω εκπομπή ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη διακοπή του ρεύματος εκπομπής. Εάν όμως εφαρμοστεί θετικό ηλεκτρικό πεδίο, με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στην επιφάνεια των ινιδίων, τότε το αρχικό ηλεκτρονιακό νέφος επιταχύνεται μακριά από την πηγή με αποτέλεσμα την μείωση των απωστικών δυνάμεων και την συνέχεια της ροής ηλεκτρονίων. Η πηγή ιονισμού καλείται συχνά κάθοδος (cathode), ενώ η πλάκα συλλογής των ηλεκτρονίων

καλείται άνοδος (anode) [107]. Η σχέση που συνδέει την πυκνότητα του εκπεμπόμενου ηλεκτρικού ρεύματος με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, δίνεται από την εξ. 1.11.

$$j_e = \frac{2.34V_a^{3/2}}{d^2} \quad (\text{εξ. 1.11})$$

όπου V_a είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου σε volts (V), και d είναι η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου σε εκατοστά του μέτρου (cm).

Η σχέση που συνδέει τη μέγιστη πυκνότητα του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος με τη θερμοκρασία του μεταλλικού ινιδίου δίνεται από την εξίσωση Richardson-Dushman (εξ. 1.12).

$$j_{e,\max} = AT^2 \exp\left(-\frac{eW}{kT}\right) \quad (\text{εξ. 1.12})$$

όπου A είναι σταθερά που παίρνει τιμές από 10 έως 100 $A \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$, ανάλογα με το είδος του ινιδίου, T είναι η θερμοκρασία του ινιδίου (K), e είναι το ηλεκτρονιακό φορτίο, W είναι το έργο εξόδου του ινιδίου (V), και k είναι η σταθερά Boltzman.

Τα μόρια του δείγματος που εισέρχονται στο φασματογράφο μάζας μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, εξαιτίας της διαφοράς πίεσης, κινούνται κατά μήκος του διαφράγματος στον προθάλαμο κενού και ακολούθως φτάνουν στο θάλαμο ιονισμού. Όταν ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας προσκρούσει σε κάποιο μονοατομικό μόριο, εκτοπίζει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από την στοιβάδα σθένους του μορίου, δημιουργώντας ένα θετικά φορτισμένο ιόν. Το μόριο χάνοντας ηλεκτρόνια αποκτά θετικό φορτίο, όπως φαίνεται από τις πιο κάτω εξισώσεις [108]:



Το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού (μαύρο χρώμα) δε συλλαμβάνεται από το θετικό ιόν που δημιουργείται, αλλά συνεχίζει την πορεία του με διαφορετική ενέργεια και τροχιά (μπλέ χρώμα). Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τον ιονισμό του μορίου (κόκκινο χρώμα) έχουν διαφορετική ενέργεια τόσο μεταξύ τους όσο και με το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού (βλέπε εξς. 1.13-1.15). Στην περίπτωση που το αέριο δείγμα περιέχει διατομικά ή και πολυατομικά μόρια, τότε οι διαδικασίες που μπορούν να λάβουν χώρα κατά τον ιονισμό περιγράφονται από τις εξισώσεις 1.16-1.19 (Σχήμα 1.28) [108].





Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις 1.16-1.19, ένα πολυατομικό μόριο εκτός από φόρτιση μπορεί και να διασπαστεί σε μικρότερα είδη μετά τη σύγκρουση του με ένα ηλεκτρόνιο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται σχάση του μορίου (cracking) [109].

Κατ' αυτόν τον τρόπο προκύπτουν μικρά θραύσματα, μερικά από τα οποία έχουν θετικό φορτίο, ενώ μερικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Το ποσοστό και το είδος της σχάσης, καθώς και το ποσοστό των μορίων του δείγματος που ιονίζονται, εξαρτάται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων ιονισμού. Είναι φανερό ότι για την ταυτόχρονη σχάση και ιονισμό ενός μορίου XY θα πρέπει το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού να έχει αρκετή ενέργεια έτσι ώστε από τη μια να διασπάσει το δεσμό X-Y και από την άλλη να ιονίσει τα προκύπτοντα είδη X και Y.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η πιθανότητα σύγκρουσης των μορίων του δείγματος με ένα ηλεκτρόνιο είναι σχετικά μικρή και για το λόγο αυτό το ποσοστό των μορίων του δείγματος που ιονίζονται είναι συνήθως μικρό. Συνεπώς, η πιθανότητα σύγκρουσης ενός μορίου με δύο ηλεκτρόνια είναι ακόμα μικρότερη, σχεδόν αμελητέα, κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας των πλείστων φασματογράφων μάζας [108].

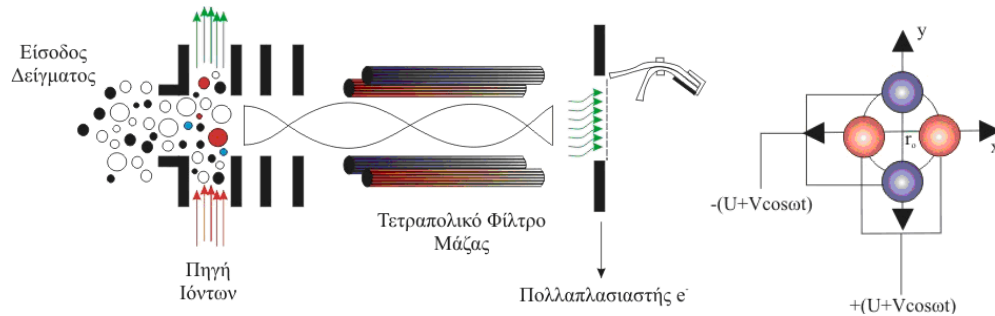
Διαχωριστές Ιόντων

Ο διαχωρισμός των ιόντων τα οποία παράγονται μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Οι συνηθέστεροι αναλυτές-διαχωριστές ιόντων που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι εξής [114]:

- Αναλυτής μαγνητικής απόκλισης (magnetic deflection analyzer)
- Αναλυτής χρόνου πτήσης (time of flight analyzer)
- Αναλυτής ραδιοσυχνοτήτων (radio frequency mass analyzer)
- Κυκλικός αναλυτής μάζας (cycloidal mass analyzer)
- Μονοπολικό φίλτρο μάζας (monopole mass analyzer), και
- Τετραπολικό φίλτρο μάζας (quadrupole mass analyzer).

Από τους πιο πάνω αναλυτές, ο αναλυτής μαγνητικής απόκλισης έχει την υψηλότερη διακριτικότητα και είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος, ενώ το τετραπολικό φίλτρο μάζας είναι αναλυτής με μικρότερη διακριτικότητα. Παρόλα αυτά, ο δεύτερος αναλυτής έχει σημαντικά χαμηλότερο κόστος από τον πρώτο και είναι ιδανικός στις περιπτώσεις που δεν απαιτείται πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα ($\Delta m \geq 0.2 \text{ amu}$). Στην περίπτωση των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στην παρούσα Δ.Δ χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος μάζας ο οποίος διέθετε τετραπολικό φίλτρο μάζας.

Το τετραπολικό φίλτρο μάζας αναπτύχθηκε αρχικά από τον Paul και τους συνεργάτες του [109]. Το τετραπολικό φίλτρο μάζας διαθέτει τέσσερις παράλληλες ράβδους που είναι τοποθετημένες με τέτοιο τρόπο ώστε οι άξονες τους να βρίσκονται στις κορυφές ενός τετραγώνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.28 [110]. Η δέσμη των ιόντων επιταχύνεται στο κέντρο αυτής της διεύθυνσης κατά μήκος του άξονα Z. Το ένα ζεύγος από τα διαγωνίως αντίθετα ηλεκτρόδια διατηρείται σε δυναμικό $+V_{dc}$ volts, ενώ το άλλο σε $-V_{dc}$ volts.



Σχήμα 1.28: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μάζας [110].

Μια εναλλασσόμενη τάση ραδιοσυχνότητας (rf) υπερτίθεται στο πρώτο ζεύγος των ηλεκτροδίων, ενώ μια δεύτερη τάση rf (με διαφορά φάσης 180° από την πρώτη) εφαρμόζεται στο δεύτερο ζεύγος.

Το δυναμικό που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια του τετραπολικού φίλτρου μάζας δίνεται από την εξ. 1.20.

$$\Phi_o = \pm(U + V \cos \omega t) \quad (\text{εξ. 1.20})$$

όπου ω είναι η συχνότητα των ραδιοκυμάτων (rf), V είναι το δυναμικό των ραδιοκυμάτων μεταξύ των ηλεκτροδίων, και U είναι το συνεχές δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Η εφαρμογή του πιο πάνω δυναμικού (εξ. 1.21) έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δευτερογενούς δυναμικού μεταξύ των ράβδων, που δίνεται από την εξ. 1.21.

$$\Phi(x, y) = \pm(U + V \cos \omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_o^2} \quad (\text{εξ. 1.21})$$

όπου x, y είναι οι συντεταγμένες στο χώρο μεταξύ των ράβδων (Σχήμα 1.28), και r_o είναι η ακτίνα του κυκλικού χώρου μεταξύ των ράβδων (Σχήμα 1.28).

Το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από το πιο πάνω δυναμικό είναι:

$$E_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{2\Phi_o x}{r_o^2}, \quad E_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y} = \frac{2\Phi_o y}{r_o^2}, \quad E_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0 \quad (\text{εξ. 1.22})$$

Οι εξισώσεις της κίνησης ενός σωματιδίου μάζας m και φορτίου e^- το οποίο βρίσκεται μέσα στο πιο πάνω ηλεκτρικό πεδίο είναι:

$$m \ddot{x} = eE_x = -\frac{2e\Phi_0 x}{r_0^2} = -\frac{2e(U + V \cos \omega t)x}{r_0^2} \quad (\text{εξ. 1.23})$$

$$m \ddot{y} = eE_y = \frac{2e\Phi_0 y}{r_0^2} = \frac{2e(U + V \cos \omega t)y}{r_0^2} \quad (\text{εξ. 1.24})$$

$$m \ddot{z} = eE_z = 0 \quad (\text{εξ. 1.25})$$

Οι εξισώσεις 1.22-1.25 είναι μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, γνωστές και σαν εξισώσεις Mathieu [111]. Οι εξισώσεις αυτές λύνονται αναλυτικά μόνο με τη μέθοδο απείρων σειρών (infinite series). Η μελέτη των πιο πάνω εξισώσεων αποκάλυψε ότι η κίνηση των σωματιδίων μέσα στο τετραπολικό φίλτρο είναι σχεδόν ταλαντωτική (quasi-oscillatory).

Τα περισσότερα από τα ιόντα που εισέρχονται στο τετραπολικό φίλτρο πάλλονται με ένα αυξανόμενο πλάτος και προσκρούουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Παρόλα αυτά, ένας ορισμένος λόγος m/z μπορεί να περάσει τελείως μέσα από τον αναλυτή και να ανιχνευθεί [112]. Αυτός ο λόγος εξαρτάται από το δυναμικό και τη συχνότητα rf και καθορίζει την απόδοση του φασματόμετρου μάζας σύμφωνα με την εξίσωση 1.2.6:

$$\frac{m}{z} = 0.136 \frac{V}{r_0^2 \omega^2} \quad (\text{εξ. 1.26})$$

όπου V είναι δυναμικό επιτάχυνσης, r_0 είναι απόσταση ράβδων σε cm, και f είναι η συχνότητα rf σε MHz (μόνο για απλό φορτίο).

Οι τετραπολικοί φασματογράφοι έχουν ως πλεονέκτημα ότι δε χρησιμοποιούν μαγνήτη, γεγονός που τους καθιστά συμπαγείς και φθηνότερους από τα όργανα μαγνητικής εστίασης. Με τη σάρωση της συχνότητας rf ή του δυναμικού dc προκύπτει το φάσμα μάζας. Τέτοια συστήματα μπορούν όμως να λειτουργήσουν μόνο με συνθήκες μικρής διακριτικής ικανότητας ($\Delta m \geq 0.2$ amu).

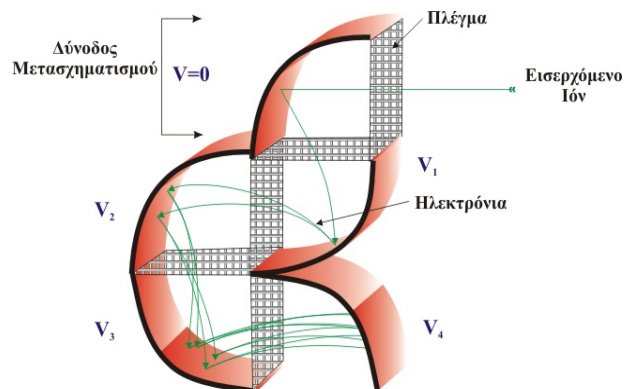
Ανίχνευση και καταγραφή ιόντων

Οι διαχωρισμένες δέσμες των ιόντων συλλέγονται διαδοχικά από έναν αναλυτή του οποίου το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή δημιουργούνται ταχύτατες σαρώσεις σε μια περιοχή μάζας, π.χ. από 1-300 amu. Όπως και στην περίπτωση του αναλυτή ιόντων, υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών όπως και παραλλαγές αυτών [107]. Οι δύο συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής Faraday (Faraday Cup) και ο πολλαπλασιαστής δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM). Ο πρώτος ανιχνευτής έχει σχετικά χαμηλό κόστος αλλά μικρή ευαισθησία ενώ ο δεύτερος

υψηλότερο κόστος αλλά πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία. Το ρεύμα ανίχνευσης στην περίπτωση του ανιχνευτή SEM μπορεί να πολλαπλασιαστεί και μέχρι 10^7 φορές [107].

Η αρχή λειτουργίας του ανιχνευτή SEM παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.29 [113]. Τα εισερχόμενα ιόντα προσκρούουν αρχικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην είσοδο του πολλαπλασιαστή. Αυτή η επιφάνεια καθώς και οι υπόλοιπες επιφάνειες όπου σχηματίζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια ονομάζονται δύνοδοι (dynodes). Η πρώτη δύνodos συχνά ονομάζεται δύνodos μετατροπής, γιατί μετατρέπει τα εισερχόμενα ιόντα σε ισάριθμα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από την πρώτη δύνodos έχουν ενέργεια χαμηλότερη των 10 eV. Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια αυτά είναι απαραίτητο να επιταχυνθούν για να αποκτήσουν ενέργεια της τάξης των 100-300 eV πριν προσκρούσουν στην δεύτερη δύνodos, έτσι ώστε να προκαλέσουν την εκπομπή επιπλέον δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ίδιο ισχύει και για τα ηλεκτρόνια που θα προκύψουν από την δεύτερη δύνodos κ.ο.κ. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος των δυνόδων τέτοιο ώστε να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια κάθε δυνόδου. Το πεδίο αυτό δεν είναι το ίδιο για όλες τις δυνόδους και έχει τέτοιο σχηματισμό κατά μήκος των δυνόδων έτσι ώστε από τη μια να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται από μια δύνodos και από την άλλη να μην αποτρέπει την παραγωγή ηλεκτρονίων από την επόμενη δύνodos.

Ο πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων είναι απαραίτητο να λειτουργεί κάτω από συνθήκες υψηλού κενού έτσι ώστε τα εκπεμπόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια να έχουν ικανοποιητική μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) για να ταξιδέψουν από τη μια δύνodos στην άλλη. Επιπλέον, επειδή το δυναμικό μεταξύ των δυνόδων είναι αρκετά υψηλό (1-5 kV), υπάρχει κίνδυνος ηλεκτρικής εκκένωσης εάν η πίεση δεν είναι αρκετά χαμηλή [113]. Ο σχηματισμός της συστοιχίας των δυνόδων είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την ευαισθησία του πολλαπλασιαστή.

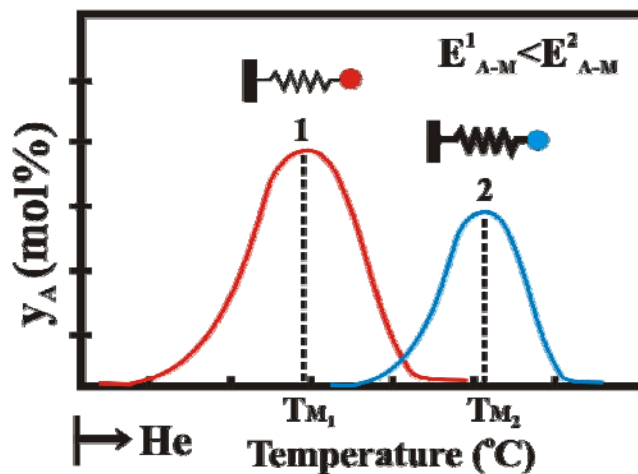


Σχήμα 1.29: Σχηματικό διάγραμμα πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων τύπου Pie (Pie-type Secondary Electron Multiplier, SEM) [113].

ii. Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές Χαρακτηρισμού Στερεών Καταλυτών

Η ισχύς του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ ενός προσροφημένου είδους με κάποια επιφάνεια εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία εκρόφησης ή της επιφανειακής αντίδρασής του [64]. Συγκεκριμένα, κατά την εκρόφηση ενός μοριακά προσροφημένου είδους, όσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός που σχηματίζει με την στερεή επιφάνεια, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία εκρόφησης του (Σχήμα 1.30). Οι σημαντικότερες θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές που χρησιμοποιούνται στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης είναι η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD) και θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) αερίων [64].

Οι τεχνικές αυτές σε συνδυασμό με τη χρήση φασματογράφου μάζας, FTIR, XPS, κ.α., παρέχουν πολύ σημαντικές ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας των στερεών καταλυτών καθώς και για τη δομή και συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια επιφανειακών αντιδράσεων.



Σχήμα 1.30: Τυπικό φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD) [64].

Το αέριο 1 εκροφάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το 2 επειδή η ενέργεια δεσμού που δημιουργείται μεταξύ προσροφημένου αερίου 1 (A)-μεταλλικής επιφάνειας (M) είναι μικρότερη από αυτή του αερίου 2.

- Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αερίων (TPD)

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας όπου εμφανίζεται η μέγιστη εκρόφηση (T_M) ενός μοριακά προσροφημένου είδους κατά τη διάρκεια ενός πειράματος TPD δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της ενθαλπίας προσρόφησης (ΔH°_{ads}) του είδους αυτού καθώς και την ενέργεια δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια [64]. Η εξίσωση

1.27 δίνει τη σχέση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης της εκρόφησης (E_d) και προσρόφησης (E_a) καθώς και της ενθαλπίας προσρόφησης (ΔH°_{ads}) ενός είδους [79]:

$$\Delta H^{\circ} = E_a - E_d \quad (\Delta H^{\circ} < 0) \quad (\text{εξ. 1.27})$$

Στην περίπτωση μη ενεργοποιημένης προσρόφησης ($E_a \approx 0$), από την προηγούμενη εξίσωση προκύπτει ότι η ενθαλπία προσρόφησης είναι πρακτικά ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης. Στην περίπτωση ενεργοποιημένης προσρόφησης η ενέργεια E_d αποτελεί άνω φράγμα για την ΔH°_{ads} . Οι αρχές που διέπουν την τεχνική TPD είναι ανεξάρτητες από το είδος του μορίου που εκροφάται (π.χ., CO, H₂ ή O₂).

Αν θεωρηθούν N_a προσροφημένα είδη σε μια επιφάνεια και N^m είναι η τάξη της κινητικής της εκρόφησης, τότε ο ρυθμός εκρόφησης δίνεται από την εξίσωση 1.28 [79]:

$$\frac{-dN_a}{dt} = \nu N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (\text{εξ. 1.28})$$

όπου ν είναι ο παράγοντας συχνότητας για την εκρόφηση (ή απλά προεκθετικός παράγοντας). Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που δεν υπάρχει επαναπροσρόφηση του αερίου στην στερεή επιφάνεια κατά τη διάρκεια της εκρόφησης [64].

Σε ένα μη-ισοθερμοκρασιακό σύστημα, η γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας της στερεής επιφάνειας με ρυθμό θέρμανσης β , δίνεται από τη σχέση:

$$T = T_o + \beta t \quad (\text{εξ. 1.29})$$

όπου β ο ρυθμός θέρμανσης του στερεού (°C/s), T_o η αρχική θερμοκρασία του στερεού (°C), και t (s) ο χρόνος από τη στιγμή έναρξης της θέρμανσης του στερεού.

Με βάση την τελευταία σχέση η εξίσωση 1.29 γράφεται:

$$\frac{-dN_a}{dT} \cdot \beta = \nu N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (\text{εξ. 1.30})$$

Η τιμή του m για την οποία η γραφική παράσταση του $\ln(dN_a/dt)$ ως προς $1/T$ είναι γραμμική σχέση ονομάζεται τάξη εκρόφησης. Η κλίση της πιο πάνω ευθείας δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση, E_d , η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο για την ισχύ του δεσμού μεταξύ προσροφημένου είδους και επιφάνειας. Τα προσροφημένα είδη που μπορούν να δημιουργηθούν σε μια επιφάνεια μετά από προσρόφηση ενός συγκεκριμένου αερίου μπορεί να είναι περισσότερα του ενός, το καθένα με διαφορετική ενέργεια δεσμού. Ακόμα και η επιφάνεια ενός μονοκρυσταλλού μπορεί να παρουσιάσει πολυπλοκότητα στις ενεργειακές καταστάσεις προσρόφησης (ετερογένεια σε ενεργά κέντρα προσρόφησης). Στην επιφάνεια (111) του βολφραμίου (W), για παράδειγμα, υπάρχουν πέντε τέτοιες καταστάσεις με κορυφές εκρόφησης από 120 μέχρι 650 K, ενώ η επιφάνεια (211) του ίδιου μετάλλου παρουσιάζει μόνο δύο κορυφές εκρόφησης στους 400 και 650 K, αντίστοιχα [114]. Στην εξίσωση 1.30 θεωρήθηκε ότι τα ν και E_d είναι

ανεξάρτητα της κάλυψης θ . Αυτό οδηγεί σε μια σχετικά απλή μέθοδο για τον υπολογισμό της ενέργειας E_d . Η θερμοκρασία T_M , όπου ο ρυθμός εκρόφησης είναι μέγιστος, μπορεί να υπολογισθεί εάν θέσουμε $-d/dT (dN_a/dT)=0$. Έτσι, από την εξίσωση 1.29 προκύπτει:

$$\frac{d}{dT} \left\{ \frac{v}{\beta} N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{\mathcal{R}T}\right) \right\} = 0 \quad (\text{εξ.1.31})$$

ή

$$\frac{v}{\beta} N_a^m \left(\frac{-E_d}{\mathcal{R}T^2}\right) \exp\left(\frac{-E_d}{\mathcal{R}T}\right) = \frac{mv}{\beta} N_a^{(m-1)} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathcal{R}T}\right) \left(\frac{dN_a}{dT}\right) \quad (\text{εξ.1.32})$$

όπου \mathcal{R} είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Για πρώτης τάξης εκρόφηση ($m=1$) προκύπτει:

$$\frac{E_d}{\mathcal{R}T_M^2} = \frac{v}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathcal{R}T_M}\right) \quad (\text{εξ.1.33})$$

Για εκρόφηση δεύτερης τάξης ($m=2$), ισχύει:

$$\frac{E_d}{\mathcal{R}T_M^2} = 2(N_a)_M \frac{v}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathcal{R}T_M}\right) \quad (\text{εξ.1.34})$$

Από τις εξισώσεις 1.33 και 1.34 παρατηρείται ότι η τιμή θερμοκρασίας μεγίστου, T_M , είναι ανεξάρτητη της αρχικής κάλυψης (ή του N_a) στην περίπτωση όπου η κινητική εκρόφησης είναι πρώτης τάξης, ενώ σε μια διεργασία εκρόφησης με δεύτερης τάξης κινητική, η τιμή της θερμοκρασίας T_M μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές με αύξηση της αρχικής κάλυψης.

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_d μετά από σειρά πειραμάτων TPD με διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μπορεί να υπολογισθεί από το διάγραμμα $\ln(\beta/T_M^2) = f(1/T_M)$. Από τις εξισώσεις 1.33 και 1.34 προκύπτει:

$$\ln \frac{\beta E_d}{v \mathcal{R} T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathcal{R} T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathcal{R} T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathcal{R} T_M} - \ln \frac{E_d}{v} \quad (\text{εξ.1.35})$$

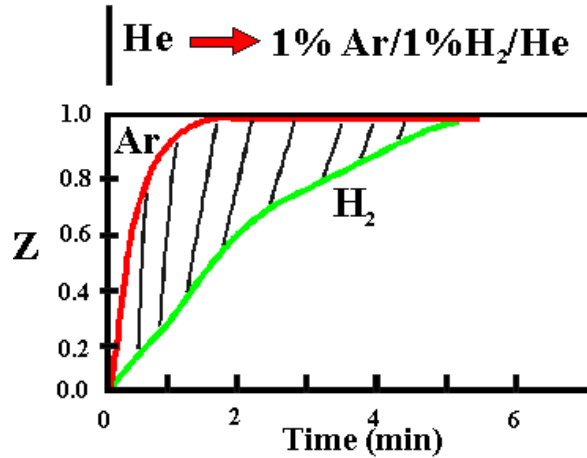
$$\ln \frac{\beta E_d}{2v(N_a)_p \mathcal{R} T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathcal{R} T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathcal{R} T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathcal{R} T_M} - \ln \frac{E_d}{2(N_a)_M v} \quad (\text{εξ.1.36})$$

Για εκρόφηση 1^{ης} τάξης η κλίση του διαγράμματος $\ln(\beta/T_M^2) = f(1/T_M)$ θα ισούται με $(-E_d/\mathcal{R})$.

Εύρεση Διασποράς Μεταλλικής Ενεργού Φάσης (H_2 -TPD)

Στο Σχήμα 1.31 παρουσιάζεται η απόκριση στη συγκέντρωση H_2 από τη χρήση φασματογράφου μάζας συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης μετά από ροή 1 mol% $H_2/1$ mol% Ar/98 mol% He στην είσοδο του αντιδραστήρα ο οποίος περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα στερεού μεταλλικά στηριζόμενου καταλύτη (supported metal catalyst). Το

εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του Ar και του άξονα ψ (αδιάστατη παράμετρος $Z=y(t)/\psi f$) αντιπροσωπεύει την ποσότητα αερίου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις του συστήματος από τη χρωματογραφική βαλβίδα V_1 μέχρι και την είσοδο στο φασματογράφο μάζας, συμπεριλαμβανομένου και του αντιδραστήρα (Σχήμα 1.31).



Σχήμα 1.31: Δυναμική απόκριση του σήματος του φασματογράφου μάζας ($m/z=2,40$) κατά την αλλαγή της τροφοδοσίας από 100%He σε 1%Ar/1%H₂/He.

Το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του H₂ και του άξονα y αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις και ο αντιδραστήρας και αυτό που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του Ar και του άξονα y αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις και ο αντιδραστήρας (παρουσία του καταλύτη). Επομένως, η διαφορά των εμβαδών των δύο καμπυλών (το σκιασμένο μέρος του γραφήματος) αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Δηλαδή,

$$A = \int_0^t F_T y_{Ar} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που εισήλθε στον αντιδραστήρα} \quad (\text{εξ. 1.37})$$

$$B = \int_0^t F_T y_{H_2} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που εξήλθε από τον αντιδραστήρα} \quad (\text{εξ. 1.38})$$

$$A - B = \int_0^t F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt \quad (\text{εξ. 1.39})$$

όπου: F_T η μοριακή παροχή του μίγματος (mol/min), y_i το μοριακό κλάσμα του αερίου i και $A-B$ η ποσότητα του H₂ (mols) που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη.

Από το ποσό του υδρογόνου που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη διασπορά της μεταλλικής καταλυτικής φάσης (εξ. 1.39). Η ποσότητα $(A-B)$ εκφράζει τα mols H₂ που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια. Επομένως,

$$\text{atoms H} = 2(\text{A-B}) = M_s \quad (\text{εξ.1.40})$$

Η εξίσωση 1.38 αντιστοιχεί στον αριθμό των επιφανειακών ατόμων μετάλλου M_s (αριθμός ατόμων μετάλλου που βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη) γνωρίζοντας ότι $\text{H} : M_s = 1 : 1$ (M = άτομο μετάλλου) [64]. Η διασπορά του μετάλλου δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$D (\%) = (M_s/M_T) \times 100\% \quad (\text{εξ.1.41})$$

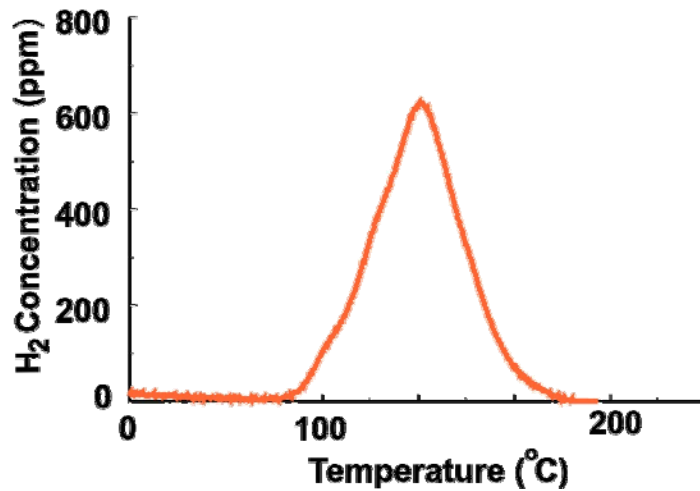
όπου M_T είναι ο ολικός αριθμός ατόμων μετάλλου στο δείγμα του καταλύτη.

Για τον υπολογισμό της διασποράς θεωρείται ότι κάθε άτομο μετάλλου προσροφεί ένα άτομο υδρογόνου. Επομένως, τα mol υδρογόνου που εκροφούνται κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD από την επιφάνεια του μετάλλου ισοδυναμούν με τα διπλάσια mol του μετάλλου που βρίσκονται στην επιφάνεια. Τα mol υδρογόνου που εκροφούνται από την επιφάνεια του μετάλλου μπορούν εύκολα να υπολογιστούν με βάση το εμβαδόν που περικλείει η καμπύλη του φάσματος εκρόφησης TPD και με τη χρήση ισοζυγίου μάζας για αντιδραστήρα συνεχούς ροής.

Μελέτη της Ετερογένειας της Καταλυτικής Επιφάνειας

Πληροφορίες όσον αφορά την ετερογένεια της επιφάνειας του στερεού (δηλαδή τον αριθμό και τα είδη των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια) μπορούν να ληφθούν κατά την εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια με προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του (τεχνική TPD). Αποτέλεσμα είναι η λήψη φάσματος εκρόφησης αερίου (Σχήμα 1.32) συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου αντίδρασης. Στο Σχήμα 1.32 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα εκρόφησης H_2 από καταλύτη Pt/υπόστρωμα όπου αρχικά το υδρογόνο προσροφήθηκε στους 25°C . Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μιας συμμετρικής κορυφής. Το γεγονός αυτό φανερώνει την ύπαρξη ενός είδους κέντρου προσρόφησης. Το σχήμα και η θέση της κορυφής εκρόφησης εξαρτάται άμεσα από την κινητική της εκρόφησης του αερίου από τη στερεή επιφάνεια. Κινητική 1ης και 2ης τάξης δίνουν διαφορετικά ποιοτικά φάσματα εκρόφησης. Η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια. Το ποσό του υδρογόνου (mol H_2/g) που εκροφάται δίδεται από την ακόλουθη σχέση

$$= \text{ποσό } \text{H}_2 \text{ που εκροφάται (φάσμα TPD), } \mu\text{molH}_2/\text{g} \quad (\text{εξ.1.42})$$



Σχήμα 1.32: Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 (TPD) για μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη.

Ο αριθμός των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα εκρόφησης χαρακτηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας. Οι διακριτές κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα (διαφορετική θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού εκρόφησης) και επομένως σε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης (E_d) η οποία δίδεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$$\ln(T_M^2/\beta) = (E_d/R) \times (1/T_M) + \ln(E_d W H_S / 2 R A_d) \quad (\text{εξ.1.43})$$

όπου: β ο ρυθμός θέρμανσης ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), A_d ο προεκθετικός παράγοντας της ειδικής ταχύτητας εκρόφησης (k_d), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, και T_M η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής [115, 116].

Από το γράφημα $2\ln T_M - \ln \beta = f(1/T_M)$ μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) και από την αποτέμνουσα ο προεκθετικός παράγοντας (A_d). Κατ' αυτόν τον τρόπο μπορεί εύκολα να υπολογιστεί και η κινητική σταθερά (k_d) της εκρόφησης σύμφωνα με την εξίσωση 1.44:

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \quad (\text{εξ.1.44})$$

Επομένως, η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου από στερεή επιφάνεια (TPD) είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική αφού εκτός από ποιοτικές πληροφορίες που χαρακτηρίζουν την ετερογένεια της επιφάνειας παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σημαντικών κινητικών παραμέτρων.

Εύρεση Μέσου Μεγέθους Κρυσταλλιτών Μεταλλικής Φάσης (H_2 -TPD)

Στους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες η δραστική φάση εμφανίζεται σε μικροκρυσταλλική μορφή με μέγεθος κρυσταλλιτών μεταξύ 1-15 nm και η διασπορά της στο πορώδες υπόστρωμα είναι άμεσα συνυφασμένη με το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου [64]. Γνωρίζοντας τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του

υποστρώματος (εξ. 1.41) και υποθέτοντας συγκεκριμένο σχήμα κρυσταλλιτών (στις πλείστες περιπτώσεις σφαιρικό), μπορεί να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της δραστηκής φάσης.

Έτσι, στην περίπτωση κρυσταλλιτών σφαιρικού σχήματος, η επιφάνεια ενός κρυσταλλίτη (S_{crystal}) υπολογίζεται από την εξίσωση 1.45:

$$S_{\text{crystal}} = n_i^{\text{surf}} \cdot a_m = 4\pi r_c^2 \quad (\text{m}^2) \quad (\text{εξ.1.45})$$

όπου n_i^{surf} ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη, a_m η επιφάνεια ενός ατόμου μετάλλου (m^2) και r_c η ακτίνα του κρυσταλλίτη. Ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη μπορεί να υπολογιστεί από τη διασπορά, σύμφωνα με την εξίσωση 1.46:

$$n_i^{\text{surf}} = n_i \cdot D \quad (\text{εξ.1.46})$$

όπου: n_i ο συνολικός αριθμός ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη και υπολογίζεται από την πιο κάτω σχέση (εξίσωση 1.46):

$$n_i = \frac{m_{\text{crystal}}}{AW} = \frac{\rho \cdot V_{\text{crystal}}}{AW} = \frac{\rho \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3}{AW} \quad (\text{εξ.1.47})$$

Όπου AW το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol) και ρ η πυκνότητα του (g/m^3). Από τις πιο πάνω εξισώσεις προκύπτει ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου (d_c) δίνεται από την εξίσωση 1.48:

$$d_c = \frac{6AW}{\rho \cdot a_m \cdot D \cdot A_N} \quad (\text{εξ.1.48})$$

Από την τελευταία σχέση φαίνεται ξεκάθαρα η εξάρτηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών της δραστηκής φάσης από τη διασπορά καθώς και από το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιείται [67].

- **Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση (TPSR)**

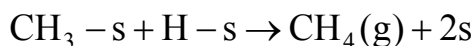
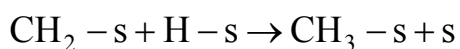
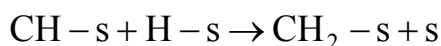
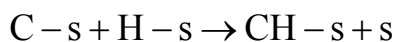
Στην τεχνική TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) σε ένα στερεό που διαθέτει προσροφημένα είδη στην επιφάνειά του, εφαρμόζεται προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού κάτω από συνθήκες ροής ενός αερίου το οποίο αντιδρά με τα προσροφημένα είδη (π.χ. NO , H_2 , O_2 , CO , κ.α.) με συνέπεια, εκτός από πιθανή εκρόφιση των προσροφημένων ειδών, να πραγματοποιείται επιφανειακή αντίδραση [79]. Η παρακολούθηση των προϊόντων που προκύπτουν από την επιφανειακή αντίδραση γίνεται συνήθως με τη χρήση φασματογράφου μάζας, ενώ η μαθηματική ανάλυση είναι παρόμοια με την περίπτωση της τεχνικής TPD, μόνο που στην προκειμένη περίπτωση δεν παρουσιάζεται εκρόφιση κάποιου αερίου αλλά επιφανειακή αντίδραση. Η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με την E_d (TPD) θα

αναφέρεται στο αργό βήμα της αντίδρασης. Η τεχνική TPSR δίνει σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες όπως ο προσδιορισμός της δραστηριότητας διαφόρων προσροφημένων ειδών σε συγκεκριμένο αέριο (π.χ. H₂, O₂, κ.α.) με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Λόγω της απλότητας και της ευαισθησίας της, η τεχνική TPSR έχει βρει μεγάλη εφαρμογή στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης.

Εάν η αύξηση της θερμοκρασίας ενός στερεού, το οποίο διαθέτει προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του, γίνει κάτω από μια μη-αδρανή ατμόσφαιρα αερίου (π.χ., H₂, O₂, CO κ.α.), τότε εκτός από εκρόφιση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί και επιφανειακή αντίδραση [117, 118]. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει μεταξύ των προσροφημένων ειδών, στην επιφάνεια του στερεού και του αερίου που χρησιμοποιείται, είτε από την αέρια φάση είτε μετά από προσρόφιση του τελευταίου. Η τεχνική αυτή ονομάζεται γενικά θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR). Η παρακολούθηση των προϊόντων της επιφανειακής αντίδρασης γίνεται συνήθως με τη χρήση φασματογράφου μάζας.

Η τεχνική TPSR είναι σχετικά απλή, φτηνή και αρκετά ευαίσθητη με αποτέλεσμα να βρίσκει τεράστια εφαρμογή τόσο στον τομέα της κατάλυσης, όσο και στον τομέα της χημείας επιφανειών. Η τεχνική αυτή μπορεί να δώσει σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες για μια αντίδραση, όπως για παράδειγμα ο προσδιορισμός της δραστηριότητας διαφόρων προσροφημένων ειδών σε συγκεκριμένο αέριο (π.χ. H₂, O₂, κ.α.).

Η μαθηματική ανάλυση της τεχνικής αυτής είναι παρόμοια με την τεχνική TPD μόνο που στην περίπτωση της τεχνικής TPSR δεν εκροφάται κάποιο αέριο αλλά συμβαίνει επιφανειακή αντίδραση [119]. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η μαθηματική ανάλυση της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής υδρογόνωσης των προσροφημένων ειδών CH_x που σχηματίζονται μετά από την αντίδραση υδρογόνωσης του CO σύμφωνα με το πιο κάτω σχήμα [118].



Ανάλογα με τον αριθμό των αργών βημάτων από τα 4 προαναφερθέντα που έχουν παρόμοια κινητική σταθερά k, μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου σε σταθερή θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης [118].

- Ένα ρυθμορυθμιστικό βήμα

$$\Phi = k \cdot C_0 \cdot H \cdot e^{-kHt} \quad (\text{εξ.1.49})$$

- Δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα

$$\Phi = C_o \cdot (k \cdot H)^2 \cdot t \cdot e^{-kHt} \quad (\text{εξ.1.50})$$

- Τρία ρυθμορυθμιστικά βήματα

$$\Phi = \frac{C_o \cdot (k \cdot H)^3}{2} \cdot t^2 \cdot e^{-kHt} \quad (\text{εξ.1.51})$$

- Τέσσερα ρυθμορυθμιστικά βήματα

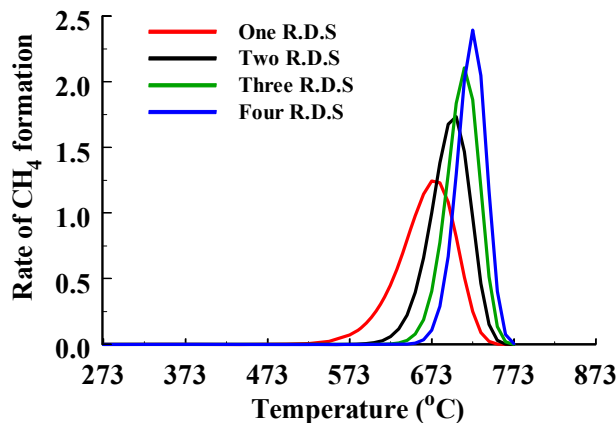
$$\Phi = \frac{C_o \cdot (k \cdot H)^4}{6} \cdot t^3 \cdot e^{-kHt} \quad (\text{εξ.1.52})$$

όπου C_o είναι η αρχική συγκέντρωση των CH_x ειδών, k είναι η κινητική σταθερά της υδρογόνωσης ($k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$), H είναι η κάλυψη του υδρογόνου σε θερμοκρασία T , και t είναι ο χρόνος της ισοθερμοκρασιακής υδρογόνωσης.

Στο Σχήμα 1.33 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πιο πάνω εξισώσεων (1.49-1.52) για γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας και χρησιμοποιώντας τις πιο κάτω παραμέτρους:

$C_o = 10^{14}$ άτομα CH_x/cm^2 , $H = 10^{11}$ άτομα H/cm^2 , $E_a = 117$ kJ/mol, $A = 10^{-2}$, και $\beta = 5$ °C/s.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.33, ο αριθμός των αργών βημάτων της αντίδρασης έχει μικρή επίδραση στο σχήμα των κορυφών TPR CH_4 που λαμβάνονται [118]. Σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνονται μη συμμετρικές κορυφές που μοιάζουν με κορυφές εκρόφησης (TPD) 1^{ης} τάξης [119, 120]. Όμως, η θέση της κορυφής (TM) εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των αργών βημάτων. Με βάση τις εξισώσεις του ρυθμού παραγωγής μεθανίου (εξς. 1.49-1.52), δίνονται πιο κάτω οι υπολογισμοί που οδηγούν στην εξαγωγή της σχέσης μεταξύ της θερμοκρασίας T_M , και των κινητικών παραμέτρων της διεργασίας TPR.



Σχήμα 1.33: Μαθηματική προσομοίωση πειράματος TPSR. Επίδραση του μηχανισμού υδρογόνωσης. RDS = αργό βήμα της αντίδρασης [118].

Η συγκέντρωση του προσροφημένου υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη (εκφρασμένη σαν επιφανειακή κάλυψη) δίνεται από την εξίσωση Langmuir:

$$H = \frac{\sqrt{\lambda p}}{1 + \sqrt{\lambda p}} \cdot H_0 \quad (\text{εξ.1.53})$$

όπου p είναι η πίεση προσρόφησης, H_0 είναι η αρχική επιφανειακή συγκέντρωση του υδρογόνου, και λ είναι ο παράγοντας προσρόφησης που δίνεται από την στατιστική θερμοδυναμική.

$$\lambda = \frac{\text{σταθερά}}{T^{5/2}} \cdot e^{\frac{Q_a}{RT}} \quad (\text{εξ.1.54})$$

όπου Q_a είναι η θερμότητα προσρόφησης (kJ/mol).

Στην θερμοκρασία όπου ο ρυθμός παραγωγής CH_4 εμφανίζει μέγιστο θα ισχύει:

$$\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)_{T_m} = 0 \quad (\text{εξ.1.55})$$

Ανάλογα με το ποιος είναι ο αριθμός των αργών βημάτων (ρυθμορυθμιστικών) της αντίδρασης που έχουν την ίδια κινητική σταθερά k , θα ισχύουν τα ακόλουθα:

- Ένα ρυθμορυθμιστικό βήμα



Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.49 και 1.53-1.55 θα έχουμε για $T = T_M$:

$$\beta \cdot \frac{E_r}{R \cdot T_M^2} \cdot \text{C}_{\text{ads}} + \left(\frac{d\text{C}_{\text{ads}}}{dt}\right)_{T_M} + \frac{\text{C}_{\text{ads}}}{H} \cdot \left(\frac{dH}{dt}\right)_{T_M} = 0 \quad (\text{εξ.1.57})$$

Επιπλέον,

$$-\frac{d\text{C}_{\text{ads}}}{dt} = A \cdot e^{-E_r/RT} \cdot \text{C}_{\text{ads}} \cdot H \quad (\text{εξ.1.58})$$

$$\frac{1}{H} \cdot \frac{dH}{dt} = \frac{d \ln H}{dt} \quad (\text{εξ.1.59})$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του μοντέλου Langmuir και υποθέτοντας ότι $\sqrt{\lambda P} \ll 1$ (ισχύει για υψηλές θερμοκρασίες), θα έχουμε:

$$H = \sqrt{\lambda P} \cdot H_0 \quad (\text{εξ.1.60})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.58-1.1.60 έχουμε:

$$\frac{d \ln H}{dt} = -\frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \cdot \beta - \frac{1}{2} \cdot \frac{Q_a}{R \cdot T_M^2} \cdot \beta \quad (\text{εξ.1.61})$$

Αντικαθιστώντας στην εξ. 1.57 έχουμε:

$$\frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} = \frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r / \mathfrak{R} T_M} + \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (\text{εξ.1.62})$$

Χρησιμοποιώντας κάποιες παραδοχές η εξίσωση 1.62 μπορεί να απλοποιηθεί. Με βάση πειραματικά αποτελέσματα [118] αποδεικνύεται ότι:

$$\frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r / \mathfrak{R} T_M} \gg \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (\text{εξ.1.63})$$

Η εξ. 1.63 γράφεται τότε ως εξής:

$$\frac{E_r}{\mathfrak{R} T_M} = \ln \frac{A \cdot H}{\beta} - \ln \frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} \quad (\text{εξ.1.64})$$

Με σκοπό την εξαγωγή μιας πιο απλής και εύχρηστης σχέσης που να συνδέει την ενέργεια ενεργοποίησης E_r με την θερμοκρασία T_M , ο τελευταίος όρος της εξίσωσης 1.64 μπορεί να θεωρηθεί πολύ μικρότερος του προτελευταίου. Η εξ. 1.64 μετασχηματίζεται ως εξής:

$$E_r = \mathfrak{R} \cdot T_M \cdot \ln \frac{A \cdot H}{\beta} \quad (\text{εξ.1.65})$$

Αντικαθιστώντας την τιμή του E_r από την εξ. 1.65 στην εξ. 1.64 έχουμε:

$$E_r = \mathfrak{R} \cdot T_M \cdot \ln \frac{A \cdot H}{\beta} - \ln \left[\frac{1}{T_M} \cdot \left(\ln \frac{A \cdot H}{\beta} \right) - \frac{1}{2} \frac{Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} \right] \quad (\text{εξ.1.66})$$

Η τελευταία σχέση μοιάζει πολύ με αυτή η οποία ισχύει στην περίπτωση της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) για κινητική 2^{ης} τάξης (εξ. 1.67).

$$E_d = \mathfrak{R} \cdot T_M \cdot \left[\ln \frac{v}{\beta} - \ln \frac{1}{T_M} \cdot \left(\ln \frac{v}{\beta} \right) \right] \quad (\text{εξ.1.67})$$

- Δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα



Με βάση την εξίσωση του ρυθμού παραγωγής CH_4 θεωρώντας δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία φτάνουμε στην τελική εξίσωση:

$$\frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} = \frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r / \mathfrak{R} T_M} \cdot \left(1 - \frac{C_{ads}}{CH_{ads}}\right) + \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M}$$

(1.70)

Θεωρώντας ότι στην περιοχή του μεγίστου του ρυθμού παραγωγής CH₄ ισχύει CH_{ads} > C_{ads}, τότε καταλήγουμε στην εξ. 1.62 και από εκεί με τις ανάλογες προσεγγίσεις καταλήγουμε στις εξισώσεις 1.64 και 1.65.

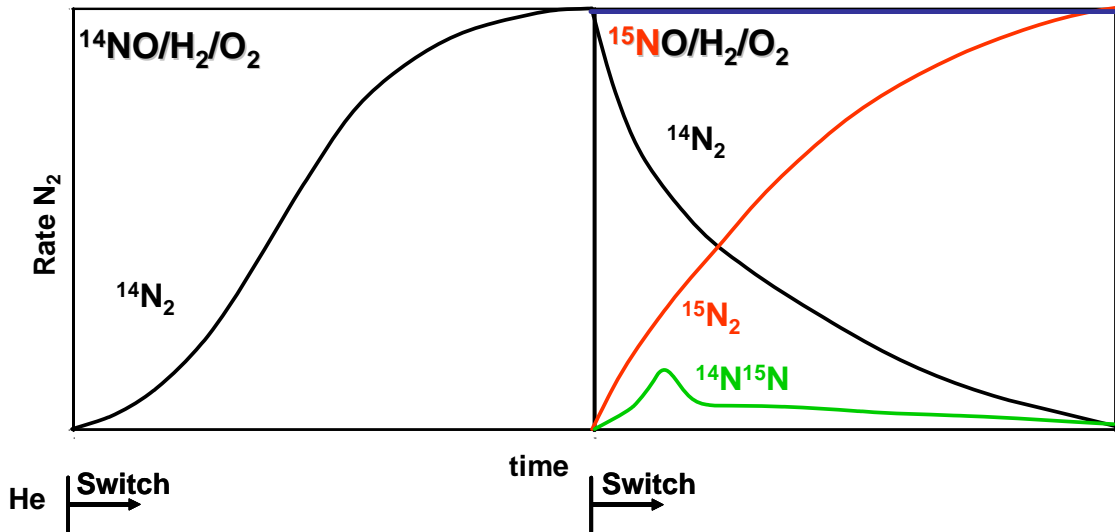
Ανάλογα αποτελέσματα βρίσκουμε και στην περίπτωση όπου θεωρούμε τρία ή τέσσερα ρυθμορυθμιστικά βήματα. Το τελευταίο αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του Σχήμα 1.33.

- **Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)**

Η μέθοδος SSITKA είναι μια από τις πιο ακριβείς τεχνικές για την *in situ* μελέτη του μηχανισμού καταλυτικών ετερογενών αντιδράσεων. Χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων επιφανειακά προσροφημένων ειδών τα οποία λαμβάνουν μέρος στον μηχανισμό της αντίδρασης όπως και των κινητικών σταθερών στοιχειωδών βημάτων του μηχανισμού της αντίδρασης [121, 122]. Με την τεχνική αυτήν μπορεί κανείς ταυτόχρονα να υπολογίσει το ρυθμό της αντίδρασης (R) και τη συγκέντρωση προσροφημένων ενεργών ειδών (θ_i), πράγμα που είναι ανέφικτο με κινητικές μετρήσεις σε μόνιμες συνθήκες. Η τεχνική SSITKA στηρίζεται στη συνεχή παρακολούθηση των αντιδρώντων και προϊόντων μιας αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο μετά από εναλλαγή ενός αντιδρώντος με το αντίστοιχο ισότοπό του σε συνθήκες αντίδρασης [121, 122]. Αφού επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση (steady state) για τους καταλυτικούς ρυθμούς των επιμέρους στοιχειωδών βημάτων της αντίδρασης, η τροφοδοσία εναλλάσσεται σε αυτή που περιέχει ακριβώς τα ίδια μοριακά είδη αλλά με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων μοριακών ειδών με ισοτοπικά σημασμένα άτομα στο αντιδρών μοριακό είδος (Σχήμα 1.34) [121, 122].

Οι μερικές πιέσεις των συστατικών της τροφοδοσίας παραμένουν σταθερές και στα δύο μίγματα με αποτέλεσμα η αντίδραση να παραμένει σε μόνιμη κατάσταση. Κατά τη διάρκεια της ισοτοπικής εναλλαγής παρατηρείται μια δυναμική μεταβολή στη συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών που διαθέτουν σημασμένο άτομο (ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης), κάτι που δεν παρατηρείται για τα μη ενεργά είδη. Δηλαδή, τα μη ενεργά ενδιάμεσα είδη δεν είναι ισοτοπικά εναλλάξιμα. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η δημιουργία δυναμικών αποκρίσεων στις συγκεντρώσεις των αερίων προϊόντων της αντίδρασης και οι οποίες καταγράφονται από φασματογράφο μάζας. Με τη βοήθεια ισοζυγίων μάζας και συγκεκριμένων κινητικών μοντέλων είναι εφικτός ο προσδιορισμός

των επιφανειακών συγκεντρώσεων των ενεργών ειδών της αντίδρασης (θ_i) και κινητικών σταθερών (k_i) στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων [121, 122].



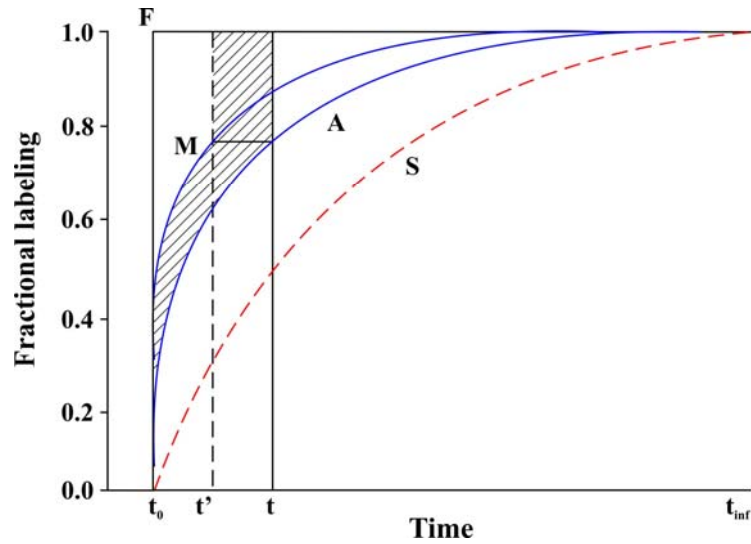
Σχήμα 1.34: Τυπικές αποκρίσεις των ισοτοπικών μοριακών ειδών N_2 όπως αυτές λαμβάνονται κατά τη διάρκεια πειράματος SSITKA το οποίο περιλαμβάνει βηματική εναλλαγή στην αέρια τροφοδοσία $^{14}NO/H_2/O_2 \rightarrow ^{15}NO/H_2/O_2$ [121, 122].

Η τεχνική SSITKA παρουσιάζει ένα μεγάλο πλεονέκτημα έναντι των υπολοίπων δυναμικών τεχνικών με τις οποίες διεξάγονται μηχανιστικές μελέτες ετερογενών αντιδράσεων αφού μπορεί να εφαρμόζεται και σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης χωρίς να επηρεάζεται η κινητική της υπό μελέτη αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο οι συγκεντρώσεις των διαφόρων επιφανειακά προσροφημένων ειδών (άθροισμα ισοτοπικών και μη ισοτοπικών ειδών) δεν μεταβάλλονται μετά την ισοτοπική εναλλαγή.

Μαθηματική Ανάλυση SSITKA

(α) Χωρητικότητες σε Συνθήκες Μόνιμης Κατάστασης

Στο Σχήμα 1.35 παρουσιάζεται η καμπύλη απόκρισης του Ar (mixing, M) κατά την μετάβαση του μέσω αντιδραστήρα CSTR, ενώ η βηματική μεταβολή F (forcing) αποτελεί την απόκριση του Ar σε παράκαμψη (by pass) από τον αντιδραστήρα κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας $He \rightarrow 1\%Ar/He$ [122]. Από την εναλλαγή της τροφοδοσίας από το μίγμα αντίδρασης στο αντίστοιχο που περιέχει το αντιδρών αέριο A ισοτοπικό μίγμα προκύπτει η καμπύλη δυναμικής απόκρισης του αερίου A. Η καμπύλη S αντικατοπτρίζει το προσροφημένο ενδιάμεσο είδος συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 1.35: Υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας $Q_s(t)$ με βάση τις δυναμικές αποκρίσεις F , M και A [122].

Η ποσότητα των ειδών στην αέρια φάση σε μόνιμη κατάσταση και παρουσία καταλύτη (Q_G) υπολογίζεται από την σχέση:

$$Q_G = F_T \int_0^{\infty} |(F(t) - M(t))| dt \quad (\text{εξ. 1.71})$$

όπου F_T η συνολική γραμμομοριακή ροή (mols/min).

Η εξίσωση 1.72 δίνει την ποσότητα των ειδών στο σύστημα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (Q_T), η οποία περιλαμβάνει τα είδη στην αέρια φάση και στην επιφάνεια:

$$Q_T = F_T \int_0^{\infty} |(F(t) - A(t))| dt \quad (\text{εξ. 1.72})$$

Η ποσότητα του προσροφημένου είδους σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (Q_S) προκύπτει από την σχέση:

$$Q_S = Q_T - Q_G = F_T \int_0^{\infty} |(M(t) - A(t))| dt \quad (\text{εξ. 1.73})$$

(β) *Υπολογισμός Ποσοτήτων Προσροφημένων Ειδών Δυναμικών Πειραμάτων*

Η ποσότητα των ειδών στην αέρια φάση σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια δυναμικών πειραμάτων χωρίς προσρόφηση/αντίδρασης προκύπτει από την σχέση:

$$Q_G(t) = M(t) \cdot Q_G \quad (\text{εξ. 1.74})$$

Στην περίπτωση προσρόφησης/αντίδρασης:

$$Q_G(t) = A(t) \cdot Q_G \quad (\text{εξ. 1.75})$$

Η ποσότητα των ειδών στο σύστημα (αέρια και προσροφημένη φάση) σε δεδομένη χρονική στιγμή της δυναμικής απόκρισης δίνεται από την εξίσωση 1.76:

$$Q_T(t) = F_T \int_0^t (F_U(t) - A_U(t)) dt \quad (\text{εξ. 1.76})$$

Η αντίστοιχη ποσότητα στην επιφάνεια ($Q_S(t)$) προκύπτει από την εξίσωση 1.77:

$$Q_S(t) = Q_T(t) - Q_G(t) = F_T \int_0^t (F_U(t) - A_U(t)) dt - A_U(t) Q_G \quad (\text{εξ. 1.77})$$

Η καμπύλη απόκρισης του προσροφημένου είδους στην επιφάνεια, $S(t)$, δίνεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$$S(t) = Q_S(t) / Q_S \quad (\text{εξ. 1.78})$$

Η δυναμική απόκριση $S(t)$ δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά κι έτσι υπολογίζεται μέσω των πιο πάνω εξισώσεων και με τη βοήθεια των πειραματικών αποκρίσεων $F(t)$, $M(t)$ και $A(t)$ [122].

Με την τεχνική SSITKA-MS γίνεται κατορθωτός ο ακριβής υπολογισμός της επιφανειακής συγκέντρωσης ($\mu\text{mol/g}$) και της επιφανειακής κάλυψης θ (με βάση τα επιφανειακά άτομα δραστικής φάσης, π.χ. Pd) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται κατά την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $120\text{-}300^\circ\text{C}$. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη χρήση της τεχνικής SSITKA-MS συνήθως εκφράζονται σαν συνάρτηση της αδιάστατης συγκέντρωσης Z σε συνάρτηση με το χρόνο. Έτσι, το Z ορίζεται ως:

$$Z(t) = \frac{(y(t) - y_\infty)}{(y_0 - y_\infty)}, \quad (\text{εξ. 1.79})$$

όπου οι δείκτες 0 και ∞ αναφέρονται σε τιμές συγκεντρώσεων (y , mol%) σε χρόνο $t = 0$ και μετά την επίτευξη της νέας μόνιμης κατάστασης από την αλλαγή της τροφοδοσίας στο ισοτοπικό μίγμα αντίδρασης [121].

Με τη βοήθεια της εξίσωσης 1.41 για εύρεση της διασποράς, μπορεί να υπολογισθεί ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων Pd:

$$\text{Pd surface atoms} = (\text{Loading} \times \text{Dispersion}) / \text{MW}_{\text{Pd}} \quad (\text{εξ. 1.80})$$

Έτσι, η επιφανειακή κάλυψη θ υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$\theta = \text{Active NO}_x (\mu\text{mol/g}) / \text{Pd surface atoms} (\mu\text{mol Pd/g}) \quad (\text{εξ. 1.81})$$

iii. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS)

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερέθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τούτο οφείλεται κατά κύριο λόγο στην θεαματική ανάπτυξη των υπολογιστών και στη βαθμιαία χρήση τους σε θέματα φασματοσκοπίας. Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερέθρου (dispersive IR spectroscopy), η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτων (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου [123-128]. Αντίθετα, στη φασματοσκοπία υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του περασμένου αιώνα, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ τους σε γωνία 45° (Σχήμα 1.36).

Για την κατανόηση της λειτουργίας του συμβολόμετρου θεωρείται η απλούστερη περίπτωση κατά την οποία η ακτινοβολία μίας μονοχρωματικής πηγής συχνότητας ν_0 (όπου ν_0 ο κυματάριθμος της ακτινοβολίας, δηλ. $\nu_0 = 1/\lambda_0$) χωρίζεται σε δύο δέσμες ίσης εντάσεως $I(\nu_0)$. Όταν μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης συμβάλλουν και δίδουν συνολική ένταση η οποία δίδεται από την πιο κάτω σχέση [123]:

$$I(\varphi) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos\varphi) \quad (\text{εξ. 1.82})$$

Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της διαφοράς των δύο οπτικών διαδρομών, s , και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας.

$$\varphi = 2\pi (s/\lambda_0) \quad (\text{εξ. 1.83})$$

Συνεπώς, η ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή δίδεται από την σχέση:

$$I(s) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos 2\pi\nu_0 s) \quad (\text{εξ. 1.84})$$

Είναι προφανές ότι παρατηρείται ενισχυτική συμβολή (constructive interference) όταν $s = n \lambda_0$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Αντίθετα, παρατηρείται μηδενική ένταση όταν,

$$s = (n + 1/2) \lambda_0 \quad (\text{εξ. 1.85})$$

Στην πραγματικότητα όμως η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων ν και επομένως η ένταση της ακτινοβολίας δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$I(s) = 2 \int_0^\infty I(\nu) (1 + \cos 2\pi\nu s) d\nu = 2 \int_0^\infty I(\nu) d\nu + 2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu = I_\sigma + 2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu \quad (\text{εξ. 1.86})$$

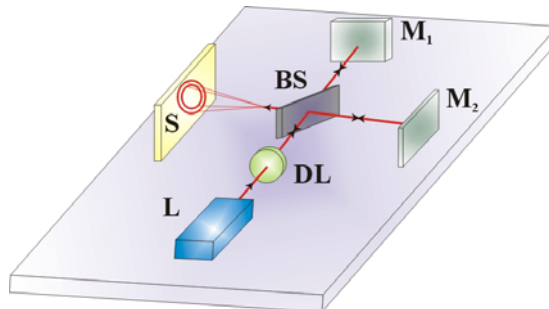
Συνεπώς, η ένταση $I(s)$ αποτελείται από ένα σταθερό μέρος, I_0 , και ένα μεταβαλλόμενο: $2 \int_0^{\infty} I(v) \cos 2\pi v s \, dv$. Το μεταβαλλόμενο μέρος είναι υπεύθυνο για την χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής (interferogram) και ονομάζεται συνάρτηση του συμβολομέτρου:

$$F(s) = 2 \int_0^{\infty} I(v) \cos 2\pi v s \, dv = \int_{-\infty}^{\infty} I(v) \cos 2\pi v s \, dv \quad (\text{εξ. 1.87})$$

Στο Σχήμα 1.36 φαίνονται τα φάσματα εκπομπής και τα συμβολογράμματα μιας μονοχρωματικής και μιας πολυχρωματικής πηγής. Τα συμβολογράμματα είναι συμμετρικά ως προς $s=0$ και η μέγιστη ένταση για την πολυχρωματική πηγή λαμβάνεται για $s=0$.

Από τη μετρούμενη συνάρτηση $F(s)$, δηλαδή την ένταση ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, προκύπτει εύκολα το φάσμα υπερύθρου $I(v)$, μέσω του μετασχηματισμού Fourier, εκ του οποίου προέρχεται και η ονομασία *Fourier transform spectroscopy* (Εξ. 1.88).

$$I(v) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cos 2\pi v s \, ds = 2 \int_0^{\infty} F(s) \cos 2\pi v s \, ds \quad (\text{εξ. 1.88})$$



Σχήμα 1.36: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson: L - πηγή Laser, BS - Διαχωριστής δέσμης (Beam Splitter), M - Καθρέπτες, S - Οθόνη (screen), DL - αποκλίνων φακός [123].

Σύμφωνα με την εξίσωση 1.88, ο υπολογισμός του φάσματος $I(v)$ προϋποθέτει τη γνώση του συμβολογράμματος για διαφορές οπτικών διαδρομών $0 \leq s \leq 8$. Στην πράξη αυτό δεν είναι δυνατό δεδομένου ότι το s λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και s_{\max} . Μαθηματικά, αυτό αντιστοιχεί με πολλαπλασιασμό του $F(s)$ με μια συνάρτηση $D_r(s)$ (instrumental line shape) η οποία μηδενίζει την ένταση για ορισμένες τιμές του s . Η διαδικασία αυτή λέγεται αποδισμός (apodization) και αντιστοιχεί στη γνωστή συνάρτηση σχισμής (slit function) σε dispersive φασματοφωτόμετρο [129]. Παράδειγμα συνάρτησης $D_r(s)$ είναι η συνάρτηση boxcar,

$$D_r(s) = 1 \text{ όταν } -s_{\max} < s < +s_{\max}$$

$$D_r(s) = 0 \text{ όταν } s < -s_{\max}, s > +s_{\max}$$

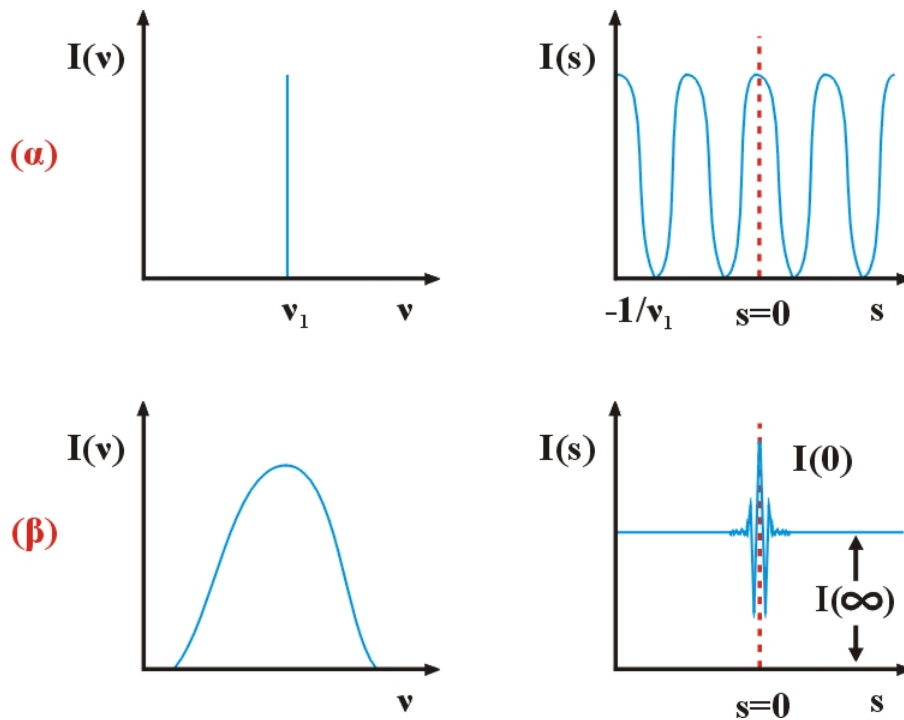
Αν $D_r(\nu)$ είναι η μετασχηματισμένη Fourier της $D_r(s)$ τότε το προκύπτον φάσμα δίνεται από τη σχέση:

$$I(\nu) \cdot D_r(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cdot D_r(s) \cos 2\pi\nu s \, ds \quad (\text{εξ. 1.89})$$

όπου $I(\nu)$ είναι το πραγματικό φάσμα.

Η φυσική σημασία του $I(\nu) \cdot D_r(\nu)$ είναι ότι το φάσμα έχει καθορισμένο εύρος το οποίο ισούται με $\Delta\nu = 1/2s_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $\Delta\nu = 1/s_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό. Επίσης, η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι $R = 2\nu s_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $R = \nu s_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό [126].

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 1.37, το κινητό κάτοπτρο του συμβολόμετρου Michelson αποτελεί επίσης μέρος ενός μικρότερου συμβολόμετρου (συμβολόμετρο αναφοράς) όπου οι φωτεινές πηγές είναι ένα μικρό laser He-Ne και μια πηγή λευκού φωτός. Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια, και συνεπώς της συχνότητας της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι η $\nu(\text{He-Ne}) = 15802.4117 \text{ cm}^{-1}$. Το συμβολογράφημα του λευκού φωτός χρησιμοποιείται για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων (trigger). Το σταθερό κάτοπτρο του συμβολόμετρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν $s > s_{\max}$ για το κυρίως συμβολόμετρο.



Σχήμα 1.37: Συμβολογράμματα $[I(s)]$ και αντίστοιχα φάσματα εκπομπής $[I(\nu)]$ μονοχρωματικής (α) και πολυχρωματικής (β) πηγής [126].

- *Δυνατότητες και Πλεονεκτήματα της Φασματοσκοπίας FT-IR*

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολόμετρου Michelson που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστή δέσμης, τη σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών, κ.λ.π. [130]. Τα πλεονεκτήματα / μειονεκτήματα των διαφόρων φασματοφωτόμετρων FTIR αναφέρονται αναλυτικά σε εξειδικευμένη βιβλιογραφία [130].

Η χρήση των υπολογιστών στην φασματοσκοπία FTIR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού της μέσης τιμής τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στη μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στη μεταβαλλόμενη σύσταση όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη “βιβλιοθήκης” φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως τη δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στη συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φασματοφωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει τότε έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φασματοφωτόμετρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολόμετρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR, που δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φασματοφωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμιά πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση [129].

- *Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy)*

Υλικά που παρουσιάζουν μικρό συντελεστή απορρόφησης, αλλά ικανότητα ισχυρής σκέδασης της ακτινοβολίας υπερύθρου λόγω πολλαπλών ανακλάσεων στην επιφάνεια τους, μελετώνται με χρήση της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance

Spectroscopy), αντί της φασματοσκοπίας FTIR με διαπερατότητα (transmission FTIR). Η τεχνική είναι γνωστή ως DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Η προσπίπτουσα δέσμη κατευθύνεται με ελλειψοειδές κάτοπτρο στο δείγμα υπό ευρεία στερεά γωνία, ανακλάται από την πορώδη ή κοκκώδη επιφάνεια του υλικού, τυχόν κατοπτρική συνεισφορά αποκόπτεται, και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται επίσης από ελλειψοειδές κάτοπτρο και αναλύεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.38 [129].

Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η ευκολία συλλογής δεδομένων από δείγματα σε μορφή σκόνης, ή με ανώμαλη εξωτερική επιφάνεια, καθώς και η υψηλή ευαισθησία σε ασθενή σήματα (δυνατότητα ανίχνευσης ακόμα και μερικών ppm) [131]. Το πιο πάνω γεγονός καθιστά δυνατή τη χρήση της τεχνικής DRIFTS σε ένα μεγαλύτερο φάσμα δειγμάτων σε σχέση με την τεχνική διέλευσης FTIR. Επιπλέον, το γεγονός ότι η τεχνική DRIFTS δεν απαιτεί τη χρήση δισκίων, επιτρέπει τη χρήση της σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης (*in situ*), δηλαδή, σε συνθήκες όπου ο καταλύτης έχει την μορφή σκόνης όπως σε εργαστηριακές εφαρμογές σε χημικό αντιδραστήρα [140]. Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνική DRIFTS έναντι της τεχνικής FTIR με διαπερατότητα είναι το οικονομικό κόστος [132]. Θα μπορούσε επίσης να αναφερθεί η μεγαλύτερη δυσκολία ποσοτικοποίησης του σήματος (absorbance) το οποίο λαμβάνεται με την τεχνική DRIFTS σε σχέση με την τεχνική FTIR διέλευσης [132].

Το μετρούμενο σήμα στην τεχνική DRIFTS σχετίζεται με τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης του υλικού k , και τον συντελεστή σκέδασης s μέσω της συνάρτησης *Kubelka-Munk*, $KM(R_\infty)$ [133]:

$$KM = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty = k/s \quad (\text{εξ. 1.90})$$

όπου R_∞ είναι η ανακλαστικότητα που παρουσιάζει “άπειρο” πάχος υλικού (2-3 mm), k είναι ο συντελεστής απορρόφησης του προσροφημένου είδους, και s είναι ο παράγοντας σκέδασης.

Ο συντελεστής απορρόφησης, k , ορίζεται ως εξής:

$$k = 2.303a.c \quad (\text{εξ. 1.91})$$

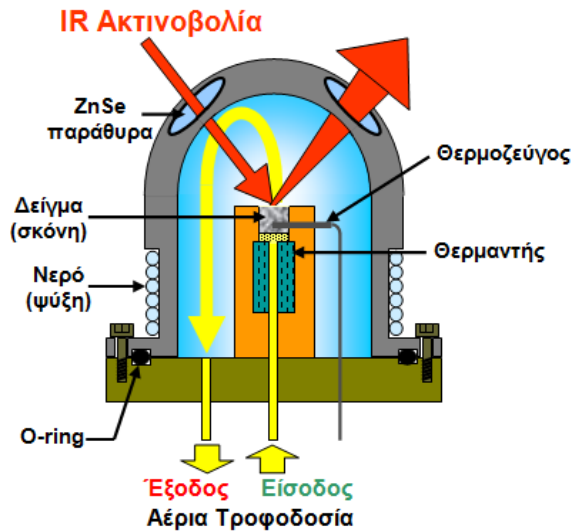
όπου a είναι η απορροφικότητα (absorptivity) του χημικού είδους, και c είναι η συγκέντρωση του χημικού είδους.

Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις έχουμε:

$$KM = 2.303ac/s \quad (\text{εξ. 1.92})$$

Στην πράξη το R_∞ αντικαθίσταται από τον λόγο $R(\text{sample})/R(\text{standard})$, όπου $R(\text{sample})$ και $R(\text{standard})$ είναι τα φάσματα ανάκλασης του δείγματος και του υλικού

αναφοράς, αντίστοιχα. Ως δείγμα αναφοράς επιλέγεται υλικό που δεν απορροφά στο IR (π.χ. KBr).



Σχήμα 1.38: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού DRIFTS [116].

Από την εξίσωση 1.92 προκύπτει ότι ποσοτικές συγκρίσεις μεταξύ φασμάτων (π.χ. εφαρμογές του νόμου Beer-Lambert) είναι δυνατές μόνο εάν αυτά αντιστοιχούν σε δείγματα παρόμοιας φύσης και κοκκομετρίας, ώστε ο συντελεστής s να μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το γεγονός μέτρησης της επιφανειακής συγκέντρωσης συγκεκριμένου προσροφημένου είδους (ολοκλήρωση κορυφής IR) με το χρόνο αντίδρασης, όπου η αναφορά γίνεται ακριβώς στο ίδιο δείγμα και χημικό είδος [134].

Για την ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. ακολουθήθηκε η πιο κάτω διαδικασία:

(α) Σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης λήφθηκε το φάσμα του στερεού υπό ροή αδρανούς αερίου (background) το οποίο αφαιρείται από το τελικό φάσμα του δείγματος που λαμβάνεται μετά την αντίδραση. Με τη διαδικασία αυτή εμφανίζονται κορυφές οι οποίες οφείλονται σε απορρόφηση ακτινοβολίας IR από τα προσροφημένα είδη που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Επίσης, πιθανή είναι η εμφάνιση μικρών κορυφών που οφείλονται στην αέρια φάση αντιδρώντων/προϊόντων. Είναι επίσης σημαντικό να γίνεται διόρθωση της γραμμής βάσεως.

(β) Η διόρθωση της γραμμής βάσης (baseline) γίνεται φέροντας αρκετά σημεία στα τμήματα που καθορίζουν τις περιοχές όπου εμφανίζονται οι κορυφές του φάσματος και με τη βοήθεια του λογισμικού του οργάνου που χρησιμοποιείται φέρεται η διορθωμένη ευθεία γραμμή βάσης. Η επιλογή των σημείων τα οποία θα καθορίσουν τη γραμμή βάσης είναι πολύ σημαντική και θα πρέπει να καθορισθεί προσεκτικά.

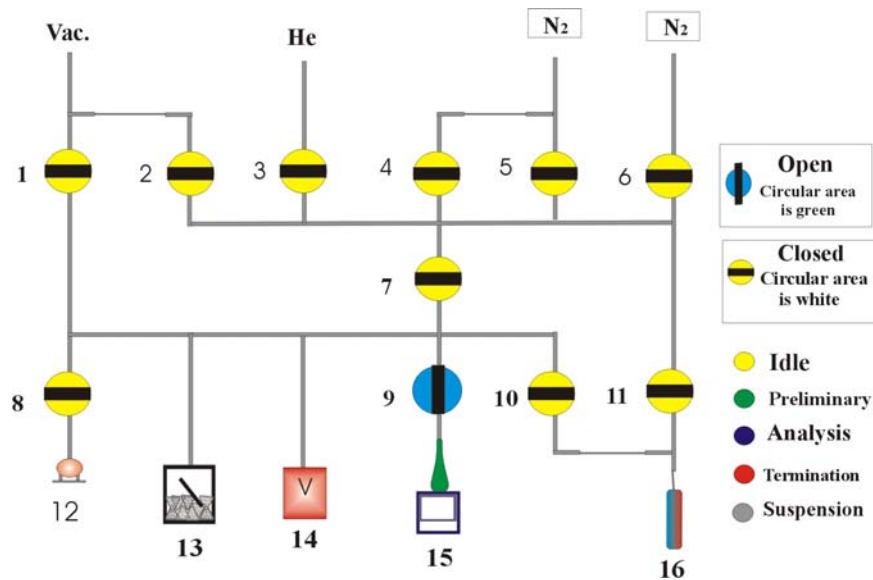
(γ) Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία εξομάλυνσης (smoothing) του φάσματος το οποίο περιέχει κορυφές με θόρυβο (περίπτωση μικρού S/N λόγου). Υπερβολική εξομάλυνση του φάσματος είναι δυνατό να “εξαφανίσει” κορυφές που μπορούν να οδηγήσουν στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων όσον αφορά τα ενεργά ενδιάμεσα είδη μιας αντίδρασης.

(δ) Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται αποσυνέλιξη των κορυφών των φασμάτων που προκύπτουν (deconvolution), δηλαδή επιμέρους διαχωρισμός κορυφών που περιέχονται σε τμήματα του φάσματος και οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται. Η αποσυνέλιξη των κορυφών είναι πολύ σημαντική διαδικασία αφού δίνονται πληροφορίες για τον αριθμό και τη θέση των αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών. Η διαδικασία της αποσυνέλιξης που ακολουθείται έχει ως εξής: Αρχικά επιλέγεται ένα τμήμα του φάσματος που περιέχει αριθμό κορυφών με κατώτατο όριο τη βασική γραμμή. Στο επιλεγμένο τμήμα εφαρμόζεται αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier και το φάσμα που προκύπτει καλείται *cepstrum*. Στο σημείο αυτό η παράμετρος που μπορεί να ρυθμιστεί είναι το μέγεθος της αποσυνέλιξης. Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι το άθροισμα των εμβადών των κορυφών που προκύπτουν πρέπει να είναι ίσο με το εμβάδο της κορυφής του φάσματος που προκύπτει μετά από τη διαδικασία προσαρμογής σε καμπύλη (διαδικασία curve fitting). Στην περίπτωση που η διόρθωση της γραμμής βάσης, ή που η προσαρμογή του φάσματος δεν έγιναν σωστά, οι κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη θα παρουσιάζονται σε λάθος κυματαριθμούς και με εντάσεις διαφορετικές από αυτές που θα έπρεπε να είναι.

(ε) Με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας είναι δυνατή η ταυτοποίηση των κορυφών που εμφανίζονται στο φάσμα και η απόδοσή τους στα ενδιάμεσα προσροφημένα επιφανειακά είδη που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

iv. Μέθοδος B.E.T.

Η βασική μέθοδος για την μέτρηση της ολικής επιφάνειας και της κατανομής των πόρων ενός στερεού πήρε το όνομα της από τους Brunauer, Emmett και Teller (μέθοδος B.E.T) οι οποίοι ανέπτυξαν την μέθοδο αυτή. Η τεχνική αυτή έχει σήμερα αυτοματοποιηθεί πλήρως, σχηματικό διάγραμμα της οποίας παρουσιάζεται στο πιο κάτω Σχήμα 1.39 [135].



Σχήμα 1.39: Διάγραμμα τυπικής συσκευής για μετρήσεις B.E.T [135].

1: Βαλβίδα κενού, 2: Βαλβίδα μερικού κενού, 3: Βαλβίδα Ηλίου, 4: Βαλβίδα μερικής ανάλυσης αερίου, 5: Βαλβίδα ολικής ανάλυσης αερίου, 6: Αέριο πίεσης κορεσμού, 7: Βαλβίδα απομόνωσης κάτω θαλάμων, 8: Βαλβίδα θαλάμου βαθμονόμησης, 9: Βαλβίδα Θαλάμου δείγματος, 10: Βαλβίδα κυλίνδρου μερικής πίεσης κορεσμού, 11: Βαλβίδα κυλίνδρου ολικής πίεσης κορεσμού, 12: Θάλαμος βαθμονόμησης, 13: Ρυθμιστής πίεσεως, 14: Μετρητής κενού, 15: Θέση δοχείου με υγρό άζωτο, και 16: Σωλήνας πίεσης κορεσμού.

Η μέθοδος B.E.T. είναι βασισμένη στη φυσική προσρόφηση ενός αερίου (κυρίως αζώτου) στην επιφάνεια του στερεού. Εάν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μια προσροφημένη μονομοριακή στοιβάδα μπορούν να προσδιοριστούν, και η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε μόριο είναι γνωστή, τότε η ποσότητα του προσροφημένου αερίου δίνει εύκολα την ειδική ολική επιφάνεια του στερεού (m^2/g).

Οι Brunauer, Emmett και Teller ανέπτυξαν τη θεωρία φυσικής προσρόφησης πολλαπλών στοιβάδων και κατέληξαν σε μια εξίσωση η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση της ολικής επιφάνειας στερεών [136].

Η εξίσωση αυτή είναι η ακόλουθη :

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (\text{εξ. 1.93})$$

όπου,

V = όγκος του προσροφημένου αερίου στην μερική πίεση P .

V_m = όγκος του προσροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονομοριακής στοιβάδας.

P_0 = τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος.

C = σταθερά, εξαρτώμενη από τη θερμότητα προσρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης του αερίου.

Η σταθερά C δίνεται από τον τύπο:

$$C = \exp \frac{(q_1 - q_2)}{RT} \quad (\text{εξ. 1.94})$$

όπου,

q_1 = θερμότητα προσρόφησης για την πρώτη στοιβάδα (kcal.mol^{-1}).

q_2 = λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου (ισούται με την θερμότητα προσρόφησης για όλες τις επόμενες στοιβάδες) (kcal.mol^{-1}).

Η γραφική παράσταση του προσροφημένου όγκου του αερίου συναρτήσει της σχετικής πίεσεως P/P_0 δίνει την γνωστή “ισόθερμο B.E.T.” (Σχήμα 1.40). Παρόλο που στην τεχνική B.E.T μελετάται η προσρόφηση σε σχετικές πιέσεις από 0 έως 1, εντούτοις έχει βρεθεί, ότι η εξίσωση 1.93 ακολουθείται ικανοποιητικά μόνο στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0.05 έως 0.3 [136, 137]. Σε υψηλότερες σχετικές πιέσεις η εξίσωση B.E.T υπερεκτιμά τον ειδικό όγκο του υπό μελέτη στερεού, ενώ σε χαμηλότερες σχετικές πιέσεις τον υποτιμά. Για το λόγο αυτό για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τιμές που αφορούν σχετικές πιέσεις στην περιοχή 0.05-0.3.

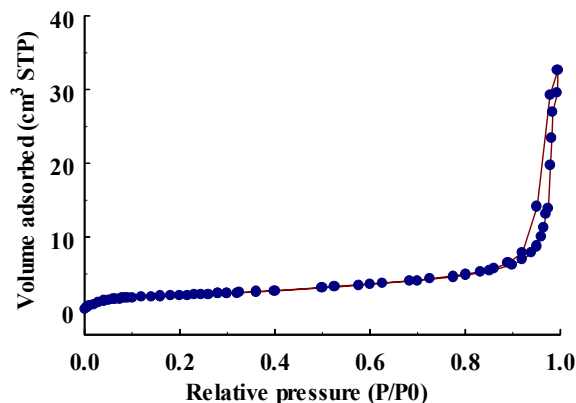
Η γραφική παράσταση του λόγου $P/V(P_0-P)$ συναρτήσει της σχετικής πίεσεως P/P_0 δίνει ευθεία γραμμή όταν η εξίσωση B.E.T. (εξ. 1.93) ακολουθείται.

Η ευθεία αυτή έχει κλίση :

$$S = \frac{C - 1}{CV_m} \quad (\text{εξ. 1.95})$$

και αποτέμνουσα:

$$I = \frac{1}{CV_m} \quad (\text{εξ. 1.96})$$



Σχήμα 1.40: Ισόθερμος ($T=77\text{K}$) B.E.T για εμπορικό δείγμα CaO [137].

Από την κλίση και την αποτέμνουσα ο όγκος του προσροφημένου αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό μιας μονομοριακής στοιβάδας δίνεται ως εξής:

$$V_m = \frac{1}{S + I} \quad (\text{εξ. 1.97})$$

Η ολική επιφάνεια δίνεται από την σχέση :

Ολική επιφάνεια (S_g) = (αριθμός των προσφημένων μορίων της μονοστοιβάδας) x (εμβαδόν μορίου).

Δηλαδή :

$$S_g = \left[\frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \right] \cdot a \quad (\text{εξ. 1.98})$$

όπου, N_{AV} ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια/mol), V ο γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP), $22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$, και a η επιφάνεια προβολής του μορίου του αερίου ($\text{cm}^2/\mu\text{όριο}$).

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_{AV} \rho} \right] \quad (\text{εξ. 1.99})$$

όπου, M το μοριακό βάρος του αερίου (g/gmol), και ρ η πυκνότητα του υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος (g/cm^3).

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται άζωτο, ο τύπος που δίνει την ολική ειδική επιφάνεια του στερεού γράφεται :

$$S_g = 4.35 \times V_m \quad [m^2 / g] \quad (\text{εξ. 1.100})$$

v. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

Αρχές της ατομικής φασματοσκοπίας

Η ατομική φασματοσκοπία βασίζεται στη κβαντική θεωρία του Max Planck. Δύο σπουδαία αξιώματα της κβαντικής θεωρίας περιλαμβάνουν:

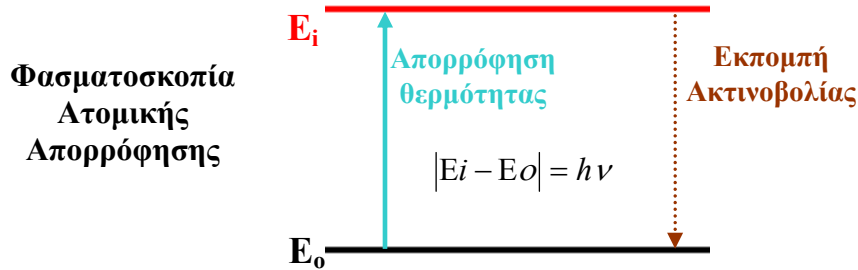
(α) Σωματίδια, όπως άτομα, ιόντα και μόρια μπορούν να βρίσκονται σε καθορισμένες, διακριτές καταστάσεις, που χαρακτηρίζονται από ορισμένα ποσά ενέργειας. Όταν ένα σωματίδιο αλλάζει την κατάσταση του, απορροφάει ή εκπέμπει μια ποσότητα ενέργειας, ακριβώς ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο καταστάσεων (κβάντωση).

(β) Όταν τα άτομα, ιόντα ή μόρια απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία, για να μεταβούν από μια ενεργειακή κατάσταση σε άλλη, η συχνότητα ν ή το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας σχετίζεται με τη διαφορά των ενεργειών στις δυο καταστάσεις και υπολογίζεται από τη σχέση

$$E_i - E_o = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{εξ. 1.101})$$

Όπου E_1 η ενέργεια της υψηλότερης και E_0 η ενέργεια της χαμηλότερης κατάστασης, c η ταχύτητα του φωτός και h η σταθερά του Planck.

Τα ατομικά φάσματα που προκύπτουν εντοπίζονται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (160-880 nm), δηλαδή στο τμήμα που περιλαμβάνει την υπεριώδη (UV), ορατή και εγγύς υπέρυθρη ακτινοβολία. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ενεργειακό επίπεδο περιγράφονται συνοπτικά στο Σχήμα 1.41 [138].



Σχήμα 1.41: Ενεργειακές μεταπτώσεις στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης [138].

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκπέμπεται, όταν διεγερμένα άτομα επανέρχονται σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα αποδίδοντας την περίσσεια της ενέργειας τους ως φωτόνια: α) Βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια ή άλλα στοιχειώδη σωματίδια, ο οποίος γενικά οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας X, β) έκθεση σε σπινθήρα εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος ή θερμότητα φλόγας σε ηλεκτρικό φούρνο, η οποία παράγει υπεριώδη (UV), ορατή ή υπέρυθρη ακτινοβολία, γ) ακτινοβόληση με χημική αντίδραση, που παράγει χημειοφωταύγεια.

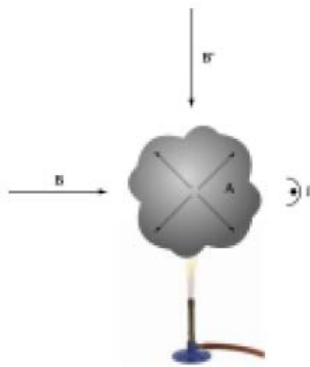
Η ακτινοβολία μιας διεγερμένης πηγής χαρακτηρίζεται από το φάσμα εκπομπής που αποδίδεται ως η γραφικά παράσταση της σχετικής έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ή της συχνότητας.

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέρχεται μέσα από ένα νέφος ατόμων, είναι δυνατόν να αποσβεστούν εκλεκτικά με απορρόφηση μερικές συχνότητες ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας στα άτομα, τα οποία συνθέτουν το δείγμα. Η απορρόφηση διεγείρει τα άτομα αυτά από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια ή περισσότερες διεγερμένες καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας.

Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία, τα άτομα, όπως και τα άλλα σωματίδια, έχουν περιορισμένο μόνο αριθμό διακριτών ενεργειακών επιπέδων. Για το λόγο αυτό το φωτόνιο που θα προκαλέσει διέγερση, θα πρέπει να έχει ακριβώς την ενέργεια που αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων. Επειδή αυτές οι διαφορές ενεργειών είναι μοναδικές για κάθε άτομο, η μελέτη των συχνοτήτων της απορροφούμενης ακτινοβολίας παρέχει ένα μέσο χαρακτηρισμού των συστατικών ενός δείγματος μιας ουσίας. Για το σκοπό αυτό η απορρόφηση μετριέται πειραματικά ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας.

Η υπεριώδης και η ορατή ακτινοβολία διαθέτουν ενέργεια ικανή να προκαλέσουν μεταπτώσεις μόνο στα εξωτερικά ηλεκτρόνια (ή ηλεκτρόνια σθένους). Αντίθετα, η ακτινοβολία X διαθέτει κατά πολλές τάξεις μεγέθους υψηλότερη ενέργεια και είναι ικανή να αλληλεπιδράσει με ηλεκτρόνια, που βρίσκονται πλησιέστερα στον πυρήνα των ατόμων.

Στο Σχήμα 1.42 δίνεται σχηματικά η αρχή της ατομικής φασματοσκοπίας [139]. Έστω ένα νέφος ατόμων του στοιχείου A μένουν ελεύθερα από κάθε δεσμό. Στην περίπτωση που στα άτομα αυτά δοθεί ενέργεια, με μορφή π.χ. θερμότητας, μερικά από τα άτομα του A θα μεταπηδήσουν για ελάχιστα ns σε υψηλότερες στάθμες ενέργειας. Η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ορισμένης συχνότητας ν κατά την αποδιέγερση των ατόμων σε ορισμένη θερμοκρασία αποτελεί ένα μέτρο του αριθμού των ατόμων που διεγέρθηκαν και κατά συνέπεια μέτρο του συνολικού αριθμού ατόμων του A που περιέχονται στο νέφος. Αν στο νέφος των ατόμων προσπέσει κατάλληλη δέσμη ακτινοβολίας, τότε η απορρόφηση της ακτινοβολίας αποτελεί πάλι μέτρο της συγκέντρωσης των ατόμων στο χώρο του νέφους. Η διάταξη αυτή αποτελεί την αρχή της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.



Σχήμα 1.42: Αρχή της ατομικής φασματοσκοπίας. A: Νέφος ατόμων, B, B': Δέσμη διερχόμενης ακτινοβολίας ομοαξονικά και κάθετα με τον ανιχνευτή αντίστοιχα και Γ: Ανιχνευτής [138].

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην απορρόφηση μέρους της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει σε ένα νέφος ατόμων, τα οποία προέρχονται από το προς ανάλυση δείγμα μετά από κατάλληλη μέθοδο ατομοποίησης του. Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης το δείγμα αρχικά εκτίθεται σε ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια με σκοπό την διάσπαση των μορίων του σε άτομα. Η ατομοποίηση του δείγματος γίνεται είτε σε φλόγα είτε σε φούρνο ηλεκτροθερμικά. Το άτομο βρίσκεται τότε στην πιο σταθερή του ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, στην κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια (θεμελιώδη). Στη συνέχεια, ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος προσφέρεται στα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η διαδικασία της ατομικής απορρόφησης λαμβάνει χώρα όταν τα άτομα αυτά απορροφήσουν αυτή την ακτινοβολία και μεταπέσουν σε μια λιγότερο

σταθερή διαμόρφωση, γνωστή ως διεγερμένη κατάσταση. Οι αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται στην ατομική απορρόφηση, μπορεί να είναι πολύ επιλεκτικές επειδή οι γραμμές ατομικής απορρόφησης είναι εξαιρετικά στενές και επειδή οι ενέργειες των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Όταν ακτινοβολία διέρχεται από τα άτομα της θεμελιώδους κατάστασης, η έντασή της μειώνεται καθώς μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τα άτομα τα οποία με την διαδικασία αυτή διεγείρονται. Η ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που συμμετέχουν στο φαινόμενο.

Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης η ελάττωση της έντασης συνδέεται με την έννοια της ατομικής απορρόφησης σύμφωνα με το νόμο των Berg-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K_v \beta \log e - 0.4343 K_v \beta \quad (\text{εξ.1.102})$$

Όπου A: ατομική απορρόφηση,

I_0 : ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,

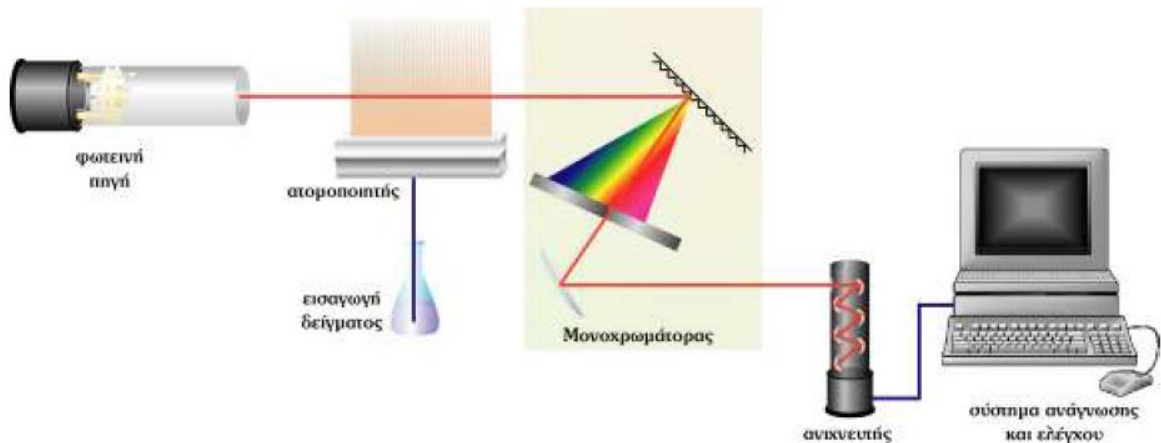
I: ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας,

K_v : συντελεστής ανάλογος του αριθμού των ατόμων ανά μονάδα όγκου,

β : το μήκος που διασχίζει η ακτινοβολία μέσα από το ομοιογενές ατομικό νέφος.

Οργανολογία

Στο Σχήμα 1.43 δίνονται τα βασικά μέρη μιας διάταξης ατομικής απορρόφησης. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, η διάταξη αποτελείται από μια φωτεινή πηγή, το χώρο εισαγωγής και ατομοποίησης του δείγματος, το μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή και τέλος το σύστημα ανάγνωσης. Κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί η ιδιαιτερότητα της διάταξης αυτής στο χώρο τοποθέτησης του δείγματος, όπου ταυτόχρονα θα πρέπει να επιτυγχάνεται και η ατομοποίηση του δείγματος.

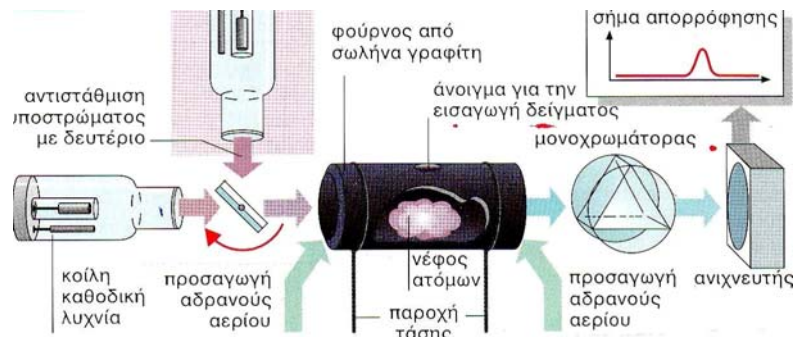


Σχήμα 1.43: Κύρια μέρη μιας διάταξης φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης.[139].

Ανάλογα με το σύστημα ατομοποίησης που εφαρμόζεται, διακρίνονται οι επιμέρους τεχνικές: (α) με φλόγα, (β) με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη, (γ) ψυχρού ατμού και (δ) γεννήτρια υδριδίων. Στην παρούσα Δ.Δ. για τον προσδιορισμό μεταλλικών ιόντων έγινε χρήση της μεθόδου της ατομικής απορρόφησης φούρνου ηλεκτρικά θερμαινόμενου γραφίτη [139].

Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη ως ατομοποιητή

Η αρχή λειτουργίας ενός φασματογράφου ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μερική απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης που εκπέμπει μία καθοδική λυχνία μέσα στη φλόγα από τα άτομα του στοιχείου που θα αναλυθεί. Η μείωση της ενέργειας είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αυτού στοιχείου. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην ονομαζόμενη «απορρόφηση συντονισμού» σε αέρια. Αν πολυχρωματική δέσμη φωτός διέλθει μέσω αερίου σε ατομική κατάσταση, τότε απορροφάται από αυτήν ακτινοβολία απολύτως καθορισμένων μηκών κύματος. Μία συσκευή ΦΑΑ (Σχήμα 1.44) αποτελείται από μια κοίλη καθοδική λυχνία για την παραγωγή του φάσματος εκπομπής, διάταξη για την αντιστάθμιση του υποστρώματος και μονάδα ατομοποίησης [139].



Σχήμα 1.44: Διάταξη συσκευής ΦΑΑ με φούρνο από σωλήνα γραφίτη [138].

Η μονάδα ατομοποίησης διαθέτει: άνοιγμα για την εισαγωγή του δείγματος, τις απαραίτητες συνδέσεις τροφοδοσίας με ηλεκτρική τάση (ως πηγή θέρμανσης) καθώς και σύστημα προσαγωγής αδρανούς αερίου. Στον ατομοποιητή παράγεται νέφος ατόμων. Με τον μονοχρωμάτορα παρακολουθείται μόνο η περιοχή της κύριας γραμμής συντονισμού. Τελικά, μέσω του ανιχνευτή καταγράφεται το σήμα απορρόφησης ως μείωση της έντασης της πρωτογενούς ακτινοβολίας μετά από αντίστοιχη ενίσχυση και μετατροπή [139].

Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο ηλεκτρικά θερμαινόμενου γραφίτη, ως ατομοποιητής του δείγματος χρησιμοποιείται μια πλατφόρμα από γραφίτη πάνω στην οποία εγχύεται το δείγμα και θερμαίνεται ηλεκτρικά, με αποτέλεσμα να οπότε

αναπτύσσονται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την ατομοποίηση του δείγματος στο εσωτερικό του φούρνου από τον οποίο διέρχεται η μονοχρωματική ακτινοβολία και απορροφάται από τα άτομα. Από το ποσό της απορροφούμενης ακτινοβολίας και μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα είναι δυνατή η εξαγωγή ποσοτικών αποτελεσμάτων του αναλυόμενου δείγματος.

Σύντομη ιστορική αναδρομή. Η πρώτη επιστημονική ανακοίνωση που αφορούσε το φούρνο γραφίτη έγινε το 1959 στη ρωσική γλώσσα [140] και το 1961 στην αγγλική από τον Boris L'Von [141]. Η επόμενη μορφή φούρνου προτείνεται από τον Massmann το 1968 [142], ο οποίος προτείνει ένα φούρνο μικρότερων διαστάσεων και εισάγει τρία βασικά στάδια κατά την ατομοποίηση. Παράλληλα με το φούρνο του Massmann, αναπτύσσονται δυο ακόμα μορφές φούρνου, ο φούρνος του Woodsriff [143] και του West [144]. Οι δυο αυτές μορφές φούρνου σύντομα εγκαταλείφθηκαν. Οι φούρνοι θερμαινόμενου γραφίτη που είναι ακόμα και σήμερα εμπορικά διαθέσιμοι είναι βελτιωμένες μορφές των φούρνων του L'Von και του Massmann. Η τεχνική έδωσε η ανάπτυξη φωτομετρικών συστημάτων ταχείας απόκρισης σε συνδυασμό με τη διάδοση του διορθωτή θορύβου που βασίζεται στο φαινόμενο Zeeman. Οι πρώτοι εμπορικά διαθέσιμοι ηλεκτροθερμικοί ατομοποιητές εμφανίστηκαν περίπου το 1970 [145]. Σήμερα, θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη φασματοσκοπική τεχνική, με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης για μεγάλο αριθμό μετάλλων και αυξημένη ευαισθησία, επειδή ολόκληρη η εγχύσιμη ποσότητα του δείγματος ατομοποιείται σε σύντομο χρονικό διάστημα και ο μέσος χρόνος παραμονής των ατόμων στην οπτική διαδρομή είναι μεγαλύτερος από 1s, ανάλογα με την παροχή του αδρανούς αερίου μέσα στον φούρνο.

Αρχή λειτουργίας. Ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη γνωστός και ως ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής. Η τεχνική συμβολίζεται ως ET-AAS (electrothermal atomic absorption spectrometry). Στη συνήθη μορφή της τεχνικής το δείγμα, μερικών μόλις μL , εγχύεται στην κυψελίδα του γραφίτη με τη βοήθεια μικροπιπέτας ή αυτόματου δειγματολήπτη. Η μορφή της κυψελίδας είναι κυλινδρική και αγωγίμη, οπότε θερμαίνεται ηλεκτρικά και αναπτύσσει υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη θέρμανση της κυψελίδας το δείγμα υπόκειται στις παρακάτω μεταβολές:

1) Ξήρανση: αρχικά γίνεται απομάκρυνση του διαλύτη, στην περίπτωση των υγρών δειγμάτων ή απομάκρυνση της υγρασίας και των πτητικών συστατικών στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων.

2) Πυρόλυση: το δείγμα τεφροποιείται, δηλαδή γίνεται αποσύνθεση των συστατικών που συνυπάρχουν στο δείγμα, και τα προϊόντα της οργανικής ύλης απομακρύνονται με την παροχή αερίου.

3) Ατομοποίηση: τα προσδιοριζόμενα μεταλλικά συστατικά μετατρέπονται σε άτομα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται.

4) Καθαρισμός: προκειμένου να απομακρυνθούν τα όποια υπολείμματα από την πλατφόρμα πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας στον υψηλότερο βαθμό για μερικά δευτερόλεπτα.

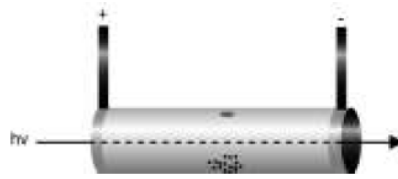
Τα στάδια που αναφέρθηκαν είναι τα ελάχιστα δυνατά για μια σωστή μέτρηση, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν μπορούν να συμπεριληφθούν και άλλα, τόσο όταν το δείγμα το απαιτεί ή όταν χρειάζεται καλύτερος καθαρισμός της κυψελίδας. Σε κάθε στάδιο υπάρχει η δυνατότητα από το πρόγραμμα ελέγχου του οργάνου να καθοριστεί η θερμοκρασία που θα επιτευχθεί στην κυψελίδα, ο χρόνος στον οποίο θα μεταβληθεί η θερμοκρασία αυτή (ramp time), καθώς και ο χρόνος για τον οποίο η θερμοκρασία αυτή θα μείνει σταθερή (hold time).

Συνήθως, οι χρόνοι μεταβολής και παραμονής κυμαίνονται από 5-20 s, εκτός από το στάδιο της ατομοποίησης, στο οποίο φθάνει το δείγμα, θεωρητικά, σε χρόνο μηδέν από το προηγούμενο στάδιο. Κατά τη διάρκεια όλων των σταδίων, μέσα από την κυψελίδα διέρχεται ρεύμα αργού, ώστε να περιορισθεί η φθορά του γραφίτη από οξειδωση του άνθρακα, εκτός από το στάδιο της ατομοποίησης, αν και σε επιβαρημένα δείγματα συχνά και στο στάδιο της ατομοποίησης διέρχεται αργό με μικρότερη όμως παροχή. Το στάδιο της ατομοποίησης διαρκεί 1-5 s και η μέτρηση μπορεί να γίνει με αποτίμηση τόσο του μέγιστου ύψους της κορυφής απορρόφησης ή του εμβαδού της καμπύλης απορρόφησης με το χρόνο. Επειδή το όλο σύστημα είναι κλειστό, ο αριθμός των ατόμων μέσα από τα οποία διέρχεται η μονοχρωματική ακτινοβολία είναι μεγάλος με αποτέλεσμα και το σήμα απορρόφησης που λαμβάνεται να είναι μεγάλο. Για το λόγο αυτό και ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη παρουσιάζει πολύ καλύτερα όρια ανίχνευσης. Η ποσότητα του δείγματος που απαιτείται για την ανάλυση είναι ιδιαίτερα μικρή (5-50 μL) και αυτό κρίνεται ως ένα επίσης σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής μιας και περιορίζεται πάρα πολύ η αναγκαία ποσότητα δείγματος [145, 138].

Οργανολογία - Μεθοδολογία. Ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας, μια συσκευή ατομοποίησης, έναν μονοχρωμάτορα, ο οποίος θα διασπείρει τα διάφορα μήκη κύματος και θα απομονώσει το κατάλληλο μήκος κύματος για το στοιχείο που αναλύεται, έναν ανιχνευτή στο οποίο φτάνει η ακτινοβολία από τον μονοχρωμάτορα και την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα και ένα σύστημα

μέτρησης το οποίο διαθέτει ενισχυτή του σήματος και όργανο ανάγνωσης. Ο συχνότερα χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής στα φασματόμετρα ατομικής απορρόφησης είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής (PMT).

Η θεωρία που προτάθηκε από τον L'Vον ήταν απλή. Μια ποσότητα δείγματος εισάγεται σε έναν κυλινδρικό φούρνο από αγωγίμο άνθρακα που θερμαίνεται κατά τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από αυτόν. Με τον τρόπο αυτό η ποσότητα του δείγματος είναι δυνατό να ατομοποιηθεί με ιδιαίτερα αυξημένο συντελεστή ατομοποίησης, οπότε επιτρέπει τον προσδιορισμό των στοιχείων σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις. Το σύστημα αποδίδεται στο Σχήμα 1.45.



Σχήμα 1.45: Το σύστημα κατά L'Vον.

Ο φούρνος γραφίτη θεωρείται ως μια κυψελίδα στην οποία εισάγεται το δείγμα και παραμένει μερικώς παγιδευμένο. Στη συνέχεια, καθώς ο φούρνος από γραφίτη διαρρέεται από ρεύμα, θερμαίνεται επιταχύνοντας τις επιθυμητές θερμοκρασίες για κάθε στάδιο. Η θερμοκρασία ατομοποίησης του προσδιοριζόμενου συστατικού εξαρτάται από τη φύση όχι μόνο του στοιχείου αλλά και του δείγματος.

Κατά τον L'Vον θα πρέπει η θερμοκρασία της αέριας φάσης μετά την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου συστατικού να είναι ίδια για τα δείγματα στα οποία γίνεται η ανάλυση, όσο και στα πρότυπα διαλύματα. Μια τέτοια επαναληψιμότητα είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί αν το δείγμα τοποθετείται απευθείας στα τοιχώματα του φούρνου. Αιτία είναι η ανομοιογενής θέρμανση του φούρνου καθ' όλο το μήκος του. Μάλιστα, τα άτομα μεταφέρονταν από το θερμό κέντρο του γραφίτη στα ψυχρά άκρα και εκεί συμπυκνώνονταν. Για το λόγο αυτό εισήχθη η καινοτομία της πλατφόρμας L'Vον (Σχήμα 1.46). Η πλατφόρμα είναι επίσης από γραφίτη και βρίσκεται ακριβώς κάτω από την οπή εισαγωγής του δείγματος στο εσωτερικό του φούρνου. Το δείγμα εξατμίζεται και αποτεφρώνεται στη βάση αυτή με το συνηθισμένο τρόπο. Όταν η θερμοκρασία του σωλήνα αυξηθεί απότομα, η ατομοποίηση καθυστερεί, επειδή το δείγμα δε βρίσκεται σε άμεση επαφή με το τοίχωμα του φούρνου. Συνεπώς, η ατομοποίηση γίνεται σε περιβάλλον στο οποίο δεν πραγματοποιείται απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας. Έτσι, λαμβάνονται περισσότερο επαναλήψιμες κορυφές.



Σχήμα 1.46: Απεικόνιση πλατφόρμας L'Von.

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι ορισμένες παρεμποδίσεις από το μητρικό υλικό των δειγμάτων και η περιορισμένη αναπαραγωγικότητα, που συνδέονται με την ατομοποίηση σε φούρνο γραφίτη, μπορούν να εξαλειφθούν με μείωση του φυσικού πορώδους του άνθρακα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο γραφιτικό υλικό του σωλήνα με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η διαδικασία ατομοποίησης και να λαμβάνονται μικρότερα σε ύψος αναλυτικά σήματα. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα οι περισσότεροι από τους φούρνους γραφίτη καλύπτονται με λεπτό στρώμα πυρολυτικού άνθρακα, που καλύπτει τους πόρους του γραφίτη. Ο πυρολυτικός γραφίτης είναι ένας τύπος γραφίτη, ο οποίος αποτίθεται στρώμα με στρώμα από ένα ομοιογενές περιβάλλον. Σχηματίζεται με διοχέτευση μίγματος ενός αδρανούς αερίου και ενός υδρογονάνθρακα, όπως το μεθάνιο, μέσα από το σωλήνα, ενώ αυτός βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία [138, 145].

Μετά από πολλές μελέτες και συσσωρευμένη γνώση γύρω από τις παρεμποδίσεις παράλληλα με την εισαγωγή νέων τεχνικών προέκυψε το σύστημα STPF, Stabilized Temperature Platform Furnace. Για να πραγματοποιηθεί ένας προσδιορισμός λοιπόν σύμφωνα με τη θεωρία STPF με τις λιγότερες δυνατές παρεμποδίσεις θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω προδιαγραφές:

- Ατομοποίηση από την πλατφόρμα L'Von.
- Ηλεκτρονικά συστήματα του φασματοφωτομέτρου με ιδιαίτερα γρήγορη απόκριση ώστε να καταγράφεται με αξιοπιστία το σήμα που παραγέται στο φούρνο γραφίτη.
- Χρήση του εμβადού κορυφής του σήματος, χωρίς να είναι δεσμευτικό σε κάθε περίπτωση.
- Χρήση χημικών τροποποιητών για σταθεροποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά το στάδιο της πυρόλυσης.
- Χρήση υψηλής ποιότητας γραφίτη για την κατασκευή των φούρνων με πυρολυτική επίστρωση, γεγονός που μειώνει την αλληλεπίδραση του δείγματος με το υλικό του φούρνου και αναστέλλει την προσρόφηση.
- Ταχύτατη θέρμανση στο στάδιο της ατομοποίησης.
- Αποκλειστική χρήση Ar ως προστατευτικού αδρανούς αερίου.

- Διακοπή της παροχής του αργού κατά το στάδιο της ατομοποίησης.
- Διόρθωση υποβάθρου με τη βοήθεια του φαινομένου Zeeman.

Παρόλα αυτά, ακόμα και με την πλατφόρμα L'Von, όταν η θέρμανση του φούρνου διενεργείται με εφαρμογή τάσης, μόνο στα άκρα πάλι εμφανίζονται φαινόμενα ανομοιόμορφης θέρμανσης κατά μήκος του γραφίτη. Προκειμένου να ξεπεραστεί και αυτό το πρόβλημα τα τελευταία χρόνια έχουν κάνει την εμφάνιση τους οι εγκάρσιοι θερμαινόμενοι φούρνοι γραφίτη (Transversly Heated Graphite Atomizer, THGA), οι οποίοι περιέχουν και την πλατφόρμα L'Von (Σχήμα 1.46). Με τους φούρνους αυτού του τύπου εκτός από την ομοιόμορφη θέρμανση μειώνονται σημαντικά και τα φαινόμενα μνήμης.



Σχήμα 1.47: Εγκάρσια θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (Transverse Heated Graphite Atomizer, THGA).

Για τη σωστή επίτευξη του προσδιορισμού θα πρέπει αρχικά να παρασκευαστούν πρότυπα διαλύματα, τα οποία θα πρέπει να δίνουν τιμές απορρόφησης σύμφωνα με αυτές που προτείνει ο κατασκευαστής ανάλογα με το προσδιοριζόμενο στοιχείο και οι οποίες κυμαίνονται από 0,15-0,3 A για διάφορες συγκεντρώσεις. Επίσης, πρέπει να επιλεγθεί ο κατάλληλος χημικός τροποποιητής σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή αλλά και της βιβλιογραφίας. Η οξύτητα των διαλυμάτων πρέπει να επιλεγθεί με προσοχή και σύμφωνα με τις ανάγκες του προσδιορισμού, γιατί μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τόσο το θόρυβο του οργάνου, όσο και τη ζωή του γραφίτη. Πριν από κάθε μέτρηση των δειγμάτων απαιτείται η βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα, τα οποία πρέπει να προσομοιάζουν στα προς ανάλυση δείγματα. Από τη βαθμονόμηση λαμβάνεται μια καμπύλη αναφοράς της οποίας η κλίση αποτελεί και το πλέον αξιόπιστο κριτήριο.

Η ευαισθησία του οργάνου δεν πρέπει να παρουσιάζει μεταβολές πάνω από 15 % από μέρα σε μέρα. Συχνά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις. Αιτίες αυτών των αποκλίσεων μπορεί να είναι: α) σφάλματα στα πρότυπα, β) λήξη του χρόνου ζωής των προτύπων, γ) απορρόφηση των στοιχείων από τα δοχεία φύλαξης και τα σιφόνια, δ) επιμόλυνση από τη σκόνη, ε) επιμόλυνση των δοχείων φύλαξης και στ) εξάτμιση του διαλύτη στον αυτόματο δειγματολήπτη. Για το λόγο αυτό πρέπει ο πειραματιστής να δίνει ιδιαίτερη προσοχή στο απόλυτο καθαρό περιβάλλον εργασίας και στην απόλυτα έγκυρη χρήση πρόσφατα παρασκευασμένων προτύπων.

Εκτός των πλεονεκτημάτων που ήδη έχουν αναφερθεί, ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη εμφανίζει και μια σειρά μειονεκτημάτων, τα οποία ο αναλυτής πρέπει να λαμβάνει υπόψη πριν από τη χρήση του. Έτσι, ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη :

- Εμφανίζει σχετική επαναληψιμότητα που κυμαίνεται από 5-10 %, έναντι του 1 % που εμφανίζουν τεχνικές με φλόγα ή πλάσμα.
- Εμφανίζει πολύ στενή αναλυτική περιοχή, που συνήθως είναι μικρότερη από δύο τάξεις μεγέθους συγκέντρωσης.
- Είναι περισσότερο δαπανηρός από την αντίστοιχη τεχνική φλόγας.

Για το λόγο αυτό, η εν λόγω τεχνική προτιμάται όταν τα επίπεδα συγκέντρωσης είναι ιδιαίτερα χαμηλά και δεν μπορεί να επιτευχθεί προσδιορισμός με τις τεχνικές της φλόγας ή του πλάσματος.

Παρεμποδίσεις. Ένα σημαντικό πρόβλημα του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη είναι ο μεγάλος αριθμός παρεμποδίσεων που παρουσιάζει. Οι παρεμποδίσεις αυτές μπορεί να οφείλονται τόσο στο υπόβαθρο του σήματος, όσο και σε φυσικά και χημικά αίτια. Για το λόγο αυτό και απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη βιβλιογραφική αναζήτηση, αλλά και βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων της ανάλυσης, πριν αυτή χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις ρουτίνας.

(α) *Φυσικές παρεμποδίσεις:* Οποιαδήποτε φυσική ιδιότητα του δείγματος, η οποία μπορεί να επηρεάσει το σχήμα ή τη θέση του δείγματος στο εσωτερικό της κυψελίδας, καθώς και η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας προκαλούν μεταβολές στην απορρόφηση. Η χρήση του εμβადού της καμπύλης απορρόφησης, καθώς και η ισόθερμη λειτουργία του φούρνου, περιορίζουν σημαντικά την επίδραση αυτών των παρεμποδίσεων. Επίσης, η χρήση κυψελίδων γραφίτη με πλατφόρμα L' Vον καθώς και άλλων καινοτομιών βελτίωσης της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας της τεχνικής επιδρούν θετικά στην εφαρμογή της μεθόδου σε διάφορα δείγματα.

(β) *Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις:* Λόγω του πολύ μικρού εύρους των γραμμών που εκπέμπονται από τις λυχνίες κοίλης καθόδου οι παρεμποδίσεις, οι οποίες οφείλονται σε επικαλυπτόμενες γραμμές, είναι σπάνιες. Για να υπάρξει παρεμπόδιση αυτού του είδους, θα πρέπει η απόσταση μεταξύ των δυο γραμμών να είναι μικρότερη από 0.1Å περίπου. Φασματικές παρεμποδίσεις οφείλονται επίσης στην παρουσία προϊόντων από το υπόστρωμα του δείγματος, τα οποία έχουν πλατιές ζώνες απορρόφησης, ή σωματιδιακών προϊόντων που σκεδάζουν την ακτινοβολία. Και τα δύο φαινόμενα μειώνουν την ισχύ της δέσμης και οδηγούν σε θετικά αναλυτικά σφάλματα.

(γ) *Χημικές παρεμποδίσεις:* Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνονται στο φούρνο γραφίτη συχνό φαινόμενο είναι η απώλεια πτητικών συστατικών. Συχνά, η

συνύπαρξη σε ένα δείγμα ορισμένων μετάλλων με ιόντα αλογόνου π.χ χλωριούχα, έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή μεταλλικών ιόντων (π.χ. κάδμιο, μόλυβδος) κλπ. σε πιο πτητικές αλογονούχες ενώσεις τους και την απομάκρυνση αυτών σε στάδιο προγενέστερο της ατομοποίησης του δείγματος. Η προσθήκη μεγάλης ποσότητας νιτρικού οξέος είναι δυνατό να μετατρέψει τις αντίστοιχες χλωριούχες ενώσεις στα αντίστοιχα οξείδια μετάλλων. Ο βαθμός επίδρασης αυτών των παρεμποδίσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία της πυρόλυσης λόγω της μήτρας του δείγματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι απώλειες είναι δυνατό να προσδιοριστούν με χρήση της ανάκτησης προσθήκης πρότυπου διαλύματος. Οι χημικές παρεμποδίσεις μπορεί να αποφευχθούν χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια αποδέσμευσης, τα οποία είναι κατιόντα που αντιδρούν επιλεκτικά με τον παρεμποδιστή και αποτρέπουν την αλληλεπίδρασή του με το στοιχείο που αναλύεται. Για παράδειγμα, η προσθήκη περίσσειας ιόντων λανθανίου ελαχιστοποιεί την παρεμπόδιση των φωσφορικών κατά τον προσδιορισμό του ασβεστίου ή του μαγνησίου [146].

Επίσης, ο σχηματισμός καρβιδίων μπορεί να προκαλέσει παρεμποδίσεις στον προσδιορισμό ορισμένων μετάλλων. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων συχνά γίνεται ταχεία θέρμανση της κυψελίδας του γραφίτη με πυρολυτική επιφάνεια.

(δ) Απορρόφηση του υπόβαθρου σήματος: Συχνά, κατά τη ατομοποίηση του δείγματος παραμένουν στο χώρο της κυψελίδας και άλλα μόρια εκτός του προσδιοριζόμενου συστατικού, τα οποία δύνανται να απορροφήσουν μέρος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και να παρεμποδίσουν τον προσδιορισμό. Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στο υπόστρωμα του δείγματος και γι' αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη πριν από την αποτίμηση της απορρόφησης και τη λήψη ποσοτικών αποτελεσμάτων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται πάντα διορθωτής θορύβου στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Επίσης, για την αποφυγή της παρεμπόδισης από την απορρόφηση του υποβάθρου είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η μέθοδος της προσθήκης προτύπου. Τέλος, η χρήση προσομοιωμένων προτύπων διαλυμάτων προς τα αντίστοιχα πραγματικά δείγματα μπορούν να μειώσουν την επίδραση της παρεμπόδισης.

Διόρθωση σήματος υποβάθρου. Κατά την ατομοποίηση του δείγματος στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη, όπως έχει αναφερθεί, παράγεται ένας μεγάλος αριθμός ουσιών, οι οποίες μπορεί να προκαλούν ένα μεγάλο αριθμό παρεμποδίσεων απορροφώντας, σκεδάζοντας ή και εκπέμποντας διάφορες ακτινοβολίες. Οι παρεμποδίσεις αυτές καλούνται φασματικές ή οπτικές παρεμποδίσεις και έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, αλλά και ηλεκτρονικά συστήματα, τα οποία προσαρμόζονται στο φούρνο γραφίτη προκειμένου να τις αναίρουν.

Η χρήση διακοπτόμενης μονοχρωματικής δέσμης από λυχνίες HCL ή EDL αντί συνεχούς δέσμης είναι δυνατό να περιορίσει την παρεμπόδιση που προκύπτει λόγω εκπομπής ακτινοβολίας κατά τη λειτουργία του φούρνου. Η αφαίρεση των δύο μετρούμενων σημάτων μας δίνει αποκλειστικά την απορρόφηση της αρχικής ακτινοβολίας που οφείλεται στα άτομα που προέρχονται από το δείγμα μας.

Οι παρεμποδίσσεις που οφείλονται στην απορρόφηση ακτινοβολίας από άλλα μόρια, ρίζες ή ιόντα που σχηματίζονται κατά την ατομοποίηση του δείγματος, όχι όμως από το προσδιοριζόμενο συστατικό, καλούνται εν συντομία απορροφήσεις υποβάθρου σήματος και είναι μεγαλύτερες σε μικρότερα μήκη κύματος. Στις περιπτώσεις που αυτές οι παρεμποδίσσεις δεν μπορούν να εξαλειφθούν θα πρέπει να μετρηθούν και να αφαιρεθούν από τη συνολική απορρόφηση του δείγματος, ώστε να ληφθεί η απορρόφηση που οφείλεται μόνο στο προσδιοριζόμενο συστατικό. Έτσι, πρέπει στον ελάχιστο χρόνο που χρειάζεται ο φούρνος γραφίτη για να πραγματοποιήσει τη μέτρηση να ληφθούν δύο μετρήσεις. Για το λόγο αυτό απαιτείται ένα ταχύτατο σύστημα μετρήσεων της απορρόφησης. Η συχνότητα μετρήσεων των δύο σημάτων είναι 150Hz. Το σήμα υποβάθρου μπορεί να μηδενιστεί ή να ελαχιστοποιηθεί με τη χρήση προσομοιωμένων προτύπων και λευκού διαλύματος, με τη χρήση χημικών τροποποιητών ή χρησιμοποιώντας, όταν αυτό είναι δυνατό, μία άλλη φασματική γραμμή στην οποία δεν υπάρχει φασματική παρεμπόδιση.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τη διόρθωση του σήματος είναι τέσσερις:

- η μέθοδος της χρήσης δύο φασματικών γραμμών,
- η μέθοδος της λυχνίας συνεχούς φάσματος (δευτερίου ή αλογόνου),
- η μέθοδος Smith-Hieftje, και
- η μέθοδος που χρησιμοποιεί το φαινόμενο Zeeman.

Άλλες τεχνικές άρσης παρεμποδίσεων είναι:

- η αύξηση της διακριτικής ικανότητας του οπτικού συστήματος,
- η ελάττωση του ποσού του δείγματος,
- η αλλαγή φασματικής γραμμής,
- η αύξηση της θερμοκρασίας ατομοποίησης ή μία διαχωριστική τεχνική.

Οι πιο αποτελεσματικές τεχνικές είναι η χρήση της λυχνίας δευτερίου και τεχνικές που βασίζονται στο φαινόμενο του Zeeman, οι οποίες θα αναπτυχθούν στη συνέχεια και μας και βρίσκουν πλέον τη μεγαλύτερη εφαρμογή στα εμπορικά διαθέσιμα όργανα [138, 145].

Διόρθωση σήματος υποβάθρου με πηγή συνεχούς φάσματος: Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιούνται δύο πηγές ακτινοβολίας, μίας κύριας λυχνίας γραμμικού φάσματος και της αντίστοιχης συνεχούς φάσματος, οι οποίες διέρχονται εκ περιτροπής μέσα από το σύστημα ατομοποίησης. Στο Σχήμα 1.47 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος διόρθωσης υποβάθρου με ακτινοβολία πηγής συνεχούς φάσματος. Η διάταξη του τεμαχιστή είναι τέτοια, ώστε μέσω του ατομοποιητή του σωλήνα γραφίτη διέρχεται εναλλακτικά ακτινοβολία από τη συνεχή πηγή και από τη λυχνία κοίλης καθόδου. Το εύρος του διαφράγματος διατηρείται αρκετά μεγάλο, ώστε το κλάσμα της συνολικής ακτινοβολίας της συνεχούς πηγής, που απορροφάται από τα άτομα του δείγματος, να είναι αμελητέο. Για το λόγο αυτό, η απόσβεση της ισχύος της δέσμης συνεχούς φάσματος, κατά τη διέλευσή της μέσω του ατομοποιημένου δείγματος, είναι μέτρο της απορρόφησης ή της σκέδασης από τα συστατικά του υποστρώματος του δείγματος. Σε πρώτη φάση, οι εντάσεις των δύο ακτινοβολιών εξισώνονται μεταξύ τους με κατάλληλο οπτικό σύστημα, ώστε να έχουν την ίδια ένταση. Κατά τη φάση της απορρόφησης, υπάρχει περίπτωση να παρατηρηθεί απορρόφηση μόνο εξαιτίας του προσδιοριζόμενου στοιχείου, με αποτέλεσμα η ένταση της γραμμικής ακτινοβολίας να μειώνεται αισθητά, ενώ η απορρόφηση του συνεχούς φάσματος επηρεάζεται ελάχιστα. Στην περίπτωση που έχουμε απορρόφηση υποβάθρου ταυτόχρονα με την απορρόφηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου, τότε μειώνονται αισθητά τόσο η ένταση του γραμμικού, όσο και του συνεχούς φάσματος. Στη συνέχεια, οι δύο απορροφήσεις, του γραμμικού και του συνεχούς φάσματος αφαιρούνται με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Προκειμένου να επιτευχθεί η διόρθωση υποβάθρου σήματος με πηγή συνεχούς φάσματος θα πρέπει: α) οι πηγές συνεχούς και γραμμικού φάσματος να είναι ευθυγραμμισμένες, β) η απορρόφηση του υποβάθρου να είναι ομοιόμορφη κατά μήκος της σχισμής του μονοχρωμάτορα, γ) η απορρόφηση υποβάθρου να μη ξεπερνά τις 0,5 μονάδες απορρόφησης, γιατί τότε η διόρθωση του καθίσταται πολύ δύσκολη και αυξάνει σημαντικά ο θόρυβος και δ) να λαμβάνεται υπόψη η αύξηση του θορύβου, όταν χρησιμοποιείται δεύτερη πηγή [138, 145-147]



Σχήμα 1.48: Σχηματική παράσταση ενός συστήματος διόρθωσης υποβάθρου με ακτινοβολία πηγής συνεχούς φάσματος. Ο τεμαχιστής (chopper) μπορεί να παραληφθεί, εάν οι λυχνίες λειτουργούν εναλλασσόμενα.

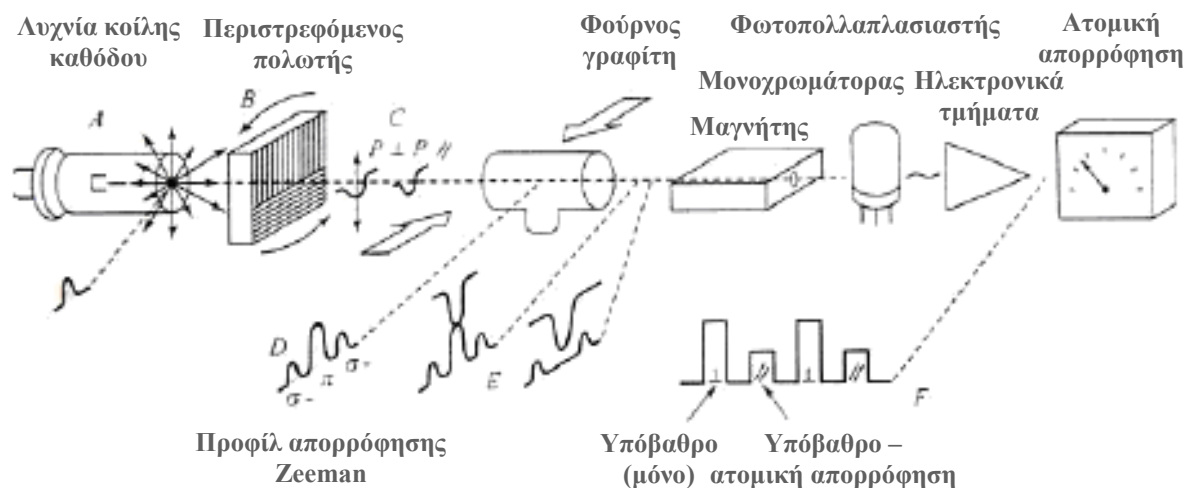
Λυχνίες συνεχούς φάσματος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές τις περιπτώσεις είναι οι λυχνίες τόξου δευτερίου, λυχνίες κοίλης καθόδου δευτερίου και λυχνίες τόξου υδραργύρου – ξένου για την περιοχή από 190- 425 nm και λυχνίες βολφραμίου με αλογόνο για την περιοχή από 300 – 900nm.

Μέθοδοι που βασίζονται στο φαινόμενο Zeeman: Το 1897, ο Γερμανός φυσικός Pieter Zeeman ανακάλυψε ότι εντός μαγνητικού πεδίου εμφανίζεται διαχωρισμός των φασματικών γραμμών. Για την ακρίβεια δεν εμφανίζεται διαχωρισμός των φασματικών γραμμών αλλά αυτό είναι το αποτέλεσμα που προκύπτει από την κβάντωση που υπεισέρχεται στα ενεργειακά επίπεδα των ατόμων μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Το άθροισμα των εντάσεων των νέων φασματικών γραμμών είναι ίσο με την ένταση της αρχικής φασματικής γραμμής. Εμφανίζονται διάφορα σχήματα σχάσεων γραμμών τα οποία εξαρτώνται από τον τύπο της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης που συμβαίνει στη διαδικασία απορρόφησης. Το απλούστερο σχήμα σχάσης, το οποίο παρατηρείται στις απλές μεταπτώσεις, οδηγεί σε μια κεντρική γραμμή (ή γραμμή π) και δύο ισαπέχουσες δορυφορικές γραμμές σ. Σε πιο πολύπλοκες μεταπτώσεις συμβαίνουν περαιτέρω σχάσεις των γραμμών π και σ.

Η εφαρμογή του φαινομένου Zeeman στα όργανα ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη διαφοροποίηση της απόκρισης των δύο τύπων κορυφών απορρόφησης σε πολωμένη ακτινοβολία. Η κορυφή π απορροφά μόνο την ακτινοβολία που είναι πολωμένη σε επίπεδο που είναι σε παράλληλη κατεύθυνση προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, ενώ οι κορυφές σ απορροφούν μόνο ακτινοβολία που είναι πολωμένη σε επίπεδο κάθετο ως προς το μαγνητικό πεδίο.

Στο Σχήμα 1.48 απεικονίζεται μία διάταξη ηλεκτρικά θερμαινόμενου γραφίτη με διορθωτή θορύβου Zeeman. Η μη πολωμένη ακτινοβολία προέρχεται από μία κοινή λυχνία κοίλης καθόδου A και διέρχεται του περιστρεφόμενου πολωτή B, ο οποίος διαχωρίζει τη δέσμη σε δύο συνιστώσες πολωμένες σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους (C). Οι δέσμες αυτές

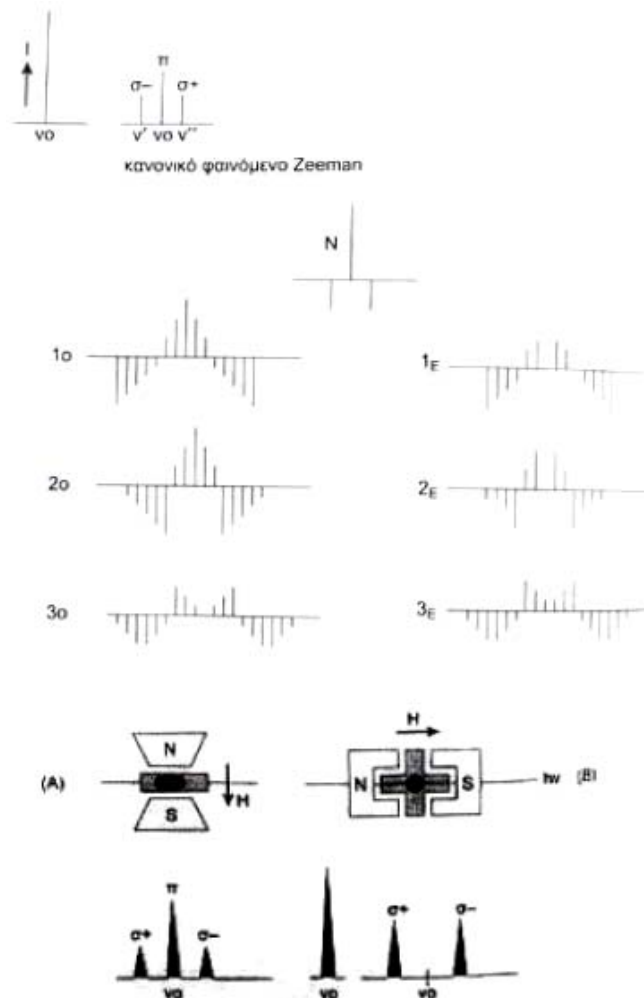
διέρχονται μέσα από τον φούρνο γραφίτη, ο οποίος περιβάλλεται από ένα μόνιμο μαγνητικό πεδίο, το οποίο σχάζει τα ενεργειακά επίπεδα κατά τρόπο που παράγει τρεις κορυφές απορρόφησης (D). Κατά τη διάρκεια της χρονικής περιόδου, κατά την οποία η ακτινοβολία της πηγής είναι πολωμένη στο ίδιο επίπεδο με το μαγνητικό πεδίο, πραγματοποιείται απορρόφηση της ακτινοβολίας από το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Κατά τη διάρκεια της υπόλοιπης μισής περιόδου το προσδιοριζόμενο στοιχείο δεν απορροφά ακτινοβολία. Πλατιές ζώνες μοριακής απορρόφησης, καθώς και σκέδαση από τα προϊόντα ατομοποίησης του υποστρώματος, εμφανίζονται κατά τη διάρκεια και των δύο χρονικών διαστημάτων και οδηγούν σε ένα περιοδικό σχήμα απορρόφησης (F). Το ηλεκτρονικό σύστημα συλλογής και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται είναι κατάλληλα προγραμματισμένο ώστε να αφαιρεί την απορρόφηση κατά το χρονικό διάστημα κάθετης θέσης από την απορρόφηση που λαμβάνεται κατά τη περίοδο παράλληλης θέσης, ώστε τελικά να προκύπτει η διορθωμένη τιμή της απορρόφησης.



Σχήμα 1.49: Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτροθερμικού οργάνου απορρόφησης που διαθέτει διόρθωση υποβάθρου βασισμένη στο φαινόμενο Zeeman. A: λυχνία κοίλης καθόδου, B: περιστρεφόμενος πολωτής, C: συνιστώσες πολωμένες δέσμες κάθετες μεταξύ τους, D: σχάση των ενεργειακών επιπέδων και δημιουργία τριών κορυφών, E: απορρόφηση της ακτινοβολίας και F: περιοδικό σχήμα απορρόφησης

Βασικό πλεονέκτημα του φαινομένου Zeeman είναι ότι αυτό παρατηρείται αποκλειστικά και μόνο στα άτομα και όχι στα μόρια ή τα σωματίδια που μπορεί να συνυπάρχουν. Για το λόγο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην διόρθωση υποβάθρου σήματος ατομικής φασματικής γραμμής.

Οι τεχνικές διορθώσεις διακρίνονται σε αυτές όπου το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται γύρω από τη λυχνία εκπομπής και χαρακτηρίζεται ως άμεσο (Direct Zeeman AAS) και σε εκείνες όπου το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται γύρω από τον ατομοποιητή και χαρακτηρίζεται ως αντίστροφο (Inverse Zeeman AAS).



Σχήμα 1.50: Σήματα στο διορθωτή Zeeman. Σχάση αρχικής φασματικής γραμμής σε π και σ συστατικά, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου. (A) εγκάρσιο σύστημα (transverse) και (B) διαμήκες σύστημα (longitudinal) Zeeman.

Για το αντίστροφο σύστημα Zeeman στην αγορά διατίθενται δύο κατηγορίες συστημάτων (Σχήμα 1.49), το εγκάρσιο (transverse) και το διαμήκες (longitudinal). Μεγαλύτερη εμπορική εφαρμογή βρίσκει το σύστημα εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, το οποίο είναι παράλληλο με τον ατομοποιητή στον οποίο εφαρμόζεται. Το σύστημα αυτό θεωρείται ιδανικό, με κύριο πλεονέκτημα το χαμηλό κόστος. Άλλα πλεονεκτήματά του είναι:

- Ακριβής διόρθωση του σήματος σε περιπτώσεις υψηλής τιμής σήματος υποβάθρου.
- Ακριβής διόρθωση σήματος ακόμη και σε ταχέως μεταβαλλόμενο σήμα υποβάθρου.
- Καλή αναλογία σήματος προς θόρυβο.
- Χαμηλό όριο ανίχνευσης.
- Υψηλή απόδοση φωτεινής ενέργειας.
- Σταθερή βασική γραμμή.
- Πραγματική λειτουργία διπλής δέσμης με εναλλαγή μέτρησης της συνολικής απορρόφησης και του σήματος υποβάθρου.

Όργανα με διορθωτή Zeeman παρέχουν ακριβέστερη διόρθωση υποβάθρου σε σχέση με τη διόρθωση που παρέχουν οι μέθοδοι που περιγράφηκαν προηγουμένως και φυσικά είναι ακριβότερα. Αυτά τα όργανα είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στην ηλεκτροθερμική ατομοποίηση και επιτρέπουν τον άμεσο προσδιορισμό στοιχείων σε δείγματα όπως στα ούρα και το αίμα. Η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας στα δείγματα καθιστά αναγκαίες μεγάλες διορθώσεις υποβάθρου, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά σφάλματα. Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν ο διορθωτής θορύβου Zeeman δεν εμφανίζει και σφάλματα [145-147].

Χημικοί τροποποιητές. Από την αρχή της εφαρμογής του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη διαφάνηκαν τα πρώτα αδύνατα σημεία. Ένα από αυτά ήταν η απώλεια των πηκτικών συστατικών σε προγενέστερο στάδιο από την ατομοποίηση του δείγματος και ένα δεύτερο η απαίτηση για επίτευξη υψηλότερων θερμοκρασιών στο στάδιο πριν από την ατομοποίηση. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται πλήρης καταστροφή της οργανικής ύλης και η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ αυτού του σταδίου και της ατομοποίησης είναι μικρή, με συνέπεια να παρατηρούνται μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας. Από τα πρώτα κιόλας χρόνια εφαρμογής του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη πραγματοποιήθηκε προσθήκη διάφορων χημικών ουσιών στο δείγμα προκειμένου να περιοριστούν οι απώλειες κατά το στάδιο της πυρόλυσης ή να περιοριστεί η επίδραση του υποστρώματος. Στόχος των ουσιών αυτών είναι να αντιδρούν είτε με το υπόστρωμα του δείγματος, είτε με το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Από πολύ νωρίς μάλιστα χρησιμοποιήθηκε το φωσφορικό οξύ ειδικά για την περίπτωση του μολύβδου. Ο πρώτος πάντως πραγματικός χημικός τροποποιητής (chemical modifiers) θεωρείται το NH_4NO_3 , το οποίο χρησιμοποιήθηκε κυρίως σε δείγματα με υψηλή συγκέντρωση NaCl , προκειμένου να μετατρέψει το πολύ σταθερό και μη πτητικό άλας του NaCl σε NH_4Cl που απομακρύνεται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία. Έκτοτε, ένα πλήθος χημικών τροποποιητών χρησιμοποιήθηκαν βασιζόμενοι κυρίως σε πειραματικά δεδομένα, χωρίς να είναι εφικτή η πλήρης ανάλυση του τρόπου δράσης τους. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε ένα πλήθος μεταβατικών μετάλλων, όπως το Ni , Cu , Ag , Pd , W , Ta και τα πλατινοειδή. Ευρεία χρήση βρήκε επίσης το $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, το οποίο μετατρέπεται σε MgO και μπορεί να σχηματίσει σταθερά μικτά οξείδια με ένα πλήθος μετάλλων. Μελέτες έδειξαν ότι η προσθήκη ορισμένων αλάτων, καθώς και οργανικών ουσιών, είχαν θετικά αποτελέσματα και συνέβαλαν στη μείωση του ορίου ανίχνευσης, στην αύξηση της ευαισθησίας, της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας του φούρνου. Συνοπτικά, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη χρήση των χημικών τροποποιητών στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη είναι:

- Αύξηση της θερμοκρασίας προκατεργασίας με αποτέλεσμα την καλύτερη καταστροφή της οργανικής ύλης.
- Μετατροπή του προσδιοριζόμενου στοιχείου σε μία μορφή λιγότερο πτητική.
- Ελαχιστοποίηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ των δύο κυρίαρχων σταδίων προσδιορισμού, της πυρόλυσης και της ατομοποίησης του δείγματος.
- Καθυστέρηση του σταδίου ατομοποίησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες και επίτευξη καλύτερων ισοθερμικών ιδιοτήτων.

Προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα με τη χρήση των χημικών τροποποιητών θα πρέπει η συγκέντρωση του χημικού τροποποιητή να είναι πολύ υψηλότερη από τη συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Επίσης, με τη χρήση των χημικών τροποποιητών συνήθως σχηματίζονται δύστηκτες χημικές ενώσεις, οπότε πρέπει να ληφθεί υπόψη για το σωστό προγραμματισμό του φούρνου. Επιτυγχάνεται καλύτερη θερμική σταθερότητα κατά την εισαγωγή και χημικού τροποποιητή, η οποία συνήθως εξαρτάται από τη συγκέντρωση του τροποποιητή. Η εισαγωγή χημικού τροποποιητή είναι δυνατό να μεταβάλει τόσο το προφίλ, όσο και τη θέση της καμπύλης απορρόφησης. Η σύγκριση χημικών τροποποιητών έδειξε ότι ουσίες με παραπλήσιες ιδιότητες εμφανίζουν καλύτερη απόδοση ως θερμικοί σταθεροποιητές όσο πιο μικρή είναι η ατομική τους μάζα. Συχνά κατά την πυρόλυση του δείγματος, το προσδιοριζόμενο στοιχείο σχηματίζει με το χημικό τροποποιητή κρυσταλλικό πλέγμα με τυχαία κατανομή σε αυτό. Τέλο, στο στάδιο της ατομοποίησης η απομάκρυνση του προσδιοριζόμενου στοιχείου είναι ταχύτατη. Για τη χρήση των χημικών τροποποιητών υπάρχει σημαντική βιβλιογραφία η οποία πρέπει να αναζητάτε πριν από κάθε ανάλυση [148-157]. Γενικά θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής:

- Οι χημικοί τροποποιητές που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να είναι καθαρά αντιδραστήρια και απαραίτητα ελευθέρα από το προσδιοριζόμενο στοιχείο.
- Πρέπει να χρησιμοποιούνται στη μικρότερη δυνατή συγκέντρωση ανάλογα με τη φύση του δείγματος.
- Πρέπει να γίνονται προκαταρκτικά πειράματα πριν από την επιλογή του καταλληλότερου χημικού τροποποιητή [138, 145-148].

Εφαρμογή. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και είναι η πλέον κατάλληλη τεχνική για τον προσδιορισμό στοιχείων σε αναλυτικά δείγματα. Η τεχνική αυτή είναι η πλέον δημοφιλής, αφού καλύπτει ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών με αξιόπιστα αποτελέσματα για αναλύσεις ρουτίνας. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί

για τον προσδιορισμό 70 περίπου στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν κλινικά και βιολογικά δείγματα, ιατροδικαστικά υλικά, τρόφιμα, νερό και βιομηχανικά απόβλητα, φαρμακευτικά καλλυντικά κ.λ.π. Σαν όριο ανίχνευσης ορίζεται “η συγκέντρωση ενός στοιχείου στο διάλυμα, που ανιχνεύεται με βεβαιότητα 95%, δηλ. η ποσότητα εκείνη του στοιχείου, που δίνει ένδειξη ίση με 2SD (standard deviation) μιας σειράς τουλάχιστον 10 προσδιορισμών με διάλυμα μηδενικής σχεδόν συγκέντρωσης” [138, 139, 145, 147].

vi. Φασματοσκοπία Υπεριώδους (*Ultra Violet, UV*) και Ορατού (*Visible, VIS*).

Τα νεότερα φασματόμετρα UV-VIS αποτελούνται από την πηγή ακτινοβολίας (λάμπα δευτερίου για UV και λάμπα μη νήμα βολφραμίου για VIS). Η ανομοιογενής ακτινοβολία που παράγεται περνάει μέσα από ένα μονοχρωμάτορα που επιλέγει τα διάφορα μήκη κύματος και συνδέεται άμεσα με το καταγραφικό (ηλεκτρονική οθόνη) [160].

Η δέσμη του φωτός, μετά το μονοχρωμάτορα, διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες, από τις οποίες η μία περνάει μέσα από την κυψελίδα του δείγματος (sample cell) που περιέχει το διάλυμα της ουσίας στο διαλύτη (1-2%) και η δεύτερη μέσα από μια παρόμοια κυψελίδα που περιέχει μόνο διαλύτη. Οι εντάσεις των δύο δεσμών φωτός μετά την απορρόφηση συγκρίνονται ηλεκτρονικά. Οι κυψελίδες του δείγματος για το ορατό φάσμα κατασκευάζονται από γυαλί, ενώ για την περιοχή του υπεριώδους, επειδή οι προσμίξεις του γυαλιού απορροφούν μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται κυψελίδες κατασκευασμένες από κρυσταλλικό πυρίτιο. Λόγω της ακριβής τιμής των κυψελίδων αυτών πρέπει να πλένονται τακτικά (απεσταγμένο νερό, ακετόνη, αιθανόλη, διχλωρομεθάνιο) και να διατηρούνται σε στεγνό μέρος (ξηραντήρας με Silica Gel). Τα περισσότερα φασματόμετρα UV-VIS λειτουργούν στην περιοχή 190-750 nm. Η ορατή περιοχή είναι μεταξύ 400-750 nm (ιώδες-ερυθρό) και η υπεριώδης περιοχή από 190-400 nm. Για την περιοχή κάτω των 190 nm (στην πραγματικότητα οι απορροφήσεις είναι ικανοποιητικές μέχρι τα 220 nm) οι κυψελίδες πυριτίου αρχίζουν να απορροφούν ελαφρά, όπως και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, για αυτό απαιτούνται κατάλληλες κυψελίδες και λήψη φασμάτων υπό κενό. Τα φασματοφωτόμετρα αυτά είναι πολύ πιο ακριβά και σε περιπτώσεις που ρυθμίζεται η θερμοκρασία των κυψελίδων η τιμή αυξάνεται σημαντικά. Η παρουσίαση των φασμάτων UV-VIS των οργανικών και ανόργανων ενώσεων γίνεται αυτόματα σε κατάλληλα βαθμολογημένο χαρτί (ανάλογα με το όργανο ή σε οθόνη H/Y με γραφική παράσταση της ϵ ή $\log \epsilon$ στον άξονα των x προς το μήκος κύματος στον άξονα των y (όπου ϵ ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης), είτε της

$\log I_0/I$, γνωστής ως οπτικής πυκνότητας (optical density) ως προς το μήκος κύματος. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούν 4 βασικοί όροι που χρησιμοποιούνται στην ορολογία της φασματοσκοπίας UV-VIS [160].

(α) *βαθυχρωμική μετατόπιση ή ερυθρή μετατόπιση* (bathochromic shift, red shift) όταν υπάρχει μετατόπιση μιας απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (προς το ερυθρό χρώμα του ορατού).

(β) *υποχρωμική μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση* (hypochromic shift, blue shift) όταν μια απορρόφηση μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος (προς την πλευρά του μπλε χρώματος).

(γ) *υπερχρωμικό φαινόμενο* (hyperchromic effect) όταν προκαλείται αύξηση της έντασης της απορρόφησης.

(δ) *υποχρωμικό φαινόμενο* (hypochromic effect) όταν προκαλείται μείωση της έντασης μιας απορρόφησης.

Για τις μετρήσεις των υγρών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συσκευή φασματοφωτομετρίας υπεριώδους – ορατού της οποίας η σχηματική διάταξη απεικονίζεται παρακάτω στο Σχήμα 1.52. Η βασική αρχή λειτουργίας στηρίζεται στο νόμο Beer - Lambert για την οπτική απορρόφηση ενός υλικού [160, 161]. Έτσι θεωρώντας μια λεπτή κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα αποτελούμενο από m μόρια/cm³ και πάχος dx δεχόμαστε ότι παρουσιάζει μια ενεργό διατομή σ cm². Ο αριθμός των φωτονίων (dI) που απορροφούνται κατά τη διέλευσή τους σε συγκεκριμένο πάχος δείγματος είναι ανάλογος της έντασης του προσπίπτοντος φωτός I καθώς και της ενεργού διατομής (σ) και συγκέντρωσης του υλικού (m). Έτσι ολοκληρώνοντας την εξίσωση:

$$\frac{dI}{dx} = -I\sigma m \quad (\text{εξ.1.103})$$

στην οποία λαμβάνεται ως αρχική συνθήκη ότι $I=I_0$ (όταν $x = 0$, δηλ. η μέγιστη ένταση του φωτός πριν την είσοδό του στο δείγμα) μας δίνει σαν αποτέλεσμα:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \sigma m d \quad (\text{εξ.1.104})$$

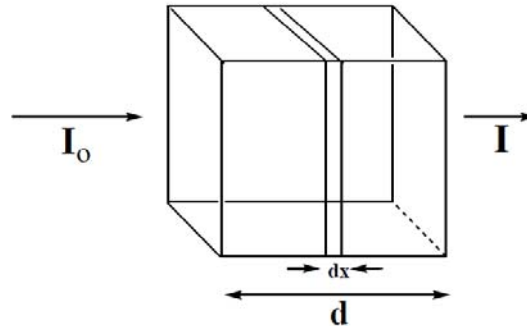
όπου d το πάχος της κυψελίδας που περιέχει το διάλυμα. Τελικά η ένταση του φωτός που διέρχεται από το δείγμα δίδεται από τον τύπο:

$$I = I_0 \exp(-\sigma m d) \quad (\text{εξ.1.105})$$

Τα παραπάνω μεγέθη παρουσιάζονται στην παράσταση του Σχήματος 1.51. Μία εναλλακτική μορφή του παραπάνω νόμου είναι:

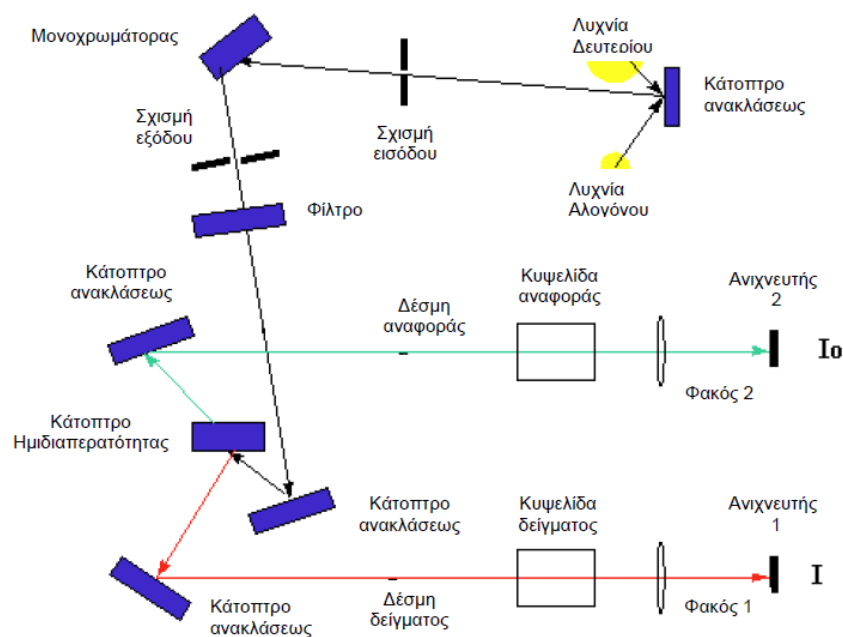
$$\log \frac{I_o}{I} = \epsilon cd = \text{οπτική πυκνότητα} \quad (\epsilon \xi. 1.106)$$

όπου ϵ είναι ο δεκαδικός μοριακός συντελεστής απορρόφησης (extinction coefficient) και c η συγκέντρωση σε mol/L.



Σχήμα 1.51: Μεταβολή της έντασης του προσπίπτοντος φωτός κατά τη διέλευσή του από υλικό πάχους dx .

Η περιγραφή των επιμέρους τμημάτων από τα οποία αποτελείται μία συσκευή απορρόφησης, κρίνεται αναγκαία για την παρουσίαση του τρόπου με τον οποίο καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης ενός υλικού. Στις συσκευές αυτές (UV-Vis) συνήθως χρησιμοποιούνται δύο λυχνίες με διαφορετική φασματική απόκριση καλύπτοντας μία περιοχή μηκών κύματος από 190 έως και 900 nm. Έτσι χρησιμοποιείται μία λυχνία Δευτερίου για την κάλυψη της περιοχής του υπεριώδους και μια λυχνία Αλογόνου με σύρμα πυρακτώσεως για το ορατό μέρος. Το φως της λυχνίας ανακλάται μέσω καθρέπτη και εισέρχεται σε ένα μονοχρωμάτορα μέσω μιας σχισμής στην είσοδό του (Σχήμα 1.52) [160, 161].



Σχήμα 1.52: Σχηματική διάταξη της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου απορρόφησης ορατού – υπεριώδους.

Τελικά, το μονοχρωματικό φως που εξέρχεται διαχωρίζεται σε δύο δέσμες από ένα ημιδιαπερατό κάτοπτρο έτσι ώστε να διέρχεται εναλλακτικά από τη θέση του δείγματος ή της αναφοράς. Το φάσμα απορροφήσεως του υλικού προς την πλευρά του δείγματος σε σχέση με την αναφορά, εξαρτάται από την ένταση του φωτός που καταγράφεται στον ανιχνευτή. Η καταγραφή της οπτικής πυκνότητας που παρουσιάζει το υλικό (Εξίσωση 1.106), σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καθορίζει το φάσμα απορροφήσεώς του, το οποίο δύναται και να παρουσιαστεί στην οθόνη ενός Η/Υ [160, 161].

vii. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) - Μικροανάλυση Ακτίνων Χ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία σύγχρονη και ευέλικτη μέθοδος ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κ.λ.π.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10.000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που ανακαλύφθηκε και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Παρόλο που ένα κοινό οπτικό μικροσκόπιο επιτρέπει τη μεγέθυνση εκατοντάδων φορών ενός δείγματος, η ελάχιστη λεπτομέρεια που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm (όριο το οποίο το θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματός του). Αντίθετα, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται την κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα. Συνεπώς, για ηλεκτρόνια ενέργειας 3600 eV (και σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο) το μήκος κύματος ισούται με 0,02 nm. Βέβαια η τελική μέγιστη ανάλυση είναι μικρότερη καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από την κατασκευή του οργάνου.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από τη διάμετρο της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα, το ρεύμα της δέσμης, τη μεγέθυνση του ειδώλου, τον τύπο των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση και τα σφάλματα του φακού. Με τη χρήση νήματος βολφραμίου η διακριτική ικανότητα είναι της τάξεως των λίγων nm. Τα τελευταία χρόνια

με τη χρήση πηγών τύπου FEG η βέλτιστη διακριτική ικανότητα προσεγγίζει τα 0,5 nm [162].

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στηρίζεται στην πρόταση του de Broglie ότι ένα κινούμενο στοιχειώδες σωματίδιο αντιστοιχεί με ένα υλοκύμα [163]. Ο de Broglie απέδειξε ότι το μήκος αυτού του κύματος δίνεται από τη σχέση $\lambda = h/(m\mathbf{u})$ όπου:

h: η σταθερά του Planck ($6.626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg sec}^{-1}$),

m: η μάζα του σωματιδίου (g),

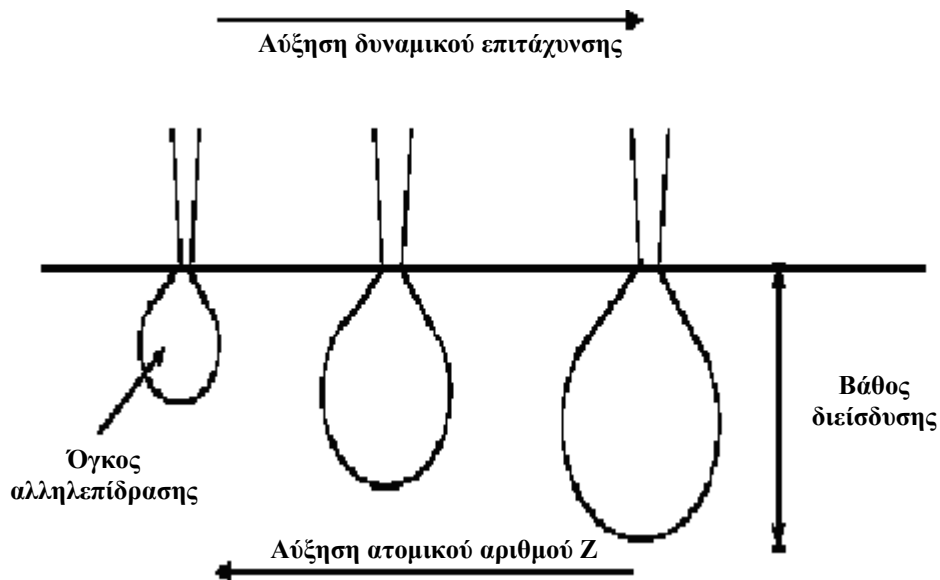
u: η ταχύτητά του σωματιδίου ($\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$).

Αν η παραπάνω σχέση χρησιμοποιηθεί για ένα ηλεκτρόνιο που επιταχύνεται από μια διαφορά δυναμικού μερικών kV προκύπτει ότι το μήκος κύματος με το οποίο ισοδυναμεί είναι της τάξης των nm.

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων δίνοντας εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης [162-164].

Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος

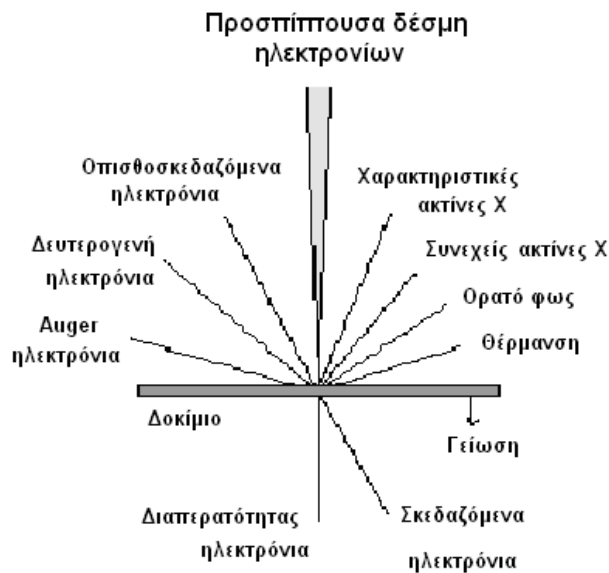
Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου η δέσμη των ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το στερεό ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης* (Σχήμα 1.53).



Σχήμα 1.53: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους με τις δύο τελευταίες να είναι οι πλέον καθοριστικές.

- (i) Η ποσότητα των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη δέσμη (emission current).
- (ii) Διάμετρο της δέσμης (spot size).
- (iii) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage).
- (iv) Είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος).

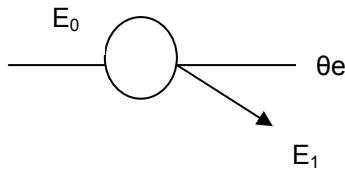


Σχήμα 1.54: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος.

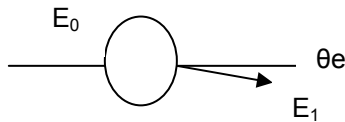
Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.54 και περιλαμβάνουν:

1. **Φόρτιση (Charging).** Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να αποφευχθεί αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης.

2. *Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων.* Όσο μεγαλύτερη η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων, τόσο μικρότερη είναι η απώλεια ενέργειας.



3. *Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων.* Όσο μικρότερη η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια ενέργειας.



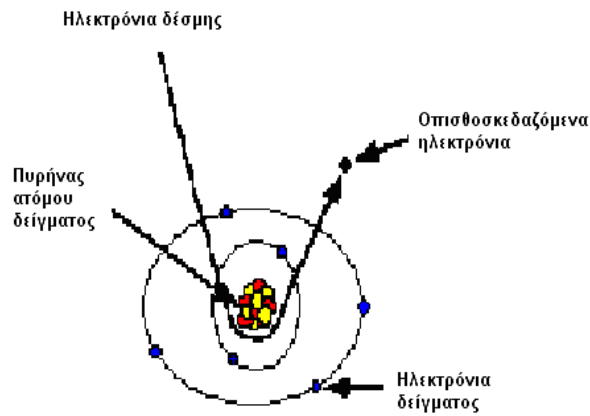
4. *Θέρμανση του δείγματος.*

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος απεικόνισης σε ένα SEM είναι αυτός με τη χρήση των δευτερογενών ηλεκτρονίων (δηλαδή των ηλεκτρονίων τα οποία εκπέμπονται από το δείγμα λόγω της πρόσπτωσης της ηλεκτρονικής δέσμης). Λιγότερο διαδεδομένος είναι ο τρόπος απεικόνισης με τη χρήση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) (δηλαδή ηλεκτρονίων της αρχικής δέσμης τα οποία σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνίες σκέδασης μεταξύ 90° και 180°).

Ελαστική σκέδαση

- Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν αχνιεύονται από το σύστημα.
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια π.χ., 30 keV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε άτομα με μεγάλο ατομικό αριθμό) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (διατηρούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω υπό γωνία 180° καλούνται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered Electrons, BSE). Διαθέτουν υψηλή ενέργεια και εκπέμπονται σε μεγάλο βάθος από το δείγμα (Σχήμα 1.55).

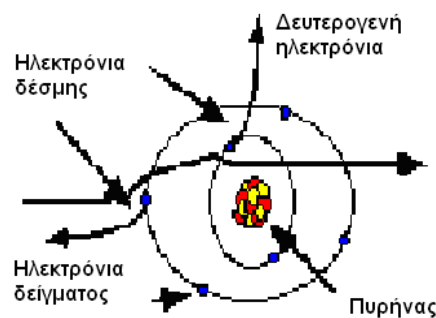


Σχήμα 1.55: Σχηματική παράσταση ενός συστήματος διόρθωσης υποβάθρου με ακτινοβολία πηγής συνεχούς φάσματος. Ο τεμαχιστής (chopper) μπορεί να παραληφθεί, εάν οι λυχνίες λειτουργούν εναλλασσόμενα.

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό είναι περίπου 6% ενώ για στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό περίπου 50%. Επομένως, η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται ποιοτικές πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος. Η ανίχνευση γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) σχήματος δακτυλίου, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας. Μετρώνται οι κύττοι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και εμφανίζονται στον σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα.

Μη ελαστική σκέδαση

- Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα.
- Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE).



Σχήμα 156: Δευτερογενή ηλεκτρόνια.

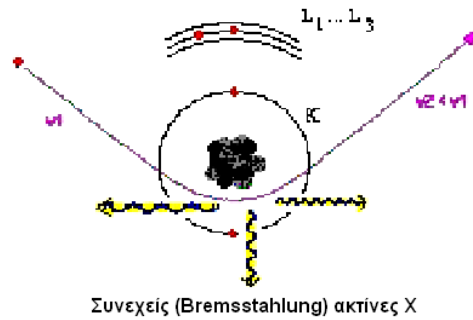
Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Σχήμα 1.56): Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον

ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς (α) καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια και (β) καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πίο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι'αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ. Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους κτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφανείας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφανείας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

Ακτίνες X

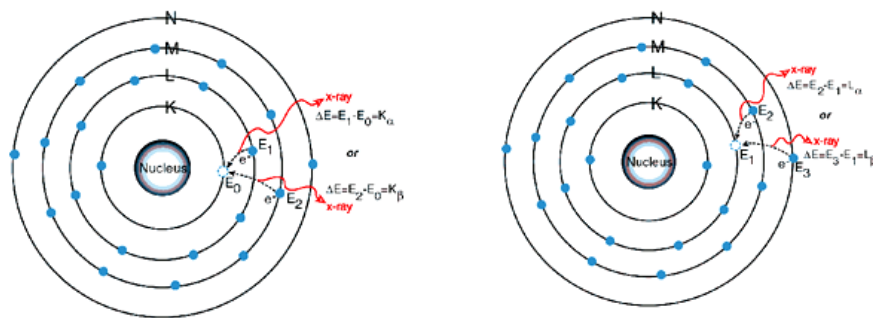
- Ακτίνες X (X-Rays): Συνεχείς (Bremsstrahlung) και Χαρακτηριστικές (Characteristic)
- Auger ηλεκτρόνια

Συνεχές φάσμα (Σχήμα 1.57). Όταν ένα ηλεκτρόνιο σκεδάζεται μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου, επιβραδύνεται και μέρος (έως και το σύνολο) της ενέργειάς του αποδίδεται ως ακτίνες X που ονομάζονται Bremsstrahlung. Αποτέλεσμα αυτού είναι ένα ευρύ φάσμα ακτίνων X με μέγιστη ενέργεια εκείνη του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου. Το φάσμα αυτό δεν χρησιμεύει στην στοιχειακή ανάλυση γιατί δεν είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου.



Σχήμα 1.57: Συνεχές φάσμα ακτίνων X.

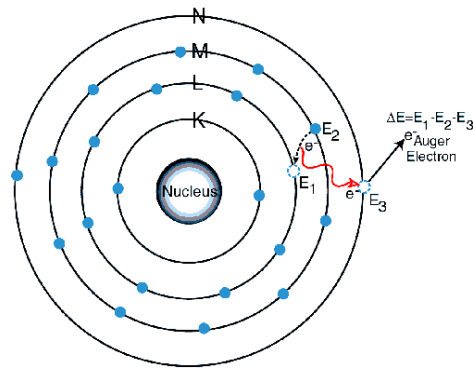
Χαρακτηριστικό φάσμα (Σχήμα 1.58). Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X δημιουργούνται με έναν τελείως διαφορετικό μηχανισμό. Όταν απομακρύνει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στιβάδα και εκπέμποντας τη διαφορά ενέργειας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτίνων είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.⁵



Σχήμα 1.58: K και L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X.

Ο ανιχνευτής ακτίνων X είναι ένα κρύσταλλος πυριτίου (με λίθιο) ο οποίος αλλάζει την αντίσταση του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτίνων X. Αυτό καταγράφεται σαν μέτρηση της ακτίνας, χαρακτηριστικής της προέλευσης της, το μέγεθος της οποίας μετράται σε eV από ένα πολυκάναλο αναλυτή (Multi Channel Analyzer). Ο ανιχνευτής χρησιμοποιεί έναν πίνακα (look up table) για να προσδιορίσει την προέλευση. Ο ανιχνευτής δεν μετρά μόνον την χαρακτηριστική ενέργεια των ακτίνων αλλά παρόμοια με τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορεί να εκτιμήσει τη θέση των ατόμων προέλευσης και να δημιουργήσει ένα χάρτη ακτίνων X. Όλοι οι ανιχνευτές παρουσιάζουν θερμική απώλεια ρεύματος και για το λόγο αυτό πρέπει να ψύχονται με υγρό άζωτο.

Auger ηλεκτρόνια (Σχήμα 1.59). Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X απομακρύνουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.



Σχήμα 1.59: Ηλεκτρόνια Auger.

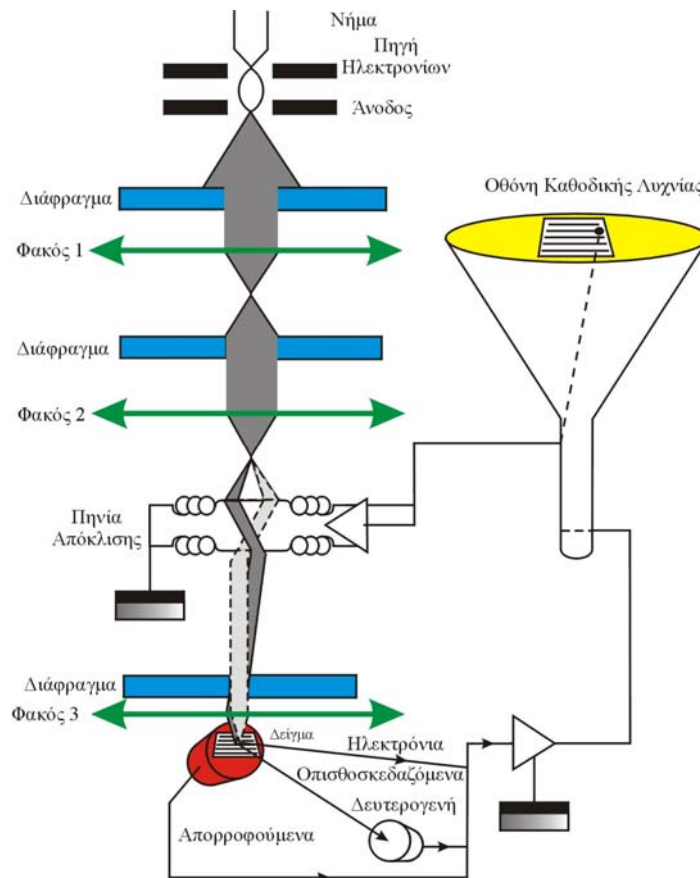
Οργανολογία.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού (Σχήμα 1.60) [162-166].

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.



Σχήμα 1.60: Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [163].

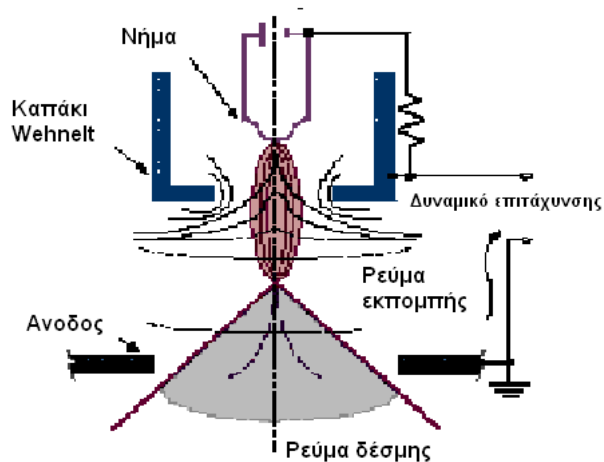
Ένα σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από δύο τμήματα:

- Το ηλεκτρονικό-οπτικό τμήμα: Μια δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μια πηγή, επιταχύνεται με τάση 500V-30kV και στη συνέχεια εστιάζεται στο δείγμα.
- Το σύστημα σάρωσης επεξεργασίας και απεικόνισης: Με το σύστημα αυτό η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει με τη βοήθεια του συστήματος πηνίων μια περιοχή δείγματος διαστάσεων $B \times B$ με συγκεκριμένη ταχύτητα. Η απόκριση κάθε «σημείου» της περιοχής που σαρώνεται, δηλαδή τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια συλλέγονται από κατάλληλο ανιχνευτή, ενισχύονται και οδηγούνται σε οθόνη (καθοδικός σωλήνας).

Το όλο σύστημα βρίσκεται υπό κενό (10^{-5} Pa). Οι δύο δέσμες των ηλεκτρονίων είναι απόλυτα συγχρονισμένες μεταξύ τους, έτσι ώστε όταν η προσπίπτουσα δέσμη βρίσκεται σε ένα «σημείο» του δείγματος, η δεύτερη δέσμη να βρίσκεται στο αντίστοιχο σημείο της οθόνης. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται και καταγράφεται ένα μεγεθυμένο είδωλο του δείγματος διαστάσεων $A \times A$ (μεγέθυνση A/B). Η καταγραφή γίνεται είτε σε φωτογραφικό φιλμ, είτε στη μνήμη ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Ροή ηλεκτρονίων: Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα (filament current). Καθώς η ένταση του ρεύματος αυξάνεται, εκπέμπονται

ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 kV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα φθείρεται (Σχήμα 1.61).



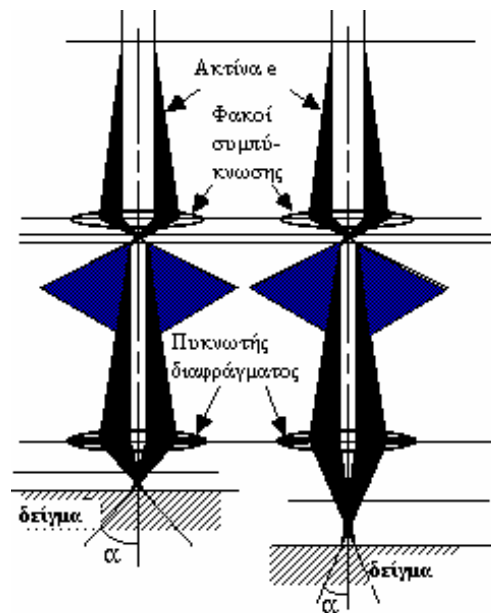
Σχήμα 1.61: Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στη δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current) και είναι της τάξης των 100 μ A. Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο μικρότερη είναι η απόσταση αυτή τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται με αποτέλεσμα το ρεύμα εκπομπής να είναι μεγαλύτερο. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) ο οποίος τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.62) παρουσιάζει δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- η απόσταση εργασίας S αυξάνει,

- η απομεγέθυνση ελαττώνεται,
- το μέγεθος του σημείου αυξάνει, και
- η γωνία απόκλισης α ελαττώνεται.

Η ελάττωση της απομεγέθυνσης συμβαίνει όταν ελαττώνεται η ένταση του ρεύματος των φακών με αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης (f) των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας και αυτό γιατί το μέγεθος του σημείου αυξάνεται. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνει με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.



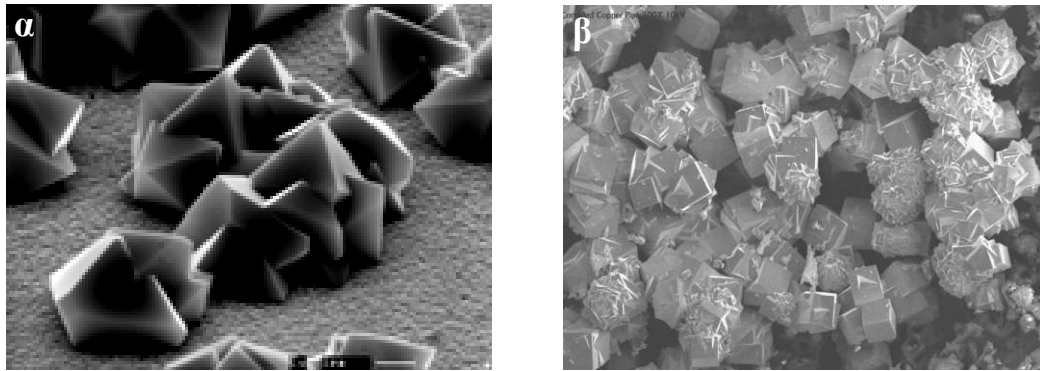
Σχήμα 1.62: Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας.

Σύστημα κενού: Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Σε αντίθεση περίπτωση τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Σύστημα πληροφοριών: Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγένθυση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

Εφαρμογές

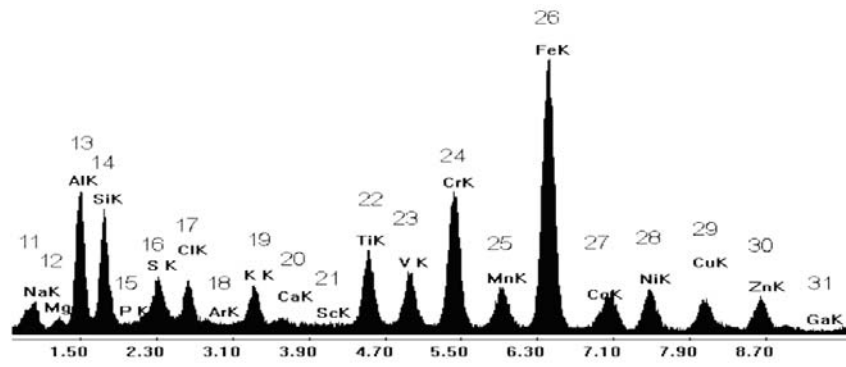
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρέως για το καθορισμό της γεωμετρίας και της σύστασης της μικροδομής στερεών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρα, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κ.λ.π. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που προσφέρει το SEM το έχουν καταστήσει ένα σημαντικό ερευνητικό εργαλείο. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λαμβάνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες με δυνατότητα εντοπισμού των φάσεων. Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών (Σχήματα 1.63-1.65) [163].



Σχήμα 1.63: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία κρυστάλλων χαλκού πριν (α) και μετά (β) από διάβρωση [163].



Σχήμα 1.64: Τυπική εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) κατανομής φάσεων από οπισθοσκοπεζόμενα ηλεκτρόνια. Οι λαμπρότερες επιφάνειες δηλώνουν φάσεις με μεγαλύτερο μέσο ατομικό αριθμό [163].



Σχήμα 1.65: Χαρακτηριστικό φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος [163].

1.3. Βιβλιογραφία

1. Κ.Α. Νιαβής, Μαθήματα φυσιολογίας φυτών. Ανόργανος διατροφή φυτών. Φωτοσύνθεση. Αθήνα, 1981.
2. O. Strebel, W.H.M. Duynisved, J. Boettcher, Agric. Ecosyst. Environ. 26 (1989) 189.
3. Επιτροπή Ευρωπαϊκής Ένωσης, Εφαρμογή της οδηγίας 91/676/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την προστασία των υδάτων από την νιτρορρύπανση γεωργικής προελεύσεως, COM, 2002.
4. European Environment Agency's-EEA
<http://www.eea.europa.eu>
5. Οδηγία της ΕΕ για τη νιτρορρύπανση - *Europa*:
<http://www.ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/nitrates/el.pdf>
6. International Fertilizer Industry Association – IFA webpage: <http://www.fertilizer.org>
7. Current world fertilizer trends and outlook to 2011/12 - FAO webpage:
<http://www.fao.org/>
8. F. Bouraoui, B. Grizzetti, A. Aloe, JRC EUR 24002 EN. (2009) 72.
9. Kireas.org
webpage:<http://www.kireas.org>
10. Η πρόσβαση στο δίκαιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης
webpage:<http://eur-lex.europa.eu>
11. WHO: Guidelines for drinking water quality. Geneva, 1993.
12. R. Walker, Food Addit. Contam. 5 (1990) 717-768.
13. L.B. Dusdieker, P.J. Stumbo, B.C. Kross and C.I. Dungy, Arch. Pediatr. Adolesc. Med. 150 (1996) 311-314.
14. C.J. Johnson, B.C. Kross, Am. J. Ind. Med. 18 (1990) 449-456.
15. A.M. Fan, V. Steinberg, Regul. Toxicol. Pharmacol. 23 (1996) 35-43.
16. M.J. Hill, J. Brit, Nutr. 81 (1999) 343-344.
17. N.S. Bryan, Free Rad. Biol. Med. 41 (2006) 691-701.
18. S. Curry, Ann. Emerg. Med. 11 (1982) 214-221.
19. S. Bradberry, Medicine 35 (2007) 552-553.
20. D. Majumdar, Resonance 8 (2003) 20-24.
21. Lecloux, A.J., Catal. Today 53(1999) 23-34.
22. A. Pintar, Catal. Today 77 (2003) 451-465.
23. G.Centi, S. Perathoner, Applied Catalysis B-Environmental 41 (2003) 15-29.
24. M. Siculo, M. Tringali, F. Orsi, A. Santagostino, Arch. Environ. Contam. Toxicol. in press, DOI: 10.1007/s00244-009-9320-0.

25. R. Venkateswari, R. Ganesh, M. Deenadayalan, E. Mahender, B. Ramachandran and L. Janakiraman, *Indian J. Pediatr.* 74 (2007) 1037-1038.
26. K.P. Cantor, *Cancer Cause Control* 8 (1997) 292-308.
27. T.M. Addiscott, A.P. Whitmore, D.S Powlson, «Farming, Fertilizers and the Nitrate Problem», Εκδόσεις: Leaper and Gard Ltd, UK , 1991.
28. *Freshwater Ecosystems - UNEP*
http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/fresh_eu_fresheco.pdf
29. A.H. Walters, *The Ecologist.* 14 (1984) 32-43.
30. C. Cuello, P. Correa, *J. Nat. Canc. Inst.* 57 (1976) 1015-1020.
31. A.J.M. van Loon, A.A.M. Botterweck, R.A. Goldbohama, H.A.M. Brants and P.A. van den Brandt, *Cancer Lett.* 114 (1997) 259-261
32. M.H. Ward, S.D. Mark, K.P. Cantor, D.D. Weisenburger, A. Correa-Villaseñor and S.H. Zahm, *Epidemiology* 7 (1996) 465-471.
33. R.C. Parslow, P.A. McKinney, G.R. Law, A. Staines, R. Williams and H.J. Bodansky, *Diabetologia* 40 (1997) 551-561.
34. B.C. Kross, A.D. Ayebo, L.J. Fuortes, *Am. Fam. Physician* 46 (1992) 183-188.
35. S. Horold, T. Tacke, K.D. Vorlop, *Environ.Technol.* 14 (1993a) 931–939.
36. J.C.R. Turner, In: Anderson, J.R., Boudart, M. *Catalysis Science and Technology*, vol. 1. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1981.
37. A.M. Fan, V.E. Steinberg, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23 (1996) 35–43.
38. EEC: Council directive on the quality of water for human consumption. (No– 80/778 off), *J. EEC.* 229 11, 1980
39. Μ. Μήτρακας, *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2000.
40. Γ. Λυμπεράτος, «Μηχανική υγρών αποβλήτων» Πάτρα, 2001.
41. J. Sa, J. Montero, E. Duncan, J.A. Anderson, *Applied Catalysis B-Environmental* 73 (2007) 98-105.
42. J. Schmidt, *BBR* 48 (1997) 29-46.
43. A. Kapoor, T. Viraraghavan, *J. Environ. Eng.* 123 (4) (1997) 371-380.
44. A. Pintar. *Catalysis Today* 77 (2003) 451–465.
45. L. W. Canter, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
46. S. Vidal, C. Rocha, H. Galvão, *Chemosphere* 48 (2002) 445-451.
47. C. Polatides, G. Kyriacou, *Electrochi. Acta* 50 (2000) 5237-5241.
48. D. Dem, P.P. Tarjan, J.D. Englehardt, *Chem. Eng. Technol.* 7 (2004) 56-64.
49. M. Bockris, J. Kim, *Appl. Electrochem*, 27 (1997) 623-634.

50. R.C. Parslow, P.A. McKinney, G.R. Law, A. Staines, R. Williams, H.J. Bodansky, *Diabetologia* 40 (1997) 551-561.
51. A.M. Fan, V.E. Steinberg, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23 (1996) 35–43.
52. v.S.R.A., F. J. J.G. Jassen, *Environmental Catalysis*, 2001.
53. F. Garin, *Catal Today* 89 (2004) 255-268.
54. J.N. Armor, *Appl Catal B-Environ.* 1 (1992) 221-256.
55. G.A. Mills, *Abstr Pap Am Chem S.* (1971) 27-&.
56. K. Pirkanniemi, M. Sillanp. *Chemosphere* 48 (2002) 1047–1060.
57. R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 485–493.
58. Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309–326.
59. G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, *Catal. Today* 75 (2002) 3-15.
60. M. Misono, *Toyota Technol. Rev.* 44 (1995) 4.
61. Market Research Reports and Technical Publications
http://www.bccresearch.com
62. Α.Μ. Ευσταθίου, Σημειώσεις Κατάλυσης (XHM 462), Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2005.
63. Α.Μ. Ευσταθίου, Σημειώσεις Χημικής Τεχνολογίας Ι (XHM 393), Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2002.
64. P. Stoltze, *Introduction to heterogeneous catalysis*, Aalborg University, 2000.
65. C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, 1980.
66. H.J. Freund, G. Pacchioni, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2224 DOI: 10.1039/b718768h.
67. Κ.Ν. Κώστα, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2003.
68. Χ.Α. Κορδούλης, Α. Σ. Λυκουργώτης, *Καταλυτικές επιφάνειες*, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.
69. K. Tamaru, *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
70. H.S. Taylor, *Adv. Catal.* 1 (1948) 1.
71. Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 507-556.
72. S.J. Tauster, *Acc. of Chem. Res.* 20 (1987) 389-394.
73. R. Burch, A.R. Flambard, *J. Catal.* 78 (1982) 389.
74. M.S. Spencer, *J. Catal.* 93 (1985) 216-223.
75. G. Pajonk, S. Teichner, J. Germain, *Spillover of Adsorbed Species*, Elsevier, 1983.
76. G. Bond, *Spillover of Adsorbed Species*, Elsevier, 1983.
77. J. Thomas, W. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, 1997.

78. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp “Handbook of Heterogeneous Catalysis” Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
79. J.M. Thomas, W.J. Thomas, “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis”, Wiley-VCH, New York, 1996.
80. T. Kammler, S. Wehner, J. Küppers, Surf. Sci. 339 (1995) 125-134.
81. G. Comsa, R. David, B.J. Schumacher, Surf. Sci. 85 (1979) 45-68.
82. U. Bischler, P. Sandl, E. Bertel, T. Brunner, W. Brenig, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3603-3606.
83. P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, H. Christoffersen, P.A. Taylor, I. Chorkendorff, Surf. Sci. 287/288 (1993) 79-83.
84. K. Christmann, G. Ertl and T. Pignet, Surf. Sci. 54 (1976) 365-392.
85. H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, Surf. Sci. 401 (1998) 344-363.
86. H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, Surf. Sci. 41 (1973) 435-446.
87. K.H. Rieder, W. Stocker, Surf. Sci. 148 (1984) 139-147.
88. C. Zupanc, A. Hornung, O. Hinrichsen, M. Muhler, J. Catal. 209 (2002) 501-514.
89. K. Nobuhara, H. Kasai, W.A. Diño, H. Nakanishi, Surf. Sci. 566 (2004) 703-707.
90. C.N. Costa, A.M. Efstathiou, J. Phys. Chem. C 111 (7) (2007) 3010-3020.
91. M.E.M. Spruit, A.W. Kleyn, Chem. Phys. Lett. 159 (4) (1989) 342-348.
92. S.F. Li, X. Xue, P. Li, X. Li, Y. Jia, Phys. Lett. A 352 (2006) 522-526.
93. A.G. Sault, R.J. Madix, C.T. Campbell, Surf. Sci. Lett. 169 (1986) 347-356.
94. Y. Xu and M. Mavrikakis, Surf. Sci. 494 (2001) 131-144.
95. H.J. Freund, B. Dillmann, O. Seiferth, G. Klivenyi, M. Bender, D. Ehrlich, I. Hemmerich, D. Cappus, Catal. Today. 32 (1996) 1-10.
96. A. Trovarelli, Cat. Rev. Sci Eng. 38 (1996) 439-520.
97. C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7683.
98. A.M. Efstathiou, C.N. Costa, J.L.G. Fierro, Spanish patent: ES 2 192 985 B1 (2005), US patent: 7, 105, 137 B2 (2006), European patent application No. 03704721, 2008.
99. Α.Σ. Λυκουργιώτη “Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής”, Τόμος 1, Εκδόσεις Σταμούλη, 1987.
100. A. Oberlin, M. Endo, J. Crystal Growth. 32 (1976) 335-349.
101. J. Leyrer, B. Vielhaber, M.I. Zaki, Z. Shuxian, J. Weitkamp and H. Knozinger, Mat. Chem. and Phys. 13 (1985) 301.
102. G.D. Parfitt, Pure Appl. Chem. 48 (1976) 415-418.

103. J. Fraissard, L. Petrakis, “Acidity and Basicity of Solids: Theory, Assessment and Utility”, Kluwer Academic Publishers, USA, 1993.
104. L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.* 77 (1982) 232-241.
105. Marshall, D.A., “Fundamental of Mass Spectroscopy”, personal notes, 1977.
106. J.H. Beynon, “Mass Spectroscopy and its Applications to Organic Chemistry”, Elsevier, 640, 1960.
107. H.C. Hill, “Introduction to Mass Spectroscopy”, Heyden, 116, 1972.
108. P. Marmet, J.D. Morrison., *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1238.
109. W. Paul, H.P. Reinhard, U. Zahn, *Zeit fur Phys.* 152 (1958) 143-182.
110. W.M. Brubaker, J. Tuul, *Rev. Sci. Inst.* 35 (1964) 1007-1010.
111. R.F. Lever, *IPM Jour. of Res.* 10 (1966) 26.
112. M.C. Inghram, R.J. Hayden, “Mass Spectroscopy”, *Nuc. Sci. Series, Rept. 14, Nat. Acad. Of Sci., Washington, DC, 51, 1954.*
113. C.E. Brion, *Phys. Chem., Series one, v5, (1972) 102.*
114. M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Palermo, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 293-302.
115. Π.Γ. Σάββα, *Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2001.*
116. Π.Γ. Σάββα, *Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2006.*
117. J.M. Thomas, W.J. Thomas, “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis”, VCH, New York, 1997.
118. D. Bianci, J.L. Gass, *J. Catal.*, 123 (1990) 298-309.
119. J.L. Falconer, J.A. Schwarz, *Catal. Rev.* 25 (1983) 141-227.
120. G. Carter, *Vacuum.* 12 (1962) 203-211.
121. A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109-166.
122. P. Szedlacsek, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 59-96.
123. P. Griffiths, J. de Haseth, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, Wiley, New York, 1986.
124. N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press, Boston, 1990.
125. P. Coleman, Ed., “Practical Sampling Techniques for Infrared Spectroscopy”, CRC Press, Boca Raton, 1993.
126. D. Skoog, D. West, “Principles of Instrumental Analysis”, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1971.
127. J. Robinson, “Undergraduate Instrumental Analysis”, Marcel Dekker, New York, 1995.

128. M. Fuller, P. Griffiths, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1906-1910.
129. S. Johnston, “Fourier Transform Infrared: A Constantly Evolving Technology”, Ellis Horwood, London, 1991.
130. R.A. Santen, P.W.N.M. Van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, *J. Stud. Surf. Sc. Catal.* 123 (1999) 489-524.
131. Smith, B.C., “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, New York, 1996.
132. N.J. Harrick, “Optical Spectroscopy: Sampling Techniques Manual”, Harrick Scientific, Ossining, New York, 1987.
133. P. Kubelka, F. Munk, *Tech. Phys.* 12 (1931) 593-601.
134. A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, *Appl. Catal. A*: 214 (2001) 193-202.
135. Micromeritics 2100E Accusorb, user’s manual, Micromeritics Instrument Company, USA.
136. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, “Adsorption, Surface Area and Porosity”, Academic Press, London, 1967.
137. J.M. Smith, “Chemical Engineering Kinetics”, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
138. I.A. Στράτης, Δ.Γ. Θεμελής, Γ.Α. Ζαχαριάδης, Α.Ν. Ανθεμίδης, Α.Σ. Οικονόμου, *Ενόργανη Χημική Ανάλυση II*, Εκδόσεις Ζήτη, 2004.
139. Κ. Υφαντής. *Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης. Επιστημονικές εκδόσεις Γρ. Παρισιάνου*, Αθήνα, 1999.
140. B. L’Vov, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761.
141. B. L’Vov, *Spectrochim. Acta* 24B (1969) 53.
142. H. Massmann, *Spectrochim. Acta* 23B (1968) 215.
143. R. Woodriff, G. Ramelow, *Spectrochim. Acta* 23B (1968) 665.
144. T.S. West, X.K. Williams, *Anal Chim. Acta.* 45 (1967) 27.
145. D. A. Skoog, F. James Holler, T.A. Nieman, *Αρχαία Ενόργανης Ανάλυσης (μετάφραση 5^{ης} έκδοσης)*, Μετάφραση: Μ.Ι. Καραγιάννης, Κ.Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιώτάκης, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2003
146. S. Gerhard, BernardRadziuk, *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry A Laboratory Guide*, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Germany, 1999.
147. Σ.Ν. Θωμαΐδη, *Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού ιχνοστοιχείων: Βελτίωση της τεχνικής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο γραφίτη*

148. E.J. Daftsis, G.A. Zachariadis, *Talanta* 71 (2007) 722-730.
149. B.R. Nunes, C.G. Magalhaes, J.B.B da Silva. *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1335-1338.
150. O. Acar, *Talanta* 55 (2001) 613-622.
151. F.D. Dias, W.N.L. dos Dantos, A.C.S Costa, B. Welz, M.G.R. Vale, S.L.C Ferreira, *Microchimica Acta.* 158 (2007) 321-326.
152. G.P.G. Freschi, C.D. Freschi, S.R. Oliveira, J.A. Gomes, *Atomic Spectroscopy* 27 (2006) 179-185.
153. F.G. Lepri, M/B. Dessuy, M.G.R. Vale, D.L.G Borges, B. Welz, U. Heitmann, *Spectroschimica Acta Part B.* 61 (2006) 934-944.
154. D.L. Tsalev, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, II Petrov, R. Georgieva, K. Marcucci, R. Zamboni, *Microchemical Journal* 70 (2001) 103-113.
155. F. Barbosa, E.C. Lima, R.A. Zanao, F.J. Krug, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (2001) 842-846.
156. N. Campillo, P. Vinas, I. Lopez-Garcia, M. Hernandez-Cordoba, *Analytical Chimical Acta* 390 (1999) 207-215.
157. N.S. Thomaidis, E.A. Poperaki, C.K. Polydorou, C.E. Efstathiou, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 31-36.
158. P. Bermejobarrera, A. Moredapineiro, J. Moredapineiro, A. Bermejobarrera, *Anal. Chim. Acta* 310 (1995) 355-367.
159. A. Viksna, E.S. Lindgren, *Anal. Chimm. Acta* 353 (1997) 307-311.
160. P. Misra, M.A. Dubinski, M.A. Dubinski, *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers.* Marcel Dekker, New York, 2002.
161. Σ. Βολιώτης, “Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση”, Β΄ Έκδοση, Αθήνα, 1980.
162. J. Verhoeven, *Scanning electron microscopy in ASM Handbook, Vol. 10-Materials Characterization*, ASM International, New York, 2000.
163. Επιτροπή Εκπαιδευτικών Ευρωπαϊκών Προγραμμάτων - Chemeng
www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc.
164. P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, “*Electron Microscopy and Analysis*”, Taylor and Francis, London, 2001.
165. Π.Γ. Σάββα, *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών*, 2003.
166. J.E. Crooks, “*The Spectrum in Chemistry*”, Academic Press, London, 1978.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

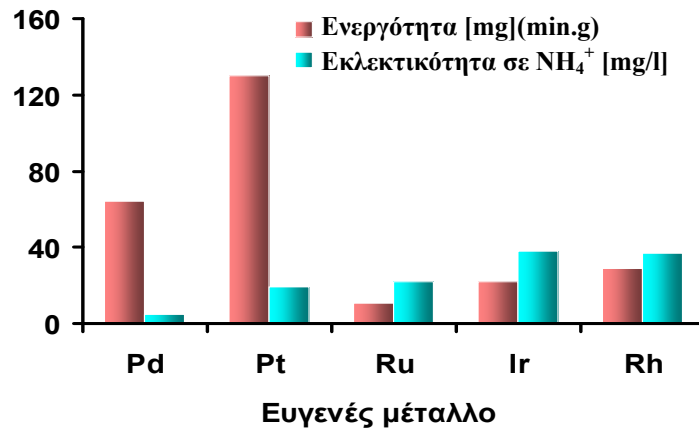
2. Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή Νιτρικών και Νιτρωδών Ιόντων Παρουσία Υδρογόνου σε Μεταλλικούς Στηριζόμενους Καταλύτες

2.1. Διμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες

2.1.1. Δραστική ή Ενεργός φάση

Η πρώτη αναφορά στην καταλυτική αναγωγή νιτρωδών (NO_2^-) ή νιτρικών (NO_3^-) ιόντων με υδρογόνο (H_2) έγινε το 1989 από τους Vorlop και Tacke [1]. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι η αναγωγή NO_2^- σε μεταλλικούς καταλύτες Pd ή Pt στηριζόμενους σε υποστρώματα μεταλλοξειδίων Al_2O_3 ή SiO_2 επιτυγχάνεται με την παρουσία υδρογόνου στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας. Το υδρογόνο καθιερώθηκε ως το καταλληλότερο μέσο για την αναγωγή νιτρωδών (NO_2^-) και νιτρικών ιόντων (NO_3^-). Η αμέσως επόμενη αναφορά των Horold et al. [2] “Screening for hydrogenation catalysts and the influence of reaction conditions on activity and selectivity”, αποτέλεσε τη “βίβλο” στο τομέα της καταλυτικής αναγωγής NO_2^- και NO_3^- στην υγρή φάση για τις μετέπειτα έρευνες. Σκοπός της τελευταίας μελέτης ήταν η εξεύρεση των ιδανικότερων καταλυτών και συνθηκών για την υπόψιν αντίδραση. Μια σειρά από εμπορικούς καταλύτες με ενεργό (ή δραστική) φάση Pd, Pt, Ru, Ir και Rh εξετάστηκαν ως προς τις καταλυτικές τους ιδιότητες (ενεργότητα και εκλεκτικότητα) για την αναγωγή των NO_2^- με H_2 . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας των Horold et al. οι καταλύτες με ενεργό φάση Ru, Ir και Rh παρουσίασαν μικρή δραστικότητα ως προς την εν λόγω αντίδραση και υψηλή εκλεκτικότητα σε NH_4^+ , ενώ οι καταλύτες με Pt ή Pd την μέγιστη ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν (N_2). Παρόλο, που ο καταλύτης λευκόχρυσου παρουσίασε μέγιστη ενεργότητα ως προς την μετατροπή NO_2^- , η υψηλή εκλεκτικότητά του σε NH_4^+ σε σχέση με το Pd, τον καθιστά ταυτοχρόνως υποδεέστερο για την υπόψιν αντίδραση (Σχήμα 2.1) [2, 3]. Οι Horold et al. κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η επιλογή μονομεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη Pd για τη μελέτη και τη βελτιστοποίηση άλλων παραμέτρων που συμμετέχουν στην εν λόγω διεργασία αποτελεί την ιδανικότερη λύση [2]. Πρόσφατες μελέτες [4, 5] προτείνουν το Pd ως καταλληλότερο του Pt, τόσο ως προς στην εκλεκτικότητα σε N_2 (S_{N_2} , %), όσο και ως προς το βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %). Κατά την εξέταση διαφόρων πρόδρομων αλάτων του Pd όπως PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ την μέγιστη απόδοση παρουσίασε το $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. Η βέλτιστη συμπεριφορά του $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$

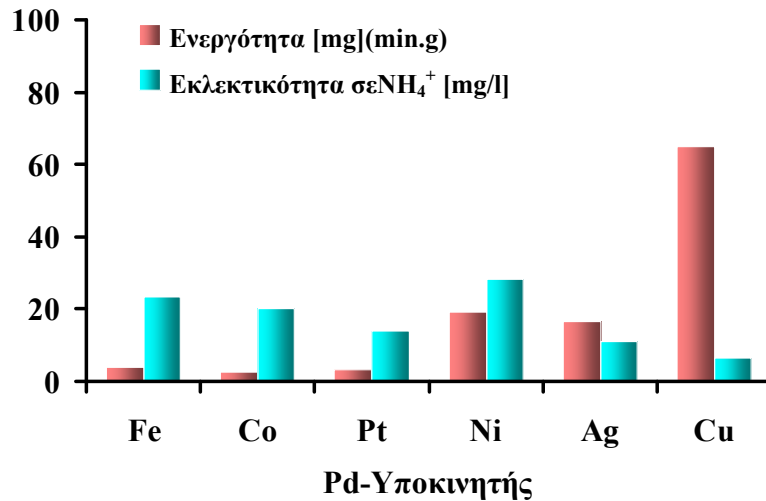
αποδόθηκε από τους συγγραφείς στην καλύτερη προσρόφηση του $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^+$ στο υπόστρωμα [2].



Σχήμα 2.1: Ενεργότητα διαφόρων καταλυτών στην αναγωγή των NO_2^- ($X_{\text{NO}_2^-}$, %) παρουσία H_2 και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %); 5% κ.β. Pd/ Al_2O_3 , 5% κ.β. Pt/Ανθρακα, 5% κ.β. Ru/ Al_2O_3 , 2% κ.β. Ir/ Al_2O_3 και 2% κ.β. Rh/ Al_2O_3 [2, 3].

Οι απόψεις σχετικά με την ενεργότητα των μονομεταλλικών και διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 φαίνεται να διίστανται. Υπάρχουν αναφορές που παρουσιάζουν τους μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd, Pt και Rh ως τελείως ανενεργούς [2, 6, 7], λιγότερο δραστικούς [8-11] ή και περισσότερο δραστικούς [12-14] για την υπόψιν αντίδραση σε σχέση με τους διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες, δηλαδή αυτούς που εμπεριέχουν στην σύσταση τους ένα δεύτερο μέταλλο κυρίως Cu, Sn και In [2, 6, 7, 10-12, 15-19].

Αρκετοί ερευνητές μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά μονομεταλλικών στερεών με την προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου στην αναγωγή NO_3^- παρουσία H_2 . Οι Prusse et al. [20] ανέφεραν ότι η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- απαιτεί την ενεργοποίηση ενός ευγενούς μετάλλου (π.χ., Pd, Pt, Rh) από ένα δεύτερο μέταλλο “υποκινητή” (π.χ., Cu, Ni, Fe, Sn, In, Ag) [21-24]. Σύμφωνα με τους Prusse et al. [20] και Hörold et al. [6], οι διμεταλλικοί καταλύτες Pd-Cu αποτελούν τους πλέον κατάλληλους για την αναγωγή των NO_3^- . Σε αντίθεση με τα πιο πάνω οι Gauthard et al. [21] υποστήριξαν ότι η χρήση του Fe ως υποκινητή προσδίδει μεγαλύτερη δραστηριότητα στο καταλύτη ως προς την μετατροπή των NO_3^- σε NO_2^- έναντι του Cu, ενώ οι Prusse et al. [15] πρότειναν το Sn ως το ιδανικότερο μέταλλο για την μετατροπή των NO_3^- σε N_2 (εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2).



Σχήμα 2.2: Καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-M/Al₂O₃ (M=Fe, Co, Pt, Ni, Ag, Cu) [3, 20].

Η απόδοση του καταλύτη ($X_{\text{NO}_3^-}$ και S_{N_2} , %) ως προς την αναγωγή των NO_3^- με H_2 βρέθηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την φόρτιση και την αναλογία των μετάλλων (ευγενούς μετάλλου και υποκινητή). Στις περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές [21, 25-28], η βέλτιστη απόδοση ενός διμεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη Pd για την αναγωγή NO_3^- επιτυγχάνεται με 50% φόρτιση ενός υποκινητή ως προς το Pd (Cu:Pd = 1:2 ή 0.5), επιβεβαιώνοντας τα αρχικά αποτελέσματα των Hogold et al [2]. Η παρουσία μονομεταλλικών (Pd) και διμεταλλικών κρυσταλλιτών (PdCu) στην επιφάνεια του καταλύτη θεωρείται αναγκαία για την επιτυχή διεκπεραίωση της εν λόγω διεργασίας. Έχει αποδειχθεί ότι αύξηση της τιμής του λόγου Cu:Pd οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων μετάλλων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό συνεπάγεται με μείωση (α) της εξωτερικής επιφάνειας των σωματιδίων μετάλλου και (β) της εκτεθειμένης επιφάνειας των ατόμων Pd. Συγκεκριμένα, σε τιμές λόγου Cu:Pd μεγαλύτερες της μονάδας οι κρυσταλλίτες Cu επικαλύπτουν τους κρυσταλλίτες του Pd περιορίζοντας το βαθμό έκθεσης του Pd στην αέρια και υγρή φάση της αντίδρασης. Το Pd είναι απαραίτητο για τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου. Το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει και στην περίπτωση όπου η επιφάνεια του Pd είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του Cu [29-31].

Πρόσφατες έρευνες προτείνουν μια σχετικά αυξημένη αναλογία Cu:Pd της τάξης του 0.5-1 [30, 32] ή ακόμη και μεγαλύτερη της τάξης του 1-1.7 [4, 33, 34] για την υπόψιν αντίδραση. Σε έρευνα που διεξήγαγαν οι Pinitich et al. [30] σε καταλύτες Pd-Cu/Al₂O₃ βρέθηκε ότι η σχέση Cu:Pd=0.8:1 απέδωσε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, η απόδοση του καταλύτη στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων βρέθηκε να επηρεάζεται αρνητικά σε τιμές μικρότερες ή μεγαλύτερες του λόγου Cu:Pd=0.8:1.

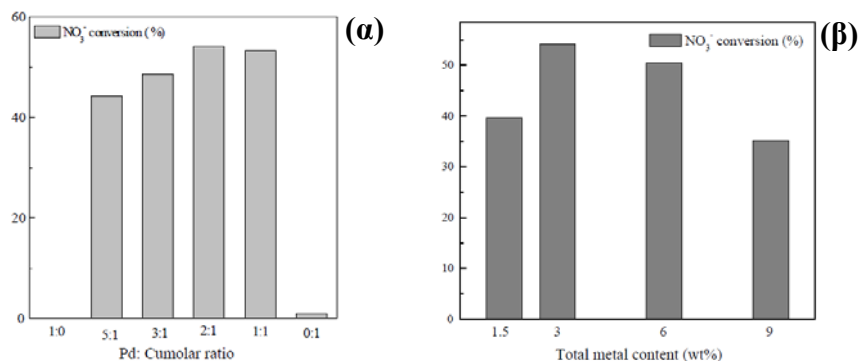
Σύμφωνα με την τελευταία μελέτη η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά. Ελάχιστη μείωση παρατηρήθηκε με αύξηση του λόγου Cu:Pd (0.33:1>0.8:1>2.25:1). Αντίθετα, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NO_2^- παρουσίασε σημαντική αύξηση σε υψηλότερες τιμές Cu:Pd.

Σύμφωνα με τους Barrabes et al. [35] οι διαφορετικές απόψεις σχετικά με την βέλτιστη αναλογία Cu-Pd οφείλονται σε διάφορους παράγοντες που εμπλέκονται στην όλη διαδικασία σύνθεσης, όπως στη μέθοδο προετοιμασίας του καταλύτη, στη συνολική φόρτιση των μετάλλων, στη φύση του υποστρώματος κ.ά. Ωστόσο, είναι γενικά αποδεκτό ότι οι χαμηλές και οι πολύ υψηλές αναλογίες Cu:Pd δρουν αρνητικά στην συμπεριφορά των διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών για την αντίδραση NO_3^-/H_2 .

Οι Batista et al. [25] μελέτησαν διάφορες αναλογίες Cu-Pd (1:2, 1:1 και 0:1) με σκοπό την συλλογή πληροφοριών σχετικά με το σχηματισμό διμεταλλικών νανοκρυσταλλίτων Pd και Cu ανομοιογενής κατανομής. Βρέθηκε ότι η προσθήκη περίσσειας Cu μειώνει την ικανότητα χημειορόφησης του υδρογόνου στα μεταλλικά σωματίδια του Pd, και επηρεάζει κυρίως την εσωτερική δομή (bulk structure) των διμεταλλικών κρυσταλλίτων. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αναλογία Cu:Pd επηρεάζει σημαντικά τη σύσταση της επιφάνειας και το μεγαλύτερο μέρος της δομής των διμεταλλικών σωματιδίων, όχι όμως ιδιαίτερα το μέγεθος τους [25]. Όσον αφορά τη συνολική φόρτιση των μετάλλων βρέθηκε ότι οι υψηλές τιμές φόρτισης ευνοούν το σχηματισμό μεγαλύτερων κρυσταλλίτων. Η παρουσία μεγάλου μεγέθους κρυσταλλιτών μετάλλων στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγεί σε μείωση της εκτεθειμένης μεταλλικής επιφάνειας (μείωση της διασποράς των μετάλλων). Η αυξημένη χημειορόφηση του H_2 και η παρουσία μικρού μεγέθους διμεταλλικών κρυσταλλιτών (μη ομοιόμορφη κατανομή Pd και Cu) που παρατηρήθηκαν στον καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3 με αναλογία Cu:Pd=1:2 αποτέλεσαν τις κύριες αιτίες επίτευξης υψηλής εκλεκτικότητας σε άζωτο [25]. Ο προσδιορισμός των δεσμών Cu-Pd με τη χρήση της τεχνικής EXAFS επιβεβαίωσε την παρουσία μικτών κρυσταλλιτών Pd-Cu στο εν λόγω καταλύτη. Οι Batista et al. πρότειναν ότι μια συνολική φόρτιση Pd-Cu της τάξης του 6.1% κ.β. σε αναλογία Cu:Pd =1:2 προσδίδουν στον καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3 υψηλότερη εκλεκτικότητα σε άζωτο, μέγιστη ικανότητα χημειορόφησης του υδρογόνου, καθώς και τη δυνατότητα σχηματισμού μικρού μεγέθους διμεταλλικών κρυσταλλιτών Pd-Cu [25]. Επιπλέον, στη μελέτη αυτή αναφέρεται η εμπλοκή της διαδικασίας σύνθεσης του καταλύτη στην υπόψιν αντίδραση. Συγκεκριμένα, αναφέρθηκε ότι η σύνθεση των διμεταλλικών καταλυτών (Cu:Pd=1:2) με τη μέθοδο της χημικής τροποποίησης με εμβάπτιση από την υγρή φάση (wet

impregnation) προσδίδει μεγαλύτερη διασπορά του Pd στην επιφάνεια σε σχέση με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (incipient-wetness impregnation).

Τα αποτελέσματα των Batista et al. [25] επιβεβαιώθηκαν πρόσφατα από τους Fan et al. [36], οι οποίοι εφάρμοσαν πειραματικά μοντέλα προσομοίωσης χρησιμοποιώντας βιβλιογραφικά δεδομένα για τον καταλύτη Pd-Cu/Al₂O₃ και πειραματικά αποτελέσματα [36]. Βρέθηκε ότι, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ μειώνεται με αύξηση της φόρτισης Pd (σταθερή φόρτιση Cu). Αύξηση της επιφανειακής φόρτισης του Pd (ενεργών θέσεων Pd) προκαλεί μείωση της κάλυψης των προσροφημένων ειδών αζώτου στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης παραγωγής N₂. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν μείωση της εκλεκτικότητας σε N₂ από 51.5 σε 42% με αύξηση της φόρτισης του Pd από 3% κ.β. σε 5% κ.β. (σταθερή φόρτιση 1% κ.β. Cu). Οι συγγραφείς λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η αναγωγή των νιτρικών ιόντων γίνεται μόνο στα διμεταλλικά κέντρα PdCu μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής υποστήριξαν ότι, αλλαγές στη φόρτιση του Pd δεν επηρεάζουν το ρυθμό μετατροπής των νιτρικών ιόντων, αλλά το ρυθμό της διαδοχικής αναγωγής των νιτρωδών ιόντων προς τα τελικά προϊόντα (N₂ και NH₄⁺), δηλαδή την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, ενώ αλλαγές στη φόρτιση του Cu (σταθερή φόρτιση Pd) αναμένεται να επηρεάσουν τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης [36]. Σε αντίθεση με τα ανωτέρω αναφερθέντα άρθρα, οι Gao et al. [26] και οι Matatov-Meytal et al. [28] παρατήρησαν σημαντικές αλλαγές στη συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu ως προς την μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε διαφορετικές φορτίσεις Pd [26, 28]. Οι Gao et al. [26] υποστήριξαν ότι, τόσο οι χαμηλές (1.5% κ.β.) όσο και οι υψηλές (9 και 6% κ.β.) τιμές φόρτισης μετάλλων Pd και Cu σε υπόστρωμα TiO₂ (Pd/Cu=2:1) δρουν ανασταλτικά στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων (Σχήμα 2.3β). Ως ιδανικότερη συνολική φόρτιση προτάθηκε μια ενδιάμεση τιμή της τάξης του 3% κ.β.



Σχήμα 2.3: Επίδραση του λόγου Pd:Cu (α) και της συνολικής φόρτισης των μετάλλων Pd-Cu (β) στην ενεργότητα διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/TiO₂ στην αντίδραση αναγωγής νιτρικών ιόντων παρουσία H₂ [26].

Οι Matatov και Sheintuch [28] μελέτησαν την επίδραση της συνολικής φόρτισης Pd και Cu στο στερεό Pd-Cu/ενεργός άνθρακας (Active Carbon, AC) (Pd/Cu=2:1) στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H₂. Παρατήρησαν ότι, η μετατροπή των νιτρικών ιόντων δεν ευνοείται σε χαμηλές (1.3% κ.β.) και υψηλές (5.2% κ.β.) συνολικές φορτίσεις μετάλλων. Μια ενδιάμεση τιμή της τάξης του 2.6% κ.β. απέδωσε τα μέγιστα. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση κατά 8-24% στο βαθμό μετατροπής NO₃⁻, χωρίς καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της εκλεκτικότητας σε NH₄⁺ (Πίνακας 2.1β). Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, η ατομική διάταξη των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και το μέγεθος τους διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην υπόψιν αντίδραση έναντι της συνολικής φόρτισης των μετάλλων. Επίσης, σημαντική αναφορά γίνεται με την παράθεση στοιχείων σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων, καθώς και των μετάλλων με το υπόστρωμα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων όπως π.χ., Pd και Cu φαίνεται να επηρεάζουν τις καταλυτικές ιδιότητες του στερεού ως προς την υπόψιν αντίδραση. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των κρυσταλλιτών Pd και Cu απαιτεί την συνύπαρξη των μετάλλων αυτών υπό τέτοιες συνθήκες ώστε να διατηρείται χαμηλή η οξειδωτική κατάσταση του Cu. Αυτό εξαρτάται από την ικανότητα του υδρογόνου να μετακινείται μέσω μηχανισμού από το Pd στο Cu, μια κατάσταση η οποία ενισχύεται όταν τα μέταλλα είναι σε στενή επαφή. Το κύριο ερώτημα που τίθεται στην περίπτωση αυτή έχει να κάνει “*με την αναγκαιότητα ή όχι της ύπαρξης κράματος μετάλλων στην υπόψιν αντίδραση*”.

Πίνακας 2.1: Επίδραση του λόγου Cu:Pd (α) και της συνολικής φόρτισης των μετάλλων Cu και Pd (β) στην ενεργότητα διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/AAC για την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων παρουσία H₂ [28].

| Cu/Pd (atomic ratio) | Conversion (X _{NO₃⁻} , %) ^c |
|-------------------------|--|
| 0 | 0 |
| 0.23 | 52.2 |
| 0.49 | 91.6 |
| 1.00 | 77.8 |
| 1.51 | 60.4 |

^a From HRSEM.

^b From CO-chemisorption data.

^c Reaction time 3 h.

| Catalyst | Nitrate conversion (%) ^a | Selectivity (%) | |
|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
| 1 wt.% Pd-0.3 wt.% 5Cu/ACC | 67.7 | 1.9 | 3.2 |
| 2 wt.% Pd-0.6 wt.% Cu/ACC | 91.6 | 3.4 | 5.4 |
| 4 wt.% Pd-1.2 wt.% Cu/ACC | 83.6 | 3.6 | 5.5 |

^a Reaction time 3 h.

Οι Epron et al. [37] και οι Sá et al. [3] απέδειξαν ότι, η ενεργοποίηση μιας διμεταλλικής περιοχής επιτυγχάνεται με στενή επαφή των κρυσταλλιτών των δυο μετάλλων και όχι με την παρουσία κράματος μετάλλων. Επίσης, οι συγγραφείς προσδιόρισαν την ελάχιστη απόσταση μεταξύ των δυο μετάλλων που επιτρέπει την ενεργοποίηση του υδρογόνου και την επιφανειακή μετανάστευση του (spill-over) από το ευγενές μέταλλο (π.χ., Pd) σε κρυσταλλίτες Cu.

Οι Sa et al. [38] και οι Deganello et al. [39] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu/Al₂O₃ με ή χωρίς κράμα μετάλλων και παρατήρησαν σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας σε N₂ κατά την παρουσία κράματος μετάλλων στο στην επιφάνεια του στερεού. Σύμφωνα με τους Soares et al. [40], η δραστηριότητα των διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στα νιτρικά ιόντα μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης ή/και αναγωγής (προετοιμασία δείγματος), λόγω συσσωμάτωσης των ενεργών κέντρων των μετάλλων και το σχηματισμό κράματος. Τα ευρήματα αυτά δεν περιορίζονται μόνο σε καταλύτες με τυπικό υπόστρωμα Al₂O₃. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε διμεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους σε φορείς όπως ZrO₂, SnO₂, TiO₂ ή άνθρακα [12, 26, 41]. Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές [7, 42, 43] συνδέουν την παρουσία ή απουσία κράματος μετάλλων με την μέθοδο προετοιμασίας του καταλύτη (π.χ., σύνθεση, πύρωση, αναγωγή). Επομένως, η εφαρμογή ομαλότερων συνθηκών κατά την επεξεργασία του καταλύτη είναι ζωτικής σημασίας για την απόδοση της αντίδρασης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [21, 26, 37, 40, 44, 45] η διεργασία που υπόκεινται οι καταλύτες κατά την σύνθεση τους επηρεάζει τόσο την ενεργότητα, όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂. Η κλασική μέθοδος σύνθεσης διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu συνήθως περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: (i) εμποτισμός (ii) πύρωση και τελική αναγωγή των μεταλλοξειδίων με υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (προκατεργασία). Υπό συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, οι καταλύτες χάνουν μέρος των ιδιοτήτων τους λόγω μείωσης της ενεργής επιφάνειας και συσσωμάτωσης των ενεργών μεταλλικών συστατικών (κράμα). Τα προβλήματα αυτά μπορεί να ξεπεραστούν μέσω της χημικής αναγωγής αλάτων μετάλλου στην υγρή φάση προσθέτοντας κάποιο αναγωγικό μέσο όπως KBH₄, η οποία αποτελεί μια εύκολη και γρήγορη μέθοδος σύνθεσης μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής οδήγησε στην ανάπτυξη πολύ πιο δραστικών καταλυτών σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους (υγρός εμποτισμός ή διαδοχικός υγρός εμποτισμός) [26, 38].

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην συμπεριφορά του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂ στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H₂, οι Gao et al. [26] πραγματοποίησαν μια σειρά από πειράματα χρησιμοποιώντας διαφορετικές

συνθήκες σύνθεσης (τυπική μέθοδος υγρού εμποτισμού και μέθοδος της χημικής αναγωγής στην υγρή φάση) και προκατεργασίας (πύρωση και αναγωγή) του καταλύτη. Τα αποτελέσματα της τελευταίας έρευνας έδειξαν σημαντική επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην καταλυτική συμπεριφορά ($X_{NO_3^-}$ και S_{N_2} , %) του εν λόγω στερεού. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες που δεν επεξεργάστηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσίασαν υψηλότερη ενεργότητα και υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2 . Συγκεκριμένα, η ενεργότητα των καταλυτών μειώθηκε αισθητά (<17%) με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής (H_2) από 400°C (673 K) σε 600°C (873 K) (4h). Τα αποτελέσματα της μελέτης των Gao et al. [26] παρατίθενται συνοπτικά στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Επίδραση συνθηκών προ-επεξεργασίας στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pd-Cu/TiO₂ ως προς την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H₂ [26].

| Catalyst ^a | Conversion of NO ₃ ⁻ (%) | Concentrations of (mg/l) | | Selectivity to N ₂ (%) |
|-----------------------|--|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| | | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | |
| 1 | 54.12 | 25.28 | 6.58 | 41.13 |
| 2 | 29.18 | 27.32 | 1.87 | 0 |
| 3 | 46.07 | 34.77 | 2.20 | 19.75 |
| 4 | 55.32 | 38.26 | 2.85 | 25.69 |
| 5 | 35.11 | 28.41 | 2.30 | 12.53 |

^a Catalyst 1: fresh Pd-Cu/TiO₂; catalyst 2: catalyst 1 reduced in H₂ at 873 K for 4h; catalyst 3: catalyst 1 reduced in H₂ at 673 K for 4h; catalyst 4: catalyst 1 dried in air; catalyst 5: catalyst 1 calcinated in Ar at 873 K for 4h.

Πρόσφατα οι Soares et al. [40, 44] μελέτησαν την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην συμπεριφορά καταλυτών Pd- ή Pt-Cu/AC ως προς την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H₂. Διαπιστώθηκε ότι, υπό διαφορετικές συνθήκες προκατεργασίας οι καταλύτες δεν αποδίδουν το ίδιο. Βρέθηκε ότι, η ενεργότητα των καταλυτών μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας, αποτέλεσμα το οποίο ενισχύει την άποψη των Gao et al. [26]. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/AC, ο βαθμός μετατροπής των νιτρικών ιόντων βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 3% (πύρωση σε 200°C χωρίς αναγωγή) και 25% (πύρωση και αναγωγή δείγματος στους 400°C). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασε και ο καταλύτης Pt-Cu/AC. Τα πράγματα δεν ήταν τόσο ξεκάθαρα όσο αφορά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂.

Οι Barrabes et al. [46] μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 0.2% κ.β. Pt-CeO₂ ως προς την αντίδραση NO₃⁻/H₂ και παρατήρησαν μείωση της συγκέντρωσης NH₄⁺ με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Συγκεκριμένα, στον ίδιο βαθμό μετατροπής νιτρικών ιόντων ($S_{NO_3^-} = 40\%$), η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ ήταν 50% και 30% για θερμοκρασίες

πύρωσης 300 και 600°C, αντίστοιχα. Καμία αξιοσημείωτη παραγωγή νιτρωδών ιόντων δεν παρατηρήθηκε.

Από τα πιο πάνω είναι εμφανής η επίδραση που μπορεί να έχει η πύρωση στην ευκολία αναγωγής, τη διασπορά και την κατανομή του μετάλλου στον τελικό καταλύτη. Για παράδειγμα, η κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσει σε πολύ σταθερά διαλύματα στερεών ή σε πολύ μεγάλους κρυσταλλίτες οξειδίου του μετάλλου. Στην περίπτωση των στερεών διαλυμάτων είναι δύσκολη η αναγωγή του μετάλλου, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων πρόδρομης ένωσης-φορέα, γι' αυτό εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες αναγωγής. Εξαιτίας των ισχυρών αυτών αλληλεπιδράσεων πρόδρομης ένωσης-φορέα, είναι δυνατό να επιτευχθεί υψηλή διασπορά του μετάλλου στον τελικό καταλύτη. Σε πολλές περιπτώσεις, η πύρωση παρουσία αέρα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της αποσύνθεσης των συμπλοκών ιόντων που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις, όπως επίσης και για την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων με το φορέα, έτσι ώστε μετά την αναγωγή να σχηματιστούν μικροί κρυσταλλίτες μετάλλου. Επίσης, οι συνθήκες αναγωγής είναι πολύ σημαντικές εφόσον επιδρούν στην τελική κατανομή των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες προκαλούν την ταχεία αναγωγή του οξειδίου του μετάλλου, ευνοώντας ταυτόχρονα την συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εφαρμόζονται ενδιάμεσες θερμοκρασίες αναγωγής.

2.1.2. Υπόστρωμα-Φορέας

2.1.2.1. Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον των επιστημόνων επικεντρώθηκε κυρίως στην εύρεση κατάλληλων υποστρωμάτων που να προσδίδουν στο καταλύτη μέγιστη ενεργότητα ως προς την αναγωγή των νιτρικών ιόντων και υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2 [45]. Ένα κατάλληλο υπόστρωμα για την υπόψιν αντίδραση θα πρέπει να παρουσιάζει υψηλή προσροφητική ικανότητα σε νιτρικά ιόντα, να εξασφαλίζει υψηλή διασπορά των μετάλλων και να είναι ελαφρώς οξειδωμένο ώστε να ελέγχει τη συγκέντρωση των OH^- γύρω από τις ενεργές θέσεις. Επίσης, η συμμετοχή (bifunctional) τους υποστρώματος στο μηχανισμό αναγωγής νιτρικών ιόντων με υδρογόνο χρήζει ιδιαίτερης σημασίας. Υπάρχουν αναφορές σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd υψηλής ενεργότητας σε NO_3^- [13, 27, 33].

2.1.2.2. Ρόλος του Υποστρώματος

Όπως έχει αποδειχθεί η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- αποδίδεται κυρίως στην παρουσία ενός δευτέρου μετάλλου, το οποίο λειτουργεί ως υποκινητής της αντίδρασης (π.χ Cu) [47]. Τα νιτρικά ιόντα ανάγονται σε νιτρώδη στο Cu ακολουθώντας μια

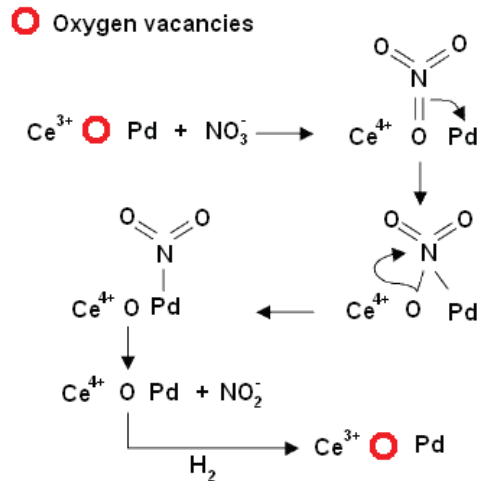
οξειδοαναγωγική αντίδραση (redox reaction) η οποία οδηγεί στην οξείδωση των ειδών Cu. Στη συνέχεια, ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου είναι να ενεργοποιήσει το υδρογόνο (διάσπαση του H₂ και spill-over) επιτρέποντας τη αναγωγή του χαλκού [10]. Ένας παρόμοιος τύπος μηχανισμού αναμένεται να απαντά και στους μονομεταλλικούς καταλύτες Pd, με τη διαφορά ότι σε αυτήν την περίπτωση η προώθηση του ευγενούς μετάλλου περιλαμβάνει τα μερικώς ανηγμένα είδη στο υπόστρωμα [50]. Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του ευγενούς μετάλλου (π.χ., Pt, Pd) και του υποστρώματος, καθώς και το τρόπο με τον οποίο οι αλληλεπιδράσεις αυτές επηρεάζουν την ενεργότητα του καταλύτη και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης [51].

Η απονίτρωση υδατικών διαλυμάτων σε μονομεταλλικούς καταλύτες στερείται σε γνώση και βιβλιογραφικών αναφορών έναντι των διμεταλλικών καταλυτών (Πίνακας 2.3).

Πίνακας 2.3: Απόδοση μονομεταλλικών καταλυτών διαφορετικού τύπου υποστρώματος στην αναγωγή νιτρικών ιόντων με H₂ [35].

| Support | Metals | Reactor | Conversion NO ₃ (%) | Selectivity N ₂ (%) | Observations |
|----------------------|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Monometallics | | | | | |
| SnO ₂ | Pd, Pt | Batch | >95% | >80% | Modifications (Bi) |
| CeO ₂ | Pt, Pd | Batch, fixed bed | >95% | >75% | Modification supports (F, Sn) |
| TiO ₂ | Pd | Batch | >95% | >80% | FTIR studies, photocatalysis |
| Carbon | Fe | Batch fixed bed | >50% | >95% | |

Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η απόδοση μιας σειράς στηριζόμενων καταλυτών Pd σε υποστρώματα μεταλλοξειδίων (SnO₂, CeO₂ και TiO₂) στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή νιτρικών ιόντων με H₂. Αναφορές που θέλουν το Sn να λειτουργεί ως ένας από τους καλύτερους υποκινητές του Pd (βλέπε Κεφάλαιο 2.1), οδήγησαν στη μελέτη του και ως υπόστρωμα. Σύμφωνα με τους Gavagnin et al. [12], οι καταλύτες Pd/SnO₂ παρουσιάζουν παρόμοια ενεργότητα με τους διμεταλλικούς καταλύτες, αλλά υψηλότερη εκλεκτικότητα σε NH₄⁺. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται σε μελέτη των Epron et al. [13] σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd/CeO₂. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες Pd/CeO₂ παρουσίασαν υψηλό βαθμό μετατροπής νιτρικών ιόντων (X_{NO₃-}, %), και σημαντικά υψηλή εκλεκτικότητα σε NH₄⁺ (S_{NH₄⁺} = 80%). Οι συγγραφείς πρότειναν την έμμεση εμπλοκή των μερικώς ανηγμένων μεταλλοξειδίων στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Κενές θέσεις οξυγόνου στο υπόστρωμα φαίνεται να δρουν ως κέντρα προσρόφησης νιτρικών ιόντων (Σχήμα 2.4).

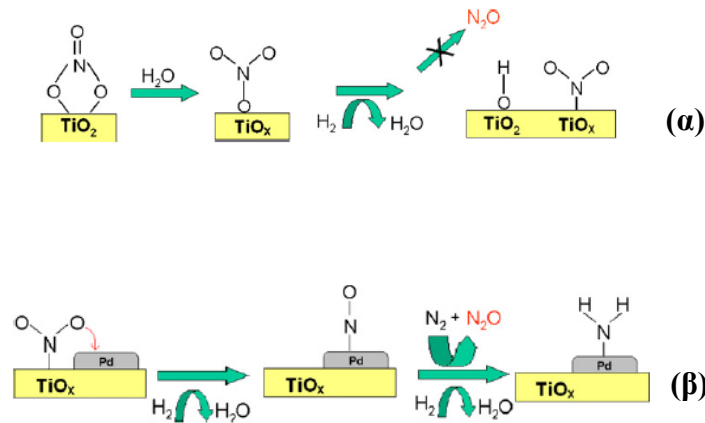


Σχήμα 2.4: Μηχανισμός αναγωγής νιτρικών ιόντων με H₂ σε καταλύτη Pd/CeO₂ [13].

Βασισμένοι στα στοιχεία που προέκυψαν από τις δυο πιο πάνω εργασίες, οι Sá et al. [27] εξέτασαν την ενεργότητα του μονομεταλλικού καταλύτη Pd/TiO₂ στην υπόψιν αντίδραση. Το εν λόγω στερεό βρέθηκε να παρουσιάζει υψηλή απόδοση στην μετατροπή νιτρικών ιόντων, αλλά ανεπαρκής εκλεκτικότητα σε N₂ σε σχέση με τους διμεταλλικούς καταλύτες. Αξιοσημείωτο αποτελεί γεγονός ότι οι καταλύτες Pd/TiO₂ δεν έδειξαν κάποια ευαισθησία στην παρουσία CO₂, όπως συνέβη στην περίπτωση του καταλύτη Pd/CeO₂. Η αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε μονομεταλλικούς καταλύτες Pd/TiO₂ σχετίζεται με τη παρουσία μερικώς ανηγμένων συμπλεγμάτων (complexes) TiO₂ στην περιοχή του διεσπαρμένου Pd και των κέντρων Ti³⁺ [92, 93].

Πρόσφατα, οι Sa και Anderson [50] μελέτησαν με τη χρήση *in-situ* DRIFTS διάφορα είδη αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη Pd/TiO₂ μετά από προσρόφηση NO₃⁻, NO₂⁻, NO και NH₃, και επιφανειακή αντίδραση H₂-TPSR παρουσία νερού (υδρατμών) στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έχουν ιδιαίτερη σημασία για την παρούσα έρευνα δεδομένου ότι οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών αντίδρασης. Επίσης, δίνεται μια τεκμηριωμένη εξήγηση σχετικά με το ρόλο του υποστρώματος (TiO₂) στο μηχανισμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα φαίνεται να προσροφούνται σε εκτεθειμένες όξινες κατά Lewis θέσεις της τιτάνιας ακολουθώντας ανταλλαγή με OH⁻, οπότε ανάγονται με υδρογόνο από το Ti₄O₇ και το Pd, αντίστοιχα. Υψηλές συγκεντρώσεις ενδιάμεσων νιτρώδων ιόντων οδηγεί σε μη εκλεκτική αναγωγή (N₂O). Το NO προσροφάται τόσο στο υπόστρωμα (TiO₂), όσο και στο μέταλλο αλλά ανάγεται αποκλειστικά από το ευγενές μέταλλο (Pd). Τα αμμωνιακά ιόντα παράγονται μέσω μιας διαδοχικής υδρογόνωσης (αναγωγής) του NO. Ο προτεινόμενος κατά Sa και

Anderson [50] μηχανισμός αναγωγής νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στο καταλύτη Pd/TiO₂ περιγράφεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Μηχανισμός αναγωγής νιτρικών (α) και νιτρωδών ιόντων (β) στον καταλύτη Pd/TiO₂ [50].

2.1.2.3. Φύση του Υποστρώματος

Οι διμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες που έχουν εξεταστεί για την αντίδραση NO₃⁻/H₂ αναφέρονται κυρίως στη χρήση μετάλλων της σειράς των ευγενών μετάλλων (π.χ., Pt, Pd, Rh). Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλέπε Κεφάλαιο 2.1.1) τα μέταλλα αυτά προσδίδουν στον καταλύτη την δυνατότητα επίτευξης υψηλής μετατροπής NO₂⁻ σε N₂. Ωστόσο, χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος και μικρή διαθεσιμότητα. Επομένως, η διασπορά των μετάλλων αυτών σε υποστρώματα με μεγάλη ειδική επιφάνεια (m².g⁻¹), όπως η αλουμίνα (Al₂O₃), η síλικά (SiO₂) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) είναι απαραίτητη. Η διασπορά των μετάλλων σε *σύνθετα μεταλλοξειδία* έχει αποσπάσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων μπορεί να ισχυριστεί κάποιος ότι όσο μεγαλύτερη ποσότητα νιτρικών ιόντων χημειοροφείται στη στερεή επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερος θα είναι και ο ρυθμός της μετατροπής των νιτρικών ιόντων ανά μονάδα βάρους καταλύτη. Επομένως, ένα επιθυμητό καταλυτικό σύστημα διμεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη σε μεταλλοξείδιο πρέπει να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια και κατά συνέπεια μεγάλο αριθμό καταλυτικών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη (mols of sites/g). Στην βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά παραδείγματα διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών σε μεταλλοξείδια που χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα σε νιτρικά ιόντα. Ανάμεσα στα μεταλλοξείδια που μελετήθηκαν η Al₂O₃ [6, 52-54], η SiO₂ [55-57] και το TiO₂ [26, 27, 58] θεωρούνται τα καταλληλότερα υποστρώματα για την υπόψιν αντίδραση. Τα σφαιρίδια γ-Al₂O₃ αποτελούν ένα εξαιρετικά δραστικό υπόστρωμα για την προσρόφηση και την αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Η υψηλούς πορώδους αλουμίνα αποτελεί το πλέον τυπικό φορέα μεταλλικών καταλυτών

πάνω στον οποίο επιτυγχάνεται ικανοποιητική διασπορά του μετάλλου, αλλά και η αποφυγή συσσωμάτωσης μεταλλικών κρυσταλλιτών [22, 59-62].

Πρόσφατες μελέτες [32, 63] παρουσιάζουν μίγματα μεταλλικών οξειδίων του τύπου M_xO_y/Al_2O_3 ($M_xO_y=TiO_2, Y_2O_3$) να εμφανίζουν ακόμη καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά (X_{NO_3} - και S_{N_2} , %) για την υπόψιν αντίδραση. Υποστρώματα υψηλής απόδοσης θεωρούνται επίσης ο ενεργός άνθρακα (AC) [23, 28, 34, 41, 64], οι υδροταλσίτες [65, 66] και διάφορα πολυμερικά υλικά [67-70].

Επιπλέον, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών σε υποστρώματα όπως ZrO_2 [71], SnO_2 [3, 12], ζεόλιθοι [72-75], ελαφρόπετρες [39], ύφασμα από ίνες γυαλιού [76], ρητίνες [77, 78], τα οποία όμως δεν απέδωσαν ικανοποιητικά για την υπόψιν αντίδραση (Πίνακας 2.4).

Πίνακας 2.4: Καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών διαφορετικού τύπου υποστρώματος στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 [35].

| Support | Metals | Reactor | Conversion NO_3 (%) | Selectivity N_2 (%) | Observations |
|---------------|-----------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| Bimetallics | | | | | |
| Al_2O_3 | Pt, Pd, Ru-Cu, Sn, In | Batch, fixed bed | >95% | >70% | Treatments, meta-metal interaction, mechanism, composition |
| Active carbon | Pt, Pd-Cu | Batch, fixed bed | >90% | >90% | Treatments, nanotubes, nanoparticles, composition |
| TiO_2 | Pd-Cu | Batch | >80% | >75% | Co-feed studies, particle size |
| Hydrotalcites | Pd-Cu | Batch | >95% | >70% | Preparation, memory effect, adsorption, composition |
| SiO_2 | Pd-Sn, Cu | Batch | >90% | >90% | Reducing agents |

Μέχρι σήμερα η ανάπτυξη καταλυτών ικανών να ανάγουν τα νιτρικά ιόντα δεν αποτέλεσε ουσιαστική λύση για την επιτυχή εφαρμογή τους σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες (βιομηχανία) λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε αμμωνιακά ιόντα [79, 80]. Μια από τις παραμέτρους που επηρεάζει σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης είναι οι περιορισμοί διάχυσης (diffusion limitations) που εμφανίζουν τα καταλυτικά συστήματα. Το πρόβλημα του σχεδιασμού νέων καταλυτών με υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2 μελετήθηκε εκτενώς και αναφέρεται στη βιβλιογραφία [10, 15-17, 54, 81-82, 83-85]. Μια πρόσφατη προσπάθεια επίλυσης του προβλήματος αντίστασης σε εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας βασίστηκε στη χρήση του άνθρακα (carbon nanotubes/nanofibres) [5, 44, 86] και διαφόρων μικτών μεταλλοξειδίων (π.χ., TiO_2/Al_2O_3) ως υποστρώματα.

Ακολουθεί σύντομη περιγραφή επιλεγμένων εργασιών βάση των οποίων εξήχθησαν τα σημαντικότερα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της φύσης του υποστρώματος στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 .

Οι Sa et al. [3] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά μονομεταλλικών καταλυτών Pd υποστηριζόμενων σε μεταλλοξείδια Al_2O_3 και SiO_2 . Τα υποστρώματα αυτά επιλέχθηκαν

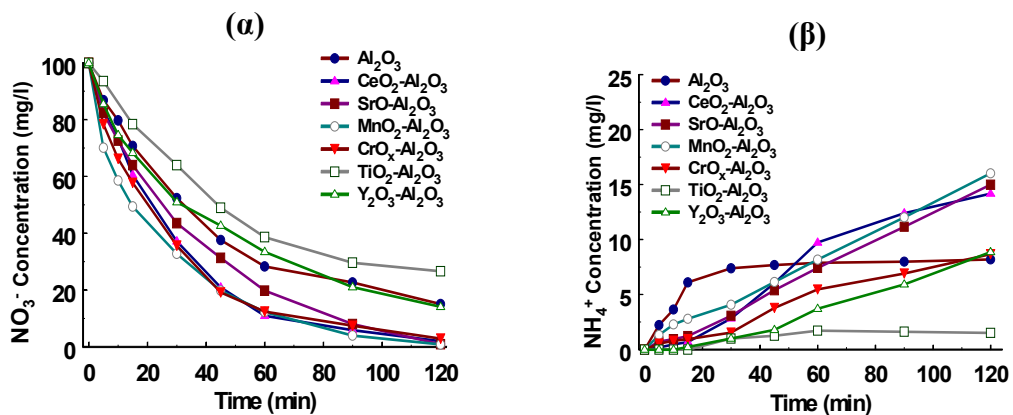
λόγω της διαφορετικότητας που παρουσιάζουν ως προς την επιφάνεια και τη κατανομή του μεγέθους των πόρων. Από τη μελέτη των δυο υποστρωμάτων προέκυψαν αλληλοσυγκρουόμενα αποτελέσματα ως προς την απόδοση τους στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 . Οι καταλύτες Pd/ γ - Al_2O_3 παρουσίασαν μέγιστο βαθμό μετατροπής NO_3^- , ενώ οι καταλύτες με υπόστρωμα SiO_2 μέγιστη εκλεκτικότητα σε N_2 . Οι συγγραφείς αποδίδουν τις εξαιρετικές επιδόσεις των εν λόγω καταλυτών στα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Σημαντικό πλεονέκτημα στη χρησιμοποίηση σφαιριδίων γ - Al_2O_3 είναι η μείωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας [24].

Οι Matatov-Meytal et al. [87] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε ACC (activated carbon cloth) (Pd-Cu/ACC) και GFC (glass fibers cloth) στην αντίδραση αναγωγής NO_3^- και NO_2^- σε σύστημα συνεχούς ροής. Οι καταλύτες με φορέα ACC παρουσίασαν υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N_2 έναντι των GFC και των GFCs επικαλυμμένων με Al_2O_3 ή SnO_2 . Ο καταλύτης Pd-Cu/ACC παρουσίασε εξαιρετικά υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N_2 , καθώς και σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης. Η ικανότητα του ενεργού άνθρακα να προσδίδει στον καταλύτη υψηλή απόδοση στην υπόψιν αντίδραση, οφείλεται στη χημική σύσταση του, στη μορφολογία της επιφάνειάς του, καθώς και στην ικανότητα επίτευξης μεγάλης διασποράς σε αυτόν. Τα αποτελέσματα των Matatov-Meytal et al. [87] επιβεβαιώνονται και από άλλες μελέτες [4, 5, 28, 41, 44, 66, 86].

Πρόσφατες μελέτες αναφέρονται στη χρήση διαφόρων *πολυμερών* ως κατάλληλα υποστρώματα για την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 [67-70]. Οι Dodoutse et al. [69, 70] μελέτησαν την απόδοση μιας σειράς καταλυτών 5% κ.β Pd-3% κ.β Sn στηριζόμενων σε διάφορα πολυμερικά υλικά (polyaniline, PPy και polypyrrole, Pani) στην υπόψιν αντίδραση. Ο καταλύτης Pd-Sn/PPy παρουσίασε την υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N_2 . Οι συγγραφείς πρότειναν ότι, η χρήση των συγκεκριμένων πολυμερών, έναντι των κλασσικών υποστρωμάτων (π.χ., Al_2O_3) δίνει τη δυνατότητα επίτευξης υψηλότερης εκλεκτικότητας σε N_2 . Αποτρέπει μεν την εμφάνιση NO_2^- ως ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης και προκαλεί δε περαιτέρω μείωση των NH_4^+ .

Επίσης, σημαντική αναφορά γίνεται στη χρήση *υδροταλιστών* για τη βελτίωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης NO_3^-/H_2 σε N_2 . Η ικανότητα των *υδροταλιστών* να συγκεντρώνουν ανιόντα μεταξύ των στιβάδων τους, η οποία σχετίζεται με το ρυθμό διάχυσης των αντιδρώντων ειδών οδηγεί σε μειωμένη παραγωγή αμμωνιακών ιόντων [66, 67].

Η χρήση *σύνθετων μεταλλοξειδίων* οδήγησε στην ανάπτυξη μια σειράς καταλυτών υψηλής απόδοσης ως προς την αναγωγή NO_3^- σε N_2 . Οι Costantinou et al. [63] μελέτησαν μια σειρά στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu σε μικτά οξειδικά υποστρώματα στην αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Το διοξείδιο του τιτανίου παρουσίασε σχετικά ικανοποιητικό βαθμό μετατροπής νιτρικών ιόντων ($X_{\text{NO}_3^-} = 70\%$), και μέγιστη εκλεκτικότητα σε N_2 της τάξης του 90% ($\downarrow S_{\text{NH}_4^+}$). Σύμφωνα με τους συγγραφείς ο καταλύτης Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε NH_4^+ σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [8, 29, 45, 88] (Σχήμα 2.6). Η θετική επίδραση του TiO_2 στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N_2 αναφέρεται σε μελέτη των Gao et al. [26].



Σχήμα 2.6: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu σε σύνθετα μεταλλοξειδία του τύπου $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ στις συγκεντρώσεις NO_3^- (α) και NH_4^+ (β). Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=100 \text{ mg/L}$; $t=2\text{h}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1 \text{ atm}$; $W_{\text{κατ}}=4.0 \text{ g}$ [63].

Οι σημαντικότεροι λόγοι για τους οποίους η εναπόθεση της δραστικής φάσης Pd-Cu σε συγκεκριμένα μικτά οξειδικά υποστρώματα οδηγεί σε στερεούς καταλύτες με υψηλή απόδοση σε N_2 φαίνεται να οφείλονται στο γεγονός ότι τέτοιου είδους υποστρώματα [89]:

- (α) διευκολύνουν το σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών αζώτου τα οποία σχηματίζονται μετά από αναγωγή των μοριακών προσροφημένων NO_3^- από το διασπαστικά προσροφημένο ατομικό H (Pd) στη διμεταλλική ενεργό φάση Pd-Cu, το οποίο διαχέεται στο υπόστρωμα.
- (β) ρυθμίζουν την επιφανειακή κάλυψη του H στην δραστική φάση (Pd) (H-spillover) με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνονται ο ρυθμός αντίδρασης και η εκλεκτικότητα σε N_2 .
- (γ) μεταβάλλουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της δραστικής φάσης με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός N_2 παρά NH_4^+ .

2.3. Σχηματισμός NH_4^+ : Κυριότερο Πρόβλημα της Καταλυτικής Αναγωγής των NO_3^-

2.3.1. Εισαγωγή

Οι κυριότεροι παράγοντες που ευθύνονται για το σχηματισμό των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) και αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι η αύξηση του pH και η παρουσία διαφορετικών ενεργών κέντρων στους κρυσταλλίτες Pd. Σημαντική μείωση του pH του διαλύματος έχει επιτευχθεί με την εισαγωγή CO_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας (H_2/CO_2). Από την άλλη, οι Yoshinaga et al. [41] παρατήρησαν σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 (S_2 , %) με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pd, προτείνοντας ένα μηχανισμό σχέσης δομής-εκλεκτικότητας. Επίσης, οι Melendrez et al. [94] παρατήρησαν ότι τα ευγενή μέταλλα που χαρακτηρίζονται από άτομα με χαμηλό αριθμό ένταξης (πλευρικά και γωνιακά) παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα για εντονότερη υδρογόνωση ευνοώντας το σχηματισμό NH_4^+ , ενώ η ύπαρξη ατόμων μετάλλων σε επίπεδες θέσεις (flat terrace) ευνοούν την παραγωγή αέριου αζώτου. Συνοψίζοντας, είναι γενικά αποδεκτό ότι ο σχηματισμός NH_4^+ ευνοείται από την αύξηση του pH στο διάλυμα λόγω της παρουσίας OH^- , καθώς και από το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του, οι οποίες σχετίζονται με την αλληλεπίδραση μεταξύ των κρυσταλλιτών του μετάλλου και του υποστρώματος. Εκτεταμένη περιγραφή της σχέσης μορφολογίας κρυσταλλιτών και εκλεκτικότητας της αντίδρασης γίνεται στο Κεφάλαιο 2.4.5.

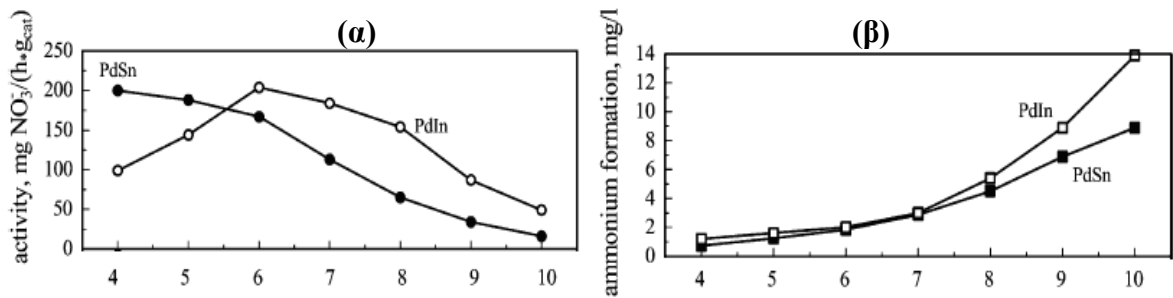
2.3.2. Επίδραση του pH

Είναι γενικά αποδεκτό ότι κατά την αναγωγή των νιτρωδών ιόντων με H_2 σε μόνο- ή διμεταλλικούς καταλύτες Pd-M (M=π.χ., Cu, Sn) τόσο η $X_{\text{NO}_2^-}$ (%) όσο και η S_{N_2} (%) μειώνονται με αύξηση του pH. Όσο αφορά την αναγωγή των νιτρικών ιόντων, κυρίως οι διμεταλλικοί καταλύτες Pd-Cu έχουν εξεταστεί με υδρογόνο ως αναγωγικό μέσο. Όπως έχει επιβεβαιωθεί επανειλημμένα από διάφορες μελέτες η αύξηση του pH στο διάλυμα έχει αρνητικό αντίκτυπο τόσο στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων, όσο και στην παραγωγή του επιθυμητού αζώτου [2, 13, 43]. Οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται σε αρνητική επίδραση υψηλών τιμών pH στην $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) [1, 39, 95, 96, 97] και στην S_{N_2} (%) [98, 99]. Οι διμεταλλικοί καταλύτες Pd-Cu παρουσιάζουν μέγιστη ενεργότητα ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) συνήθως σε μεσαίες τιμές του pH, ανάλογα με την διαδικασία που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση τους [43, 98, 99, 100].

Οι Chen et al. [97] και οι Prusse et al. [43] πρότειναν για την Al_2O_3 ως ιδανικές τιμές pH 4 και 9 αντίστοιχα, ενώ οι Meytal et al. [87] για ίνες γυαλιού (glass fibers) τιμή pH ίση με 5. Οι Chen et al. [97] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pd-

Cu/Al₂O₃ στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H₂ σε διαφορετικές τιμές pH και παρατήρησαν μείωση της μετατροπής των νιτρικών ιόντων με αύξηση της τιμής του pH από 4 σε 6. Αντίθετα αποτελέσματα αναφέρονται σε έρευνα των Gao et al. [26], όπου μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών τιμών pH (2, 4, 6, 8, 10, 12) στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pd-Cu/TiO₂ στην αντίδραση NO₃⁻/H₂. Βρέθηκε, ότι σε πολύ όξινα διαλύματα (pH=2) η μετατροπή των νιτρικών ιόντων ήταν αρκετά χαμηλή, ενώ με αύξηση του pH παρατηρήθηκε ανάλογη αύξηση της X_{NO₃⁻} (%), με μέγιστη τιμή σε pH ίσο με 10. Σε υψηλότερες τιμές pH (pH >10) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της X_{NO₃⁻} (%). Η διαφορετική απόκριση διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε διάφορες τιμές pH πιθανόν να σχετίζεται με τη φύση του υποστρώματος. Επίσης, η συγκέντρωση OH⁻ στην επιφάνεια, η συνολική (ειδική) επιφάνεια, οι υδροφιλικές και υδροφοβικές ιδιότητες, καθώς και η προσροφητική ικανότητα του υποστρώματος αποτελούν κάποιες από τις πιθανές παραμέτρους που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το βαθμό και τη πορεία της αντίδρασης.

Παρόμοια αποτελέσματα με αυτά των Gao et al. [26] αναφέρονται σε μελέτη των Prusse et al. [43]. Οι Prusse et al. [44] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-In/Al₂O₃ και Pd-Cu/γ-Al₂O₃ στη αντίδραση NO₃⁻/H₂ σε διαφορετικές τιμές pH διαλύματος (Σχήμα 2.7). Συγκεκριμένα, οι διμεταλλικοί καταλύτες Pd-In, Pd-Sn, και Pd-Cu παρουσίασαν μέγιστη X_{NO₃⁻} (%) σε τιμές pH 6, 4, και 9, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τον καταλύτη Pd-Cu, οι άλλοι δυο παρουσίασαν σημαντική μείωση στην ενεργότητα τους (X_{NO₃⁻}, %) με αύξηση του pH (Σχήμα 2.7). Επίσης, οι συγγραφείς πρότειναν ότι, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂ (S_{N₂}, %) είναι αντιστρόφως ανάλογη του pH του διαλύματος. Η S_{N₂} (%) μπορεί να προσδιοριστεί από το λόγο N/αναγωγικά είδη στις μονομεταλλικές θέσεις του Pd. Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σχετίζεται άμεσα με τις μονομεταλλικές θέσεις Pd, όπου πραγματοποιείται η αναγωγή των NO₂⁻ σε διάφορα είδη αζώτου που οδηγούν στα τελικά προϊόντα (N₂ και NH₄⁺). Η αυξημένη παρουσία ειδών OH⁻ (υψηλές τιμές pH) στους κρυσταλλίτες Pd περιορίζει την διάχυση των NO₂⁻, μειώνοντας με αυτό το τρόπο την πιθανότητα συνδυασμού-ένωσης προσροφημένων ειδών αζώτου στην επιφάνεια (παραγωγή επιθυμητού N₂), ευνοώντας παράλληλα την υδρογόνωση μεμονωμένων προσροφημένων ειδών αζώτου και το σχηματισμό ανεπιθύμητων NH₄⁺. Ο σχηματισμός του αέριου αζώτου απαιτεί την ένωση δυο προσροφημένων ειδών αζώτου (π.χ. N, NO_x), ενώ των αμμωνιακών ιόντων ένα άτομο αζώτου.



Σχήμα 2.7: Επίδραση του pH στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων και το σχηματισμό αμμωνιακών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες 5% κ.β. Pd-1.25% κ.β. Sn/ Al_2O_3 και 5% κ.β. Pd-1 % κ.β. In/ Al_2O_3 [43].

Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι σε διαφορετικές τιμές pH η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από διαφορετικά προσροφημένα είδη. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές τιμές pH άτομα υδρογόνου προσροφούνται στην επιφάνεια, ενώ σε υψηλές τιμές pH ισχυρά προσροφημένα οξειδωμένα είδη (π.χ., OH, OH^- , O^{2-}) μπλοκάρουν διμεταλλικές θέσεις προσρόφησης NO_3^- (οξείδωση των διμεταλλικών θέσεων) οδηγώντας σε μείωση της $X_{\text{NO}_3^-}$ (%). Με βάση αυτό όσο υψηλότερη είναι η τιμή του pH, τόσο μεγαλύτερη και ισχυρότερη είναι κάλυψη της επιφάνειας από οξειδωμένα είδη. Η κατάληψη θέσεων προσρόφησης NO_3^- είναι λογικό να οδηγεί σε μείωση $X_{\text{NO}_3^-}$ (%). Σύμφωνα με τα πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι, η $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) ευνοείται σε τιμές pH όταν τα μεταλλικά κέντρα Pd και Pd-Cu φορτίζονται θετικά ως ένα ορισμένο βαθμό, ώστε να διευκολύνεται η προσρόφηση NO_3^- . Στην περίπτωση που η θετική φόρτιση υπερβεί ένα κρίσιμο σημείο, το οποίο εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου, τότε οι θέσεις αυτές θα καταληφθούν από ισχυρά προσροφημένα οξειδωμένα είδη μπλοκάροντας την προσρόφηση NO_3^- . Οι υψηλές τιμές pH οδηγούν σε απώθηση μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων NO_3^- και της αρνητικά φορτισμένης μεταλλικής επιφάνειας.

Διάφορες στρατηγικές έχουν επιχειρηθεί και αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τον έλεγχο του pH. Οι λύσεις που έχουν προταθεί για την εξουδετέρωση OH^- (έλεγχο του pH) στο διάλυμα είναι η σταδιακή προσθήκη HCl ή CO_2 κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μαζί με το H_2 [12, 51, 66, 95] ή χρησιμοποίηση μυρμιγκικού οξέος (HCO_2H) αντί για H_2 ως αναγωγικό μέσο [1, 43]. Η επικρατέστερη τεχνική που εφαρμόζεται σε συστήματα διαλείποντος και ημιδιαλείποντος έργου για τον έλεγχο του pH είναι η προσθήκη CO_2 στο αέριο μίγμα αντίδρασης (π.χ., 50% κ.ο. H_2 /50% κ.ο. CO_2) [15, 32, 71, 103-107]. Οι προαναφερθέντες τεχνικές αποδείχθηκαν ικανές στο να ελέγχουν την αύξηση του pH στο διάλυμα αλλά όχι στο να αποτρέψουν την αύξηση του pH στους πόρους του υποστρώματος όπου βρίσκονται και τα ενεργά κέντρα του μετάλλου [101, 102]. Το pH στους πόρους του καταλύτη αναμένεται να σημαντικά πιο υψηλό σε σχέση με το pH του διαλύματος [91].

Σύμφωνα με το Gao et al. [26], η προσθήκη του CO₂ στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας βελτιώνει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂, ενώ η μετατροπή των NO₃⁻ δεν επηρεάζεται σημαντικά. Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι η προσθήκη CO₂ πιθανόν να αλλάζει την πορεία αναγωγής των νιτρωδών ιόντων, όχι όμως των νιτρικών ιόντων. Σε αντίθεση με τους Gao et al. [26], οι Mikami et al. [38] παρατήρησαν σημαντική βελτίωση στην ενεργότητα του καταλύτη ως προς την μετατροπή των NO₃⁻ κατά την εισαγωγή CO₂ στο αέριο ρεύμα της αντίδρασης. Σύμφωνα με τους συγγραφείς η εισαγωγή στην τροφοδοσία 50% κ.ο. CO₂ προκάλεσε ολική μετατροπή NO₃⁻ σε σχετικά σύντομο χρόνο αντίδρασης (30min), εκ των οποίων το 63% σε N₂. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκε καμία αξιοσημείωτη παραγωγή NO₂⁻, ενώ η σχετικά χαμηλή συγκέντρωση NH₄⁺ (20ppm) αποδόθηκε στην παρουσία ουδέτερου περιβάλλοντος (pH=5.5). Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές για αρνητική επίδραση του CO₂ στη μετατροπή των NO₃⁻ και NO₂⁻ [6, 13, 15, 91, 34]. Οι Barrabes et al. [34] και Epron et al. [13] υποστήριξαν ότι το CO₂ προσροφάται ισχυρά σε μεταλλοξειδία (π.χ., CeO₂) οδηγώντας στο σχηματισμό διαφόρων ειδών (ανθρακικά, καρβοξυλικά), τα οποία παρεμποδίζουν την προσρόφιση ειδών αζώτου στο υπόστρωμα, άρα και την αναγωγή νιτρικών και νιτρωδών ιόντων [13].

Μια άλλη προσέγγιση για την αντιμετώπιση των υψηλών τιμών pH στο διάλυμα αποτέλεσε η χρήση εξειδικευμένου αντιδραστήρα συνεχούς ροής [38, 39, 76, 108], διπλού τύπου αντιδραστήρα ιοντικής εναλλαγής και καταλυτικής απονίτρωσης [102, 104, 109], και καταλυτικού αντιδραστήρα με μεμβράνες [9, 74]. Οι Pintar και Batista [103], πρότειναν ένα σύστημα υψηλής ενεργότητας (X_{NO₃⁻} = 100%) και εκλεκτικότητας σε N₂ (απουσία παραπροϊόντων), βασισμένο σε δυο αντιδραστήρες (μονάδες) διαλείποντος έργου: ιοντικής εναλλαγής και καταλυτικής απονίτρωσης. Συγκεκριμένα, στην πρώτη μονάδα λάμβανε μέρος η μετατροπή των NO₃⁻ σε NO₂⁻, ενώ στην δεύτερη μονάδα όπου διατηρούνταν χαμηλές τιμές pH η σταδιακή αναγωγή των νιτρωδών ιόντων στο επιθυμητό άζωτο. Ωστόσο, η εφαρμογή του συστήματος αυτού σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες χρησιμοποιώντας διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/γ-Al₂O₃ θεωρείται οικονομικά ασύμφορη [102, 103, 109].

Μέχρι σήμερα, σχεδόν όλες οι βιβλιογραφικές αναφορές για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή NO₃⁻ με H₂ αφορούν αντιδραστήρες διαλείποντος και ημιδιαλείποντος έργου [6, 43, 102, 110-112]. Τα αυτόκλειστα συστήματα χαρακτηρίζονται από συνεχή μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης προκαλώντας συνεχείς αυξομειώσεις στο pH του διαλύματος [43, 71]. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, η διεργασία αυτή ενδεχομένως να αποδίδει καλύτερα σε συστήματα συνεχούς ροής [38, 39, 76, 108]. Ένα σύστημα συνεχούς ροής παρουσιάζει

μεγαλύτερη ευελιξία όσον αφορά τον έλεγχο των λειτουργικών συνθηκών (π.χ., ογκομετρική ροή υγρής φάσης), ενώ ταυτόχρονα περιορίζει προβλήματα που σχετίζονται με το pH, και τα οποία αποδίδονται στη συνεχή μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ένα φαινόμενο που παρατηρείται στην περίπτωση αντιδραστήρων διαλείποντος και ημιδιαλείποντος έργου. Το pH του διαλύματος (bulk) δεν αναμένεται να αλλάξει σημαντικά δεδομένου ότι η αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 ανεξαρτήτως τύπου αντιδραστήρα οδηγεί στην παραγωγή OH^- . Για κάθε αναγωγή ενός νιτρικού ιόντος παράγονται τουλάχιστον δυο υδροξύλια: $NO_3^- + H \rightarrow NO_2^- + OH^-$, $NO_2^- + H \rightarrow NO^- + OH^-$, $NO^- + H \rightarrow N_2 + OH^-$ κ.ο.κ. Αυτό που φαίνεται να αλλάζει σημαντικά σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής CSTR είναι το τοπικό pH (μειώνεται), δηλαδή στην επιφάνεια του καταλύτη. Η ροή όπως αποδείχθηκε περιορίζει κατά πολύ τα φαινόμενα (αντιστάσεις) μεταφοράς NO_3^- από το διάλυμα στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής κάλυψης N, ενώ ταυτόχρονα περιορίζει την διάχυση OH^- προς την επιφάνεια του καταλύτη.

2.3.3. Τεχνικές Παρεμπόδισης Σχηματισμού NH_4^+

Ο σχηματισμός των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) αποτελεί το κύριο πρόβλημα της υπόψιν διαδικασίας. Διάφορες στρατηγικές έχουν επιχειρηθεί προκειμένου να μειωθεί ή να αποφευχθεί ο σχηματισμός NH_4^+ , όπως η χρήση γελών (hydrogels of polyvinyl alcohol) [109] μεμβρανών [28, 71], δομημένων μεμβρανών [16], υφασμάτων [87], όξινων ιοντοεναλλακτών (metal-doped acidic ion exchangers), οι οποίοι δημιουργούν ένα όξινο περιβάλλον γύρω από τις ενεργές περιοχές [67]. Παρόλο που οι περισσότερες από αυτές τις προσπάθειες ήταν λίγο πολύ επιτυχείς για την μετατροπή των νιτρικών ιόντων, παρουσίασαν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε άζωτο.

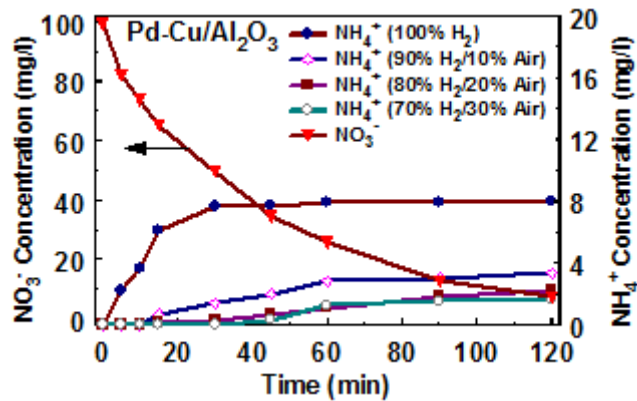
Ένας σημαντικός αριθμός μελετών αναφέρεται στην φωτοκατάλυση ως μια νέα πιθανή λύση στο τομέα της καταλυτικής αναγωγής NO_3^- σε υδατικά μέσα [113-118]. Η πρώτη σημαντική αναφορά από την άποψη μιας δυνατής εφαρμογής έγινε από τους Zhang et al. [117]. Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι στην παρουσία υπεριώδους φωτός ο καταλύτης Ag/TiO₂ παρουσίασε υψηλό βαθμό μετατροπής νιτρικών ιόντων και μέγιστη εκλεκτικότητα σε N₂ ($S_{N_2} = 100\%$). Οι Sá et al. [118] προχώρησαν περαιτέρω την έρευνα των Zhang et al. μελετώντας την καταλυτική συμπεριφορά σειράς μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών σε TiO₂ στην υπόψιν αντίδραση παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας [117]. Η ενεργότητα του καταλύτη και εκλεκτικότητα σε N₂ παρουσίασαν σημαντική βελτίωση. Ανάμεσα στα μέταλλα που μελετήθηκαν ο Ag παρουσίασε βέλτιστη απόδοση, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα των Zhang et al [117]. Η υπεριώδης

ακτινοβολία προκάλεσε πλήρη απολύμανση του νερού, μη παραγωγή αμμωνιακών ιόντων και σημαντική βελτίωση της ενεργότητας έναντι του ορατού φωτός [117]. Πρόσφατα οι Li et al. [116], μελέτησαν την φωτοκαταλυτική αναγωγή NO_3^- σε καταλύτες Pt-Cu/TiO₂. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της τελευταίας έρευνας η καταλυτική συμπεριφορά του Pt-Cu/TiO₂ επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία πύρωσης του υποστρώματος (TiO₂), το λόγο Pt/Cu και την συνολική φόρτιση των μετάλλων στο υπόστρωμα (*ιδανικότερες συνθήκες*: θερμοκρασία πύρωσης TiO₂ = 300°C, 4Pt:Cu, 0.5% κ.β. Pt). Συγκεκριμένα, με την ολοκλήρωση 4h αντίδρασης σε διμεταλλικό καταλύτη 5% κ.β. Pt-1.25% κ.β. Cu/TiO₂ η συγκέντρωση των NO_3^- μειώθηκε από 60 mg/L σε 23 mg/L, ενώ η εκλεκτικότητα σε N₂ κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα ($S_{\text{N}_2} = \sim 90\%$). Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι με την ολοκλήρωση 20min αντίδρασης παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της τάσης μετατροπής των νιτρικών ιόντων, η οποία αποδόθηκε στην απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω αναντίστρεπτης προσρόφησης ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης και όχι σε έκπλυση (leaching) του Cu (AAS). Αν και τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης είναι ενθαρρυντικά όσο αφορά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, εντούτοις διάφοροι παράγοντες (π.χ κόστος ενέργειας) που εμπλέκονται στην εν λόγω διεργασία την καθιστούν ασύμφορη έναντι της κλασσικής καταλυτικής αναγωγής με H₂.

Οι ιδανικότερες λύσεις που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα για την αντιμετώπιση της ανεπιθύμητης (υψηλής) παραγωγής αμμωνιακών ιόντων κατά την καταλυτική αναγωγή νιτρικών ιόντων με H₂ σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/γ-Al₂O₃ είναι οι εξής: (i) επικάλυψη σφαιριδίων γ-Al₂O₃ με διοξείδιο του τιτανίου (βλέπε Κεφάλαιο 2.1.2) [88], και (ii) εισαγωγή 4.2% κ.ο. O₂ στο αέριο ρεύμα της αντίδρασης (H₂) [32].

Η θετική επίδραση του οξυγόνου στην καταλυτική αναγωγή των NO_3^- αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Constantinou et al. [32] σε αντιδραστήρες ημιδιαλείποντος έργου. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης αέριου μίγματος αντίδρασης H₂/air (70, 80, και 90% κ.ο. H₂) στην αναγωγή νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Καμία αξιοσημείωτη μεταβολή δεν παρουσίασε η μετατροπή των νιτρικών ιόντων (X_{NO_3} , %) κατά την παρουσία οξυγόνου στην αντίδραση. Συγκεκριμένα, η X_{NO_3} (%), παρουσίασε σημαντικά υψηλή τιμή ($X_{\text{NO}_3} > 93\%$) σε συνθήκες αντίδρασης H₂/O₂. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης το pH του διαλύματος κυμάνθηκε μεταξύ 3 και 9, λόγω της συνεχής μεταβολής των προϊόντων και των αντιδρώντων της αντίδρασης. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων αν και παρουσίασε αυξητική τάση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης H₂/air, εντούτοις με την ολοκλήρωση 2h αντίδρασης διατηρήθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα (2, 3 και 4 mg/L για 10, 20, 30% κ.ο. αέρα, αντίστοιχα). Αντίθετα, τα επίπεδα των αμμωνιακών ιόντων σε

συνθήκες αντίδρασης 100% κ.ο. H₂ ήταν πολύ υψηλά (8.5 mg/L). Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ ήταν της τάξης του 90 και 60% για συνθήκες αντίδρασης 80% κ.ο. H₂/20% κ.ο αέρα και 100% κ.ο. H₂, αντίστοιχα [32] (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Επίδραση της χημικής σύστασης του αέριου μίγματος τροφοδοσίας της αντίδρασης στις συγκεντρώσεις NO₃⁻ (α) και NH₄⁺ (β) για το καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰= 00mg/L; t=2h; T=25°C; P=1 atm; W_{κατ}=4.0g [32].

2.4. Μηχανισμός της Αντίδρασης

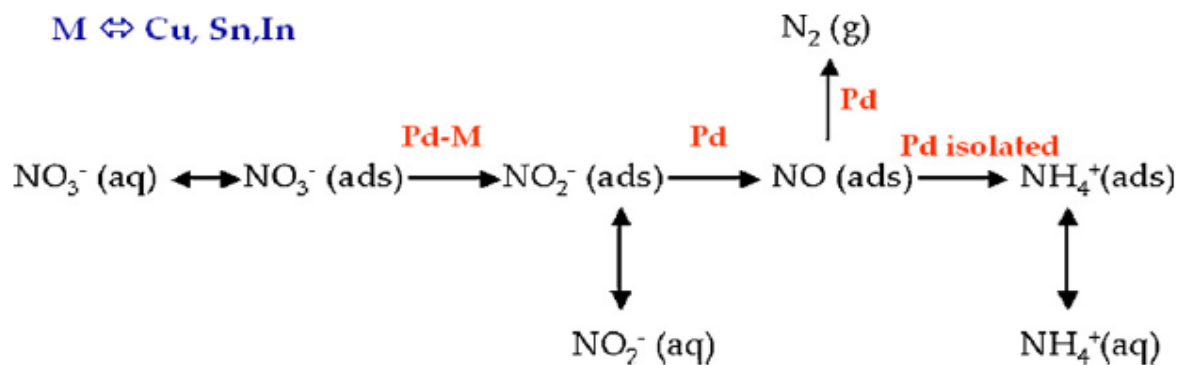
2.4.1. Εισαγωγή

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα κύρια στοιχεία της μέχρι τώρα βιβλιογραφίας που αφορούν το μηχανισμό της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών και νιτροδών ιόντων με H₂ σε διμεταλλικούς καταλύτες.

Ο μηχανισμός της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς καταλύτες έχει συνδεθεί (α) με το σχηματισμό ενεργών διμεταλλικών κέντρων στην καταλυτική επιφάνεια, ο οποίος έχει αποδειχθεί πειραματικά [8, 11, 39, 53, 54, 74] και (β) με την αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ των νιτρικών ιόντων και των μετάλλων υποκινητών (promoting metals) [7, 74]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η αναγωγή των NO₃⁻ σε NO₂⁻ αποδίδεται αποκλειστικά στην συνεργιστική δράση διμεταλλικών κρυσταλλίτων PdCu, ενώ η αναγωγή των NO₂⁻ σε NH₄⁺ και N₂ στο Pd [6, 15, 32, 38, 43, 50, 81, 111]. Τα προσροφημένα στο Pd άτομα H ανάγουν τα NO₂⁻, αλλά είναι ανενεργά για την αναγωγή των NO₃⁻. Στους διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu το Pd συμβάλλει στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων μέσω της διασπαστικής προσρόφησης του H₂ σε άτομα H και μετακίνησης του υδρογόνου μέσω spill-over σε διμεταλλικούς κρυσταλλίτες PdCu. Η αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H₂ εμπλέκει ενδιάμεσα προϊόντα (NO, N₂O) [22, 45, 62, 69].

Ένας λεπτομερής μηχανισμός για την καταλυτική απονίτρωση υδατικών μέσων με H₂ προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Tacke και Vorlop [1] και έκτοτε δεν έχουν αναφερθεί ιδιαίτερες τροποποιήσεις [32, 51]. Εκτεταμένη αναφορά στο εν λόγω

μηχανισμό έγινε ένα χρόνο αργότερα από τους Wärna et al. [81]. Ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλάμβανε: (α) προσρόφηση NO_3^- στα διμεταλλικά κέντρα Pd-Cu, (β) αναγωγή NO_3^- σε NO_2^- στη ίδια φάση, (γ) εκρόφηση NO_2^- στην υγρή φάση, (δ) επαναπροσρόφηση NO_2^- σε κέντρα Pd, και τέλος (ε) αναγωγή NO_2^- μέσω ενδιάμεσου σχηματισμού NO στα τελικά προϊόντα N_2 και NH_4^+ στο Pd. Ο μηχανισμός χαρακτηρίστηκε ως μια αλυσιδωτή αντίδραση με δυο βασικά χαρακτηριστικά: (i) την αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- ως το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της αντίδρασης (rate limiting step), και (ii) την αναγωγή του προσροφημένου στην επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου (π.χ., Pd) μονοξειδίου του αζώτου (NO_{ads}) ως το καθοριστικό στάδιο (key stage) για την εκλεκτικότητα της αντίδρασης [37]. Το Σχήμα 2.9 παρουσιάζει τον προτεινόμενο κατά τους Wärna et al. [81] μηχανισμό αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-M (M=Cu, Sn, In).



Σχήμα 2.9: Λεπτομερής ανάλυση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-M (M=Cu, Sn, In) [81].

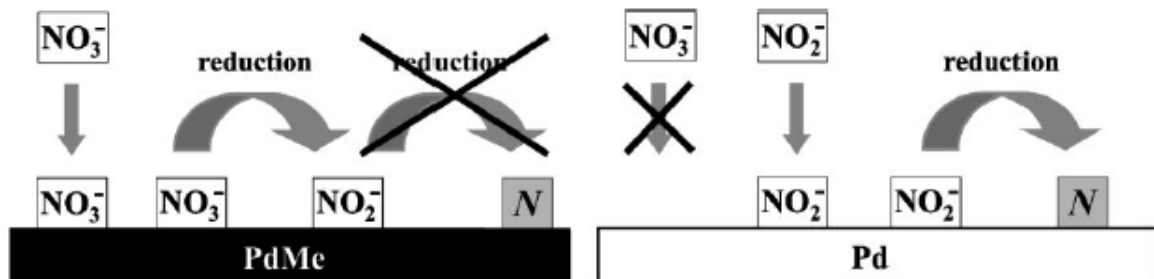
2.4.2. Σχηματισμός NO από NO_2^-

Όπως έχει αποδειχθεί η αναγωγή των νιτρικών ιόντων πραγματοποιείται εύκολα παρουσία ενός ευγενούς μετάλλου (π.χ., Pd) υπό κανονικές συνθήκες αντίδρασης [2, 6-10, 15, 17-19, 39]. Στις περισσότερες μελέτες τα νιτρικά ιόντα που σχηματίζονται κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 ανάγονται εξολοκλήρου με το πέρας της αντίδρασης. Ωστόσο, η κατανομή των προϊόντων (N_2 , NH_4^+ και N_2O) διαφέρει ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται. Προκειμένου να αποφευχθεί η παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων είτε στην υγρή (NO_2^- και NH_4^+) είτε στην αέρια φάση (N_2O) είναι σημαντικό να γίνουν κατανοητά στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης, τα οποία κατέχουν θέση “κλειδί” στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα αμμωνιακά ιόντα και το άζωτο.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το προσροφημένο μονοξείδιο του αζώτου (NO) σε μονομεταλλικές θέσεις Pd θεωρείται ως το κύριο ενδιάμεσο είδος (“κλειδί”) που ευθύνεται

για σχηματισμό του επιθυμητού αζώτου [2, 17, 79, 81, 82, 119]. *In-situ* πειράματα ATR-IR επιβεβαίωσαν την παρουσία του NO στο Pd κατά τη διάρκεια αναγωγής νιτρωδών ιόντων στην υγρή φάση [119].

Σύμφωνα με τους Prusse et al [43], αφότου ολοκληρωθεί η μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε νιτρώδη στις διμεταλλικές θέσεις (Pd-Cu), καμία περαιτέρω αντίδραση δεν απαντά στις θέσεις αυτές. Συγκεκριμένα, τα νιτρώδη ιόντα δεν υφίστανται καμία μετατροπή στις διμεταλλικές θέσεις, αντιθέτως είτε εκροφούνται στο διάλυμα είτε μετακινούνται μέσω spillover, όπου τελικά προσροφούνται ξανά σε μονομεταλλικές θέσεις Pd, όπου υπόκεινται σε αναγωγή (Σχήμα 2.10). Οι μονομεταλλικές θέσεις είναι αυτές που ελέγχουν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Αυτό βρίσκεται σε μεγάλη αντίθεση με τη θεωρία των Pintar et al. [17, 120], κατά την οποία τα νιτρώδη ιόντα ενδέχεται να μετατρέπονται με ένα μη εκλεκτικό τρόπο στα διμεταλλικά κέντρα. Η άποψη των Prusse et al. [108] ως προς τις θέσεις αναγωγής των νιτρωδών ιόντων, υπερισχύει έναντι των Pintar et al. [17, 120] λόγω των εξής πειραματικών τεκμηρίων: (i) η ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών ως προς την αναγωγή των νιτρωδών ιόντων μειώνεται με αύξηση του περιεχομένου σε Cu [39] ή Sn [45], (ii) η μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε νιτρώδη ιόντα αυξάνεται με προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου (Pd-Cu ή Pd-Sn) [51], και (iii) η αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρεμποδίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις NO_3^- στο διάλυμα [51, 121].



Σχήμα 2.10: Θέσεις προσρόφησης και αναγωγής NO_3^- και NO_2^- σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu σύμφωνα με τους Prusse et. al. [43].

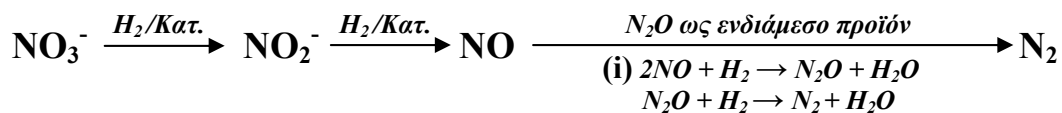
2.4.3. Σχηματισμός N_2 από NO

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τέσσερις προτεινόμενοι μηχανισμοί παραγωγής αζώτου μέσω του ενδιάμεσου σχηματισμού προσροφημένου μονοξειδίου του αζώτου (NO):

- (i) καταλυτική αναγωγή του ενδιάμεσου προσροφημένου είδους N_2O [2, 82, 119],
- (ii) επιφανειακή διάσπαση προσροφημένων ειδών NH [17, 8],
- (iii) ανασυνδυασμός προσροφημένων ατόμων N [74, 122-124], και

(iv) ανασυνδυασμός των προσροφημένων ειδών NO και N (desorption-mediated reaction) [122-124].

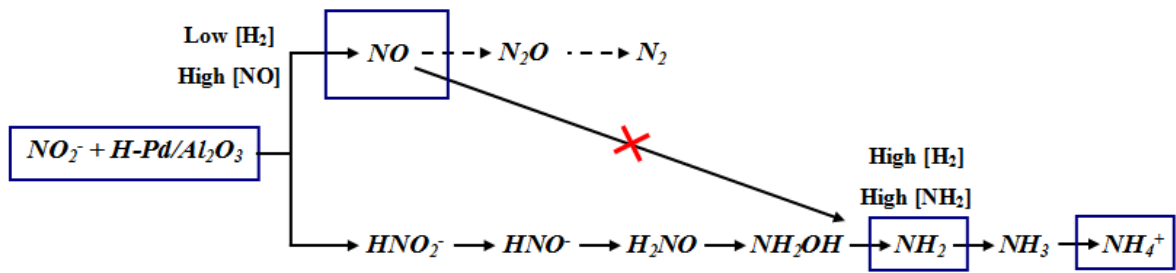
Ο μηχανισμός της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε N₂ παρουσία H₂ βασίστηκε στο πρότυπο της αυτότροφης-χημειολιθότροφης απονιτροποίησης υδατικών μέσων με μικροοργανισμούς (βιολογική επεξεργασία) [2, 19, 82]. Σύμφωνα με το οποίο, το NO και το N₂O θεωρούνται ως τα ενδιάμεσα είδη “κλειδιά” για το σχηματισμό του N₂. Το N₂O ανιχνεύτηκε στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [15, 19, 50, 74, 79], ενώ σε μερικές περιπτώσεις απαντούσε και σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις [74]. Μετέπειτα έρευνες ενίσχυσαν την θεωρία αυτή, υποστηρίζοντας ότι ο σχηματισμός N₂ μέσω του N₂O αποτελεί είτε τη κύρια μηχανιστική διαδρομή [119], είτε μια παράλληλη διαδρομή με το σχηματισμό N₂ μέσω του NO [15, 43, 74, 79]. Ο σχηματισμός N₂O αποδείχθηκε τελικά ότι προήλθε από την αντίδραση επιφανειακών ειδών NO και N (NO+N→N₂O) [79, 123, 124] (Σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11: Σχηματισμός N₂ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με τη μεσολάβηση των ενδιάμεσων ειδών NO και N₂O.

Οι Ebbesen et al. [90, 125, 126] μελέτησαν την *in-situ* αναγωγή των νιτρωδών ιόντων σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd/Al₂O₃ με τη χρήση ATR-IR (Attenuated Total Reflection-Infrared). Έπειτα από προσρόφηση νιτρωδών ιόντων στο στερεό Pd/Al₂O₃ παρουσία H₂ στην αντίδραση παρατηρήθηκε σχηματισμός προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών NO_s, NH_{2-s} και NH_{4⁺-s} στην επιφάνεια του Pd. Η διαδοχική αναγωγή του NO_s με H₂ οδήγησε στο σχηματισμό του N₂, ενώ η αναγωγή του NH_{2-s} με H₂ σε NH_{4⁺}. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός του N₂ επήλθε έμμεσα από το σχηματισμό προσροφημένων ειδών NO_s, η διάσπαση των οποίων οδήγησε σε προσροφημένα είδη N₂O_s, τα οποία ανάχθηκαν εκλεκτικά σε N₂ από το προσροφημένο υδρογόνο H_s στο Pd. Από την άλλη ο σχηματισμός των NH_{4⁺} είναι το αποτέλεσμα μιας επαναλαμβανόμενης αναγωγής των NO_{2⁻} με H₂, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό διαφορετικών προσροφημένων ενδιάμεσων (π.χ., HNO_{2⁻-s}, HNO_s, NH_{2⁻-s}). Η αντίδραση αυτή απαιτεί υψηλή συγκέντρωση προσροφημένων ατόμων υδρογόνου. Στο Σχήμα 2.12 περιγράφεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης κατά τους Ebbesen et al. όπου τα τελικά προϊόντα (N₂ και NH_{4⁺}) σχηματίζονται μέσω δυο παράλληλων αντιδράσεων αναγωγής με H₂. Σε πλήρη ταύτιση με άλλες μελέτες [6, 15, 87], επιβεβαιώνεται ότι η συγκέντρωση των NO_s και NH_{2-s} επηρεάζεται σημαντικά από την συγκέντρωση του H₂.

Με αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην αέρια φάση αυξήθηκε η συγκέντρωση του NH_2 -s σε σχέση με το NO -s.



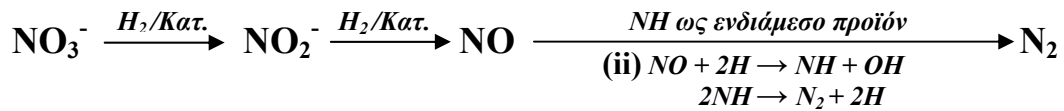
Σχήμα 2.12: Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής NO_2^- με H_2 σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις πιθανές οδούς για το σχηματισμό N_2O και N_2 [87].

Οι Belton et al. [127] μελέτησαν την αντίδραση μεταξύ των ενδιάμεσων ειδών NO και N σε κρυσταλλίτες Rh με τη χρήση φασματοσκοπίας θερμικής εκρόφησης NO (thermal desorption spectroscopy, TDS) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ακολουθία της αντίδρασης $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ δεν υφίσταται. Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι το N_2O πιθανότατα να αποτελεί παραπροϊόν της αντίδρασης αντί ενδιάμεσο προϊόν με ρόλο “κλειδί” στο σχηματισμό του N_2 .

Ο σχηματισμός του N_2 μέσω επιφανειακής διάσπασης προσροφημένων ειδών NH προτάθηκε από τους Wärnå et al. [81] και έγινε αποδεκτός στις κινητικές μελέτες των Pintar et al. [17]. Σύμφωνα με το προτεινόμενο μηχανισμό τα προσροφημένα στην επιφάνεια είδη NO και NH φαίνεται να παίζουν το καθοριστικό ρόλο για το σχηματισμό του N_2 . Ο μηχανισμός κατά Wärnå et al. περιλάμβανε:

- (α) σχηματισμό NH στο Pd μέσω απευθείας αντίδρασης NO και H και,
- (β) σχηματισμό N_2 μέσω της επιφανειακής διάσπασης NH (Σχήμα 2.13).

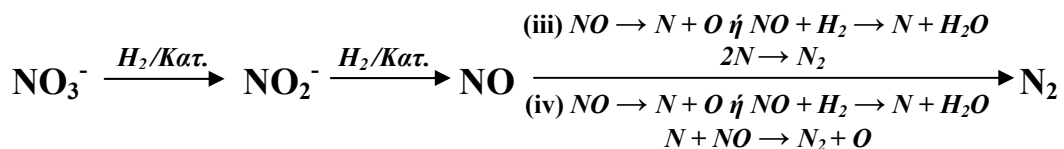
Άμεσες πειραματικές ενδείξεις που να επιβεβαιώνουν τον πιο πάνω μηχανισμό (Σχήμα 2.13) δεν είχαν αναφερθεί. Σε μετέπειτα έρευνα των Ilinich et al. [79] όπου μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ NO με το H_2 στο Pd με χρήση της τεχνικής TDS (συνθήκες υψηλού κενού) διαπιστώθηκε ότι τα είδη NH είναι αδύνατο να σχηματίζονται απευθείας μέσω της αλληλεπίδρασης του NO με το H σε Pd (κατά τις μετρήσεις με TDS κανένα είδος δεν βρέθηκε να περιέχει υδρογόνο και άζωτο) και ο σχηματισμός του N_2 μέσω NH είναι απίθανο να υφίσταται σε συνθήκες αναγωγής νιτρικών και νιτρωδών ιόντων σε κρυσταλλίτες Pd ($27\text{-}30^\circ\text{C}$).



Σχήμα 2.13: Σχηματισμός N₂ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων μέσω ανασυνδυασμού των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών NO και NH.

Τελευταίες έρευνες σχετικά με την καταλυτική αντίδραση προσροφημένων ειδών NO με H₂ (σε μέταλλα μετάπτωσης) έδειξαν ότι το N₂ πιθανόν να παράγεται μέσω ανασυνδυασμού παραγόμενων ατόμων N [79, 122, 124, 127, 128] (Σχήμα 2.14-iii) και της συνδυαστικής εκρόφησης αντίδρασης των NO και N (desorption-mediated reaction of NO and N) [80, 123, 124, 127-129] (Σχήμα 2.14-iv). Ο σχηματισμός του αζώτου πιστεύεται ότι προέρχεται, είτε από τη διάσπαση του NO στο Pd (NO→N+O) [79, 124], είτε από τη καταλυτική αντίδραση του NO με το H₂ (NO+H₂→N+H₂O) [83, 85]. Εντούτοις, μόνο η δεύτερη υπόθεση επιβεβαιώθηκε πειραματικά (μετρήσεις UV [83] και πειραματικές ενδείξεις [84]).

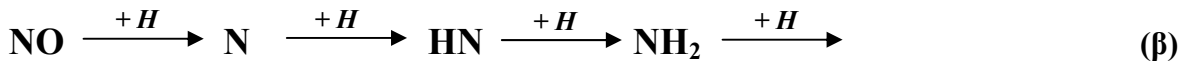
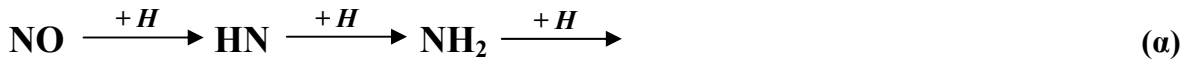
Η αντίδραση σχηματισμού του N μέσω διάσπασης του NO στην επιφάνεια του Pd είναι απίθανο να συμβεί σε θερμοκρασία δωματίου [84], λόγω της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης της διάσπασης NO (~1.6 eV ή 2.6x10⁻²² kJ) [130, 131]. Με βάση τα εξής βιβλιογραφικά στοιχεία: (α) το δυνητικό φράγμα ανασυνδυασμού ατόμων N στην επιφάνεια του Pd είναι υψηλό (~135 kJ mol⁻¹ στο Rh) [123, 127, 128], και (β) η αντίδραση NO+N→N₂+O ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (Rh) [127, 128]. Επομένως, ο μηχανισμός iii αποτελεί μια απίθανη διαδρομή σχηματισμού του N₂ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας (Σχήμα 2.14). Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι, η αντίδραση N+NO→N₂+O (Σχήμα 2.14-iv) θεωρείται ο πιθανότερος μηχανισμός σχηματισμού N₂ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H₂ [132] σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-M (M=Cu, Sn, Rh).



Σχήμα 2.14: Σχηματισμός N₂ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων μέσω ανασυνδυασμού των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών NO και N.

2.4.4. Σχηματισμός NH_4^+

Τα αμμωνιακά ιόντα θεωρούνται το κύριο παραπροϊόν της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 . Όσον αφορά το μηχανισμό σχηματισμού των αμμωνιακών ιόντων, οι Wärnå et al. [81] πρότειναν ότι, τα προσροφημένα είδη NH σχηματίζονται στο Pd μέσω απευθείας αντίδρασης μεταξύ NO και H_2 (Σχήμα 2.15α). Ωστόσο τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα είδη που περιέχουν άζωτο και υδρογόνο είναι αδύνατο να σχηματίζονται μέσω της απευθείας αντίδρασης NO και H_2 [25, 84], δεδομένου ότι τα προσροφημένα είδη N αποτελούν τα τελικά ενδιάμεσα προϊόντα στην καταλυτική επιφάνεια [84]. Με βάση τα πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι, ο σχηματισμός των αμμωνιακών ιόντων πιθανό να ακολουθεί μια σειρά διαδοχικών αντιδράσεων που περιλαμβάνει αρχικά το σχηματισμό ενδιάμεσων N μέσω της αντίδρασης του NO με το H_2 [84] και τέλος διαδοχικές αντιδράσεις N με το H [85] (Σχήμα 2.15β).



Σχήμα 2.15: Σχηματισμός NH_4^+ μέσω διαδοχικής επιφανειακής αντίδρασης H_2 με το NO .

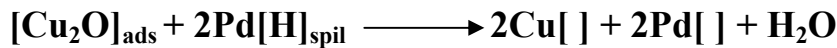
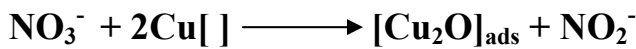
2.4.5. Σχέση Κρυσταλλικής Δομής – Προϊόντων Αντίδρασης

Όσον αφορά στο μηχανισμό της αντίδρασης τα πράγματα έχουν κάπως ξεκαθαρίσει, κάτι το οποίο δεν φαίνεται να ισχύει στην περίπτωση της ταυτοποίησης των ενεργών κέντρων που ευθύνονται για την αναγωγή των ειδών αζώτου.

Στον bi-functional μηχανισμό που αναφέρονται οι Epron et al. [7] η αναγωγή των NO_3^- με H_2 λαμβάνει χώρα αρχικά σε θέσεις του Cu μέσω ενός απευθείας οξειδωαναγωγικού μηχανισμού (direct redox mechanism), με το Cu να διατηρεί τη μεταλλική του κατάσταση λαμβάνοντας υδρογόνο από το Pd μέσω του μηχανισμού *spill-over*.

Η ζωτικής σημασίας παρουσία του Cu στην αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων επιβεβαιώθηκε από πειράματα που διεξήγαγαν οι Pinitch et al. [79] σε καταλύτες Pd-Cu/ Al_2O_3 και Pd/ Al_2O_3 . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της τελευταίας έρευνας η εναπόθεση Cu στην επιφάνεια του εν λόγω καταλύτη προκάλεσε σημαντική αύξηση του βαθμού μετατροπής των νιτρικών ιόντων. Η ενεργοποίηση των νιτρικών ιόντων στο Pd είναι εξαιρετικά αργή σε σχέση με την ευκολία που απαντά στο Cu . Κατά την αλληλεπίδραση με τα νιτρικά ιόντα ο χαλκός δρα ως εξουδετερωτής οξυγόνων σχηματίζοντας μια οξειδωμένη επιφάνεια πιθανής σύστασης Cu_2O ανάγοντας

ταυτοχρόνως τα νιτρικά ιόντα σε νιτρώδη. Τα άτομα του Cu που είναι σε επαφή με άτομα Pd μπορούν να ανταγωνιστούν τα είδη Pd[H] και τις κενές θέσεις Pd[] συμμετέχοντας με αυτό τον τρόπο στην αναγωγή των ειδών που απαντούν στην επιφάνεια του Pd (Pd[NO₂] και Pd[NO]). Η αναγωγή του Cu₂O στην ενεργό μεταλλική κατάσταση (Cu⁰) γίνεται από υδρογόνο που προέρχεται μέσω spill over από τα παρακείμενα ενεργά κέντρα Pd (Σχήμα 2.16). Η πλεονεκτική θέση που κατέχουν οι διμεταλλικοί καταλύτες στην υπόψιν αντίδραση δεν οφείλεται αποκλειστικά στη παρουσία του Cu, αλλά και σε πιθανές διαφορές ως προς την ενθαλπία προσρόφησης των προσροφημένων ειδών στα μονο- και δι-μεταλλικά συστήματα ως συνέπεια της ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης μεταξύ Pd και Cu [79].



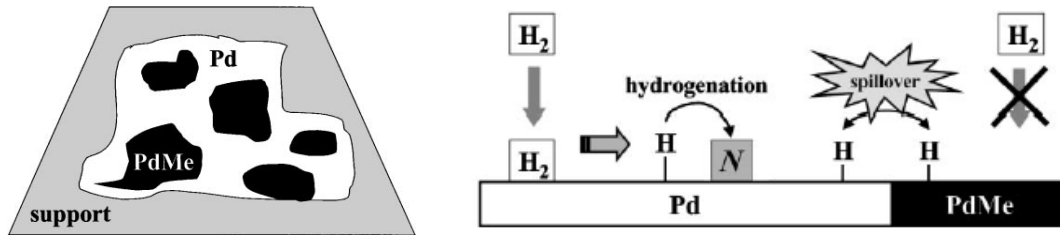
Σχήμα 2.16: Αναγωγή του Cu₂O_{ads} σε μεταλλική κατάσταση (ενεργό) Cu⁰ με υδρογόνο μέσω μηχανισμού spill over από το Pd.

Μεγαλύτερη εμπλοκή του Cu₂O στην όλη αντίδραση αναφέρεται στην έρευνα των Gao et al. [26]. Οι συγγραφείς στηριζόμενοι στο γεγονός ότι τα αρνητικά φορτισμένα νιτρικά ιόντα προσροφούνται πιο εύκολα στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του Cu₂O σε σχέση με το Cu, πρότειναν το Cu₂O ως πιθανό ενεργό κέντρο για την αναγωγή των NO₃⁻ σε καταλύτες Pd-Cu/TiO₂.

Προκειμένου να ξεκαθαρίσει ο ρόλος του Cu και του Cu₂O στην υπόψιν αντίδραση, οι Edelman et al. [133] μελέτησαν καταλύτες Pd-Cu/Al₂O₃ με in situ φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ως σταθερή (steady-state) οξειδωτική κατάσταση του χαλκού τη μεταλλική (Cu⁰), ωστόσο εξαιτίας της χαμηλής φασματικής ανάλυσης (low time and spectral resolution) δεν απορρίπτεται η υπόθεση ότι το Cu_xO σχηματίζεται στην επιφάνεια του καταλύτη και ανάγεται ταχύτατα με υδρογόνο μέσω spill-over από το Pd. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εργασία των Edelman et al. αποτελεί την πρώτη προσπάθεια για *in-situ* χαρακτηρισμό καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην απονίτρωση υδατικών μέσων.

Αρκετές έρευνες παρουσιάζουν τεκμηριωμένα στοιχεία σχετικά την διασπαστική προσρόφηση του H₂ στο Pd και τη μεταφορά μέσω spill-over ατόμων υδρογόνου από το Pd σε κρυσταλλίτες PdCu [134, 135-138]. Η μετακίνηση του υδρογόνου μέσω *spill-over* έχει αναφερθεί επίσης μεταξύ Pt → PtRe, Rh → RhSn, Pd → PdSn, Ru → Cu και Pt → Re [43, 139]. Σύμφωνα με τους Mönnich et al. [137] και Berndt et al. [138], άμεση χημειορόφηση του υδρογόνου σε διμεταλλικές θέσεις PdCu δεν καθίσταται δυνατή. Το

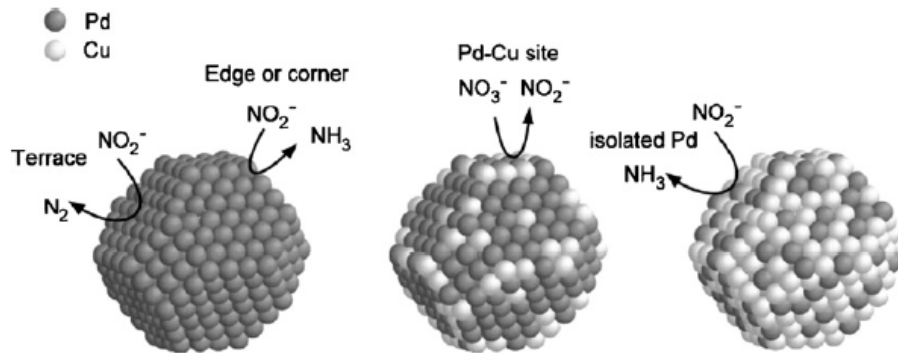
υδρογόνο (H_2) αφότου διασπαστεί σε ατομικό υδρογόνο (H) και χημειοροφηθεί στην επιφάνεια του Pd μετακινείται μέσω *spill-over* σε διμεταλλικές θέσεις PdCu, όπου θα λάβει μέρος η ενεργοποίηση της επιφανειακής αντίδρασης αναγωγής του υδρογόνου για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων (Σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.17: Διασπαστική χημειορόφηση και διάχυση υδρογόνου μέσω *spill-over* από μεμονωμένους κρυσταλλίτες Pd σε διμεταλλικούς κρυσταλλίτες PdCu [43].

Οι Prusse et al. [43] πρότειναν ότι, οι διμεταλλικοί καταλύτες Pd–Sn με ελάχιστες μονομεταλλικές θέσεις Pd και αρκετές διμεταλλικές θέσεις PdSn παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα ως προς την αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 .

Οι Yoshinaga et al. [41] προχώρησαν περισσότερο την τελευταία έρευνα μελετώντας την χημική σύσταση των ενεργών κέντρων βασισμένοι σε κινητικές μετρήσεις και στην αναγωγική ικανότητα διαφόρων ειδών που εμπλέκονται στην υπόψιν αντίδραση. Οι συγγραφείς κατέληξαν σε δυο σημαντικά συμπεράσματα: (α) η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- λαμβάνει χώρα σε θέσεις στενής επαφής Pd-Cu, όπου το ευγενές μέταλλο σταθεροποιεί το λιγότερο ευγενές μέταλλο, και (β) συσχέτιση της δομής καταλύτη με τα τελικά προϊόντα αναγωγής των νιτρικών ιόντων (N_2 και NH_4^+). Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης μετά την αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε νιτρικά εξαρτάται άμεσα από την δομή των καταλυτικών κέντρων (*structure-sensitive*). Συγκεκριμένα, η αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε επίπεδες επιφάνειες Pd (*flat terraces*) οδηγεί στο σχηματισμό N_2 , ενώ σε μεμονωμένες θέσεις Pd, άκρες και γωνίες στο σχηματισμό NH_4^+ . Στο Σχήμα 2.18 απεικονίζονται τα διάφορα ενεργά κέντρα που ευθύνονται για το κάθε στάδιο της αντίδρασης. Ο σχηματισμός αμμωνιακών ιόντων σε μεμονωμένα άτομα Pd αναφέρεται επίσης από τους Sa και Vinek [38].



Σχήμα 2.18: Συμμετοχή διαφορετικών ενεργών κέντρων του στηριζόμενου καταλύτη Pd-Cu στο μηχανισμό της αντίδρασης [41].

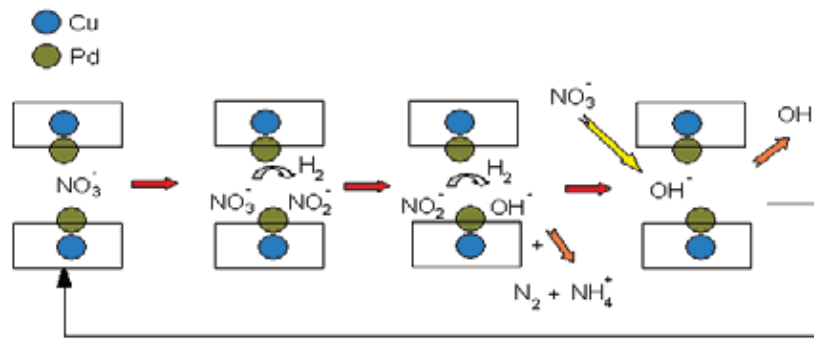
Οι Miyazaki et al. [140] μελέτησαν την επίδραση της μορφολογίας και την κύρια κρυσταλλική επιφάνεια (dominant crystallite facets) του στερεού Pt/Al₂O₃ στην αντίδραση αναγωγής των νιτρωδών ιόντων με H₂. Πραγματοποιήθηκε σύνθεση και εξέταση διαφορετικών μορφολογιών νανοσωματιδίων Pt. Οι καταλύτες με νανοσωματίδια Pt σε μορφή κύβου ήταν πλούσιοι σε μικρού μεγέθους κρυσταλλίτες Pt με χαμηλό δείκτη επιφάνειας χωρίς ατέλειες, ενώ οι κοινοί καταλύτες αποτελούνταν από σωματίδια πολυκρυσταλλίτων Pt με υψηλό δείκτη και επιφανειακές ατέλειες. Τα σωματίδια Pt με μορφή κύβου παρουσίασαν χαμηλότερη δραστηριότητα ως προς την μετατροπή των NO₃⁻ σε σχέση με τους τυπικούς καταλύτες, αλλά υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N₂. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, ο σχηματισμός του N₂ ευνοείται στις επίπεδες (terrace) επιφάνειες των κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου [41]. Οι περιοχές αυτές παρουσιάζουν ασθενείς (ήπιες) ικανότητες αναγωγής με H₂ (υδρογόνωσης) [140].

Αξιοσημείωτη είναι η αναφορά των Pintar et al. [141], σύμφωνα με την οποία αμφισβητείται καθέτως η θεωρία των Yoshinaga et al. [41] και Miyazaki et al. [140] σχετικά με την ύπαρξη εξαρτώμενης σχέσης επιφανειακής δομής-προϊόντων (structure-sensitivity). Οι συγγραφείς πρότειναν ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης εξαρτάται κυρίως από την συγκέντρωση των NO₃⁻ στην υγρή φάση, και ότι η επιφανειακή δομή των κρυσταλλιτών δεν έχει καμιά επίδραση στη δραστηριότητα του καταλύτη ως προς την αναγωγή των NO₃⁻ και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης [141].

Οι Sa et al. [3] παρατήρησαν την ύπαρξη μικρών μεταβολών στο σχηματισμό των NH₄⁺ μετά από επιλεκτική δηλητηρίαση μεμονωμένων θέσεων Pd με Bi, το οποίο ενεργεί ως γεωμετρικό δηλητήριο δηλαδή μπλοκάρει αποκλειστικά τις θέσεις αυτές. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός των αμμωνιακών ιόντων σχετίζεται με τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων ειδών στο ευγενές μέταλλο και τον ρυθμό ανασυνδυασμού τους, ο οποίος μπορεί να επηρεαστεί από τη γεωμετρία των διαθέσιμων ενεργών κέντρων του Pd. Ένα χρόνο αργότερα οι ίδιοι συγγραφείς [50, 142]

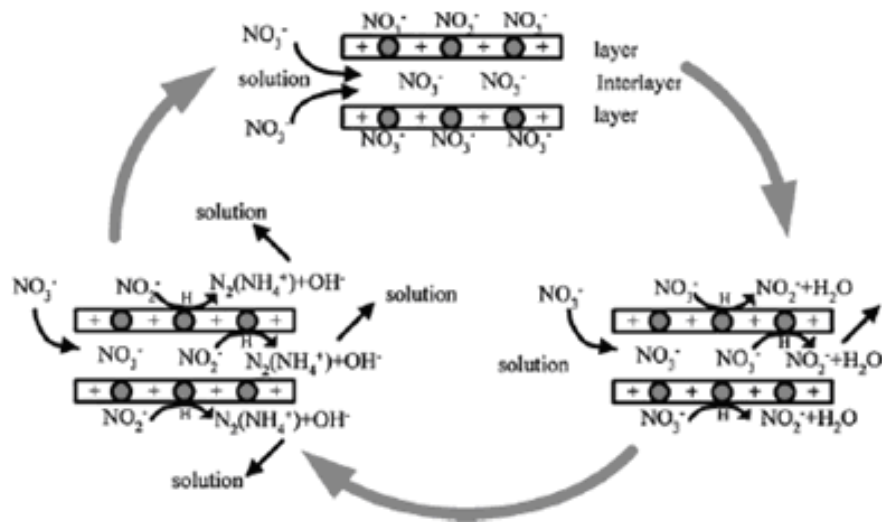
πραγματοποίησαν μηχανιστικές μελέτες (*in-situ* FTIR) σε καταλύτες Pd/TiO₂ με σκοπό το προσδιορισμό των ενεργών κέντρων και την ενεργότητα των διαφόρων προσροφημένων ειδών αζώτου. Η ενεργότητα του καταλύτη βρέθηκε να αυξάνεται με τη μείωση της οξειδωτικής κατάστασης του αζώτου (NO₃⁻ < NO₂⁻ < NO). Τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα βρέθηκαν προσροφημένα στις όξινες κατά Lewis θέσεις του τιτανίου μετά από ανταλλαγή με επιφανειακά OH⁻, καθώς και ανηγμένα από το μερικώς ανηγμένο τιτάνιο (Ti₄O₇) και το Pd αντίστοιχα. Οι Sa et al. [3, 50] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η σχετική συγκέντρωση των ενδιάμεσων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη είναι ο παράγοντας “κλειδί” που παίζει καθοριστικό ρόλο στο προσδιορισμό της εκλεκτικότητας. Συγκεκριμένα, οι υψηλές συγκεντρώσεις NO₂⁻ οδηγούν στο σχηματισμό N₂ και N₂O, ενώ ο σχηματισμός NH₄⁺ επέρχεται μέσω διαδοχικής αναγωγής NO με H₂ σε χαμηλές επιφανειακές καλύψεις. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν κατά ένα μεγάλο μέρος από τους Ebbesen et al. [90, 143]. Οι Ebbesen et al. μελέτησαν την *in-situ* αναγωγή των νιτρωδών ιόντων με τη χρήση της τεχνικής ATR-IR βάση της οποίας προσδιορίστηκαν (α) τα είδη που σχηματίζονται κατά την αντίδραση και οι θέσεις προσρόφησης τους [90], (β) η απόδοση των καταλυτών Pt- και Pd- στην αντίδραση αναγωγής των νιτρωδών ιόντων με H₂, και (γ) ο ρόλος του pH στην υπόψιν αντίδραση [143].

Οι Palomares et al. [65] μελέτησαν μια σειρά διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε υδροταλσίτες ή αλουμίνα. Ο καταλύτης Pd-Cu/υδροταλσίτης παρουσίασε υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N₂ έναντι του καταλύτη Pd-Cu/Al₂O₃. Ο υψηλός βαθμός μετατροπής νιτρικών ιόντων σχετίστηκε με την ικανότητα των υδροταλσιτών να συγκεντρώνουν ανιόντα μεταξύ των στιβάδων τους εξαιτίας ιοντικών ελκτικών δυνάμεων, ενώ η μειωμένη παραγωγή αμμωνιακών ιόντων αποδόθηκε στην ικανότητα του υλικού αυτού να περιορίσει τα φαινόμενα μεταφορά μάζας. Οι καταλύτες Pd-Cu/υδροταλσίτες ανανεώνουν την δομή τους μέσω της επαφής τους με το νερό, σχηματίζοντας μια μερική θετικά φορτισμένη επιφάνεια LDH (Layered Double Hydroxide). Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι, οι καταλυτικές ιδιότητες (X_{NO₃} και S_{N₂}, %) του στερεού Pd-Cu/υδροταλσίτης βελτιώνονται όταν οι υδροταλσίτες συντίθενται με το Cu στη δομή τους, επιτυγχάνοντας υψηλή διασπορά των κρυσταλλιτών Cu (Σχήμα 2.19). Ο μηχανισμός που προτάθηκε από τους Palomares et al. [65] είναι παρόμοιος με αυτόν που πρότειναν οι Wärna et al. [81].



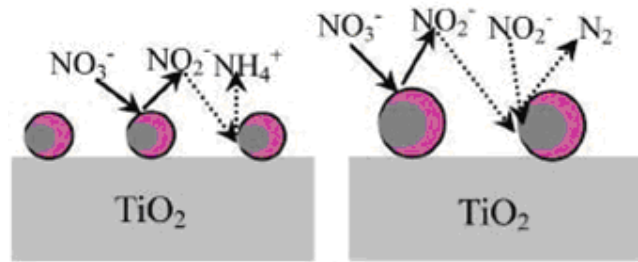
Σχήμα 2.19: Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/υδροταλσίτες [65].

Τα αποτελέσματα των Palomares et al. [65] επιβεβαιώθηκαν αργότερα από αυτά των Wang et al. [144]. Οι Wang et al. [144] μελέτησαν την επίδραση της διαδικασίας σύνθεσης καταλυτών Pd-Cu/υδροταλσίτες στην υπόψιν αντίδραση και συμπέραναν ότι η μέθοδος της συγκαταβύθισης προσδίδει υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης και καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με τη μέθοδο του διαδοχικού εμποτισμού. Κινητικές μελέτες έδειξαν ότι η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων περιγράφεται μέσω ενός μοντέλου προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του μοντέλου με τη χημειορόφηση ως το ρυθμορυθμιστικό στάδιο (rate-limiting step). Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τα πιο πάνω πειράματα προσρόφησης περιγράφονται ικανοποιητικά από το μοντέλο του τύπου Langmuir, δεδομένου ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε ομοιογενείς θέσεις της επιφάνειας. Το Σχήμα 2.20 παρουσιάζει το προτεινόμενο κατά Wang et al. μηχανισμό της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων [144]. Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι όταν ο πυρωμένος καταλύτης εισέλθει στο διάλυμα των νιτρικών ιόντων, η δομή των υδροταλστών αναδημιουργείται (επίδραση μνήμης). Λαμβανομένης της ύπαρξης θετικών φορτίων τόσο στη διεπιφάνεια, όσο και στο χώρο που περιβάλλει την εξωτερική επιφάνεια των υδροταλσιτών, τα νιτρικά ιόντα μπορούν ταχύτατα να εγκλωβιστούν (παρεμβληθούν) μεταξύ των δυο στρωμάτων μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και να προσροφηθούν στην εξωτερική επιφάνεια, η οποία οδηγεί σε υψηλό ρυθμό προσρόφησης. Ταυτόχρονα τα νιτρικά ιόντα ανάγονται σε νιτρώδη στα ενεργά κέντρα Pd-Cu και στη συνέχεια σε άζωτο στο Pd. Κατά τη διάρκεια αυτών των σταδίων της αντίδρασης, η ηλεκτρο-ουδετερότητα του συστήματος παραμένει σταθερή λόγω της παραγωγής υδροξυλίων (OH^-).



Σχήμα 2.20: Μηχανισμός της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/υδροταλσίτες [144].

Σε πρόσφατες μελέτες οι Zhang et al. [62] αναφέρουν πως το μέγεθος των κρυσταλλιτών (συμπλέγματα) μπορεί να επηρεάσει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Δεδομένου ότι η αναγωγή των νιτρικών ιόντων λαμβάνει χώρα σε μονομεταλλικά ενεργά κέντρα Pd, η εκλεκτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 καθορίζεται τόσο από το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pd, όσο και από το λόγο της επιφανειακής κάλυψης ειδών αζώτου (θ_z) προς την επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου (θ_x). Ο μηχανισμός για το σχηματισμό του αζώτου και των αμμωνιακών ιόντων διαφέρει ιδιαίτερα. Ο σχηματισμός του N_2 απαιτεί τη παρουσία δυο προσροφημένων ατόμων αζώτου σε παρακείμενες θέσεις (πολύ κοντά η μία από την άλλη). Οι συγγραφείς πρότειναν ότι σε διμεταλλικούς κρυσταλλίτες μεγέθους <3.5 nm, το εκτεθειμένο σωματίδιο Pd είναι πολύ μικρό για να προσροφήσει και να ενεργοποιήσει ταυτόχρονα δυο προσροφημένα είδη N για το σχηματισμό αερίου N_2 (Σχήμα 2.21). Παράλληλα, τα νιτρικά ιόντα (ενδιάμεσα προϊόντα της αναγωγής των νιτρικών ιόντων) θα συνεχίσουν να υφίσταται αναγωγή. Αντίθετα, στη περίπτωση των αμμωνιακών ιόντων, ο σχηματισμός των οποίων απαιτεί μόνο ένα είδος N, το μέγεθος δεν αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα NH_4^+ να απαντούν ως παραπροϊόν σε όλα τα καταλυτικά συστήματα. Παρόλα αυτά, για το σχηματισμό των NH_4^+ απαιτείται ο συνδυασμός ειδών αζώτου με άτομα H στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω διάχυσης. Με βάση τα πιο πάνω στοιχεία οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης εξαρτάται από το λόγο της επιφανειακής κάλυψης ειδών αζώτου προς την επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου (θ_z/θ_x) N και ειδών H [43, 81]. Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος N:H τόσο υψηλότερη είναι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 [44].



Σχήμα 2.21: Μηχανισμός της εκλεκτικής αναγωγής των NO_3^- με H_2 σε καταλύτες Pd-Cu/TiO₂ διαφορετικού μεγέθους κρυσταλλιτών PdCu (συμπλέγματα): < 3.5 nm (αριστερά); > 3.5 nm (δεξιά). Ρόζι: διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu και γκρι: μονομεταλλικές θέσεις Pd [62].

Το ποσοστό των επιφανειακών ατόμων σε ένα σωματίδιο είναι μεγαλύτερο στα μικρά σε σχέση με τα μεγάλα σωματίδια. Αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος για τον οποίο τα μικρά σωματίδια παρουσιάζουν διαφορετικές επιφανειακές φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Για το λόγο αυτό, οι καταλυτικές ιδιότητες των μικρών σωματιδίων μετάλλου αναμένονται να είναι διαφορετικές σε σχέση με αυτές των μεγαλύτερων σωματιδίων. Μέχρι σήμερα έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για τη μέτρηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων μικρών σωματιδίων με τη χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [145]. Στην περίπτωση των μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών γίνεται η υπόθεση ότι οι κρυσταλλίτες του μετάλλου δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτό είναι απαραίτητο για να είναι δυνατή η μέτρηση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων με τη φασματοσκοπία XPS. Έχει βρεθεί ότι οι ενέργειες σύνδεσης (Binding Energies, BE) των διαφόρων ηλεκτρονίων στο Pd μεταβάλλονται σημαντικά σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, η μέση ενέργεια σύνδεσης των ατόμων Pd για ένα κρυσταλλίτη με διάμετρο μεγαλύτερη των 5 nm είναι παρόμοια με αυτή των ατόμων δομής (bulk). Το τελευταίο αποτέλεσμα οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pd μειώνεται η συνεισφορά των επιφανειακών ατόμων στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του κρυσταλλίτη. Σημειώνεται ότι για κρυσταλλίτη με διάμετρο ίση με 5 nm (4500 άτομα Pd) η διασπορά του Pd είναι περίπου 20%. Οι καταλύτες με διάμετρο κρυσταλλιτών Pd $d \leq 1$ nm παρουσιάζουν ατομική διασπορά ($D = 100\%$). Για το λόγο αυτό οι ενέργειες σύνδεσης Pd και Pt που μελετήθηκαν μεταβάλλονται λιγότερο ή καθόλου στην περιοχή αυτή. Διαφορετικοί στηριζόμενοι καταλύτες Pd με το ίδιο μέγεθος κρυσταλλιτών ($d \leq 1$ nm) παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικές ενέργειες σύνδεσης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι διαφορές που παρατηρούνται στην ενέργεια σύνδεσης των εσωτερικών ηλεκτρονιακών επιπέδων του μετάλλου μετρούμενες με XPS συναρτήσει του κλάσματος των εκτιθέμενων ατόμων (FE) και του μέσου μεγέθους σωματιδίων (d) οφείλονται στην επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος. Αυτό υποδεικνύει ότι οι κρυσταλλίτες

Pd δεν είναι πλήρως απομονωμένοι από το υπόστρωμα και μπορούν να αλληλεπιδράσουν ηλεκτρονικά με αυτό.

Οι προαναφερθείσες μελέτες έχουν συνεισφέρει σημαντικά στην κατανόηση του μηχανισμού αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες σε υγρή φάση και αποτελούν δε, τη κύρια βάση δεδομένων για περαιτέρω μελέτη του εν λόγω μηχανισμού.

2.5. Κινητική της Αντίδρασης

2.5.1. Εισαγωγή

Οι Tacke και Vorlop [47] μελέτησαν τον ολικό ρυθμό μετατροπής των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες 5% κ.β. Pd-1.25% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (283 K). Βρέθηκε ότι, ο ρυθμός της αντίδρασης ως προς τα νιτρικά ιόντα ήταν της τάξης του 0.7 (τάξη αντίδρασης) και ανεξάρτητος της μερικής πίεσης του H_2 όταν αυτή υπερβαίνει το 1.0 bar. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια από τους Pintar et al. [95]. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι τόσο ο ρυθμός μετατροπής των NO_3^- , όσο και η τάξη αντίδρασης ως προς τα NO_3^- μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, σε υψηλές συγκεντρώσεις NO_3^- παρατηρήθηκε μικρή τάξη αντίδρασης (~0), ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις NO_3^- σημαντικά υψηλότερη τάξη αντίδρασης (πρώτης τάξης). Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα ότι, ο ρυθμός μετατροπής των νιτρικών ιόντων περιγράφεται ικανοποιητικά από εξίσωση τύπου Langmuir–Hinshelwood, η οποία είναι εξίσου ικανοποιητική τόσο για τη μη ανταγωνιστική και ισορροπημένη προσρόφηση NO_3^- σε διαφορετικά ενεργά κέντρα, όσο και για τα στάδια της διασπαστικής προσρόφησης του υδρογόνου. Η αντίδραση ελέγχεται από μια αναντίστρεπτη διμοριακή επιφανειακή διεργασία. Η ενέργεια που απαιτείται για την ενεργοποίηση της τελευταίας επιφανειακής αντίδρασης υπολογίστηκε στα 47 kJ/mol, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης υπολογίστηκε στα 22 kJ/mol. Η σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης επιβεβαιώνει την υψηλή απόδοση των διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στην αναγωγή των NO_3^- με H_2 σε υδατικά μέσα [3]. Επιπλέον, οι συγγραφείς πρότειναν ότι, η κινητική της υπόψιν αντίδρασης συνάδει μόνο με ετερογενώς καταλυόμενα μηχανιστικά βήματα που εμπλέκουν το σχηματισμό ιοντικών ενδιάμεσων, τα οποία απαιτούν διαφορετικά είδη ενεργών κέντρων. Με βάση τα πιο πάνω, απόρριψαν την πιθανότητα ύπαρξης ετερογενών ομογενών μηχανισμών ελεύθερων ριζών. Η διμοριακή επιφανειακή αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων ειδών θεωρείται ως το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της αντίδρασης (rate-limiting step), το οποίο πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα μέσω ετερολυτικής μεταφοράς

ηλεκτρονίων. Επομένως, η απομάκρυνση των NO_3^- είναι ανάλογη της μερικής κάλυψης των αντιδρώντων, όπως περιγράφεται από το μοντέλο προσρόφησης Langmuir.

Οι Constantinou et al. [32], διεξήγαγαν κινητικές μελέτες με σκοπό το προσδιορισμό της φαινομενικής τάξης της αντίδρασης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- και της μερικής πίεσης H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 παρουσία ή απουσία O_2 στο αέριο μίγμα της αντίδρασης. Η τάξη αντίδρασης για τα NO_3^- υπολογίστηκε στα 0.32 και 1.7, απουσία και παρουσία O_2 , αντίστοιχα. Οι υψηλές τιμές της τάξης αντίδρασης που παρατηρήθηκαν ως προς H_2 οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αναγωγή των NO_3^- εξαρτάται σημαντικά από την κάλυψη των προσροφημένων ατόμων H που προήλθαν από τη διασπαστική χημειορόφηση του H_2 σε επιφανειακά κέντρα Pd. Ο βαθμός της επιφανειακής κάλυψης του Pd με άτομα υδρογόνου (θ_{H}) καθορίζεται από το ρυθμό μεταφοράς του υδρογόνου από την υγρή φάση στην επιφάνεια, το ρυθμό της χημειορόφησης του H_2 και το ρυθμό αναγωγής με H_2 των ενδιάμεσων προϊόντων (NO_x και NH_x). Ωστόσο, ο ρυθμός διάχυσης (diffusion rate) των NO_3^- και του H_2 εξαρτάται από τον λόγο D_{eff} των δυο ειδών, τις συγκεντρώσεις τους στην υγρή φάση, και την εγγενή κινητική αναγωγή των NO_3^- με H_2 στην καταλυτική επιφάνεια του Pd/Cu. Δεδομένου ότι, η αρχική συγκέντρωση των NO_3^- στο διάλυμα ήταν $16,1 \times 10^{-4}$ mol/L, του διαλυμένου υδρογόνου λιγότερο από 4×10^{-4} mol, και ο λόγος των $D_{\text{H}_2, \text{diss}}/D_{\text{NO}_3^-}$ (25°C) της τάξης του δυο, υπό τις παρούσες πειραματικές κινητικές μελέτες δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο η διάχυση του υδρογόνου να αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα (rate-limiting step) της αντίδρασης. Αυτό εξηγεί και την υψηλή τάξη αντίδρασης (>1) που παρατηρήθηκε ως προς το H_2 . Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε περίπτωση που η διάχυση του H_2 από την υγρή φάση στην εσωτερική πορώδη δομή του υποστρώματος γίνει σημαντική τότε είναι δυνατή η επίτευξη τάξη αντίδρασης μικρότερης της μονάδας. Η σημαντικά υψηλότερη τάξη αντίδρασης συναρτήσει του H_2 που παρατηρήθηκε στην παρουσία O_2 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το οξυγόνο αντιδρά μερικώς με τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη (διασπαστική προσρόφηση του H_2 στο Pd) προκαλώντας την μειωμένη κάλυψη της επιφάνειας με προσροφημένο υδρογόνο (θ_{H}). Συνεπώς, τόσο η θ_{H} όσο και η αναγωγή των νιτρικών και νιτροδών ιόντων εξαρτώνται από την μερική πίεση του H_2 στην αέρια φάση. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από μία άλλη μελέτη των Constantinou et al. [63], στην οποία αναφέρεται ότι η θετική επίδραση του O_2 στην υπόψιν αντίδραση σχετίζεται με την ικανότητα του να ρυθμίζει την θ_{H} ευνοώντας το σχηματισμό N_2 έναντι της ανεπιθύμητης αμμωνίας [20].

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Constantinou et al. [32], οι Micami et al. [122] σε κινητικές μελέτες που πραγματοποίησαν σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu σε ενεργό άνθρακα υπολόγισαν τη τάξη αντίδρασης ως προς το H₂ στην περιοχή 0.2-0.3.

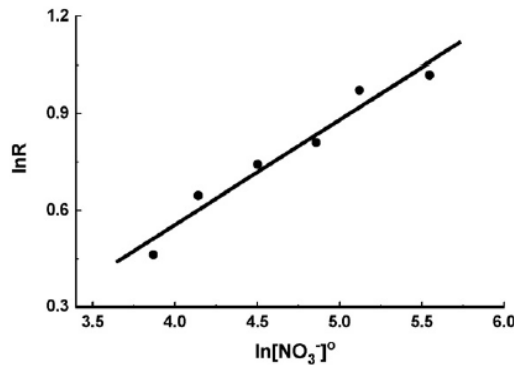
2.5.2. Κινητικά Μοντέλα

Βασισμένοι σε ένα μικροκινητικό μοντέλο για μονολιθικούς καταλύτες οι Wärnå et al. [5] πρότειναν ότι το προσροφημένο επιφανειακό NO αποτελεί το ενδιάμεσο “κλειδί” για το σχηματισμό του αζώτου και των αμμωνιακών ιόντων. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές σε κινητικά μοντέλα βασισμένα σε διάφορα πειραματικά αποτελέσματα όπως μη ανταγωνιστική προσρόφηση νιτρικών και ιόντων και H₂ σε διαφορετικές ενεργές θέσεις [17], εμπειρικές μετρήσεις συγκεντρώσεων [85], αποκλειστική προσρόφηση νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικές θέσεις [17] και επίδραση του pH στην προσρόφηση των νιτρικών ιόντων [122]. Σύμφωνα με τους Fan et al. [36] κανένα από τα πιο πάνω μοντέλα δεν παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για το σχεδιασμό νέων καταλυτών ή για την βελτιστοποίηση της διεργασίας. Πρόσφατη μελέτη των Fan et al. [36] παρουσιάζει ένα απλό μοντέλο ικανό να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H₂. Το μοντέλο στηρίχτηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα και απέδωσε με ακρίβεια την καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu και Pd-Sn σε γ-Al₂O₃. Το μοντέλο επιτρέπει τη λεπτομερή ανάλυση της επιφάνειας σε διάφορα είδη, τη μελέτη της επίδρασης της δομής του καταλύτη (αναλογία των μετάλλων) και των συνθηκών λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το άζωτο. Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του συγκεκριμένου μοντέλου, οι ιδανικότερες συνθήκες που προτείνονται για την υπόψιν αντίδραση είναι (α) χαμηλές τιμές μερικής πίεσης H₂ και θερμοκρασίας, (β) υψηλή αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων για μέγιστη εκλεκτικότητα σε N₂, και (γ) χαμηλή φόρτιση του Pd ως προς το Cu ή το Sn για μειωμένη παραγωγή αμμωνιακών ιόντων. Η προσομοίωση του μοντέλου σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες έδειξε ότι, η ύπαρξη έντονων φαινομένων μεταφοράς μάζας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα επιφανειακά είδη NO και NH, ευνοώντας την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το άζωτο.

2.6. Επίδραση Συνθηκών Αντίδρασης

2.6.2. Επίδραση της Αρχικής Συγκέντρωσης Νιτρικών Ιόντων

Ο ρυθμός της αντίδρασης (*Initial Reaction Rate, IRR*) είναι γραμμικώς ανάλογος της αρχικής συγκέντρωσης των NO_3^- . Η γραμμική σχέση μεταξύ του ρυθμού και της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων ακολουθεί την τυπική εξίσωση Langmuir–Hinshelwood, η οποία υποδεικνύει πρώτη τάξης αντίδραση [26, 32, 39, 95, 97] (Σχήμα 2.22).



Σχήμα 2.22: Λογαριθμική σχέση του αρχικού κινητικού ρυθμού αναγωγής των νιτρικών ιόντων συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- σε καταλύτη 0.5% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ [32].

Οι Mikami et al. [122] μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης NO_3^- στην καταλυτική συμπεριφορά του Pd-Cu/AAC για την υπόψιν αντίδραση. Η εκλεκτικότητα σε N_2 κυμάνθηκε από 0.7% μέχρι 76.7% σε ένα εύρος αρχικών συγκεντρώσεων από 10 έως 200ppm. Συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα σε N_2 αυξήθηκε με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων. Σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 40 ppm NO_3^- η εκλεκτικότητα σε N_2 αυξήθηκε από 56.6% ($P_{\text{H}_2}=1.0$ atm) σε 5.9% ($P_{\text{H}_2}=0.1$ atm). Τα αποτελέσματα της έρευνας των Mikami et al παρατίθενται στο Πίνακα 2.5. Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 2.5, η εκλεκτικότητα σε NH_4^+ παρουσιάζει αύξηση με μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των NO_3^- . Είναι λογικό να υποθέσει κάποιος ότι όσο η κάλυψη των ειδών N στην επιφάνεια του καταλύτη ελαττώνεται, λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης των NO_3^- , τόσο η εκλεκτικότητα σε N_2 μειώνεται. Τα αποτελέσματα της Mikami et al. επιβεβαιώνονται από αυτά των Pintar et al. [95] και των Fan et al. [36].

Πίνακας 2.5. Απόδοση διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών διαφορετικού τύπου υποστρώματος στην αναγωγή νιτρικών ιόντων (Συνθήκες αντίδρασης: T= 333 K ; P=1 atm) [96].

| Concentration of NO ₃ ⁻ (ppm) | Conversion ^a (%) | Selectivity ^b (%) | | | | Rate ^c (mmol h ⁻¹ g ⁻¹) |
|---|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|---|
| | | N ₂ | NO ₂ ⁻ | NH ₃ | N ₂ O | |
| 200 | 99.5 (126) | 76.7 | 2.8 | 20.4 | 0.0 | 1.70 |
| 80 | 100 (50) | 62.8 | 0.0 | 37.2 | 0.0 | 1.40 |
| 40 | 100 (25) | 56.6 | 0.0 | 43.3 | 0.0 | 1.20 |
| 20 | 99.2 (13) | 29.9 | 1.4 | 68.7 | 0.0 | - ^d |
| 10 | 96.9 (6) | 0.7 | 2.9 | 96.4 | 0.0 | - ^d |

2.6.2. Επίδραση Διαφόρων Ιόντων στο Υδατικό Μέσο

Η καταστολή της δράσης των ετερογενών καταλυτών μπορεί να οφείλεται σε δηλητηρίαση, σε έκπλυση (leaching) ή σε συσσωμάτωση (sintering) και εξαρτάται από την ενεργό φάση, το υπόστρωμα και τα χαρακτηριστικά υδατικού μέσου. Τα ευγενή μέταλλα είναι πολύ ευαίσθητα σε δηλητηριάσεις παρουσία ενώσεων του θείου ή και του φωσφόρου. Επίσης, τα δισανθρακικά που απαντούν στα υπόγεια ύδατα δρουν κατασταλτικά στα ευγενή μέταλλα. Η χρησιμοποίηση μεταλλοξειδίου ως υπόστρωμα παρεμποδίζει τη δηλητηρίαση των ευγενών μετάλλων. Επίσης, θερμά και όξινα υδατικά μέσα αυξάνουν τη διαλυτότητα μερικών μεταλλοξειδίων, η οποία προκαλεί την απενεργοποίηση των ετερογενών καταλυτών με έκπλυση των μετάλλων ή των μεταλλοξειδίων [52].

Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι, η καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία άλλων ιόντων στο υδατικό μέσο (SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃³⁻, PO₄⁻² κ.λ.π.). Η κατασταλτική δράση διαφόρων χημικών ουσιών στην υπόψιν αντίδραση οφείλεται στην ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ των NO₃⁻ ή NO₂⁻ με άλλα ιόντα σε ενεργές θέσεις του Pd και του Cu [6, 15, 26, 29, 32, 39, 43, 95, 146] .

Οι περισσότερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο τομέα της καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων παρουσία H₂ σε υδατικά μέσα αναφέρονται στη χρησιμοποίηση απιονισμένου ή απεσταγμένου νερού, το οποίο περιέχει κάποιο πρόδρομο άλας ως πηγή νιτρικών ιόντων. Ουσιαστικά, το διάλυμα αυτό δεν αποτελεί ρεαλιστική προσομοίωση του πόσιμου νερού ή των υδατικών αποβλήτων. Οι Pintar et al. [96] εξέτασαν την επίδραση της αλατότητας και της παρουσίας διαλυμένων αλάτων στη συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu ως προς την αντίδραση NO₃⁻/H₂. Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε σειρά πρόδρομων νιτρικών αλάτων ως πηγή νιτρικών ιόντων. Το κατιόν του πρόδρομου άλατος βρέθηκε να επηρεάζει το ρυθμό προσρόφησης και αντίδρασης (surface reaction rate constant, K_s) νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του στερεού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας ο ρυθμός της επιφανειακής προσρόφησης αυξάνεται ως

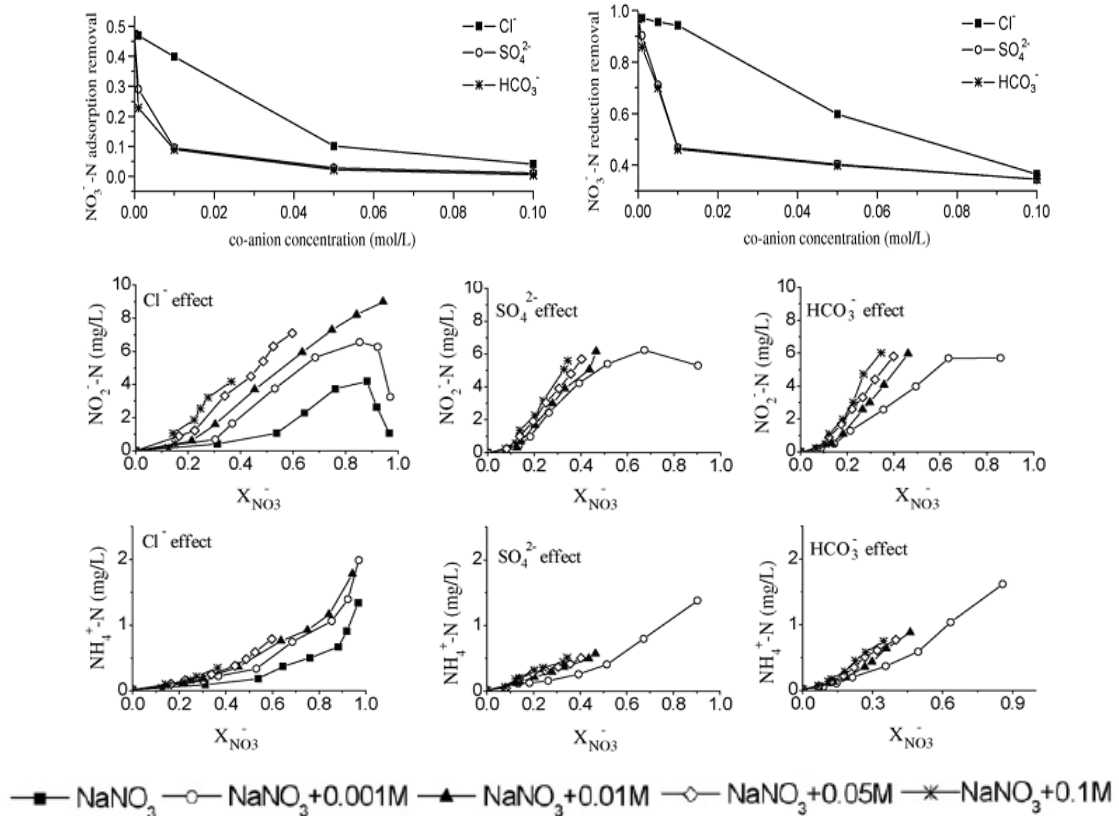
εξής: $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$ και μεταβάλλεται αναλόγως του δυναμικού ιονισμού (ionization potential, IP) των κατιόντων που απαντούν στο νερό. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της σκληρότητας ή της αλατότητας του νερού οδηγεί σε μείωση της απόδοσης του καταλύτη για την υπόψιν αντίδραση.

Επίσης, οι Pintar et al. [95, 96] μελέτησαν την επίδραση των ανιόντων HCO_3^- , Cl^- και SO_4^{2-} στην καταλυτική συμπεριφορά (X_{NO_3} - και S_{N_2} , %) διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στην υπόψιν αντίδραση. Βρέθηκε ότι, η παρουσία HCO_3^- στο υδατικό μέσο δρα ανασταλτικά τόσο στο βαθμό μετατροπής νιτρικών ιόντων, όσο και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε άζωτο. Οι συγγραφείς απέδωσαν την μειωμένη ενεργότητα του εν λόγω στερεού στην ανταγωνιστική δράση προσρόφησης μεταξύ των HCO_3^- και των NO_3^- στα ίδια ενεργά κέντρα, εξαιτίας της παρόμοιας τους δομής. Χαρακτηρίζονται από επίπεδη δομή, ενώ οι γωνίες μεταξύ των δεσμών N O και C O είναι ίσες με 120° . Καμία αξιοσημείωτη αλλαγή δεν παρατηρήθηκε στη συμπεριφορά του καταλύτη κατά την παρουσία SO_4^{2-} στο υδατικό μέσο. Σε αντίθεση με τα HCO_3^- και SO_4^{2-} , τα ανιόντα χλωρίου φαίνεται να βελτίωσαν την απόδοση του καταλύτη ως προς τη μετατροπή των NO_3^- . Οι συγγραφείς πρότειναν ότι, τα SO_4^{2-} , αλλά κυρίως τα Cl^- ενδεχομένως να μεταβάλλουν τη συγκέντρωση και την ισχύ των όξινων κέντρων Brønsted προκαλώντας μερική εξουδετέρωση των παραγόμενων OH^- .

Όπως προκύπτει από τα πιο πάνω, η καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 καταστέλλεται μόνο από ιόντα που έχουν παρόμοια μοριακή δομή με τα νιτρικά ιόντα. Σύμφωνα με τους Pintar et al. [95, 96], τα μοναδικά ανιόντα που απαντούν στο νερό και παρεμποδίζουν την υπόψιν αντίδραση είναι τα HCO_3^- . Τα αποτελέσματα των Pintar et al., επιβεβαιώθηκαν από αυτά των Palomares et al. [65, 104]. Οι Palomares et al. υποστήριξαν ότι η μείωση της ενεργότητας του καταλύτη που παρατηρείται κατά την παρουσία διαφόρων ιόντων, κυρίως κατιόντων στο υδατικό μέσο οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών κέντρων των κρυσταλλίτων Pd-Cu από ιόντα ανταγωνιστικά ως προς τα NO_3^- . Οι συγγραφείς πρότειναν το ίδιο και στην περίπτωση των NO_2^- , όπου η κάλυψη των ενεργών κέντρων Pd από ιόντα παρόμοιας μοριακής δομής με τα νιτρώδη ιόντα παρεμπόδισε την προσρόφηση τους [6, 15, 43].

Οι Wang et al. [66] μελέτησαν εκτενώς την επίδραση της σύστασης του νερού στην προσροφητική και αναγωγική ικανότητα διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/υδροταλσίτες σε νιτρικά ιόντα. Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, ενώ καμία τεχνική δεν χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο του pH. Στο Σχήμα 2.23 φαίνεται ξεκάθαρα κατασταλτική δράση των Cl^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- τόσο στην προσρόφηση, όσο και στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Ο βαθμός

επίδρασης είχε ως εξής: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Συγκεκριμένα, σε συγκεντρώσεις 0–0.01 mol/L Cl^- δεν παρατηρήθηκε κάποια ουσιαστική αλλαγή στη συμπεριφορά του καταλύτη, ενώ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες 0.01 mol/L Cl^- προκλήθηκε σημαντική μείωση στο βαθμό προσρόφησης και αναγωγής των νιτρικών ιόντων. Βιβλιογραφικά, η συγκέντρωση των Cl^- στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα δεν ξεπερνά τα 0.01 mol/L. Επομένως, η παρουσία Cl^- στα φυσικά νερά προκαλεί ελάχιστη μείωση της απόδοσης του καταλύτη Pd-Cu/Υδροταλσίτες. Σε αντίθεση με τα ανιόντα χλωρίου, τα HCO_3^- και SO_4^{2-} σε συγκεντρώσεις 0–0.1 mol/L προκάλεσαν σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας και ενεργότητας του εν λόγω στερεού. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μετατροπής NO_3^- μειώθηκε περίπου κατά 4, 20 και 44 εκ. μον. για συγκεντρώσεις 0.001, 0.05 και 0.1 mol/L HCO_3^- ή SO_4^{2-} , αντίστοιχα. Όπως αποδείχθηκε η παρουσία Cl^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- στο νιτρικό διάλυμα ευνόησε τη συνάθροιση NO_2^- και NH_4^+ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Οι συγκεκριμένες χημικές ενώσεις παρεμποδίζουν την αναγωγή των νιτρικών ιόντων μειώνοντας την εκλεκτικότητα σε N_2 . Η κατασταλτική τους δράση ως προς την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 είχε ως εξής: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα HCO_3^- δρουν περισσότερο κατασταλτικά έναντι των άλλων δυο εξαιτίας της παρόμοιας δομής τους με τα NO_3^- , επιβεβαιώνοντας τις μελέτες των Pintar et al. [95, 96] και Palomares et al. [65, 104].

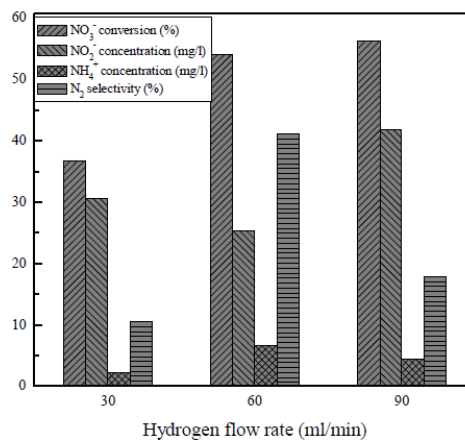


Σχήμα 2.23: Επίδραση Cl^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/υδροταλσίτες [66].

2.6.3. Επίδραση της Ροής του Αέριου Ρεύματος Τροφοδοσίας

Σύμφωνα με τις περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές [6, 17, 26, 36] αύξηση της μερικής πίεσης του H_2 προκαλεί αύξηση τόσο της ενεργότητας του καταλύτη ως προς τη μετατροπή των NO_3^- , όσο και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε αμμωνιακά ιόντα.

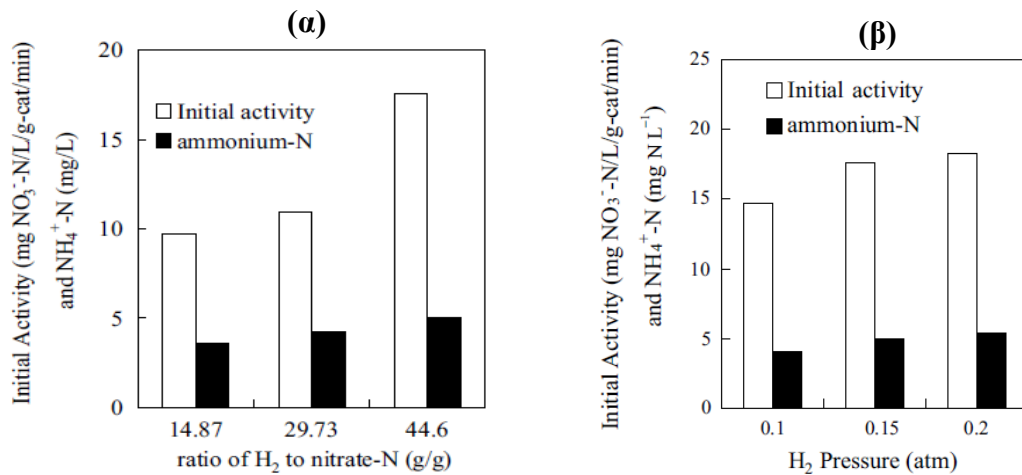
Οι Gao et al. [26] μελέτησαν την επίδραση της ροής (mL/min) του H_2 στην καταλυτική συμπεριφορά στερεών Pd-Cu(2:1)/TiO₂ για την υπόψιν αντίδραση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Gao et al. ο βαθμός μετατροπής NO_3^- παρουσίασε σημαντική βελτίωση με αύξηση της ροής, ενώ η εκλεκτικότητα σε N_2 δεν ακολούθησε μια απλή τάση μείωσης ή αύξησης. Η βέλτιστη εκλεκτικότητα σε N_2 παρατηρήθηκε σε ροή 60 mL/min ($60 > 30 > 90$ mL/min) (Σχήμα 2.24).



Σχήμα 2.24: Επίδραση της ροής του υδρογόνου στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu(2:1)/TiO₂ [26].

Τα αποτελέσματα των Gao et al. [26] επιβεβαιώνονται από αυτά των Chen et al. [97]. Οι Chen et al. [97] μελέτησαν τη ροή (100-300 mL/min) και τη μερική πίεση (0.1-0.2 atm) του H_2 στην αναγωγή των NO_3^- σε καταλύτες Pd-Cu/Al₂O₃. Όπως διαπιστώθηκε, με αύξηση της ροής ή της μερικής πίεσης του H_2 ο βαθμός μετατροπής των νιτρικών ιόντων αυξήθηκε σημαντικά (κυρίως από 200 σε 300 mL/min), ενώ η εκλεκτικότητα σε αμμωνιακά ιόντα σε μικρότερο βαθμό. Οι συγγραφείς υποστήριζαν ότι οι υψηλές τιμές ροής και μερικής πίεσης H_2 οδηγούν σε υψηλή επιφανειακή κάλυψη H, το οποίο δρα ως δότης ηλεκτρονίων για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε αέριο άζωτο. Επίσης, υψηλές τιμές ροής H_2 έχουν ως αποτέλεσμα το περαιτέρω “καθαρισμό” των υπεύθυνων θέσεων προσρόφησης νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη που έχουν καταληφθεί από άτομα οξυγόνου, προκαλώντας τη βελτίωση της απόδοσης του στερεού ως προς την μετατροπή των νιτρικών ιόντων. Από την άλλη, “υπερβολική” επιφανειακή κάλυψη του H (λόγω της αυξημένης μερικής πίεσης στην αέρια φάση) ευνοεί την αντίδραση ειδών NO_x με τα άτομα υδρογόνου και το σχηματισμό δεσμού N-H, που συνεπάγεται με σχηματισμό

αμμωνιακών ιόντων. Για αυτό και σχηματισμός των αμμωνιακών ιόντων αυξάνεται έστω και λίγο με την αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (Σχήμα 2.25).



Σχήμα 2.25: Επίδραση της ροής (α) και της μερικής πίεσης (β) του υδρογόνου στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd–Cu (4:1)/Al₂O₃ [97].

Σύμφωνα με τους Mikami et al. [122], η υψηλή εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/AC διατηρήθηκε ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ με μείωση της μερικής πίεσης του H₂, χωρίς αξιοσημείωτη μείωση της ενεργότητας (Πίνακας 2.6).

Πίνακας 2.6. Επίδραση μερικής πίεσης υδρογόνου στην απόδοση διμεταλλικών καταλυτών διαφορετικού τύπου υποστρώματος στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H₂ (Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰=40mg/L; T=333K) [122].

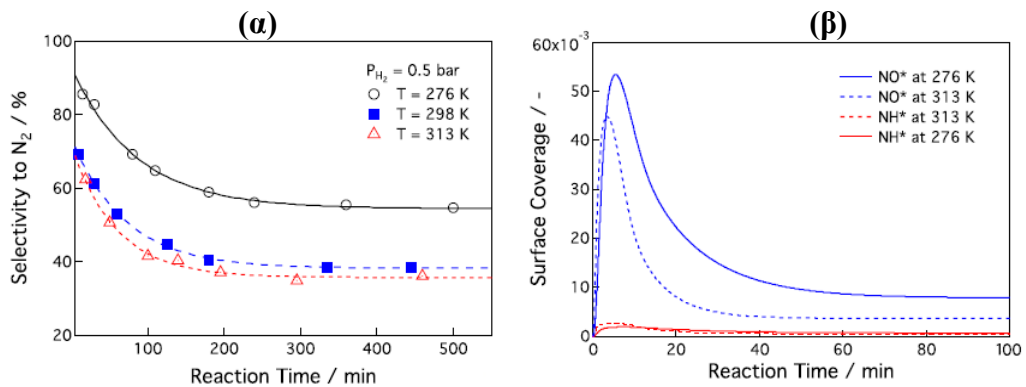
| H ₂ pressure (atm) | Conversion ^a (%) | Selectivity ^b (%) | | | | Rate ^c (mmol h ⁻¹ g ⁻¹) |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|---|
| | | N ₂ | NO ₂ ⁻ | NH ₃ | N ₂ O | |
| 1.0 | 100 (25) | 56.6 | 0.0 | 43.3 | 0.0 | 1.20 |
| 0.3 | 100 (25) | 63.0 | 0.7 | 36.3 | 0.0 | - ^d 0 |
| 0.1 | 100 (25) | 75.9 | 0.1 | 24.0 | 0.0 | - ^d |

2.6.4. Επίδραση της Ογκομετρικής Ροής της Υγρής Φάσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλέπε Κεφάλαιο 2.1.2), οι μελέτες που αναφέρονται στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H₂ και αφορούν συστήματα συνεχούς ροής είναι πολύ περιορισμένες. Οι Mikami et al. [122] μελέτησαν την επίδραση της ογκομετρικής ροής του υγρού (FF=12.6-132 cm³/h) στην αναγωγή των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με H₂ σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu σε ενεργό άνθρακα. Όπως ήταν αναμενόμενο, ο βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και NO₂⁻ παρουσίασε μείωση με αύξηση της ροής. Οι συγγραφείς απέδωσαν την μείωση αυτή στο μειωμένο χρόνο επαφής των αντιδρώντων με το καταλύτη (μάζα καταλύτη, g/ροή υγρού, mL/min).

2.6.5. Επίδραση της Θερμοκρασίας

Οι Fan et al. [36]. μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Sn/ γ - Al_2O_3 σε αντιδραστήρα τύπου CSTR και διαπίστωσαν σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης (Σχήμα 2.26). Χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο προσομοίωσης (πρόβλεψης) βασισμένο σε κινητικά στοιχεία του καταλύτη. Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης ήταν σε πλήρη συμφωνία με αυτά του πειράματος. Συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας προκλήθηκε μείωση της εκλεκτικότητας σε N_2 . Το αποτέλεσμα αυτό πιθανόν να συνδέεται με αλλαγές στη σύσταση της επιφάνεια του καταλύτη σε είδη που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Καμία σημαντική διαφοροποίηση στην επιφανειακή κάλυψη των προσροφημένων ειδών NH δεν παρατηρήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 2.26β). Αντίθετα, η επιφανειακή κάλυψη του NO (είδος “κλειδί” στο σχηματισμό του N_2) ήταν μικρότερη στους $40^\circ C$ (313K) σε σχέση με τους $25^\circ C$ (298K). Η χαμηλή διαθεσιμότητα του NO στην επιφάνεια του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες ερμηνεύεται με χαμηλή εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 .



Σχήμα 2.26: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 (α) και στην επιφανειακή κάλυψη των ειδών NO και NH (β) κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Sn/ γ - Al_2O_3 σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής (CFR). Σύμβολα: - - - πειραματικά δεδομένα, — δεδομένα με βάση θεωρητικό μοντέλο [36].

2.7. Βιβλιογραφία

1. K.D. Vorlop, T. Tacke, *Chemie Ingenieur Technik*. 61 (1989) 836-837.
2. S. Horold, T. Tacke, K.D. Vorlop, *Environmental Technology* 14 (1993) 931-939.
3. J. Sa, J. Montero, E. Duncan, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 98–105.
4. F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miro, *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 60–70.
5. O. Soares, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7183–7192.
6. S. Hörold, K.D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today* 17 (1993) 21-30.
7. F. Epron, C. Gauthard, J. Pineda, J. Barbier, *Catal.* 198 (2001) 309–318.
8. G. Strukul, F. Pinna, M. Marella, L. Meregalli, M. Tomaselli, *Catal. Today* 27 (1996) 209-214.
9. O.M. Ilinitich, F.P. Cuperus, L.V. Nosova, E.N. Gribov, *Catal. Today* 56 (2000) 137–145.
10. J. Sá, H. Vinek, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 247–256.
11. I. Witońska, S. Karski, J. Rogowski, N. Krawczyk, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 48 (2008) 87–94.
12. R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 91–99.
13. F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 363-367.
14. I. Witońska, S. Karski, J. Gołuchowska, *Kinet. Catal.* 48 (2007) 823–828.
15. U. Prusse, M. Hahnlein, J. Daum, K.D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79-90.
16. K. Daub, G. Emig, M.J. Chollier, M. Callant, R. Dittmeyer, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 1577-1582.
17. A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi, *Applied Catalysis B-Environmental* 11 (1996) 81-98.
18. G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferi, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today* 55 (2000) 139-149.
19. J. Daum, K.D. Vorlop, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 199–202.
20. U. Prusse, M. Kroger, K.D. Vorlop, *Chemie Ingenieur Technik*. 69 (1997) 87-90.
21. F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *Journal of Catalysis* 220(1) (2003) 82-191.
22. J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J. Anderson, H. Vinek, *Catalysis Letters* 105 (2005) 209-217.
23. L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43-48.

24. I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catalysis Letters* 91 (2003) 69-71.
25. J. Batista, A. Pintar, J.P. Gomilšek, A. Kodre, F. Bornette, *Appl. Catal. A: Gen.* 217 (2001) 55-68.
26. W.L. Gao, N.J. Guan, J.X. Chen, X.X. Guan, R.C. Jin, H.S. Zeng, Z.G. Liu, F.X. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 341–351.
27. J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J. Anderson, H. Vinek, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 282-291.
28. U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Catal. Today* 102 (2005) 121-127.
29. A. Pintar, *Catal. Today* 77 (2003) 451-465.
30. O.M. Ilinich, F.P. Cuperus, L.V. Nosova, and E.N. Gribov, *Catal. Today* 56 (2000) 137-145.
31. K.D. Vorlop, T. Tacke, M, *Eur. Patent DE 3,830,850 A1*, 1998.
32. C. Constantinou, C. Costa, A. Efstathiou, *Catal. Today* 151 (2010) 190–194.
33. O.S.G.P. Soares, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 441–448.
34. N. Barrabes, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y.Cesteros, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 77–85.
35. N. Barrabes, J. Sa. *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 1-5.
36. X. Fan, C. Franch, E. Palomares, A.A. Lapkin, *Chemical Engineering Journal* doi:10.1016/j.cej.2011.09.069, 2010.
37. F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier, *Journal of Catalysis.* 198 (2001) 309-318.
38. J. Sa, H. Vinek, *Applied Catalysis B-Environmental.* 57 (2005) 247-256.
39. F. Deganello, L. F. Liotta, A. Macaluso, A. M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 265-273.
40. O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereira, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 78–88.
41. T. Yoshinaga, I. Akita, T. Mikami, J. Okuhara, *Catal.* 207 (2002) 37–45.
42. J. Sa, S. Gross, H. Vinek, *Appl. Catal. A: Gen.* 294 (2005) 226–234.
43. U. Prusse, K.D. Vorlop, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 173 (2001) 313-328.
44. O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Catal. Lett.*, 139 (2010) 97–104.
45. Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309–326.
46. R.N Barrabés, Ph.D. Thesis. Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2009
47. T. Tacke, K.D. Vorlop, *Chemie Ingenieur Technik.* 65 (1993) 1500-1502.

48. P. Bera, S. Mitra, S. Sampath, M.S. Hegde, *Chemical Communications* 10 (2001) 927-928.
49. P. Bera, S.T. Aruna, K.C. Patil, M.S. Hegde, *Journal of Catalysis* 186 (1999) 36-44.
50. J. Sa, J. Anderson, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 409-417
51. A. Roveda, A. Benedetti, F. Pinna, G. Strukul, *Inorganica Chimica Acta* 349 (2003) 203-208.
52. A. Pintar, J. Batista, I. Arčon, A. Kodre, *Preparation of Catalysts VII*. 118 (1998) 127-136.
53. J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, V. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* 206 (2001) 113-124.
54. J. Batista, A. Pintar, M. Ceh, *Catalysis Letters* 43 (1997) 79-84.
55. H. Papp, D.P. Sabde, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 65-71.
56. P. Araya, F. Gracia, J. Cortés, E.E. Wolf, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 77-90.
57. A. Garron, K. Lazar, F. Epron, *Appl. Catal. B-Environ.* 59 (2005) 57-69.
58. W.L. Gao, J.X. Chen, X.X. Guan, R.C. Jin, F.X. Zhang, N.J. Guan, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 333-339.
59. L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 265-273.
60. E. Joubert, X. Courtois, P. Marecot, C. Canaff, D. Duprez, *J. Catal.* 243 (2006) 252-262.
61. K.-D. Vorlop, M. Prusse, *Catal. Sci. Ser. 1* (1999) 195-207.
62. F.X. Zhang, S. Miao, Y. L. Yang, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 7665-7671.
63. C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 950-956.
64. Y. Sakamoto, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 250 (2006) 80-86.
65. A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 62-66.
66. Y. Wang, J. Qu, H. Liu, *J. Mol. Catal. A* 272 (2007) 31-37
67. D. Gasparovicova, M. Kralik, M. Hronec, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 64 (1999) 502-514.
68. M.P. Maia, M.A. Rodrigues, F.B. Passos, *Catalysis Today* 123 (2007) 171-176.

69. I. Dodouche, P.D. Barbosa, G.M. Rangel, F. Epron, *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2009) 50–55.
70. I. Dodouche, F. Epron, *Appl. Catal.* 76 (2007) 291-299.
71. G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferi, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today* 55 (2000) 139-149.
72. K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Chemistry Letters* 34 (2005) 678-679.
73. R. Rodriguez, C. Pfaff, L. Melo, P. Betancourt, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 100-105.
74. K. Nakamura, Y. Yoshinaga, I. Mikami, T. Okuhara, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 31-36.
75. C. Pfaff, L. Melo, P. Betancourt, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 77 (2002) 263-266.
76. Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, L. Yuranov, M. Sheintuch, *Appl. Catal. B* 27 (2001) 127-135.
77. A. Pintar, J. Batista, J. Levec, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1551-1559.
78. D. Gasparovicova, M. Králik, M. Hronec, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 244 (2006) 258-266.
79. O.M. Ilinitch, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 158 (2000) 237–249.
80. A. Pintar, J. Batista, *Catal. Today* 53 (1999) 35–50.
81. J. Warna, I. Turenen, T. Salmi, T. Maunula, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 5763-5773.
82. K.D. Vorlop, U. Prüsse, *Catalytical Removing Nitrate from Water*, in: F.J.J.G. Janssen, R.A. van Santen (Eds.) *Environmental Catalysis*, Imperial College Press, London, 1999, pp. 195–218.
83. A. Obuchi, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Surf. Sci.* 122 (1982) 235–255.
84. I. Matsuo, J. Nakamura, H. Hirano, K. Yamada, K. Tamaru, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7747–7749.
85. T. Yamada, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6880–6881.
86. J.K. Chinthajjala, L. Lefferts, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 144–149.
87. Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch, *Applied Catalysis B-Environmental* 31 (2001) 233-240.
88. A. Kapoor, T. Viraraghavan, *J. Environ. Eng.* 123 (1997) 371-380.
89. Π.Γ. Σάββα, *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2006.
90. S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *Langmuir* 24 (2008) 869–879.
91. M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 161–168.

92. G. Fagherazzi, S. Polizzi, A. Di Mario, F. Pinna, M. Signoretto, N. Pernicone, *Catal. Lett.* 32 (1995) 293-303.
93. R.T.K. Baker, P.E.B., G.B. McVicker. *Journal of Catalysis* 89 (1984) 422-432.
94. Melendrez, R., et al., *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 157 (2000) 143-149.
95. A. Pintar, M. Setinc, J. Levec, *Journal of Catalysis* 174 (1998) 72-87.
96. A. Pintar, G. Bercic, J. Levec, T. Kajiwuchi, *AIChE J.* 44 (1998) 22-80.
97. Y-X. Chen, Y. Zhangb, G-H. Chenc, *Water Research* 37 (2003) 2489–2495.
98. T. Tacke, Ph.D. Thesis, TU Braunschweig, Germany, 1991.
99. S. Hörold, Ph.D. Thesis, TU Braunschweig, Germany, 1995.
100. A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiwuchi, *Appl. Catal. B:Environ.* 11 (1996) 81-98.
101. N. Barrabes, A. Dafinov, F. Medina, J.E. Sueiras, *Catal. Today* 149 (2010) 341–347.
102. A. Pintar, J. Batista, *J. of Hazardous Materials* 149 (2007) 387-398.
103. A. Pintar, J. Batista, *Appl. Catal. B* 63 (2006) 150-159.
104. E. Palomares, C.Franch, A. Corma. *Catal. Today* 149 (2010) 348-351.
105. A. Pintar, J. Batista, J. Levec, *Catal. Today* 66 (2001) 503-510.
106. A. Garron, F. Epron *Water Research* 39 (2005) 3073–3081.
107. D. Gasparovicova, M. Kralik, M. Hronec, Z. Vallusova, H. Vinek, B. Corain, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 264 (2007) 93–102.
108. J. Haber, (Eds. J.P. Bonnelle, B.Delmon, E. Derouane), Reidel, Dordrecht, 1983.
109. G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 15–29.
110. A. Koura, F. Fethi, A. Fahde, A. Lahlou, N. Ouazzani, *Urban Water* 4 (4) (2002) 373-378.
111. M. Hiihnlein, U. PriiBe, S. Harold, K-D Vorlop, *Chern.Ing.-Tech.* 69 (1997) 90-93.
112. A. Silletti, R.T. Adams, S.M. Sigmon, A. Nikolopoulos, J.J. Spivey, H.H. Lamb, *Catal. Today* 114 (1996) 64-71.
113. K.T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 81 (1994) 55–58.
114. W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, N. Guan, *Catal. Today* 90 (2004) 331–336.
115. S. Rengaraj, X.Z. Li, *Chemosphere* 66 (2007) 930–938.
116. L. Li, Z. Xu, F. Liu, Y. Shao, J. Wang, H. Wan, S. Zheng, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 212 (2010) 113–121.
117. F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan, *J. Catal.* 232 (2005) 424–431.

118. J. Sá, C.A. Agüera, S. Gross, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2009) 192–200.
119. S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.*, 256 (2008) 15-23.
120. A. Pintar, T. Kajiuchi, *Acta Chim. Slovenica* 42 (1995) 431-449.
121. J. Daum, Ph.D. Thesis, TU Braunschweig, Germany, 1991.
122. I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara. *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 79–86.
123. K. Tanaka, M. Ikai, *Catal.* 20 (2002) 25–33.
124. K. Rahkamaa, T. Salmi, R. Keiski, J. Wärnå, Y. Zhou, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 1395–1401.
125. S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2503–2511.
126. A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Catal.* 202 (2001) 387–394.
127. D.N. Belton, C.L. DiMaggio, S.J. Schmieg, K.Y.S. Ng, *J. Catal.*, 157 (1995) 559–568.
128. S.H. Oh, G.B. Fisher, J.E. Carpenter, D.W. Goodman, *J. Catal.*, 100 (1986) 360–376.
129. T.W. Root, L.D. Schmidt, G.B. Fisher, *Surf. Sci.*, 134 (1983) 30–45.
130. B. Hammer, *J. Catal.*, 199 (2001) 171–176.
131. Z.P. Liu, P.J. Hu, *Top. Catal.* 28 (2004) 71–78.
132. E.M. Stuve, S.W. Jorgensen, R.J. Madix, *Surf. Sci.*, 146 (1984) 179–198.
133. A. Edelman, W. Schiesser, H. Vinek, A. Jentys, *Catal. Lett.* 69 (2000) 11–16.
134. A. Rochefort, M. Abon, P. Delic`re, J.C. Bertolini, *Surf. Sci.* 294 (1993) 43-52.
135. C.A. Leon y Leon, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* 69 (1991) 291.
136. C.A. Leon y Leon, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* 69 (1991) 269-436.
137. I. Mönnich, Ph.D. Thesis, University Oldenburg, Germany, 2000.
138. H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 111-122.
139. W.C. Connor, J.L. Falconer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759-788.
140. A. Miyazaki, T. Asakawa, Y. Nakano, I. Balint, *Chemical Communications* 29 (2005) 3730-3732.
141. A. Pintar, J. Batista, J. Levec, *Water Science and Technology* 37 (1998) 177-185.
142. J. Sá, J. Bernardi, J. Anderson, *Catal. Lett.* 114 (2007) 91–95.
143. S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Phys. Chem. C* 115 (2010) 1186–1194.
144. Y. Wang, Y. Pei, Y. Li, J. Huo, *Catalysis Today* 126 (2007) 476-482.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

145. J.W. Niemantsverdriet, “Spectroscopy in Catalysis: An Introduction”, VCH Editions, New York, 1993.
146. M.R.A. Blomberg, P.E.M Siegbahn, J. Chem. Phys. 78 (1983) 786-800.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αντίδραση εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων με υδρογόνο παρουσία οξυγόνου σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε μικτά μεταλλοξειδία ($M_xO_y-Al_2O_3$). Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα υλικά, αντιδραστήρια και χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό και περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής των καταλυτών που εξετάστηκαν. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό των υποστρωμάτων και των στηριζόμενων καταλυτών, καθώς και οι πειραματικές διατάξεις και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων και πειραμάτων χαρακτηρισμού.

3.2. Σύνθεση Στηριζόμενων Μεταλλικών Καταλυτών

Ένας από τους στόχους της παρούσας Δ.Δ. ήταν η μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες (ενεργότητα, εκλεκτικότητα) του στερεού ως προς την αντίδραση $NO_3^-/H_2/O_2$. Όλες οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών Pd-Cu/ $M_xO_y-Al_2O_3$ προμηθεύτηκαν από το εμπόριο (Aldrich) και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (Πίνακας 3.1). Η χρησιμοποίηση των σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$ ($d=1.8$ mm, Sasol-604130) ως φορέα έγινε με σκοπό τη μείωση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας. Μετά από κατάλληλους υπολογισμούς διαπιστώθηκε ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφορά μάζας περιορίστηκαν κατά πολύ (παράγοντας αποτελεσματικότητας, $n=0.9-0.95$) [1]. Παράγοντας αποτελεσματικότητας ίσος με τη μονάδα υποδεικνύει την απουσία εξωτερικών φαινομένων μεταφορά μάζας.

Πίνακας 3.1: Πρόδρομες ενώσεις μεταλλοξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών.

| Πρόδρομες ενώσεις | Μεταλλοξείδιο (M_xO_y) |
|--------------------------|----------------------------|
| $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | Y_2O_3 |
| $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | Cr_2O_3 |
| $Mo(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | MoO_3 |
| $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | CeO_2 |
| $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ | Mn_2O_3 |
| $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | MgO |
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | Fe_2O_3 |
| $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ | TiO_2 |
| $Pd(NO_3)_2$ | PdO |
| $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | CuO |

Η διαδικασία σύνθεσης διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε μικτά μεταλλοξείδια ($M_xO_y-Al_2O_3$) περιλάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

(α) Επίστρωση (επικάλυψη) των σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$ με μεταλλοξείδια (5%κ.β M_xO_y) μέσω της τεχνικής της εμβάπτισης. Η παρασκευή των μικτών μεταλλοξειδίων πραγματοποιήθηκε με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας (4g) σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$ σε υδατικό διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης πρόδρομης ένωσης μεταλλοξειδίου προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση του μεταλλοξειδίου στο φορέα (5%κ.β M_xO_y), υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου για 24h (Σχήμα 3.1). Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε το νερό ως διαλυτικό μέσο, με εξαίρεση το $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ όπου για την αποφυγή φαινομένων πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε ισοπροπανόλη ως διαλύτης. Ακολούθησε ξήρανση στους $120^\circ C$ για 6 ώρες και πύρωση στους $600^\circ C$ για 4 ώρες. Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2 δείχνουν ξεκάθαρα την επικάλυψη σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$ από διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2).

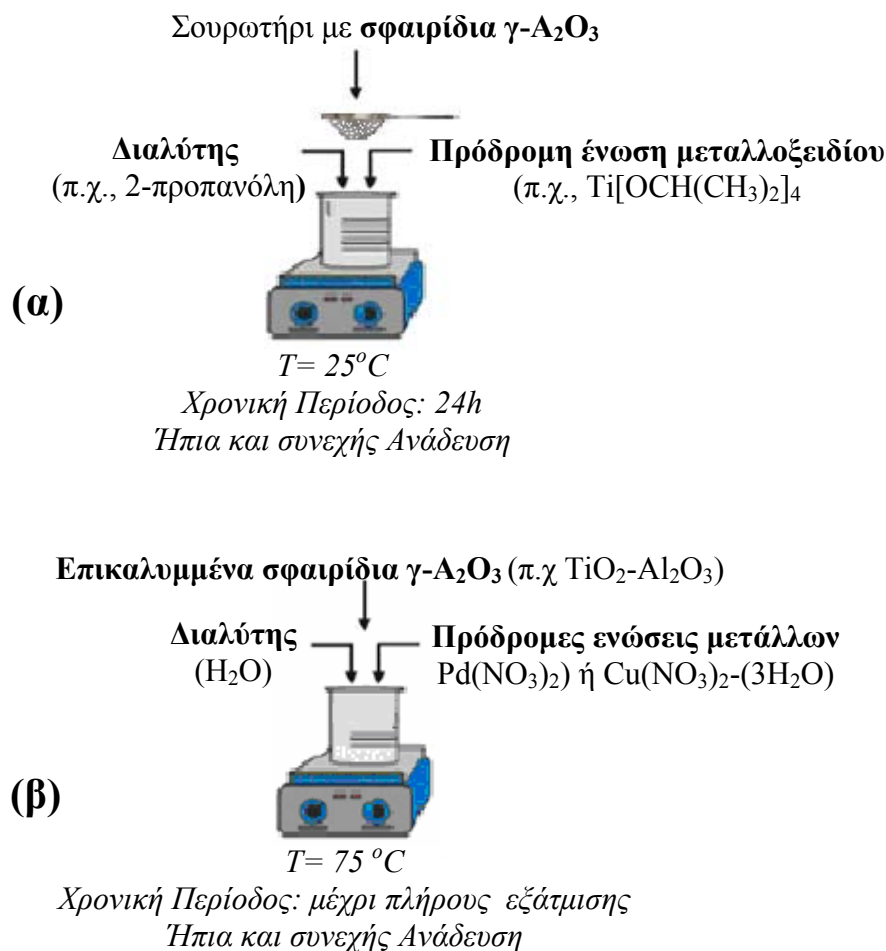
(β) Εναπόθεση της δραστικής φάσης (1% κ.β. Pd και 0.5% κ.β. Cu) στο υπόστρωμα με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.4). Αρχικά πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση του Pd και ακολούθως του Cu. Συνοπτικά, η διαδικασία του υγρού εμποτισμού περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αραιωμένου υδατικού διαλύματος μετάλλου (δραστική φάση) σε υδατικό διάλυμα του φορέα υπό συνεχή ανάδευση και σταθερή θερμοκρασία ($70^\circ C$) μέχρι πλήρους εξάτμισης του διαλύτη. Στη συνέχεια, το δείγμα αφέθηκε για ξήρανση στους $120^\circ C$ για 12 h και

ακολουθώς πυρώθηκε παρουσία αέρα στους 500°C για 4 h. Αναλυτικά, κατάλληλη ποσότητα (4g) μικτού υποστρώματος ($M_xO_y-Al_2O_3$) τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού, εις το οποίο προστέθηκε σε συγκεκριμένες αναλογίες υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου $Pd(NO_3)_2$ (ή $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) υπό συνεχή ανάδευση προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση του μετάλλου στο τελικό προϊόν δηλαδή 1%κ.β. Pd (ή 0.5%κ.β. Cu). Ακολούθησε εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 70°C υπό συνεχή ανάδευση. Η σταδιακή εξάτμιση (4-6h) του διαλύματος αποσκοπεί στη μείωση του όγκου του διαλύματος στους πόρους του υποστρώματος και κατά συνέπεια στην αύξηση της συγκέντρωσης της μεταλλικής φάσης Pd (ή Cu) στα εσωτερικά τοιχώματα του υποστρώματος ενεργοποιώντας την έναρξη της κρυστάλλωσης των μετάλλων στην εσωτερική επιφάνεια του υποστρώματος. Το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της εξάτμισης διατηρήθηκε πάνω από 7 ($pH \approx 8$), ούτως ώστε τα άτομα του οξυγόνου της Al_2O_3 να μείνουν ελεύθερα (όχι πρωτονιομένα) και να μπορούν να δεσμεύσουν τα ιόντα Pd^+ (ή Cu^+) των νιτρικών πρόδρομων αλάτων $Pd(NO_3)_3$ (ή $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$). Ακολούθησε ήπια ξήρανση του καταλύτη στους 120°C για 12h (overnight) προκειμένου να σχηματιστούν κρυσταλλίτες της πρόδρομης ένωσης $Pd(NO_3)_2$ στην επιφάνεια του υποστρώματος. Κατά τη διάρκεια του υγρού εμποτισμού, ο κυρίαρχος μηχανισμός εναπόθεσης του δραστικού στοιχείου είναι η μη ελεγχόμενη καθίζηση στο εσωτερικό των πόρων του υποστρώματος. Η σύνθεση ολοκληρώνεται με πύρωση του καταλύτη στους 500°C για 4 h. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο της πύρωσης (οξειδωση του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες) είναι [2]:

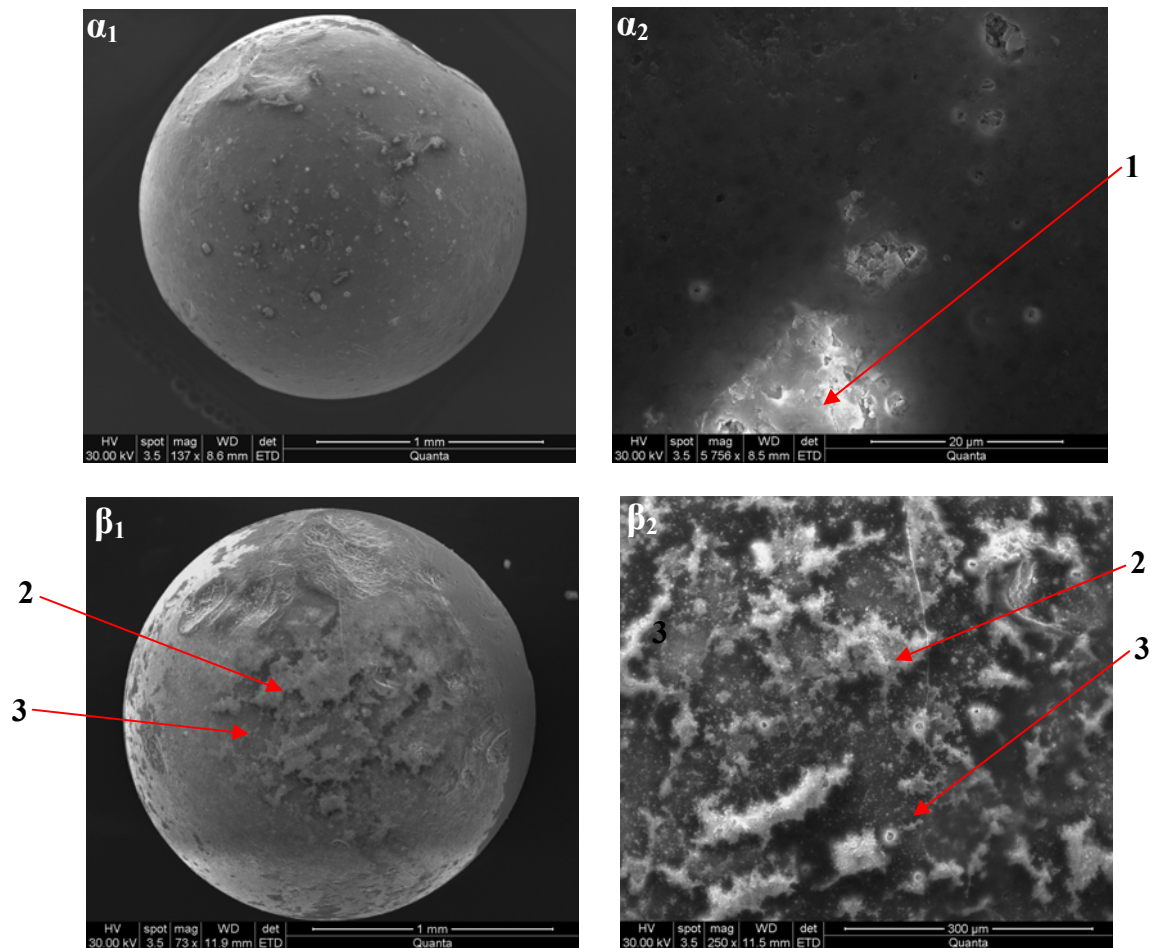
- Αποσύνθεση του ιοντικού συμπλόκου της πρόδρομης ένωσης. Απομάκρυνση του αζώτου και σύνδεση του σχηματιζόμενου οξειδίου του μετάλλου (κρυσταλλίτων PdO ή CuO) με τον φορέα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της δομής των κρυσταλλιτών και την αποφυγή συσσωμάτωσης (ανεπιθύμητη διεργασία).
- Απομάκρυνση ορισμένων στοιχείων που εισάγονται κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του καταλύτη με το σχηματισμό πτητικών ενώσεων (όπως π.χ., NO_2 , CO_2 , NH_3 , κ.α.).
- Απομάκρυνση ανθρακούχων ακαθαρσιών που πιθανόν να εισήχθησαν στον καταλύτη κατά την παρασκευή του.
- Περαιτέρω αντιδράσεις εναλλαγής υποκαταστατών ανάμεσα στις επιφανειακές ομάδες (OH , O_2^-) και ένωση των υποκαταστατών με τα ιόντα του μετάλλου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ πρόδρομης ένωσης και φορέα.

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για την εναπόθεση του Cu στο μονομεταλλικό καταλύτη Pd/M_xO_y-Al₂O₃, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση νιτρικού άλατος τη χημική ένωση Cu(NO₃)₂·3H₂O.

Πριν από κάθε μελέτη χαρακτηρισμού και καταλυτικής συμπεριφοράς των προαναφερθέντων στερεών ακολουθείται in-situ προκατεργασία του στερεού μέσα στον αντιδραστήρα σε 20% O₂/H₂/He (500 °C, 2h) ακολουθημένη από αναγωγή σε 100% H₂ (300°C, 2h). Τα οξειδία των μετάλλων είναι ανενεργά στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Επομένως, όταν το μέταλλο βρίσκεται σε οξειδωμένη κατάσταση, καθίσταται απαραίτητη η αναγωγή των ιόντων του για το σχηματισμό κρυσταλλιτών μετάλλων Pd⁰ και Cu⁰. Η όλη διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃. Επικάλυψη σφαιριδίων γ-Al₂O₃ με την τεχνική της Εμβάπτισης (α) και εναπόθεση μετάλλων Pd ή Cu σε μικτά μεταλλοξειδία με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού (β).



Σχήμα 3.2: Επίστρωση στερεού Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ (α_1 , α_2) με διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) (β_1 , β_2) με την τεχνική της Εμβάπτισης. Κρυσταλλίτες Pd-Cu (1), TiO₂ (2) και γ -Al₂O₃ (3).

3.3. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές της ατομικής απορρόφησης και της φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία υγρού N₂ με σκοπό να προσδιοριστεί η συνολική φόρτιση των μετάλλων και μεταλλοξειδίων και η ειδική επιφάνεια των καταλυτών, αντίστοιχα. Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ πραγματοποιήθηκαν για το προσδιορισμό της διασποράς των μετάλλων, ενώ μηχανιστικές μελέτες για το προσδιορισμό των ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την αντίδραση.

Γνωρίζοντας όμως τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν στα διάφορα καταλυτικά συστήματα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, καθίσταται απαραίτητη και η απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τις παραμέτρους που έχουν να κάνουν με την κυρίως μάζα του καταλύτη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Μικροανάλυση Ακτίνων-X .

3.3.1. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της συνολικής φόρτισης (%) των μετάλλων και μεταλλοξειδίων στην επιφάνεια των σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Για τις αναλύσεις με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη (GF-990) χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο PG-990 της PG Instruments Ltd με διορθωτή υποβάθρου σήματος Zeeman και εγκάρσια θερμαινόμενη κυψελίδα ατομοποίησης (Transversely Heated Graphite Tube Atomizer, THGA). Το φασματφωτόμετρο ήταν εξοπλισμένο με αυτόματο δειγματολήπτη (graphite furnace auto sampler, ASC-990) και μονάδα ψύξης, η οποία λειτουργούσε κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλάμβανε κονιορτοποίηση των σφαιριδίων ($W_{\text{cat}}=50\text{mg}$) και διάλυση του στερεού με θέρμανση (55°C) σε αποστακτήρα που περιείχε διάλυμα οξέων 0.301mole HNO_3 (Riedel-deHaen): $0.042\text{mole H}_2\text{SO}_4$ (Aldrich): 0.028mole HF (Scharlau). Το υπερκείμενο υγρό λαμβάνεται με ιδιαίτερη προσοχή με πιπέτα και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται οι απαιτούμενες αραιώσεις ανάλογα με το ανώτατο όριο προσδιορισμού της συγκέντρωσης του υπό μελέτη μέταλλου από τη συγκεκριμένη τεχνική.

3.3.2. Μελέτη Υφής Καταλυτικών Συστημάτων

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g), του ειδικού όγκου των πόρων (cm^3/g), και της μέσης διαμέτρου των πόρων (nm) των υπό μελέτη μεταλλοξειδίων πραγματοποιήθηκε μετά από φυσική προσρόφηση-εκρόφιση αερίου N_2 σε θερμοκρασία υγρού N_2 (77 K) με τη χρήση της μεθόδου B.E.T. Η μέθοδος B.E.T. αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller [5] και βασίζεται στην ανάπτυξη ενός μοντέλου που περιγράφει τη φυσική πολυστρωματική προσρόφηση αδρανούς αερίου στη θερμοκρασία υγροποίησης του σε επιφάνειες στερεών. Για τη μέτρηση της υφής των στερεών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Micromeritics Gemini III Surface Area and Pore Size Analyzer [6]. Πριν από κάθε μέτρηση τα μεταλλοξείδια πυρώθηκαν *ex-situ* στους 600°C για 2h και ακολούθως *in situ* στους 200°C υπό ροή N_2 για 2h. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας B.E.T. πραγματοποιήθηκε σε 7 σχετικές πιέσεις (P/P_0) αζώτου στην περιοχή 0.05-0.35, περιοχή πιέσεων P/P_0 όπου ισχύει η γραμμικότητα της εξίσωσης B.E.T. Το μέγεθος του όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων των στερεών προέκυψε από τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφισης (40 σημεία στην περιοχή P/P_0 από 0.0-1.0) με βάση τη μέθοδο BJH [7].

3.3.3. Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)

Η φασματοσκοπία μάζας χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. για τις μηχανιστικές μελέτες των στερεών καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη συνεχή παρακολούθηση και καταγραφή (on-line) των αποκρίσεων των προϊόντων (ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός) [8] των υπό μελέτη αντιδράσεων. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, τα ιόντα που παράγονται στο θάλαμο ιονισμού σε υπερυψηλό κενό ($<10^{-6}$ mbar) από τα μόρια του αερίου τροφοδοσίας που εισέρχονται στο θάλαμο ιονισμού μέσω τριχοειδούς σωλήνα (capillary tube) και διαφράγματος (leak diaphragms) διαχωρίζονται και ανιχνεύονται με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) [8]. Για τη διεξαγωγή των καταλυτικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος εφοδιασμένος με τετραπολικό φίλτρο μάζας (quadrupole mass filter). Ο συγκεκριμένος φασματογράφος δίνει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης και καταγραφής μέχρι και 16 μαζικών αριθμών ανά δευτερόλεπτο. Τα δεδομένα που λαμβάνονται καταγράφονται και επεξεργάζονται με τη βοήθεια του προγράμματος HIDEN analytical ltd MAS soft version 6.1 με στόχο την ποσοτικοποίηση των σημάτων. Η τελευταία επιτυγχάνεται με τη χρήση προτύπων αερίων μιγμάτων (gas calibration mixtures). Η ακρίβεια της ανάλυσης της σύστασης του αερίου μίγματος ήταν μεγαλύτερη από 95%.

3.3.4. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασηματισμό Fourier (DRIFTS).

Η in situ φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας (DRIFTS) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της χημικής δομής και θερμικής σταθερότητας προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η δομή των προσροφημένων ειδών αζώτου, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO_3^-/H_2 ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ [9-11]. Για το χαρακτηρισμό των ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται στις στερεές καταλυτικές επιφάνειες κατά τη διάρκεια των υπόψιν αντιδράσεων, καθώς και τη μελέτη της εξάρτησης από τη θερμοκρασία και το χρόνο, σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης IR (DRIFTS) ως εξής:

- **Πειραματική διαδικασία**

Ταυτοποιήθηκαν επίσης τα ενεργά (active species) και μη ενεργά (spectator species) είδη αζώτου για τις εν λόγω αντιδράσεις με τη χρήση ισοτόπου $^{15}\text{NO}_3$. Λήφθηκαν φάσματα κατά την εκρόφηση/επιφανειακή αντίδραση ειδών αζώτου, τα οποία σχηματίστηκαν κατά το στάδιο της εν λόγω αντίδρασης στις καταλυτικές επιφάνειες σε σχέση με τον χρόνο και τη θερμοκρασία εκρόφησης αντλώντας πληροφορίες για την εξάρτηση της δομής των

προσροφημένων ειδών αζώτου από τις πειραματικές αυτές παραμέτρους. Συγκεκριμένα, μετά από 2.5h συνεχούς αντίδρασης NO_3^-/H_2 ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής CSTR και παραμονή του στερεού καταλύτη για περίπου 26h σε ξηραντήρα (desiccator) για την απομάκρυνση της υγρασίας, οι καταλύτες τοποθετήθηκαν στο κελί DRIFTS όπου σε ροή καθαρού H_2 ή He λαμβάνονταν φάσματα DRIFTS στους 25, 150, 300 και 500°C για χρόνο προσρόφησης/αντίδρασης 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 min. Για τις φασματοσκοπικές μελέτες χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο FTIR (Perkin Elmer-Spectrum 100) με διακριτική ικανότητα 1 cm^{-1} , εφοδιασμένο με κελί/αντιδραστήρα (Praying Mantis™ Diffuse Reflectance Attachment, Harrick Scientific). Το κελί/αντιδραστήρας DRIFTS διέθετε παράθυρα ZnSe. Το καταλυτικό δείγμα σε μορφή σκόνης αραιωνόταν με KBr (1:1, $W \approx 40\text{ mg}$) και η ροή του αερίου (He ή H_2) που διερχόταν του κελιού ήταν 50 cc/min . Τα φάσματα καταγράφηκαν με ρυθμό 1 scan/sec στην περιοχή $800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, όπου το τελικό φάσμα που προκύπτει αποτελεί το μέσο όρο λήψης 40 φασμάτων. Με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού της Perkin-Elmer έγινε δυνατή η επεξεργασία των φασμάτων αφού πρώτα αφαιρέθηκε το φάσμα υποβάθρου για το κάθε υπό εξέταση στερεό το οποίο λαμβανόταν υπό ροή He σε θερμοκρασία $>500^\circ\text{C}$ για κάθε χρόνο αντίδρασης. Έτσι, τα φάσματα που παρουσιάζονται αντανακλούν μόνο την προσροφημένη φάση στο στερεό.

Τα πειραματικά στάδια της ανάλυσης DRIFTS που ακολουθήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. περιγράφονται ως εξής:

(i) Ως προς το χρόνο αντίδρασης

He (25°C , 50 cc/min) → καταγραφή φασμάτων DRIFTS (5, 10, 15, 30, 45, 60 min) → *He* (500°C , 15min, 50 cc/min) → ψύξη υπό ροή *He* στους 25°C (50 cc/min) → καταγραφή φάσματος υποβάθρου.

(ii) Ως προς τη θερμοκρασία

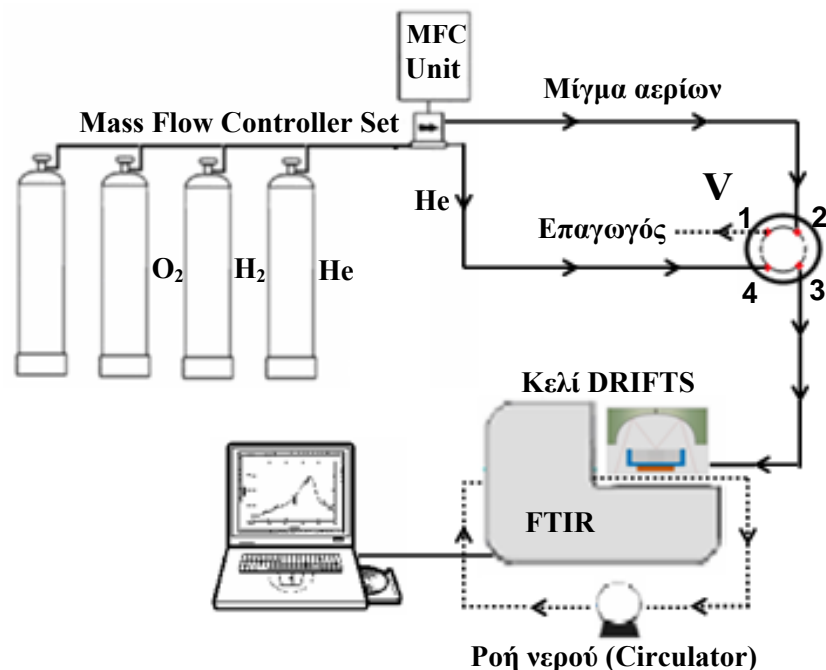
He (25°C , 50 cc/min) → καταγραφή φασμάτων DRIFTS (25 , 150 , 300 , 500°C) → *He* (500°C , 15min, 50 cc/min) → ψύξη υπό ροή *He* στους 25°C (50 cc/min) → καταγραφή φάσματος υποβάθρου στους 25°C και ακολούθως για όλες τις υπό μελέτη θερμοκρασίες.

Το ίδιο πρωτόκολλο ακολουθήθηκε και στην περίπτωση που το H_2 χρησιμοποιήθηκε ως αέριο προσρόφησης.

• **Πειραματική Συσκευή**

Η πειραματική διάταξη της συσκευής ροής αερίων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων DRIFTS περιγράφεται στο Σχήμα 3.3. Η πειραματική συσκευή

αποτελείται από ένα σύστημα ελέγχου και μέτρησης της ροής των αερίων το οποίο περιλαμβάνει βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (MFC) για την *in situ* παρασκευή αέριου μίγματος συγκεκριμένης σύστασης, συσκευή FTIR με κελί DRIFTS, σύστημα συνεχούς ροής νερού για η ψύξη του κελιού και τον υπολογιστή για τη λήψη δεδομένων. Τα αέρια παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και η ροή τους ρυθμίζεται από ρυθμιστές ροής μάζας που προσφέρουν ακριβή και σταθερή ροή. Στην έξοδο των ρυθμιστών και πριν τη μίξη των αερίων υπάρχουν βαλβίδες ελέγχου οι οποίες εμποδίζουν την αναστροφή της ροής. Το αδρανές αέριο (He) και το αέριο μίγμα που παρασκευάζεται από τις βαλβίδες MFC κατευθύνεται σε μια εξάπορτη χρωματογραφική βαλβίδα. Όταν η χρωματογραφική βαλβίδα V_1 περιστραφεί, τότε ενώνονται οι δίοδοι 1→2 και 3→4. Το αέριο μίγμα εξερχόμενο από τη συσκευή ελέγχου του αέριου μίγματος κατευθύνεται στο κελί διάχυτης ανάκλασης (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.5), ενώ το αδρανές αέριο περνά στον επαγωγό. Η επιλογή ενός άλλου αέριου μίγματος επιτυγχάνεται με μια δεύτερη περιστροφή της βαλβίδας, οπότε ενώνονται οι δίοδοι 1→4 και 2→3. Στην περίπτωση αυτή το μίγμα του αερίου προσρόφησης θα πηγαίνει στον απαγωγό ενώ το αδρανές αέριο θα καταλήγει στο κελί DRIFTS διατηρώντας τον καταλύτη σε καλή κατάσταση (αποφυγή οξειδωσης). Για αποφυγή υπερθέρμανσης και καταστροφής των παραθύρων του κελιού DRIFTS υπάρχει συνεχής ροή νερού με την βοήθεια συστήματος ψύξης και κυκλοφορίας νερού (water circulator) περισταλτικής αντλίας. Μετά από σάρωση του δείγματος τα φάσματα αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου με τη βοήθεια εξειδικευμένου προγράμματος μπορεί να γίνει περαιτέρω ανάλυση του ληφθέντος φάσματος.



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή μηχανιστικών πειραμάτων DRIFTS.

3.3.5. Δυναμικές Μέθοδοι Μελέτης Δραστικότητας Στερεής Καταλυτικής Επιφάνειας (H₂-TPD και TPSR)

- **Πειραματική διαδικασία**

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.5), η τεχνική της εκρόφησης ενός αερίου από μια στερεή επιφάνεια με προγραμματισμό της θερμοκρασίας του στερεού (*Temperature Programmed Desorption, TPD*) χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό καταλυτικών επιφανειών [12]. Στην περίπτωση των μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών είναι πολύ χρήσιμη η μέτρηση της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας του καταλύτη, η οποία είναι συνήθως πιο μικρή από τη συνολική επιφάνεια που προκύπτει από τη φόρτιση του (AAS). Στην παρούσα Δ.Δ. έγινε χρήση της τεχνικής θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ μετά από εκλεκτική χημική προσρόφηση H₂ (H₂-TPD) σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu για τη μέτρηση της διασποράς του μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη και τον υπολογισμό από αυτό το αποτέλεσμα του μέσου μεγέθους (nm) των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Η τεχνική TPD επιτρέπει επίσης την λήψη σημαντικών πληροφοριών για την ετερογένεια της μεταλλικής επιφάνειας (στην περίπτωση μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών), δηλαδή για την ύπαρξη διαφορετικών ειδών επιφανειακών συμπλεγμάτων μετάλλου στους κρυσταλλίτες, την ισχύ του χημικού δεσμού (kcal/mol) μεταξύ του προσροφημένου είδους και της στερεής επιφάνειας, μέσω της ενέργειας ενεργοποίησης της εκρόφησης, και την ύπαρξη χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος [13]. Παρόλα αυτά, η χρήση της τεχνικής αυτής απαιτεί μεγάλη προσοχή λόγω των διαφόρων φαινομένων αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος τα οποία πιθανόν να λαμβάνουν χώρα και που μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένες μετρήσεις [14]. Τέτοια φαινόμενα είναι τα φαινόμενα ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος (SMSI) [15] καθώς και το φαινόμενο spill over υδρογόνου [16]. Για την αποφυγή των προαναφερθέντων φαινομένων είναι απαραίτητη η τήρηση ενός συγκεκριμένου πρωτοκόλλου για όλα τα πειράματα. Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων TPD-H₂ στην παρούσα Δ.Δ είναι το ακόλουθο:

Μη ενεργοποιημένη προσρόφηση (25°C):

20% O₂/He (500°C, 2h, 50 cc/min) (1) → 100% He (500°C, 15min, 50 cc/min) (2) → ψύξη υπό ροή He στους 300°C (3) → 10% H₂ (300°C, 2h, 50 cc/min) (4) → 100% He (350°C, 15min) (5₁) → γρήγορη ψύξη υπό ροή He στη θερμοκρασία προσρόφησης (25°C) (6₁) → 100% H₂ (1atm, θερμοκρασία προσρόφησης, 30min) (7₁) → ροή He (25°C, 10min) (8) → TPD με He (rp: 40°C/min σε 25-600°C, 50 cc/min) (9).

Ενεργοποιημένη προσρόφηση (200°C):

20% O₂/He (500°C, 2h, 50 cc/min) (1) → He (500°C, 15min, 50 cc/min) (2) → ψύξη υπό ροή He στους 300°C (3) → 10% H₂ (300°C, 2h, 50 cc/min) (4) → ψύξη υπό ροή He στην θερμοκρασία προσρόφησης (200°C) (5₂) → 2% H₂/He (1atm, θερμοκρασία προσρόφησης, 30min) (6₂) → ψύξη υπό ροή H₂ στους 25°C (7₂) → ροή He (25°C, 10min) (8) → **TPD** με He (rp: 40°C/min σε 25-600°C, 50 cc/min) (9).

Τα πειραματικά στάδια της μεθόδου TPD-H₂ για ένα στηριζόμενο μεταλλικό καταλύτη περιγράφονται ως ακολούθως:

- Ενεργοποίηση του καταλύτη (pretreatment). Στο στάδιο αυτό απομακρύνονται όλες οι τυχόν προσροφημένες ουσίες από την επιφάνεια του καταλύτη. Κατά το στάδιο της ενεργοποίησης του καταλύτη γίνεται αρχικά οξείδωση (1) και ακολούθως αναγωγή (4) του. Η οξείδωση γίνεται με τη χρήση μίγματος οξυγόνου σε He στους 500°C για 2 ώρες. Η αναγωγή γίνεται στους 300°C με υδρογόνο για 2 ώρες και έχει στόχο την επαναφορά του μετάλλου του καταλύτη από την οξειδωμένη του μορφή στην ανηγμένη ενεργή μορφή (π.χ., Pd⁰, Cu⁰). Η αναγωγή γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (300°C) από την οξείδωση ώστε να αποφευχθεί πιθανή αναγωγή του υποστρώματος και συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Τόσο η θερμοκρασία της οξείδωσης όσο και η θερμοκρασία αναγωγής του καταλύτη επιλέγηκαν για την αποφυγή ή την εξάλειψη των φαινομένων SMSI που μπορούν να υφίστανται με βάση τη βιβλιογραφία [15].
- Μη ενεργοποιημένη (25°C) (6₁) ή ενεργοποιημένη προσρόφηση H₂ (200°C) (7₁) στην επιφάνεια του καταλύτη. Διαβίβαση καθαρού H₂ πάνω από το στερεό καταλύτη στη θερμοκρασία προσρόφησης (T=25 ή 200°C, 30min). Τα άτομα του υδρογόνου μπορούν να σχηματίσουν χημικό δεσμό με τα άτομα της μεταλλικής επιφάνειας όχι όμως στο υπόστρωμα (διεργασία χημικής προσρόφησης).
- Διαβίβαση αδρανούς αερίου (He) (T=25°C, 10min) (5₁ και 8) για καθαρισμό του συστήματος ροής και εκρόφηση πιθανώς ασθενώς προσροφημένου H₂ πάνω στο υπόστρωμα (λόγω spillover).
- Γραμμική αύξηση (40°C/min) της θερμοκρασίας μέχρι 600°C με ταυτόχρονη καταγραφή των συγκεντρώσεων του αναγωγικού αερίου (H₂). Σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία ο χημικός δεσμός μεταξύ του προσροφημένου υδρογόνου και του μετάλλου εξασθενεί με αποτέλεσμα τα άτομα του υδρογόνου να ανασυνδυάζονται και να εκροφούνται (ενώνονται ξανά σε H₂) από την επιφάνεια και μεταφέρονται από το αδρανές αέριο (He) στον φασματογράφο μάζας για μέτρηση. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ή περισσότερων κορυφών εκρόφησης (peaks), των οποίων ο αριθμός και

η μορφή εξαρτώνται από το είδος και την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και της στερεής επιφάνειας (διάφορα μέταλλα), όπως επίσης και την ετερογένεια της επιφάνειας. Όπως έχει προαναφερθεί (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.2), η στοιχειομετρία της προσρόφησης στις περισσότερες περιπτώσεις είναι 1:1 (H/M), αφού το μόριο του υδρογόνου προσροφάται συνήθως διασπαστικά και κάθε άτομο H προσροφάται σε ένα άτομο μετάλλου. Το εμβαδόν μιας συγκεκριμένης κορυφής (ταυτοποίηση με βάση τη βιβλιογραφία) αναλογεί στην εκτεθειμένη επιφάνεια ενός κρυσταλλίτη μετάλλου δηλαδή στον αριθμό των ατόμων ενός συγκεκριμένου μετάλλου που απαντούν στην επιφάνεια του καταλύτη και μπορούν να συμμετέχουν στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Σε όλα τα πειράματα H₂-TPD η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1g (υπό μορφή σφαιριδίων).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.5), η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) μπορεί να δώσει σημαντικές κινητικές πληροφορίες όσον αφορά συγκεκριμένα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης. Κατά την τεχνική TPSR σε ένα στερεό που διαθέτει προσροφημένα είδη στην επιφάνειά του, εφαρμόζεται προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού κάτω από συνθήκες ροής ενός αερίου το οποίο μπορεί να αντιδρά ή όχι με τα προσροφημένα είδη με συνέπεια, να πραγματοποιείται *επιφανειακή αντίδραση*. Στην παρούσα Δ.Δ. έγινε χρήση της τεχνικής TPSR υπό αέρια τροφοδοσία αδρανές αερίου (He) σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/Al₂O₃ και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂ σε αντιδραστήρα τριών φάσεων με σκοπό την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση αέριων προϊόντων (NO_x) που έχουν παραχθεί από ενδιάμεσα είδη αζώτου που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του στερεού κατά την αντίδραση αναγωγής. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Μετά από ξήρανση του καταλύτη σε ξηραντήρα (25°C) για την απομάκρυνση της υγρασίας (24-48h), κατάλληλη μάζα καταλύτη (1g) υπό τη μορφή σφαιριδίων τοποθετήθηκε σε μικρο-αντιδραστήρα τύπου PFR όπου και πραγματοποιήθηκε επιφανειακή αντίδραση TPSR σε ροή He με γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας του καταλύτη με ρυθμό θέρμανσης 40°C/min. Η μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί την αντίδραση ή/και εκρόφιση προσροφημένων ειδών αζώτου που έχουν σχηματιστεί κατά την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια των στερεών. Κατά την διάρκεια του τελευταίου βήματος γινόταν συνεχής καταγραφή και ανάλυση της σύστασης του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με on line φασματογράφο μάζας με σκοπό το προσδιορισμό της ποσότητας των αέριων προϊόντων. Συγκεκριμένα, καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 2, 15, 28, 30, 44, και 46 που αντιστοιχούν στα αέρια H₂, NH₃, N₂,

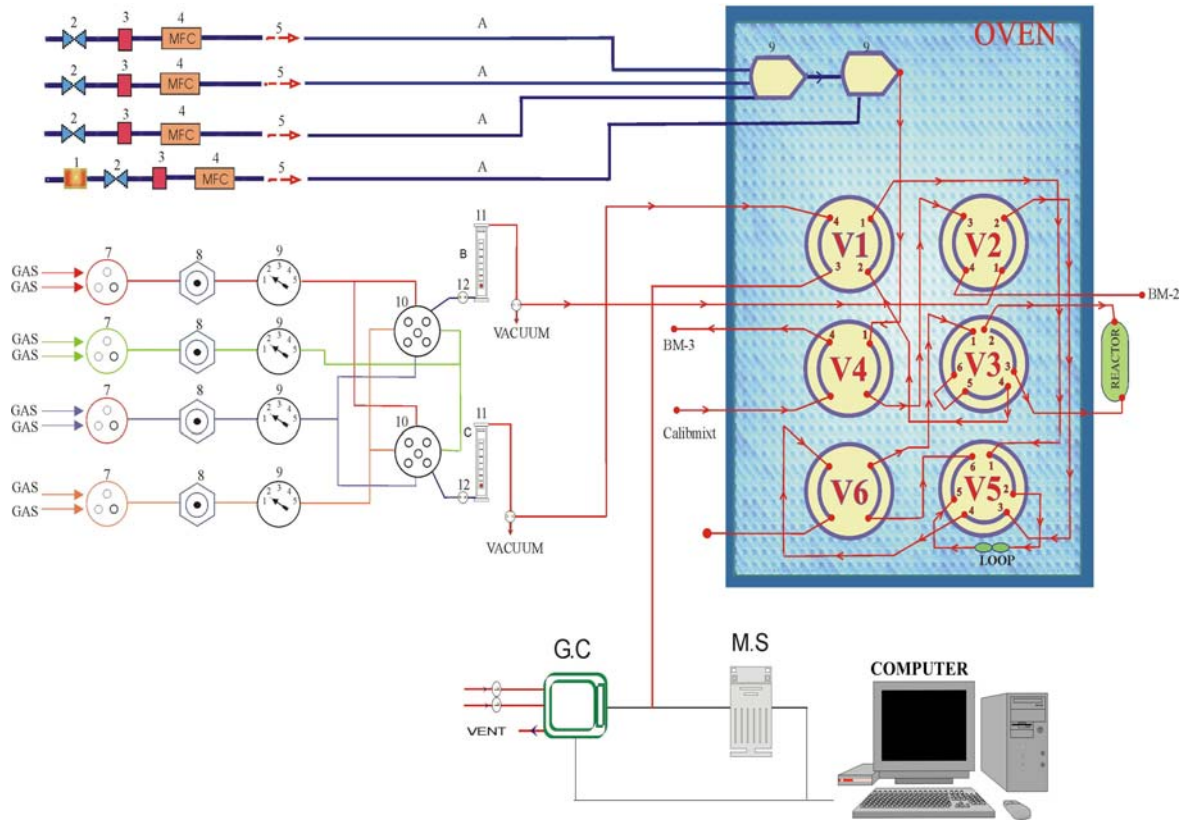
NO, CO₂, και NO₂. Η βαθμονόμηση των σημάτων του ανιχνευτή πραγματοποιήθηκε με χρήση αέριων μιγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη ενώσεων.

- **Διάταξη Εκτέλεσης Δυναμικών Πειραμάτων**

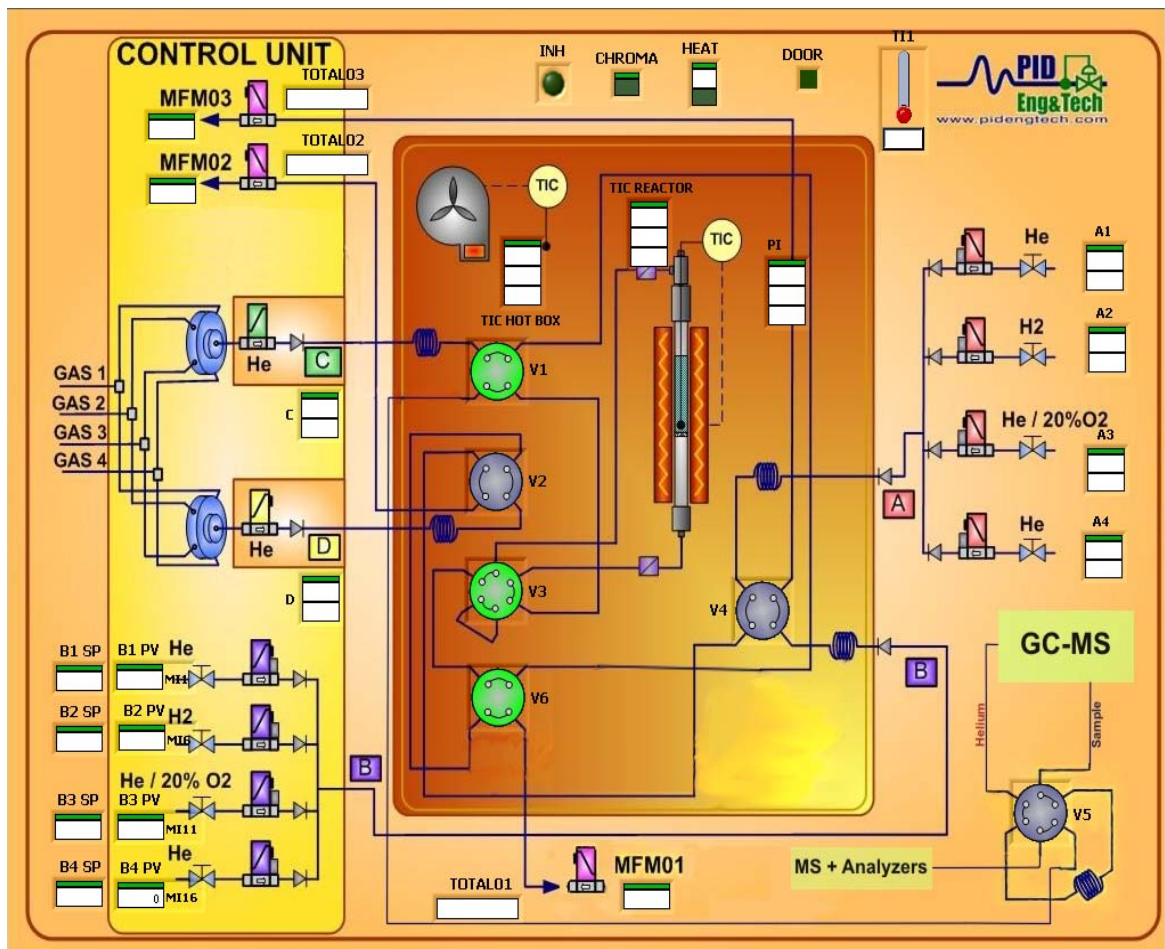
Η πειραματική συσκευής ροής αερίων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των δυναμικών πειραμάτων που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4. Η πειραματική συσκευή αποτελείται από ένα σύστημα ελέγχου και μέτρησης της ροής των αερίων, το οποίο περιλαμβάνει βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (MFS - MKS Instruments model 247C) για την *in situ* παρασκευή αέριου μίγματος συγκεκριμένης σύστασης. Η χρήση μικρών θαλάμων ανάμειξης (3ml) και ο κατάλληλος σχεδιασμός εισαγωγής των αέριων ρευμάτων στους θαλάμους επιτρέπει την καλή ανάμιξη των αέριων ρευμάτων και το σχηματισμό ομοιογενούς αέριου μίγματος.

Το αέριο μίγμα που παρασκευάζεται από τις βαλβίδες MFC (γραμμή A, Σχήμα 3.4α) κατευθύνεται σε μια τετράπορτη χρωματογραφική βαλβίδα. Η βαλβίδα αυτή αποτελεί μέρος ενός συμπλέγματος από βαλβίδες (4-πορτες, 6-πορτες) μέσω των οποίων επιτρέπεται ο χειρισμός της ροής του αέριου μίγματος για τη διεξαγωγή ποικίλων δυναμικών και καταλυτικών πειραμάτων. Χαρακτηριστικά, η V3 βαλβίδα ελέγχει τον αντιδραστήρα - στη μια θέση διοχετεύει το μίγμα μέσω του αντιδραστήρα ενώ στην άλλη θέση παρακάμπτεται ο αντιδραστήρας. Όλες οι χρωματογραφικές βαλβίδες καθώς και οι θάλαμοι ανάμειξης των αέριων μιγμάτων βρίσκονται τοποθετημένοι μέσα σε ένα κλίβανο, όπου διατηρούνται σε θερμοκρασία 100-120°C. Σημειώνεται ότι οι βαλβίδες V5 (6-πορτη) και V6 (4-πορτη) ενεργοποιούνται αυτόματα με ηλεκτρικούς διακόπτες για περισσότερη ακρίβεια. Εκτός από τη γραμμή A υπάρχουν ακόμη τρεις γραμμές παροχής αερίων (B, C, D) (Σχήμα 3.4β) οι οποίες είναι συνδεδεμένες με οκτώ διαφορετικά αέρια μίγματα. Τα οκτώ αέρια μίγματα ελέγχονται αρχικά από τέσσερις 3-πορτες βαλβίδες (7) και στη συνέχεια από δύο 5-πορτες βαλβίδες (10), η έξοδος των οποίων οδηγείται σε ρυθμιστικές βαλβίδες ροής (12). Στη συνέχεια, το αέριο μίγμα περνά μέσα από ροόμετρα (11) και καταλήγει στις 2-πορτες βαλβίδες B και C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή πειραμάτων TPD και TPSR. Οι αριθμοί στο σχήμα αντιστοιχούν σε: (1) παγίδες νερού και οξυγόνου, (2) ON/OFF βαλβίδα, (3) φίλτρο [1 μ m], (4) βαλβίδα ελέγχου μαζικής ροής, (5) βαλβίδα ελέγχου αντισροής, (6) θάλαμος ανάμιξης [3ml], (7) τρίπορτη βαλβίδα, (8) ρυθμιστής πίεσης, (9) μετρητής πίεσης, (10) πεντάπορτη βαλβίδα, (11) ροόμετρο, (12) βαλβίδα ελέγχου ροής [BM, Bubble Meter], V1, V2, V4, V6 τετράπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες, V3 και V5 εξάπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες, M.S: Φασματογράφος Μάζας.



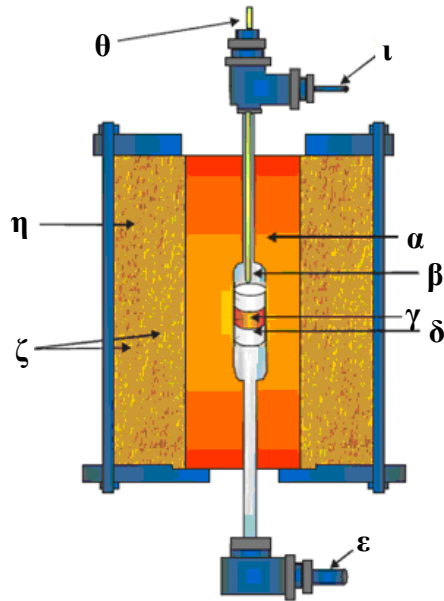
Σχήμα 3.5: Πίνακας ελέγχου και ρύθμισης διαφόρων παραμέτρων (π.χ πίεσης, θερμοκρασίας, ροής και μίγματος αερίων) της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Με την όλη προηγούμενη συνδεσμολογία επιτυγχάνεται η *in situ* παρασκευή και χειρισμός αερίου μίγματος επιθυμητής σύστασης και ογκομετρικής ροής που οδηγείται στον μικροαντιδραστήρα μέσω βηματικών αλλαγών της ροής. Η ρύθμιση και ο έλεγχος των διαφόρων παραμέτρων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω ενός ειδικά σχεδιασμένου λογισμικού όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5.

Ο μικρο-αντιδραστήρας στερεής κλίνης (*fixed bed reactor*) που χρησιμοποιείται είναι τύπου PFR (εμβολικής ροής αερίου), κατασκευασμένος από χαλαζία (Σχήμα 3.6). Ο αντιδραστήρας συνίσταται από ένα κελί, και από δύο κυλινδρικούς σωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 8.0mm και συνολικού μήκους 230mm (είσοδος και έξοδος αερίου). Το κελί αποτελεί το κύριο μέρος του αντιδραστήρα όπου τοποθετείται η καταλυτική κλίνη. Μέσα στο κελί του αντιδραστήρα η καταλυτική κλίνη στηρίζεται με τη βοήθεια χημικά αδρανούς υαλοβάμβακα (*quartz wool*) που τοποθετείται πάνω και κάτω από την κλίνη.

Ο μικρο-αντιδραστήρας τοποθετείται μέσα σε φούρνο (κυλινδρικού σχήματος, Thermocraft Inc.) ο οποίος ελέγχεται από ένα ρυθμιστή - προγραμματιστή θερμοκρασίας (*Temperature programmer, Jumo dTron 08.1*). Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του

καταλύτη στον μικρο-αντιδραστήρα χρησιμοποιείται θερμοζεύγος τύπου K. Το θερμοζεύγος αυτό είναι τοποθετημένο μέσα σε τριχοειδή σωλήνα από χαλαζία και βρίσκεται σε επαφή με την καταλυτική κλίνη.



Σχήμα 3.6: Σύστημα αντιδραστήρα – φούρνου όπου: (α) αντιδραστήρας από χαλαζία, (β) θερμοστοιχείο τύπου K, (γ) καταλυτική κλίνη, (δ) υαλοβάμβακας (quartz fiber wool), (ε) έξοδος αερίων, (ζ) κεραμική μόνωση, (η) είσοδος αερίων, (θ) είσοδος θερμοστοιχείων, (ι) είσοδος αερίου αντίδρασης.

Το εξερχόμενο του αντιδραστήρα αέριο μίγμα μπορεί να κατευθυνθεί στο σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (quadrupole mass spectrometer, QIC-20) συνδεδεμένο on line με τη συσκευή ροής αερίου και ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο, καταγραφή, αποθήκευση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Το σύστημα εισόδου του αερίου μίγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου μάζας αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα σίλικας μήκους 2 m. Η μηχανική αντλία οδηγεί το προς ανάλυση αέριο μέσω του τριχοειδούς σωλήνα στον προθάλαμο του συστήματος κενού ($1-2 \times 10^{-7}$ mbar), η πίεση του οποίου διατηρείται σταθερή από τυρβομοριακή αντλία (turbo-molecular pump) με την υποστήριξη μηχανικής διαφραγματικής αντλίας. Ο φασματογράφος μάζας έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης μέχρι και 16 μαζικών αριθμών με δυνατότητα λήψης μετρήσεων ανά 100ms. Για την ποσοτική ανάλυση των σημάτων προαπαιτείται βαθμονόμηση του φασματογράφου με τη χρήση αερίων μιγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη αερίων [17, 18].

3.3.6. Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA).

Η τεχνική SSITKA χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των ενδιάμεσων “ενεργών” και “μη ενεργών” ειδών αζώτου που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των στερεών Pd-Cu/Al₂O₃ και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ σε συνθήκες αντίδρασης NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂ με τη χρήση ισοτόπου ¹⁵NO₃⁻. Με τη χρήση της τεχνικής αυτής λαμβάνονται πληροφορίες για τη χημική δομή, τη συγκέντρωση και την ενεργότητα των ενδιάμεσων ειδών, ενώ σε συνδυασμό με τις τεχνικές in situ TPSR και MS τα είδη αυτά μπορούν να ποσοτικοποιηθούν (υπολογισμός επιφανειακής κάλυψης (θ) ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x) [19].

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά στάδια που ακολουθήθηκαν και η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας για τα πειράματα SSITKA-DRIFTS (Πείραμα Α) καθώς και για πειράματα H₂-TPSR με τη χρήση ¹⁵NO₃⁻ (Πείραμα Β). Η σύσταση τροφοδοσίας σε όλα τα καταλυτικά πειράματα ήταν ¹⁴NO₃⁻/80%H₂/20% αέρα. Με την επίτευξη μόνιμης κατάστασης (steady state) στην αντίδραση ακολούθησε εναλλαγή της σύστασης της τροφοδοσίας της υγρής φάσης ¹⁵NO₃⁻/80%H₂/20% ίδιας ροής (4 ml/min) νιτρικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 75mg/l σε αντιδραστήρα CSTR. Ακολούθησε ξήρανση του καταλύτη σε ξηραντήρα (25°C) για 24h και εφαρμογή της τεχνικής. Γινόταν συνεχής καταγραφή των εντάσεων σημάτων τόσο των ισοτοπικών όσο και των μη ισοτοπικών ειδών αζώτου: H₂ (m/z=2), O₂ (m/z=32), N₂ (m/z=28), NO (m/z=30), NH₃ (m/z=15), NO₂ (m/z=46), ¹⁵NO (m/z=31), N¹⁴N¹⁵O (m/z=45), και ¹⁵N₂O (m/z=46), στην έξοδο του αντιδραστήρα με τη χρήση on line φασματογράφου μάζας (Πίνακας 3.2). Χρησιμοποιήθηκαν αέρια μίγματα συγκεκριμένης σύστασης για βαθμονόμηση των σημάτων για κάθε αέριο και εύρεση της αντίστοιχης συγκέντρωσης (% κ.ο.).

Πίνακας 3.2: Ακολουθία βημάτων για τα πειράματα SSITKA.

| Στάδια | Διεργασία |
|----------------------|---|
| *SSITKA | ¹⁴ NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ (150 min, 25 °C) → ¹⁵ NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ (150 min, 25 °C) |
| A (DRIFTS) | He (25°C, 50 cc/min) → καταγραφή φασμάτων DRIFTS (5, 10, 15, 30, 45, 60 min) → He (500 °C, 15min, 50 cc/min) → ψύξη υπό ροή He στους 25°C (50 cc/min) → καταγραφή φάσματος υποβάθρου. |
| B (TPSR) | Ροή με He (θέρμανση από 25 έως 600°C, 30 cc/min) |

* Πείραμα ισοτοπικής εναλλαγής με ¹⁵NO₃⁻ σε αντιδραστήρα υγρής φάσης ακολουθούμενη από πειράματα Drifts (A) και TPSR (B)

3.3.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy, SEM- Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX)

Η εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στην *in-situ* μελέτη καταλυτών σε ατομικό επίπεδο, έχει καθιερωθεί ως ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη των καταλυτικών διεργασιών. Η δυναμική δομή των στερεών καταλυτών κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας τους παίζει σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί σήμερα ένα σημαντικό μέσο για την άμεση μελέτη της τοπικής δομής και της χημείας πολύπλοκων καταλυτικών συστημάτων, από το μικροσκοπικό μέχρι και το ατομικό επίπεδο [20, 21]. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι ότι ο ερευνητής μπορεί να ελέγξει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου παρασκευής με την άμεση παρατήρηση των σωματιδίων του μετάλλου. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να προσδιοριστεί η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, η μέση διάμετρος και η μορφολογία τους. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι το κατά πόσο τα ηλεκτρονικά μικρογραφήματα που λαμβάνονται είναι αντιπροσωπευτικά για το μελετούμενο δείγμα. Έτσι, θα πρέπει να λαμβάνονται όσο το δυνατό περισσότερα μικρογραφήματα, για να σχηματίζεται μία πιο αντιπροσωπευτική εικόνα του δείγματος, κάτι όμως που είναι πολύ χρονοβόρο. Ένα ακόμα πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι η παρατήρηση μικρών μεταλλικών σωματιδίων μπορεί να επηρεάζεται από την κρυσταλλικότητα του φορέα, τον προσανατολισμό των σωματιδίων και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνεται το μικρογράφημα. Παρόλα τα προβλήματα που αναφέρθηκαν, η ηλεκτρονική μικροσκοπία χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό της μικροδομής των στηριζόμενων καταλυτών σε ατομικό επίπεδο [21].

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στη σύσταση της επιφάνειας διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών 1%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/5%κ.β. M_xO_y - Al_2O_3 ($M_xO_y = CeO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Mn_2O_3, MoO_2, TiO_2, Y_2O_3$), χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων X (EDX) (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.5) [23-25].

Για τη λήψη φωτογραφιών των καταλυτικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Quanta 200 SEM (FEI, Hillsboro, USA) που βρίσκεται στο Εργαστήριο Βιομηχανικής και Ανάλυσης Έμβιων Συστημάτων (The Biomechanics and Living System Analysis laboratory, BiOLISYS) του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του

Τεχνολογικού Πανεπιστήμιου Κύπρου. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του MSc. κου. Κωνσταντίνου Καπνίση και περιλάμβανε τα εξής:

1. Προετοιμασία του δείγματος. Για τη λήψη καθαρών εικόνων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι αναγκαίο η επιφάνεια του δείγματος να καταστεί αγωγίμη. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η χρήση διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu σε σφαιρίδια αλουμίνια δεν απαιτεί επικάλυψη με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού όπως χρυσό (με ion sputtering), ή άνθρακα και αργίλιο (με καθοδική εξάχνωση). Το αλουμίνιο ως μέταλλο είναι από μόνο του αγωγίμο υλικό.

2. Επιλογή δυναμικού επιτάχυνσης (V). Το δυναμικό επιτάχυνσης επιλέγεται ανάλογα με την επιθυμητή λαμπρότητα. Χρήση μεγάλου V είναι δυνατό να δημιουργήσει προβλήματα όπως: (α) Τη μείωση της τοπογραφικής αντίθεσης, αφού η δέσμη των ηλεκτρονίων με μεγαλύτερη ενέργεια έχει μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης στο δείγμα, με αποτέλεσμα τα δευτερογενή ηλεκτρόνια να προέρχονται από ευρύτερη περιοχή. Επίσης προκαλείται μείωση της ευκρίνειας της εικόνας αφού η δέσμη ηλεκτρονίων υψηλού ρεύματος έχει μεγαλύτερο εμβαδόν από την αντίστοιχη δέσμη χαμηλού ρεύματος με αποτέλεσμα να μην μπορεί να βλέπει λεπτομέρειες της επιφάνειας. (β) Η δέσμη των ηλεκτρονίων αλλοιώνει τα δείγματα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται, τόσο μεγαλύτερη είναι η καταστροφή του δείγματος που προκαλείται. (γ) Στην περίπτωση δειγμάτων που δεν είναι αγωγίμα, υπάρχει κίνδυνος υψηλής πυκνότητας φορτίου (“υπερφόρτισης”) λόγω της αύξησης της ενέργειας της δέσμης των ηλεκτρονίων. Αυτό δεν ισχύει στην συγκεκριμένη περίπτωση. Το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων της παρούσας Δ.Δ. ήταν 30.000 kV

3. Λόγος σήματος προς θόρυβο. Για τη λήψη όσο το δυνατό πιο καθαρής εικόνας, επιλέγεται η καταλληλότερη ένταση εκπομπής ηλεκτρονίων από το δείγμα. Η ποιότητα της εικόνας που λαμβάνεται καθορίζεται από το λόγο του σήματος προς το θόρυβο. Έτσι, για δεδομένη ταχύτητα σάρωσης θα επιλέγεται η ελάχιστη ένταση ρεύματος. Η ένταση του ρεύματος (ανάλογα με τη μεγέθυνση) που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων της παρούσας Δ.Δ. ήταν στην περιοχή από 99 έως 103 nA. Ο χρόνος έκθεσης κάθε σημείου του δείγματος στην ηλεκτρονιακή δέσμη ήταν 100sec.

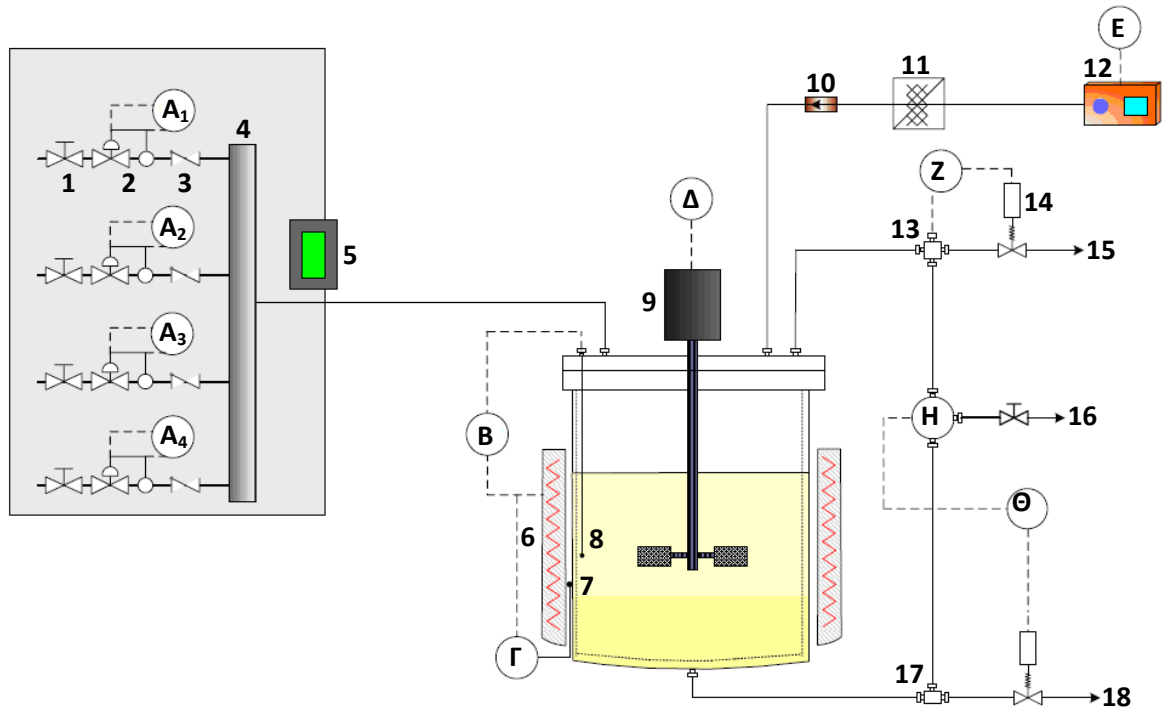
3.4. Καταλυτικές μετρήσεις

• Διάταξη Εκτέλεσης Καταλυτικών Πειραμάτων

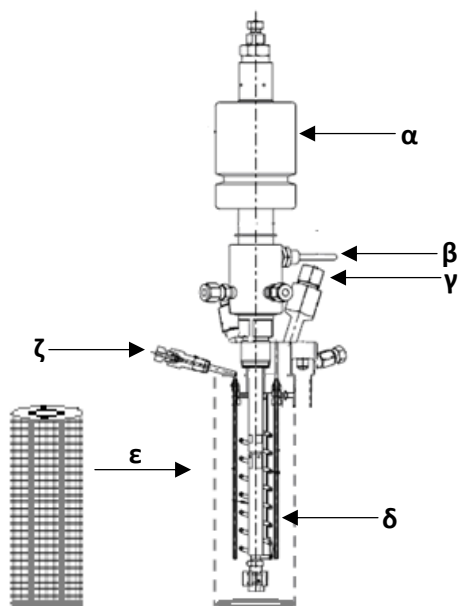
Για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας ειδικά σχεδιασμένος αντιδραστήρας CSTR εξοπλισμένος με καλάθι τύπου Mahoney-Robinson (Autoclave Engineers, U.S.A., και PID Eng &Tech, Spain), ικανός να μεγιστοποιεί την

επιφάνεια επαφής των τριών φάσεων (υγρής, αέριας και στερεής) και να ελαχιστοποιεί τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Όλα τα καταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε συνθήκες συνεχούς ροής υγρού: η στερεή φάση ήταν σταθερή, ενώ η υγρή (διάλυμα NO_3^-) και η αέρια φάση (αέριο μίγμα τροφοδοσίας H_2/He ή H_2/O_2) ήταν υπό συνεχή ροή σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας ($T= 25\text{ }^\circ\text{C}$) και πίεσης ($P= 1\text{ atm}$).

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τα καταλυτικά πειράματα περιγράφεται στο Σχήμα 3.7. Η συσκευή αποτελείται από τον αντιδραστήρα, το σύστημα συσκευή ρύθμισης των αερίων και την αντλία (τύπου HPLC) μεταφοράς διαλύματος NO_3^- συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Η μάζα της καταλυτικής κλίνης που χρησιμοποιήθηκε για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ ήταν 4.0g υπό τη μορφή σφαιριδίων διαμέτρου 1.8mm. Τα σφαιρίδια του καταλύτη τοποθετήθηκαν σε ένα ειδικά σχεδιασμένο καλάθι τύπου Mahoney-Robinson από μεταλλικό πλέγμα, το οποίο επιτρέπει τη ροή του υγρού δια μέσου των σφαιριδίων. Το καλάθι τοποθετήθηκε σε ένα μεταλλικό αντιδραστήρα τύπου CSTR χωρητικότητας 200 ml. Ο αντιδραστήρας περιλάμβανε επίσης σημεία εισόδου και εξόδου των αερίων και του διαλύματος, μηχανισμό ανάδευσης και ανιχνευτές θερμοκρασίας και πίεσης (Σχήμα 3.8). Όλα τα μέρη της συσκευής εσωκλείονται σε ένα θερμαινόμενο μεταλλικό περίβλημα (hot box) όπου η θερμοκρασία ρυθμίζεται ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος. Ένα σύστημα ελέγχου και μέτρησης της ροής των αερίων το οποίο περιλαμβάνει τέσσερις βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής και ενός θαλάμου ανάμειξης (mixing chamber) χρησιμοποιήθηκε για την *in situ* προετοιμασία αέριου μίγματος συγκεκριμένης σύστασης (καλή ανάμιξη των αερίων και σχηματισμός ομοιογενούς αέριου μίγματος). Η σύσταση και η συνολική ροή της αέριας τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων της παρούσας Δ.Δ. ήταν 80% H_2 /20% αέρα και 100cc/min. Μια HPLC αντλία (Gilson-max pressure 32mPa) εξοπλισμένη με μανομετρική βαλβίδα, χρησιμοποιήθηκε για την προσθήκη του νιτρικού διαλύματος στην τροφοδοσία και την επίτευξη σταθερής ροής του υγρού. Όλες οι παράμετροι ρυθμίζονταν και ελέγχονταν μέσω ειδικά σχεδιασμένου λογισμικού ή οθόνης αφής της κάθε συσκευής.



Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. (A₁, A₂, A₃, A₄) Μετρητής ροής αερίων, (B) μετρητής θερμοκρασίας μεταλλικού περιβλήματος (hot box), (Γ) μετρητής θερμοκρασία του διαλύματος εσωτερικά του αντιδραστήρα, (Δ) μετρητής ανάδευσης - στροφές ανά λεπτό, (E) μετρητής πίεσης, (Z) μετρητής ροής υγρού, (H) συσκευή ρύθμισης της διαφορικής πίεσης, (Θ) μετρητής όγκου του διαλύματος, (1) χειροκίνητη βαλβίδα αερίων, (2) σύστημα ελέγχου ροής μάζας (mass flow control), (3) βαλβίδα ελέγχου ροής (check valve), (4) θάλαμος ανάμιξης αερίων (distributor blender), (5) PLC IB31, (6) φούρνος-θερμαινόμενο μεταλλικό περίβλημα (hot box), (7) θερμοστοιχείο ή θερμοζεύγος του διαλύματος (thermocouple), (8) θερμοστοιχείο του μεταλλικού περιβλήματος (thermocouple of hot box), (9) μηχανισμός ανάδευσης, (10) μανομετρική βαλβίδα ελέγχου αντίστροφης ροής (back pressure), (11) συσκευή ρύθμισης της πίεσης του υγρού (damper), (12) αντλία Gilson, (13) τετράπορτη βαλβίδα (14) μικρομετρική βαλβίδα ελέγχου της πίεσης, (15) έξοδος αέριων προϊόντων, (16) τρίπορτη βαλβίδα, (17) χειροκίνητη βαλβίδα εξόδου υγρού για τη ρύθμιση της διαφορικής πίεσης, (18) έξοδος υγρού υπό συνεχή ροή.



Σχήμα 3.8: Σύστημα αντιδραστήρα-μηχανισμού ανάδευσης όπου: (α) Μηχανισμός ανάδευσης, (β) έξοδος αέριων προϊόντων, (γ) είσοδος αέριου μίγματος τροφοδοσίας, (δ) θερμοστοιχεία (thermocouples), (ε) καλάθι Mahoney-Robinson, (ζ) είσοδος υγρού.

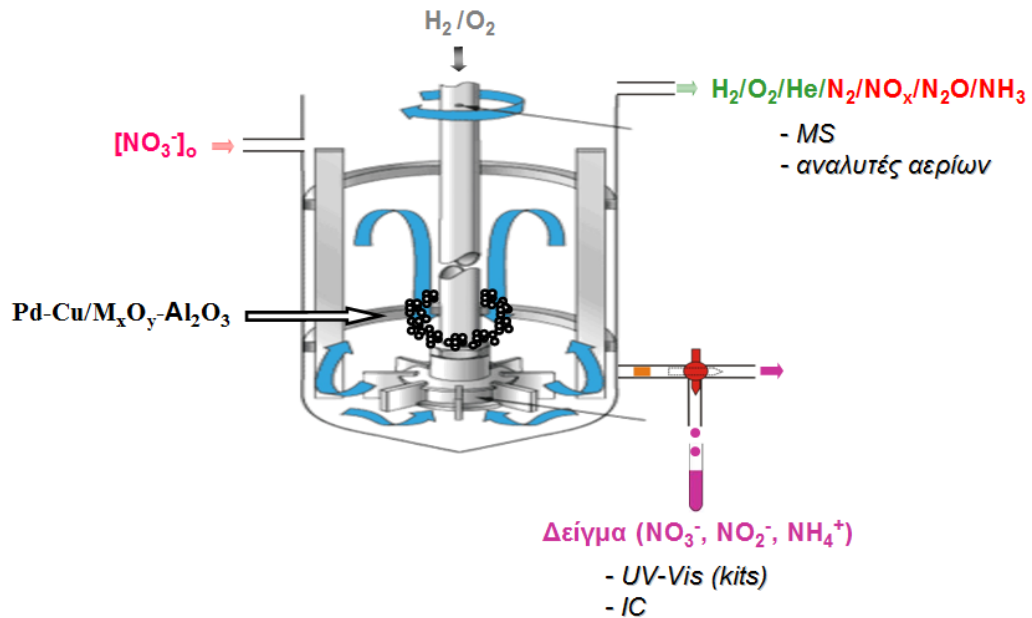
• Πειραματική διαδικασία

Σ' ένα τυπικό πείραμα, προζυγισμένη ποσότητα σφαιριδίων καταλύτη ($W_{\text{κατ.}} = 4\text{g}$) τοποθετείται στον αντιδραστήρα. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε αρχικά την προκατεργασία του δείγματος και ακολούθως την καταλυτική αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων. Και οι δυο διεργασίες διεξήχθησαν εντός του αντιδραστήρα (in situ). Η προκατεργασία των στερεών καταλυτών περιλάμβανε αρχικά την οξείδωση του καταλύτη με τη χρήση αέριου μίγματος 20%O₂/He στους 500°C για 2 ώρες με συνολική ροή στον αντιδραστήρα 100 cc/min (οξείδωση) και ακολούθως την αναγωγή του καταλύτη (μετατροπή του M⁺ σε M⁰) με H₂ (1 atm) στους 300°C για 2 ώρες με συνολική ροή στον αντιδραστήρα 100 cc/min. Ακολούθησε μείωση της θερμοκρασίας στους 25°C και εισαγωγή (σταθερή ροή=4ml/min) στον αντιδραστήρα 180ml όγκου διαλύματος NO₃⁻ συγκεκριμένης συγκέντρωσης υπό συνεχή ροή He (100cc/min). Με την ολοκλήρωση της τροφοδοσίας ενεργοποιήθηκε (α) η μικρομετρική βαλβίδα υγρής φάσης (ροή εξόδου = ροή εισόδου) διατηρώντας τον όγκο του διαλύματος στον αντιδραστήρα σταθερό και (β) η ροή του αέριου μίγματος της αντίδρασης (H₂ ή H₂/O₂). Δείγματα λαμβάνονταν ανά τακτά διαστήματα (0, 10, 30, 60, 90, 120, 150 min). Για την ποσοτική ανάλυση της υγρής φάσης χρησιμοποιήθηκαν εξειδικευμένα kits για NO₂⁻, NO₃⁻ και NH₄⁺ και φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (Evolution 300 UV-Vis, Thermoscientific) ή/και ιοντικός χρωματογράφος (IC Metrohm, Swiss mode). Το αέριο μίγμα της αντίδρασης (NH₃, N₂, N₂O, NO και NO₂) αναλύθηκε με φασματογράφο μάζας (On-line Quadrupole Mass Spectrometer, MS) με on line καταγραφή των συγκεντρώσεων των αερίων με χρήση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

κατάλληλου λογισμικού στον ηλεκτρονικό υπολογιστή καθώς και αναλυτές αερίων για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων οξειδίων του αζώτου (NO_x και N_2O). Ισοζύγια μάζας χρησιμοποιήθηκαν για τον έμμεσο προσδιορισμό της συγκέντρωσης του N_2 (Σχήμα 3.9).

Στον Πίνακα 3.3 παρατίθενται οι πειραματικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διεξαγωγή καταλυτικών πειραμάτων.



Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή καταλυτικών πειραμάτων σε αντιδραστήρα CSTR.

Πίνακας 3.3 Πειραματικές συνθήκες κατά τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων.

| Παράμετρος | Τιμή |
|---|-----------|
| Μάζα καταλύτη, g | 4 |
| Θερμοκρασία αντίδρασης, °C | 25 |
| Μερική πίεση, atm | 1.2 |
| Όγκος διαλύματος, mL | 180 |
| Ανάδευση, rpm | 400 |
| *Ροή υδρογόνου (H_2), mL/min | 80 |
| *Ροή οξυγόνου (O_2), mL/min | 20 |
| *Αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων, mg/L | 75 |
| *Ροή υγρού, mL/min | 4 |
| pH | 5.25 -7.4 |

*υπό μελέτη παράμετροι/μεταβλητές

3.5. Βιβλιογραφία

1. F. Ruiz-Beviá, J. Catal. 227 (2004) 563-565.
2. J.P. Bournonville, J.P. Frank, G. Martino, Proc. Int. Congr. Catal. 3rd, 81 (1983).
3. S.C. Davis, K.J. Klabunde, Chem. Rev. 82 (1982) 153-208.
4. M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, J. Chem. Phys. 78 (1983) 786-800.
5. X.A. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003.
6. "Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyzer", Operator's Manual V5.01, 2001.
7. E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
8. G. Gauglitz, T.V. Dihn, “Handbook of Spectroscopy”, Wiley-VCH, 2003.
9. A. Davydov, “Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces”, Wiley, UK 2003.
10. J. Kauppinen, J. Partanen, “Fourier Transforms in Spectroscopy”, Wiley-VCH, Berlin, 2001.
11. B.C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, New York, 1996.
12. Α.Μ. Ευσταθίου, “Κατάλυση”, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2005.
13. C. Lepit, M. Chen, J. Mol. Catal. 100 (1995) 147.
14. W.C. Conner, “Discussions”, University of Claude Bernard-Lyon 1, Villeurbanne (1984) 71-95.
15. T. Ioannides, X. Verykios, J. Catal. 161 (1996) 560-569.
16. S. Khoobiar, J. Phys. Chem. 68 (1964) 411-412.
17. C. Linsmeier, E. Taglauer, Appl. Catal. A: Gen. 391 (2011) 175-186.
18. W.C. Conner and J.L. Falconer, Chem. Rev. 95 (1995) 759-788.
19. C.N. Costa, Α.Μ. Εfstathiou, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 3010-3020.
20. L.G. Pratibha, Solid State and Materials Science 5 (2001) 371-380.
21. D. Brandon, W.D. Kaplan, “Microstructural Characterization of Materials”, Wiley Editions, England, 1999.
22. P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, “Electron Microscopy and Analysis”, Taylor and Francis, London, 2001.
23. Π.Γ. Σάββα, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.
24. J.E. Crooks, “The Spectrum in Chemistry”, Academic Press, London, 1978.
25. J. Verhoeven, “Scanning electron microscopy in ASM Handbook”, Vol. 10-Materials Characterization, ASM International, New York, 2000.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1. Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO_3^- με H_2

Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των καταλυτών που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την εφαρμογή τους στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε υδατικά μέσα. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών (Pd-Cu) με σκοπό το προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων:

- της συνολικής φόρτισης των μετάλλων Pd και Cu (χρήση AAS),
- της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων των στερεών καταλυτών (BET),
- της υφής και της μορφολογίας της επιφάνειας των στερεών καταλυτών (χρήση SEM), και της σύστασης επιλεγμένων περιοχών στην επιφάνεια (χρήση EDX), και
- της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pd, Cu και PdCu (τεχνική H_2 -TPD).

Στο δεύτερο μέρος του παρόντος κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων που διεξήχθησαν και αφορούν τις αντιδράσεις NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος, της δραστηκής φάσης, της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο υδατικό μέσο, της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης, της χημικής σύστασης του αέριου ρεύματος τροφοδοσίας, της παρουσίας διάφορων άλλων ιόντων στην υγρή φάση, του τύπου του αντιδραστήρα κ.ά, στις καταλυτικές ιδιότητες (ενεργότητα, εκλεκτικότητα) των υπό μελέτη στερεών. Επίσης, εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα των καταλυτών σε NO_3^- , καθώς και η σταθερότητα του πρότυπου (reference) καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.

Τέλος, η παρούσα εργασία αφορά τη διεξαγωγή μηχανιστικών μελετών με στόχο την κατανόηση των στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων που διέπουν την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ και την εξαγωγή σημαντικών μηχανιστικών πληροφοριών που μπορούν να οδηγήσουν στον σχεδιασμό κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την υπόψιν διεργασία. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας υπέρυθρου διάχυτης ανάκλασης με μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS) σε συνδυασμό με τη μέθοδο ισοτοπικής εναλλαγής (SSITKA) για ταυτοποίηση της χημικής δομής των ενεργών (active)

και μη ενεργών (inactive/spectators) προσροφημένων ειδών αζώτου, και ισοθερμοκρασιακής και θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) για τον υπολογισμό της επιφανειακής συγκέντρωσης (κάλυψης) των ενδιάμεσων ειδών αζώτου της αντίδρασης και τη μελέτη της επιμέρους δραστηριότητάς τους.

Η εργασία αυτή αποτελεί μέρος της προσπάθειας που ξεκίνησε τα τελευταία 4 χρόνια στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου και σκοπό έχει την εύρεση του καταλληλότερου καταλυτικού συστήματος για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων με υδρογόνο στην υγρή φάση. Στόχος είναι η επίτευξη υψηλών τιμών μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητας ως προς N_2 . Στην παρούσα εργασία επιχειρείται για πρώτη φορά σε σύστημα *συνεχούς ροής* λεπτομερής μελέτη διαφόρων παραμέτρων που συμμετέχουν στην αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.

4.2. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των καταλυτών

Σε αυτή την υποενότητα γίνεται παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της επιφάνειας των καταλυτών και των υποστρωμάτων που μελετήθηκαν με τη βοήθεια εξειδικευμένων τεχνικών.

4.2.1. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της συνολικής φόρτισης (%) των μετάλλων και μεταλλοξειδίων στην επιφάνεια των σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Από τα στοιχεία του τελευταίου πίνακα προκύπτει ότι οι φορτίσεις των μετάλλων που μετρήθηκαν με AAS δεν διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες ονομαστικές τιμές (1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Πίνακας 4.1: Συνολική φόρτιση των μετάλλων/μεταλλοξειδίων (% κ.β), όπως προσδιορίστηκαν με την Τεχνική AAS.

| 0.5% κ.β. Pd-1% κ.β. Cu/5% κ.β. $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Πραγματική Φόρτιση (%κ.β.) | | |
|--|----------------------------|------|------------------------|
| | Pd | Cu | M_xO_y |
| Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 1.10 | 0.37 | - |
| Pd-Cu/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.92 | 0.51 | 5.0 |
| Pd-Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.89 | 0.39 | 4.6 |
| Pd-Cu/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ | 0.98 | 0.42 | 4.7 |
| Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.96 | 0.47 | 4.5 |
| Pd-Cu/ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.85 | 0.50 | 4.7 |
| Pd-Cu/ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.92 | 0.39 | 5.1 |
| Pd-Cu/ $\text{MoO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.85 | 0.35 | 4.9 |
| Pd-Cu/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0.79 | 0.40 | 4.6 |

4.2.2. Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Η μέθοδος Β.Ε.Τ. χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της ειδικής (ολικής) επιφάνειας (m^2/g), καθώς και του μεγέθους των πόρων διαφόρων στερεών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2, η ειδική επιφάνεια των υπό μελέτη καταλυτών κυμάνθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα, δηλαδή σε ένα εύρος τιμών από 181 έως 192 m^2/g . Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι η φόρτιση της τάξης του 5% κ.β των μεταλλοξειδίων στο φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) στην προκειμένη περίπτωση δεν προκάλεσε σημαντική μεταβολή της συνολικής ειδικής επιφάνειας των στερεών καταλυτών. Η παράμετρος αυτή είναι πολύ σημαντική δεδομένου ότι, η κατάλυση είναι επιφανειακό φαινόμενο και η ειδική επιφάνεια τόσο του υποστρώματος όσο και του μετάλλου συνδέεται άμεσα με το ρυθμό της αντίδρασης.

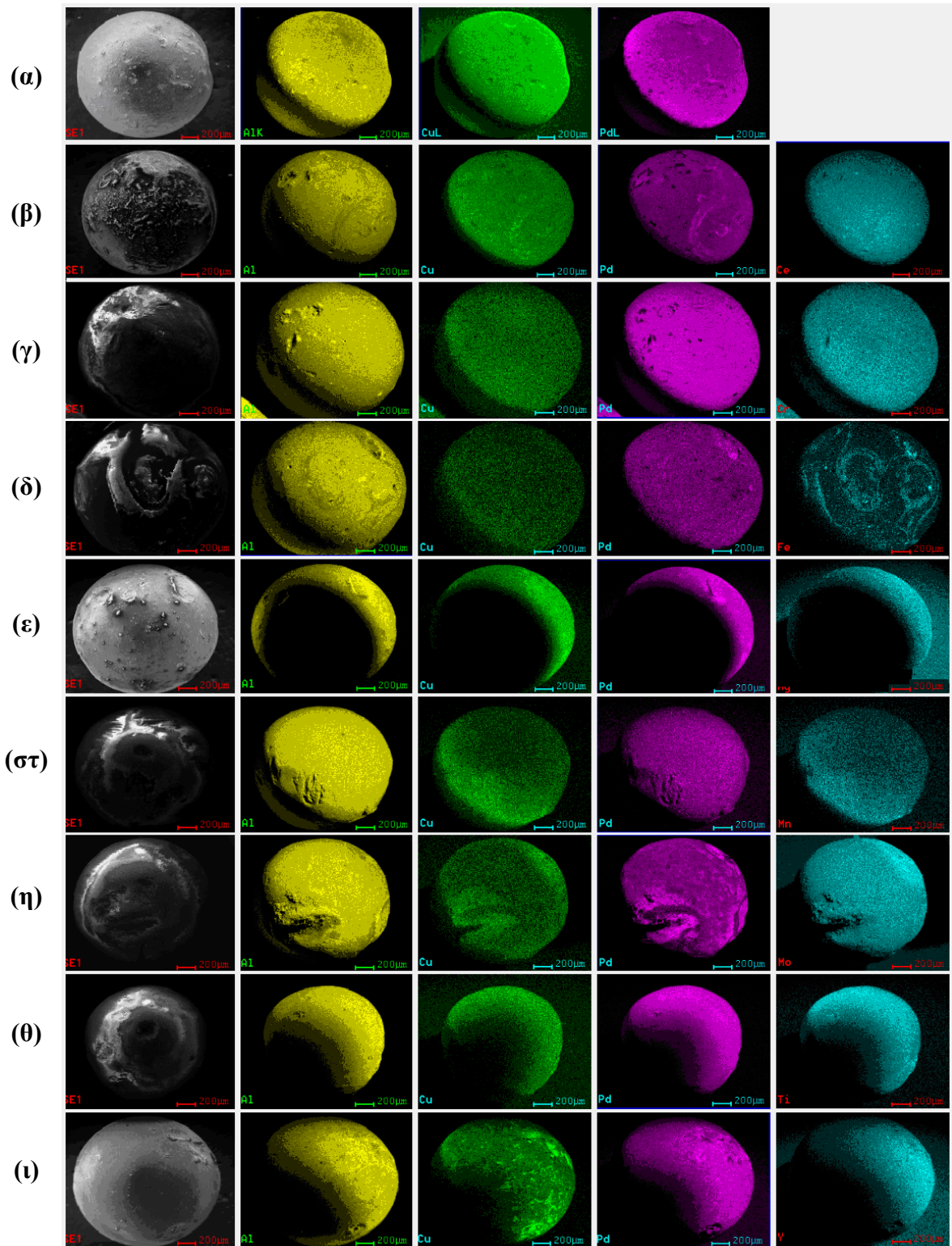
Πίνακας 4.2: Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, του όγκου και του μεγέθους των πόρων των στερεών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ (BET).

| Καταλύτες | BET (m^2/g) | Όγκος Πόρων (mL/g) | Μέγεθος Πόρων (nm) |
|--|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 187.7 | 0.52 | 11.01 |
| Pd-Cu/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 184.1 | 0.52 | 10.93 |
| Pd-Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 191.5 | 0.54 | 11.37 |
| Pd-Cu/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ | 190.3 | 0.53 | 11.30 |
| Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 184.7 | 0.52 | 10.96 |
| Pd-Cu/ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 185.4 | 0.52 | 11.03 |
| Pd-Cu/ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 187.7 | 0.53 | 11.15 |
| Pd-Cu/ $\text{MoO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 186.2 | 0.52 | 11.56 |
| Pd-Cu/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 188.8 | 0.53 | 11.21 |

4.2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy, SEM- Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX)

Για την εξακρίβωση της υφής, καθώς και της ομοιομορφίας στη σύσταση της επιφάνειας διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/ $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2, \text{TiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$), χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων X (EDX) (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.5). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται ηλεκτρονικές φωτογραφίες SEM των υπό μελέτη καταλυτών, όπου διακρίνεται η κατανομή του κάθε μετάλλου ξεχωριστά στην επιφάνεια σφαιριδίων αλουμίνας. Όσον αφορά την ανάλυση των φωτογραφιών οι σκουρόχρωμες περιοχές (ή κηλίδες) αντιστοιχούν στο υπό μελέτη μέταλλο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7, η κατανομή των μετάλλων Pd και Cu στην επιφάνεια των σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι ομοιόμορφη, ενώ οι κόκκοι των μεταλλοξειδίων

όπως π.χ του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) επικαλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας των σφαιριδίων της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



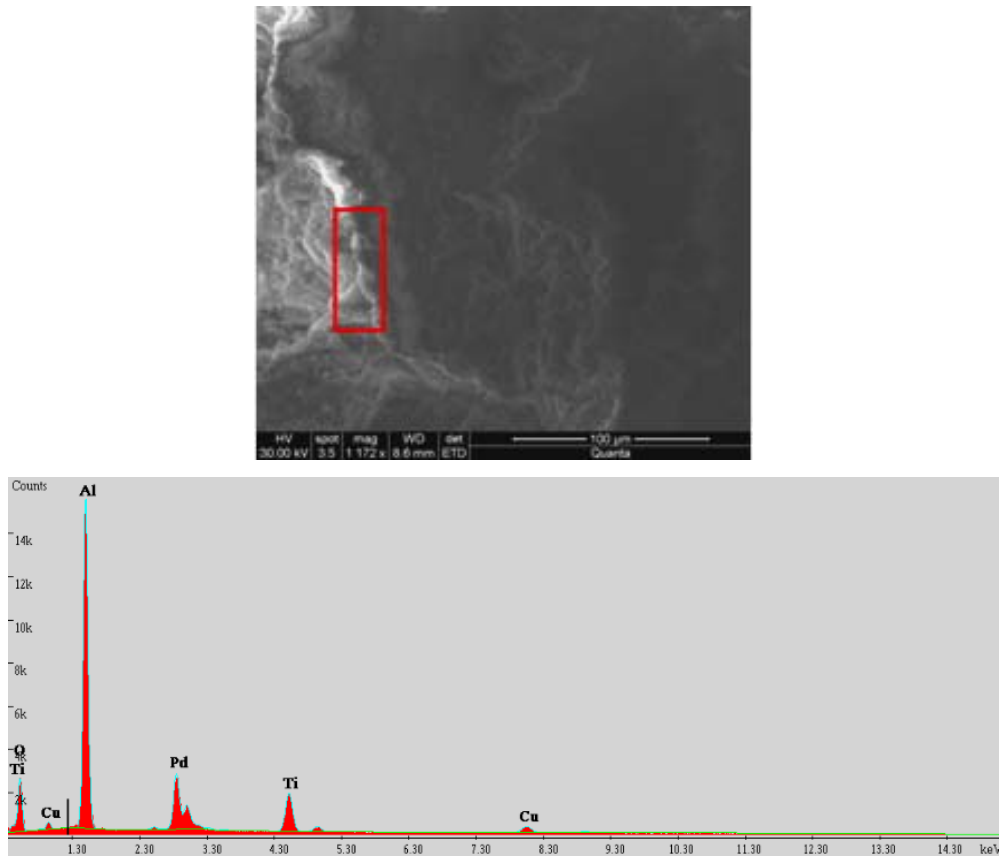
Σχήμα 4.1.: Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) για καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ 5% κ.β. $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al_2O_3 (α), $\text{M}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2$ (β), Cr_2O_3 , (γ) Fe_2O_3 , (δ) MgO , (ε), Mn_2O_3 , (στ) MoO_2 (η), TiO_2 (θ) και Y_2O_3 (ι). Κατανομή των μετάλλων Al (κίτρινο), Cu (πράσινο), Pd (ρόζ), M (Ce, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ti, Y) (γαλάζιο).

Τα ποσοτικά αποτελέσματα της μικροανάλυσης EDX για τα υπό μελέτη στερεά παραθέτονται στον Πίνακα 4.3. Η μικροανάλυση έδειξε ότι η σύσταση τυχαίου σημείου επιφάνειας δυο διαφορετικών (δείγματα 1 και 2) σφαιριδίων του ίδιου καταλύτη είναι παρόμοια για όλα τα δείγματα. Τα Σχήματα 4.2 και 4.3 παρουσιάζουν ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν σε επιλεγμένα τμήματα στην επιφάνεια του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ και στις οποίες είναι σημειωμένη η περιοχή όπου έγινε η μικροανάλυση ακτίνων-X. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης η σύσταση του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ είναι ικανοποιητικά ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του.

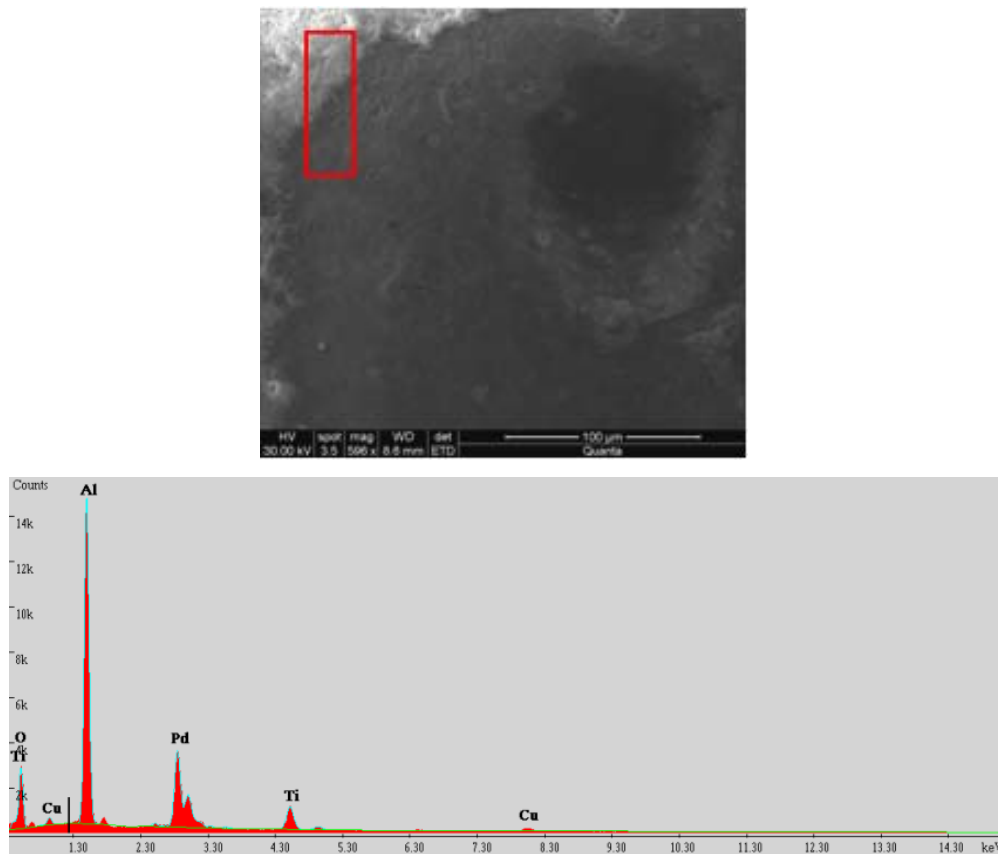
Πίνακας 4.3: Σύσταση (% κ.β.) της επιφάνειας διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃ (M_xO_y = CeO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Mn₂O₃, MoO₂, TiO₂, Y₂O₃) με μικροανάλυση ακτίνων-X.

| Καταλύτης | Επιφανειακή Συγκέντρωση (% κ.β) | | | | | | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|----------|-------|----------|----------|-------|----------------|----------|-------|
| | Pd | | | Cu | | | M _x | | |
| | Δείγμα 1 | Δείγμα 2 | Μ.Ο. | Δείγμα 1 | Δείγμα 2 | Μ.Ο. | Δείγμα 1 | Δείγμα 2 | Μ.Ο. |
| Al ₂ O ₃ * | 20.88 | 22.80 | 21.84 | 14.85 | 15.75 | 15.30 | - | - | - |
| Al ₂ O ₃ | 19.33 | 21.30 | 20.31 | 12.43 | 12.10 | 12.26 | - | - | - |
| CeO ₂ | 15.16 | 16.41 | 15.79 | 3.29 | 3.70 | 3.50 | 8.48 | 6.09 | 7.29 |
| Cr ₂ O ₃ | 39.35 | 36.85 | 38.10 | 3.52 | 2.89 | 3.21 | 5.36 | 4.66 | 5.01 |
| Fe ₂ O ₃ | 16.98 | 15.99 | 16.49 | 3.17 | 2.51 | 2.84 | 2.81 | 3,08 | 2.95 |
| MgO | 16.10 | 23.45 | 19.78 | 29.70 | 31.82 | 30.76 | 1.20 | 0.85 | 1.03 |
| Mn ₂ O ₃ | 1.93 | 2.16 | 2.05 | 4.70 | 5.17 | 4.94 | 1.59 | 1.22 | 1.41 |
| MoO ₃ * | 18.78 | 13.65 | 16.22 | 0.79 | 0.66 | 0.73 | 10,74 | 10.88 | 10.81 |
| MoO ₃ | 11.79 | 17.29 | 14.54 | 0.63 | 0.37 | 0.50 | 8,67 | 8.43 | 8.55 |
| TiO ₂ * | 13.74 | 22.44 | 18.09 | 7.02 | 2.68 | 4.85 | 6.14 | 16.85 | 11.50 |
| TiO ₂ | 32.32 | 32.19 | 32.26 | 2.64 | 2.34 | 2.49 | 10.53 | 8.01 | 9.27 |
| Y ₂ O ₃ | 11.43 | 12.39 | 11.91 | 5.91 | 5.56 | 5.74 | 4.55 | 3.99 | 4.27 |

* πριν την αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂

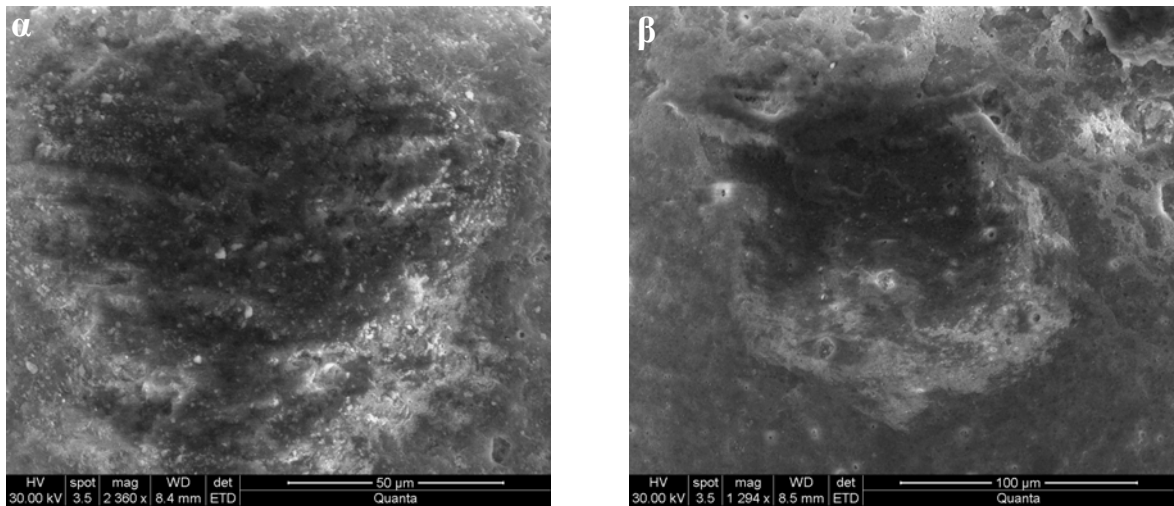


Σχήμα 4.2: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X (β) τυχαίου σημείου στην επιφάνεια του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ (δείγμα 1).

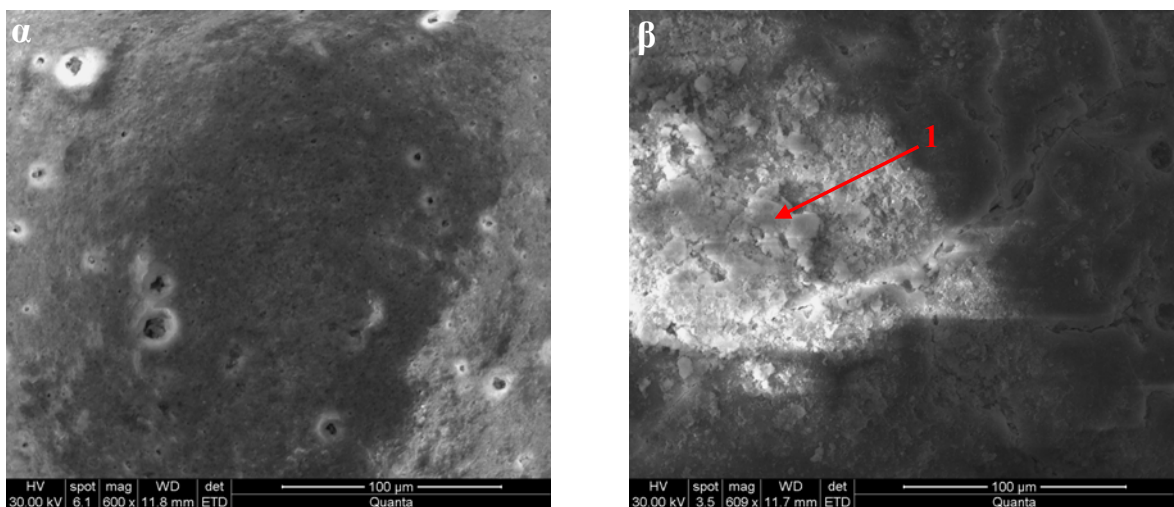


Σχήμα 4.3: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X (β) τυχαίου σημείου στην επιφάνεια του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ (δείγμα 2).

Οι αναλύσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης δίνουν επίσης πληροφορίες σχετικά με τη μικροδομή και τη μορφολογία της επιφάνειας του υλικού. Στα Σχήματα 4.4 και 4.5 παρουσιάζονται ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν σε επιλεγμένα τμήματα της επιφάνειας των καταλυτών Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ και Pd-Cu/MoO₂-Al₂O₃, αντίστοιχα πριν και μετά την αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.4, η υφή της επιφάνειας του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ δεν αλλάζει σημαντικά μετά την ολοκλήρωση της υπόψιν αντίδρασης. Αντίθετα, οι καταλύτες που εμπεριέχουν στη σύστασή τους πιο βασικά οξείδια όπως π.χ., διοξείδιο του μολυβδαινίου (Σχήμα 4.5) ή οξείδιο του μαγνησίου παρουσιάζουν αλλαγές στην επιφάνειά τους (σπογγώδη υφή) μετά από 3h αντίδραση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μεταλλοξείδια αυτά αντιδρούν επιφανειακά με το νερό (*surface dissolution*) προκαλώντας την εμφάνιση αλλόμορφων δομών.

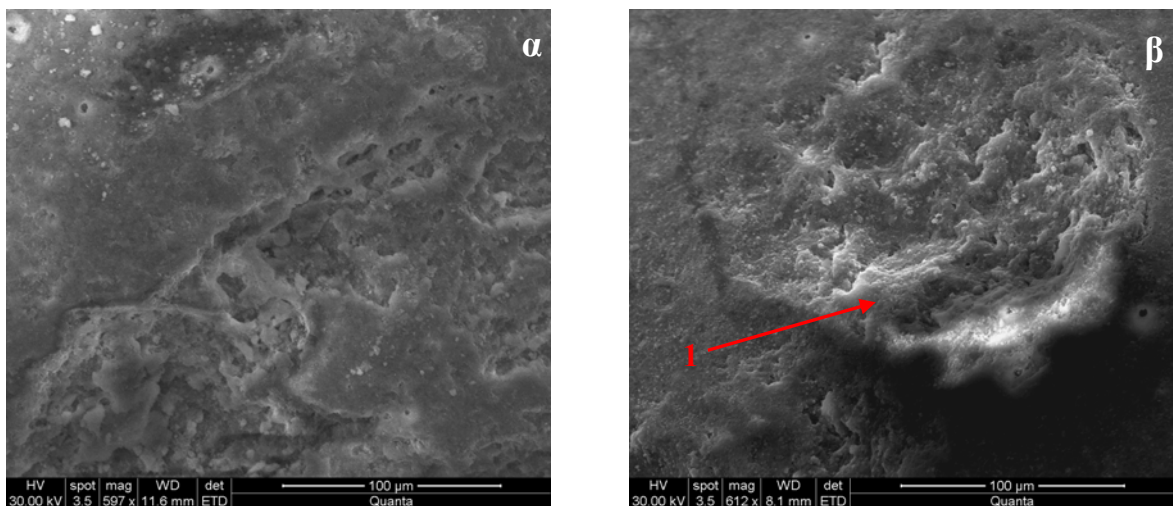


Σχήμα 4.4: Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) επιφάνειας στερεού καταλύτη 1%κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. TiO₂-Al₂O₃ πριν (α) και μετά (β) την αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂.



Σχήμα 4.5: Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) επιφάνειας στερεού καταλύτη 1%κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. MoO₂-Al₂O₃ πριν (α) και μετά (β) την αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂. Μορφή της επιφάνειας μετά την αντίδραση (1).

Προκειμένου να εξακριβωθεί κατά πόσο η αλλαγή της καταλυτικής συμπεριφοράς του στερεού Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ ως προς την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NO₂⁻ μετά από 93h συνεχούς αντίδρασης σχετίζεται με αλλαγές της μορφολογία της καταλυτικής επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε SEM-EDX. Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που έχουν ληφθεί μέσω της SEM στην επιφάνεια του στερεού μετά από 2 και 180h αντίδρασης. Από την σύγκριση των δυο εικόνων φαίνεται ξεκάθαρα η διαφορετική υφή που παρουσιάζει η καταλυτική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, μετά από 180h αντίδρασης παρατηρούνται σωματίδια με σπογγώδη υφή υψηλής σύστασης σε Pd (EDX), τα οποία σύμφωνα με τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων (βλέπε Κεφάλαιο 4.3.6), φαίνεται να παρεμπόδισαν την προσρόφηση ή την αναγωγή NO₂⁻ σε κάποια ενεργά κέντρα του Pd.



Σχήμα 4.6 Ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) επιφάνειας καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ μετά από 2h (α) και 180h (β) αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. Αλλοίωση της μορφολογίας της επιφάνειας του στερεού (1).

4.2.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H₂ (TPD-H₂)

Η τεχνική της προσρόφησης αερίου H₂ σε μια στερεή επιφάνεια ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD-H₂) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ετερογένειας της επιφάνειας (αριθμός και είδος επιφανειακών μεταλλικών κέντρων), καθώς και για την εύρεση της διασποράς των μετάλλων και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

– Επίδραση της Θερμοκρασίας Προσρόφησης (T_{ads})

Στην παρούσα Δ.Δ. έγινε μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας προσρόφησης αερίου H₂ σε καταλυτικές επιφάνειες των στερεών 1% κ.β. Pd/ γ -Al₂O₃, 0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ και 1% κ.β Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ με σκοπό να προσδιοριστούν ο αριθμός και το είδος των μεταλλικών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών,

όπως επίσης και το κατά πόσο η χημική προσρόφηση H_2 στα υπόψιν καταλυτικά συστήματα αποτελεί μια ενεργοποιημένη διεργασία.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα φάσματα εκρόφησης H_2 που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd/ γ - Al_2O_3 μετά από μη ενεργοποιημένη ($T_{ads}=25^\circ C$) και ενεργοποιημένη ($T_{ads}=200^\circ C$) προσρόφηση H_2 . Μετά από εκλεκτική προσρόφηση H_2 στους $25^\circ C$, ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He, παρατηρήθηκε η ύπαρξη τριών ευδιάκριτων κορυφών στους 91, 178, και $333^\circ C$ (αποσυνέλιξη του φάσματος) (Σχήμα 4.7α). Αντίθετα, μετά από προσρόφηση στους $200^\circ C$ παρατηρήθηκε μετατόπιση της τρίτης κορυφής στους $333^\circ C$ (Σχήμα 4.7β). Στο Σχήμα 4.7γ παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα TPD- H_2 για τις δύο θερμοκρασίες προσρόφησης. Επίσης, αξιοσημείωτη μεταβολή παρατηρείται στην εκροφημένη ποσότητα και στις τρεις κορυφές με αύξηση της T_{ads} (Πίνακας 4.4).

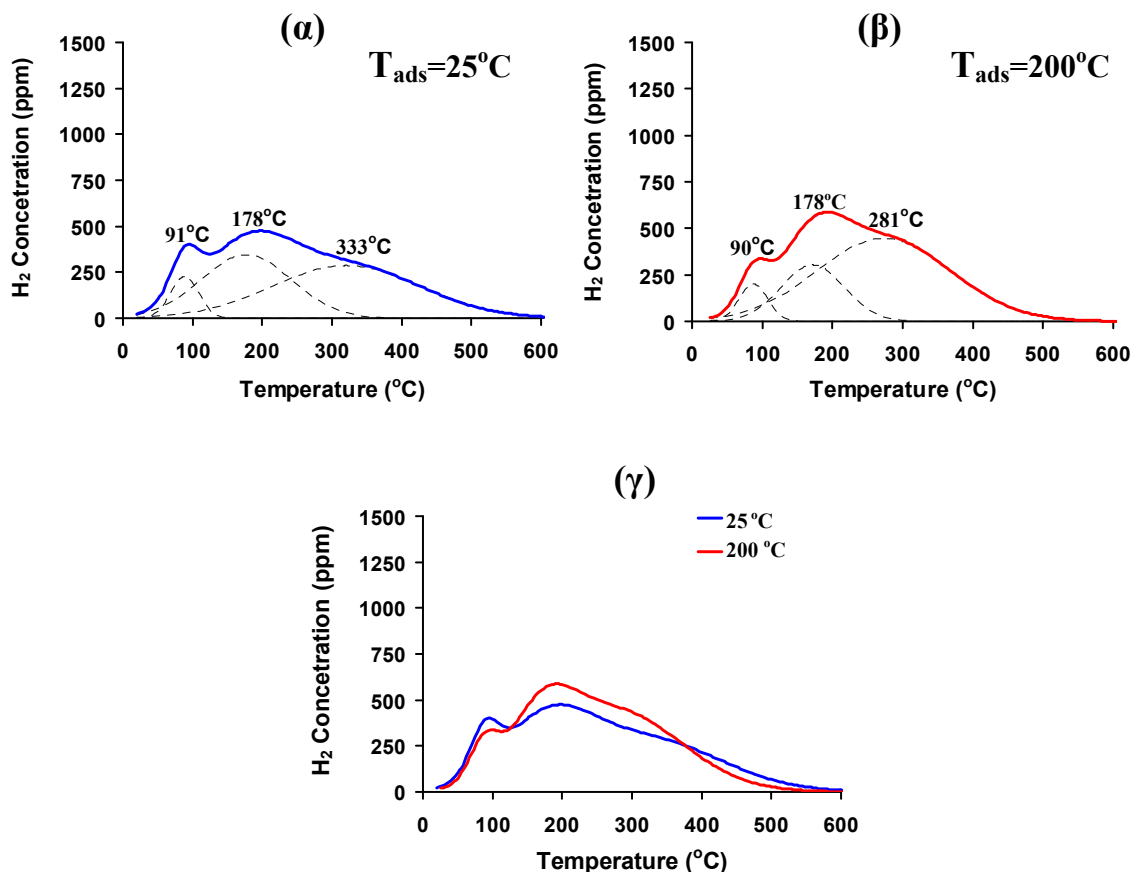
Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα H_2 που εκροφάται, καθώς και η αντίστοιχη ποσότητα H_2 που αντιστοιχεί σε κάθε προσροφημένο είδος A, B και Γ με βάση το φάσμα που λήφθηκε στον καταλύτη 1% κ.β. Pd/ γ - Al_2O_3 . Τα είδη A, B και Γ αντιστοιχούν στις τρεις κορυφές εκρόφησης με αυξανόμενη τη θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου, T_{max} . Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4, η συνολική ποσότητα H_2 που προσροφάται στον καταλύτη 1% κ.β. Pd/ γ - Al_2O_3 είναι περίπου ίδια και στις δυο θερμοκρασίες προσρόφησης. Αυτό αποδεικνύει ότι η προσρόφηση στο υπό μελέτη στερεό αποτελεί μια μη ενεργοποιημένη διαδικασία. Σε αντίθεση με τα είδη A και B όπου παρατηρείται μείωση της ποσότητας τους, το είδος Γ παρουσιάζει μια σχετικά μικρή αύξηση της τάξης του 20%.

Από την ανάλυση του φάσματος TPD- H_2 στον καταλύτη 1% κ.β. Pd/ γ - Al_2O_3 μετά από προσρόφηση σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 4.7) παρατηρείται η ύπαρξη τριών κορυφών που αντιστοιχούν σε τρία διαφορετικά χημειοροφημένα είδη Pd-H. Η πρώτη και δεύτερη κορυφή (91 και $178^\circ C$) αντιστοιχούν σε είδη H χημειοροφημένα σε κρυσταλλίτες Pd με διαφορετική ισχύ δεσμού Pd-H, ενώ η κορυφή που εμφανίζεται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες εκρόφησης (281 ή $333^\circ C$) αντιστοιχεί σε ατομικό H το οποίο ενδέχεται να είναι προσροφημένο στο υπόστρωμα γ - Al_2O_3 [1].

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [2], οι στηριζόμενοι καταλύτες Pd σε γ - Al_2O_3 αποτελούν παράδειγμα καταλυτικών συστημάτων όπου το φαινόμενο διάχυσης χημειοροφημένων ειδών (π.χ., ατομικού υδρογόνου) από το μέταλλο προς το υπόστρωμα (spillover) είναι ισχυρό (σημαντικός ρυθμός διάχυσης). Το φαινόμενο spillover είναι δυνατό να παρατηρείται και σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά ο ρυθμός του γίνεται

σημαντικά υψηλός σε θερμοκρασίες άνω των 200°C. Η ποσότητα του H₂ που διαχέεται στο υπόστρωμα εξαρτάται ισχυρά από την δομή του οξειδικού φορέα [2].

Στην παρούσα Δ.Δ. έχει βρεθεί ότι στον στηριζόμενο καταλύτη 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃ η ποσότητα H₂ που εκροφήθηκε κατά το πείραμα TPD μετά από εκλεκτική προσρόφηση στους 200°C (27 μmols H/g_{cat}) είναι μικρότερη από την ποσότητα που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας Pd (94 μmols H/g_{cat}). Το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται να ελαχιστοποιεί την πιθανότητα ύπαρξης φαινομένου spillover, χωρίς ωστόσο να αποκλείει τελείως ένα τέτοιο ενδεχόμενο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7, με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης οι δυο πρώτες κορυφές (91 και 178°C) αντιστοιχούν σε χημειοροφημένο H πάνω στο μέταλλο, ενώ η δεύτερη ευρεία κορυφή (281 ή 333°C) σε πιθανόν προσροφημένο H στην γ-Al₂O₃. Κατά το στάδιο της προσρόφησης γίνεται διάχυση υδρογόνου από το Pd στο υπόστρωμα και στη συνέχεια αυτό εκροφάται κατά το στάδιο της εκρόφησης μέσω του μηχανισμού reverse-spillover (βλέπε Κεφάλαιο 1.2.2.2).



Σχήμα 4.7: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για το καταλύτη 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β) και συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων που λήφθηκαν (γ).

Πίνακας 4.4: Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου ($\mu\text{mols H/g}_{\text{cat}}$) για κάθε προσροφημένο είδος σε διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη 1% κ.β. Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TPD- H_2).

| Θερμοκρασία προσρόφησης ($^{\circ}\text{C}$) | Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου ($\mu\text{mols H/g}_{\text{cat}}$) | | | |
|--|--|---------|---------|----------|
| | Είδος Α | Είδος Β | Είδος Γ | Συνολικά |
| 25 | 2.5 | 12.0 | 16.3 | 30.8 |
| 200 | 1.9 | 10.2 | 20.3 | 32.4 |

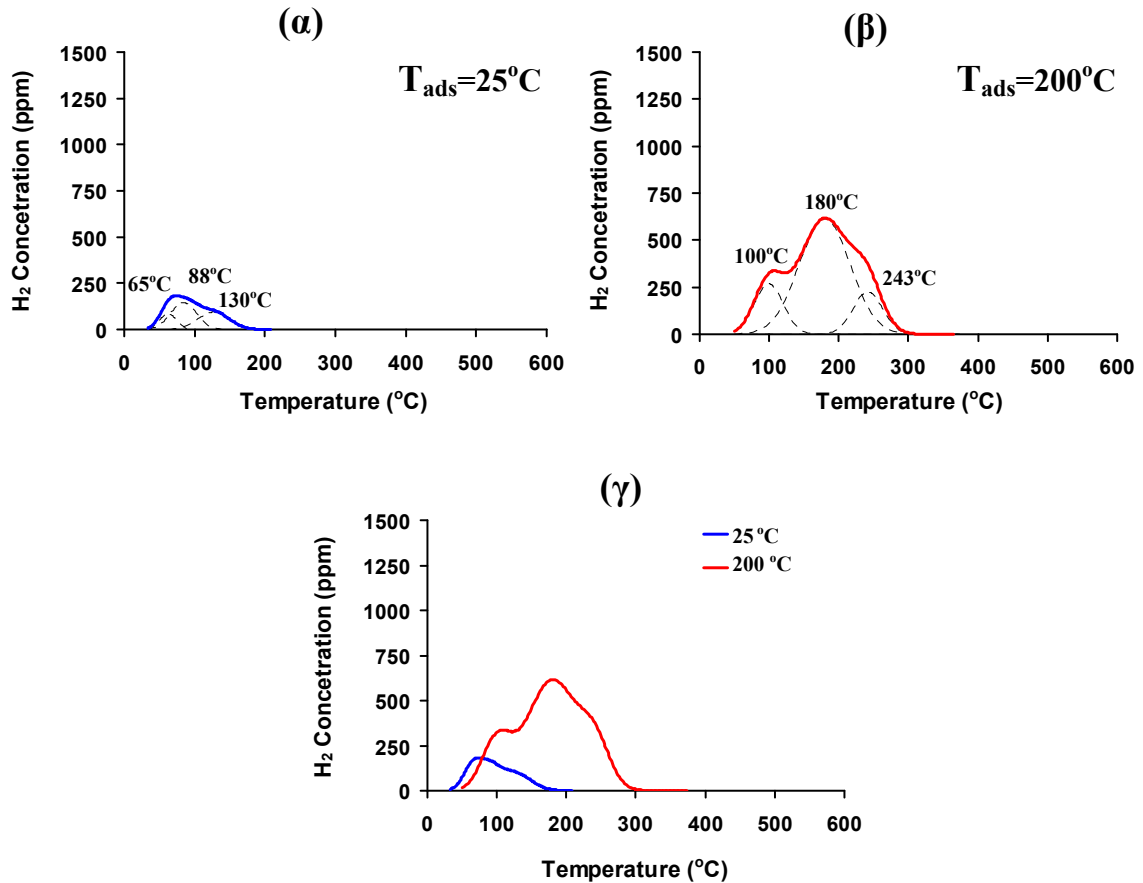
Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται τα φάσματα εκρόφησης H_2 που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση στους 25°C (Σχήμα 4.8α) και 200°C (Σχήμα 4.8β). Μετά από εκλεκτική προσρόφηση H_2 στους 25°C , ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He παρατηρήθηκε η ύπαρξη τριών ευδιάκριτων κορυφών στους 65, 88, και 130°C μετά από αποσυνέλιξη του φάσματος στην περιοχή $50\text{-}200^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα 4.8α). Αντίθετα, μετά από προσρόφηση στους 200°C παρατηρήθηκε αλλαγή της θέσης του μέγιστου της συγκέντρωσης εκρόφησης (180°C), καθώς και των δυο παραπλήσιων ώμων στους 100 και 243°C , αντίστοιχα (Σχήμα 4.8β). Στο Σχήμα 4.8γ παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα TPD- H_2 για τις δύο θερμοκρασίες προσρόφησης. Αξιοσημείωτη μεταβολή παρατηρείται στην ποσότητα εκροφημένου H_2 στις δυο πρώτες κορυφές (είδη Α και Β) με αύξηση της T_{ads} (Πίνακας 4.5).

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5, η συνολική ποσότητα H_2 που εκροφήθηκε από τον καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αυξήθηκε σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης. Αυτό αποδεικνύει ότι η προσρόφηση στο υπο μελέτη στερεό αποτελεί μια ενεργοποιημένη διαδικασία. Σε αντίθεση με τα είδη Α και Β όπου παρατηρείται σημαντική αύξηση στη ποσότητα του H_2 που εκροφάται, το είδος Γ δεν παρουσιάζει αξιόλογη αύξηση.

Ο Chiung [3] αναφέρεται σε πιθανό σχηματισμό δύο προσροφημένων ειδών Η σε στηριζόμενα μέταλλα μετάπτωσης. Το πρώτο είδος που εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες εκρόφησης ($70\text{-}80^{\circ}\text{C}$) αντιστοιχεί σε αντιστρεπτή χημική προσρόφηση (ασθενής χημικός δεσμός με το μέταλλο), και μπορεί εύκολα να διαχυθεί στο υπόστρωμα με μηχανισμό spillover. Το δεύτερο είδος αντιστοιχεί σε αναντιστρεπτή χημική προσρόφηση (ισχυρός χημικός δεσμός με το μέταλλο) και εκροφάται σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες ($100\text{-}130^{\circ}\text{C}$) [3]. Η μετατόπιση των δύο πρώτων κορυφών σε υψηλότερες θερμοκρασίες εκρόφησης οφείλεται στην μικρότερη επιφανειακή κάλυψη των ειδών αυτών, γεγονός που συμφωνεί με την θεωρία TPD.

Με βάση την συνολική ποσότητα του εκροφούμενου H_2 ($17.7 \mu\text{mols H/g}_{\text{cat}}$, Σχήμα 4.8β) και του συνολικού μετάλλου στο δείγμα ($79 \mu\text{mols H/g}_{\text{cat}}$), δεν αποκλείεται η επιπλέον ποσότητα υδρογόνου που προσροφάται στους 200°C σε σχέση με τη μη

ενεργοποιημένη (25°C) να οφείλεται αποκλειστικά σε ενεργοποιημένη χημική προσρόφηση H σε ατέλειες της επιφάνειας των μικρο-κρυσταλλιτών Cu εναποτιθέμενων στο υπόστρωμα γ -Al₂O₃. Από την άλλη όμως δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ύπαρξης φαινομένου back-spillover H από το υπόστρωμα στην επιφάνεια του Cu και εκρόφηση του ως H₂ (ενεργοποιημένη διαδικασία) [4].



Σχήμα 4.8: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για το καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β) και συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων που λήφθηκαν (γ).

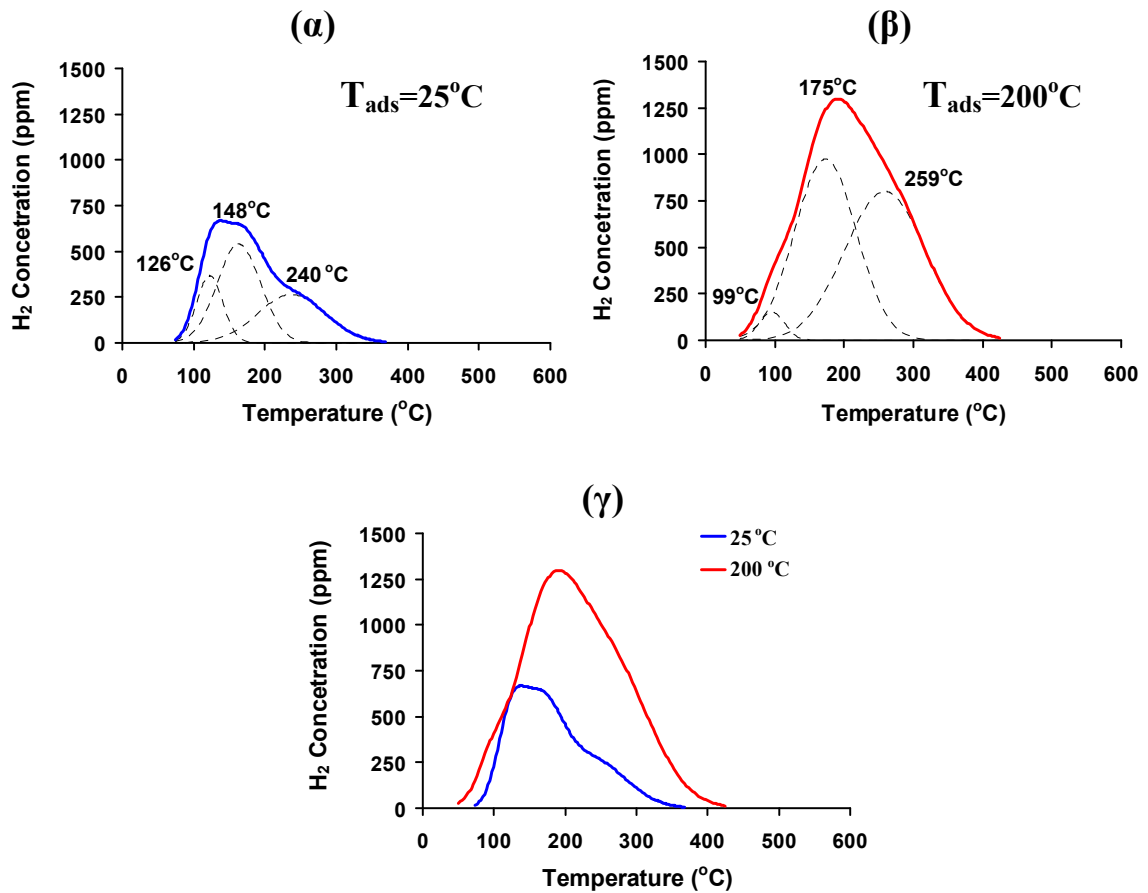
Πίνακας 4.5: Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου ($\mu\text{mols H/g}_{\text{cat}}$) για κάθε προσροφημένο είδος σε διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ (TPD-H₂).

| Θερμοκρασία προσρόφησης (°C) | Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου ($\mu\text{mols H/g}_{\text{cat}}$) | | | |
|------------------------------|--|---------|---------|----------|
| | Είδος Α | Είδος Β | Είδος Γ | Συνολικά |
| 25 | 1.0 | 2.8 | 2.2 | 6.0 |
| 200 | 3.1 | 12.2 | 2.3 | 17.7 |

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα φάσματα εκρόφησης H₂ που λήφθηκαν στον διμεταλλικό καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ μετά από προσρόφηση στους 25 και 200°C. Στην εκλεκτική προσρόφηση H₂ στους 25°C ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He λήφθηκαν τρεις διακριτές κορυφές στους

126, 148, και 240°C (μετά από συνέλιξη του φάσματος) (Σχήμα 4.9α). Αντίθετα, για προσρόφηση στους 200°C παρατηρήθηκε αλλαγή της θέσης του μέγιστου του ρυθμού εκρόφησης (99°C) αλλά και των δυο παραπλήσιων ώμων στους 175, και 259°C, αντίστοιχα (Σχήμα 4.9β). Στο Σχήμα 4.9γ παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα TPD-H₂ για τις δύο θερμοκρασίες προσρόφησης. Αξιοσημείωτη μεταβολή παρατηρείται στην ποσότητα εκρόφησης και στις τρεις κορυφές με αύξηση της T_{ads} (Πίνακας 4.6). Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.6, η συνολική ποσότητα H₂ που εκροφάται από τον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ αυξήθηκε σημαντικά (διπλασιάστηκε) με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης. Αυτό αποδεικνύει ότι η προσρόφηση στο υπο μελέτη στερεό αποτελεί ενεργοποιημένη διαδικασία. Με εξαίρεση το είδος A όπου παρατηρείται σημαντική μείωση στη ποσότητα του H₂ που εκροφάται, τα είδη B, και Γ παρουσιάζουν διπλασιασμό και τριπλασιασμό, αντίστοιχα. Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1.2.2.1, η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης (E_{des}) ενός είδους από μια στερεή επιφάνεια επηρεάζεται άμεσα από την επιφανειακή κάλυψη (θ) λόγω αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ γειτονικών προσροφημένων ειδών. Στο καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃, αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των χημειοροφημένων ειδών B και Γ σε υψηλές θερμοκρασίες προσρόφησης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του είδους A.

Με βάση τα συγκριτικά αποτελέσματα που προκύπτουν από την μελέτη των τριών καταλυτικών συστημάτων εξάγεται το συμπέρασμα ότι, η πρώτη κορυφή (99°C) αντιστοιχεί σε χημειοροφημένο είδος στο Cu, η δεύτερη ευρεία κορυφή (175°C) σε χημειοροφημένο είδος πάνω στο Pd, ενώ η τρίτη κορυφή (259°C) σε χημειοροφημένο είδος στους κρυσταλλίτες Pd-Cu. Κατά το στάδιο της προσρόφησης γίνεται διάχυση υδρογόνου από το Pd σε διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu και στη συνέχεια αυτό εκροφάται κατά το στάδιο της εκρόφησης κατευθείαν από την επιφάνεια Pd-Cu ή μέσω του μηχανισμού reverse-spillover.



Σχήμα 4.9: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για το καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων που λήφθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες προσρόφησης (γ).

Πίνακας 4.6: Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου (μmols H/g_{cat}) για κάθε προσροφημένο είδος σε διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (TPD-H₂).

| Θερμοκρασία προσρόφησης (°C) | Ποσότητα εκροφημένου υδρογόνου (μmols H/g _{cat}) | | | |
|------------------------------|--|---------|---------|----------|
| | Είδος Α | Είδος Β | Είδος Γ | Συνολικά |
| 25 | 4.5 | 11.0 | 8.4 | 23.9 |
| 200 | 1.7 | 26.9 | 26.8 | 57.4 |

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το H₂ προσροφάται σχεδόν πάντα διασπαστικά πάνω στα περισσότερα μέταλλα. Η προσρόφηση στα μέταλλα μπορεί να είναι αυθόρμητη (μη ενεργοποιημένη) H₂ ή ενεργοποιημένη, ανάλογα με το είδος του μετάλλου. Η χημική προσρόφηση στα ευγενή μέταλλα (π.χ., Pd) είναι συνήθως μη ενεργοποιημένη (σε θερμοκρασία δωματίου) [5, 6]. Έχει βρεθεί ότι η διασπαστική χημειορρόφηση υδρογόνου γίνεται πιο εύκολα σε επιφάνειες ευγενών μετάλλων σε σχέση με το Cu. Στην περίπτωση του μετάλλου Pd το ενεργειακό φράγμα για τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου είναι αμελητέο σε αντίθεση με το Cu, όπου απαιτείται υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης,

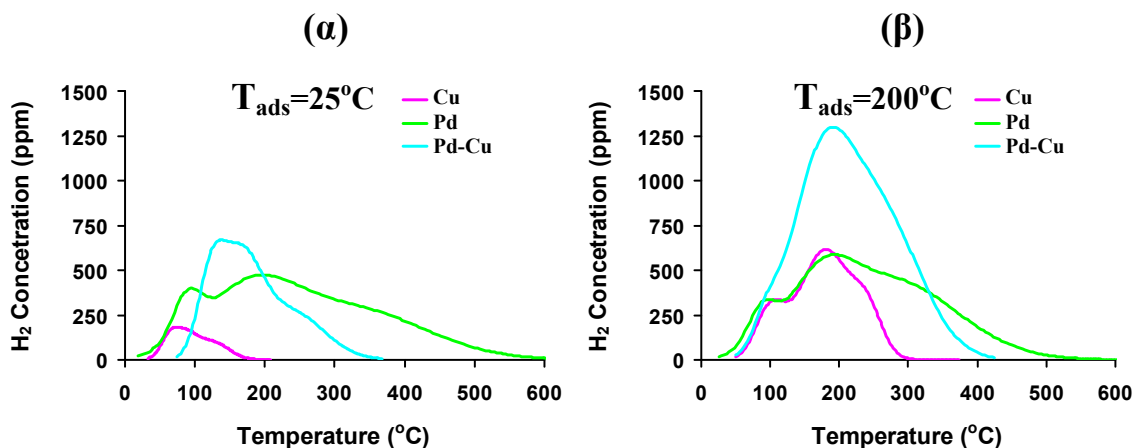
δηλαδή, υψηλές θερμοκρασίες. Μελέτες ενεργοποιημένης χημειορόφησης πραγματοποιήθηκαν σε επιφάνειες Cu [7, 8]. Στην ενεργοποιημένη προσρόφηση για να προχωρήσει η διασπαστική προσρόφηση πρέπει στο μόριο να προσφερθεί ενέργεια μεγαλύτερη του φράγματος ενέργειας. Το πιο πάνω φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί ως ακολούθως: Κατά τη διάσπαση του δεσμού του μορίου του H_2 θα πρέπει να είναι δυνατός ο σχηματισμός δύο νέων δεσμών μεταξύ των ατόμων υδρογόνου που προκύπτουν και της επιφάνειας του μετάλλου. Για να γίνει όμως αυτό θα πρέπει τα άτομα του μετάλλου να έχουν τουλάχιστον δύο ημιπλήρη τροχιακά. Στην περίπτωση όμως του Cu, η πιο πάνω προϋπόθεση δεν πληρείται, αφού τα άτομα του Cu διαθέτουν μόνο ένα ημιπλήρες 4s τροχιακό. Με βάση τα πιο πάνω έχουν γίνει διάφοροι θεωρητικοί υπολογισμοί σε κρυσταλλίτες Cu_{13} , ξεκινώντας από το σύστημα CuH_2 , οι οποίοι επιβεβαίωσαν την ύπαρξη υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης (>80 kcal/mol) για τη διάσπαση του H_2 [9]. Τα δύο μέταλλα (Pd και Cu) παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στη διασπαστική συμπεριφορά τους ως προς το H_2 . Με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς που έχουν γίνει για τα πιο πάνω μέταλλα, εξηγείται ικανοποιητικά η διαφορά μεταξύ παλλαδίου και χαλκού όσον αφορά τη χημειορόφηση του H_2 . Παρόλα αυτά, στην πράξη η ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορόφησης H_2 σε επιφάνεια Cu δεν είναι τόσο υψηλή όσο προβλέπεται από τη θεωρία, αλλά φτάνει μόλις τα 4 kcal/mol [9]. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το μοντέλο του κρυσταλλίτη Cu_{13} δεν αποδίδει την πραγματική ενεργειακή κατάσταση σε μια πραγματική επιφάνεια χαλκού, όπου βρέθηκε ότι οι ατέλειες της δομής του χαλκού συμμετέχουν στην ενεργοποιημένη χημική προσρόφηση του H_2 . Οι Czug et al. [10] έδειξαν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η ενθαλπία της προσρόφησης ελαττώνεται με αύξηση της επιφανειακής κάλυψης λόγω της ανάπτυξης απωστικών αλληλεπιδράσεων. Η ποσότητα του υδρογόνου που προσροφάται σε θερμικά σταθερούς φορείς μέσω φυσιορόφησης ή μέσω spillover είναι συνήθως αμελητέα στους 25°C [11].

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χαρακτηρισμός καταλυτών χαμηλής φόρτισης ($<0.5\%$ κ.β.) μπορεί συχνά να καταστεί αρκετά δύσκολος, γιατί στην περίπτωση αυτή (μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών) ευνοούνται διάφορα φαινόμενα που μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Τέτοια φαινόμενα είναι το spillover υδρογόνου, η αναγωγή του υποστρώματος και η άμεση προσρόφηση στο υπόστρωμα, όπως επίσης οι ισχυρές ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος [12].

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (βλέπε Κεφάλαιο 2.1.4), οι διμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες Pd-Cu σε σφαιρίδια $\gamma-Al_2O_3$ αποτελούν παραδείγματα καταλυτικών συστημάτων που παρουσιάζουν έντονο το φαινόμενο διάχυσης χημειοροφημένων ειδών (spillover-H). Σύμφωνα με τους Mönnich et al. [13] και Berndt et al. [14], άμεση

χημειορόφηση του υδρογόνου σε κρυσταλλίτες Pd-Cu είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί. Το υδρογόνο προσροφάται σε μονομεταλλικές θέσεις Pd και μετακινείται μέσω spill-over σε διμεταλλικές) θέσεις PdCu. Το φαινόμενο spillover παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200°C.

Η ποσότητα H₂ που εκροφάται για κάθε προσροφημένο είδος μεταβάλλεται σημαντικά με την θερμοκρασία προσρόφησης (Σχήμα 4.10). Τα αποτελέσματα αυτά διαμορφώνουν το σχήμα και τη θέση του συνολικού φάσματος TPD που λαμβάνεται πειραματικά. Όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό μέρος (βλέπε Κεφάλαιο 1.2.2.1), η επιφανειακή κάλυψη καθορίζει τη θέση και το σχήμα της κορυφής TPD. Συγκρίνοντας τα φάσματα εκρόφησης H₂ για τα τρία καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν, παρατηρείται ότι σε όλα τα φάσματα διακρίνονται περισσότερες από μία κορυφές (Σχήμα 4.10). Η θερμοκρασία όπου εμφανίζεται το μέγιστο στο ρυθμό εκρόφησης εξαρτάται τόσο από το καταλυτικό σύστημα που μελετάται, όσο και από την θερμοκρασία προσρόφησης. Συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης H₂ προκάλεσε αύξηση της συνολικής εκροφημένης ποσότητας H (μmol H/g_{cat}) στο στερεό 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να ερμηνευθεί με την ενεργοποίηση της προσρόφησης σε καινούργια ενεργά κέντρα της επιφάνειας τα οποία δεν είναι δυνατό να προσροφήσουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και με την αύξηση του ρυθμού διάχυσης ατομικού υδρογόνου από το μέταλλο στο υπόστρωμα ή σε διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu μέσω μηχανισμού spillover.



Σχήμα 4.10: Συγκριτικά φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (TPD-H₂) για τους καταλύτες 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃, 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C (α) και 200°C (β).

– Προσδιορισμός Διασποράς και Μέσου Μεγέθους Κρυσταλλιτών Μετάλλου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τον προσδιορισμό της διασποράς των μετάλλων στους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. έγινε χρήση της τεχνικής της εκλεκτικής χημικής προσρόφησης H_2 ακολουθούμενης από την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD- H_2), όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.1.2.5. Η μέθοδος αυτή θεωρείται μια από τις πλέον πρακτικές μεθόδους για τη μέτρηση της διασποράς του μετάλλου σε ένα στηριζόμενο καταλύτη και τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους (nm) των κρυσταλλιτών του. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd, Cu και Pd-Cu παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Όπως έχει αποδειχθεί (βλέπε Κεφάλαιο 2.1), η επίτευξη υψηλής διασποράς δηλαδή μικρών κρυσταλλιτών μετάλλων στην επιφάνεια του μεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη είναι ζωτικής σημασίας για την υπόψιν αντίδραση. Η ενεργότητα ενός στηριζόμενου καταλύτη εξαρτάται από τον αριθμό των επιφανειακών ατόμων μετάλλου της δραστικής φάσης. Για το λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η σύνθεση καταλυτών με όσο το δυνατό μεγαλύτερη διασπορά δηλαδή μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών. Όταν η διάμετρος των κρυσταλλιτών της δραστικής φάσης είναι μικρότερη από 10 nm, αυτά συσσωματώνονται πολύ εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικής επιφάνειας του καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό καλείται συσσωμάτωση (sintering) και επιταχύνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το μισό περίπου της θερμοκρασίας τήξης της δραστικής φάσης (θερμοκρασία Tammann). Σε σταθερή θερμοκρασία, η συσσωμάτωση διευκολύνεται όταν τα σωματίδια της δραστικής φάσης δεν είναι ισομεγέθη, καθώς τα μικρότερα τείνουν να προσκολλούνται στα μεγαλύτερα. Έτσι, καθίσταται απαραίτητη η σταθεροποίηση της δραστικής φάσης έναντι της συσσωμάτωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση κατάλληλου υποστρώματος. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι θερμικά πολύ σταθερά υλικά με υψηλό πορώδες και υψηλή μηχανική αντοχή. Για τους προαναφερθέντες λόγους γίνεται κατανοητή η σημασία που έχει η επιλογή της γ -αλουμίνας όσον αφορά τη σταθεροποίηση της δραστικής φάσης.

Η διασπορά του μετάλλου δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$D (\%) = (M_S/M_T) \times 100\% \quad (\text{εξ. 4.1})$$

όπου M_T είναι ο ολικός αριθμός ατόμων μετάλλου στο δείγμα του καταλύτη και M_S ο αριθμός επιφανειακών ατόμων μετάλλου

Όσο ο λόγος M_S/M_T πλησιάζει τη μονάδα τόσο μεγαλύτερο ποσοστό μετάλλου είναι επιφανειακό. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, υπάρχουν περιπτώσεις που η τιμή υπερβαίνει την μονάδα, γεγονός που υποδηλώνει τη πιθανή παρουσία φαινομένου *spillover* (διάχυση υδρογόνου προς το υπόστρωμα) και *reverse spillover* στο συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα. Ο προσδιορισμός της διασποράς των μετάλλων Pd και Cu στα στερεά 0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃, 1% κ.β. Pd/ γ -Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ υπολογίστηκε με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση τόσο σε θερμοκρασία δωματίου (μη ενεργοποιημένη προσρόφηση, 25°C), όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες (ενεργοποιημένη χημική προσρόφηση, 200°C). Σημαντικές παρατηρήσεις έχουν προκύψει από τη μελέτη της διασποράς, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.7. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του καταλύτη Pd/ γ -Al₂O₃ ελάχιστη αύξηση της διασποράς παρατηρείται κατά την ενεργοποιημένη προσρόφηση ($D = +1.7\%$). Τα ευγενή μέταλλα όπως Pd, Pt, Rh χαρακτηρίζονται από υψηλή ικανότητα διασπαστικής προσρόφησης υδρογόνου ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται ο ρυθμός spill over υδρογόνου. Για το σωστό προσδιορισμό της επιφανειακής κάλυψης ατόμων Pd με βάση το ατομικό υδρογόνο που προσροφάται σε αυτά θα πρέπει να αποφευχθούν τυχόν σφάλματα λόγω διάχυσης υδρογόνου από το Pd προς το υπόστρωμα. Σε μια τέτοια περίπτωση η συγκέντρωση του ατομικού υδρογόνου που θα εκροφηθεί από το Pd θα περιλαμβάνει και το H που προήλθε από το υπόστρωμα μέσω reverse spillover, οδηγώντας σε εσφαλμένη μέτρηση. Επομένως, στην προκείμενη περίπτωση ως αξιόπιστη τιμή διασποράς λαμβάνεται αυτή που μετρείται από μη ενεργοποιημένη προσρόφηση ($T_{ads} = 25^\circ\text{C}$). Αντίθετα, σημαντική διαφορά στην τιμή της διασποράς παρατηρείται στη περίπτωση του μονομεταλλικού καταλύτη Cu. Η διασπαστική προσρόφηση υδρογόνου στο χαλκό απαιτεί υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, επομένως υψηλότερες θερμοκρασίες ($T_{ads} > 200^\circ\text{C}$), γεγονός που αποδεικνύεται και στη παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, στην παρούσα μελέτη, η διασπορά των ατόμων Cu στην επιφάνεια σφαιριδίων αλουμίνας που μετρήθηκε μετά από ενεργοποιημένη προσρόφηση στους 200°C ήταν μεγαλύτερη κατά περίπου 15 εκατοστιαίες μονάδες ($D = 22.4\%$) σε σχέση με την μη ενεργοποιημένη προσρόφηση ($D = 7.6\%$).

Γνωρίζοντας τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος και υποθέτοντας συγκεκριμένο σχήμα κρυσταλλιτών (στις πλείστες περιπτώσεις σφαιρικό), μπορεί να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της δραστηκής φάσης [15]. Έτσι, στην περίπτωση κρυσταλλιτών σφαιρικού σχήματος, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου, d_c (nm) υπολογίζεται από την εξίσωση 4.2:

$$d_c = \frac{6AW}{\rho \cdot a_m \cdot D \cdot N_A} \quad (\text{εξ. 4.2})$$

όπου AW το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol), ρ η πυκνότητα του (g/m^3), a_m το εμβαδό διατομής ενός ατόμου μετάλλου (m^2 , r η ακτίνα του ατόμου, m^2), και N_A ο αριθμός Avogadro.

Στους υπό μελέτη μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες η δραστική φάση εμφανίζεται σε μικροκρυσταλλική μορφή με μέγεθος κρυσταλλιτών σε ένα εύρος τιμών 3.7-11.3 nm. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.7, φαίνεται ξεκάθαρα η εξάρτηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών της δραστικής φάσης από τη διασπορά καθώς και από το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα, οι κρυσταλλίτες Cu παρουσιάζουν μέσο μέγεθος 11.3 και 5.5 nm για μη ενεργοποιημένη και ενεργοποιημένη προσρόφηση, αντίστοιχα ενώ οι κρυσταλλίτες Pd έχουν σχετικά μικρότερο μέσο μέγεθος ($d_c = \sim 4.5$ nm). Δεδομένου ότι, η φόρτιση του Pd (1% κ.β.) προηγήθηκε από αυτή του Cu (0.5% κ.β.) αναμένεται σημαντική επικάλυψη κρυσταλλιτών Pd από κρυσταλλίτες Cu. Επομένως, ο ακριβής υπολογισμός του μέσου μεγέθους των διμεταλλικών κρυσταλλιτών Pd-Cu δεν μπορεί να επιτευχθεί με βάση τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από τους μονομεταλλικούς καταλύτες. Ωστόσο, αυτό γίνεται εφικτό με βάση τις μετρήσεις που έγιναν στον διμεταλλικό καταλύτη (Πίνακας 4.7), όπου εκτιμάται ότι το μέσο μέγεθος των διμεταλλικών κρυσταλλιτών PdCu θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 8.9-10.8 nm και 3.7-4.5 nm για 25 και 200°C, αντίστοιχα.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη ότι η υπολογιζόμενη διασπορά Pd μετά από προσρόφηση υδρογόνου στους 25 και 200 °C, στον καταλύτη Pd/ γ -Al₂O₃, δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη διαφορά και ότι η προσρόφηση υδρογόνου στον Cu είναι πιθανότατα ενεργοποιημένη, ως τελική και πιο αξιόπιστη τιμή για τη διασπορά των μετάλλων Pd και Cu στον διμεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ λαμβάνεται η τιμή του 33.2%. Αντίστοιχα, το πιο αξιόπιστο εύρος τιμών για το μέγεθος των διμεταλλικών κρυσταλλιτών PdCu κυμαίνεται από 3.7 έως 4.5 nm.

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα μέτρησης διασποράς και μέσου μεγέθους μονομεταλλικών Pd και Cu και διμεταλλικών κρυσταλλίτων PdCu στηριζόμενους σε γ -Al₂O₃.

| Καταλύτης | Θερμοκρασία Προσρόφησης (°C) | Διασπορά D (%) | Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών d (nm) |
|---|------------------------------|----------------|----------------------------------|
| 1% κ.β. Pd/ γ -Al ₂ O ₃ | 25 | 32.7 | 4.6 |
| | 200 | 34.4 | 4.4 |
| 0.5% κ.β. Cu/ γ -Al ₂ O ₃ | 25 | 7.6 | 11.3 |
| | 200 | 22.4 | 5.5 |
| 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al ₂ O ₃ | 25 | 13.8 | 8.9-10.8 |
| | 200 | 33.2 | 3.7-4.5 |

Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία (βλέπε Κεφάλαιο 2.4.5) οι καταλυτικές ιδιότητες των μεταλλικών στηριζομένων καταλυτών μεταβάλλονται με μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών μεταβάλλεται σημαντικά ο αριθμός ένταξης των επιφανειακών ατόμων μετάλλου. Στην πράξη, οι επιδράσεις αυτές αναμένεται να είναι σημαντικά πιο πολύπλοκες στην περίπτωση των διμεταλλικών στηριζομένων καταλυτών, οι οποίοι παρουσιάζουν κατανομή στο μέγεθος των σωματιδίων τους και όχι συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων. Επιπλέον, η κρυσταλλική δομή ενός σωματιδίου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις καταλυτικές του ιδιότητες. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την πολυπλοκότητα του προβλήματος ως προς την ευαισθησία που παρουσιάζουν στη δομή τους, αλλά και τη δυσκολία προσέγγισης του θέματος της επίδρασης του μεγέθους των κρυσταλλιτών στις καταλυτικές ιδιότητες μεταλλικών στηριζομένων καταλυτών, αφού απαιτείται *in-situ* γνώση της δομής και της μορφολογίας της καταλυτικής φάσης. Τα ευγενή μέταλλα όπως π.χ., το Pd εναποτίθενται πάνω σε ένα υπόστρωμα σε πολύ χαμηλές φορτίσεις σχηματίζοντας πολύ μικρούς κρυσταλλίτες με σκοπό την επίτευξη όσο το δυνατό μεγαλύτερης ενεργούς επιφάνειας ανά βάρος καταλύτη. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό στους στηριζόμενους καταλύτες, λόγω του ότι το κόστος της ενεργού φάσης είναι σημαντικό. Αντίθετα, στην περίπτωση που δημιουργούνται μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες, εκτός από τη μείωση της ειδικής ενεργούς επιφάνειας, παρουσιάζεται και το μειονέκτημα ότι αν οι κρυσταλλίτες βρίσκονται πολύ κοντά ο ένας στον άλλο, μπορούν να συσσωματωθούν πολύ εύκολα λόγω της κινητικότητας των επιφανειακών ατόμων με την εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών.

4.3. Καταλυτικά Πειράματα

4.3.1. Επίδραση Χημικής Σύστασης του Υποστρώματος

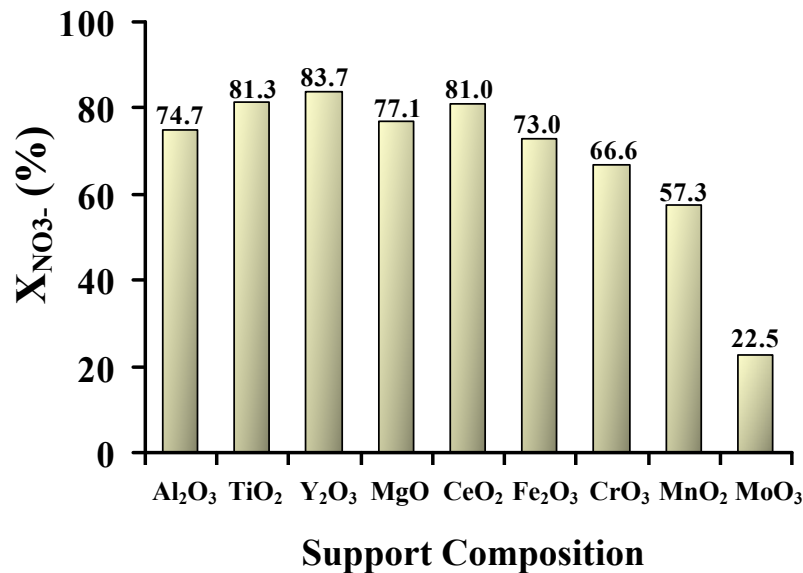
Διάφορα σύνθετα οξειδία μετάλλων του τύπου $M_xO_y-Al_2O_3$ ($M_xO_y = CeO_2, MgO, Mn_2O_3, Cr_2O_3, Y_2O_3, MoO_3, Fe_2O_3$ και TiO_2), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την εναπόθεση Pd-Cu έχουν μελετηθεί ως προς την επίδραση τους για την αντίδραση $NO_3^-/H_2/O_2$ σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής. Σταθερές συνθήκες διατηρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης (GFSC=80% κ.ο. $H_2/20%$ κ.ο. αέρα; FF=4 mL/min; T=25°C; P=1.2 atm). Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.11 και 4.12. Στα Σχήματα αυτά αναφέρονται οι τιμές της μέγιστης μετατροπής των NO_3^- ($X_{NO_3^-}$, %) (Σχήμα 4.11), καθώς και της αντίστοιχης εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2} , %), NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$, %) και NO_2^- ($S_{NO_2^-}$, %) (Σχήμα 4.12) που μετρήθηκαν στα προαναφερθέντα υλικά μετά από 2.5h αντίδρασης.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την εφαρμογή AAS (βλέπε Πίνακα 4.1) και H_2 -TPD (βλέπε Πίνακες 4.6 και 4.7) η φόρτιση και η διασπορά των μετάλλων Pd, Cu και των μεταλλοξειδίων M_xO_y στα υπό μελέτη υλικά είναι πρακτικά η ίδια. Επομένως, η διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα στερεά 1% κ.β. Pd/ 0.5% κ.β. Cu/ $M_xO_y-Al_2O_3$ ως προς την αντίδραση $NO_3^-/H_2/O_2$ σχετίζεται άμεσα με τη χημική σύσταση του υποστρώματος.

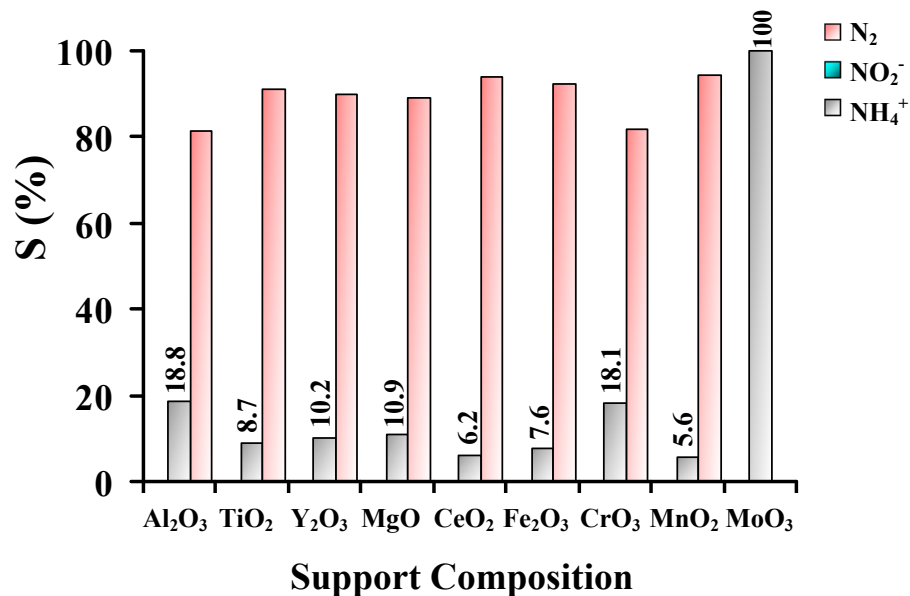
Όλα τα υλικά που μελετήθηκαν παρουσίασαν συνθήκες σταθερής κατάστασης (steady state) ως προς την $X_{NO_3^-}$ (%) μετά τα 90min συνεχούς αντίδρασης και η οποία κυμάνθηκε μεταξύ 22.5% και 83.5%. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.11 η σειρά δραστηριότητας ($X_{NO_3^-}$, %) για τα υπό μελέτη στερεά βρέθηκε να είναι: $Y_2O_3 > TiO_2 > CeO_2 > MgO > \gamma-Al_2O_3 > Fe_2O_3 > Cr_2O_3 > Mn_2O_3 > MoO_3$. Τα μεταλλοξειδία MgO, CeO_2 , TiO_2 και Y_2O_3 βελτίωσαν την απόδοση του καταλύτη Pd-Cu/ $\gamma-Al_2O_3$ από 0.5 μέχρι 8.8%, αντίθετα τα μεταλλοξειδία Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 και MoO_3 προκάλεσαν μείωση της $X_{NO_3^-}$ (%) από 0.5 μέχρι 52.2%. Ιδιαίτερα αυξημένη μετατροπή ($X_{NO_3^-} \geq 80%$) παρουσιάζουν τα στερεά CeO_2 , Y_2O_3 και TiO_2 , ενώ το MoO_3 επιδεικνύει τη χειρότερη τιμή μετατροπής NO_3^- ($X_{NO_3^-} = 22.5%$) σε σχέση με τα υπόλοιπα. Είναι έκδηλο ότι η δραστηριότητα που παρουσιάζουν τα πιο πάνω καταλυτικά συστήματα στην μετατροπή NO_3^- παρουσιάζει άμεση συσχέτιση με τη χημική σύσταση του υποστρώματος.

Όσον αφορά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ($S_{NH_4^+}$, $S_{NO_2^-}$ και S_{N_2} , %) πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη των υλικών που παρουσίασαν παρόμοια $X_{NO_3^-}$ (%) (Σχήμα 4.12). Συγκεκριμένα, η σειρά εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH_4^+ βρέθηκε να είναι: $CeO_2 < TiO_2 < Y_2O_3 < MgO < \gamma-Al_2O_3$. Τα οξειδία των μετάλλων CeO_2 και TiO_2 παρουσίασαν την χαμηλότερη εκλεκτικότητα $S_{NH_4^+}$ (%), με τιμές 6.2% και 8.7%,

αντίστοιχα. Καμιά αξιοσημείωτη παραγωγή NO_2^- δεν παρατηρήθηκε στα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι, τα νιτρώδη ιόντα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του διμεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη Pd-Cu υφίσταται ταχεία μετατροπή (υδρογόνωση) προς άλλα προϊόντα. Με εξαίρεση τα μεταλλοξείδια MoO_3 και CrO_3 η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N_2 (S_{N_2} , %) κυμάνθηκε σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με το απλό υπόστρωμα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{N}_2} > 75\%$).



Σχήμα 4.11: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %). Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H_2 /20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $t=2.5\text{h}$, $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.



Σχήμα 4.12: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %), NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) και N_2 (S_{N_2} , %). Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H_2 /20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $t=2.5\text{h}$, $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι, μόνο τα μεταλλοξειδία CeO_2 , TiO_2 και Y_2O_3 προσδίδουν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 δυνατότητα αυξημένης απόδοσης ($X_{\text{NO}_3^-}$ και S_{N_2} , %) για την υπόψιν αντίδραση. Στη παρούσα εργασία το TiO_2 έχει επιλεγεί ως το καταλληλότερο υλικό ανάμεσα στα μεταλλοξειδία της σειράς αυτής (CeO_2 και Y_2O_3) για την μελέτη διάφορων παραμέτρων που εμπλέκονται στην όλη διαδικασία. Το διοξείδιο του τιτανίου προσδίδει στον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 τόσο υψηλή ενεργότητα ($X_{\text{NO}_3^-} = 81.3\%$), όσο και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 ($S_{\text{N}_2} = 92.3\%$). Αποτελεί υλικό με υψηλή χημική σταθερότητα, μη τοξικό, φθηνό και βιοσυμβατό. Κρυσταλλώνεται σε διάφορες μορφές: ρουτίλιο (rutile), ανατάση (anatase), και μπρουκίτη (brookite). Η πιο κοινή και πιο μελετημένη δομή είναι αυτή του ρουτίλιου καθώς είναι και η πιο σταθερή [16]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες συνήθως το TiO_2 δεν κρυσταλλώνεται και υπάρχει σε άμορφη κατάσταση. Το TiO_2 παρουσιάζει σημαντική συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) και γι' αυτό χαρακτηρίζεται και ως ημιαγωγός τύπου n [17]. Το ενεργειακό χάσμα του υλικού είναι 3-3.4 eV [18].

Μηχανιστικές μελέτες (TPSR, DRIFTS, SSITKA) που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, και στις οποίες θα γίνει εκτεταμένη αναφορά στην συνέχεια, επιβεβαιώνουν τα πιο πάνω αποτελέσματα, καθώς και ενισχύουν την άποψη για άμεση εμπλοκή του υποστρώματος στο μηχανισμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων με υδρογόνο.

Η θετική επίδραση του TiO_2 στην υπόψιν αντίδραση επιβεβαιώνεται και από άλλες μελέτες [19-21]. Οι Constantinou et al. [15] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά ενός μεγάλου αριθμού μικτών μεταλλοξειδίων, $\text{M}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2, \text{SrO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$ και TiO_2) ως προς την αντίδραση εκλεκτικής αναγωγής NO_3^- παρουσία H_2/O_2 σε αντιδραστήρες ημιδιαλείποντος έργου όπου επιβεβαίωσαν ότι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί τον πιο ενεργό και εκλεκτικό καταλύτη για την εν λόγω διεργασία. Οι Prusse et al. [16] αναφέρθηκαν σε βελτιωμένη ενεργότητα ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) του καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 παρουσία TiO_2 , ενώ οι Gao et al. [21] σε σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %).

Οι Sá et al. [22] εξέτασαν την δραστηριότητα του μονομεταλλικού καταλύτη Pd/ TiO_2 στην υπόψιν αντίδραση και παρατήρησαν υψηλή μετατροπή NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) και χαμηλή εκλεκτικότητα σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) σε σχέση με το στερεό Pd/ CeO_2 , αλλά ανεπαρκή εκλεκτικότητα σε N_2 (S_{N_2} , %) σε σχέση με τους διμεταλλικούς καταλύτες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης Pd/ TiO_2 δεν έδειξε κάποια ευαισθησία στην παρουσία CO_2 , όπως συνέβη στην περίπτωση του καταλύτη με υπόστρωμα το CeO_2 . Η αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε στηριζόμενους καταλύτες Pd σε υπόστρωμα TiO_2 σχετίζεται με τη παρουσία μερικώς ανηγμένων συμπλεγμάτων (complexes) TiO_2 (πιθανότατα λόγω κενών

θέσεων οξυγόνου) στην περιοχή του διεσπαρμένου Pd και των κέντρων Ti^{3+} . Τα νιτρικά ιόντα προσροφούνται σε εκτεθειμένες όξινες κατά Lewis θέσεις της τιτάνιας ακολουθώντας ανταλλαγή με OH^- , όπου ανάγονται με ατομικό υδρογόνο το οποίο προέρχεται από το Pd. [23, 24].

Οι Epron et al. [25], χρησιμοποίησαν το CeO_2 ως υπόστρωμα για την σύνθεση μονομεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd. Οι καταλύτες Pd/ CeO_2 έδειξαν υψηλή ενεργότητα όσο αφορά την αναγωγή των νιτρικών ιόντων αλλά πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα σε N_2 (80% εκλεκτικότητα σε NH_4^+). Οι συγγραφείς πρότειναν ότι τα μερικώς ανηγμένα μεταλλοξειδία (ως υποστρώματα) έχουν την ικανότητα να ανάγουν τα νιτρικά ιόντα. Ο προτεινόμενος μηχανισμός εμπλέκει τις κενές θέσεις οξυγόνου οι οποίες δρουν ως ενεργά κέντρα για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων (βλέπε Κεφάλαιο 2.2).

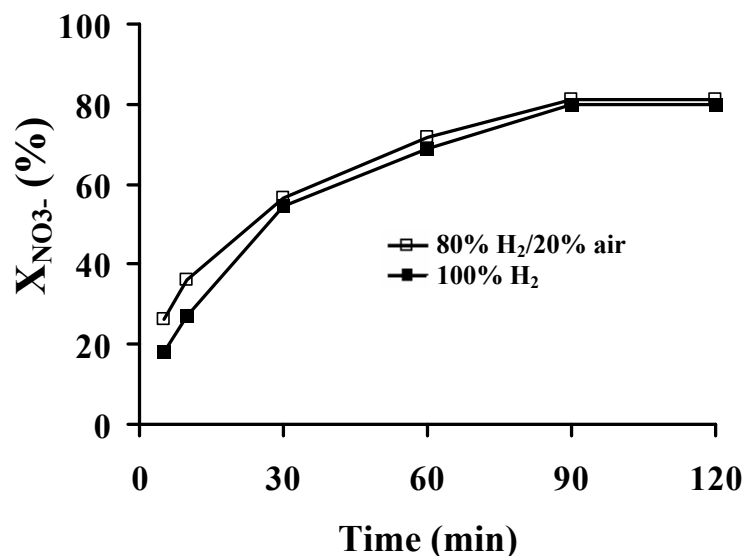
4.3.2. Επίδραση Παρουσίας O_2 στην Αέρια Τροφοδοσία

Στην παρούσα εργασία, επιχειρήθηκε για πρώτη φορά, μελέτη επίδρασης της παρουσίας οξυγόνου στην καταλυτική αναγωγή NO_3^- με H_2 σε *αντιδραστήρα συνεχούς ροής*. Στα Σχήματα 4.13 και 4.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της σύστασης τροφοδοσίας σε οξυγόνο (80% κ.ο. $H_2/4.2\%$ κ.ο. O_2 ή 20% κ.ο. air) στην καταλυτική ενεργότητα ($X_{NO_3^-}$, %) και εκλεκτικότητα της αντίδρασης ($S_{NH_4^+}$, S_{NO_2} και S_{N_2} , %) για τον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$. Η σύσταση του αέριου μίγματος της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε περιορίστηκε εκτός των ορίων επικινδυνότητας ανάφλεξης (flammability range = 18-59 vol. % H_2/air) ή έκρηξης (explosion range = 4-70 vol. % H_2/air). Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων οξυγόνου (2.1-6.3% O_2) στην υπόψιν αντίδραση. Συγκεκριμένα, με αύξηση της σύστασης της τροφοδοσίας σε οξυγόνο (2.1-4.2% κ.ο. O_2), η $X_{NO_3^-}$ (%) διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα ($X_{NO_3^-} > 80\%$), ενώ παρουσίασε σχετικά σημαντική μείωση 10 εκατοστιαίων μονάδων παρουσία $>4.2\%$ κ.ο. O_2 στην αέρια τροφοδοσία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13 η μετατροπή NO_3^- ($X_{NO_3^-}$, %) παρουσιάζει παρόμοιο προφίλ και στις δύο αντιδράσεις που μελετήθηκαν (NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$). Αντίθετα, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ , ($S_{NH_4^+}$, %) με αύξηση της σύστασης τροφοδοσίας σε O_2 περνά από το ελάχιστο μεταξύ 4.2 και 6.3% κ.ο. O_2 ($S_{NH_4^+}=8.7-7.3\%$) (Πίνακας 4.8). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας η χρησιμοποίηση 80% κ.ο. $H_2/4.2\%$ κ.ο. O_2 αποτελεί ιδανική επιλογή για την υπόψιν αντίδραση δεδομένου ότι προκαλεί μείωση της $S_{NH_4^+}$ (%) κατά 13 (60%) εκατοστιαίες μονάδες μετά από 2h συνεχούς αντίδρασης χωρίς καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της ενεργότητας του καταλύτη ($X_{NO_3^-}$, %) (Σχήμα 4.14).

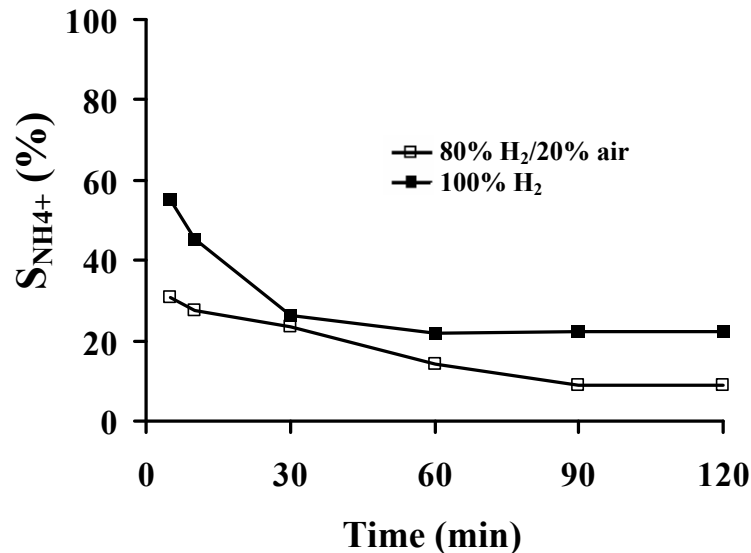
Όπως αποδείχθηκε, τα μειωμένα επίπεδα αμμωνιακών ιόντων που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$, οφείλονται καθαρά στην παρουσία του οξυγόνου στην αντίδραση και όχι στη μείωση της μερικής πίεσης του H_2 . Συγκεκριμένα, κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκε 100% κ.ο. H_2 και 80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. He δεν παρατηρήθηκε καμία ουσιαστική αλλαγή στη συμπεριφορά του καταλύτη τόσο ως προς την μετατροπή NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-} = \sim 80\%$), όσο και ως προς την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+} = \sim 22\%$) και NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-} = 0\%$). Αντίθετα, μικρή μείωση της $X_{\text{NO}_3^-}$ ($X_{\text{NO}_3^-} = 70\%$) παρατηρήθηκε με περαιτέρω μείωση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (70% κ.ο. $\text{H}_2/30\%$ κ.ο. He). Τέλος, καμία αξιοσημείωτη παραγωγή NO_2^- (<0.03 mg/L) δεν παρατηρήθηκε σε κανένα πείραμα (Πίνακα 4.8).

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα της επίδρασης της σύστασης αέριου μίγματος τροφοδοσίας στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %), NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) και N_2 (S_{N_2} , %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 2h αντίδρασης.

| Αέριο μίγμα αντίδρασης | Μετατροπή NO_3^- (%) | Εκλεκτικότητα (%) | | |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| | | N_2 | NH_4^+ | NO_2^- |
| 100% H_2 | 80.0 | 77.9 | 22.1 | 0.0 |
| 90% $\text{H}_2/10\%$ αέρα | 81.7 | 88.7 | 12.3 | 0.0 |
| 80% $\text{H}_2/20\%$ αέρα | 82.3 | 91.3 | 8.7 | 0.0 |
| 70% $\text{H}_2/30\%$ αέρα | 73.1 | 92.8 | 7.2 | 0.0 |
| 80% $\text{H}_2/20\%$ He | 81.0 | 77.7 | 21.3 | 0.0 |
| 70% $\text{H}_2/30\%$ He | 70.2 | 77.0 | 19.0 | 0.0 |



Σχήμα 4.13: Επίδραση της σύστασης του αέριου μίγματος τροφοδοσίας στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-] = 75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}} = 4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.



Σχήμα 4.14: Επίδραση της σύστασης του αέριου μίγματος της τροφοδοσίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.

Σύμφωνα με τα μηχανιστικά πειράματα (SSITKA, DRIFTS, TPSR) που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και εις τα οποία θα γίνει λεπτομερής αναφορά στην συνέχεια το οξυγόνο φαίνεται να δρα έμμεσα στην μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς τα αμμωνιακά ιόντα μέσω δυο οδών:

(α) Η επιφανειακή κάλυψη υδρογόνου (θ_H) θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μια σημαντική κινητική παράμετρος για τον έλεγχο της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 . Η ρύθμιση της θ_H για την επίτευξη μέγιστης εκλεκτικότητας σε N_2 μέσω της αφαίρεσης προσροφημένων ατόμων υδρογόνου από την επιφάνεια των κρυσταλλιτών Pd και Cu θα μπορούσε να διευκολυνθεί από την παρουσία ενεργών ειδών οξυγόνου στο Pd, Pd-Cu, ή ακόμα και στη επιφάνεια μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος. Το υδρογόνο αντιδρά με το υδρογόνο (σχηματισμός νερού) προκαλώντας την μείωση της επιφανειακής κάλυψης του ατομικού υδρογόνου με αποτέλεσμα την μείωση της αναλογίας του προσροφημένου ατομικού αζώτου ως προς το προσροφημένο ατομικό υδρογόνο (N/H). Το γεγονός αυτό, αυξάνει την πιθανότητα συνδυασμού δυο προσροφημένων ατόμων αζώτου (N και NO), ενώ παράλληλα μειώνει την επάρκεια σε υδρογόνο που απαιτείται προκειμένου να ολοκληρωθεί η διαδοχική υδρογόνωση των αζωτούχων ειδών προς τα αμμωνιακά ιόντα [27, 28]. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι ο ρόλος της παραμέτρου θ_H στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ δεν είναι μονοσήμαντος. Από τη μια κάποιος θα ανέμενε ότι η αύξηση του θ_H θα ευνοούσε τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, αφού η παρουσία προσροφημένου υδρογόνου στο Pd είναι απαραίτητη για την διάσπαση των προσροφημένων νιτρικών ειδών. Από την άλλη όμως, μεγάλες τιμές της παραμέτρου θ_H

φαίνεται να μην ευνοούν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, αφού πιθανόν να δυσχεραίνουν την αντίδραση δύο προσροφημένων ατόμων N προς σχηματισμό αερίου N₂. Συνοψίζοντας, θα περίμενε κανείς ότι θα πρέπει να υπάρχει μια βέλτιστη τιμή επιφανειακής κάλυψης υδρογόνου η οποία να μεγιστοποιεί τον ρυθμό μετατροπής NO₃⁻ όπως επίσης και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂. Η εμπλοκή του οξυγόνου ως ρυθμιστής της επιφανειακής κάλυψης του υδρογόνου σε διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην ευνοείται η S_{NH₄⁺}, (%), χωρίς όμως να επηρεάζεται η X_{NO₃⁻} (%). Παρόμοια εξήγηση μπορεί να δοθεί και στη περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε 80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα στο ρεύμα τροφοδοσίας.

(β) Επιπλέον, μια ενδεχόμενη μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης του Pd που σχετίζεται άμεσα με την αλλαγή της ισχύος των δεσμών διάφορων προσροφημένων ειδών στη επιφάνεια του Pd (π.χ., NO₃⁻, NO₂⁻ και H) μπορεί να οδηγήσει στη μεταβολή διάφορων κινητικών σταθερών (k) που εμπλέκονται στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. Συγκεκριμένα, η υψηλή οξειδωτική κατάσταση του Pd ευνοεί το σχηματισμό NO₂⁻, ενώ η ανηγμένη μορφή του Pd το σχηματισμό NH₄⁺. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ο σχηματισμός N₂ (ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση N) φαίνεται να ευνοείται σε μερικώς οξειδωμένους/ανηγμένους κρυσταλλίτες Pd ή Pd/Cu. Στην προκειμένη περίπτωση το οξυγόνο φαίνεται να προκαλεί την μερική οξειδωτική κατάσταση του Pd. Τα οξειδωμένα άτομα Pd έλκουν μερικό από το ηλεκτρονιακό φορτίο του δεσμού Pd-O, κατά συνέπεια του δεσμού O-N και N=O λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον ένα δεσμό στον άλλο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ισχύς του δεσμού μεταξύ των προσροφημένων ειδών αζώτου και του Pd να εξασθενεί, ελαχιστοποιώντας κατά πολύ την πιθανότητα περαιτέρω υδρογόνωσης κυρίως των προσροφημένων αμμωνιακών ειδών.

Αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας (X_{NO₃⁻}, %) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH₄⁺}, %) διαφόρων στερεών (π.χ., Pd-Cu/Al₂O₃) με αύξηση της μερικής πίεσης H₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας έχει αναφερθεί από τους Gao et al. [21] και Chen et al. [26]. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι αύξηση της ροής ή της μερικής πίεσης H₂ οδηγεί σε περαιτέρω “καθαρισμό” θέσεων προσρόφησης NO₃⁻ στην επιφάνεια του καταλύτη που έχουν καταληφθεί από άτομα O₂, ενώ παρέχει περισσότερους δότες ηλεκτρονίων για την αναγωγή NO₃⁻ σε N₂. Από την άλλη, αυξημένη προσρόφηση υδρογόνου στην επιφάνεια (λόγω της αυξημένης μερικής πίεσης) αυξάνει την πιθανότητα αντίδρασης ατόμων υδρογόνου με είδη NO_x και το σχηματισμό δεσμών N-H δηλαδή NH₄⁺ (ανεπιθύμητο προϊόν) [26].

Αρκετές μελέτες αναφέρονται στην επίδραση του οξυγόνου στην καταλυτική αναγωγή NO_x με H₂ (αντίδραση αερίων σε στερεό καταλύτη) [27-32]. Η επίδραση αυτή

αποδίδεται από πολλούς στη μείωση της καλυπτόμενης από H_2 επιφάνειας (θ_H) λόγω της αντίδρασης του H_2 με το O_2 προς το σχηματισμό H_2O , επιτρέποντας έτσι την ένωση δύο παρακειμένων προσροφημένων ατόμων N και το σχηματισμό αερίου N_2 [27, 28]. Οι Frank et al. [31] παρουσίασαν κινητικές μελέτες όσον αφορά την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ στον καταλύτη Pt-Mo-Co/ $\alpha-Al_2O_3$. Οι μελέτες αυτές αποκάλυψαν ότι τόσο ο ρυθμός κατανάλωσης NO, όσο και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης του O_2 στην τροφοδοσία από 0.1 μέχρι 2mol%. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού κατανάλωσης NO και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 όταν η συγκέντρωση του O_2 στην τροφοδοσία αυξήθηκε στην περιοχή 2-10mol% O_2 . Οι συγγραφείς εισηγήθηκαν ότι η ευεργετική επίδραση του οξυγόνου στην περιοχή συγκεντρώσεων 0.1-2mol% οφείλεται στην ελάττωση της επιφανειακής συγκέντρωσης του υδρογόνου στο Pt (λόγω αντίδρασης με το οξυγόνο προς σχηματισμό H_2O), επιτρέποντας έτσι την αντίδραση δύο γειτονικά προσροφημένων ατόμων N προς σχηματισμό αερίου N_2 . Η σημασία της επιφανειακής κάλυψης του υδρογόνου (θ_H) όσον αφορά τη ρύθμιση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 επιβεβαιώνεται και από την άλλες μελέτες. Μια από τις κυριότερες διεργασίες που επηρεάζουν την παράμετρο θ_H είναι η αντίδραση των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου στο Pt με ενεργά είδη οξυγόνου που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [32].

Οι Silletti et al. [30] μελέτησαν το ρόλο του οξυγόνου στην αναγωγή προσροφημένων ειδών NO_3^- (μετά την προσρόφηση των NO_2^-) με H_2 σε καταλύτη Pd/MgAlO_x μέσω της Φωτοηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Ακτίνων-X (XPS). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS, η παρουσία του οξυγόνου στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική κατάσταση του Pd. Επίσης, παρατηρήθηκε βελτίωση κατά 70% της ικανότητας προσρόφησης NO_2^- σε καταλύτες Pd/MgAlO_x που επεξεργάστηκαν με οξυγόνο σε σχέση με τους ανηγμένους καταλύτες. Σύμφωνα με τους συγγραφείς πιθανοί λόγοι που οδήγησαν στο αποτέλεσμα αυτό είναι (α) υψηλή οξειδωτική κατάσταση του Pd, η οποία ενδεχομένως να ευνοεί την προσρόφηση NO_2^- (αλλαγές στην ισχύ των δεσμών Pd- NO_2), και (β) παρουσία οξειδωμένων ειδών Pd (Pd oxo-species) που παρέχουν επιπλέον θέσεις προσρόφησης NO_2^- [30].

Η θετική επίδραση του οξυγόνου στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων παρουσία H_2 σε υδατικά μέσα αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Constantinou et al. [33]. Οι συγγραφείς μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου (2.1-6.3% κ.ο. O_2) στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{NO_3^-}$, %) και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$, %) στον καταλύτη 0.92% κ.β. Pd-0.32% κ.β. Cu/ $\gamma-Al_2O_3$ σε αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου ($[NO_3^-]^0=75mg/L$). Παρατήρησαν ότι η σύσταση σε

οξυγόνο επηρεάζει ελάχιστα την $X_{NO_3^-}$ (%). Η $X_{NO_3^-}$ κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα ($X_{NO_3^-} > 93\%$) ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης O_2 στο μίγμα αντίδρασης H_2/O_2 . Η συγκέντρωση NH_4^+ αν και ακολούθησε μια αυξητική τάση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εντούτοις διατηρήθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα (2, 3 και 4 mg/L για 2.1, 4.3 και 6.3% κ.ο. O_2) σε σχέση την αντίδραση NO_3^-/H_2 ($C_{NH_4^+} = 8.5$ mg/L). Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα των Constantinou et al. [33] βρίσκονται σε συμφωνία με το αποτέλεσμα που λήφθηκε στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ της παρούσας έρευνας.

4.3.3. Επίδραση Ογκομετρικής Ροής

Στην παρούσα εργασία επιχειρείται, ίσως για πρώτη φορά σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, εκτεταμένη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ροής της υγρής φάσης (FF) στην καταλυτική αναγωγή νιτρικών ιόντων με 80% κ.ο. H_2 /20% κ.ο αέρα. Το Σχήμα 4.15 παρουσιάζει την επίδραση της ογκομετρικής ροής διαλύματος NO_3^- ($[NO_3^-]^0 = 50$ mg/L) στην καταλυτική συμπεριφορά ($X_{NO_3^-}$, %) του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ ως προς τη μετατροπή NO_3^- και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ($S_{NH_4^+}$, $S_{NO_2^-}$, %).

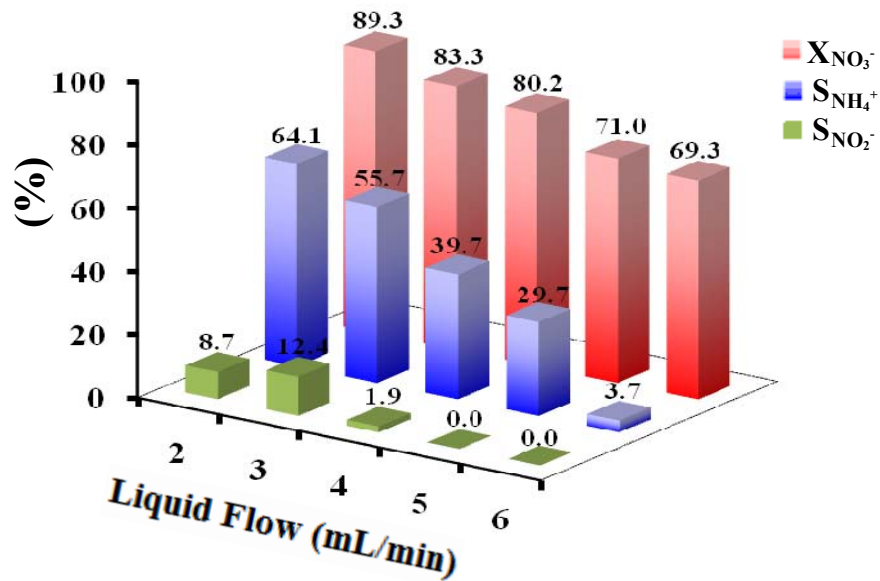
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15, ο βαθμός μετατροπής NO_3^- ($X_{NO_3^-}$, %) είναι αντιστρόφως ανάλογος της ροής (FF=2-6 mL/min). Το αποτέλεσμα αυτό θεωρείται απόλυτα φυσιολογικό δεδομένου ότι, με αύξηση της ροής του υγρού ο χρόνος επαφής/αντίδρασης των αντιδρώντων με την καταλυτική επιφάνεια μειώνεται. Παρόλα αυτά, σχετικά υψηλές τιμές $X_{NO_3^-}$ (%) μπορούν να επιτευχθούν σε σχετικά υψηλές ροές υγρού (π.χ., 70% για 6 mL/min). Παρόμοια εικόνα πτωτικής τάσης με αύξηση της ροής παρουσιάζει και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$, %). Αξιοσημείωτη διαφορά παρατηρείται στην $S_{NH_4^+}$ (%) σε σχετικά όμοιες $X_{NO_3^-}$ (%). Συγκεκριμένα, με αύξηση της ροής από 3 σε 4 mL/min η $X_{NO_3^-}$ (%) μειώθηκε κατά 3 εκατοστιαίες μονάδες, ενώ η $S_{NH_4^+}$ (%) κατά 16 εκ. μον. Η θετική επίδραση των υψηλών ροών στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ενισχύεται και από τα αποτελέσματα της μελέτης εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς τα NO_2^- ($S_{NO_2^-}$, %). Συγκεκριμένα, σε ροές άνω των 4 mL/min, δεν παρατηρήθηκε καμία αξιοσημείωτη παραγωγή αμμωνιακών ιόντων

Θα μπορούσε να υποστηρίξει κάποιος ότι, η μείωση που παρατηρείται στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$, %) στις υψηλές ροές σχετίζεται άμεσα με το μειωμένο ποσοστό των νιτρικών ιόντων που ανάχθηκαν ($X_{NO_3^-}$, %). Στην προκειμένη περίπτωση αυτό δεν μπορεί να ισχύει για του ακόλουθους λόγους. Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.15, η διαφορά που παρατηρείται στη $X_{NO_3^-}$ (%) μεταξύ της ροής 6 και 2 mL/min μετά από 2h συνεχούς αντίδρασης αγγίζει περίπου το 20% (15 mg/L

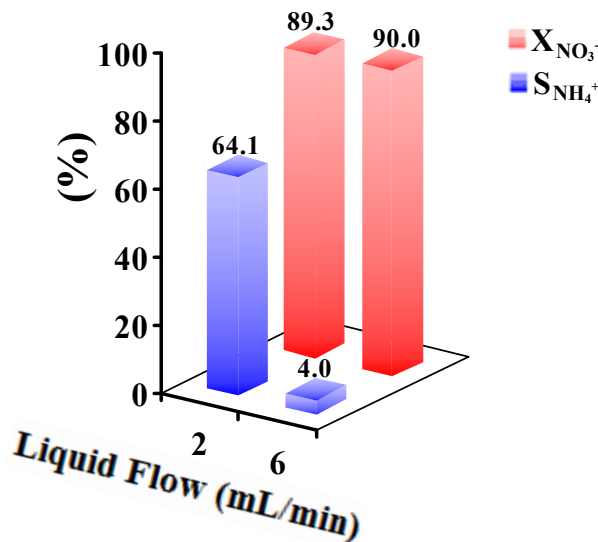
NO_3^-). Ακόμη και αν θεωρηθεί ότι όλο αυτό το πόσο μετατράπηκε σε NH_4^+ , η αναμενόμενη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στο διάλυμα δεν θα έπρεπε να υπερβαίνει τα 4.3 mg/L. Αντίθετα, στη συγκεκριμένη περίπτωση η διαφορά ξεπέρασε τα 7 mg/L. Προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος της ογκομετρικής ροής στη μείωση της $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) διεξήχθησαν πειράματα, όπου χρησιμοποιήθηκε ελαφρώς μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη ($W_{\text{κατ}} \approx 4.5\text{g}$ αντί 4g) για ροή ίση με 6 mL/min, με σκοπό την επίτευξη της ίδιας υψηλής μετατροπής με αυτή που παρατηρήθηκε σε χαμηλότερες ροές, δηλαδή σε 2 mL/min. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής (Σχήμα 4.16), διαπιστώθηκε ότι στην ίδια μετατροπή νιτρικών ιόντων ($X_{\text{NO}_3^-} \approx 90\%$), η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ ήταν και πάλι μειωμένη κατά 60 ποσοστιαίες μονάδες ($\text{FF} = 6\text{mL/min}$), όπως ακριβώς και στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκαν 4g καταλύτη. Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι, η μείωση της $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) που παρατηρείται με αύξηση της ροής δεν οφείλεται στην μειωμένη $X_{\text{NO}_3^-}$ (%), αλλά αποκλειστικά στο μειωμένο χρόνο επαφής των προσροφημένων αμμωνιακών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [20, 34, 35] η καταλυτική αναγωγή των NO_3^- ακολουθεί ένα μηχανισμό όπου τα NO_3^- ανάγονται αρχικά σε NO και ακολούθως σε N_2 και NH_4^+ (βλέπε Κεφάλαιο 2.4.2). Δεδομένου ότι, ο σχηματισμός του N_2 περιλαμβάνει μόνο ένα στάδιο υδρογόνωσης ($\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{N}$) και ακολούθως ένωση του ατομικού N με ένα παρακείμενο προσροφημένο NO ($\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$), ενώ ο σχηματισμός των NH_4^+ πέντε διαδοχικά στάδια αναγωγής του NO (υδρογόνωση) είναι λογικό ο χρόνος που απαιτείται για το σχηματισμό των αμμωνιακών ιόντων να είναι σημαντικά μεγαλύτερος, άρα και ο χρόνος επαφής των προσροφημένων ενδιάμεσων αμμωνιακών ειδών (NH_x) με την καταλυτική επιφάνεια [36]. Επομένως, ο σχηματισμός των αμμωνιακών ειδών αναμένεται να ευνοείται σε αυξημένους χρόνους παραμονής του υδατικού μέσου στον αντιδραστήρα, δηλαδή σε χαμηλούς ρυθμούς ροής. Αντίθετα, με αύξηση της ροής προκαλείται πρόωρη εκρόφηση (τείνει να τα παρασύρει) των ενδιάμεσων αμμωνιακών ειδών προτού ακόμη προλάβουν να αναχθούν στα τελικά αμμωνιακά ιόντα. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι σε τιμές ροής μεγαλύτερες των 3 mL/min η $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) μειώνεται σημαντικά. Η παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στο διάλυμα στις χαμηλές ροές ενδεχομένως να οφείλεται στην επαναοξειδωση προσροφημένων ειδών αζώτου εξαιτίας του μεγαλύτερου χρόνου επαφής των αντιδρώντων με την επιφάνεια του στερεού υπό συνθήκες αντίδρασης H_2/O_2 .

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα παραπάνω αποτελέσματα έχουν μεγάλη σημασία για την βιομηχανία δεδομένου ότι για πρώτη φορά έχει αποδειχθεί και αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία η δυνατότητα ρύθμισης της εκλεκτικότητας της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως

προς N_2 μέσω ρύθμισης της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης, επιτυγχάνοντας σχετικά υψηλό βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{NO_3^-} > 80\%$) και μέγιστη εκλεκτικότητα σε N_2 ($S_{N_2} > 96\%$).



Σχήμα 4.15: Επίδραση της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης στην καταλυτική συμπεριφορά ($X_{NO_3^-}$, $S_{NH_4^+}$, και $S_{NO_2^-}$, %) του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=50mg/L; t=2.5h; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.



Σχήμα 4.16: Επίδραση της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$, %) σε σταθερή μετατροπή NO_3^- στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=50mg/L; t=2.5h; W_{κατ}=4g (FF=2mL/min) και 4.5g (FF=6mL/min); T=25°C; P=1.2atm.

4.3.4. Επίδραση Παρουσίας άλλων Ιόντων στην Υγρή Τροφοδοσία

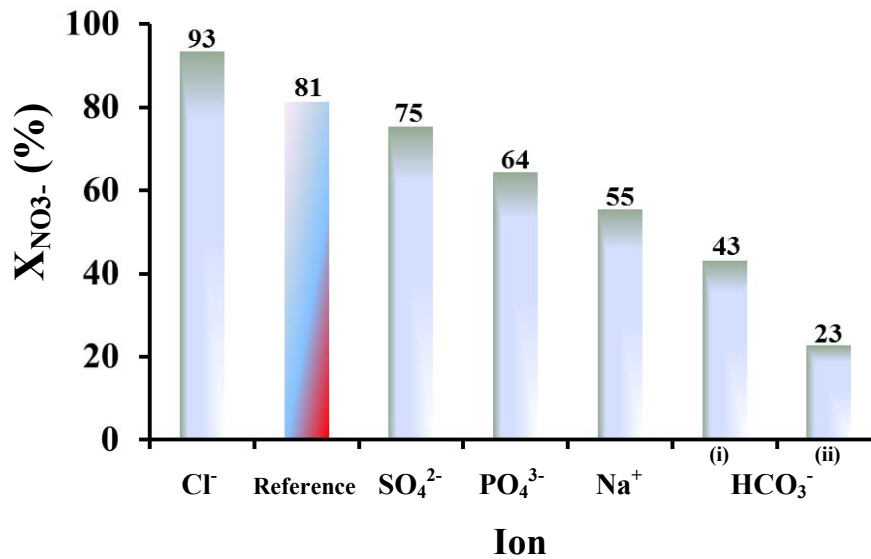
Μια σημαντική παράμετρος που θα πρέπει λαμβάνεται υπόψη κατά τη πρακτική εφαρμογή του υπό μελέτη καταλυτικού συστήματος απονίτρωσης είναι η παρουσία διαφόρων άλλων ιόντων στο υδατικό μέσο (π.χ., λύματα) [36-41].

Το Σχήμα 4.17 παρουσιάζει την επίδραση των πιο κοινών ιόντων (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} και Na^+) που απαντούν στα αστικά λύματα στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ ως προς το βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) και NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) σε σύστημα συνεχούς ροής. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ιόντων (I) που μελετήθηκαν επιλέχθηκαν με βάση τα όρια απόρριψης επεξεργασμένων αστικών λυμάτων από σταθμούς (Οδηγία Πλαίσιο για τα ύδατα 2000/60/EK) [42]. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 50 και 400 mg/L HCO_3^- , 27.8 mg/L Na^+ , 150 mg/L SO_4^{2-} , 200 mg/L Cl^- , και 30 mg/L PO_4^{3-} . Η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος νιτρικών ιόντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 75 mg/L. Το πείραμα περιλάμβανε αρχικά αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ (120 min) και ακολούθως αντίδραση $[\text{I}+\text{NO}_3^-]/\text{H}_2/\text{O}_2$ (150 min).

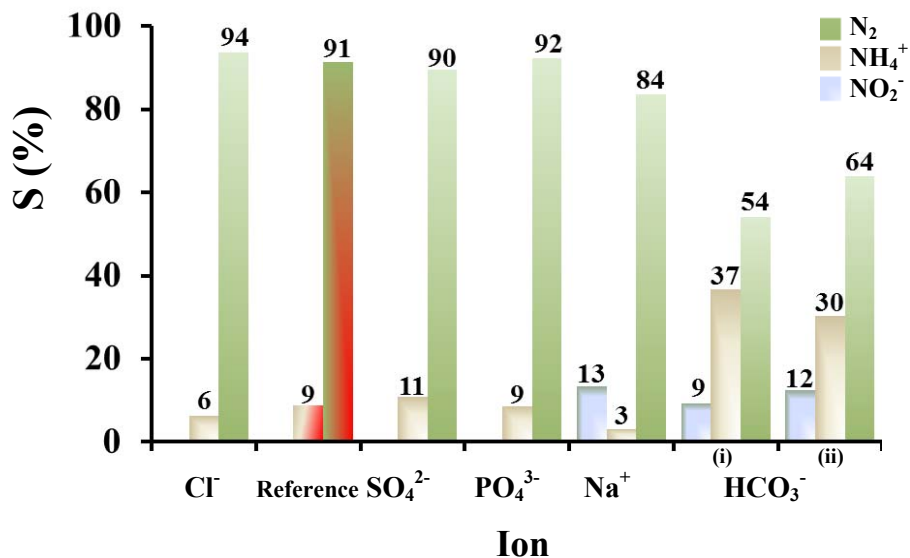
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.17 και 4.18 φαίνεται ξεκάθαρα η επίδραση της σύστασης της υγρής φάσης στην καταλυτική συμπεριφορά του 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ για την υπόψιν αντίδραση. Με εξαίρεση τα ανιόντα Cl^- , τα οποία βελτίωσαν την απόδοση του υπό μελέτη στερεού ως προς την μετατροπή των NO_3^- (12 εκ. μον.), όλα τα υπόλοιπα ιόντα που επίδρασαν ανασταλτικά ως προς την υπόψιν αντίδραση. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) μετά από 150 min αντίδρασης κυμάνθηκε σε ένα εύρος τιμών από 22.8 μέχρι 93.4%. Η υψηλότερη και η χαμηλότερη τιμή $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) παρατηρήθηκε κατά την παρουσία Cl^- ($X_{\text{NO}_3^-} = 93.4\%$) και HCO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-} = 23-43\%$) στο υδατικό μέσο. Τα Na^+ , PO_4^{3-} και SO_4^{2-} επηρέασαν σε μικρότερο βαθμό την ενεργότητα του καταλύτη ($X_{\text{NO}_3^-} = 55.5$, 64.4 και 75.4%, αντίστοιχα), χωρίς καμία σημαντική μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το αέριο άζωτο. Αξιοσημείωτο γεγονός αποτελεί η αυξημένη παρουσία αμμωνιακών ιόντων ($S_{\text{NH}_4^+} = 30-37\%$) σε σχετικά χαμηλή μετατροπή NO_3^- κατά την παρουσία όξινων ανθρακικών ιόντων στο υδατικό μέσο (Σχήμα 4.18), ενισχύοντας τον αρνητικό ρόλο των ιόντων αυτών στην υπόψιν αντίδραση. Αντίθετα, στην περίπτωση των ανιόντων Cl^- παρατηρήθηκε μείωση της $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) κατά 2.4 εκ. μον.

Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα ο υπό μελέτη καταλύτης υφίσταται απώλεια της ενεργότητας του από διάφορα ιόντα που απαντούν στα επεξεργασμένα λύματα. Για την αποφυγή μιας ενδεχόμενης απενεργοποίησης του στερεού προτείνεται η εφαρμογή του εν λόγω καταλυτικού συστήματος απονίτρωσης μετά από μια τυπική διαδικασία

αποσκλήρυνσης του υδατικού μέσου, προκειμένου να περιορισθεί στο ελάχιστο η συγκέντρωση των “ανεπιθύμητων” αλάτων.



Σχήμα 4.17: Επίδραση διαφόρων ιόντων που απαντούν στο νερό στο βαθμό μετατροπής των NO₃⁻ ($X_{NO_3^-}$, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; t=2.5h; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm; [HCO₃⁻]=50(i) και 400(ii) mg/L; [Cl⁻]=200 mg/L; [SO₄²⁻]=150 mg/L; [PO₄³⁻]=30 mg/L; [Na⁺]=27.8 mg/L.



Σχήμα 4.18: Επίδραση διαφόρων ιόντων που απαντούν στο νερό στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ ($S_{NH_4^+}$, %), NO₂⁻ ($S_{NO_2^-}$, %) και N₂ (S_{N_2} , %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; t=2.5h; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm; [HCO₃⁻]=50(i) και 400(ii) mg/L; [Cl⁻]=200 mg/L; [SO₄²⁻]=150 mg/L; [PO₄³⁻]=30 mg/L; [Na⁺]=27.8 mg/L.

Προκειμένου να εξακριβωθεί κατά πόσο και με ποιον τρόπο δρουν τα διάφορα ιόντα στην υπόψιν αντίδραση πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης στο στερεό 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής βρέθηκε ότι η κατασταλτική δράση των HCO₃⁻ στην μετατροπή των NO₃⁻ δεν οφείλεται μόνο στην

ανταγωνιστική προσρόφηση τους στα ίδια ενεργά κέντρα των NO_3^- , αλλά και στην υψηλή ενθαλπία χημειορόφησης τους στις θέσεις αυτές, δηλαδή στην ικανότητα τους να απομακρύνουν τα ήδη προσροφημένα NO_3^- , κάτι το οποίο δεν συνέβη στην περίπτωση των SO_4^{2-} και PO_4^{3-} . Η ανταγωνιστική δράση προσρόφησης των NO_3^- και των HCO_3^- στα ίδια ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη σχετίζεται άμεσα με τις παρόμοιες χημικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα δυο αυτά είδη [34, 39]. Όπως αποδείχθηκε, η αυξημένη παρουσία HCO_3^- στην επιφάνεια του καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της επιφανειακής κάλυψης N (θ_N), και κατά συνέπεια την μείωση του λόγου N/H προωθώντας μέσω της διαδοχικής υδρογόνωσης προσροφημένων ειδών αζώτου τον σχηματισμό των αμμωνιακών ιόντων. Όσο αφορά τα κατιόντα Na, η μειωμένη ενεργότητα σε NO_3^- πιθανόν να σχετίζεται με την μερική επικάλυψη κρυσταλλιτών Pd-Cu (SEM-EDX).

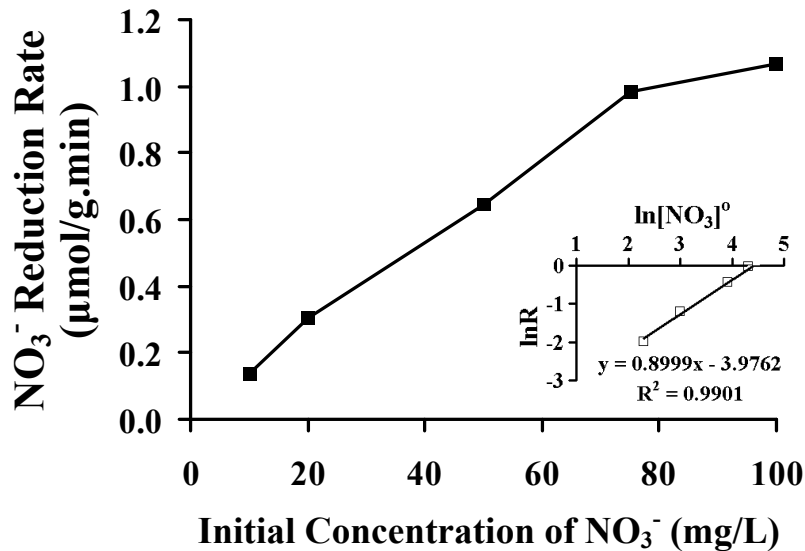
Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τους Palomares et al. [37] και Pintar et al. [39]. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι η μείωση της $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) που παρατηρείται κατά την παρουσία διαφόρων ιόντων στο διάλυμα σχετίζεται με την κάλυψη των ενεργών κέντρων των κρυσταλλιτών Pd-Cu με ιόντα (κυρίως κατιόντα) ανταγωνιστικά ως προς τα NO_3^- . Παρόμοια εξήγηση (κάλυψη κρυσταλλιτών Pd) θα μπορούσε να δοθεί και στην αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, 9%) στην περίπτωση των HCO_3^- ($S_{\text{NO}_2^-} = 9\%$), γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την αναγκαιότητα του Pd στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων. Σύμφωνα με τους Pintar et al. [39], η θετική επίδραση των ανιόντων Cl^- στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) αποδίδεται στην τροποποίηση των όξινων κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη.

4.3.5. Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Νιτρικών Ιόντων

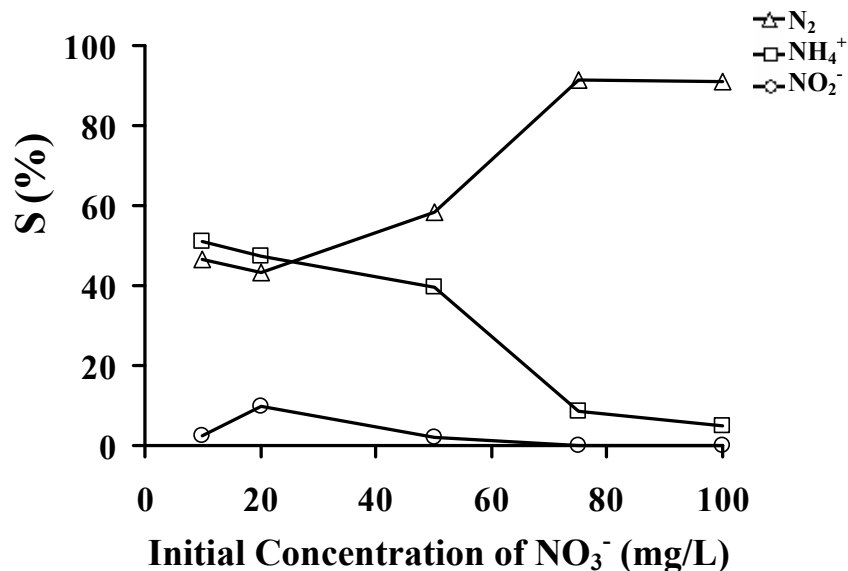
Τα Σχήματα 4.19 και 4.20 παρουσιάζουν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων του υδατικού μέσου στο ρυθμό μετατροπής των NO_3^- και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %), NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) και N_2 (S_{N_2} , %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας τόσο η καταλυτική ενεργότητα, όσο και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης είναι άμεσα εξαρτώμενες από την αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο υδατικό μέσο. Η λογαριθμική σχέση του ρυθμού μετατροπής NO_3^- ($\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$) και της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- (mg/L) παρουσιάζεται στο ένθετο γράφημα του Σχήματος 4.19. Η τάξη της αντίδρασης σε σχέση με τα NO_3^- υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας λαμβάνοντας υπόψη την εξής εμπειρική εξίσωση: $\text{Rate}(\text{NO}_3^-) = k[\text{NO}_3^-]^x P_{\text{H}_2}^y$ ($R^2 = 0.998$). Η τάξη αντίδρασης σε σχέση με τα NO_3^- βρέθηκε να

είναι ίση με 0.9. Σύμφωνα με τους Pintar et al. [40], σε χαμηλές συγκεντρώσεις NO_3^- ($[\text{NO}_3^-]^\circ < 100 \text{ mg/L}$) παρατηρείται υψηλή τάξη αντίδρασης. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται μέσω της προσρόφησης Langmuir των NO_3^- στις αντίστοιχες ενεργές θέσεις του καταλύτη [26, 33, 40, 43].

Σε αντίθεση με τα πιο πάνω, η σχέση αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- και εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) είναι αντιστρόφως ανάλογη (Σχήμα 4.20). Συγκεκριμένα, η $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) μειώνεται ελάχιστα με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- από 10 σε 50 mg/L ($S_{\text{NH}_4^+} = 50$ και 40%, αντίστοιχα), ενώ παρουσιάζει δραματική μείωση ($S_{\text{NH}_4^+} = 8\%$) σε συγκεντρώσεις ίσες ή μεγαλύτερες των 75 mg/L. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: ο ρυθμός μετατροπής των NO_3^- ακολουθεί ένα μηχανισμό όπου ο σχηματισμός του N_2 απαιτεί το συνδυασμό δυο γειτονικών προσροφημένων ειδών που εμπεριέχουν άτομο N (προσροφημένο N ή NO_x) [36]. Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των NO_3^- στην υγρή φάση θα επιφέρει μεγαλύτερη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη με είδη αζώτου (θ_{N} ή θ_{NO_x}). Επομένως, σε υψηλές συγκεντρώσεις NO_3^- αυξάνεται η πιθανότητα συνδυασμού - ένωσης δύο ειδών αζώτου, το οποίο συνεπάγεται με αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2} , %). Επιπλέον, αύξηση της καλυπτόμενης επιφάνειας του καταλύτη με είδη που εμπεριέχουν άτομο N οδηγεί σε μείωση της εκτεθειμένης επιφάνειας για την προσρόφηση H_2 (θ_{H}), δηλαδή του λόγου N/H ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα υδρογόνωσης (διαδοχική αναγωγή) όλων των ενδιάμεσων ειδών αζώτου που εμπλέκονται στο σχηματισμό των αμμωνιακών ιόντων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η θ_{H} μπορεί να θεωρηθεί ως μια σημαντική κινητική παράμετρος για τον έλεγχο της εκλεκτικότητας S_{N_2} (%). Στην περίπτωση που η θ_{H} είναι χαμηλή ελαχιστοποιείται κατά πολύ η πιθανότητα για περαιτέρω υδρογόνωση προσροφημένων ειδών αζώτου προς το σχηματισμό αμμωνιακών ιόντων.



Σχήμα 4.19: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης NO₃⁻ στο ρυθμό μετατροπής τους στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; FF=4mL/min; t=2.5h; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.



Σχήμα 4.20: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης NO₃⁻ στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH₄⁺}, %), NO₂⁻ (S_{NO₂⁻}, %) και N₂ (S_{N₂}, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; FF=4mL/min; t=2.5h; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

4.3.6. Μελέτη της Σταθερότητας του Καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ με το Χρόνο Αντίδρασης

Η σταθερότητα των καταλυτών με το χρόνο αντίδρασης είναι μια επίσης σημαντική παράμετρος που εξετάζεται και που έχει μεγάλη πρακτική σημασία. Στα Σχήματα 4.21 και 4.22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξάρτησης της μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO₃⁻}, %) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH₄⁺}, %), NO₂⁻ (S_{NO₂⁻}, %) και N₂ (S_{N₂}, %) με το χρόνο αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂, όπως αυτά λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃.

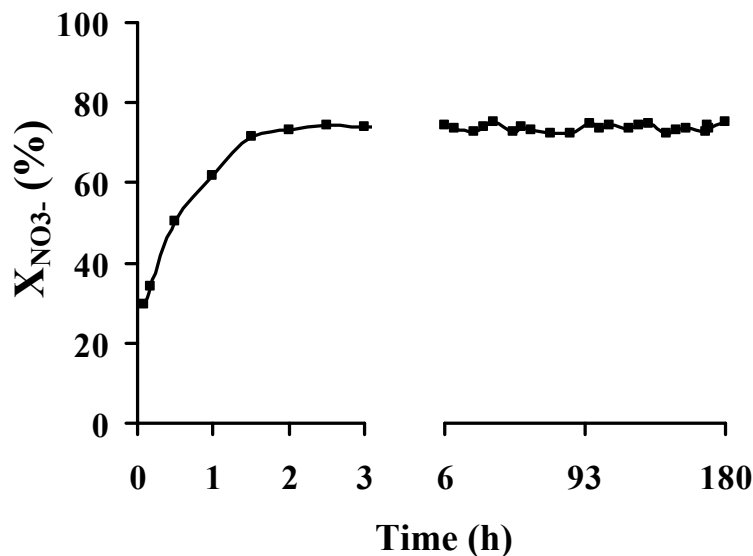
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας ο υπό μελέτη καταλύτης μετά από πάροδο 180h συνεχούς αντίδρασης κάτω από βιομηχανικές συνθήκες λειτουργίας (GFSC=80% κ.ο. H₂/ 20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm), διατήρησε την αρχική υψηλή του ενεργότητα ως προς τα NO₃⁻ (X_{NO₃⁻} = ~75%), ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂ δεν παρουσίασε καμία αξιοσημείωτη μεταβολή (S_{N₂} = 80%) Με βάση τη συμπεριφορά του καταλύτη που έχει αναφερθεί πιο πάνω και δεδομένου του μεγάλου χρόνου ζωής που πρέπει να διαθέτει ένας βιομηχανικός καταλύτης (>1 έτος), τίθεται το βασικό ερώτημα για το ελάχιστο χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη διαμόρφωση συνθηκών σταθερής κατάστασης για τη λήψη αντιπροσωπευτικής εικόνας της ενεργότητας του καταλύτη.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.21, ο βαθμός μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO₃⁻}, %) αυξάνεται σημαντικά μόλις στα πρώτα 90-120min αντίδρασης (X_{NO₃⁻} = ~75%), ενώ στην συνέχεια παραμένει σταθερός μέχρι την ολοκλήρωση 180h συνεχούς αντίδρασης (steady-state). Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂ (S_{N₂}, %) παρουσιάζει διακύμανση σε ένα στενό εύρος τιμών (S_{N₂} = 70-85%) ανάλογη της συγκέντρωσης των NH₄⁺. Συγκεκριμένα, η S_{N₂} (%) φαίνεται να σταθεροποιείται (pseudo-steady-state) από την αρχή της αντίδρασης και να αυξάνει ελαφρά μετά από 93h αντίδρασης (S_{N₂} = ~80%) κυρίως λόγω της μειωμένης παραγωγής αμμωνιακών ιόντων (Σχήμα 4.22). Αξιοσημείωτο γεγονός, αποτελεί η εμπλοκή των NO₂⁻ (S_{NO₂⁻} = 4%) στην αντίδραση κατά τη χρονική στιγμή αυτή (93h), η οποία όμως δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την S_{N₂} (%).

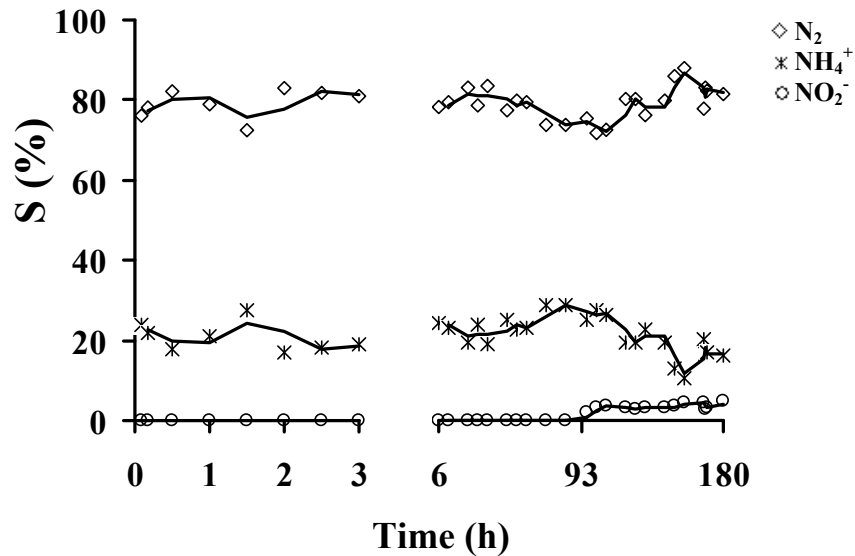
Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν μια προφανή αλλαγή στη συμπεριφορά του καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 93h συνεχούς αντίδρασης, η οποία θεωρητικά μπορεί να οφείλεται είτε σε σταδιακή διάλυση των κρυσταλλιτών Pd, Pd-Cu ή/και του υποστρώματος (Al₂O₃) ή σε αλλαγή της μορφολογίας τους. Στη προκειμένη περίπτωση δεν είναι δυνατόν να υφίσταται έκπλυση του καταλύτη δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκε καμία μείωση στην ενεργότητα του στερεού κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (Σχήμα 4.21). Αυτό επιβεβαιώθηκε και από αναλύσεις δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS), τα αποτελέσματα της οποίας δεν έδειξαν κανένα ίχνος υπολειμμάτων καταλύτη στο διάλυμα. Με βάση αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι μια πιθανή αλλαγή της μορφολογίας των ενεργών φάσεων (Pd και Cu) ή/και του υποστρώματος μπορεί να οδήγησε στην συμπεριφορά αυτή. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η μορφολογία των κρυσταλλιτών μετάλλων θεωρείται μια κρίσιμη παράμετρος στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης και γενικά στη συμπεριφορά των διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών για την υπόψιν αντίδραση [39]. Ο μηχανισμός της αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂ περιλαμβάνει διάφορα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται στην

επιφάνεια του καταλύτη (Pd-Cu ή υπόστρωμα) (βλέπε Κεφάλαιο 2.4.2). Επομένως, είναι λογικό μια πιθανή αλλαγή στη μορφολογία του καταλύτη να αλλάξει τη γενική εικόνα της αντίδρασης. Προκειμένου να αξιολογηθεί η κατάσταση του στερεού πριν και μετά την αντίδραση χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4.2.3. Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά και υποδεικνύουν ότι δεν μπορεί να αξιολογηθεί σωστά η καταλυτική συμπεριφορά ενός στερεού μόνο από την ενεργότητα (π.χ., μετατροπή NO_3^-).

Το φαινόμενο της ταλάντωσης που παρατηρείται στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων ($X_{\text{NO}_3^-}$, %), αλλά ιδιαίτερα στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης (S_{N_2} , και $S_{\text{NH}_4^+}$, %) οφείλεται στη μικρή διακύμανση της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης. Όπως παρατηρείται στα Σχήματα 4.15 και 4.16 μια μικρή διακύμανση της ροής ($\text{FF}=\pm 0.15\text{ml/min}$) μπορεί να επιφέρει μεταβολή στην $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) και στην $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) της τάξης του $\pm 1.5\%$, και $\pm 15\%$, αντίστοιχα. Η αξιοσημείωτη αυτή παρατήρηση επιβεβαιώνει τη σημαντική επίδραση της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης στην αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.



Σχήμα 4.21: Εξάρτηση της μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$) σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 σε αντδραστήρα συνεχούς ροής. *Συνθήκες αντίδρασης:* GFSC=80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $t=2.5\text{h}$; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.



Σχήμα 4.22: Εξάρτηση της εκλεκτικότητας σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %), NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) και N_2 (S_{N_2} , %) σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=75 \text{ mg/L}$; FF=4mL/min; t=2.5h; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.

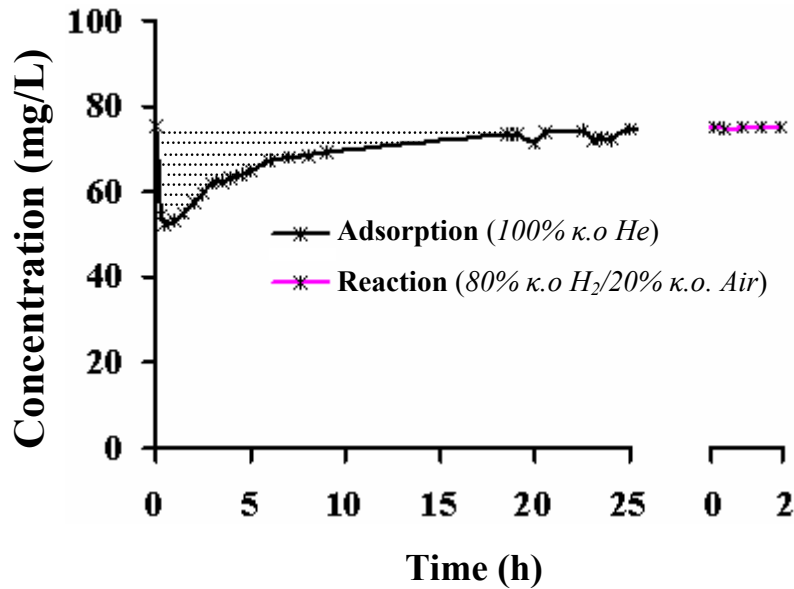
4.3.7. Προσρόφηση Νιτρικών Ιόντων

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης NO_3^- συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης (100% κ.ο. He, 25h) και αντίδρασης (80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα, 2h) σε σφαιριδία $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

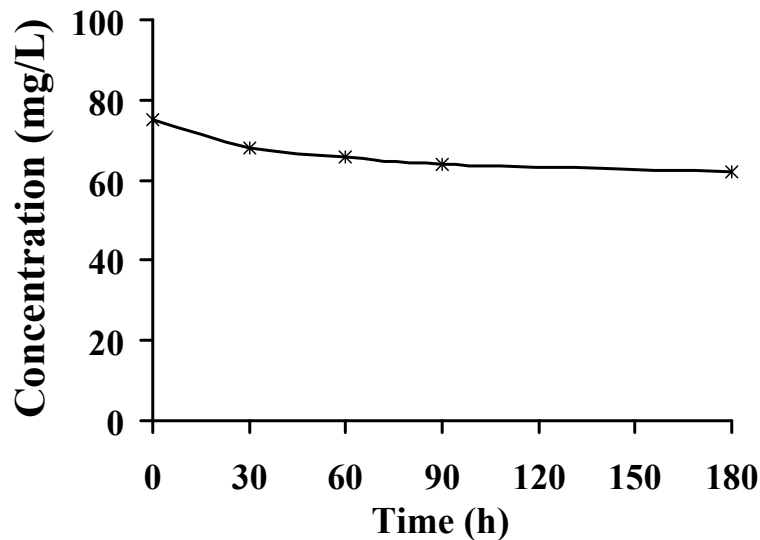
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.23, ο ρυθμός προσρόφησης των NO_3^- στην επιφάνεια του στερεού είναι πιο έντονος στα πρώτα 60min, ενώ με τη πάροδο του χρόνου μειώνεται. Η προσρόφηση NO_3^- ολοκληρώνεται περίπου στις 20h. Με βάση τις μετρήσεις BET (βλέπε Κεφάλαιο 3.3.2) η συνολική επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα (190 m^2/g). Όπως προκύπτει από τον υπολογισμό του εμβαδού της καμπύλης του Σχήματος 4.23, η συνολική συγκέντρωση των NO_3^- που προσροφήθηκε σε 760m^2 ($W_{\text{κατ}}=4\text{g}$) επιφάνειας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ για 20h ήταν 175mg/L (4.3 ppm/h). Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.24, η εισαγωγή στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας 80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα (25h) δεν προκάλεσε καμία μεταβολή στην συγκέντρωση NO_3^- (75mg/L) για περίοδο 2h. Το γεγονός αυτό αποκλείει το ενδεχόμενο το υπό μελέτη στερεό να παρουσιάζει δραστηριότητα όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι σε πειράματα που διεξήχθησαν με σκοπό τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε NO_3^- βρέθηκε ότι μετά από 3h έκθεσης του στερεού σε διάλυμα νιτρικών ιόντων ($[\text{NO}_3^-]^0 = 75 \text{ mg/L}$) υπό ροή 100% κ.ο. He μόνο ένα μικρό ποσοστό των νιτρικών ιόντων της τάξης του 14% είχε προσροφηθεί (Σχήμα 4.24). Το ίδιο βρέθηκε να συμβαίνει και για

τους μονομεταλλικούς καταλύτες Pd, Cu στηριζόμενους σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (βλέπε Κεφάλαιο 4.3.8).



Σχήμα 4.23: Μεταβολή της συγκέντρωσης NO_3^- συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης (NO_3^-/He) και αντίδρασης ($\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$) σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=100% κ.ο. He (25h) και 80% κ.ο. H_2 /20% κ.ο. αέρα (2h); $[\text{NO}_3^-]^0=75 \text{ mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.



Σχήμα 4.24: Μεταβολή της συγκέντρωσης NO_3^- συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης (NO_3^-/He) σε διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=100% κ.ο. He; $[\text{NO}_3^-]^0=75 \text{ mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4 \text{ g}$; T=25°C; P=1.2atm.

4.3.8. Επίδραση Δραστικής Φάσης Pd, Cu, και Pd-Cu

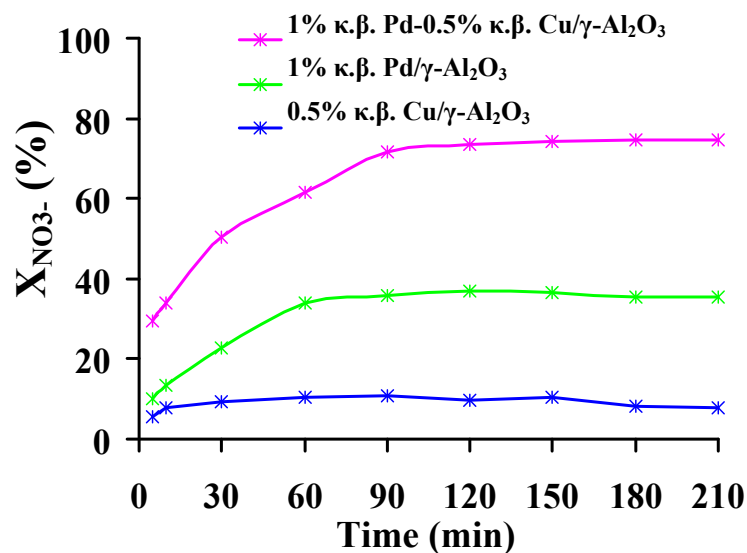
Προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος της δραστικής φάσης Pd-Cu στη καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 παρουσία οξυγόνου πραγματοποιήθηκαν καταλυτικά πειράματα σε μονομεταλλικούς και διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες M/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M=Pd, Cu, Pd-Cu). Στα Σχήματα 4.25 και 4.26 αντίστοιχα, παρουσιάζονται ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %)

στα υπό μελέτη στερεά. Με βάση τα συγκριτικά αποτελέσματα του Σχήματος 4.25 φαίνεται ξεκάθαρα η θετική επίδραση της διμεταλλικής φάσης Pd-Cu στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) μετά από 3.5h συνεχούς αντίδρασης. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 παρουσίασε σημαντικά υψηλή δραστηριότητα σε NO_3^- της τάξης του 74.7%.

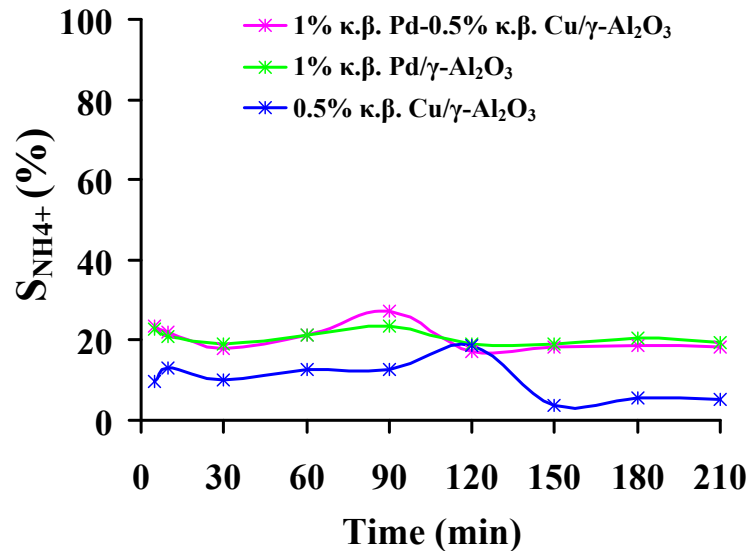
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [20, 33-35, 44-48] η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- αποδίδεται αποκλειστικά στην συνεργιστική δράση διμεταλλικών κρυσταλλίτων PdCu, ενώ η αναγωγή των NO_2^- σε NH_4^+ και N_2 στο Pd. Τα προσροφημένα στο Pd άτομα υδρογόνου ανάγουν τα NO_2^- αλλά είναι ανενεργά για την αναγωγή των NO_3^- . Οι Prusse et al. [44] ανέφεραν ότι η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- απαιτεί την ενεργοποίηση του ευγενούς μετάλλου (π.χ., Pd) από ένα δεύτερο μέταλλο “υποκινητή” (π.χ., Cu) [48-51]. Στους διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu το Pd συμβάλλει στην αναγωγή των NO_3^- μέσω της διασπαστικής προσρόφησης του H_2 σε άτομα H και διάχυσης του ατομικού υδρογόνου μέσω spill-over σε διμεταλλικούς κρυσταλλίτες PdCu [49, 52-54]. Σύμφωνα με τους Prusse et al. [49] και Högold et al. [34], οι διμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες Pd-Cu αποτελούν τους πλέον κατάλληλους για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd (π.χ., Pd/ TiO_2) με υψηλή ενεργότητα ως προς την μετατροπή των νιτρικών ιόντων [22, 25, 47, 55]. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, σύμφωνα με τα οποία ο μονομεταλλικός καταλύτης 1% κ.β. Pd/ γ - Al_2O_3 παρουσίαζε έστω και μικρή ενεργότητα ως προς τη μετατροπή των νιτρικών ιόντων ($X_{\text{NO}_3^-} = \sim 36\%$). Στη προκειμένη περίπτωση η αναγωγή των νιτρικών ιόντων αποδίδεται στο υδρογόνο που μετακινήθηκε μέσω spillover από το Pd σε παρακείμενες θέσεις του υποστρώματος [56, 57]. Όσον αφορά το μονομεταλλικό καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 η μικρή μείωση που παρατηρείται στη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων αποδίδεται κυρίως στη προσρόφηση. Συγκεκριμένα, η $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) φαίνεται να σταθεροποιείται από την αρχή της αντίδρασης σε ποσοστό 12%, παρόμοιο με αυτό που προσροφήθηκε μετά από 3h ($X_{\text{NO}_3^-} = \sim 14\%$) (βλέπε Κεφάλαιο 4.3.8). Ωστόσο, η παραγωγή αμμωνιακών (Σχήμα 4.26) και νιτρωδών ιόντων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (Σχήμα 4.27) αποτελεί ένδειξη της δραστηριότητας του εν λόγω στερεού με τα νιτρικά ιόντα. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.26 και 4.27 η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ και σε NO_2^- σχεδόν μηδενίζεται μετά από 3.5h αντίδρασης. Στη προκειμένη περίπτωση η αναγωγή των νιτρικών ιόντων οφείλεται σε άτομα υδρογόνου που προσροφήθηκαν στην καταλυτική επιφάνεια κατά την προεπεξεργασία (*prereatment process*) του στερεού με 100% κ.ο H_2 σε 300°C. Αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της τεχνικής TPD (βλέπε Κεφάλαιο 4.2.4). Βρέθηκε ότι η διασπαστική

προσρόφηση υδρογόνου στο Cu απαιτεί υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης οπότε και υψηλές θερμοκρασίες ($T > 200^{\circ}\text{C}$). Το γεγονός αυτό αποκλείει το ενδεχόμενο διάχυσης ατομικού υδρογόνου από το χαλκό στο υπόστρωμα σε συνθηκές θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, το pH του διαλύματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης επιβεβαίωσης των πιο πάνω αποτελεσμάτων. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικών ιόντων ($[\text{NO}_3^-]^0 = 75\text{mg/L}$) ήταν περίπου 3. Σημαντική αύξηση του pH (pH=6-6.5) παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/80\%$ κ.ο. $\text{H}_2/4.2\%$ κ.ο. O_2 στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και 1% κ.β. Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ εξαιτίας της υψηλής παραγωγής αμμωνιακών ιόντων. Αντίθετα, στη περίπτωση του καταλύτη 0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ το pH κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα (pH \approx 3.6) λόγω της περιορισμένης δραστηριότητας του στερεού στα νιτρικά ιόντα.

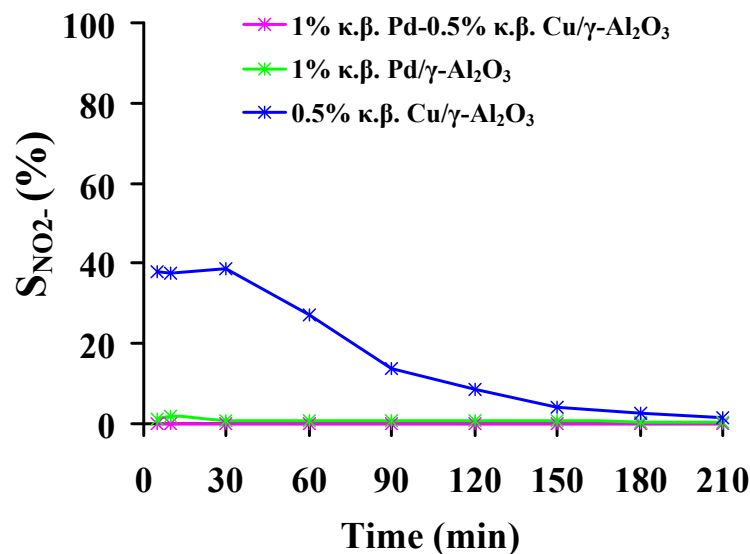
Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η παρουσία της δραστικής διμεταλλικής φάσης Pd-Cu σε σφαιρίδια $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ενισχύει σημαντικά το ρυθμo-ρυθμιστικό βήμα στο μηχανισμό αναγωγής NO_3^- στον εν λόγω υπόστρωμα.



Σχήμα 4.25: Μεταβολή του βαθμού μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στα στερεά 1% κ.β. Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0 = 75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}} = 4\text{g}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $P = 1.2\text{ atm}$.



Σχήμα 4.26: Μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$, %) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$ στα στερεά 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃, 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[NO_3^-]_0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.



Σχήμα 4.27: Μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NO_2^- ($S_{NO_2^-}$, %) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$ στα στερεά 1% κ.β. Pd/γ-Al₂O₃, 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[NO_3^-]_0=75\text{mg/L}$; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; T=25°C; P=1.2atm.

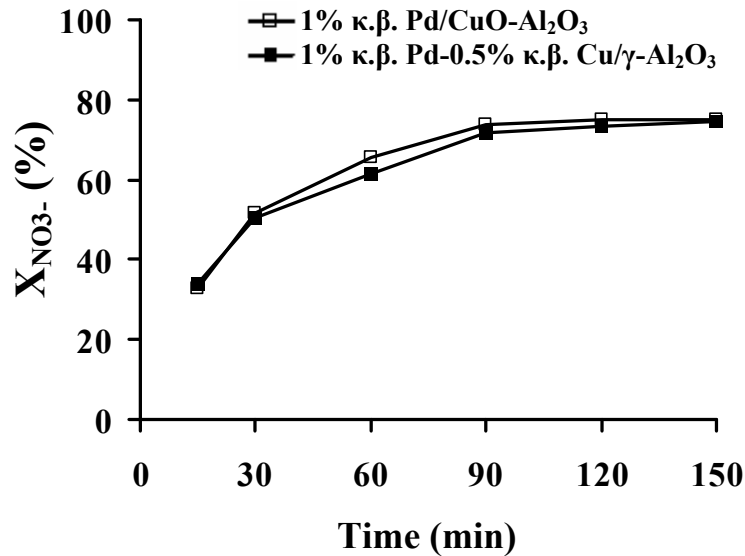
4.3.9. Μελέτη της Καταλυτικής Ενεργότητας των Στερεών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd/CuO-Al₂O₃

Η αντίδραση εκλεκτικής αναγωγής NO_3^- με H_2/O_2 σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής μελετήθηκε με τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd/CuO-Al₂O₃. Συνοπτικά, η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των στηριζόμενων καταλυτών Pd σε υπόστρωμα μικτής οξειδικής φάσης CuO-Al₂O₃ περιλάμβανε σε πρώτο στάδιο υδατική ανάμειξη οξειδίων CuO και γ-Al₂O₃ (τεχνική της

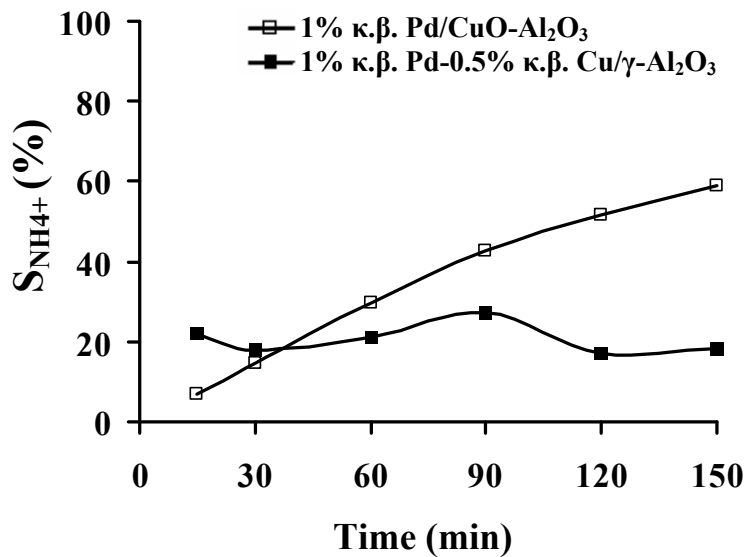
εμβάπτισης) και σε δεύτερο στάδιο εναπόθεση της μεταλλικής φάσης Pd (δραστική φάση) στο μικτό υπόστρωμα χρησιμοποιώντας διάλυμα πρόδρομης ένωσης Pd (μέθοδος υγρού εμποτισμού). Με βάση την πιο πάνω μέθοδο σύνθεσης παρασκευάστηκαν οι στηριζόμενοι καταλύτες Pd σε σφαιρίδια μικτών οξειδίων CuO-Al₂O₃. Όσον αφορά τον καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃, η εναπόθεση των μετάλλων Pd (1% κ.β.) και Cu (0.5% κ.β.) στο υπόστρωμα έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (βλέπε Κεφάλαιο 3.2).

Στα Σχήματα 4.28 και 4.29 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά των δυο υπό μελέτη στερεών ως προς την μετατροπή NO₃⁻ (X_{NO₃⁻}, %) και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH₄⁺ (S_{NH₄⁺}, %) και NO₂⁻ (S_{NO₂⁻}, %). Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.28, τα προφίλ της X_{NO₃⁻} (%) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης είναι όμοια. Η X_{NO₃⁻} (%) κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα (X_{NO₃⁻} > 74%) μετά από 2.5h συνεχούς αντίδρασης (Σχήμα 4.30). Ωστόσο, αν και ο καταλύτης Pd/CuO-Al₂O₃ διατηρεί υψηλό βαθμό μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO₃⁻}, %) η εκλεκτικότητα ως προς NH₄⁺ (S_{NH₄⁺}, %) παραμένει σε υψηλά επίπεδα (S_{NH₄⁺} > 58%) μετά από 2.5h συνεχούς αντίδρασης. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.29, ο καταλύτης Pd/CuO-Al₂O₃ παρουσιάζει σταθερό ρυθμό αύξησης συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων (4.3ppm/h) καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης (t=2.5h). Αντίθετα, στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃, η συγκέντρωση των NH₄⁺ σταθεροποιείται σχετικά νωρίς (C_{NH₄⁺} = 2.8mg/L).

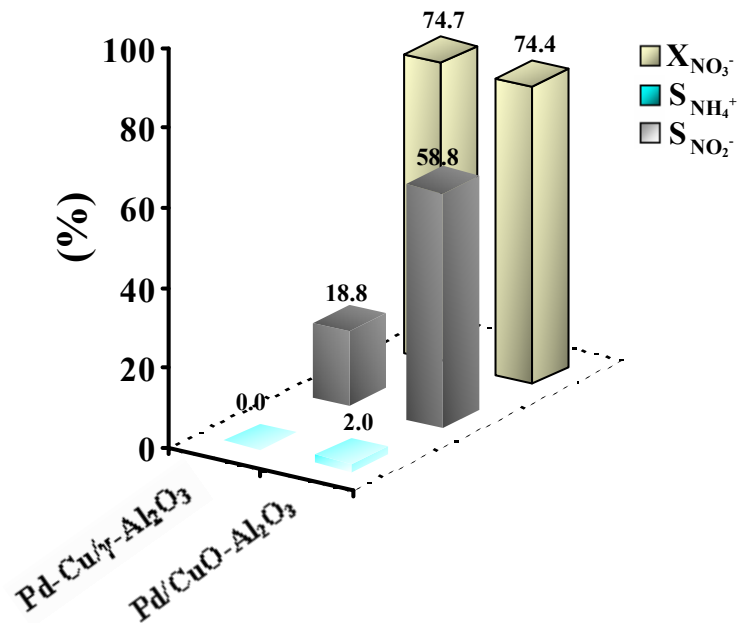
Οι μονομεταλλικοί καταλύτες Pd/CuO-Al₂O₃ (ολική επίστρωση σφαιριδίων αλουμίνας με οξείδιο του χαλκού) παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό μεμονωμένων κρυσταλλίτων Cu σε σχέση με τους διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu/γ-Al₂O₃. Δεδομένου ότι ο Cu μπορεί να σχηματίσει εύκολα δεσμούς ή σύμπλοκες ενώσεις με αμίνες και άλλα αμμωνιακά παράγωγα (NH_x), όπως παράδειγμα το σύμπλοκο της χαλκοτετραμίνης [(Cu(NH₃)₄]⁺², οι κρυσταλλίτες Cu οδηγούν εκλεκτικά στην παραγωγή αμμωνιακών ιόντων. Τα πιο πάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά των μονομεταλλικών καταλυτών 0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (βλέπε Κεφάλαιο 4.3.8), στα οποία παρατηρήθηκε σχετικά υψηλή παραγωγή αμμωνιακών ιόντων σε χαμηλή μετατροπή νιτρικών ιόντων (X_{NO₃⁻} = 8%). Επίσης, αρκετές είναι οι αναφορές που παρουσιάζουν περιπτώσεις όπου τα μέταλλα μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται για να ενεργοποιήσουν την αναγωγή ενός οξειδίου σχηματίζουν κράματα με το οξειδωμένο μέταλλο (βλέπε Κεφάλαιο 1.2.2.1). Στην προκειμένη περίπτωση, το Pd ενδεχομένως να σχημάτισε κράματα με το Cu στο CuO κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ή/και της προκατεργασίας (όξείδωση ή αναγωγή) του στερεού περιορίζοντας σε σημαντικό βαθμό την εκτεθειμένη δραστική (NO₂⁻ → N₂) επιφάνεια των κρυσταλλίτων Pd.



Σχήμα 4.28: Μεταβολή της μετατροπής NO₃⁻ (X_{NO₃⁻}, %) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd/5% κ.β. CuO-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.



Σχήμα 4.29: Μεταβολή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH₄⁺ (S_{NH₄⁺}, %) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd/5% κ.β. CuO-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.



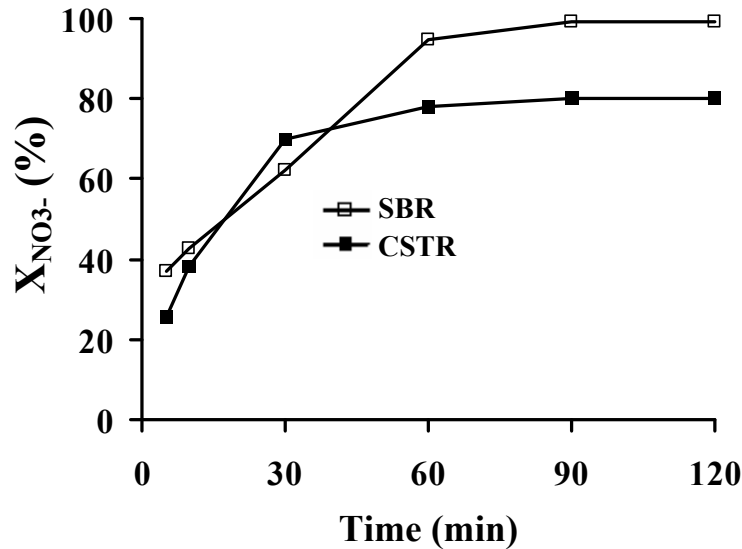
Σχήμα 4.30: Καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Pd-Cu/γ-Al₂O₃ και Pd/CuO-Al₂O₃ μετά από 2.5h αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=75mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

4.3.10. Επίδραση Τύπου Αντιδραστήρα (*Semi Batch Reactor, SBR Vs Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR*)

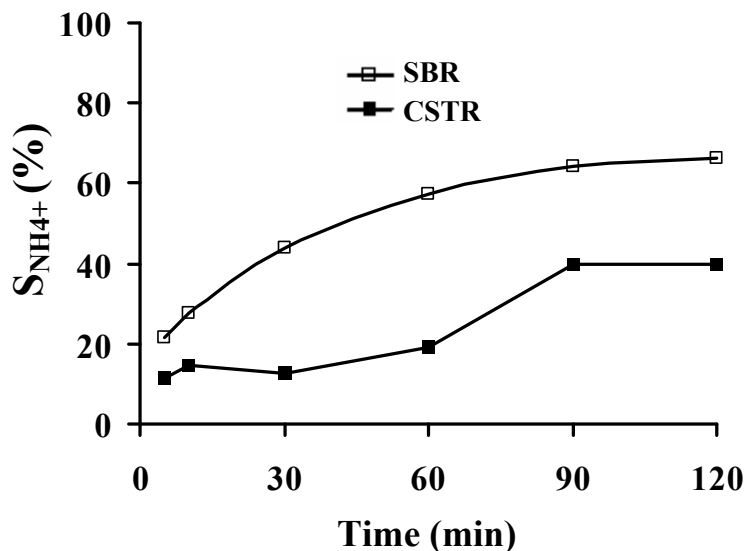
Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτίωσης της καταλυτικής συμπεριφοράς ($X_{NO_3^-}$, S_{N_2} , %) του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μελετήθηκαν δυο τύποι αντιδραστήρα για υγρή τροφοδοσία αντίδρασης 50mg/L NO₃⁻ και αέρια τροφοδοσία 80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα: αντιδραστήρας Συνεχούς Ροής (*Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR* - FF=4mL/min) και αντιδραστήρας Ημιδιαλείποντος Έργου (*Semi Batch Reactor, SBR*).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.31, η εφαρμογή ογκομετρικής ροής ίσης με 4mL/min οδηγεί σε μεταβολή του προφίλ μετατροπής NO₃⁻ ($X_{NO_3^-}$, %) προς χαμηλότερες τιμές (20 εκατοστιαίες μονάδες) μετά τα 60min αντίδρασης. Και στις δυο περιπτώσεις ο καταλύτης παρουσίασε μέγιστη ενεργότητα μόλις στα πρώτα 60min της αντίδρασης (steady-state). Συγκεκριμένα, στον αντιδραστήρα CSTR προκλήθηκε μετατροπή NO₃⁻ της τάξης 80%, ενώ στον SBR ολική μετατροπή νιτρικών ($X_{NO_3^-} = 100\%$). Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι σε ένα σύστημα συνεχούς ροής το υπάρχον διάλυμα NO₃⁻ στον αντιδραστήρα ανανεώνεται συνεχώς. Στην προκειμένη περίπτωση η ανανέωση του διαλύματος πραγματοποιείται ανά 45min (FF=4mL/min; V_{liq}=180mL).

Παρόμοια εικόνα παρουσιάζει και το προφίλ της εκλεκτικότητας σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (Σχήμα 4.32). Συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση της $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) μέχρι τα 90min της αντίδρασης όπου και σταθεροποιείται λόγω ολοκλήρωσης της αντίδρασης. Μετά από 2h αντίδρασης, η $S_{\text{NH}_4^+}$ ήταν περίπου 40% και 66% για τους αντιδραστήρες CFR και SBR, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.31: Επίδραση του τύπου αντιδραστήρα στο βαθμό μετατροπής των NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) για το καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=50\text{mg/L}$; $W_{\text{κατ}}=4$ g; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.



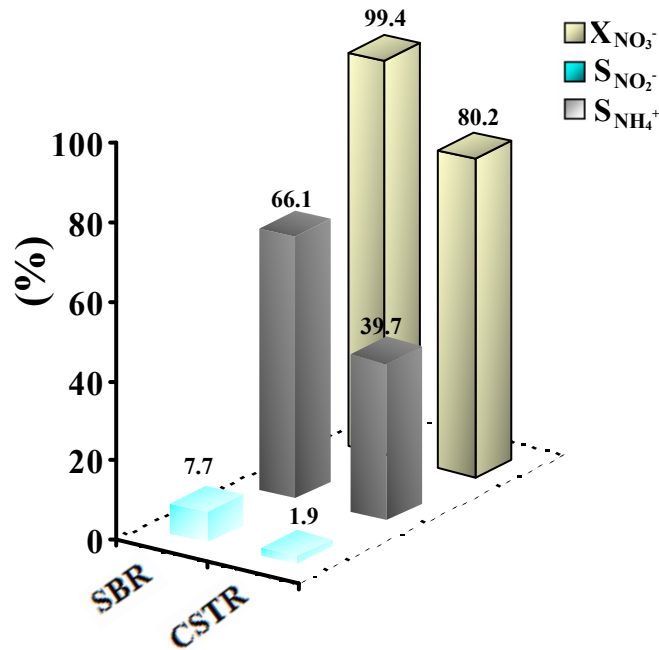
Σχήμα 4.32: Επίδραση του τύπου αντιδραστήρα στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; $[\text{NO}_3^-]^0=50\text{mg/L}$; $W_{\text{κατ}}=4$ g; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.

Από το Σχήμα 4.33 είναι εμφανές ότι σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής (FF=4mL/min) ο καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ εμφανίζει ικανοποιητικό βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-} > 80\%$), και σημαντικά χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας,

τόσο σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) όσο και σε NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %), κατά 26 και 6 εκατοστιαίες μονάδες, αντίστοιχα, σε σχέση με τον αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, η διεργασία αυτή ενδεχομένως να αποδίδει καλύτερα σε συστήματα συνεχούς ροής. Ένα σύστημα συνεχούς ροής ελαχιστοποιεί κατά πολύ τα προβλήματα που σχετίζονται με το pH (αυξημένη παραγωγή NH_4^+). Συγκεκριμένα, το pH του διαλύματος που μετρήθηκε μετά από 2h αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε αντιδραστήρα CSTR ροής 4 mL/min και αντιδραστήρα SBR ήταν 6.5 και 7.4 αντίστοιχα. Η μειωμένη τιμή του pH που παρατηρείται στην περίπτωση του αντιδραστήρα CSTR οφείλεται κυρίως στη συνεχή ανανέωση του διαλύματος NO_3^- , και λιγότερο στον μειωμένο ρυθμό αναγωγής NO_3^- (μειωμένη συγκέντρωση OH^-). Το pH του διαλύματος (bulk) δεν αναμενόταν να παρουσιάσει σημαντική απόκλιση, δεδομένου ότι και στις δυο περιπτώσεις ο υψηλός βαθμός αναγωγής NO_3^- και NO_2^- με H_2 οδήγησε σε αυξημένη παραγωγή OH^- . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, για κάθε αναγωγή ενός νιτρικού ιόντος παράγονται τουλάχιστον δυο υδροξύλια: $\text{NO}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$, $\text{NO}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{NO}^- + \text{OH}^-$ κ.ο.κ. Αυτό που φαίνεται να αλλάζει σημαντικά σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής CSTR είναι το τοπικό pH (μειώνεται), δηλαδή αυτό που απαντά στην επιφάνεια του καταλύτη. Η ροή φαίνεται να περιορίζει σε μεγάλο βαθμό τα φαινόμενα (αντιστάσεις) μεταφοράς NO_3^- από το διάλυμα στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής κάλυψης N, ενώ ταυτόχρονα περιορίζει την διάχυση OH^- προς την επιφάνεια του καταλύτη. Όπως αποδείχθηκε από τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας η κατάσταση αυτή ευνόησε την ένωση προσροφημένων ειδών αζώτου (N , NO_x) και την παραγωγή του επιθυμητού αερίου N_2 , περιορίζοντας σε μεγάλο βαθμό την υδρογόνωση τους, δηλαδή το σχηματισμό NH_4^+ .

Επίσης, με την εφαρμογή ροής στο σύστημα (βλέπε Κεφάλαιο 4.3.3) μειώνεται ο χρόνος επαφής των προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών αζώτου στην επιφάνεια του στερεού, και κατά συνέπεια η περαιτέρω υδρογόνωση τους προς τα τελικά αμμωνιακά ιόντα.



Σχήμα 4.33: Επίδραση του τύπου αντιδραστήρα στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 2h αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H₂/20% κ.ο. αέρα; [NO₃⁻]⁰=50mg/L; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του αυτόκλειστου συστήματος SBR επιβεβαιώνονται από τους Constantinou et al. [19, 33]. Οι συγγραφείς μελέτησαν την εκλεκτική αναγωγή νιτρικών ιόντων με H₂/O₂ σε καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ σε αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου. Συγκεκριμένα, η X_{NO₃⁻} (%) κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα (X_{NO₃⁻} > 94%), ενώ η S_{NH₄⁺} (%) ήταν περίπου 40%. Η διαφορά που παρατηρείται στην τιμή της S_{NH₄⁺} (%) μεταξύ των δυο ερευνών οφείλεται στην διαφορετική αρχική συγκέντρωση NO₃⁻ που χρησιμοποιήθηκε ([NO₃⁻]⁰=100 mg/L). Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι, η S_{NH₄⁺} (%) που παρατηρήθηκε στην παρούσα Δ.Δ (βλέπε Κεφάλαιο 4.1.2.8) για την αντίστοιχη συγκέντρωση ([NO₃⁻]⁰=100 mg/L) σε ένα σύστημα συνεχούς ροής ήταν σημαντικά χαμηλότερη (S_{NH₄⁺}=4%). Το τελευταίο ενισχύει την άποψη σχετικά με την αποτελεσματικότητα του αντιδραστήρα CSTR έναντι, έναντι του SBR για τη αντίδραση NO₃⁻/H₂.

Η πλειονότητα των μελετών συγκλίνει στην άποψη ότι οι υψηλές τιμές pH οδηγούν σε μείωση της μετατροπής των νιτρικών ιόντων X_{NO₃⁻}(%), και αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς τα νιτρώδη (S_{NO₂⁻}, %) και αμμωνιακά ιόντα (S_{NH₄⁺}, %) [38, 58-61]. Κάτα την διάρκεια της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻ με H₂ παρατηρείται συνεχής παραγωγή OH⁻, οδηγώντας σε υψηλές τιμές pH (έως και 10), ένα φαινόμενο το οποίο παρατηρείται κυρίως στα αυτόκλειστα συστήματα. Η αυξημένη παρουσία OH⁻ στην επιφάνεια του καταλύτη συνεπάγεται με αρνητική φόρτιση του. Επομένως, όσο

υψηλότερη είναι η τιμή του pH, τόσο μεγαλύτερη και ισχυρότερη είναι κάλυψη της επιφάνειας από οξειδωμένα είδη. Η αρνητική φόρτιση τόσο του υποστρώματος, όσο και μεταλλικών θέσεων Pd έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση των NO_3^- και NO_2^- περιορίζοντας με αυτό το τρόπο τον βαθμό μετατροπής τους. Αυτό ερμηνεύεται με μειωμένη ενεργότητα του καταλύτη ως προς την μετατροπή των νιτρικών ιόντων και αυξημένη εκλεκτικότητα σε νιτρώδη ιόντα. Στην περίπτωση των συστημάτων συνεχούς ροής, η συνεχής ανανέωση του διαλύματος διατηρεί τη συγκέντρωση των OH^- σε χαμηλά επίπεδα, επομένως και το pH του διαλύματος. Σε διαφορετικές τιμές pH η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από διαφορετικά προσροφημένα είδη. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές τιμές pH άτομα υδρογόνου προσροφούνται στην επιφάνεια, ενώ σε υψηλές τιμές pH ισχυρά προσροφημένα οξειδωμένα είδη (π.χ., OH , OH^- , O^*) μπλοκάρουν θέσεις προσρόφησης NO_3^- (οξείδωση των θέσεων αυτών).

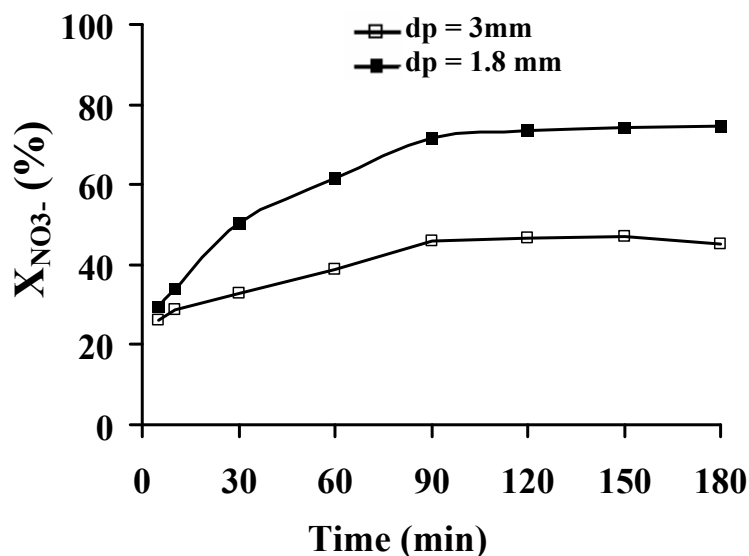
Οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει πως στη συντριπτική πλειονότητα των περιπτώσεων όπου παρατηρείται μέγιστος βαθμός μετατροπής νιτρικών και νιτρώδων ιόντων το pH του διαλύματος κυμαίνεται σε μεσαίες τιμές pH (6-7) [44, 53, 54]. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές για αποκρίσεις καταλύτων σε διαφορετικές τιμές pH. Σε έρευνα των Gao et al. [43], όπου μελετήθηκε η επίδραση του pH στην καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/TiO₂ στην αντίδραση NO_3^-/H_2 (αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου) βρέθηκε ότι σε πολύ όξινα διαλύματα (pH=2) η $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) ήταν σημαντικά χαμηλή, ενώ αντίθετα σε υψηλές τιμές pH (pH ≤10) σημαντικά υψηλή (μέγιστη $X_{\text{NO}_3^-}$ σε pH=10). Μείωση στη $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) παρατηρήθηκε σε τιμές του pH μεγαλύτερες του 10. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασε και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) και τα NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$, %). Επίσης, οι Pintar et al. [62] δεν παρατήρησαν καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της S_{N_2} (%) με μεταβολή του pH.

Οι Prusse et al. [44] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-In/Al₂O₃ και Pd-Cu/γ-Al₂O₃ στη αντίδραση NO_3^-/H_2 σε διαφορετικές τιμές pH διαλύματος. Η μέγιστη απόδοση των Pd-Sn/Al₂O₃, Pd-In/Al₂O₃ ως προς την μετατροπή των νιτρικών ιόντων παρατηρήθηκε σε τιμές pH διαλύματος 4 και 6, αντίστοιχα. Και στις δυο περιπτώσεις η ενεργότητα μειώθηκε σημαντικά με αύξηση του pH. Αντίθετα, ο καταλύτης Pd-Cu/γ-Al₂O₃ παρουσίασε μέγιστη ενεργότητα σε τιμή pH ίση με 9. Επίσης, οι συγγραφείς πρότειναν ότι, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2} , %) είναι αντιστρόφως ανάλογη του pH του διαλύματος. Η S_{N_2} (%) μπορεί να προσδιοριστεί από το λόγο N/αναγωγικά είδη στις μονομεταλλικές θέσεις του Pd. Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σχετίζεται άμεσα με τις μονομεταλλικές θέσεις Pd, όπου

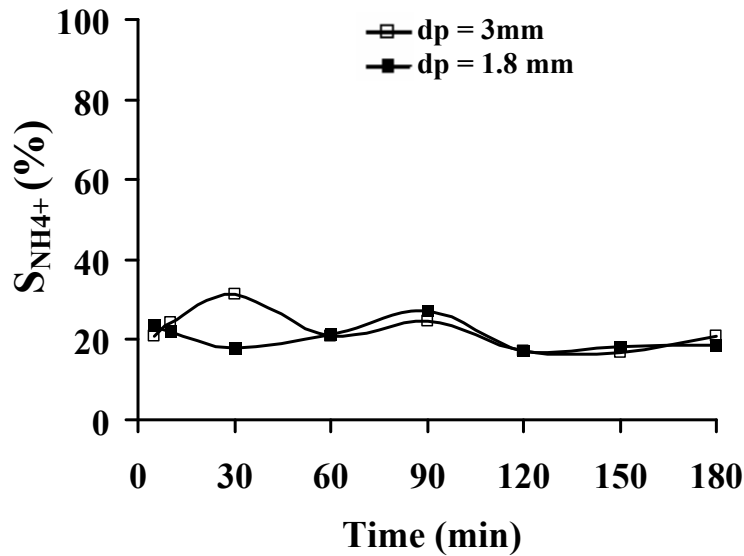
πραγματοποιείται η αναγωγή των NO_2^- σε διάφορα είδη αζώτου που οδηγούν στα τελικά προϊόντα (N_2 και NH_4^+). Η αυξημένη παρουσία ειδών OH^- (υψηλές τιμές pH) στους κρυσταλλίτες Pd περιορίζει την διάχυση των NO_2^- , μειώνοντας με αυτό το τρόπο την πιθανότητα συνδυασμού-ένωσης προσροφημένων ειδών αζώτου στην επιφάνεια (παραγωγή επιθυμητού N_2), ευνοώντας παράλληλα την υδρογόνωση μεμονωμένων προσροφημένων ειδών αζώτου και το σχηματισμό ανεπιθύμητων NH_4^+ . Ο σχηματισμός του αέριου αζώτου απαιτεί την ένωση δυο προσροφημένων ειδών αζώτου (π.χ. N , NO_x), ενώ των αμμωνιακών ιόντων ένα άτομο αζώτου με υδρογόνο.

4.3.11. Επίδραση Μεγέθους Σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

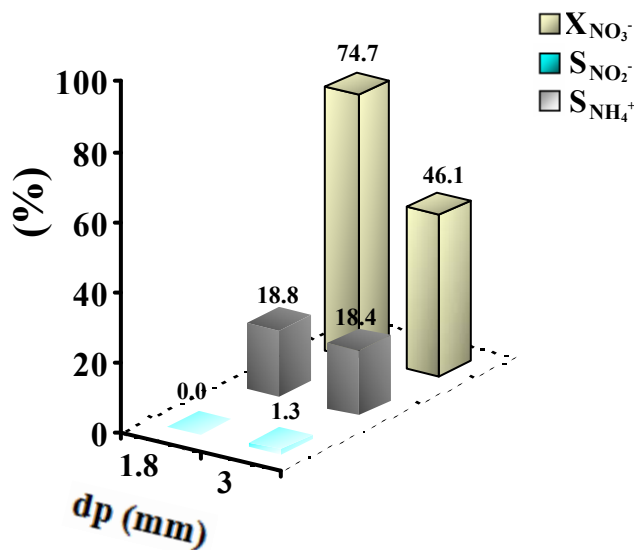
Στη παρούσα υποενότητα μελετάται η επίδραση του μεγέθους σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($dp=1.8$ και 3mm) στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ως προς την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.34 και 4.35, η μετατροπή των NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) παρουσίασε σημαντική μείωση της τάξης του 28.6% κατά τη χρήση σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγέθους 3mm, ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ κυμάνθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα ($S_{\text{NH}_4^+} = \sim 18.5\%$). Συγκεκριμένα, μετά από 90 min συνεχούς αντίδρασης η $X_{\text{NO}_3^-}$ (%) ήταν της τάξης του 75 και 46% για σφαιρίδια με μέση διάμετρο 1.8 και 3 mm, αντίστοιχα (Σχήμα 4.36). Αξιοσημείωτο γεγονός, αποτελεί η παρουσία νιτρωδών ιόντων ($S_{\text{NO}_2^-} = 1.3\%$) στην περίπτωση σφαιριδίων αλουμίνας μεγέθους 3mm.



Σχήμα 4.34: Επίδραση του μεγέθους σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($dp = 1.8$ και 3mm) στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. H_2 / 20% κ.ο. αέρας; $[\text{NO}_3^-]^0=75\text{mg/L}$; $W_{\text{κατ}}=4\text{g}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.



Σχήμα 4.35: Επίδραση του μεγέθους σφαιριδίων γ - Al_2O_3 ($dp = 1.8$ και 3mm) στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$, %) στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 . Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. $H_2/20\%$ κ.ο. αέρα; $[NO_3^-]^0=75\text{mg/L}$; $W_{κατ}=4\text{g}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.



Σχήμα 4.36: Επίδραση του μεγέθους σφαιριδίων γ - Al_2O_3 ($dp = 1.8$ και 3mm) στη καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 μετά από 2.5h συνεχούς αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$. Συνθήκες αντίδρασης: GFSC=80% κ.ο. $H_2/20\%$ κ.ο. αέρα; $[NO_3^-]^0=75\text{mg/L}$; $W_{κατ}=4\text{g}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$.

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, του μεγέθους των πόρων (Micromeritics Gemini surface area and pore size analyzer, BJH method) και της φόρτισης των μετάλλων (AAS) των υπό μελέτη στερεών, καθώς και του pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παραθέτονται στον Πίνακα 4.9. Ελάχιστα αυξημένες τιμές BET και μεγέθους πόρων παρουσιάζουν τα σφαιριδιά μεγέθους 1.8 mm, οι οποίες όμως δεν δικαιολογούν την σημαντική διαφορά που παρατηρείται στο βαθμό μετατροπής των νιτρικών ιόντων ($X_{NO_3^-}$).

= 28.6%) (Σχήμα 4.34). Στην περίπτωση των σφαιριδίων μεγέθους 3mm, το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης κυμάνθηκε σε χαμηλότερες τιμές λόγω της αυξημένης παρουσίας νιτρικών ιόντων στο διάλυμα.

Πίνακας 4.9: Τιμές της ειδικής επιφάνειας, του μεγέθους των πόρων και της φόρτισης των μετάλλων (Pd, Cu) των υπό μελέτη στερεών, καθώς και του pH του διαλύματος διαφορετικού μεγέθους σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_p = 1.8$ και 3mm).

| Μέγεθος Σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mm) | BET (m^2/g) | Μέγεθος Πόρων (nm) | Φόρτιση (wt.%) | | pH |
|---|----------------------------------|-----------------------|-------------------|------|-----|
| | | | Pd | Cu | |
| 1.8 (Sasol, 604130) | 187.7 | 11.0 | 1.10 | 0.37 | 6.0 |
| 3.0 (Aldrich, 414069) | 171.5 | 8.7 | 0.93 | 0.43 | 4.8 |

Τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι συνυφασμένα με την παρουσία αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (ιόντων) προς την εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων του καταλύτη (εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας). Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σφαιριδίων, τόσο πιο έντονα απαντούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, δηλαδή τόσο αυξημένες είναι οι αντιστάσεις στη μεταφορά των ιόντων προς την επιφάνεια. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε χαμηλότερο ρυθμό μετατροπής νιτρικών ιόντων [65].

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας (για εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας) δίνεται από την Εξίσωση 4.2.

$$r_p = k_g \cdot a_m (C_b - C_s) \quad (\text{εξ. 4.2})$$

όπου,

k_g : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας [m/s]

a_m : η εξωτερική επιφάνεια του στερεού καταλύτη ανά μονάδα μάζας [m^2/g], **η τιμή της οποίας είναι αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας του σφαιριδίου**

C_b : η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στον κύριο όγκο της υγρής φάσης [mol/m^3], και

C_s : η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση πολύ κοντά στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη [mol/m^3].

Θεωρώντας ότι ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός είναι ίσος με το ρυθμό μεταφοράς μάζας υπολογίζουμε την διαφορά συγκέντρωσης $C_{\text{NO}_3-,b} - C_{\text{NO}_3-,s}$

$$(C_{\text{NO}_3-,b} - C_{\text{NO}_3-,s}) = \frac{r_p}{K_g \cdot a_m}$$

Όπως προκύπτει από την εξίσωση η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης των ιόντων στην επιφάνεια και στο διάλυμα αυξάνεται με μείωση της ειδικής εξωτερικής επιφάνειας

(a_m) (αύξηση μεγέθους σφαιριδίων). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την παρουσία πιο έντονων εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας (ιόντων) σε μεγαλύτερα σφαιρίδια.

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται σε μελέτη των Constantinou et al. [33]. Συγκεκριμένα, οι συγγραφείς μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους σωματιδίων Al_2O_3 ($dp < 0.14\mu m$ υπό μορφή σκόνης και $dp = 2-3\mu m$ υπό μορφή σφαιριδίων) στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού $Pd-Cu/TiO_2-Al_2O_3$ ως προς την αντίδραση $NO_3^-/H_2/O_2$ σε αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου (semi-batch mode). Ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- παρουσίασε μείωση κατά 10 εκατ. μον. κατά τη χρήση μεγαλύτερου μεγέθους σφαιριδίων Al_2O_3 , ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 βελτιώθηκε σημαντικά. Κατά την ολική απομάκρυνση των NO_3^- (steady state) από το διάλυμα (3h) η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 ήταν 91 και 80% για σωματίδια με διάμετρο $<0.14\mu m$ και 2–3 μm , αντίστοιχα. Οι συγγραφείς απέδωσαν την υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2 στην μειωμένη επιφανειακή κάλυψη σε υδρογόνο (θ_H). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι συνθήκες που επικρατούν στα αυτόκλειστα συστήματα [33, 66] διαφέρουν σημαντικά από αυτές των συστημάτων συνεχούς ροής. Η μεταφορά των NO_3^- από το διάλυμα στους πόρους μειώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και εξαρτάται από τη D_{eff} των NO_3^- σε αυτό. Με αύξηση του χρόνου αντίδρασης αναμένεται μεγαλύτερη συγκέντρωση υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη σε σχέση με αυτή των NO_3^- .

Οι D'Arino et al. [66] μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος SnO_2 στην αναγωγή NO_3^- παρουσία H_2 σε καταλύτη Pd/SnO_2 . Η αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων του υποστρώματος από 5 σε 25 nm προκάλεσε αύξηση του ρυθμού αναγωγής NO_3^- πέραν του διπλάσιου, καθώς και σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας σε NH_4^+ . Τα αποτελέσματα αυτά συσχετίστηκαν με μεταβολές του pH (gradient), λόγω περιορισμού των φαινομένων μεταφοράς ειδών OH^- που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Και οι δυο συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι εγγενείς ιδιότητες της εκλεκτικότητας του καταλύτη (intrinsic selectivity properties) επηρεάζονται σημαντικά από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

4.4. Πειραματικές Μετρήσεις με τη Χρήση Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR, In-situ DRIFTS)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, η τεχνική DRIFTS χρησιμοποιείται ευρέως στην κατάλυση για τον προσδιορισμό ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται σε μια στερεή επιφάνεια κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης, ενώ η συνδυασμένη τεχνική ισοτοπικής εναλλαγής σταθερής κατάστασης με χρήση ισοτόπων (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) και φασματοσκοπίας DRIFTS χρησιμοποιείται για την διάκριση των ενδιάμεσων ειδών μιας αντίδρασης σε ενεργά (active) και μη ενεργά (inactive-spectator) είδη αντίδρασης [67, 68]. Στην παρούσα Δ.Δ. μελετήθηκε: (α) η χημική δομή των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ (αντιδραστήρα CSTR), (β) η δραστηριότητα των προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίζονται κατά τις αντιδράσεις NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς το H_2 , και (γ) τα ενεργά ενδιάμεσα είδη τα οποία συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης (χρήση ισοτόπου $^{15}\text{NO}_3^-$).

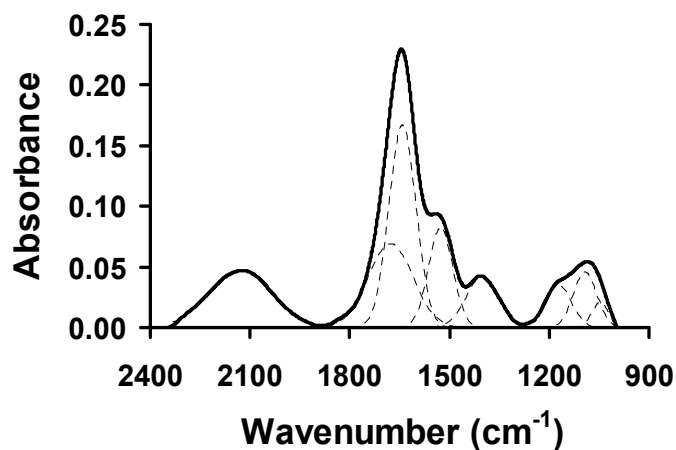
4.4.1. Ταυτοποίηση της Χημικής Δομής Ενδιάμεσων Ειδών Αζώτου

Προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος του υποστρώματος (π.χ., διοξειδίου του Τιτανίου) και του οξυγόνου στην καταλυτική αναγωγή NO_3^- με H_2 πραγματοποιήθηκε σειρά *in-situ* πειραμάτων σε κελί DRIFTS. Η δραστηριότητα των ενεργών ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στερεών Pd-Cu/ Al_2O_3 και Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μελετήθηκε συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας. Η ταυτοποίηση των διαφόρων ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών έγινε με βάση την περιοχή κυματαρίθμων απορρόφησης τους στο υπέρυθρο, όπως αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία, τα αποτελέσματα της οποίας συνοψίζονται ως ακολούθως. Η πρώτη κύρια κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) που παρατηρείται στην περιοχή 2200-2000 cm^{-1} (max ~2100 cm^{-1}) αντιστοιχεί σε προσροφημένα νιτρώζυλα (Nitrosyls: NO^+) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές και σε άλλα είδη όπως (azide, N_3) και προσροφημένο μοριακό νερό ($\nu_2 + \text{libration}$) (2130 cm^{-1}) [47, 64, 67]. Σε πειράματα *in situ* DRIFTS που διεξήγαγαν οι Hadjiivanov et al. [69] και Ramis et al. [70] σε καταλύτες TiO_2 - V_2O_5 και TiO_2 μετά από προσρόφηση NO_2^- παρατηρήθηκε εμφάνιση της ευρείας κορυφής στην περιοχή 2200-2000 cm^{-1} . Σύμφωνα με τους συγγραφείς η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε προσροφημένα νιτρώζυλα (nitrosyls, NO^+) σε κενές θέσεις οξυγόνου, τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα είδη αζώτου της αντίδρασης αναγωγής προσροφημένων NO_2^- σε NO, καθώς και της προσρόφησης δυο μοριακών ειδών NO_2 σε ενεργές θέσεις Ti^{4+} - O_2 [69-74]. Η εμφάνιση κορυφής σε υψηλότερους κυματάριθμους και συγκεκριμένα στη περιοχή 2240-2212 cm^{-1} οφείλεται σε αέριο N_2O [47, 75]. Θα πρέπει να

αναφερθεί, ότι σε *in situ* πειράματα DRIFTS που διεξήγαγαν οι Sa και Anderson [47] σε καταλύτες Pd/TiO₂ μετά από προσρόφηση NO₃⁻ ακολουθούμενη από H₂-TPSR δεν παρατηρήθηκε παραγωγή N₂O. Αντίθετα, στο φάσμα που λήφθηκε μετά από προσρόφηση NO₂⁻ εμφανίστηκε κορυφή στους 2220 cm⁻¹. Το ευρύ σύμπλεγμα κορυφών που παρατηρείται στη περιοχή 1850-1350 cm⁻¹ χρήζει ιδιαίτερης σημασίας για την υπόψιν αντίδραση. Προσροφημένα είδη NO, νιτρικά, υπονιτρώδη και NH που σχηματίζονται στο υπόστρωμα και σε μεταλλικές θέσεις (Pd ή/και Cu) του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δίνουν δονήσεις στην συγκεκριμένη περιοχή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε προσροφημένο NO στο Pd εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή 1880-1680 cm⁻¹. Η κορυφή στην περιοχή 1880-1780 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε νιτρώζυλα (nitrosyls: NO⁺) προσροφημένα σε ιοντικές μορφές Pd [69], η κορυφή στην περιοχή 1837-1782 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει προσροφημένο NO στο οξειδωμένο Pd [76], η κορυφή απορρόφησης που εμφανίζεται στην περιοχή 1750-1730 cm⁻¹ αποδίδεται σε NO προσροφημένο στο Pd⁰ (Pd-NO) [76], οι κορυφές στους 1744, 1720 και 1707 cm⁻¹ αντιπροσωπεύουν γραμμικά είδη NO (linearly NO) προσροφημένα στο Pd [47, 69, 72, 77-81], η κορυφή στους 1710 cm⁻¹ αποτελεί σύμπλεγμα νιτρώζυλων (dinitrosyl complex) [79, 81-83], η κορυφή στην περιοχή 1670-1640 cm⁻¹ (επισκιάζεται συνήθως από τη κορυφή στους 1633 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί σε προσροφημένο μοριακό νερό στο υπόστρωμα) καθώς και η κορυφή στους 1570 cm⁻¹ αντιπροσωπεύουν γεφυρωτά νιτρώζυλα (bridging NO⁺) στο Pd⁰ [76, 78, 81, 82]. Η κορυφή στην περιοχή 1640-1620 cm⁻¹ οφείλεται τόσο στο προσροφημένο μοριακό νερό στο υπόστρωμα, όσο και στα διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrate) στο Pd [47, 69, 70, 84-86], ενώ η κορυφή στους 1610 cm⁻¹ οφείλεται στην ασύμμετρη παραμόρφωση της NH₃ σε εκτεθειμένες όξινες θέσεις Lewis του TiO₂ [47, 84, 87]. Η κορυφή στους 1530 cm⁻¹ είναι δυνατό να οφείλεται σε διδοντικά είδη νιτρικών (bidentate nitrate) με συμμετοχή είτε του υποστρώματος είτε της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος [69, 88]. Επίσης, διδοντικά είδη νιτρικών (bidentate nitrate) προσροφημένα σε υπόστρωμα TiO₂ έχουν αναφερθεί και στους 1550, 1472, 1435, και 1360 cm⁻¹ [47, 79, 81-83]. Περίπου στην ίδια περιοχή (1456, 1441 cm⁻¹) εμφανίζεται και η κορυφή που οφείλεται σε προσροφημένα NH₄⁺ σε όξινες θέσεις Bronsted του TiO₂ (Bronsted acid sites on TiO₂), τα πρώτα που παράγονται κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών με H₂ στους 25 °C [47, 69, 89-92]. Μονοδοντικά είδη νιτρικών (unidentate nitrates) προσροφημένα στο υπόστρωμα [84, 89, 92] και στο Pd [89] εμφανίζουν συνήθως κορυφές στους 1510 και 1470 cm⁻¹, αντίστοιχα. Η κορυφή που εμφανίζεται στους 1395 cm⁻¹ αποτελεί κοινή κορυφή για τους μεταλλικούς καταλύτες Cu, και αντιστοιχεί σε νιτρικά ιόντα (ionic nitrates) προσροφημένα σε κατιόντα Cu [47, 87]. Η μικρή κορυφή

απορρόφησης που εμφανίζεται στους 1251 cm^{-1} και σπανίως ξεχωρίζει από τα δυο μεγάλα συμπλέγματα κορυφών που τη πλαισιώνουν οφείλεται σε διάφορα είδη νιτρικών που έχουν προσροφηθεί στο υπόστρωμα και χηλικά προσροφημένα είδη (*chelating nitrites*) που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης στο υπόστρωμα. Τα τελευταία συνήθως αποτελούν ανενεργά είδη της αντίδρασης [32]. Το ευρύ σύμπλεγμα κορυφών που παρατηρείται στην περιοχή $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται κυρίως στην ύπαρξη προσροφημένων ειδών αζώτου στο υπόστρωμα. Η κορυφή που εμφανίζεται τη περιοχή $1164-1160\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε είδη NOH προσροφημένα σε όξινες θέσεις Lewis του TiO_2 , τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO^+ με υδρογόνο προς σχηματισμό αμμωνιακών ειδών ($\text{Ti}^{4+}\text{-NOH}$) [47, 84, 87]. Η κορυφή στους 1130 cm^{-1} οφείλεται σε προσροφημένα γεφυρωτά υπονιτρώδη είδη (*bridgings nitrites*) στο υπόστρωμα (Al_2O_3), ενώ η κορυφή στην περιοχή 1050 cm^{-1} σε διάφορα είδη νιτρικών (*coordinated nitrates*) [85].

Στον Πίνακα 4.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται η χημική δομή και η αντίστοιχη τιμή απορρόφησης στην περιοχή υπερύθρου διαφόρων προσροφημένων ειδών αζώτου μερικά από τα οποία παρουσιάζονται στα φάσματα DRIFTS της παρούσας Δ.Δ. Το Σχήμα 4.37 παρουσιάζει ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα FTIR που λήφθηκε από τον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 στους 25°C , οι κορυφές του οποίου έχουν ταυτοποιηθεί με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.37, η αποσυνέλιξη (*Decomposition, OriginPro 8.5*) του φάσματος στην περιοχή $2300-1000\text{ cm}^{-1}$ οδήγησε στην εμφάνιση περισσότερων κορυφών. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι διάφοροι παράγοντες, όπως η αλληλοεπικάλυψη διαφόρων προσροφημένων ειδών αζώτου και η μικρή επιφανειακή συγκέντρωσή τους μπορεί να επηρεάσουν τη τελική εικόνα του φάσματος (π.χ., απόκρυψη κορυφών).



Σχήμα 4.37: Αποσυνέλιξη τυπικού φάσματος DRIFTS που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu.

Πίνακας 4.10: Είδη και περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd-Cu) καταλυτών στηριζόμενων σε μεταλλοξειδία.

| Είδη Αζώτου | Κυματάρηθος (cm ⁻¹) | Βιβλιογραφία |
|---|---------------------------------|--------------------|
| gas N ₂ O (only when surface exposed to nitrite not to nitrate) | 2240-2212 | 75 |
| nitrosyls (NO ⁺ και NO ₂ ⁺) on metal oxide <u>support</u> | 2200-2000 | 69-74 |
| adsorbed water on <u>support</u> (combination stretching mode, ν ₂ + libration), N≡N stretching vibrations if azide type species (N ₃) are formed from nitrate reduction | 2130 | 47, 66, 67 |
| nitrosyls (NO ⁺) on ionic forms of <u>Pd</u> | 1880–1780 | 69 |
| adsorbed NO on <u>Pdⁿ⁺</u> | 1837-1782 | 76 |
| nitrosyls (NO ⁺) on <u>Pd</u> | 1750-1730 | 76 |
| linearly bound (adsorbed) NO on <u>Pd</u> (100) | 1744, 1720, 1707 | 47, 69, 74, 77- 81 |
| NO on <u>Pd⁰</u> (111) | 1742 | 81, 82 |
| dinitrosyl complex (NO ⁺) | 1710 | 47, 79, 81-83 |
| bridging nitrosyls (NO ⁺) on <u>Pd⁰</u> (Pd ⁰ -NO) | 1670-1640 (1655), 1570 | 76, 78, 80, 82 |
| bidentate nitrates and molecularly adsorbed water (bending stretching mode, ν ₂) on <u>support</u> , | 1640-1620 | 47, 69, 70, 84- 86 |
| symmetric deformation of NH ₃ , coordinated to exposed <u>Lewis acid sites</u> (Ti ⁴⁺ -NO/NOH) | 1602 | 50 |
| N=O stretching mode of bidentate nitrate , <u>Ti-O₂NO</u> | 1550 | 69, 88 |
| bidentate nitrates on <u>support</u> (Al ₂ O ₃ , TiO ₂) | 1540-1530 | 68, 84, 92 |
| unidentate nitrates on <u>support</u> | 1510 | 84, 89, 92 |
| bidentate nitrates on <u>support or metal- support surface</u> | 1472, 1435, 1360 | 93 |
| unidentate nitrates on <u>Pd</u> | 1470 | 95 |
| NH ₄ ⁺ on bronsted acid sites on <u>TiO₂</u> | 1456, 1441, 1420 | 47, 69, 89- 91 |
| a symmetric N-O stretching mode of bidentate nitrate , <u>Ti-O₂NO</u> | 1301 (as a shoulder) | 93 |
| N-species on <u>support</u> | 1410 | 47 |
| ionic nitrates on <u>Cu</u> cations | 1395 | 47, 88 |
| nitrates, Nitro NO ₂ - chelating on <u>support</u> | 1251 | 32 |
| coordinated nitrates on <u>support</u> | 200-1100, 1050 | 86 |
| asymmetric deformation of NH ₃ , coordinated to exposed <u>Lewis acid sites</u> (Ti ⁴⁺ -NO/NOH) | 1164, 1160 | 47, 84, 87 |
| bridgings NO ₂ ⁻ on support (Al ₂ O ₃) | 1130 | 84, 89 |

4.4.2. Δραστικότητα Προσροφημένων Ειδών Αζώτου που Σχηματίζονται Κατά την Αντίδραση NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς το H_2

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας *in-situ* DRIFTS που αφορούν την επίδραση του χρόνου αντίδρασης ($\text{min}/25^\circ\text{C}$) και της θερμοκρασίας ($25\text{-}500^\circ\text{C}$) στη χημική δομή και στην επιφανειακή συγκέντρωση προσροφημένων νιτρικών ειδών και ενδιάμεσων ειδών αζώτου που σχηματίζονται κατά την διάρκεια των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 . Οι σημαντικές αυτές μηχανιστικές πληροφορίες συνεισφέρουν στην εξήγηση των σταδίων που εμπλέκονται στο πολύπλοκο μηχανισμό της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (βλέπε Πίνακα 4.10), η καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων προς τα τελικά προϊόντα (NH_4 , N_2) περνάει από διάφορα ενδιάμεσα είδη αζώτου, η ανίχνευση (ταυτοποίηση) των οποίων επιτυγχάνεται με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR). Λαμβανομένου του γεγονός ότι τα καταλυτικά πειράματα διεξάγονται σε υγρή φάση, απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν προβλήματα λόγω υγρασίας είναι η ξήρανση του στερεού (ξηραντήρα). Ωστόσο, αυτό έχει και το ανάλογο κόστος στην επιφανειακή κάλυψη ευαίσθητων ειδών αζώτου (ασθενείς δεσμούς με την επιφάνεια του καταλύτη).

▪ Στηριζόμενος Καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3

Το Σχήμα 4.38α παρουσιάζει φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν μετά από έκθεση του καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 σε διάλυμα νιτρικών ιόντων ($C_{\text{NO}_3^-}=75\text{mg/L}$) για 150min σε 25°C (NO_3^-/He). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι για την εξαγωγή των τελικών φασμάτων FTIR τα οποία και παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό έχει προηγηθεί αφαίρεση του αντίστοιχου φάσματος του στερεού καταλύτη το οποίο έχει ληφθεί κάτω από ροή He στη θερμοκρασία αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.38α το φάσμα FTIR που λήφθηκε υπό ροή He παρουσιάζει έξι ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάρθμο) εμφανίζεται στους 2114 cm^{-1} και αντιστοιχεί σε προσροφημένα NO^+ (nitrosyls) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Μια δεύτερη έντονη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται στους 1637 cm^{-1} , η οποία οφείλεται τόσο σε προσροφημένο μοριακό νερό στο υπόστρωμα όσο και σε διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrates) στο Pd. Η κορυφή που παρατηρείται στους 1504 cm^{-1} αντιπροσωπεύει μονοδοντικά νιτρικά (unidentate nitrate) προσροφημένα στο υπόστρωμα, ενώ η κορυφή στη θέση 1397 cm^{-1} σε νιτρικά ιόντα στο Cu. Η κορυφή στους 1259 cm^{-1} οφείλεται σε προσροφημένα είδη αζώτου στο υπόστρωμα όπως νιτρικά και υπονιτρόδη είδη (chelating nitrates) που είναι συνήθως ανενεργά (θεατές). Η κορυφή στην περιοχή

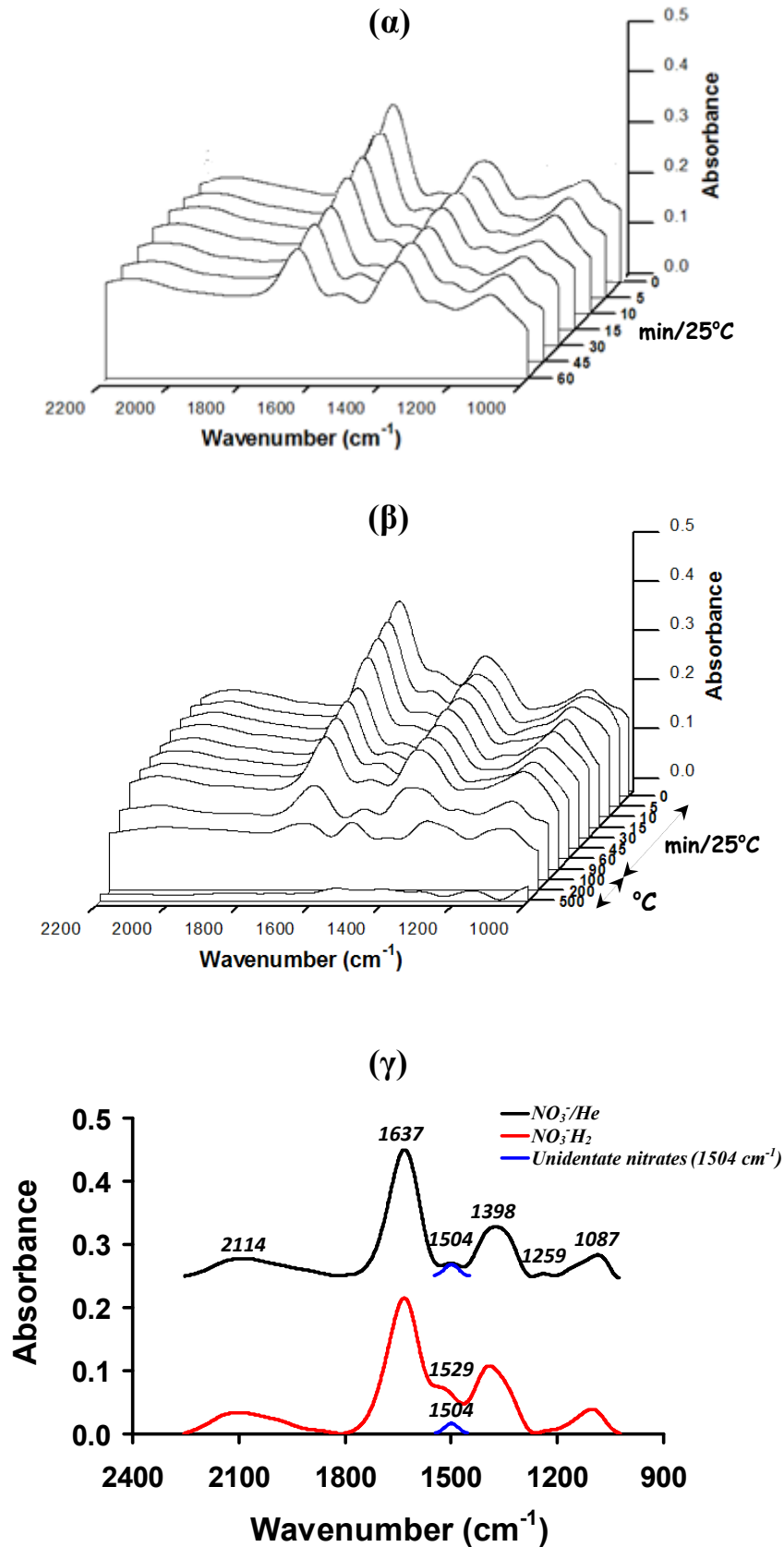
1200-1000 cm^{-1} (max. 1087 cm^{-1}) αποτελεί σύμπλεγμα κορυφών, οι οποίες στην συγκεκριμένη περίπτωση αντιπροσωπεύουν διάφορα είδη νιτρικών (*coordinated nitrates*), ή/και υπονιτρόδη είδη σε φάσεις του υποστρώματος. Τα τελευταία είδη είναι τα μόνα που απορροφούν σε τόσο χαμηλή συχνότητα. Με εξαίρεση τη κορυφή στους 1640 cm^{-1} , καμία αλλαγή δεν φαίνεται να παρατηρείται στο φάσμα σε σχέση με το χρόνο υπό τροφοδοσία He (Σχήμα 4.38α). Η σταδιακή μείωση που παρουσιάζει η κορυφή στους 1640 cm^{-1} οφείλεται στην εξάτμιση του προσροφημένου νερού λόγω της παρουσίας “ρεύματος He”. Αξιοσημείωτο γεγονός, αποτελεί η εμφάνιση της κορυφής στους 2087 cm^{-1} (NO^+). Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα νιτρόζυλα φαίνεται να προήλθαν από την αναγωγή που υφίστανται τα νιτρικά ιόντα κατά την επαφή τους με την ανηγμένη επιφάνεια του καταλύτη στα αρχικά στάδια της προσρόφησης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, σε όλα τα καταλυτικά πειράματα προηγήθηκε *in situ* αναγωγή (pretreatment) του καταλύτη σε αντιδραστήρα CSTR. Επίσης, ένας άλλος παράγοντας που πιθανόν να εμπλέκεται στο σχηματισμό των νιτρόζυλων είναι η ξήρανση του καταλύτη.

Η δραστηριότητα των πιο πάνω νιτρικών ειδών που έχουν βρεθεί να προσροφούνται στο υπό μελέτη στερεό έχει προσδιοριστεί με πείραμα TPSR σε ροή H_2 (H_2 -isothermal transient reaction). Στο Σχήμα 4.38β παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 μετά από επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων νιτρικών ειδών με H_2 στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C. Το εμβαδόν κάτω από τις επιμέρους κορυφές στο κάθε φάσμα αποτελεί τη μόνη διαφορά που παρατηρείται, γεγονός που αντικατοπτρίζει τη διαφορετική επιφανειακή συγκέντρωση των αντίστοιχων προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών αντίδρασης (δραστικά και μη δραστικά είδη). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.38β, η ένταση των κορυφών στις θέσεις 1637, 1529, και 1397 cm^{-1} παρουσιάζει σταδιακή μείωση συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, ενώ καμία αξιοσημείωτη μεταβολή δεν παρατηρείται στις κορυφές 2114 και 1251 cm^{-1} . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εμφάνιση της κορυφής στους 1707 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί σε γραμμικό NO προσροφημένο στο Pd (*linearly NO*). Μια εξίσου σημαντική παρατήρηση, είναι η αύξηση της συνολικής επιφάνειας του συμπλέγματος κορυφών στη περιοχή 1200-1000 cm^{-1} από τα αρχικά στάδια της αντίδρασης (σε ροή H_2). Οι περισσότερες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα υπερύθρου μειώνονται δραστικά μετά από αντίδραση με H_2 στους 100°C. Αξιοσημείωτο γεγονός αποτελεί η παρουσία των κορυφών 1637, 1529, 1240 και 1065 cm^{-1} σε υψηλότερες θερμοκρασίες (200°C). Η αύξηση που παρουσίασαν οι κορυφές στην περιοχή 1500-1530 cm^{-1} και 1259 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται σε δονήσεις ειδών αζώτου που ήδη υπήρχαν ή/και σχηματίστηκαν στους 200°C, και τα οποία δίνουν κορυφές πλησίον των αντιστοίχων κυματάρθμων. Αντιθέτως, τα νιτρόζυλα (NO^+) (2087

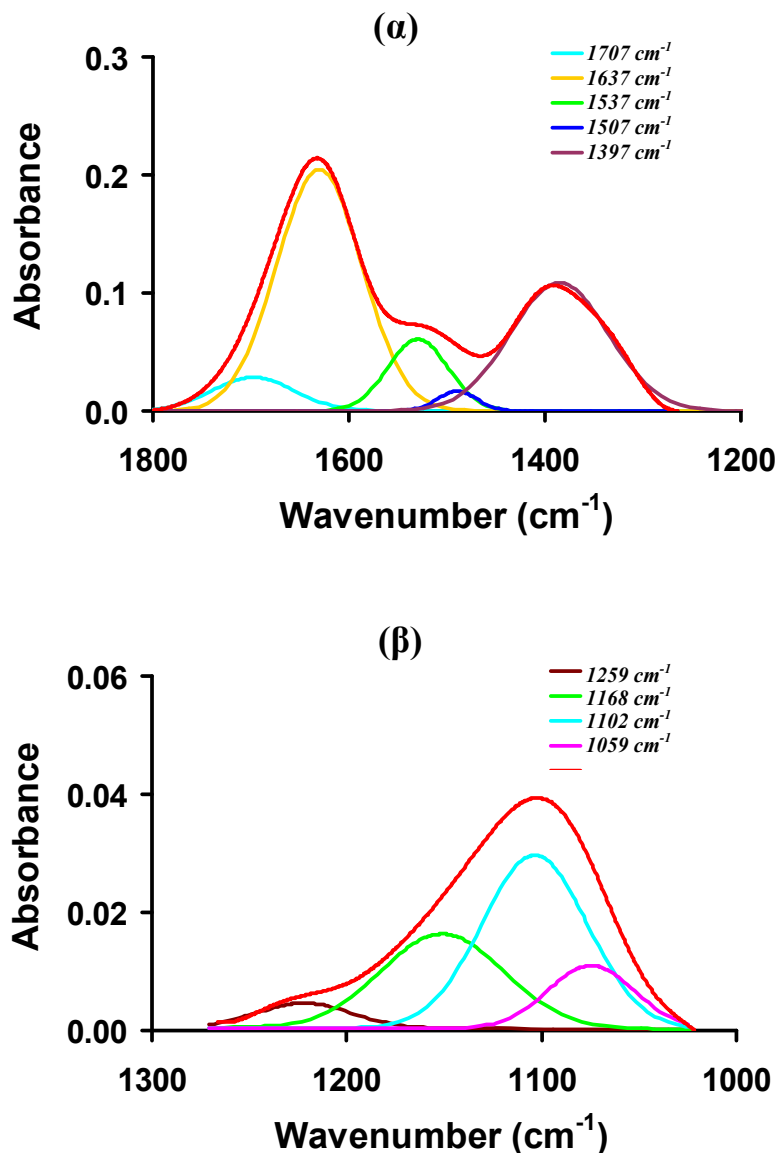
cm^{-1}) που σχηματίζονται στο μεταλλοκατιόν του υποστρώματος και τα νιτρικά ιόντα στο Cu ($1397 cm^{-1}$) εξαφανίζονται. Η ευαισθησία των διαφόρων ειδών αζώτου σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας σχετίζεται άμεσα με την ισχύ του δεσμού (ενέργεια ενεργοποίησης) μεταξύ του είδους και των ενεργών κέντρων κρυσταλλιτών μετάλλων ή υποστρώματος. Ιδιαίτερης σημασίας για την υπόψιν αντίδραση αποτελούν τα νιτρώζυλα και τα νιτρικά ιόντα, τα οποία όπως φαίνεται δεν παρουσιάζουν ούτε πολύ ασθενείς ούτε σχετικά ισχυρούς δεσμούς με το υπόστρωμα και με το Cu, αντίστοιχα. Με βάση τις πιο πάνω παρατηρήσεις, τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.38β υποδηλώνουν ότι στο εύρος θερμοκρασιών 25-200°C η χημική δομή των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών αζώτου παραμένει αναλλοίωτη σε αντίθεση με τη συγκέντρωσή τους.

Στη συνέχεια ακολουθεί λεπτομερής ανάλυση της συμπεριφοράς των ειδών αζώτου που έχουν ταυτοποιηθεί στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα ως προς το χρόνο αντίδρασης (σε ροή H_2) και τη θερμοκρασία. Τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) που προσροφούνται στο Pd ($1637 cm^{-1}$) παρουσιάζουν περιορισμένη δραστηριότητα με το υδρογόνο. Με βάση το εμβαδόν της επιφάνειας της κορυφής στους $1637 cm^{-1}$ των αντίστοιχων φασμάτων που λήφθηκαν μετά από 60min υπό τροφοδοσία He (Σχήμα 4.38α) ή H_2 (Σχήμα 4.38β) εκτιμάται ότι η μείωση της κορυφής που παρατηρείται σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης οφείλεται κυρίως στην εξάτμιση του προσροφημένου μοριακού νερού στο υπόστρωμα. Είναι βέβαιο, ότι τα διδοντικά νιτρικά στο Pd παρουσιάζουν περιορισμένη δραστηριότητα στην υπόψιν αντίδραση. Επίσης, η αντίσταση που παρουσιάζουν τα διδοντικά νιτρικά στις υψηλές θερμοκρασίες ($T > 200^\circ C$) υποδεικνύει την ύπαρξη ισχυρών δεσμών μεταξύ των συγκεκριμένων ειδών και του Pd. Όλα τα στοιχεία συνηγορούν υπέρ της άποψης ότι, τα διδοντικά νιτρικά στο Pd αποτελούν ανενεργά είδη της αντίδρασης NO_3^-/H_2 για τον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 . Πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι, τα πιο πάνω στοιχεία, αποτελούν μόνο ενδείξεις. Για τον διαχωρισμό των ενεργών από τα ανενεργά ενδιάμεσα είδη μιας αντίδρασης είναι απαραίτητη η χρήση της τεχνικής της ισοτοπικής εναλλαγής (SSITKA-DRIFTS), τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στο επόμενο κεφάλαιο. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1537 , 1397 και $1087 cm^{-1}$ αντιπροσωπεύουν είδη αζώτου με υψηλή δραστηριότητα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [81, 86, 89], η κορυφή που εμφανίζεται στη περιοχή $1540-1530 cm^{-1}$ οφείλεται σε διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrate*), ενώ η κορυφή στους $1508 cm^{-1}$ σε μονοδοντικά νιτρικά (*unidentate nitrate*) προσροφημένα στο υπόστρωμα. Στη προκειμένη περίπτωση η κορυφή που εμφανίζεται στους $1527 cm^{-1}$ πιθανόν να αποτελεί σύμπλεγμα των δυο αυτών κορυφών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.38β η κορυφή στους $1527 cm^{-1}$ παρουσιάζει μια ιδιαίτερη συμπεριφορά, ενώ μειώνεται με το χρόνο αντίδρασης στους $25^\circ C$ δεν

εξαφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες ($T < 200^{\circ}\text{C}$). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη τουλάχιστον ενός δραστικού είδους αζώτου στη συγκεκριμένη κορυφή. Αυτό επιβεβαιώθηκε με την αποσυνέλιξη του φάσματος στην περιοχή $1550-1490\text{ cm}^{-1}$, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δυο κορυφών (Σχήμα 4.39α). Συγκεκριμένα, μιας μεγάλης κορυφής στους 1538 cm^{-1} και μιας πολύ μικρότερης κορυφής στους 1508 cm^{-1} , το εμβαδόν της οποίας φαίνεται να αναλογεί σε αυτό που παραμένει μετά από αντίδραση H_2 στους 100°C (Σχήμα 4.38γ). Σύμφωνα με τα πιο πάνω στοιχεία τα *διδοντικά νιτρικά* (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα πρέπει να αποτελούν δραστικά είδη, ενώ τα *μονοδοντικά νιτρικά* (*unidentate nitrate*) ανενεργά είδη της αντίδρασης. Τα νιτρικά ιόντα στο *Cu* (1397 cm^{-1}) παρουσίασαν τη μεγαλύτερη δραστικότητα με το υδρογόνο και σχετικά υψηλή ευαισθησία στις υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό υποδεικνύει ότι τα είδη αυτά πιθανόν να αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη στην υπόψιν αντίδραση. Μετά από αποσυνέλιξη της πολλαπλής κορυφής που παρατηρείται στην περιοχή $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ ($\text{max } 1087\text{ cm}^{-1}$) (Σχήμα 4.39β), έχουν προκύψει τρεις νέες κορυφές απορρόφησης (1168 , 1102 , και 1059 cm^{-1}), εκ των οποίων η κορυφή στους 1168 cm^{-1} φέρει ιδιαίτερης σημασίας. Μετά από λεπτομερή ανάλυση (*Dencovolution, OriginPro 8.5*) του φάσματος (Σχήμα 4.39β) στην περιοχή $1260-1020\text{ cm}^{-1}$ διαπιστώθηκε ότι, η μεταβολή της έντασης της κορυφής στους 1259 cm^{-1} είναι φαινομενική και σχετίζεται άμεσα από την συμπεριφορά της κορυφής στη θέση 1168 cm^{-1} . Σύμφωνα με αυτό, η εξαφάνιση της κορυφής στους 1251 cm^{-1} από τα αρχικά στάδια της επιφανειακής αντίδρασης (H_2 , 25°C) (Σχήμα 4.38β) οφείλεται στην εμφάνιση μιας νέας κορυφής στους 1159 cm^{-1} , ενώ αντίθετα η ευδιάκριτη παρουσία της κορυφής αυτής στο φάσμα που λήφθηκε σε ροή He οφείλεται στην απουσία της κορυφής στους 1160 cm^{-1} . Τα γεγονότα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η κορυφή στους 1168 cm^{-1} αντιστοιχεί σε είδη αζώτου που σχηματίζονται μόνο κατά την παρουσία του υδρογόνου. Επιπλέον, η εξαφάνιση της κορυφής στους 1168 cm^{-1} σε θερμοκρασία 100°C υποδεικνύει ότι τα συγκεκριμένα προσροφημένα είδη αζώτου έχουν ασθενείς δεσμούς με το υπόστρωμα. Η εμφάνιση κορυφής στο συγκεκριμένο κυματάριθμο αποδίδεται στις δονήσεις προσροφημένων ειδών *NOH* στο υπόστρωμα. Αντιθέτως, η παρουσία της κορυφής 1240 cm^{-1} στους 100°C ενισχύσει την υπόθεση ότι διάφορα είδη νιτρικών στο υπόστρωμα αποτελούν ανενεργά είδη της αντίδρασης. Επιπλέον, η αύξηση της κορυφής 1240 cm^{-1} που παρατηρείται στους 200°C ενδεχομένως να οφείλεται σε υπονιτρώδη, τα οποία προήλθαν από τη διάσπαση προσροφημένων νιτρικών ειδών στο υπόστρωμα.



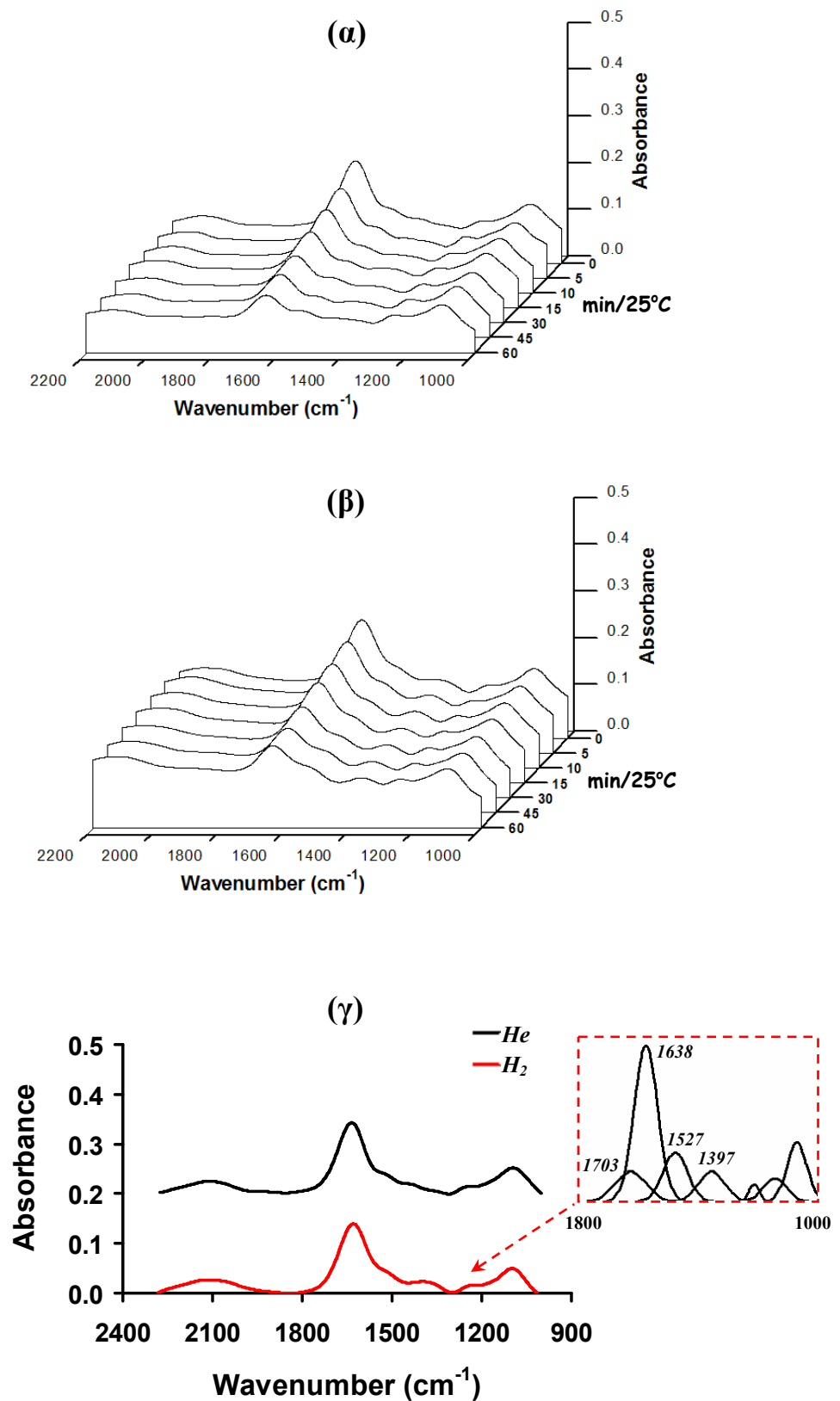
Σχήμα 4.38: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H_2 (β) στον καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ συναρτήσεως του χρόνου (0-90min) στους 25°C και της θερμοκρασίας ($25\text{-}500^\circ\text{C}$) μετά από προσρόφηση NO_3^- (NO_3^-/He) σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν (He ή H_2) στους 25°C (γ).



Σχήμα 4.39: Αποσυνέλιξη του φάσματος DRIFTS του Σχήματος 4.38 στις περιοχές 1800-1230 (α) και 1270-1020 cm^{-1} (β) που λήφθηκε από τον καταλύτη $Pd-Cu/\gamma-Al_2O_3$ μετά από προσρόφηση (NO_3^-/He) και in situ H_2 -TPSR στους 25°C.

Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζονται φάσματα in situ DRIFTS που έχουν ληφθεί υπό ροή He (α) και καθαρού H_2 (β) στους 25°C μετά από 2h αντίδρασης NO_3^-/H_2 . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.40α καμία αξιοσημείωτη μεταβολή του φάσματος δεν φαίνεται να προκύπτει με την αύξηση του χρόνου με τροφοδοσία αδρανές αερίου (He). Όπως έχει ήδη αναφερθεί η μείωση της κορυφής στους 1638 cm^{-1} οφείλεται στην εξάτμιση του μοριακού νερού που έχει προσροφηθεί στο υπόστρωμα. Αξιοσημείωτη παρατήρηση αποτελεί η απουσία της κορυφής στους 1397 cm^{-1} , γεγονός που υποδεικνύει την υψηλή δραστηριότητα των νιτρικών ιόντων που απαντούν στο Cu παρουσία υδρογόνου. Στο Σχήμα 4.40β παρουσιάζονται φάσματα IR στην περιοχή 2200-1000 cm^{-1} που καταγράφηκαν κατά την διάρκεια ισοθερμοκρασιακής δυναμικής αντίδρασης με H_2 (H_2 -isothermal transient reaction) των

προσροφημένων ειδών που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO_3^-/H_2 στους 25°C για 120 min. Τα πειράματα αυτά σχεδιάστηκαν με σκοπό να αποκαλύψουν κατά πόσο τα ενδιάμεσα είδη αζώτου που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση NO_3^-/H_2 (Σχήμα 4.40α) ανάγονται μερικώς ή στο σύνολό τους από το H_2 . Τα φάσματα DRIFTS λαμβάνονταν σε χρόνους 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 min υπό ροή καθαρού H_2 . Όπως διακρίνεται στο Σχήμα 4.40γ, οι κορυφές στους 1638 , 1527 και 1397 cm^{-1} παρουσιάζουν σταδιακή μείωση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Σύμφωνα με το φάσμα που λήφθηκε σε ροή He (Σχήμα 4.40α), η μείωση που παρατηρείται στη κορυφή 1638 cm^{-1} αποδίδεται στην εξάτμιση του προσροφημένου νερού από το υπόστρωμα και όχι σε αναγωγή των *διδοντικών νιτρικών* στο Pd. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα προσροφημένα είδη αζώτου που αντιστοιχούν στις κορυφές 1527 και 1397 cm^{-1} . Τα *διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrate)* (1527 cm^{-1}) στο υπόστρωμα και τα *νιτρικά ιόντα* στο Cu (1397 cm^{-1}) φαίνεται να αντιδρούν με το υδρογόνο στους 25°C . Υψηλή δραστηριότητα με το υδρογόνο παρουσιάζουν κυρίως τα *νιτρικά ιόντα* στο Cu. Συγκεκριμένα, μετά από 10 min αντίδρασης ο βαθμός κάλυψης των συγκεκριμένων ειδών μειώθηκε κατά 50 εκατοστιαίες μονάδες. Επιπλέον, παρατηρείται μια σχετικά μικρή μείωση της επιφανειακής κάλυψης *νιτροζύλων (NO^+)* στο υπόστρωμα (2110 cm^{-1}).

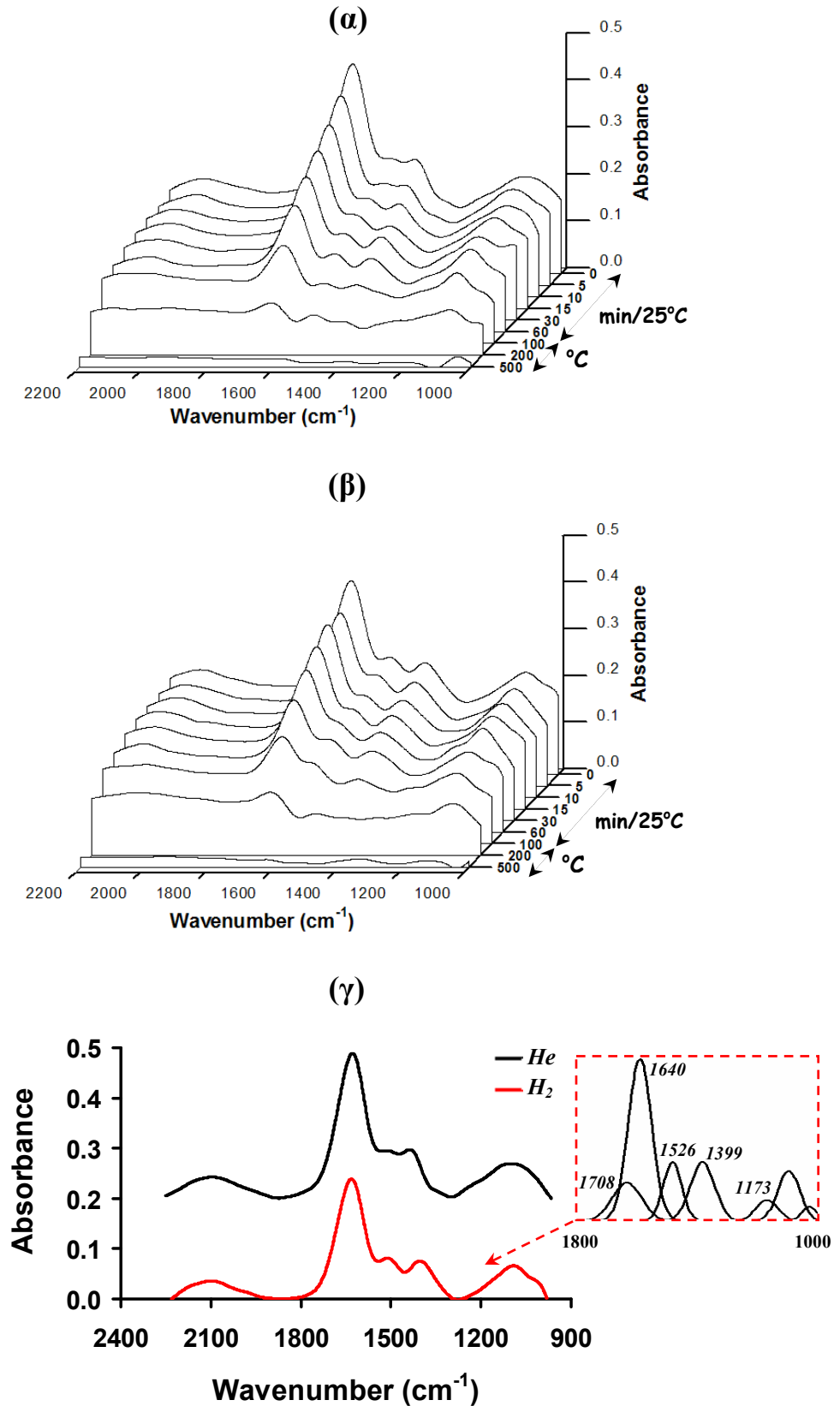


Σχήμα 4.40: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στον καταλύτη *Pd-Cu/γ-Al₂O₃* συναρτήσει του χρόνου (0-60min) στους 25°C μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ σε αντιδραστήρα *CSTR*. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερέθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις στους 25°C (γ).

Στο Σχήμα 4.41 παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή $2200-1000\text{ cm}^{-1}$ για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ σε διάφορους χρόνους ($t=0-60\text{min}$) και θερμοκρασίες ($T=25-500^\circ\text{C}$) κάτω από αέρια τροφοδοσία He ή H₂ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂. Καμία ποιοτική διαφορά στο φάσμα δεν φαίνεται να προκύπτει κατά την παρουσία οξυγόνου στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.41α, αξιοσημείωτη μεταβολή σε σχέση με το χρόνο υπό ροή He παρουσιάζει μόνο η κορυφή στους 1640 cm^{-1} (εξάτμιση προσροφημένου νερού στο υπόστρωμα). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι, η φαινομενική αύξηση που παρουσιάζει η κορυφή στους 1510 cm^{-1} σχετίζεται άμεσα με τις αλλαγές που υφίσταται η κορυφή στους 1640 cm^{-1} λόγω εξάτμισης. Σταδιακή μείωση της έντασης των κορυφών του φάσματος παρατηρείται με αύξηση της θερμοκρασίας ($T=25, 100, 200, 500^\circ\text{C}$). Οι κορυφές που αντιστοιχούν σε νιτρώζυλα (NO+) στο υπόστρωμα (2114 cm^{-1}), διδοντικά (bidentate nitrate) (1525 cm^{-1}) στο υπόστρωμα και νιτρικά ιόντα στο Cu (1399 cm^{-1}), φαίνονται να εξαφανίζονται στους 100°C . Επίσης, αξιοσημείωτη μείωση παρουσιάζει και η κορυφή στους 1640 cm^{-1} ($T=100^\circ\text{C}$). Αντίθετα, η ένταση της κορυφής στους 1100 cm^{-1} δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες ($T=200^\circ\text{C}$).

Η δραστηριότητα των προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίστηκαν στο καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ -Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ μελετήθηκε κατά την διάρκεια ισοθερμοκρασιακής δυναμικής αντίδρασης με H₂. Στο Σχήμα 4.41 παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα (5, 10, 15, 30, 60 min/25°C, 5 min/100°C, 200°C, 500°C) που λήφθηκαν σε ροή H₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.41β, ο βαθμός κάλυψης των ειδών αζώτου που αντιστοιχούν στις κορυφές 1640 και 1399 cm^{-1} μειώνεται σημαντικά, σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (σε ροή H₂). Με βάση το εμβαδόν της επιφάνειας εκτιμάται ότι ο ρυθμός μείωσης της κορυφής 1640 cm^{-1} σε σχέση με το χρόνο είναι μεγαλύτερος στη περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας (Σχήματα 4.41α και 4.41β). Με βάση το αποτέλεσμα αυτό, η μείωση που παρατηρείται στην κορυφή 1640 cm^{-1} ενδεχομένως να μην οφείλεται μόνο στην εξάτμιση του προσροφημένου νερού αλλά και σε μερική αναγωγή των διδοντικών νιτρικών (bidentate nitrates) στο Pd. Τη σημαντικότερη μείωση παρουσίασε η κορυφή στους 1399 cm^{-1} , επιβεβαιώνοντας για μια ακόμη φορά την υψηλή δραστηριότητα που παρουσιάζουν τα νιτρικά ιόντα στο Cu με το υδρογόνο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κορυφή που εμφανίζεται στους 1526 cm^{-1} δεν παρουσίασε καμία μεταβολή σε σχέση με το χρόνο. Το γεγονός αυτό περιορίζει κατά πολύ μια πιθανή ενεργή συμμετοχή των διδοντικών νιτρικών (bidentate nitrates) που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα στην αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ (25°C). Παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται να παρουσιάζουν τα διάφορα είδη άζωτου με

αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 4.41β). Ωστόσο, οι μεταβολές της έντασης των κορυφών σε σχέση με την θερμοκρασία είναι πολύ πιο έντονες παρουσία H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας (Σχήμα 4.45α). Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.41β, τα προσροφημένα νιτρώζυλα (NO^+) στο υπόστρωμα (2114 cm^{-1}) εξαφανίζονται πρώτα ($T=100^\circ C$), ακολουθούν κατά σειρά τα νιτρικά ιόντα στο Cu (1399 cm^{-1}) με τα προσροφημένα NOH στο υπόστρωμα (1173 cm^{-1}), τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrate*) στο υπόστρωμα (1526 cm^{-1}) ($T < 200^\circ C$), και τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1640 cm^{-1}) ($T > 200^\circ C$). Τέλος, η κορυφή που εμφανίζεται στους 1173 cm^{-1} και αντιπροσωπεύει νιτρικά και υπονιτρώδη είδη (*chelating nitrites*) στο υπόστρωμα δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά ακόμη και στους $200^\circ C$. Το γεγονός αυτό αυξάνει τη πιθανότητα τα συγκεκριμένα είδη αζώτου να αποτελούν ανενεργά είδη για την υπόψιν αντίδραση.



Σχήμα 4.41: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στον καταλύτη *Pd-Cu/γ-Al₂O₃* συναρτήσεως του χρόνου (0-60min) στους 25°C και της θερμοκρασίας (25-500°C) μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερέυθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις σε 25°C (γ).

Συνοψίζοντας την προηγηθείσα ανάλυση και τα στοιχεία που παρατέθηκαν μπορούν να επισημανθούν τα ακόλουθα :

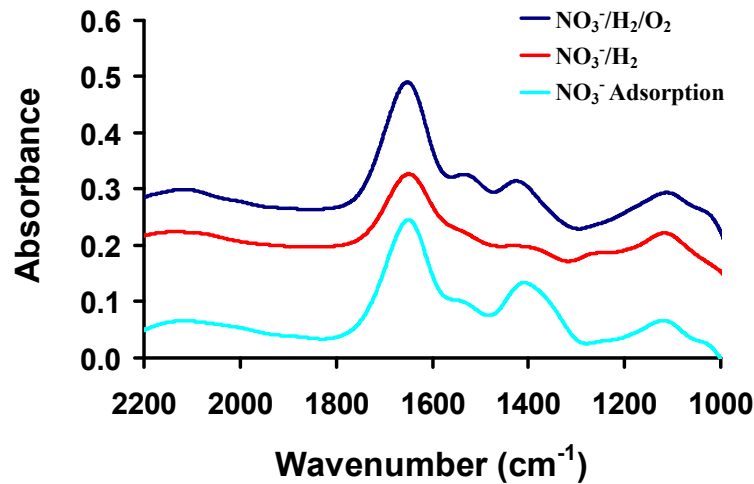
– Καμία ποιοτική διαφορά (είδη αζώτου) δεν παρατηρείται μεταξύ των φασμάτων *DRIFTS* που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ (Σχήμα 4.42). Μελέτες *in situ* *DRIFTS* [15, 29, 93, 94] έχουν δείξει ότι, η παρουσία του οξυγόνου στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας έχει σημαντική επίδραση στην επιφανειακή συγκέντρωση των ειδών αζώτου που σχηματίζονται κατά την υπόψιν αντίδραση, αλλά καμία επίδραση στη χημική δομή τους.

– Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας υποενότητας διάφορα είδη νιτρικών που έχουν προσροφηθεί σε διαφορετικής φύσεως θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη (υπόστρωμα, Pd και Cu) εμφανίζονται ως πολύ δραστικά με το υδρογόνο (π.χ., 1397 cm^{-1}). Το γεγονός αυτό αυξάνει τη πιθανότητα τα είδη αυτά να συμμετέχουν ενεργά στην υπόψιν αντίδραση. Αντίθετα, κάποια άλλα είδη νιτρικών (π.χ., στους 1050 cm^{-1}) που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα δεν παρουσιάζουν καθόλου δραστηριότητα με το υδρογόνο. Αξιοσημείωτη μείωση παρουσίασε ο βαθμός κάλυψης των *διδοντικών νιτρικών* (*bidentate nitrates*) στο Pd (1637 cm^{-1}) και στο υπόστρωμα (1527 cm^{-1}), καθώς και των *νιτρικών ιόντων* στο Cu (1397 cm^{-1}). Όπως διακρίνεται στο Σχήμα 4.42, η αναγωγή των *νιτρικών ειδών* παρουσιάζει υψηλότερο ρυθμό σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$, σε σχέση με τις επικρατούσες συνθήκες θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης σε κελί *DRIFTS*. Τα *νιτρικά ιόντα* στο Cu (1397 cm^{-1}) παρουσιάζουν την υψηλότερη δραστηριότητα με το υδρογόνο στους 25°C . Τα πράγματα δεν φαίνεται να ξεκαθαρίζουν όσον αφορά τα *διδοντικά νιτρικά* (*bidentate nitrates*) στο Pd (1637 cm^{-1}). Όπως έχει επανειλημμένα αναφερθεί, τα *διδοντικά νιτρικά* στο Pd δίνουν δονήσεις στον ίδιο κυματάρηθμό (1637 cm^{-1}) με το προσροφημένο μοριακό νερό στο υπόστρωμα. Η επισκίαση της κορυφής που αντιπροσωπεύει τα *διδοντικά νιτρικά* στο Pd από την αντίστοιχη του νερού, καθιστά αδύνατο την παρακολούθηση της με την τεχνική FTIR. Ωστόσο, από τη συγκριτική ανάλυση των φασμάτων που έχουν ληφθεί για κάθε περίπτωση προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δραστηριότητα των συγκεκριμένων ειδών. Μια αρκετά ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι τα *διδοντικά νιτρικά* στο Pd (1637 cm^{-1}) παρουσίασαν αυξημένη δραστηριότητα μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$, ενώ τα *διδοντικά νιτρικά* (*bidentate nitrate*) στο υπόστρωμα (1529 cm^{-1}) μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 . Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το οξυγόνο λειτουργεί ως υποκινητής της αναγωγής των *διδοντικών νιτρικών* στο Pd παρά στο υπόστρωμα. Αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται με την μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης (υψηλότερη) του μετάλλου λόγω της παρουσίας οξυγόνου. Αρκετές έρευνες

παρουσιάζουν τεκμηριωμένα στοιχεία σχετικά την διασπαστική προσρόφηση του H_2 στο Pd και τη μεταφορά ατόμων υδρογόνου από το Pd σε κρυσταλλίτες PdCu μέσω *spill over*. Το υδρογόνο (H_2) αφότου διασπαστεί (H) και χημειοροφηθεί στην επιφάνεια του Pd μετακινείται μέσω *spill over* στους κρυσταλλίτες Cu (διμεταλλικές θέσεις PdCu), όπου θα λάβει μέρος η ενεργοποίηση της επιφανειακής αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων [45, 93-99]. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές για αναγωγή των *νιτρικών ιόντων* και σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd (Pd/CeO₂, Pd/SnO₂ και Pd/TiO₂) [22, 25, 47, 55]. Αυτό ενισχύει την άποψη για εμπλοκή του υποστρώματος στο μηχανισμό αναγωγής των *νιτρικών ιόντων*. Η επεξήγηση των αποτελεσμάτων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι η αναγωγή των ενδιάμεσων ειδών αζώτου (*nitrites*, NO) που σχηματίζονται στο υπόστρωμα κοντά στη διεπιφάνεια Pd-φορέα (π.χ προσροφημένα *διδοντικά νιτρικά* στο υπόστρωμα) εξαρτάται άμεσα από τη δυνατότητα διάχυσης ατομικού υδρογόνου από τους κρυσταλλίτες Pd προς το υπόστρωμα. Η αναγωγή των νιτρικών ειδών που σχηματίζονται κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα προχωρεί μέσω της διάχυσης του διασπαστικά προσροφημένου υδρογόνου στο Pd. Ωστόσο, η διάχυση αυτή περιορίζεται μόνο σε ορισμένη απόσταση από την περιφέρεια των κρυσταλλιτών Pd προς το υπόστρωμα. Η διάχυση του υδρογόνου στην επιφάνεια του φορέα καθίσταται ενεργειακά αρκετά δύσκολη πέραν από συγκεκριμένη απόσταση από τους κρυσταλλίτες Pd. Σε μηχανιστικές μελέτες *SSITKA-MS* και *SSITKA-DRIFTS* της αντίδρασης H_2 -SCR του NO σε στηριζόμενο καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ έχει βρεθεί ότι χημειοροφημένα είδη H του υποστρώματος που βρίσκονται σε μια μικρή ζώνη γύρω από τους κρυσταλλίτες Pt συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης [56, 57]. Μελέτες *in-situ FTIR* που έχουν γίνει στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O απέδειξαν την ύπαρξη δύο ενεργών ενδιάμεσων ειδών το ένα από τα οποία απορροφά στην περιοχή $1500-1550\text{ cm}^{-1}$ [32]. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [100, 101], το τελευταίο είδος βρέθηκε να αντιστοιχεί σε προσροφημένα *διδοντικά νιτρικά*, για τον σχηματισμό των οποίων συμμετέχει ένα μεταλλοκατιόν του υποστρώματος και ένα άτομο Pt ή δύο μεταλλοκατιόντα του υποστρώματος, τα οποία όμως βρίσκονται πολύ κοντά σε κρυσταλλίτες Pt. Με βάση τα πιο πάνω, είναι προφανές ότι στη παρούσα περίπτωση τα *διδοντικά νιτρικά* έχουν προσροφηθεί σε θέσεις του υποστρώματος πλησίον του Pd, ενώ τα *πιο ενεργά νιτρικά ιόντα* σε διμεταλλικές θέσεις PdCu.

– Τα *NOH* (1168 cm^{-1}) αποτελούν ενδεχομένως ενδιάμεσα προϊόντα της αναγωγής (H_2) των *νιτρωζύλων* (NO^+) (2110 cm^{-1}) στο υπόστρωμα και πιθανά πρόδρομα είδη των αμμωνιακών ιόντων. Ο βαθμός κάλυψης των συγκεκριμένων ειδών θεωρείται μια

σημαντική πληροφορία σχετικά με την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα αμμωνιακά ιόντα.



Σχήμα 4.42: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν *in situ* υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στους 25 °C στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻/He, αντίδραση NO₃⁻/H₂ και NO₃⁻/H₂/O₂.

▪ Στηριζόμενος Καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [74-76], η εμπλοκή του υποστρώματος στο μηχανισμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων δεν τίθεται υπό αμφισβήτηση. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών και των θερμοδυναμικών πειραμάτων της παρούσας Δ.Δ ενισχύουν την άποψη αυτή. Με σκοπό την περαιτέρω ενίσχυση των τελευταίων αποτελεσμάτων έγινε μελέτη της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ και NO₃⁻/H₂/O₂ με τη χρήση *in-situ* DRIFTS στο καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Λόγω της πολυπλοκότητας του υποστρώματος, το οποίο αποτελεί μίγμα δυο οξειδικών φάσεων, είναι δυνατό κάποιο συγκεκριμένο είδος που είναι προσροφημένο σε διαφορετικές φάσεις του υποστρώματος, να απορροφά σε δύο διαφορετικούς αλλά παραπλήσιους κυματάρθρους.

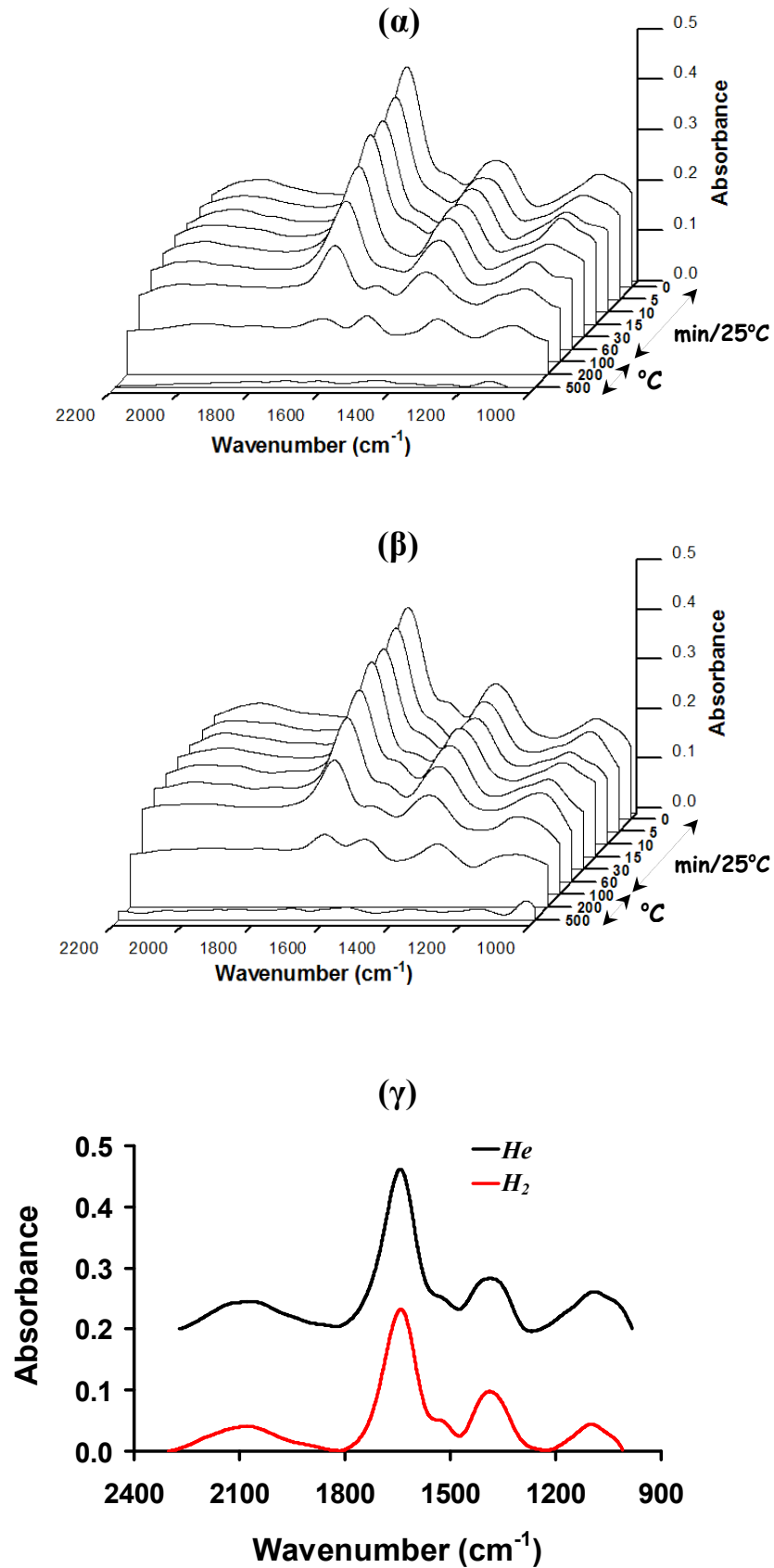
Το Σχήμα 4.43α παρουσιάζει συγκριτικά φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν μετά από έκθεση του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ σε διάλυμα νιτρικών ιόντων (C_{NO₃} = 75mg/l) για 2.5h στους 25°C (NO₃⁻/He). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.43γ, το φάσμα υπερύθρου που λήφθηκε στον εν λόγω καταλύτη είναι ποιοτικά παρόμοιο με το αντίστοιχο φάσμα που λήφθηκε στον καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃, και το οποίο μελετήθηκε εκτενώς στη προηγούμενη υποενότητα. Συγκεκριμένα, τα δύο φάσματα εμφανίζουν ίδιες κορυφές απορρόφησης, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία ιδίων ειδών αζώτου στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών. Παρόλα αυτά, τα φάσματα παρουσιάζουν σημαντικές ποσοτικές διαφορές για ορισμένα είδη αζώτου. Για σκοπούς μελέτης επιλέχθηκαν επτά κύριες

κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν σε (α) νιτρώζυλα (NO^+) στο υπόστρωμα (2098 cm^{-1}), (β) γραμμικά NO στο Pd^0 (*linear NO*) (1702 cm^{-1}), (γ) μοριακό νερό στο υπόστρωμα ή/και διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1640 cm^{-1}), (δ) διδοντικά (*bidentate nitrate*) (1527 cm^{-1}) ή μονοδοντικά νιτρικά (1502 cm^{-1}) στο υπόστρωμα, (ε) νιτρικά ιόντα στο Cu (1391 cm^{-1}), (στ) νιτρικά και υπονιτρώδη είδη (*chelating nitrites*) στο υπόστρωμα (1259 cm^{-1}), και (η) NOH σε όξινες θέσεις Lewis του TiO_2 (Ti^{4+} - NOH) (1156 cm^{-1}) (Σχήματα 4.44α και 4.44β). Με εξαίρεση την κορυφή στους 1640 cm^{-1} καμία αλλαγή δεν φαίνεται να παρατηρείται στο φάσμα που λήφθηκε σε ροή He σε σχέση με το χρόνο λήψης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μείωση που παρουσιάζει η κορυφή στους 1640 cm^{-1} συναρτήσει του χρόνου οφείλεται στην σταδιακή εξάτμιση του προσροφημένου νερού.

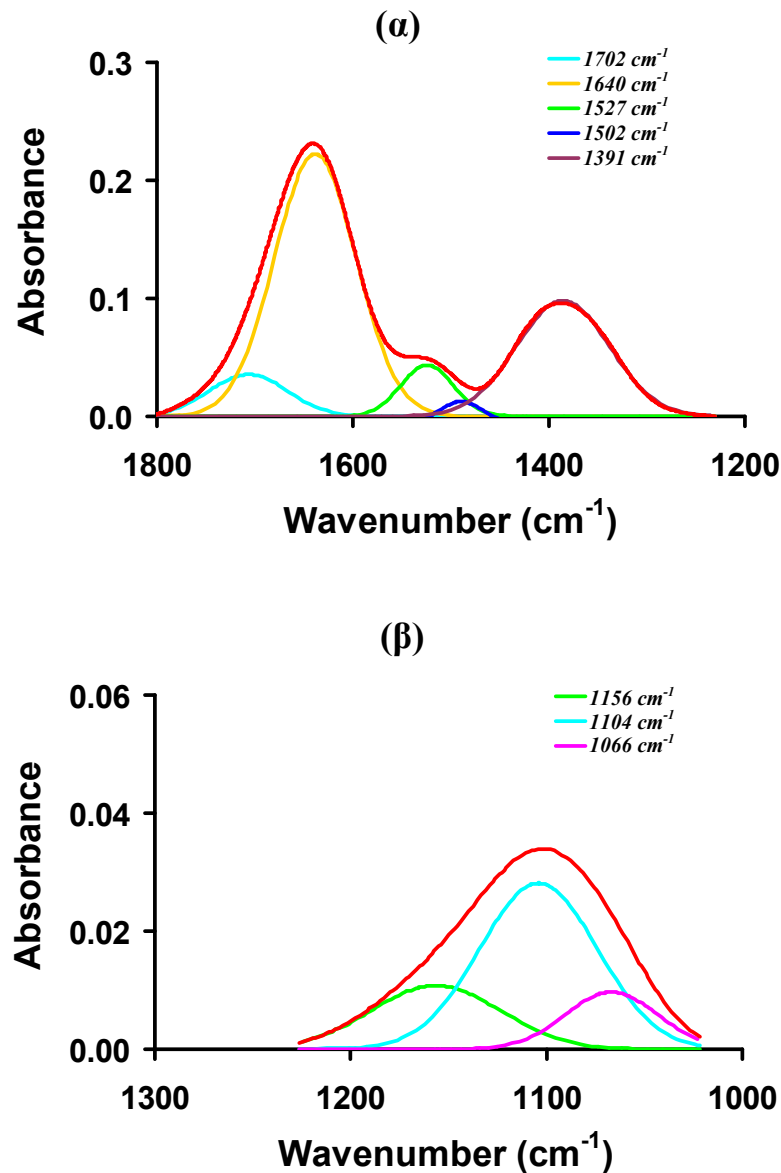
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.43α, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί σταδιακή μείωση της έντασης των κορυφών του φάσματος. Η κορυφή που αντιστοιχεί σε νιτρώζυλα (NO^+) (2098 cm^{-1}) στο υπόστρωμα εξαφανίζεται στους $100^\circ C$, ενώ οι κορυφές 1640 cm^{-1} , και 1391 cm^{-1} στους $200^\circ C$. Αξιοσημείωτο γεγονός αποτελεί η αύξηση των κορυφών 1527 cm^{-1} και 1259 cm^{-1} σε θερμοκρασία $200^\circ C$, ένα φαινόμενο που παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του καταλύτη $Pd-Cu/\gamma-Al_2O_3$. Επιπλέον, παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής 1527 cm^{-1} κατά 15 κυματαριθμούς (1502 cm^{-1}). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη στην περιοχή $1530-1510\text{ cm}^{-1}$ δυο κορυφών, εκ των οποίων η μία αντιστοιχεί σε ανενεργά είδη της αντίδρασης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κορυφή 1502 cm^{-1} οφείλεται σε μονοδοντικά νιτρικά (*unidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (Σχήμα 4.43α). Επίσης, η φαινομενική αύξηση που παρουσιάζει η κορυφή στους 1259 cm^{-1} ενδεχομένως να οφείλεται στην εξαφάνιση της κορυφής στους 1391 cm^{-1} .

Η δραστηριότητα προσροφημένων ειδών αζώτου στο καταλύτη $Pd-Cu/TiO_2-Al_2O_3$ έχει μελετηθεί με πειράματα TPSR με H_2 . Στο Σχήμα 4.43β παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν από το υπό μελέτη στερεό μετά την επιφανειακή αντίδραση προσροφημένων νιτρικών ειδών με H_2 στην θερμοκρασιακή περιοχή $25-500^\circ C$. Από την συγκριτική ανάλυση των φασμάτων που λήφθηκαν σε ροή He και H_2 (Σχήμα 4.43γ) παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών, ακόμα και στους $25^\circ C$. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το H_2 της αέριας φάσης αντιδρά με τα προσροφημένα είδη αζώτου στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Από τα *in-situ* φάσματα DRIFTS του Σχήματος 4.43β, φαίνεται ότι η επίδραση του υδρογόνου στην επιφανειακή συγκέντρωση των διδοντικών νιτρικών (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (1527 cm^{-1}) και των νιτρικών ιόντων στο Cu (1391 cm^{-1}) είναι αρκετά σημαντική, ενώ σχετικά μικρή όσο αφορά τα νιτρώζυλα (NO^+) στο υπόστρωμα (2098 cm^{-1}) και τα NOH σε όξινες θέσεις Lewis του TiO_2 (Ti^{4+} - NOH) (1156

cm^{-1}). Καμία δραστικότητα στο υδρογόνο δεν φαίνεται να παρουσιάζουν τα προσροφημένα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd ($1640\ cm^{-1}$), διάφορα νιτρικά ($1060\ cm^{-1}$) και υπονιτρώδη είδη ($1104\ cm^{-1}$) που έχουν προσροφηθεί σε θέσεις του υποστρώματος σχετικά απομακρυσμένες από κρυσταλλίτες Pd. Παρόμοια εικόνα παρουσιάζουν τα φάσματα που λήφθηκαν σε ροή He (Σχήμα 4.43α) και H₂ (Σχήμα 4.43β) σε σχέση με τη θερμοκρασία. Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι, η εξαφάνιση της κορυφής στην περιοχή $1160-1100\ cm^{-1}$ σε συνθήκες ατίδρασης 100°C/H₂ αποτελεί ένδειξη της υψηλής δραστικότητας που παρουσιάζουν τα είδη αζώτου (*υπονιτρώδη είδη ή NOH*) που εκπροσωπεί η συγκεκριμένη κορυφή με το υδρογόνο σε θερμοκρασίες άνω των 100°C.



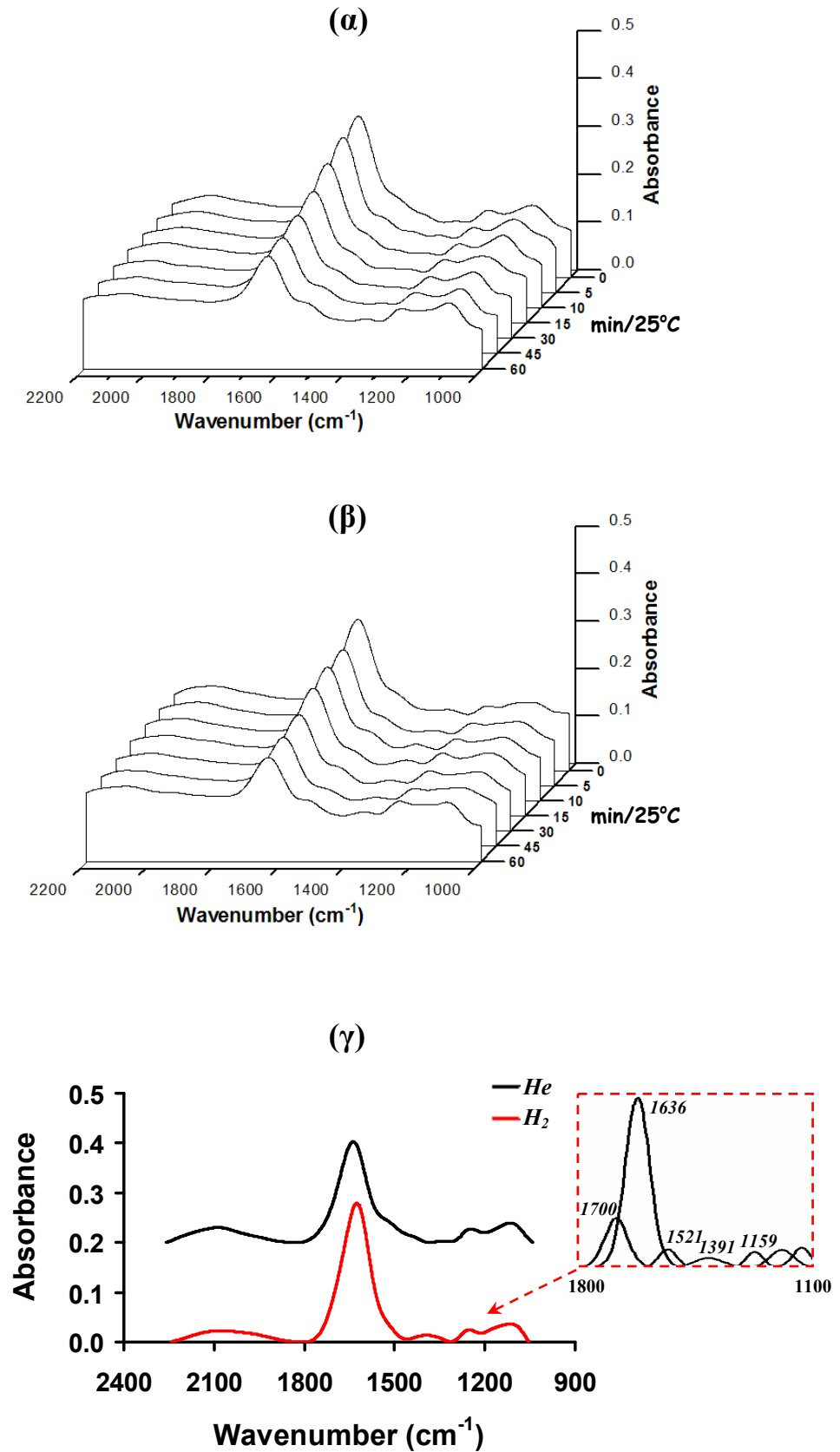
Σχήμα 4.43: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στον καταλύτη *Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃* συναρτήσει του χρόνου (0-90min) στους 25°C και της θερμοκρασίας (25-500°C) μετά από προσρόφιση NO₃⁻ (NO₃⁻/He) σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν (He ή H₂) στους 25°C (γ).



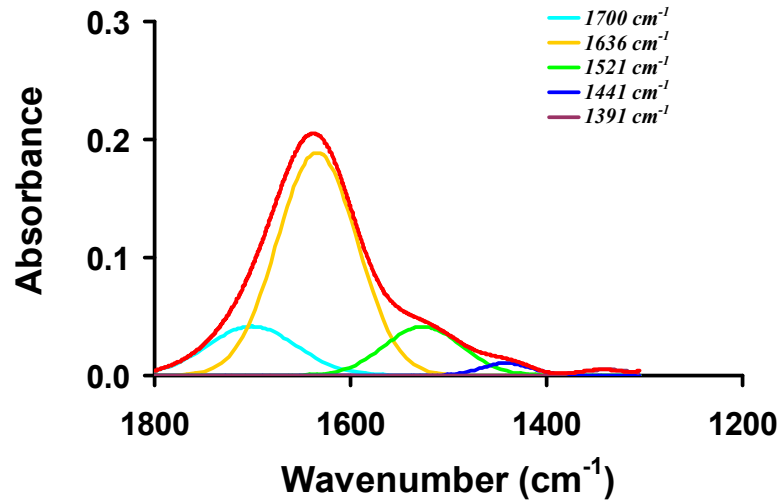
Σχήμα 4.44 Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στις περιοχές 1800-1230 (α) και 1220-1020 cm^{-1} (β) που λήφθηκε από τον καταλύτη $\text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από προσρόφηση (NO_3^-/He) και *in situ* H_2 -TPSR στους 25°C.

Η δραστηριότητα των προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στον καταλύτη $\text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 στους 25°C μελετήθηκε με πειράματα *in-situ* DRIFTS μετά από επιφανειακή αντίδραση σε αέριο H_2 ή He στους 25°C (Σχήμα 4.45). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.45α, ο βαθμός κάλυψης των προσροφημένων νιτρικών ιόντων στα κατιόντα Cu (1391 cm^{-1}) εμφανίζεται σημαντικά μειωμένος μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 . Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την υψηλή δραστηριότητα που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα είδη στην υπόψιν αντίδραση. Παρομοίως, τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (1521 cm^{-1}) παρουσιάζουν χαμηλή επιφανειακή κάλυψη λόγω της αυξημένης δραστηριότητας τους με το υδρογόνο ($t=0\text{-}60\text{min}$). Λιγότερο δραστικά στο υδρογόνο εμφανίζονται τα νιτρώζυλα (NO^+) στο Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου – Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος 274

υπόστρωμα (2100 cm^{-1}). Επιπλέον, η επιφανειακή κάλυψη (ή ένταση) της κορυφής στους 1636 cm^{-1} δεν φαίνεται να διαφέρει ιδιαίτερα στα φάσματα που λήφθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες αέριας τροφοδοσίας (He ή H_2) μετά από 60min. Επομένως, η μείωση που παρατηρείται στην κορυφή 1636 cm^{-1} σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (H_2), οφείλεται κυρίως στην εξάτμιση του προσροφημένου νερού στο υπόστρωμα. Δεδομένου ότι, τα φάσματα λήφθηκαν μετά από αντίδραση δεν αποκλείεται τα προσροφημένα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1636 cm^{-1}) να είχαν ήδη αναχθεί (NO_3^-/H_2). Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από την συγκριτική μελέτη των αντίστοιχων φασμάτων που λήφθηκαν ($\text{He}/25^\circ\text{C}$) μετά από χημειορόφηση NO_3^- (Σχήμα 4.44α) και σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 (Σχήμα 4.45α). Όπως προκύπτει από τη συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων η συνολική επιφάνεια της κορυφής 1636 cm^{-1} είναι σχετικά μικρότερη στην περίπτωση NO_3^-/H_2 . Επίσης, μια αξιοσημείωτη παρατήρηση αποτελεί η εμφάνιση της κορυφής στους 1441 cm^{-1} στα φάσματα που λήφθηκαν σε συνθήκες $\text{He}/0\text{-}5\text{min}$. Αυτό επιβεβαιώθηκε από την αποσυνέλεξη του φάσματος στην περιοχή $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 4.46). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [63, 68, 87, 88, 89], η κορυφή που εμφανίζεται στους 1441 cm^{-1} οφείλεται σε NH_4^+ σε όξινες θέσεις Bronsted του TiO_2 (*Bronsted acid sites on TiO₂*). Μία εξίσου ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί η μείωση της κορυφής στους 1159 cm^{-1} μετά από επιφανειακή αντίδραση $\text{H}_2\text{-TPSR}$. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην αναγωγή ειδών NOH σε όξινες θέσεις Lewis του TiO_2 ($\text{Ti}^{4+}\text{-NOH}$) (1159 cm^{-1}).



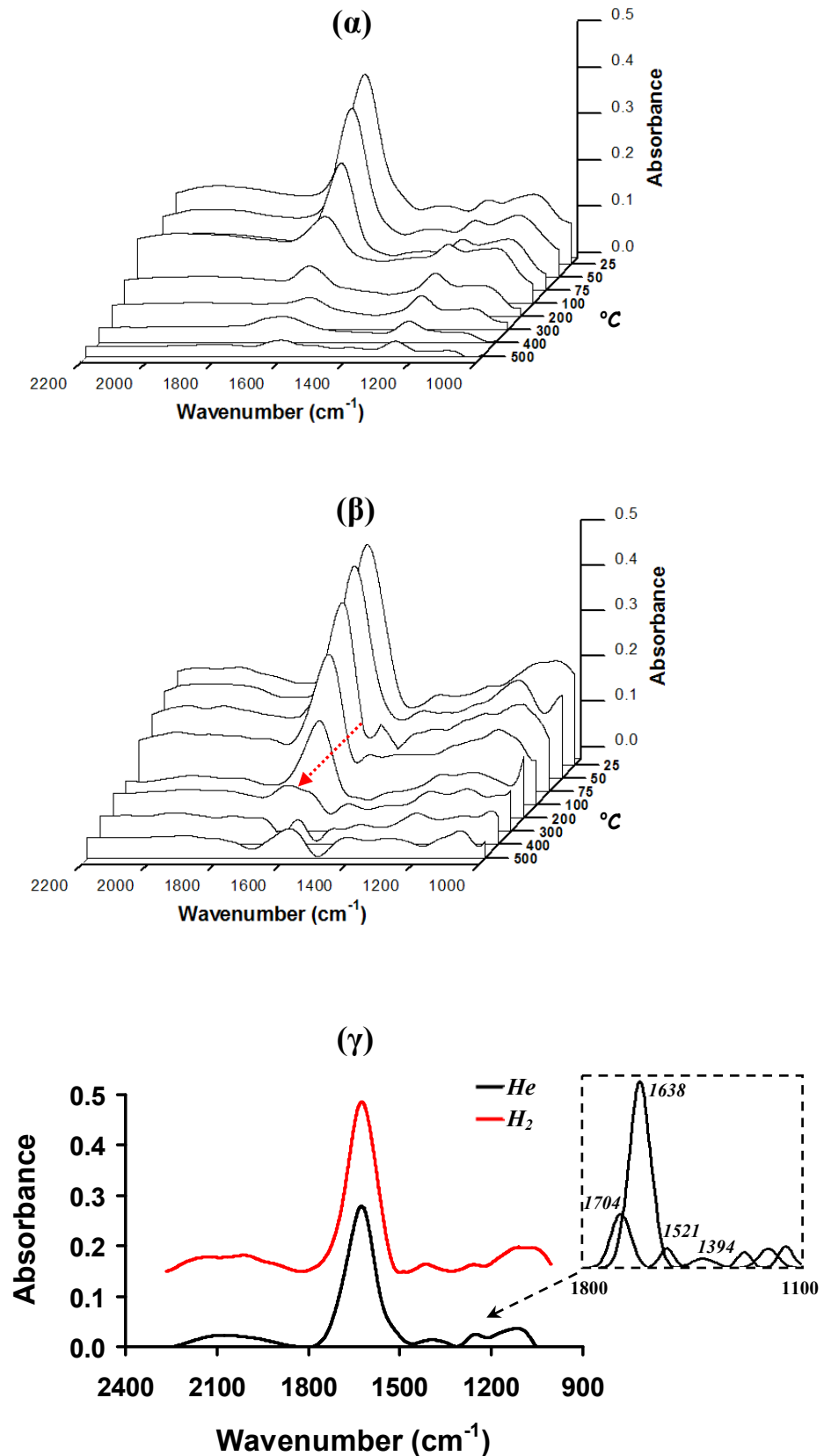
Σχήμα 4.45 Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στον καταλύτη *Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃* συναρτήσει του χρόνου (0-60min) στους 25°C μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερόθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις σε 25°C (γ).



Σχήμα 4.46 Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στις περιοχές 1800-1300 cm^{-1} που λήφθηκε υπό ροή He στον καταλύτη $\text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 στους 25°C.

Στο Σχήμα 4.47 παρουσιάζονται φάσματα *in-situ* DRIFTS που λήφθηκαν υπό ροή He και H_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Οι παρατηρούμενες κορυφές σε όλες της θερμοκρασίες εμφανίζονται πρακτικά στους ίδιους κυμματαριθμούς (Σχήμα 4.47γ). Όπως φαίνεται στα φάσματα που λήφθηκαν στους 25°C οι κορυφές που αντιστοιχούν στα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (1525 cm^{-1}) και στα νιτρικά ιόντα στο Cu (1398 cm^{-1}) έχουν σχεδόν εξαφανιστεί μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Οι παρούσες συνθήκες φαίνεται να ευνόησαν την αναγωγή των συγκεκριμένων ειδών αζώτου. Η ισχύς του δεσμού των προσροφημένων ειδών αζώτου με την επιφάνεια του καταλύτη (υπόστρωμα, μεταλλικές φάσεις Pd/Cu) όπως αυτή προκύπτει από την μελέτη της συμπεριφοράς των διαφόρων ειδών αζώτου σε σχέση με την θερμοκρασία έχει ως εξής: *chelating nitrites* (1249 cm^{-1}) > *bidentate nitrates on Pd* (1638 cm^{-1}) \geq *NOH, nitrates on support* ($1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) > *nitrosyls (NO⁺) on support* (2098 cm^{-1}) > *ionic nitrates on Cu* (1394 cm^{-1}) \geq *bidentate nitrates on support* (1525 cm^{-1}). Συγκεκριμένα, οι κορυφές στους 1394 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} (αποσυνέλεξη) και 2091 cm^{-1} εξαφανίζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή 75-100°C, ενώ η ευρεία κορυφή στους $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ μεταξύ 100 και 150°C. Η κορυφή στους 1638 cm^{-1} παρουσιάζει δραματική μείωση στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C, κυρίως λόγω εξάτμισης. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί η μετατόπιση της κορυφής στους 1638 cm^{-1} προς μικρότερο κυματάριθμο (1612 cm^{-1}) σε θερμοκρασίες άνω των 200°C. Στο φάσμα που λήφθηκε σε συνθήκες $\text{H}_2/300^\circ\text{C}$ διακρίνεται μια ευρεία κορυφή στην περιοχή $1730\text{-}1534 \text{ cm}^{-1}$, η οποία όπως αποδείχθηκε μέσω της αποσυνέλεξης αποτελεί σύμπλεγμα δυο κορυφών (1624 και 1579 cm^{-1}) (Σχήμα 4.47β, διακεκομμένο βέλος). Η σταδιακή εξαφάνιση της κορυφής στους

1624 cm^{-1} πιθανόν να σχετίζεται με την απομάκρυνση προσροφημένων διδοντικών νιτρικών από το υπόστρωμα (*bidentate nitrates*). Ωστόσο, η παρουσία της κορυφής στους 1579 cm^{-1} σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (500°C) εμπλέκει άλλους παράγοντες όπως ακαθαρσίες, είδη που σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες κ.ο.κ.. Παρομοίως, καμία μεταβολή της κορυφής στους 1250 cm^{-1} δεν παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 25- 500°C .



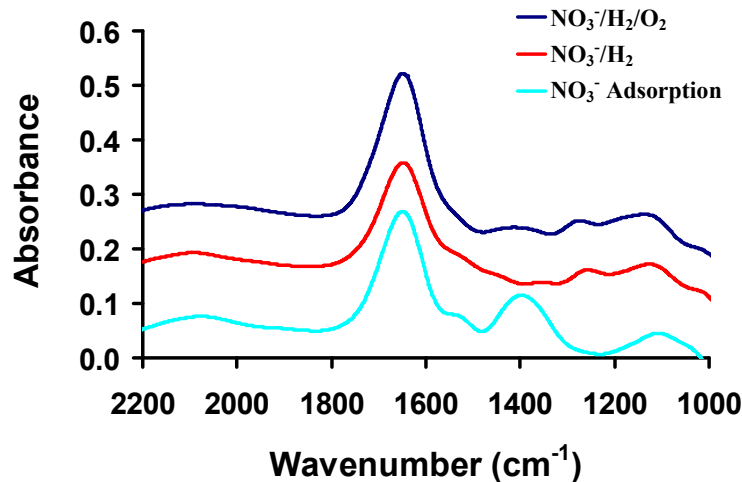
Σχήμα 4.47: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στον καταλύτη *Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃* συναρτήσεως του χρόνου (0-60min) στους 25°C και της θερμοκρασίας (25-500°C) μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ σε αντιδραστήρα CSTR. Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων υπερέυθρου που λήφθηκαν στις δυο περιπτώσεις στους 25°C (γ).

Συνοψίζοντας την προηγηθείσα ανάλυση και τα στοιχεία που παρατέθηκαν μπορούν να επισημανθούν τα ακόλουθα:

– Τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος (1521 cm^{-1}), και κυρίως τα νιτρικά ιόντα στα κατιόντα Cu (1391 cm^{-1}) παρουσιάζουν αυξημένη δραστηριότητα με το υδρογόνο σε σχέση με τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1637 cm^{-1}) και τα νιτροζώλια (NO^+) στο υπόστρωμα (2098 cm^{-1}).

– Εμφάνιση της κορυφής στους 1441 cm^{-1} μόνο σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 . Η κορυφή στους 1441 cm^{-1} αντιστοιχεί σε NH_4^+ σε όξινες θέσεις Bronsted του TiO_2 (*Bronsted acid sites on TiO₂*). Η κορυφή αυτή αποτελεί σημαντική μηχανιστική πληροφορία όσο αφορά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα αμμωνιακά ιόντα. Το γεγονός ότι, η κορυφή αυτή δεν παρατηρήθηκε στο φάσμα που λήφθηκε σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ (παρουσία οξυγόνου) εξηγεί το γεγονός ότι το οξυγόνο δρα ανασταλτικά στο σχηματισμό αμμωνιακών ειδών. Αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων (*CSTR*) και της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (*TPSR*) που έχουν παρουσιαστεί για τον ίδιο καταλύτη και τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων η παρουσία του οξυγόνου στο ρεύμα τροφοδοσίας στην αντίδραση προκάλεσε μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε NH_4^+ κατά 20 εκατοστιαίες μονάδες. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της τεχνικής *TPSR* έδειξαν μείωση της παραγόμενης αέριας αμμωνίας κατά 57 εκ. μον. μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$, ένδειξη της μειωμένης παρουσίας αμμωνιακών ειδών στην επιφάνεια του στερεού.

– Μείωση της επιφανειακής κάλυψης *NOH* σε όξινες θέσεις Lewis του TiO_2 ($\text{Ti}^{4+}\text{-NOH}$) (1156 cm^{-1}) από τα αρχικά στάδια της $\text{H}_2\text{-TPSR}$. Αυτό αποτελεί ένδειξη της αυξημένης δραστηριότητας των *NOH* στο υδρογόνο. Τα συγκεκριμένα είδη αζώτου ενδεχομένως να αποτελούν πιθανά ενδιάμεσα προϊόντα της αναγωγής των νιτροζύλων (NO^+) (2110 cm^{-1}) στο υπόστρωμα (Σχήμα 4.48).



Σχήμα 4.48: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He (α) ή καθαρού H₂ (β) στους 25 °C στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻/He, και αντίδραση NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂.

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός επίδρασης του διοξειδίου του τιτανίου ή/και του οξυγόνου στο μηχανισμό αναγωγής νιτρικών ειδών πραγματοποιήθηκε συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ και NO₃⁻/H₂/O₂ στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Στην προκειμένη περίπτωση οι εμφανείς διαφορές που παρατηρούνται κατά τη σύγκριση της επιφανειακής κάλυψης διαφόρων ειδών αζώτου στα υπό εν λόγω πειράματα αποτελούν σημαντικές πληροφορίες για την παρούσα μελέτη. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής συνοψίζονται ως ακολούθως:

- Καμία αξιοσημείωτη διαφορά (ποσοτική και ποιοτική) δεν φαίνεται να παρατηρείται στα φάσματα που λήφθηκαν μετά από χημειορόφηση νιτρικών ιόντων στους δυο υπό μελέτη καταλύτες. Με βάση το συνολικό εμβαδόν των κορυφών εκτιμάται ότι η επιφανειακή συγκέντρωση των ειδών αζώτου είναι περίπου ίδια (Σχήμα 4.49). Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της τεχνικής BET, σύμφωνα με την οποία οι υπό μελέτη καταλύτες παρουσίασαν παρόμοια ειδική επιφάνεια (187-191 m²/g), καθώς και αυτά των καταλυτικών πειραμάτων.

- Η επιφανειακή κάλυψη των ενδιάμεσων νιτροζύλων (NO⁺) (~2100 cm⁻¹) στο υπόστρωμα είναι σημαντικά χαμηλότερη στο σύνθετο υπόστρωμα Al₂O₃-TiO₂ σε σχέση με την αλουμίνα. Στη περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/Al₂O₃-TiO₂, τα είδη αυτά παρουσιάζουν αυξημένη δραστηριότητα κυρίως κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂ (Σχήμα 4.50).

- Εμφάνιση μιας νέας κορυφής στους 1708 cm⁻¹ σε συνθήκες αντίδρασης NO₃⁻/H₂ και NO₃⁻/H₂/O₂. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε γραμμικό NO στο Pd (linearly NO), το οποίο

αναφέρεται ως ενδιάμεσο προσροφημένο είδος η αναγωγή του οποίου αποτελεί το ρυθμιστικό στάδιο-κλειδί της εκλεκτικότητας της υπόψιν αντίδρασης.

– Τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1638 cm^{-1}) που σχηματίζονται μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ φαίνεται να είναι πιο δραστικά με το υδρογόνο (H_2 -TPSR) σε σχέση με αυτά που σχηματιστήκαν σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 .

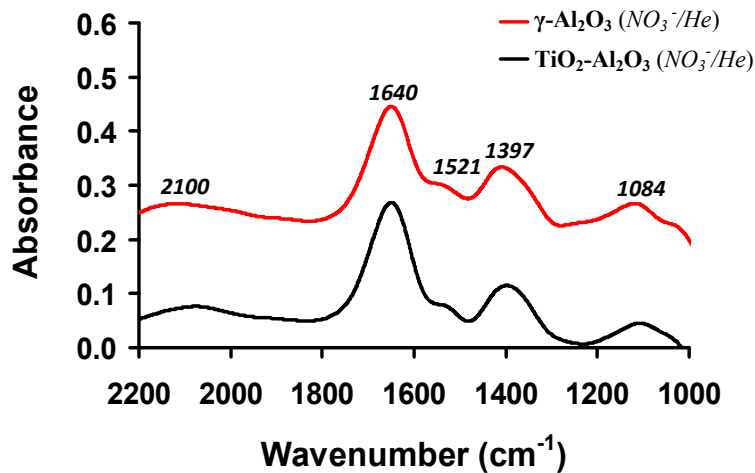
– Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρουσία της κορυφής στους 1441 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί σε NH_4^+ σε όξινες θέσεις Bronsted του TiO_2 (*Bronsted acid sites on TiO_2*), κατά την απουσία οξυγόνου από το αέριο ρεύμα τροφοδοσίας (NO_3^-/H_2) (Σχήμα 4.50).

– Η επιφανειακή κάλυψη των προσροφημένων διδοντικών νιτρικών (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (1521 cm^{-1}) παρουσιάζει σχετικά μεγαλύτερη μείωση στην περίπτωση του στερεού Pd-Cu/ Al_2O_3 - TiO_2 (Σχήμα 4.50) σε σχέση με τον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 . Αυτό μπορεί να σχετίζεται με τη παρουσία μερικώς ανηγμένων συμπλεγμάτων (complexes) TiO_2 στην περιοχή του διεσπαρμένου Pd και των κέντρων Ti^{3+} , τα οποία λειτουργούν ως υποκατάστατα του Cu [102-104].

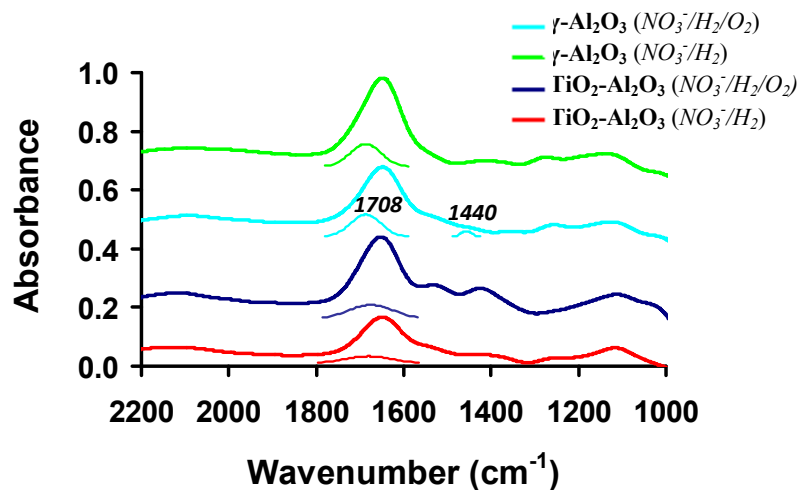
– Ο βαθμός κάλυψης των προσροφημένων νιτρικών ιόντων στα κατιόντα Cu (1397 cm^{-1}) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μείωση ανάμεσα στα προσροφημένα είδη αζώτου που μελετήθηκαν στα δυο στερεά (Σχήμα 4.50). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα νιτρικά ιόντα στα κατιόντα Cu (1391 cm^{-1}) αποτελούν πιθανά ενεργά είδη της αντίδρασης NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Τα νιτρικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στα κατιόντα Cu (1391 cm^{-1}), παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστικότητα στο διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu στηριζόμενο σε σύνθετο μεταλλοξείδιο Al_2O_3 - TiO_2 .

– Προσροφημένα είδη *NOH* έχουν παρατηρηθεί και στους δυο καταλύτες. Ωστόσο εμφανίζονται πιο δραστικά στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3 - TiO_2 . Επίσης, ο βαθμός κάλυψης των *NOH* (1156 cm^{-1}) φαίνεται σχετικά μεγαλύτερος στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3 - TiO_2 (Σχήματα 4.49 και 4.50).

– Προσροφημένα υπονιτρώδη και νιτρικά είδη που αντιστοιχούν σε κορυφές στην περιοχή 1260 - 1000 cm^{-1} φαίνεται να αποτελούν ανενεργά είδη της αντίδρασης (είδη *theater-spectator species*) και στους δυο καταλύτες που εξετάστηκαν.



Σχήμα 4.49: Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν *in situ* υπό ροή He στους 25 °C στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από αντίδραση NO_3^-/He . Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=75$ mg/L; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4$ g; T=26 °C; P=1.2atm.



Σχήμα 4.50: Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν *in situ* υπό ροή He σε 25 °C από τα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β.Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=75$ mg/L; FF=4mL/min; $W_{\text{κατ}}=4$ g; T=26°C; P=1.2atm.

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται σε μελέτη των Constaninou et al. [19, 33]. Οι συγγραφείς μελέτησαν τη χημική δομή και τη δραστικότητα προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/ Al_2O_3 και Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά την αντίδραση NO_3^-/H_2 , σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, μέσω *in situ* διάχυτης ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής συνοψίζονται ως εξής:

- Πέντε ευδιάκριτες κορυφές παρατηρήθηκαν και στους δυο καταλύτες που εξετάστηκαν (2100 , 1640 , 1530 - 1510 , 1395 , 1200 - 1000 cm^{-1}), όπως ακριβώς παρουσιάζονται και στην παρούσα μελέτη.
- Προσροφημένα NO^+ (2100 - 2090 cm^{-1}) απαντούν ως δραστικά ενδιάμεσα είδη κατά την αντίδραση NO_3^-/H_2 . Αξιοσημείωτο γεγονός αποτελεί η εξαφάνιση της κορυφής αυτής μετά από 2h αντίδρασης στους $25^\circ C$ στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι τα νιτρώζυλα (NO^+) αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO_3^-/H_2 για τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.
- Αυξημένη δραστικότητα των νιτρικών ιόντων στα κατιόντα Cu (1395 cm^{-1}) και των μονοδοντικών (*unidentate nitrates*) (1510 cm^{-1}) ή διδοντικών νιτρικών (*bidentate nitrates*) (1530 cm^{-1}) στο υπόστρωμα με το υδρογόνο. Ο βαθμός κάλυψης των νιτρικών ιόντων στα κατιόντα Cu (1395 cm^{-1}) ήταν μικρότερος στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ σε σχέση με τον καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, όπως ακριβώς και στη παρούσα μελέτη.
- Τα προσροφημένα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1640 cm^{-1}) αντιδρούν καλύτερα στην παρουσία H₂ στους $25^\circ C$ στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ από ότι στον καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και στην παρούσα Δ.Δ.
- Μη ενεργά είδη αζώτου (1200 - 1000 cm^{-1}) σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 . Τα είδη αυτά αντιδρούν με H₂ μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες.

4.4.3. Ταυτοποίηση Χημικής Δομής Προσροφημένων Ενεργών Προσροφημένων Ειδών Αζώτου σε Συνθήκες Αντίδρασης NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$ (SSITKA-DRIFTS)

Στα προηγούμενα υποκεφάλαια έγινε ταυτοποίηση (ενεργών και ανενεργών) ειδών αζώτου που σχηματίζονται κατά την διάρκεια των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$ στην επιφάνεια των υπό εξέταση καταλυτών. Τα διάφορα είδη αζώτου είναι δυνατό λαμβάνουν ή να μη λαμβάνουν μέρος στο μηχανισμό της αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζονται “ενεργά” ενδιάμεσα είδη (*active adsorbed species*), ενώ στη δεύτερη περίπτωση “ανενεργά” ενδιάμεσα είδη (*inactive species*). Τα τελευταία είδη ονομάζονται επίσης και “θεατές” (*spectators*) της αντίδρασης. Για τον διαχωρισμό των ενεργών από τα ανενεργά ενδιάμεσα είδη είναι απαραίτητη η χρήση της τεχνικής της ισοτοπικής εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA). Η τελευταία τεχνική σε συνδυασμό με τη τεχνική DRIFTS μπορεί να οδηγήσει στην

ταυτοποίηση της δομής και χημικής σύστασης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών μιας αντίδρασης.

Η αρχή του πειράματος αυτού βασίζεται στο γεγονός ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης θα σημανθούν με ^{15}N κατά την εναλλαγή από διάλυμα $^{14}\text{NO}_3^-$ σε διάλυμα $^{15}\text{NO}_3^-$. Το γεγονός αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της συχνότητας δόνησης του δεσμού N-O μόνο στα ενεργά είδη αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη (isotopic shift). Η ισοτοπική μετατόπιση οφείλεται στην αύξηση της ανηγμένης μάζας των μορίων που σημαίνονται με ^{15}N . Σύμφωνα με την εξίσωση του Young (Εξίσωση 4.1) αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συχνότητας ταλάντωσης του δεσμού $^{15}\text{N-O}$, σε σχέση με τον αντίστοιχο δεσμό $^{14}\text{N-O}$.

$$\nu \propto \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{εξ. 4.1})$$

όπου k είναι σταθερά που εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού μεταξύ των ατόμων που ταλαντώνονται, και μ είναι η ανηγμένη μάζα του συμπλέγματος ατόμων που ταλαντώνονται ($\mu = \frac{m_1+m_2}{2}$).

Σύμφωνα με την Εξ. 4.1, η μεταβολή στη συχνότητα ταλάντωσης του δεσμού N-O στα προσροφημένα είδη που σημαίνονται με ^{15}N , κατά την ισοτοπική εναλλαγή, αναμένεται μεταξύ $22\text{-}43\text{ cm}^{-1}$. Συγκεκριμένα, για NOH και NO , η μετατόπιση θα είναι περίπου 22 και 30 cm^{-1} , αντίστοιχα, ενώ για τα διάφορα είδη νιτρικών μεταξύ $30\text{-}43\text{ cm}^{-1}$ ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου που συμμετέχουν στην δόνηση.

Οι κορυφές που μετακινούνται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς μετά την ισοτοπική εναλλαγή της τροφοδοσίας της υγρής φάσης ($^{15}\text{NO}_3^-$) αντιστοιχούν σε ενεργά προσροφημένα ενδιάμεσα ^{15}N -είδη τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Τα ενεργά αυτά είδη αζώτου θα οδηγήσουν στο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της αντίδρασης N_2 και NH_4^+ . Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα προαναφερθέντα είδη αζώτου αποτελούν τα μοναδικά προϊόντα της αντίδρασης αφού αέριο N_2O και NO δεν φαίνεται να παράγονται. Αντίθετα, τα μη ενεργά προσροφημένα ενδιάμεσα ^{15}N -είδη που δεν συμμετέχουν στην αντίδραση δεν παρουσιάζουν ισοτοπική μετατόπιση στο φάσμα IR. Παρόλα αυτά, δεν αποκλείεται η πιθανότητα να υπάρχουν μη ενεργά αλλά ισοτοπικά εναλλάξιμα προσροφημένα ενδιάμεσα είδη αζώτου [104]. Επιπλέον, είναι πιθανό σε ορισμένες περιπτώσεις να είναι αδύνατη η ταυτοποίηση της πραγματικής δομής των ενεργών ειδών αζώτου που σχηματίζονται στο υπόστρωμα. Παρόμοιες κορυφές εμφανίζονται στο φάσμα IR ($2200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) για περισσότερα από

ένα είδος αζώτου, ενώ η συνεισφορά του οξειδικού υποστρώματος σε κυματαριθμούς χαμηλότερους των 1100 cm^{-1} δεν είναι αμελητέα, γεγονός που διευκολύνει την ανάλυση του φάσματος. Επομένως, είναι πολύ πιθανόν δύο τύποι δόνησης όπως π.χ., τα μονοδοντικά και διδοντικά ενδιάμεσα είδη να δίνουν κορυφές απορρόφησης στο φάσμα IR σε παρόμοιες περιοχές (1510 και $1530\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα). Επίσης, ίδια είδη αζώτου μπορούν να εμφανίζονται ταυτόχρονα ως δραστικά ή λιγότερα δραστικά (spectator species) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO_3^-/H_2 στα υπό μελέτη στερεά όπως διαπιστώνεται από τα *in-situ* πειράματα DRIFTS που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Επομένως, είναι πρακτικά αδύνατος ο υπολογισμός των σχετικών εντάσεων των ειδών δόνησης των ίδιων δομικά ειδών αζώτου (π.χ., νιτρικά και υπονιτρώδη). Η δυσκολία προσδιορισμού της ακριβούς χημικής δομής ορισμένων ενεργών ειδών αζώτου αποτελεί ένα σύνηθες γεγονός. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα SSITKA-DRIFTS επιτρέπουν τον σωστό εντοπισμό των ενεργών ειδών, και ιδιαίτερα αυτών που απαντούν σε σχετικά μεγάλη επιφανειακή κάλυψη.

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ταυτοποίησης ενεργών προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών αζώτου, τα οποία σχηματίζονται κατά την διάρκεια των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 25°C . Συγκεκριμένα, μετά από 120min αντίδρασης $^{14}\text{NO}_3^-/\text{H}_2$ ή $^{14}\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state) ακολούθησε εναλλαγή της υγρής τροφοδοσίας με την αντίστοιχη ισοτοπικά σημασμένη τροφοδοσία $^{15}\text{NO}_3$. Αφού επιτεύχθηκε νέα κατάσταση ισορροπίας λήφθηκαν φάσματα DRIFTS, τα οποία συγκρίθηκαν με τα πρότυπα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από αντίδραση $^{14}\text{NO}_3^-/\text{H}_2$ και $^{14}\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Στο Σχήμα 4.51 παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν υπό ροή He μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 25°C . Τα φάσματα DRIFTS του Σχήματος 4.51 χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπο (reference) για τη ταυτοποίηση των ενεργών ειδών αζώτου στις αντίστοιχες συνθήκες αντίδρασης $^{15}\text{NO}_3^-/\text{H}_2$ ή $^{15}\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.

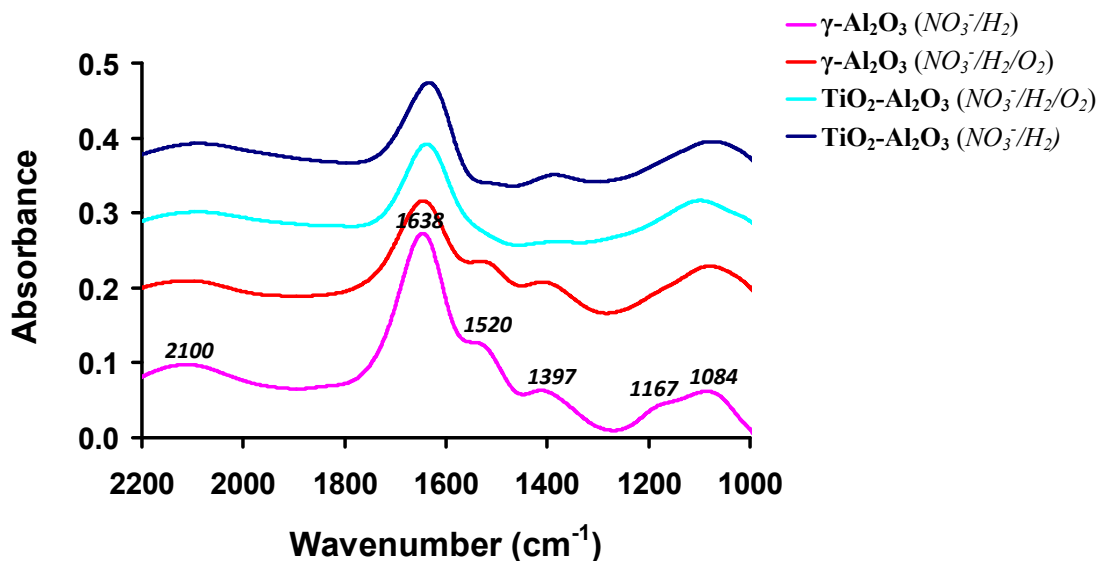
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.51 έξι ευδιάκριτες κορυφές εμφανίζονται στα υπό μελέτη φάσματα, ενώ τα είδη αζώτου των αντίστοιχων κορυφών έχουν ταυτοποιηθεί με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας (Πίνακα 4.10). Το φάσμα υπερύθρου που λήφθηκε στον καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3 μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ φαίνεται παρόμοιο με αυτό που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 . Ωστόσο, διακρίνονται κάποιες σημαντικές ποσοτικές διαφορές. Ο βαθμός κάλυψης των διδοντικών νιτρικών (*bidentate nitrates*) στο Pd (1642 cm^{-1}), των διδοντικών νιτρικών (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (1530 cm^{-1}), και των νιτρικών ιόντων στα κατιόντα Cu (1395 cm^{-1}) εμφανίζεται σχετικά μικρότερος σε

συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η μείωση της επιφανειακής κάλυψης του υδρογόνου (θ_{H}) σε συγκέντρωση του οξυγόνου (4.2% κ.ο. O_2) δεν επηρεάζει το βαθμό μετατροπής των νιτρικών ιόντων. Σύμφωνα με τα καταλυτικά πειράματα (βλέπε Κεφάλαιο 4.3.2) η παρουσία του οξυγόνου στο αέριο ρεύμα αντίδρασης προκάλεσε αύξηση του βαθμού μετατροπής των νιτρικών ιόντων ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) κατά 11 εκατ. μον. Αξιοσημείωτη παρατήρηση αποτελεί η μείωση της επιφανειακής κάλυψης των νιτρώζυλων (NO^+) (2100 cm^{-1}) στο υπόστρωμα σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Τα νιτρώζυλα αποτελούν πιθανά πρόδρομα ενδιάμεσα είδη αμμωνιακών ειδών (π.χ., NOH). Το οξυγόνο φαίνεται να δρα σαν καταστολέας σχηματισμού $\text{NO}^{\delta+}$ στο υπόστρωμα, μπλοκάροντας με αυτό το τρόπο το σχηματισμό αμμωνιακών ιόντων. Μια εξίσου ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί η μείωση της επιφανειακής κάλυψης της ευρείας κορυφής στη περιοχή $1230\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$. Η μείωση αυτή ενδεχομένως να σχετίζεται με τα χαμηλά επίπεδα προσροφημένων ειδών NOH (1165 cm^{-1}) στο υπόστρωμα, τα οποία αποτελούν πιθανά πρόδρομα είδη αμμωνιακών ιόντων. Τα τελευταία αποτελέσματα σχετίζονται άμεσα με την εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO_3^-/H_2 και ενισχύουν περισσότερο τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων και της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) σχετικά με την ανασταλτική δράση του οξυγόνου στο σχηματισμό αμμωνιακών ειδών. Σύμφωνα με τις καταλυτικές μελέτες της παρούσας εργασίας η παρουσία του οξυγόνου στην αντίδραση προκαλεί σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH_4^+ κατά 13 εκατοστιαίες μονάδες. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της τεχνικής TPSR έδειξαν αυξημένη παρουσία πρόδρομων αμμωνιακών ειδών στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού ($C_{\text{NH}_3} = 19.2 \mu\text{mol/g}$) μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 , ενώ καμία αξιοσημείωτη παραγωγή αέριας αμμωνίας δεν παρατηρήθηκε μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ($C_{\text{NH}_3} = 0.7 \mu\text{mol/g}$) (βλέπε Κεφάλαιο 4.5.2).

Περαιτέρω μείωση της έντασης των κορυφών στις θέσεις 1642 , 1520 , και 1395 cm^{-1} παρατηρείται στο φάσμα που λήφθηκε από το καταλύτη $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 (Σχήμα 4.51). Σημαντικά μειωμένη εμφανίζεται κυρίως η κορυφή στους 1520 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί σε διδοντικά (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (1530 cm^{-1}). Σύμφωνα με τα συγκριτικά αποτελέσματα του Σχήματος 4.51, η επίδραση του υποστρώματος στο βαθμό μετατροπής των νιτρικών ιόντων χρήζει ιδιαίτερης σημασίας. Αντίθετα, με το καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η επιφανειακή κάλυψη των ενδιάμεσων νιτρώζυλων (NO^+) στο υπόστρωμα (2100 cm^{-1}) δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία του οξυγόνου στο αέριο ρεύμα της αντίδρασης. Ωστόσο, η παρουσία του διοξειδίου του τιτανίου στο υπόστρωμα φαίνεται να επιδρά αρνητικά στην επιφανειακή

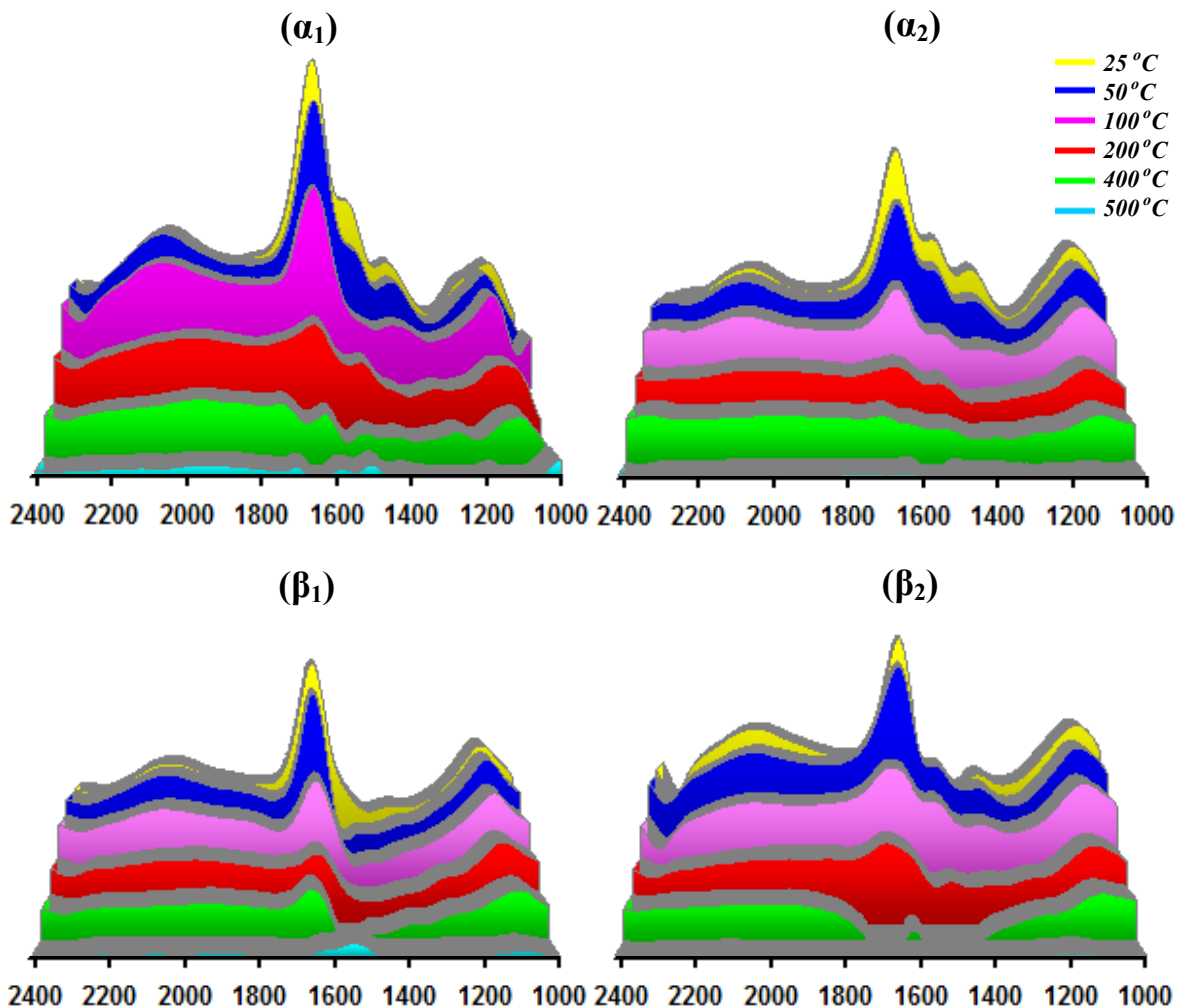
συγκέντρωση των νιτρώζυλων (NO^+) στο υπόστρωμα. Το γεγονός αυτό ενισχύει την άποψη σχετικά με την ανασταλτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου στο σχηματισμό αμμωνιακών ιόντων.

Στο φάσμα υπερύθρου που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ παρατηρείται περαιτέρω μείωση του βαθμού κάλυψης των νιτρώζυλων (NO^+) στο μεταλλοκατιόν του υποστρώματος (2100 cm⁻¹), των διδοντικών (*bidentate nitrates*) στο υπόστρωμα (1530 cm⁻¹) και των NOH στις όξινες θέσεις Lewis του TiO₂ (Ti⁴⁺-NOH). Επιπλέον, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1642 cm⁻¹) και νιτρικά ιόντα στο Cu (1395 cm⁻¹) παρουσίασαν τον ίδιο βαθμό μείωσης με τις άλλες δυο περιπτώσεις (Pd-Cu/γ-Al₂O₃ - NO₃⁻/H₂/O₂ και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ - NO₃⁻/H₂). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η φαινομενική αύξηση που παρουσιάζει η κορυφή στους 1395 cm⁻¹ σχετίζεται άμεσα με τη μείωση της έντασης των εκατέρωθεν κορυφών (1520 και 1173 cm⁻¹). Τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων και της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) (βλέπε Κεφάλαιο 4.5.2) που έχουν παρουσιαστεί για τον ίδιο καταλύτη και τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης (NO₃⁻/H₂/O₂). Η χρησιμοποίηση διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu σε σύνθετο μεταλλοξείδιο TiO₂-Al₂O₃ στην αντίδραση αναγωγής νιτρικών ιόντων με υδρογόνο παρουσία οξυγόνου (NO₃⁻/H₂/O₂) επέφερε αύξηση στο βαθμό μετατροπής των νιτρικών ιόντων (X_{NO₃⁻}, %) κατά 7 εκατ. μον. και σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας σε NH₄⁺ κατά 10 εκατ. μον. σε σχέση με το καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃.



Σχήμα 4.51: Συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He στους 25 °C στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂ Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=75 mg/L; FF=4mL/min; W_{κατ}=4g; T=25°C; P=1.2atm.

Στο Σχήμα 4.52 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (Σχήματα 4.52α_{1,2}) και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (Σχήματα 4.52β_{1,2}) μετά από 150min συνεχούς αντίδρασης NO₃⁻/H₂ (Σχήματα 4.52α_{1,β1}) και NO₃⁻/H₂/O₂ (Σχήματα 4.52α_{2,β2}) στους 25 °C. Οι παρατηρούμενες κορυφές σε όλες τις θερμοκρασίες εμφανίζονται πρακτικά στους ίδιους κυμματαριθμούς. Σε γενικές γραμμές, η ισχύς του δεσμού διαφόρων ειδών αζώτου με την επιφάνεια του καταλύτη (υπόστρωμα, μεταλλικές φάσεις Pd/Cu) με βάση την θερμοκρασία εξαφάνιση τους έχει ως εξής: *nitrates, chelating nitrites on support* (1249 cm⁻¹) > *bidentate nitrates on Pd* (1638 cm⁻¹) (T>200°C) ≥ *NOH, nitrates on support* (1200-1000 cm⁻¹), *nitrosyls (NO⁺) on support* (2098 cm⁻¹) (T=150-200°C) > *ionic nitrates on Cu* (1391 cm⁻¹) (T=75-100°C) ≥ *bidentate nitrates on support* (1523 cm⁻¹) (T=75-100°C). Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.52, η φύση του υποστρώματος στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν φαίνεται να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ισχύ του δεσμού των προαναφερθέντων ειδών αζώτου.



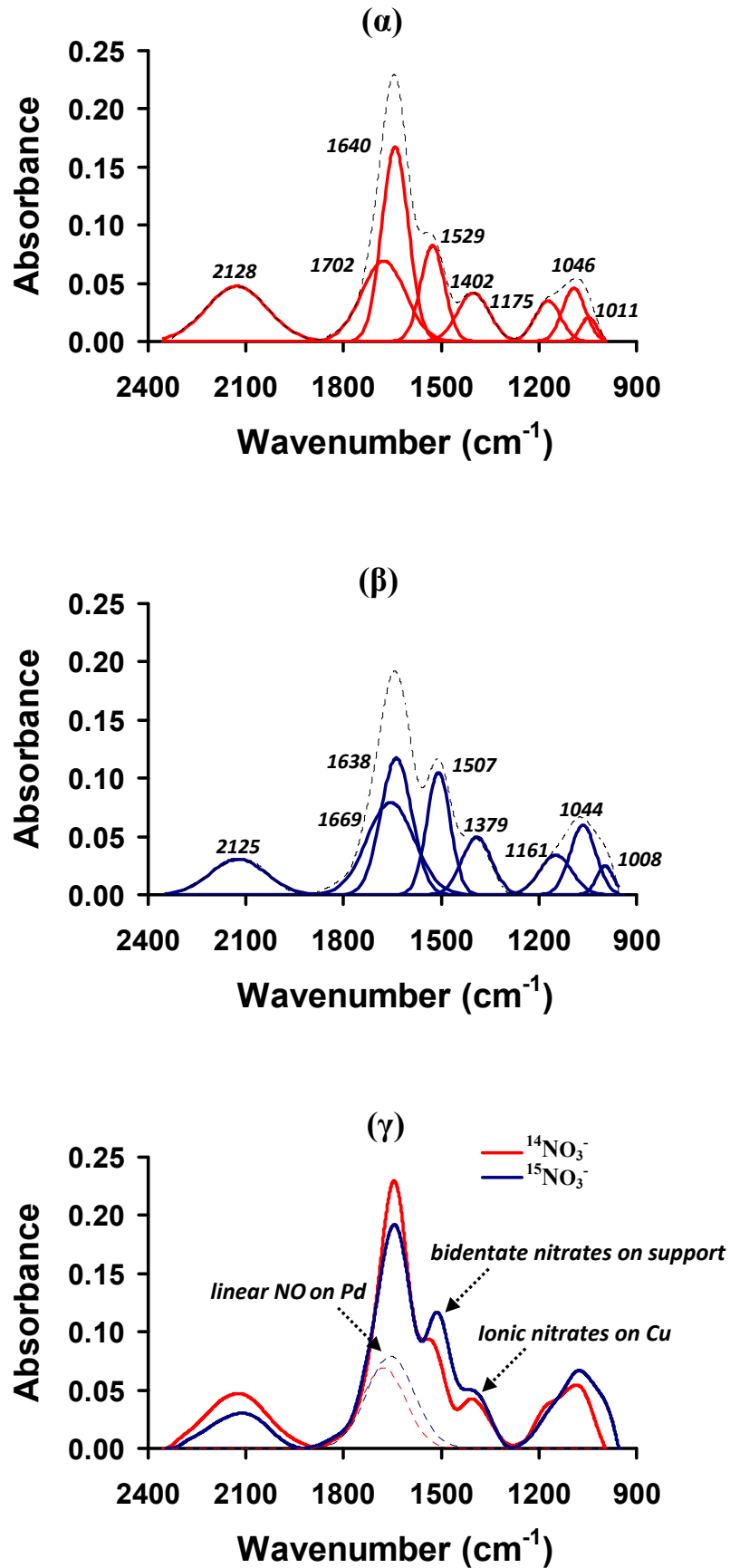
Σχήμα 4.52: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν in situ υπό ροή He στους 25 °C στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (α) και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (β) μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (1) ή NO₃⁻/H₂/O₂ (2).

Στο Σχήμα 4.53 συγκρίνονται τα φάσματα FTIR που καταγράφηκαν στην περιοχή $2400-900\text{ cm}^{-1}$ για το καταλυτικό σύστημα Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ στους 25°C κάτω από μη ισοτοπική (¹⁴NO₃⁻) και ισοτοπική τροφοδοσία (¹⁵NO₃⁻). Πραγματοποιήθηκε προσεκτική αποσυνέλιξη (*Decconvolution, OriginPro 8.5*) [58] και προσομείωση (*curve fitting*) περιοχών των φασμάτων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.53, το σχήμα και η θέση κάποιων κορυφών IR μεταβάλλεται κάτω από το ισοτοπικό μίγμα ¹⁵NO₃⁻/H₂. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου αντιστοιχούν σε ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ και σημειώνονται με βέλος στα φάσματα του Σχήματος 4.53γ. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μετατόπιση σε τρεις περιοχές του φάσματος IR. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του NO₃⁻ είναι οι 1702 , 1529 και 1395 cm^{-1} . Το γραμμικό NO (*linear NO*) στο Pd (1702 cm^{-1}), τα διδοντικά νιτρικά στο υπόστρωμα, (1529 cm^{-1}) και τα νιτρικά ιόντα στο Cu (1395 cm^{-1}) αποτελούν ενεργά είδη αζώτου της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ στον καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

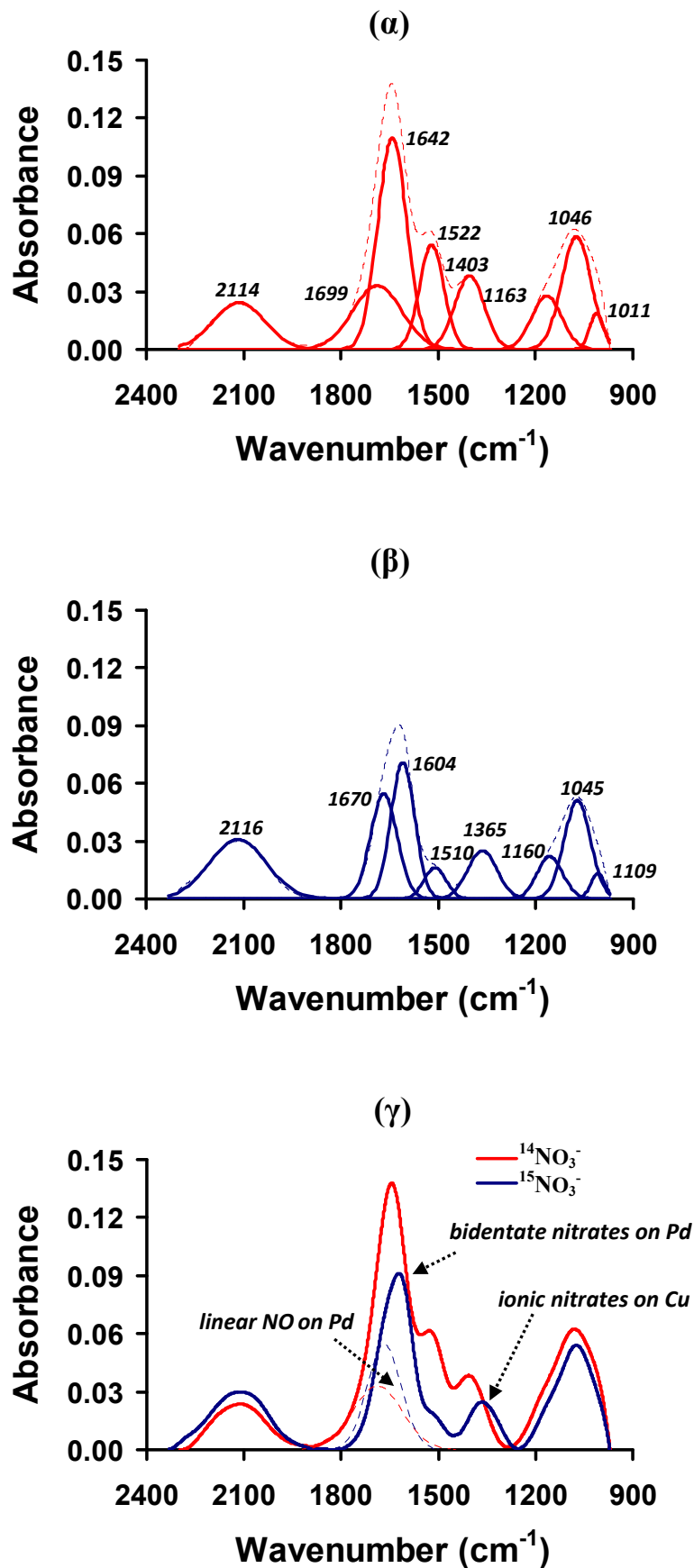
Στο Σχήμα 4.54 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR που καταγράφηκαν στην περιοχή $2400-900\text{ cm}^{-1}$ για το καταλυτικό σύστημα Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ στους 25°C κάτω από μη ισοτοπική (¹⁴NO₃⁻) και ισοτοπική τροφοδοσία (¹⁵NO₃⁻). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.54γ, το σχήμα και η θέση κάποιων κορυφών IR μεταβάλλεται κάτω από το ισοτοπικό μίγμα ¹⁵NO₃⁻/H₂/O₂. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αρχικού διαλύματος νιτρικών ιόντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.54γ. Συγκεκριμένα, τα είδη αζώτου: (α) γραμμικό NO (*linear NO*) στο Pd (1699 cm^{-1}), (β) διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) στο Pd (1642 cm^{-1}) και (γ) τα νιτρικά ιόντα στα κατιόντα Cu (1395 cm^{-1}) είναι τα μόνα που εναλλάσσονται μετά από εναλλαγή της υγρής φάσης. Τα είδη αυτά αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂.

Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα τρία ενδιάμεσα είδη αζώτου συμμετέχουν ενεργά στο μηχανισμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων στο καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃. Το γραμμικό NO (*linear NO*) στο Pd, τα διδοντικά νιτρικά (*bidentate nitrates*) και τα νιτρικά ιόντα στα κατιόντα Cu. Από τη συγκριτική ανάλυση των φασμάτων που λήφθηκαν σε συνθήκες αντίδρασης NO₃⁻/H₂ (Σχήμα 4.53β) και NO₃⁻/H₂/O₂ (Σχήμα 4.54β) διαπιστώνεται ότι η παρουσία του οξυγόνου στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας προωθεί την αναγωγή των διδοντικών νιτρικών (*bidentate nitrates*) που είναι προσροφημένα στο Pd. Αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται με την μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης (υψηλότερη) του μετάλλου λόγω της παρουσίας του οξυγόνου. Τα οξειδωμένα άτομα Pd έλκουν μερικό από το ηλεκτρονιακό φορτίο του δεσμού Pd-O, κατά συνέπεια του δεσμού O-N και N=O λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον ένα δεσμό στον άλλο. Το γραμμικό

NO στο Pd αποτελεί το ενδιάμεσο είδος αζώτου το οποίο φαίνεται να ρυθμίζει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Δεδομένου, ότι η εκλεκτικότητα σε NH_4^+ παρουσιάζει σημαντική μείωση σε συνθήκες αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$ (βλέπε Κεφάλαιο 4.3.2), το γραμμικό NO στο Pd παρουσία οξυγόνου στην αντίδραση φαίνεται να ευνοεί εκλεκτικά το σχηματισμό αερίου αζώτου αντί αμμωνιακών ιόντων. Η ταυτοποίηση των νιτρικών ιόντων στα κατιόντα Cu ως ενεργά είδη αζώτου της αντίδρασης επιβεβαιώνει την υψηλή δραστηριότητα που παρουσίασαν τα είδη αυτά με το υδρογόνο κατά την τεχνική H_2 -TPSR (βλέπε Κεφάλαιο 4.5.2). Το τελευταίο βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τις περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές (βλέπε Κεφάλαιο 2.4), κατά τις οποίες η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- αποδίδεται σχεδόν αποκλειστικά στην συνεργιστική δράση διμεταλλικών κρυσταλλίτων PdCu, ενώ η αναγωγή των NO_2^- σε NH_4^+ και N_2 στο Pd. Όπως έχει υποστηριχθεί, τα προσροφημένα στο Pd άτομα υδρογόνου ανάγουν τα νιτρώδη ιόντα (NO_2^-), αλλά είναι ανενεργά για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων (NO_3^-). Στους διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu το Pd συμβάλλει στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων μέσω της διασπαστικής προσρόφησης του H_2 και διάχυσης ατομικού υδρογόνου μέσω spill-over σε παρακείμενα ενεργά κέντρα Cu. Ωστόσο, η ενεργή συμμετοχή των διδοντικών νιτρικών (*bidentate nitrates*) του υποστρώματος στην αντίδραση NO_3^-/H_2 υποδηλώνει τη πιθανή εμπλοκή του υποστρώματος στο μηχανισμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες. Στην προκειμένη περίπτωση η απουσία του οξυγόνου στην αντίδραση επέφερε μεγαλύτερη επιφανειακή κάλυψη υδρογόνου σε κρυσταλλίτες Pd, γεγονός που οδήγησε σε αυξημένη διασπαστική προσρόφηση H_2 και διάχυση ατομικού υδρογόνου μέσω spillover προς το υπόστρωμα. Αναφορές σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd ικανοποιητικής ενεργότητας ως προς την αναγωγή των νιτρικών ιόντων, επιβεβαιώνουν την ενεργή συμμετοχή του υποστρώματος στην υπόψιν αντίδραση [22, 25, 47, 55].



Σχήμα 4.53: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

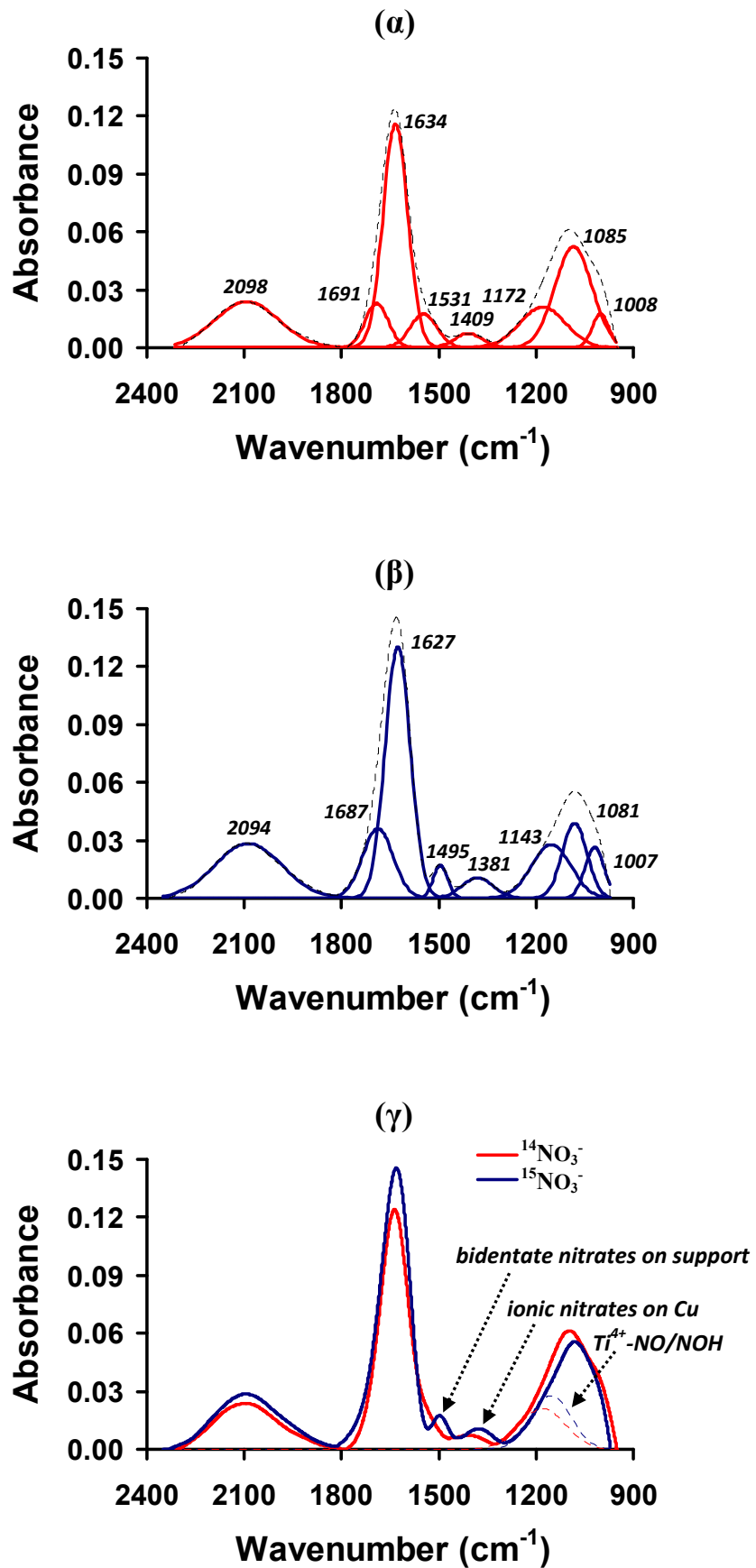


Σχήμα 4.54: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂/O₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

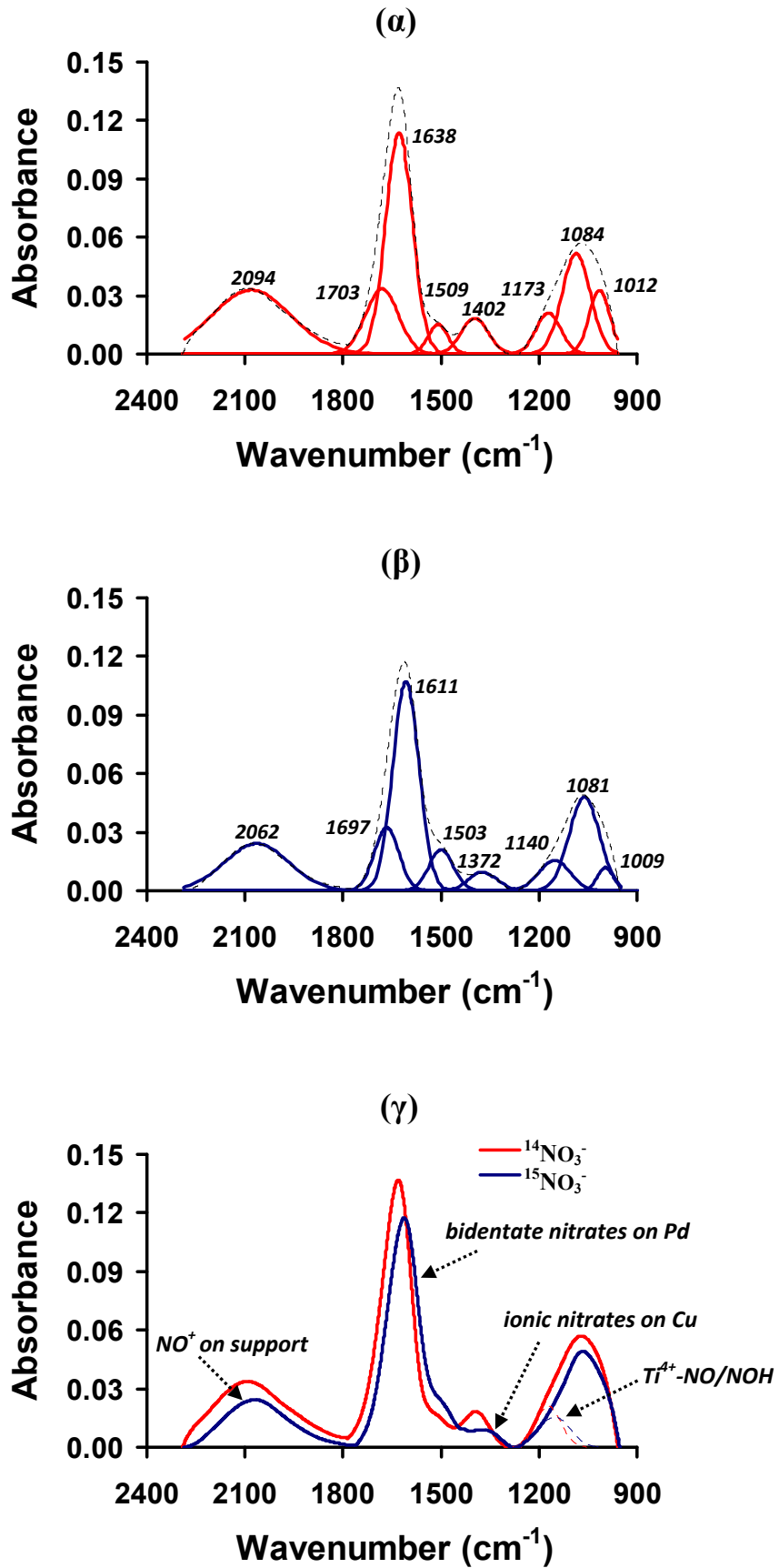
Στο Σχήμα 4.55 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν μετά από 120min (steady-state) αντίδρασης $^{14}\text{NO}_3^-/\text{H}_2$ στους 25°C και 120 min ισοτοπικής εναλλαγής της τροφοδοσίας στο διάλυμα $^{15}\text{NO}_3^-/\text{H}_2$ στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αρχικού διαλύματος νιτρικών ιόντων αντιστοιχούν σε ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO_3^-/H_2 και σημειώνονται με βέλος στα φάσματα του Σχήματος 4.55γ. Συγκεκριμένα, τα είδη αυτά αντιστοιχούν σε *διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrates)* στο υπόστρωμα (1526 cm^{-1}), σε *νιτρικά ιόντα στα κατιόντα Cu* (1397 cm^{-1}), και σε *NOH* σε όξινης θέσεις Lewis του διοξειδίου του τιτανίου (1169 cm^{-1}).

Στο Σχήμα 4.56 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν μετά από 120min (steady-state) αντίδρασης $^{14}\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 25°C και 120 min ισοτοπικής εναλλαγής της τροφοδοσίας στο διάλυμα $^{15}\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ για τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αρχικού διαλύματος νιτρικών ιόντων αντιστοιχούν σε ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ και σημειώνονται με βέλος στα φάσματα του Σχήματος 4.56γ. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.56, ταυτοποιήθηκαν τέσσερα ενεργά προσροφημένα είδη στην καταλυτική επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού, δυο νιτρικά είδη και δυο ενδιάμεσα είδη αζώτου. Συγκεκριμένα, τα *νιτρικά ιόντα στα κατιόντα Cu* (1402 cm^{-1}), τα *διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrates)* στο υπόστρωμα (1638 cm^{-1}), τα *νιτρώζυλα (NO⁺)* στο υπόστρωμα (2094 cm^{-1}) και τα *NOH* σε όξινης θέσεις Lewis του διοξειδίου του τιτανίου ($\text{Ti}^{4+}\text{-NO/NOH}$).

Η ταυτοποίηση του *NOH* ($\text{Ti}^{4+}\text{-NO/NOH}$) ως ενεργό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης (NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$) στο στερεό Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ αποδεικνύει τη συμμετοχή του διοξειδίου του τιτανίου στο μηχανισμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων. Το NOH ενδέχεται να αποτελεί ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης του προσροφημένου NO με H₂, το οποίο οδηγεί εκλεκτικά σε αμμωνιακά ιόντα (NH₄⁺). Η άποψη αυτή ενισχύεται από την ενεργή συμμετοχή των προσροφημένων *νιτρώζυλων (NO⁺)* στο υπόστρωμα σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ (Σχήμα 4.56). Επομένως, θα πρέπει να θεωρείται δεδομένη η συμμετοχή του διοξειδίου του τιτανίου στο μηχανισμό της αντίδρασης αναγωγής νιτρικών ιόντων με υδρογόνο. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία του οξυγόνου στο ρεύμα της αντίδρασης επέφερε τις ίδιες συνέπειες στα *διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrates)*, όπως και στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃, ενώ η ταυτοποίηση ενεργών *νιτρικών ιόντων στο Cu* επιβεβαιώνει ακόμη μια φορά την σημαντικότητα του Cu στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε νιτρώδη.



Σχήμα 4.55: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

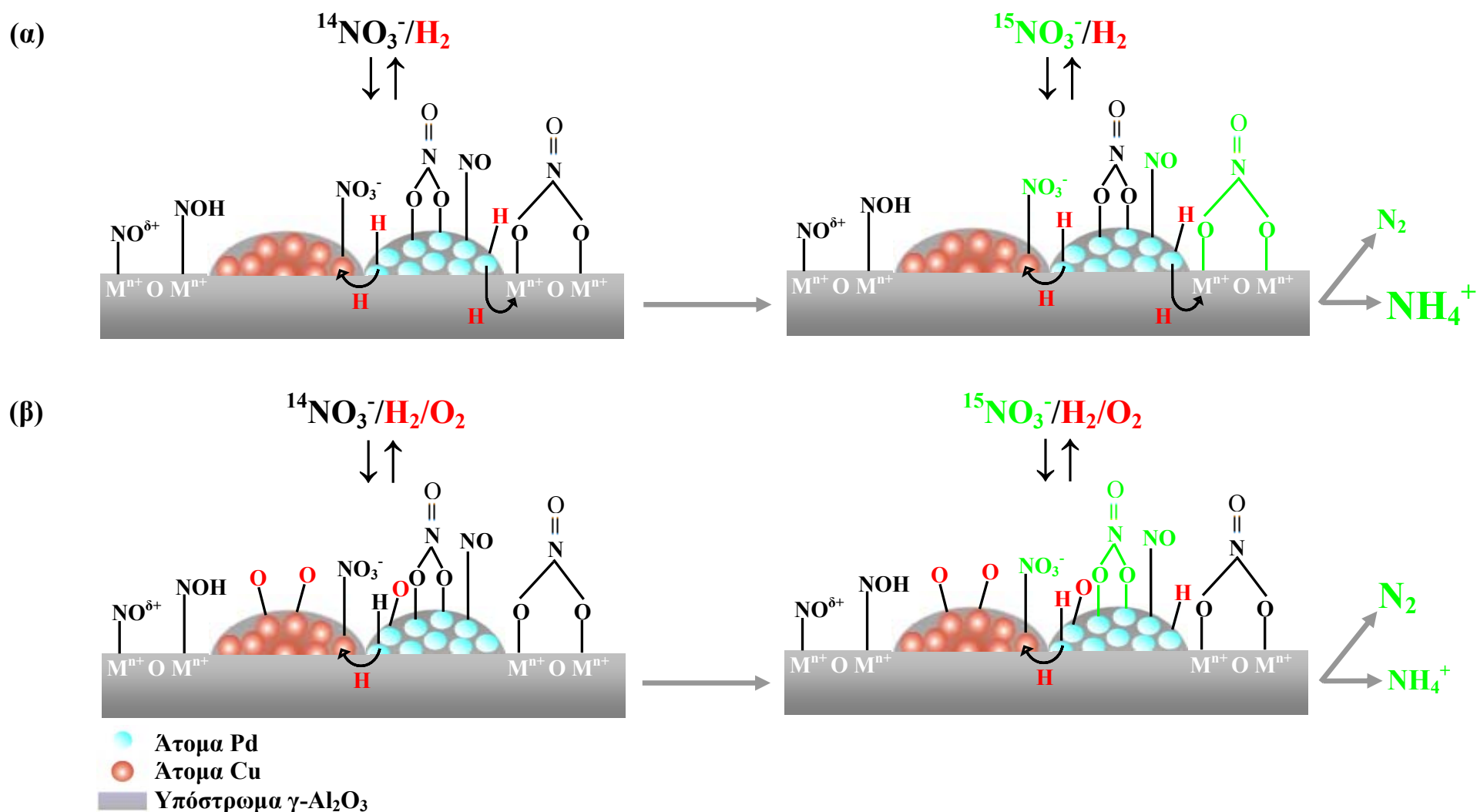


Σχήμα 4.56: Φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂/O₂ (α) και ¹⁵NO₃⁻/H₂/O₂ (β). Συγκριτική ανάλυση των δυο φασμάτων (γ).

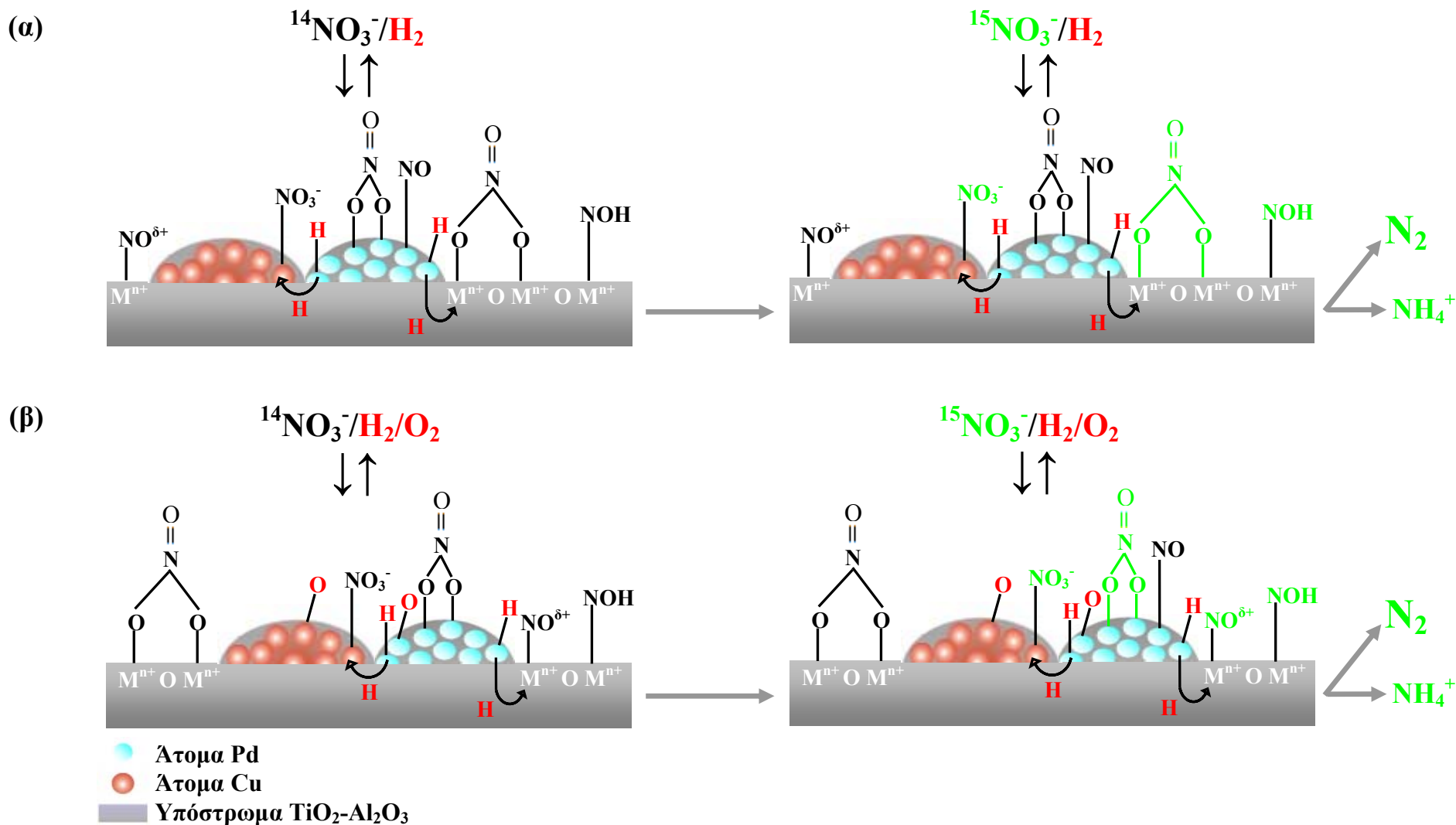
Όπως έχει συζητηθεί με λεπτομέρεια (βλέπε Κεφάλαιο 4.4.2), διάφορα προσροφημένα είδη αζώτου στο υπόστρωμα παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα με το υδρογόνο. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα ισοτοπικά πειράματα είναι αρκετά διαφωτιστικά αφού αποκαλύπτουν ότι μόνο ένα μέρος των ενδιάμεσων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την αντίδραση NO_3^-/H_2 ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ είναι ενεργά και αντιδρούν με H_2 προς παραγωγή του τελικού προϊόντος που είναι κατά κύριο λόγο N_2 και NH_4^+ . Σημειώνεται ότι, τα προσροφημένα είδη αζώτου που έχουν παρουσιάσει σημαντικά υψηλή δραστηριότητα με το υδρογόνο έχουν ταυτοποιηθεί ως ενεργά για τα στερεά $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συγκεκριμένα, τέσσερα από τα επτά τουλάχιστον ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ βρέθηκε ότι είναι ενεργά, ενώ πέντε στον καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ανάλογα με τη σύσταση του αέριου ρεύματος τροφοδοσίας. Τα νιτρικά ιόντα στο Cu (1395 cm^{-1}) παρουσίασαν την υψηλότερη δραστηριότητα με το υδρογόνο. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων *SSITKA*, σύμφωνα με τα οποία τα είδη αυτά συμμετούν ως ενεργά στην αντίδραση και στους δύο υπό μελέτη καταλύτες. Τα προσροφημένα διδοντικά νιτρικά στο Pd (1640 cm^{-1}) βρέθηκαν να είναι ενεργά μόνο κατά την παρουσία οξυγόνου (80% κ.ο. $\text{H}_2/4.2\%$ κ.ο. O_2) στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας, ενώ τα προσροφημένα διδοντικά νιτρικά στο υπόστρωμα (1529 cm^{-1}) μόνο σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 . Το οξυγόνο φαίνεται να δρα ως υποκινητής της αναγωγής των διδοντικών νιτρικών στο Pd παρά στο υπόστρωμα. Αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται με την υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση του Pd εξαιτίας του οξυγόνου. Το γεγονός ότι τα στερεά $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %), αλλά και πολύ μικρότερες τιμές εκλεκτικότητας σε NH_4^+ παρουσία οξυγόνου στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας (80% κ.ο. $\text{H}_2/4.2\%$ κ.ο. O_2) υποδεικνύει ότι τα διδοντικά νιτρικά στο υπόστρωμα (1529 cm^{-1}) ανάγονται εκλεκτικά σε NH_4^+ , ενώ τα διδοντικά νιτρικά στο Pd (1640 cm^{-1}) ανάγονται εκλεκτικά κυρίως σε N_2 . Το γραμμικό NO (*linear NO*) στο Pd (1702 cm^{-1}) είναι ενεργό μόνο στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ενώ το NOH (1169 cm^{-1}) μόνο στον καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα προσροφημένα νιτρώζυλα (NO^+) στο υπόστρωμα (2094 cm^{-1}) εμφανίζονται ως ενεργά μόνο σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στο στερεό $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η αυξημένη εκλεκτικότητα σε N_2 που παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα προσροφημένα NO^+ στο σύνθετο υπόστρωμα $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ενδεχομένως να ανάγονται εκλεκτικά και σε N_2 . Επομένως, η καλή επαφή μεταξύ των φάσεων TiO_2 και Pd αναμένεται να έχει θετική επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη, αφού δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την

δημιουργία ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών $M-NO^{\delta+}$ (M=μεταλλοκατιόν υποστρώματος). Όπως έχει προαναφερθεί (βλέπε Κεφάλαιο 2.4.2), το NO στο Pd αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό είδος “κλειδί” που καθορίζει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι το υδρογόνο χημειοροφάται μόνο σε μεταλλικές επιφάνειες (π.χ., Pd) και όχι σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων (π.χ. $TiO_2-Al_2O_3$) [55, 99]. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι για να είναι δυνατή η αναγωγή του NO θα πρέπει να βρίσκεται προσροφημένο στο Pd. Παρόλα αυτά, τα πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής με χρήση φασματοσκοπίας DRIFTS έδειξαν ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO που σχηματίζονται σε συνθήκες αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$ στον καταλύτη $Pd-Cu/TiO_2-Al_2O_3$ απαντούν στο υπόστρωμα ($M-NO^{\delta+}$). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και των πειραμάτων H_2 -TPSR, ατομικό υδρογόνο διαχέεται μέσω spill over από το Pd σε κοντινές θέσεις του υποστρώματος. Η ενεργή συμμετοχή του διοξειδίου του τιτανίου στην υπόψιν αντίδραση αποδίδεται στη σημαντική αύξηση της επιφάνειας επαφής μετάλλου και υποστρώματος, η οποία προκύπτει λόγω της αλληλεπίδρασης του μετάλλου με τα ανηγμένα ιόντα του τιτανίου (Ti^{3+}). Η τελευταία αλληλεπίδραση εμπίπτει στην κατηγορία των Διεπιφανειακών Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου-Υποστρώματος (Interface Metal-Support Interactions, IMSI) [104, 105].

Οι πληροφορίες που εξάγονται όσο αφορά το μηχανισμό των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$ σε διμεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους Pd-Cu σε Al_2O_3 και $TiO_2-Al_2O_3$ σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. (H_2 -TPSR και SSITKA) συνοψίζονται στα Σχήματα 4.57 και 4.58.



Σχήμα 4.57: Μηχανισμός αναγωγής NO_3^- σε συνθήκες αντίδρασης H_2 (α) και H_2/O_2 (β) για το στερεό 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των τεχνικών $\text{H}_2\text{-TPSR}$ και SSITKA της παρούσας μελέτης. Με πράσινο χρώμα παρουσιάζονται τα ενεργά είδη (active species), ενώ με μαύρο χρώμα τα ανενεργά είδη (inactive species/spectators).



Σχήμα 4.58: Μηχανισμός αναγωγής NO_3^- σε συνθήκες αντίδρασης H_2 (α) και H_2/O_2 (β) για το στερεό 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των τεχνικών *SSITKA* και *H₂-TPSR* της παρούσας μελέτης. Με πράσινο χρώμα παρουσιάζονται τα ενεργά είδη (active species), ενώ με κόκκινο χρώμα τα ανενεργά είδη (inactive species/spectators).

4.5. Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής Αντίδρασης (TPSR)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλέπε Κεφάλαιο 1.3.2.5), η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (*Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR*) μπορεί να δώσει σημαντικές κινητικές πληροφορίες, όσο αφορά συγκεκριμένα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης. Η τεχνική της TPSR βασίζεται στο γεγονός ότι μετά από αντίδραση με την καταλυτική επιφάνεια έχουν σχηματισθεί ενδιάμεσα προσροφημένα είδη τα οποία βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο παραγωγής των προϊόντων της αντίδρασης, όπως επίσης και προσροφημένα είδη τα οποία πιθανόν να μη συμμετέχουν στην αντίδραση. Στόχος του πειράματος είναι να μετρηθεί η ποσότητα των αέριων προϊόντων που σχηματίζονται κατά την επιφανειακή αντίδραση. Στην παρούσα Δ.Δ. έγινε χρήση της τεχνικής TPSR με σκοπό την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση διαφόρων ενδιάμεσων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών που μελετήθηκαν κατά την διάρκεια των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Επίσης, η χρήση συνδυασμένης τεχνικής ισοτοπικής εναλλαγής ($^{15}\text{NO}_3$) με TPSR αποτελεί μια επιπλέον τεχνική με την οποία γίνεται δυνατή η ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών αζώτου μιας αντίδρασης. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δυναμικών πειραμάτων TPSR που λήφθηκαν σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Για σκοπούς σύγκρισης έχουν γίνει αντίστοιχα πειράματα στους τυπικούς στηριζόμενους καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃.

4.5.1. TPSR σε ροή He μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$

Στο Σχήμα 4.59 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των αερίων H₂, CO₂, NH₃, NO, N₂O, N₂, και NO₂ που λήφθηκαν από τους καταλύτες Pd-Cu/γ-Al₂O₃ (Σχήματα 4.59_{α1,2}) και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ (Σχήματα 4.59_{β1,2}) κατά τη διάρκεια του πειράματος TPSR σε He μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 (Σχήματα 4.59_{α1,β1}) ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ (Σχήματα 4.59_{α2,β2}) σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής υγρής φάσης. Στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃, παρατηρούνται κορυφές εκρόφησης NH₃, NO, N₂O, CO₂ και H₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.59_{α1} μια οξεία κορυφή εκρόφησης NO (1.0 μmol/g_{cat}) εμφανίζεται στους 194°C, ενώ μια ευρεία κορυφή NH₃ αρκετά σημαντικά μεγαλύτερου ύψους (19.3 μmols/g_{cat}) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-470°C. Αποσυνέλιξη (*Deconvolution, Origin 8.5*) του φάσματος CO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 40-200°C οδήγησε στην εμφάνιση τριών κορυφών εκ των οποίων η δεύτερη οξεία κορυφή (137°C) αντιστοιχεί στο είδος N₂O (3.6 μmols/g_{cat}). Η ταυτοποίηση της κορυφής N₂O στους 137°C

έγινε με τη βοήθεια του φάσματος $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (Σχήμα 4.61α). Επιπλέον, μια πολύ μεγάλη ευρεία κορυφή H_2 (80.1 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$) εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-700°C.

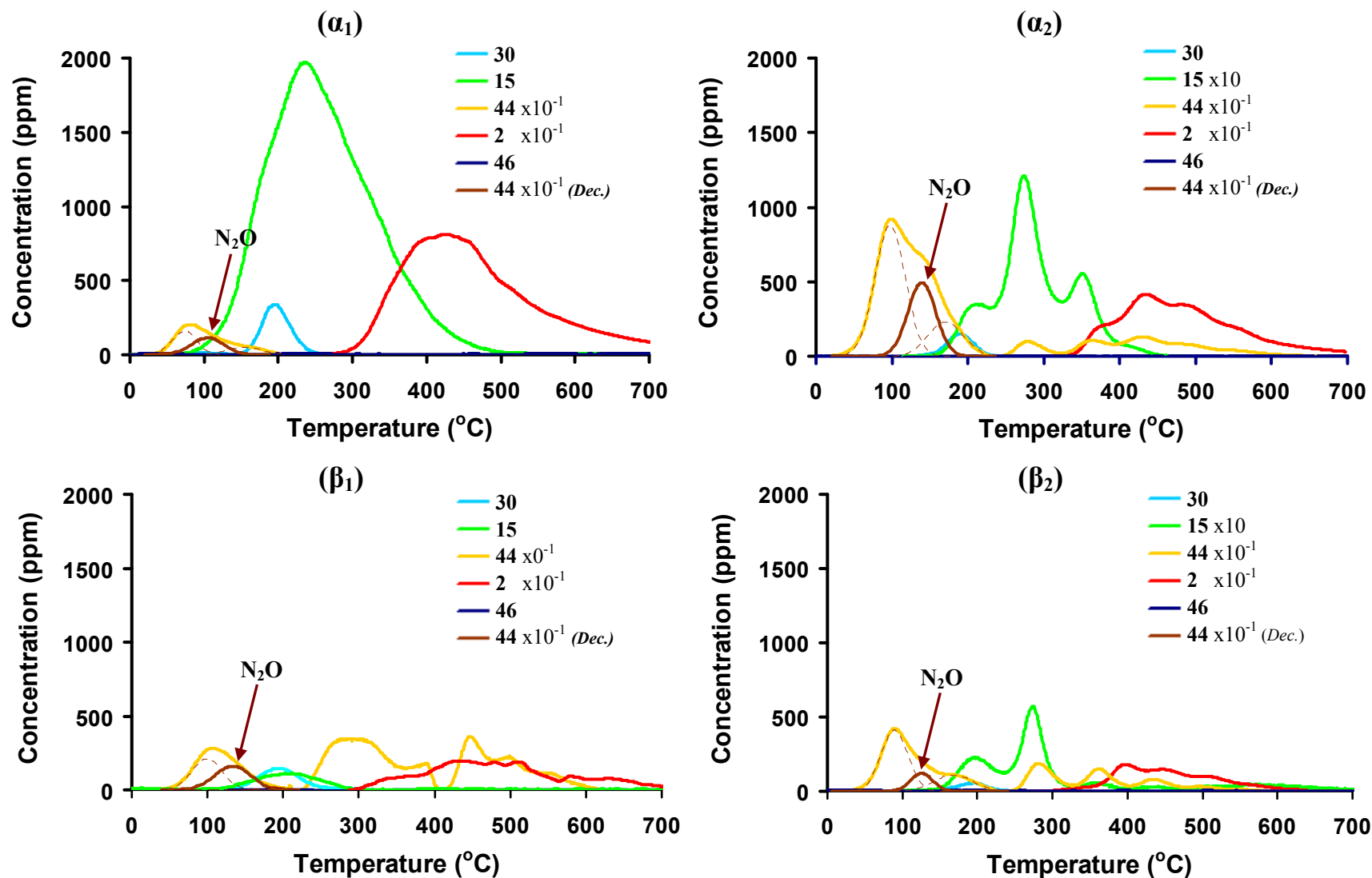
Σημαντικές διαφορές στην εκροφημένη ποσότητα των αερίων NH_3 , NO , N_2O και H_2 παρατηρήθηκαν κατά την παρουσία του οξυγόνου στο αέριο μίγμα της αντίδρασης (Σχήμα 4.59α₂). Στο φάσμα TPSR που λήφθηκε από το στερεό Pd-Cu/γ-Al₂O₃ μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ εμφανίζεται μια μικρή κορυφή NO στους 193°C (0.3 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$), ενώ μια οξεία κορυφή N_2O μεγαλύτερου ύψους παρατηρείται στους 143°C (12.3 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$). Επιπλέον, μια ευρεία κορυφή εκρόφησης NH_3 στη θερμοκρασιακή περιοχή 210-353°C εμφανίζει ώμους εκατέρωθεν του μεγίστου της κορυφής (241°C) (Σχήμα 4.58α₂). Μια παρόμοια κορυφή εκρόφησης H_2 χαμηλότερου ύψους εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-700°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι ποσότητες των NO , NH_3 και H_2 που εκροφήθηκαν μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ήταν σημαντικά μειωμένες (κατά 0.7, 18.7 και 35.9 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$, αντίστοιχα) σε σχέση με αυτές που εκροφήθηκαν μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 , ενώ η ποσότητα του N_2O ήταν αυξημένη κατά 9.4 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$. Όπως προκύπτει από τα πιο πάνω, η παρουσία του οξυγόνου στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας δημιουργεί οξειδωτικές συνθήκες προωθώντας το σχηματισμό οξειδωμένων ειδών αζώτου (π.χ., N_2O), ενώ ταυτόχρονα μειώνει την επιφανειακή κάλυψη H_2 περιορίζοντας σε μεγάλο βαθμό το σχηματισμό ανηγμένων ειδών (π.χ., NH_x). Επίσης, η μικρή επιφανειακή κάλυψη που παρουσιάζει το NO μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ υποδεικνύει ότι η μετατροπή του NO προς τα τελικά προϊόντα (NH_4^+ και N_2) ενδεχομένως να αποτελεί το αργό βήμα της αντίδρασης. Το οξυγόνο αυξάνει το ρυθμό του αργού βήματος της αντίδρασης, δηλαδή τη μετατροπή του NO . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (βλέπε Κεφάλαιο 2.4) το NO είναι πολύ πιθανόν να αποτελεί το ενδιάμεσο είδος (*αργό βήμα της αντίδρασης*) που ρυθμίζει την εκλεκτικότητα της υπόψιν αντίδρασης (NH_4^+ και N_2).

Εντελώς διαφορετικό φάσμα TPSR έχει ληφθεί στην περίπτωση του διμεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ (Σχήματα 4.59β_{1,2}). Περαιτέρω μείωση της παραγόμενης ποσότητας NH_3 , NO και H_2 παρατηρείται κατά την παρουσία του διοξειδίου του τιτανίου στο υπόστρωμα (Σχήμα 4.59β_{1,2}). Στο φάσμα TPSR που λήφθηκε από το στερεό Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 (Σχήμα 4.59β₁) παρατηρείται μια μικρή κορυφή εκρόφησης NO (0.6 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$) στους 195°C, μια πιο μικρή αλλά ευρεία κορυφή NH_4^+ εμφανίζεται στους 209°C (0.7 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$), ενώ μια σημαντικά μεγαλύτερη κορυφή εκρόφησης N_2O παρατηρείται στους 141°C (4.9 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$). Επιπλέον, μια ευρεία κορυφή H_2 εμφανίζεται περίπου στους 300°C με ουρά που φτάνει μέχρι τους 700°C (26.2 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$). Από την σύγκριση των φασμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.59α₁ και 4.59β₁ παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην ποσότητα των διαφόρων ειδών που

εκροφήθηκαν από τα υποστρώματα Al_2O_3 και $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 . Συγκεκριμένα, η ποσότητα των ειδών NH_3 , NO και H_2 που μετρήθηκε στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ήταν μειωμένη κατά 18.6, 0.4 και 53.9 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, αντίστοιχα σε σχέση με το στερεό $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα χαμηλά αυτά επίπεδα των συγκεκριμένων ειδών υποδεικνύουν ότι το διοξείδιο του τιτανίου συμμετέχει ενεργά στην υπόψιν αντίδραση, προκαλώντας αύξηση τόσο του ρυθμού της αντίδρασης ($\downarrow\text{NO}$), όσο και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 ($\downarrow\text{NH}_3$). Αντίθετα, η συγκέντρωση του N_2O παρουσίασε αύξηση κατά 0.7 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, γεγονός που υποδεικνύει ότι το διοξείδιο του τιτανίου ευνοεί το σχηματισμό οξειδωμένων ειδών.

Σημαντικά μεγαλύτερη μείωση της ποσότητας των ειδών NH_3 , NO και H_2 που εκροφούνται από την επιφάνεια του καταλύτη $\text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρατηρείται κατά τη παρουσία του οξυγόνου στο αέριο μίγμα της αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.59β₂, μια πολύ μικρή κορυφή εκρόφησης NO (0.2 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) εμφανίζεται στους 193°C, ενώ μια λίγο μεγαλύτερη κορυφή N_2O (3.2 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) στους 138 °C. Μια πλατιά κορυφή NH_3 (0.3 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) με ώμους εκατέρωθεν του μεγίστου της κορυφής (276°C) παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 117-361°C. Επιπλέον, μια ευρεία κορυφή εκρόφησης H_2 (14.9 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) εξαπλώνεται από τους 300°C μέχρι τους 600°C.

Η συνολική ποσότητα του ατομικού αζώτου ($\mu\text{atoms/g}_{\text{cat}}$) που εκροφήθηκε σύμφωνα με τα πειράματα TPSR έχει ως εξής: $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{NO}_3^-/\text{H}_2) > \text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2) > \text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{NO}_3^-/\text{H}_2) > \text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2)$. Το τελευταίο επιβεβαιώνει για μια ακόμα φορά την μεγάλη επίδραση που έχουν το οξυγόνο και κυρίως η χημική σύσταση του υποστρώματος στον καθορισμό της επιφανειακής καταλυτικής χημείας της αντίδρασης NO_3^-/H_2 σε στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu . Η διαφορά στη συνολική ποσότητα ατομικού αζώτου που παρατηρείται μεταξύ των πιο πάνω περιπτώσεων οφείλεται κατά ένα μέρος στο $^{14}\text{N}_2$, το φάσμα του οποίου είναι αδύνατον να καταγραφεί με ακρίβεια λόγω της παρουσίας CO_2 . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.59β₂, οι κορυφές εκρόφησης του φάσματος του CO_2 που εμφανίζονται στους 297 και 373 °C συμπίπτουν με τις ίδιες κορυφές εκρόφησης του ισοτόπου $^{15}\text{N}_2$ (Σχήμα 4.63β). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το αέριο (“φαινομενικά CO_2 ”) που εκροφάται στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες στην πραγματικότητα είναι το αέριο άζωτο. Επομένως, οι αντίστοιχες μεγαλύτερες κορυφές CO_2 που παρατηρούνται στα Σχήματα 4.59α₂ και 4.59β₂ (μη ισοτοπικά πειράματα), αντιστοιχούν σε $^{14}\text{N}_2$.



Σχήμα 4.59: Δυναμικές αποκρίσεις ειδών που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 (α) και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 (β) μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 (1) ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ (2), σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 3.3.5.) *Το $^{14}\text{N}_2\text{O}$ προσδιορίστηκε με βάση το αντίστοιχο $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (βλέπε Σχήμα 4.60).

Οι ποσότητες (μmol/g) των διαφόρων ειδών που μετρήθηκαν στα υπό μελέτη στερεά παρατίθενται στον Πίνακα 4.11, όπου επίσης παρουσιάζονται η συνολική ποσότητα των ειδών αζώτου, καθώς και οι αντίστοιχες επιφανειακές καλύψεις (θ_N) που υπολογίστηκαν με βάση τη διασπορά των μετάλλων Pd και Cu. Είναι αξιοσημείωτο ότι και για τους δυο καταλύτες οι τιμές θ_N που έχουν μετρηθεί είναι πολύ μικρότερες της μονάδας. Συγκεκριμένα, οι τιμές θ_N ήταν κατά μέσο όρο 0.165 και 0.475 για τους καταλύτες Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ και Pd-Cu/γ-Al₂O₃, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό μειώνει αλλά δεν αποκλείει το ενδεχόμενο μιας πιθανής προσρόφησης NO₃⁻ στο υπόστρωμα ή/και στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Επιπλέον, το γεγονός ότι ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του μετάλλου αναμένεται να είναι καλυπτόμενο από ατομικό H (ιδιαίτερα στον καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃), ενισχύει την πιθανότητα ύπαρξης προσροφημένων ειδών αζώτου στο υπόστρωμα ή στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος.

Πίνακας 4.11: Ποσότητες (μmol/g) ειδών που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR υπό He.

| Καταλύτης | Αντίδραση | 2 | 15 | 30 | 28 | 44 | 46 | Συνολική ποσότητα ατομικού N (μatoms/g) | Επιφανειακή κάλυψη υδρογόνοι (μmols H/g _{cat})/ (μmols Pd _s /g _{cat}) |
|--|--|---|------------------------------|-----|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|---|--|
| | | H ₂ | ^a NH ₃ | NO | ^b N ₂ | ^c N ₂ O | NO ₂ | | |
| | | Ποσότητα Εκροφημένου Είδους (μmols/g _{cat}) | | | | | | | |
| 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al ₂ O ₃ | NO ₃ ⁻ /H ₂ | 80.1 | 19.3 | 1.0 | - | 3.6 | - | 27.5 (θ=0.48) | 5.2 |
| | NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ | 44.0 | 0.6 | 0.3 | - | 13.0 | - | 26.9 (θ=0.47) | 2.9 |
| 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ | NO ₃ ⁻ /H ₂ | 26.2 | 0.7 | 0.6 | - | 4.9 | - | 11.1 (θ=0.19) | 1.7 |
| | NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ | 14.9 | 0.3 | 0.2 | - | 3.2 | - | 7.4 (θ=0.13) | 0.96 |

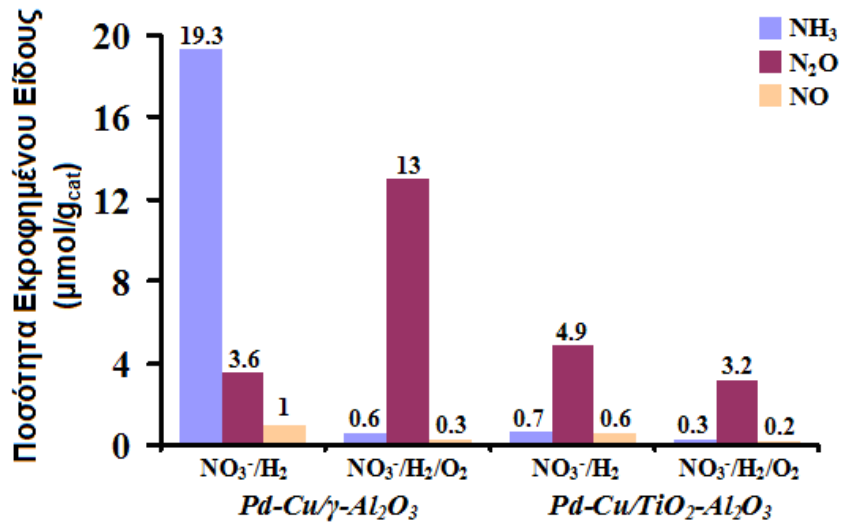
^a παρακολουθείται στο 15 αντί στο 17

^b βλέπε ισοτοπικά πειράματα (Πίνακας 4.12)

^c δευτέρα κορυφή (αποσυνέλεξη της κορυφής του CO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 50-200 °C)

Συνοψίζοντας την προηγηθείσα ανάλυση και τα στοιχεία που παρατέθηκαν θα μπορούσαν να επισημανθούν τα ακόλουθα: Μεταξύ των συστημάτων που μελετήθηκαν σημαντικές διαφορές παρατηρούνται κυρίως στην συγκέντρωση της παραγόμενης αμμωνίας (NH₃) και των πιο οξειδωμένων ειδών αζώτου (N₂O και NO). Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.60, στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκε οξυγόνο ή/και διοξείδιο του τιτανίου η εκροφημένη ποσότητα της NH₃ ήταν μειωμένη μέχρι και 97%, γεγονός που υποδηλώνει την μειωμένη παρουσία αμμωνιακών ειδών στην επιφάνεια του στερεού υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Επίσης, η παρουσία οξυγόνου στο αέριο ρεύμα

της αντίδρασης δημιουργεί οξειδωτικές συνθήκες, ευνοώντας τον σχηματισμό πιο οξειδωμένων ειδών σε σχέση με την αμμωνία.

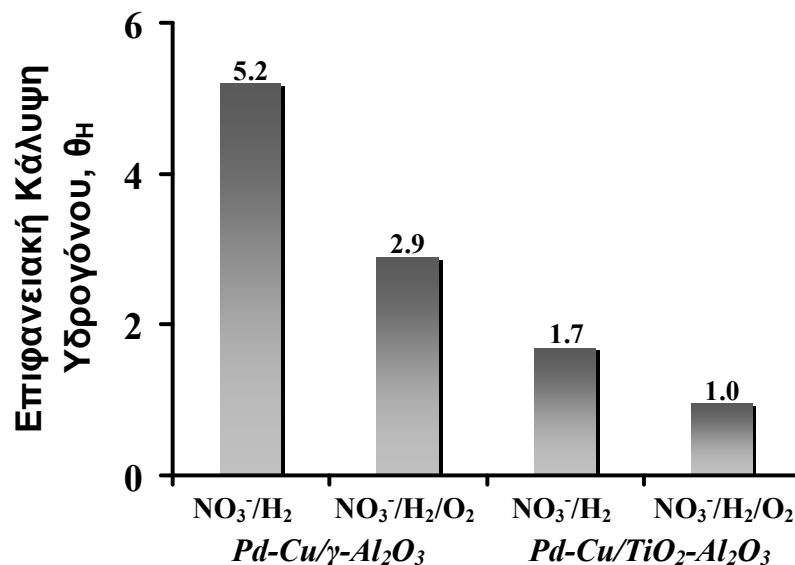


Σχήμα 4.60: Εκροφημένη ποσότητα αέριων προϊόντων (NH₃, N₂O και NO) που παράγονται κατά την επιφανειακή αντίδραση (TPSR/He/0-700°C) προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των στερεών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ ή NO₃⁻/H₂/O₂.

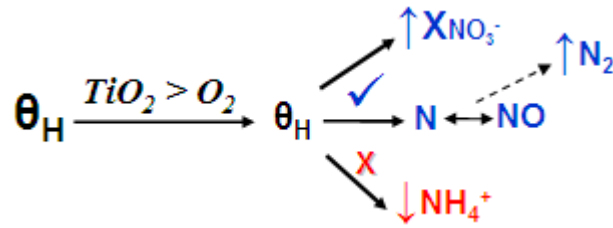
Μια εξίσου σημαντική παράμετρος που μελετήθηκε μέσω της τεχνικής TPSR είναι η συγκέντρωση του υδρογόνου (μmols/g_{cat}) που εκροφάται από το καταλύτη. Το εκροφημένο υδρογόνο αντιστοιχεί στο ατομικό υδρογόνο που έχει προσροφηθεί σε εκτεθειμένα άτομα Pd (25°C). Σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu συνήθως φαινόμενο αποτελεί η διάχυση μέσω spill over υδρογόνου από το Pd σε παρακείμενες θέσεις του υποστρώματος και του Cu, με αποτέλεσμα η εκροφημένη ποσότητα υδρογόνου που υπολογίζεται μέσω TPSR να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την επιφανειακή κάλυψη H, θ_H (με βάση τα επιφανειακά άτομα δραστικής φάσης, δηλαδή του Pd). Το προσροφημένο H του υποστρώματος και του Cu εκροφάται από το Pd μέσω αντίστροφης διάχυσης (reverse spill over). Το φαινόμενο αυτό φαίνεται ξεκάρα στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.60, η τιμή της θ_H είναι μεγαλύτερη ή ίση της μονάδας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την έντονη παρουσία φαινομένου spill over. Συγκεκριμένα, η θ_H φαίνεται να επηρεάζεται τόσο από την παρουσία οξυγόνου στην αντίδραση, κυρίως όμως από τη φύση του υποστρώματος που χρησιμοποιείται (Σχήμα 4.60). Συγκεκριμένα, η παρουσία του οξυγόνου στην αντίδραση προκάλεσε μείωση της θ_H κατά 45%, ενώ η επίστρωση των σφαιριδίων γ-Al₂O₃ με TiO₂ κατά 67%. Περαιτέρω μείωση της θ_H (81%) παρατηρήθηκε στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ σε συνθήκες αντίδρασης H₂/O₂ (Σχήμα 4.61). Στη τελευταία περίπτωση η θ_H ήταν ίση με τη μονάδα. Όπως ήταν αναμενόμενο, η μείωση της θ_H δεν επηρέασε καθόλου το βαθμό μετατροπής

των νιτρικών ιόντων ($X_{\text{NO}_3^-} = \sim 80\%$). Σημαντικό αποτελεί το γεγονός ότι υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας σε N_2 λήφθηκαν τόσο κατά την παρουσία του οξυγόνου (4.2% κ.ο. O_2) στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας, όσο και κατά την χρησιμοποίηση του διοξειδίου του τιτανίου ως υπόστρωμα ($\text{Pd-Cu/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (βλέπε Κεφάλαια 4.3.1 και 4.3.2). Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα, ενισχύεται η άποψη ότι η κάλυψη του υδρογόνου (θ_{H}) είναι μια σημαντική παράμετρος, η ρύθμιση της οποίας οδηγεί στην μεγιστοποίηση του βαθμού μετατροπής NO_3^- , και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 (Σχήμα 4.62).

Το φαινόμενο spill-over υδρογόνου δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση των πειραμάτων H_2 -TPD (βλέπε Κεφάλαιο 4.2.4), όπου οι τιμές της επιφανειακής κάλυψης που μετρήθηκαν ήταν μικρότερες της μονάδας. Η διαφορά που παρατηρήθηκε μεταξύ των δυναμικών πειραμάτων οφείλεται σε δυο λόγους. Πρώτο, οι συνθήκες προσρόφησης υδρογόνου στα δυο πειράματα ήταν εντελώς διαφορετικές. Στην περίπτωση του πειράματος H_2 -TPD, γίνεται προσρόφηση από αέριο μίγμα 10% κ.ο. H_2/He κατευθείαν στην επιφάνεια του στερεού. Όσον αφορά τα πειράματα TPSR, η προσρόφηση υδρογόνου λαμβάνει χώρα από αέριο μίγμα 80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα. Επιπλέον, στα τελευταία πειράματα η παρουσία της υγρής φάσης κατά την διάρκεια της προσρόφησης ενδεχόμενως να μεταβάλλει την κινητική και τον μηχανισμό της όλης διεργασίας. Δεύτερο, η παρουσία οξειδωτικών σωμάτων (NO_3^- , O_2) κατά τη διάρκεια της προσρόφησης στα πειράματα TPSR ευνοεί τη διάχυση (spill-over) υδρογόνου προς το υπόστρωμα.



Σχήμα 4.61: Επιφανειακή κάλυψη υδρογόνου, θ_{H} στους καταλύτες 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 ή $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$, όπως αυτή προσδιορίστηκε από πειράματα TPSR σε He.



Σχήμα 4.62: Το διοξείδιο του τιτανίου και το οξυγόνο αποτελούν ρυθμιστικούς παράγοντες της επιφανειακής κάλυψης του H (θ_H).

4.5.2. TPSR σε ροή He μετά από ισοτοπική εναλλαγή με $^{15}NO_3^-$ (SSITKA-TPSR)

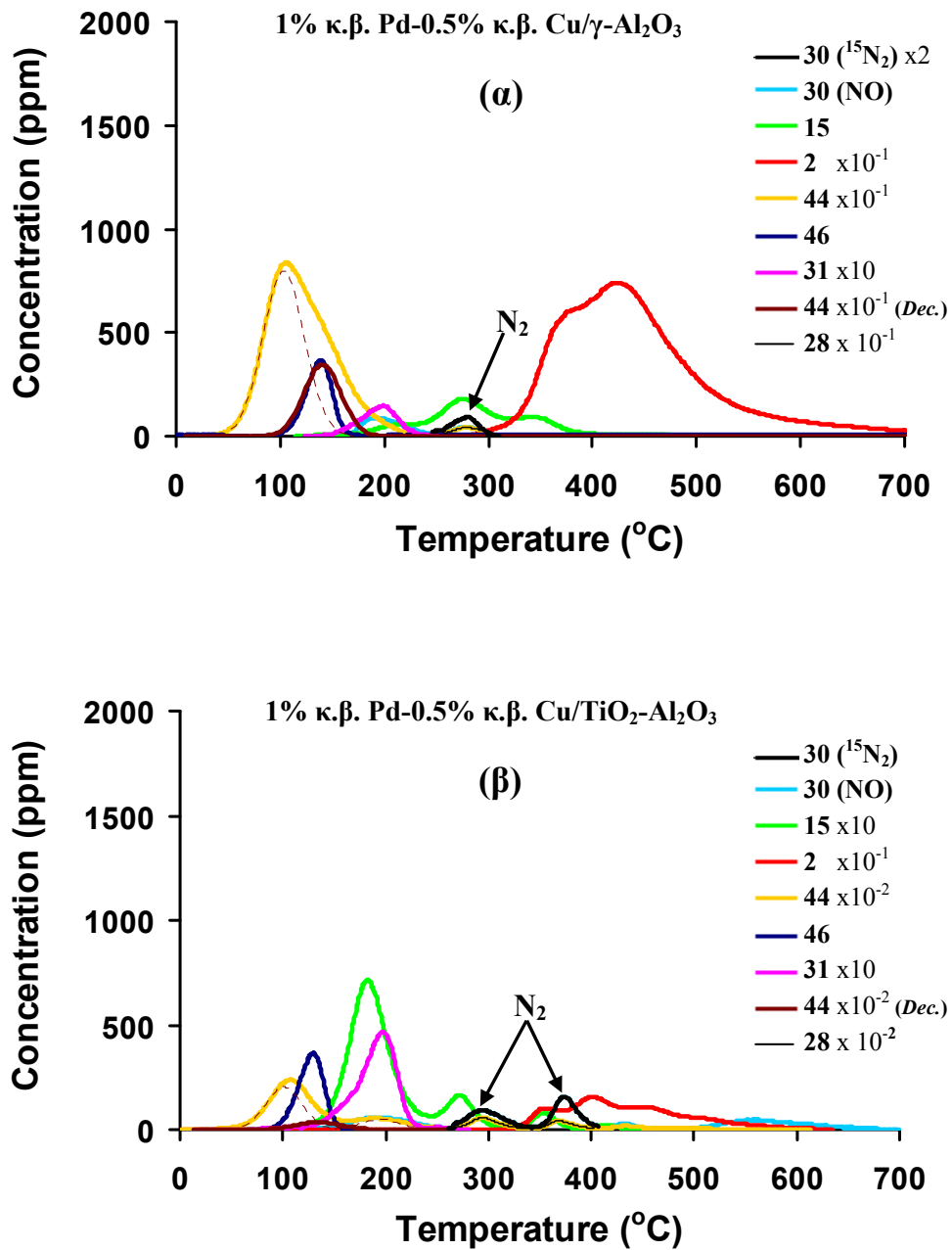
Στο Σχήμα 4.63α παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των H_2 , CO_2 , NH_3 , NO , $^{15}N_2$, $^{15}N_2O$ και ^{15}NO οι οποίες έχουν ληφθεί κατά την διάρκεια θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) κάτω από ροή He μετά από ισοτοπική αντίδραση $^{15}NO_3^-/H_2$ στους $25^\circ C$ για τον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 . Από την συγκριτική ανάλυση των φασμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.59α₂ και 4.63α προκύπτουν τρεις επιπλέον κορυφές (139 , 192 και $277^\circ C$), οι οποίες αντιστοιχούν στα είδη, $^{15}N_2O$, ^{15}NO και $^{15}N_2$, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα συγκεκριμένα είδη προέρχονται από ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης. Οι δυναμικές αποκρίσεις των αερίων NO και N_2O κυμάνθηκαν περίπου στα ίδια επίπεδα με αυτά των μη ισοτοπικών πειραμάτων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.12 κάποια ενδιάμεσα ^{14}N -είδη συμμετέχουν ενεργά στην υπόψιν αντίδραση (0.3 και $4.2 \mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$ για ^{14}NO και $^{14}N_2O$, αντίστοιχα). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Ο σχηματισμός ^{14}NO και $^{14}N_2O$ οφείλεται σε είδη $^{14}NO_x$, τα οποία παρέμειναν προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη και αντέδρασαν μετά την εναλλαγή του αρχικού διαλύματος νιτρικών. Η μειωμένη ποσότητα NH_3 ($18.2 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) που παρατηρείται στη συγκεκριμένη περίπτωση σε σχέση με το αντίστοιχο μη ισοτοπικό πείραμα οφείλεται στο είδος $^{15}NH_3$ ($m/z=18$), του οποίου η παρακολούθηση είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί λόγω εκρόφησης νερού ($m/z=16, 17, 18$). Αξίζει να αναφερθεί ότι τα επίπεδα του νερού στους υπό μελέτη καταλύτες ήταν πολύ υψηλά ($\sim 100 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$).

Στο Σχήμα 4.63β παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των H_2 , CO_2 , NH_3 , NO , N_2 , $^{15}N_2$, $^{15}N_2O$ και ^{15}NO οι οποίες έχουν ληφθεί κατά την διάρκεια θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) κάτω από ροή He μετά από ισοτοπική εναλλαγή με ισότοπο $^{15}NO_3^-$ ($^{15}NO_3^-/H_2/O_2$) στους $25^\circ C$ για το καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 . Η ύπαρξη ενεργών ενδιάμεσων οξειδωμένων ειδών αζώτου στην επιφάνεια του καταλύτη επιβεβαιώνεται και σε αυτήν την περίπτωση. Συγκεκριμένα, δυο οξείες κορυφές $^{15}N_2O$ ($0.4 \mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$) και ^{15}NO ($0.2 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) εμφανίζονται στους 136 και $195^\circ C$, αντίστοιχα, ενώ οι κορυφές που αντιστοιχούν στις

θερμοκρασίες 294 και 375°C οφείλονται σε $^{15}\text{N}_2$. Η ταυτοποίηση των κορυφών $^{15}\text{N}_2$ ($m/z=30$) προκύπτει από την σύγκριση του φάσματος NO ($m/z=30$) στα μη ισοτοπικά (Σχήμα 4.59 β_2) και ισοτοπικά (Σχήμα 4.62 β) πειράματα. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.59 β_2 , το NO δεν έδωσε κορυφές στους θέσεις 294 και 375°C, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι κορυφές αυτές οφείλονται στην εκρόφιση σημασμένου με ισότοπο αερίου αζώτου. Σύμφωνα με τα συγκριτικά αποτελέσματα των Πινάκων 4.11 και 4.12 η δυναμική απόκριση της αμμωνίας (NH_3) παραμένει στα ίδια επίπεδα με αυτή που μετρήθηκε στα μη ισοτοπικά πειράματα (0.3 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι, στην προκειμένη περίπτωση τα είδη αζώτου που οδηγούν σε αμμωνία δεν φαίνεται να αποτελούν ενεργά είδη της αντίδρασης. Οι υψηλές θερμοκρασίες εκρόφισης (387°C) του N_2 αποτελούν ένδειξη της ύπαρξης επιπλέον ειδών αζώτου στο υπόστρωμα $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, τα οποία μέσω του οξυγόνου οδηγούν στο σχηματισμό αερίου αζώτου. Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι, το διοξείδιο του τιτανίου παρουσία οξυγόνου έχει την ικανότητα να ρυθμίζει την οξειδωτική κατάσταση των μετάλλων (ενεργά κέντρα) με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός του N_2 , αντί N_2O και NH_3 .

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.11, ένα ποσοστό της τάξης του 89% και 28% της συνολικής ποσότητας του ατομικού αζώτου (8.8 και 29.9 $\mu\text{atoms/g}$, αντίστοιχα) που εκροφήθηκε από το καταλύτη Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 και το Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, αντίστοιχα αναλογεί σε προσροφημένα ενεργά είδη. Αξιοσημείωτη παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι στην περίπτωση Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NO_3^-/H_2) μόνο το 1% του ενεργού ατομικά προσροφημένου αζώτου ανάγεται σε $^{15}\text{N}_2$, ενώ στη περίπτωση Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$) ένα σημαντικά υψηλότερο ποσοστό της τάξης του 36%. Το τελευταίο ενισχύει την άποψη για θετική επίδραση του οξυγόνου και του διοξειδίου του τιτανίου στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO_3^-/H_2 ως προς το επιθυμητό αέριο άζωτο.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της τεχνικής TPSR βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά των καταλυτικών πειραμάτων, σύμφωνα με τα οποία ο συνδυασμός της παρουσίας του οξυγόνου στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας και της επίστρωσης σφαιριδίων αλουμίνας με διοξείδιο του τιτανίου επιφέρουν σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς τα αμμωνιακά ιόντα, χωρίς καμία αξιοσημείωτη μεταβολή του βαθμού μετατροπής των νιτρικών ιόντων.



Σχήμα 4.63: Δυναμικές αποκρίσεις ειδών που λήφθηκαν κατά την διάρκεια ισοτοπικών πειραμάτων TPRS σε He στα στερεά 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (α) και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (β) μετά από αντίδραση ¹⁵NO₃/H₂ ή ¹⁵NO₃/H₂/O₂, αντίστοιχα σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 3.3.5.

Πίνακας 4.12: Ποσότητες (μmol/g) ειδών που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των ισοτοπικών πειραμάτων TPSR σε He.

| Καταλύτης | Αντίδραση | 2 | ^a 15 | ^b 18 | 30 | 30 | 31 | ^c 44 | 46 | Συνολική ποσότητα ατομικού N (μatoms/g) |
|---|---|----------------|-----------------|-------------------------------|-----|------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|---|
| | | H ₂ | NH ₃ | ¹⁵ NH ₃ | NO | ¹⁵ N ₂ | ¹⁵ NO | N ₂ O | ¹⁵ N ₂ O | |
| Ποσότητα Εκροφημένου Είδους (μmols/g _{cat}) | | | | | | | | | | |
| 1% κ.β. Pd- 0.5% κ.β. Cu/γ-Al ₂ O ₃ | NO ₃ ⁻ /H ₂ (i) | 78.8 | 1.1 | 18.2 | 0.2 | 0.1 | 0.6 | 3.8 | 0.4 | 29.9 (θ=0.52) |
| | ¹⁵ NO ₃ ⁻ /H ₂ (ii) | | | | | | | | | |
| 1% κ.β. Pd- 0.5% κ.β. Cu/TiO ₂ - Al ₂ O ₃ | NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ (i) | 14.9 | 0.3 | 0 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | 3.0 | 0.6 | 8.8 (θ=0.15) |
| | ¹⁵ NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ (ii) | | | | | | | | | |

^a παρακολουθείται στο 15 αντί στο 17

^b σύμφωνα με το μη ισοτοπικό (Πίνακας 4.11)

^c δευτέρα κορυφή (αποσυνέλεξη της κορυφής του CO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 50-200 °C)

* η αντίδραση (i) ακολουθείται από την αντίδραση (ii)

Πίνακας 4.13: Θερμοκρασίες εκρόφησης κορυφών που παρατηρήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He.

| Καταλύτης | Αντίδραση | 15 | 30 | 28 | 30 | 31 | ^b 44 | 46 | |
|---|--|---|------------------------------|------------------|-----|------------------|------------------|--------------------------------|-----|
| | | NH ₃ | ¹⁵ N ₂ | N ₂ | NO | ¹⁵ NO | N ₂ O | ¹⁵ N ₂ O | |
| Κορυφές (°C) | | | | | | | | | |
| 1% κ.β. Pd- 0.5% κ.β. Cu/γ-Al ₂ O ₃ | NO ₃ ⁻ /H ₂ | 238 | - | ^a 275 | 194 | - | 137 | - | |
| | NO ₃ ⁻ /H ₂ (i) | 203 | 277 | 279 | 200 | 197 | 139 | 137 | |
| | | ¹⁵ NO ₃ ⁻ /H ₂ (ii) | | | | | | | |
| | NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ | 210 | 278 | - | - | 193 | - | 141 | - |
| | | 348 | | | | | | | |
| 353 | | | | | | | | | |
| 1% κ.β. Pd- 0.5% κ.β. Cu/TiO ₂ - Al ₂ O ₃ | NO ₃ ⁻ /H ₂ | 209 | - | - | 195 | - | 141 | - | |
| | NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ | 117 | - | ^a 297 | 194 | - | 138 | - | |
| | | 276 | | | | | | | |
| | NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ (i) | 361 | 276 | 294 | 293 | 200 | 195 | 138 | 136 |
| | | 186 | | | | | | | |
| ¹⁵ NO ₃ ⁻ /H ₂ /O ₂ (ii) | | | | | | | | | |
| | 420 | | | | | | | | |

^a προσδιορίστηκε με βάση το ¹⁵N στις αντίστοιχες συνθήκες

^b δευτέρα κορυφή (αποσυνέλεξη της κορυφής του CO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 50-200°C)

* η αντίδραση (i) ακολουθείται από την αντίδραση (ii)

4.6. Βιβλιογραφία

1. T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.* 140 (1993) 353-369.
2. L. Chiuping, *Appl. Surf. Sci.* 74 (1994) 171.
3. K. Roger, J. R. Anderson, *Appl. Surf. Sci.* 2 (1979) 335.
4. C. Constescu, C. Sivaraj, J.A. Schwarz, *Appl. Catal.* 74 (1991) 95.
5. H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Surface Science* 41 (1974) 435-446.
6. H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, *Surface Science* 401 (1998) 344-363.
7. U. Bischler, P. Sandl, E. Bertel, T. Brunner, W. Brenig, *Physical Review Letters* 70 (1993) 3603-3606.
8. P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, H. Christoffersen, P.A. Taylor, I. Chorkendorff, *Surface Science* 287-288 (1993) 79-83.
9. P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg, C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1373-1382.
10. A. Crucq, L. Degols, G. Lienard, A. Frennet, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 111 (1982) 547.
11. B.J. Kip, F.B.M. Duivenvoorden, D.C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.* 105 (1987) 26-38.
12. H.F.J. Van't Blink, R. Prins, *J. Catal.* 99 (1986) 239.
13. I. Mönnich, Ph.D. Thesis, University Oldenburg, Germany, 2000.
14. H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 111-122.
15. P. Stoltze, Introduction to heterogeneous catalysis, Aalborg University, 2000.
16. C. Klingshirn, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 8 (2007) 782-802.
17. K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, J.B. Goodenough, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 40 (1979) 1129-1131.
18. A. Bally, PhD Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1999.
19. C. L. Constantinou, C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 950-956.
20. U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79-90.
21. W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 341-351.
22. J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J. Anderson, H. Vinek, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 282-291.

23. G. Fagherazzi, S. Polizzi, A. Di Mario, F. Pinna, M. Signoretto, N. Pernicone, *Catal. Lett.* 32 (1995) 293-303.
24. R.T.K. Baker, P.E.B., G.B. McVicker, *Journal of Catalysis* 89 (1984) 422.
25. F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 363-367.
26. Y-X. Chen, Y. Zhangb, G-H. Chenc, *Water Research* 37 (2003) 2489–2495.
27. R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 115-121.
28. A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135-138.
29. K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 273-277.
30. B.A Silletti, R.T. Adams, S.M. Sigmon, A. Nikolopoulos, J.J. Spivey, H.H. Lamb, *Catal. Today* 114 (1996) 64-71.
31. B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B:Envir.* 19 (1998) 45-57.
32. C.N. Costa, PhD Thesis, University of Cyprus, 2003.
33. C. Constantinou, C. Costa, A. Efstathiou, *Catal. Today* 151 (2010) 190–194.
34. S. Hörold, K.-D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today* 17 (1993) 21-30.
35. M. Hahnlein, U. Prusse, S. Harold, K-D Vorlop, *Chern.Ing.-Tech.* 69 (1997) 90-93.
36. A. Pintar, *Catal. Today* 77 (2003) 451-465.
37. E. Palomares, C.Franch, A. Corma. *Catal. Today* 149 (2010) 348-351.
38. G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferi, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today*, 55 (2000) 139-149.
39. A. Pintar, M. Setinc, J. Levec, *J. Catal.*, 174 (1998) 72-87.
40. Y. Wang, J. Qu, H. Liu, *J. Mol. Catal.*, A 272 (2007) 31-37.
41. A. Koura, F. Fethi, A. Fahde, A. Lahlou, N. Ouazzani, *Urban Water* 4 (2002) 373-378.
42. Οδηγία 91/271/ΕΟΚ για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων
43. W.L. Gao, N.J. Guan, J.X. Chen, X.X. Guan, R.C. Jin, H.S. Zeng, Z.G. Liu, F.X. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 341–351.
44. U. Prusse, K.D. Vorlop, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 173 (2001) 313-328.
45. J. Sa, H. Vinek, *Applied Catalysis B-Environmental* 57(4) (2005) 247-256.
46. J. Warna, I. Turenen, T. Salmi, T. Maunula, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 5763-5773.
47. J. Sa, J. Anderson, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 409–417.
48. J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J. Anderson, H. Vinek, *Catalysis Letters* 105 (2005) 209-217.
49. U. Prusse, M. Kroger, K.D. Vorlop, *Chemie Ingenieur Technik* 69 (1997) 87-90.
50. F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *Journal of Catalysis* 220(1) (2003) 82-191.

51. L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43-48.
52. I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catalysis Letters* 91 (2003) 69-71.
53. Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309–326.
54. F.X. Zhang, S. Miao, Y. L. Yang, *Journal of Physical Chemistry C.* 112 (2008) 7665-7671.
55. R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 91–99.
56. C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 3010-3020.
57. P.G. Savva, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 257 (2008) 324-333.
58. I. Dodouche, P.D Barbosa, G.M Rangel, F. Epron, *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2009) 50–55.
59. T. Tacke, Ph.D. Thesis, TU Braunschweig, Germany, 1991.
60. S. Hörold, Ph.D. Thesis, TU Braunschweig, Germany, 1995.
61. K-D. Vorlop, U. Prüsse, *Catal. Sci. Ser., Environ. Catal., Vol. 1*, Imperial College Press, London, 1999, 195-218.
62. A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 81-86.
63. N. Barrabes, A. Dafinov, F. Medina, J.E. Sueiras, *Catal. Today* 149 (2010) 341–347.
64. A. Pintar, J. Batista, *J. of Hazardous Materials* 149 (2007) 387-398.
65. S. Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, 2nd edition, 1970.
66. M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 161–168.
67. S.J. Huang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *J. Catal.* 173 (1998) 229-237.
68. R. Burch, S. Scire, *Catal. Lett.* 27 (1994) 177-186.
69. K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 42 (2000) 71-144.
70. G. Ramis, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl. Catal.* 64 (1990) 259-278.
71. K. Hadjiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, D. Klissurski, *Langmuir* 10 (1994) 464-471.
72. T.E. Hoost, K. Otto, K.A. Laframboise, *J. Catal.* 155 (1995) 303-311.
73. P.J. Levy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier. *J. Catal.* 178 (1998) 363-371.
74. E. Rogemond, N. Essayem, R. Frety, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis, *J. Catal.* 186 (1999) 414-422.
75. Z. Liu, P. Millington, J.E. Ballie, R. Rajaram, J.A. Anderson, *Micropor. Mesopor. Mat.* 104 (2007) 159-170.

76. O.S. Alexeev, S. Krishnamoorthy, M.S. Ziebarth, G. Yaluris, T.G. Roberie, M.D. Amiridis, *Catal.Today*, 127 (2007) 176–188.
77. D.K. Paul, B.W. Smithl, C.D. Marten, J. Burchett, *J. Mol. Catal., A* 167 (2001) 67–79.
78. K. Almusaiter, S.S.C. Chuang, *J. Catal.*, 184 (1999) 189-201.
79. R. Raval, G. Blyholder, S. Haq, D.A. King, *J. Phys., Condens. Matter.*, 1 (1989) 165-169.
80. S.W. Jorgensen, N.D.S. Canning, R.J. Madix, *Surf. Sci.* 179 (1987) 322-350.
81. C. Hess, E. Ozensoy, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2759-2764.
82. X. Xu, P. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9242-9246.
83. C.A. Rice, S.D. Worley, C.W. Curtis, J.A. Guin, A.R. Tarrer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6487-6497.
84. M. Kantcheva, *J. Catal.* 204 (2001) 479-494.
85. E.A. Hyde, R. Rudham, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 80 (1984) 531-547.
86. J. Liang, H.P. Wang, L.D. Spicer, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5840-5845.
87. Y. Chi, S.S.C. Chuang, *Catal. Today* 62 (2000) 303-31.
88. D. Pozdnyakov, V. Filimonov, *Kinet. Katal.* 14 (1973) 760-766.
89. G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, P. Forzatti, *Appl. Catal.* 64 (1990) 243-257.
90. S. Suarez, S. M. Jung, P. Avila, P. Grange, J. Blanco, *Catal. Today* 2002, 75, 331-338.
91. H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* 147 (1994) 5-14.
92. S-J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 64 (2000) 77-83.
93. J. Sa, J. Montero, E. Duncan, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.*, 73 (2007) 98–105.
94. F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 309-318.
95. A. Rochefort, M. Abon, P. Deliche`re, J.C. Bertolini, *Surf. Sci.* 294 (1993) 43-52.
96. C.A. Leon y Leon, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* 69 (1991) 291-304.
97. C.A. Leon y Leon, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* 69 (1991) 269-436.
98. A. Mönnich, Ph.D. Thesis, University Oldenburg, Germany, 2000.
99. H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 111-122.

100. P.J. Levy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, J. Catal. 178 (1998) 363-371.
101. A. Ghorbel, M.J. Primet, Chem. Phys. 73 (1976) 1.
102. G. Fagherazzi, S. Polizzi, A. Di Mario, F. Pinna, M. Signoretto, N. Pernicone, Catal. Lett. 32 (1995) 293-303.
103. R.T.K. Baker, P.E.B., G.B. McVicker. Journal of Catalysis 89 (1984) 422-432
104. B.C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, New York, 1996.
105. D.E. Resasco, G.L. Haller, J. Catal. 82 (1983) 279-288.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η έρευνα που διεξήχθη στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής οδήγησε στην εξαγωγή πολύ χρήσιμων πληροφοριών όσον αφορά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή νιτρικών ιόντων με υδρογόνο σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu. Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται ως ακολούθως:

1. Στην παρούσα εργασία επιχειρείται για **πρώτη φορά**, σε σύστημα συνεχούς ροής, λεπτομερή μελέτη διαφόρων παραμέτρων που συμμετέχουν στην αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Η ρύθμιση διαφόρων παραμέτρων όπως η ποσότητα του καταλύτη, η παρουσία οξυγόνου στο ρεύμα της αντίδρασης, η εφαρμογή κατάλληλης ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης δίνει την δυνατότητα επίτευξης υψηλής απόδοσης στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ ως προς την υπόψιν αντίδραση σε βαθμό ικανοποιητικό για πρακτική εφαρμογή.
2. Για **πρώτη φορά** έχει αποδειχθεί ότι σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας σε N₂ μέχρι και 30% σε σχέση με τα αυτόκλειστα συστήματα. Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτίωσης της καταλυτικής συμπεριφοράς ($X_{\text{NO}_3^-}$ και $S_{\text{NH}_4^+}$, %) διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu ως προς την αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H₂ παρουσία οξυγόνου μελετήθηκαν δυο τύποι αντιδραστήρα: αντιδραστήρας συνεχούς ροής (*Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR*) και αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου (*Semi Batch Reactor, SBR*). Βρέθηκε ότι ο καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ σε συνθήκες CSTR παρουσίασε σημαντικά μειωμένη εκλεκτικότητα σε αμμωνιακά ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) και σε νιτρώδη ιόντα ($S_{\text{NO}_2^-}$, %) κατά 26 και 6 εκατοστιαίες μονάδες, αντίστοιχα σε σχέση με τον αντιδραστήρα SBR, διατηρώντας παράλληλα την υψηλή του ενεργότητα ($X_{\text{NO}_3^-} = 80\%$).
3. Έχει αποδειχθεί ότι η *χημική σύσταση του υποστρώματος* επηρεάζει άμεσα τόσο την καταλυτική ενεργότητα, όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂. Βρέθηκε ότι, η παρουσία των μεταλλοξειδίων TiO₂, CeO₂, και Y₂O₃ στο υπόστρωμα προδίδουν στο καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ αυξημένη απόδοση ($X_{\text{NO}_3^-}$ και S_{N_2} , %) για την υπόψιν αντίδραση. Η επιλογή του διοξειδίου του τιτανίου για την μελέτη διαφόρων άλλων παραμέτρων που εμπλέκονται στην αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων με υδρογόνο βασίστηκε στο γεγονός ότι αποτελεί υλικό με εξαιρετική

σταθερότητα με τον χρόνο αντίδρασης, και σχετικά φθηνό σε σχέση με τα CeO_2 και Y_2O_3 . Ο καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 βρέθηκε να παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα ($X_{\text{NO}_3^-} = 81.3\%$), και εκλεκτικότητα σε N_2 ($S_{\text{N}_2} = 92.3\%$) σε συνθήκες αντίδρασης 80% κ.ο. $\text{H}_2/20\%$ κ.ο. αέρα. Τα αποτελέσματα της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) ενισχύουν την άποψη για θετική επίδραση του διοξειδίου του τιτανίου στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N_2 . Συγκεκριμένα, τα επίπεδα αμμωνίας που μετρήθηκαν μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 στον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 ($C_{\text{NH}_3} = 19.3 \mu\text{mol/g}$) ήταν σημαντικά αυξημένα σε σχέση με τον καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 ($C_{\text{NH}_3} = 0.7 \mu\text{mol/g}$). Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει την μειωμένη παρουσία αμμωνιακών ειδών (NH_x) στην επιφάνεια του καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Το τελευταίο ενισχύεται από τα αποτελέσματα των ισοτοπικών πειραμάτων SSITKA-TPSR, σύμφωνα με τα οποία το ποσό του ενεργού ατομικού προσροφημένου αζώτου που ανάγεται σε N_2 υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες (TiO_2 και O_2) είναι αυξημένο κατά 35%. Επιπλέον, μελέτες in situ DRIFTS (SSITKA) έχουν αποδείξει ότι η φύση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τη δραστηριότητα και την επιφανειακή κάλυψη των προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών αζώτου, καθόλου όμως τη χημική δομή τους. Συγκεκριμένα, ενεργά προσροφημένα είδη αζώτου βρέθηκαν να απαντούν στο υπόστρωμα εμπλέκοντας άμεσα τη θέση αυτή στο μηχανισμό της αντίδρασης.

4. Προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος της *δραστικής φάσης Pd-Cu* στη καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με H_2 πραγματοποιήθηκαν καταλυτικά πειράματα σε μονομεταλλικούς και διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες M/ γ - Al_2O_3 (M=Pd, Cu, Pd-Cu). Ο διμεταλλικός στηριζόμενος καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα σε NO_3^- κατά 40-60 εκ. μονάδες, επιβεβαιώνοντας τη σημαντικότητα των διμεταλλικών κρυσταλλιτών Pd-Cu στην αντίδραση NO_3^-/H_2 .
5. Στη παρούσα Δ.Δ. κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης του *μεγέθους σφαιριδίων γ - Al_2O_3* ($dp = 1.8$ και 3mm) στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 ως προς την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %) παρουσίασε σημαντική μείωση της τάξης του 28.6% κατά τη χρήση σφαιριδίων γ - Al_2O_3 μεγέθους 3mm, ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ διατηρήθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα ($S_{\text{NH}_4^+} = \sim 18.5\%$). Τα αποτελέσματα αυτά είναι συνυφασμένα με την παρουσία αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (ιόντων) προς την εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων του καταλύτη (εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας). Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το

μέγεθος των σφαιριδίων, τόσο πιο έντονα απαντούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, δηλαδή τόσο αυξημένες είναι οι αντιστάσεις στη μεταφορά (διάχυση) των νιτρικών ιόντων προς την επιφάνεια. Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερο ρυθμό μετατροπής νιτρικών ιόντων.

6. Για *πρώτη φορά* έχει διεξαχθεί λεπτομερής μελέτη της επίδρασης της *ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης* στην αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, με τριπλασιασμό της ροής, δηλαδή από 2 σε 6 mL/min παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς NH_4^+ μέχρι και 60 εκ. μον., χωρίς την αξιοσημείωτη μεταβολή του βαθμού μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %). Όπως αποδείχθηκε, η μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$, %) που παρατηρείται σε σχετικά υψηλές ροές δεν οφείλεται αποκλειστικά στο μειωμένο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$, %), αλλά χρόνο επαφής των προσροφημένων ειδών αζώτου στην επιφάνεια. Δεδομένου ότι για το σχηματισμό του N_2 απαιτείται ο συνδυασμός δυο γειτονικών προσροφημένων ειδών αζώτου ($\text{N}+\text{NO}$), ενώ για το σχηματισμό των NH_4^+ περαιτέρω υδρογόνωση των ειδών αυτών είναι λογικό ο σχηματισμός των διαφόρων προϊόντων (NO_2^- , NH_4^+ και N_2) να εξαρτάται από το χρόνο επαφής των αντιδρώντων (ή ενδιάμεσα είδη) με την καταλυτική επιφάνεια. Επομένως, ο σχηματισμός των NH_4^+ αναμένεται να ευνοείται σε αυξημένους χρόνους παραμονής του υδατικού μέσου στον αντιδραστήρα (αύξηση του χρόνου επαφής με το καταλύτη), δηλαδή σε χαμηλούς ρυθμούς ροής υγρού. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι σε ροές μεγαλύτερες των 3 mL/min η $S_{\text{NH}_4^+}$ (%) μειώνεται σημαντικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα παραπάνω αποτελέσματα έχουν μεγάλη σημασία για την βιομηχανία δεδομένου ότι για πρώτη φορά έχει αποδειχθεί η δυνατότητα ρύθμισης της εκλεκτικότητας της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς N_2 μέσω ρύθμισης της ογκομετρικής ροής της υγρής φάσης, επιτυγχάνοντας σχετικά υψηλό βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-} > 80\%$) και μέγιστη εκλεκτικότητα σε N_2 ($S_{\text{N}_2} > 96\%$).
7. Ο ρυθμός μετατροπής των νιτρικών ιόντων και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2} , %) είναι άμεσα εξαρτώμενες από την *αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων* στο υδατικό μέσο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης ο ρυθμός μετατροπής των νιτρικών ιόντων βρέθηκε να είναι ανάλογος της αρχικής τους συγκέντρωσης ($[\text{NO}_3^-] = 10\text{-}100 \text{ mg-L}$). Η τάξη αντίδρασης σε σχέση με τα NO_3^- ήταν ίση με 0.9 (πρώτης τάξης αντίδραση). Όπως αποδείχθηκε σε υψηλές τιμές αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- αυξάνεται η πιθανότητα συνδυασμού δύο ειδών που εμπεριέχουν άτομο N, και κατά συνέπεια αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 (S_{N_2} , %). Επιπλέον, αύξηση της καλυπτόμενης επιφάνειας του καταλύτη με είδη

αζώτου οδηγεί σε μείωση της εκτεθειμένης επιφάνειας για την προσρόφηση H_2 (θ_H), γεγονός που ελαχιστοποιεί την πιθανότητα περαιτέρω υδρογόνωσης ειδών NO και NH_x προς παραγωγή NH_4^+ .

8. Μια σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την πρακτική εφαρμογή του υπό μελέτη καταλυτικού συστήματος απονίτρωσης είναι η ευαισθησία του καταλύτη στην παρουσία διαφόρων άλλων ιόντων στο υδατικό μέσο (απενεργοποίηση καταλύτη). Ανάμεσα στα διάφορα ιόντα που μελετήθηκαν (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} και Na^+) βρέθηκε ότι τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) προκαλούν σημαντική απώλεια της ενεργότητας του στερεού $Pd-Cu/TiO_2-Al_2O_3$ μέχρι και 72%. Όπως αποδείχθηκε με πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν για το συγκεκριμένο καταλύτη, η αυξημένη κατασταλτική δράση των HCO_3^- έναντι των υπολοίπων ανιόντων δεν οφείλεται μόνο στην ανταγωνιστική προσρόφηση τους στα ίδια ενεργά κέντρα των NO_3^- , αλλά και στην υψηλή ενθαλπία χημιορρόφησης τους στις θέσεις αυτές. Σχετικά μικρή μείωση του βαθμού μετατροπής των NO_3^- , ενώ καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της εκλεκτικότητας δεν παρατηρήθηκε κατά την παρουσία Na^+ , PO_4^{3-} , και SO_4^{2-} στο υδατικό μέσο. Αντίθετα, η παρουσία ανιόντων χλωρίου (Cl^-) στο διάλυμα φαίνεται να ευνοεί την αντίδραση ($X_{NO_3^-} = 93.4\%$). Η θετική επίδραση Cl^- στο βαθμό μετατροπής NO_3^- ($X_{NO_3^-}$, %) αποδίδεται στην τροποποίηση των όξινων κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη.
9. Επιπλέον, **για πρώτη φορά** μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση του οξυγόνου (2.1-6.3% κ.ο. O_2 ή 10-30% κ.ο. αέρα) στην καταλυτική συμπεριφορά ($X_{NO_3^-}$ και $S_{NH_4^+}$, %) του στερεού $Pd-Cu/TiO_2-Al_2O_3$ σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής. Συγκεκριμένα, με αύξηση της σύστασης της τροφοδοσίας μέχρι και 4.2% κ.ο. O_2 (20% κ.ο. αέρα), δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στο βαθμό μετατροπής των νιτρικών ιόντων ($X_{NO_3^-} > 80\%$), ενώ μια σχετικά μικρή μείωση της τάξης των 7 εκατοστιαίων μονάδων παρατηρήθηκε κατά την παρουσία 6.3% κ.ο. O_2 (30% κ.ο. αέρα) στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ , ($S_{NH_4^+}$, %) περνά από ένα ελάχιστο από 4.2 έως 6.3% κ.ο. O_2 ($S_{NH_4^+} = 8.7-7.3\%$). Σύμφωνα με τα συνολικά αποτελέσματα η χρησιμοποίηση 80% κ.ο. $H_2/4.2\%$ κ.ο. O_2 αποτελεί την ιδανικότερη επιλογή δεδομένου ότι, προκαλεί σημαντική μείωση της τάξης του 60% στην $S_{NH_4^+}$ (%) μετά από 2h συνεχούς αντίδρασης χωρίς καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της ενεργότητας του καταλύτη ($X_{NO_3^-} > 80\%$). Όπως αποδείχθηκε, τα μειωμένα επίπεδα των αμμωνιακών ιόντων που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $NO_3^-/H_2/O_2$, οφείλονται καθαρά στην παρουσία του οξυγόνου στην αντίδραση και όχι στη μείωση της μερικής πίεσης του H_2 . Τα αποτελέσματα των

καταλυτικών πειραμάτων επιβεβαιώνονται από αυτά των δυναμικών πειραμάτων (TPSR, DRIFTS, SSITKA). Τα αποτελέσματα της τεχνικής TPSR έδειξαν αυξημένη παρουσία πρόδρομων αμμωνιακών ειδών στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού ($C_{\text{NH}_3} = 19.2 \mu\text{mol/g}$) μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 , ενώ καμία αξιοσημείωτη παραγωγή αμμωνίας δεν παρατηρήθηκε μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ($C_{\text{NH}_3} = 0.7 \mu\text{mol/g}$). Τα τελευταία αποτελέσματα ενισχύονται από αυτά των δυναμικών πειραμάτων SSITKA-TPSR, σύμφωνα με τα οποία το ποσό του ενεργού ατομικού προσροφημένου αζώτου που ανάχθηκε σε N_2 μετά από αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ήταν αυξημένο κατά 35%. Επιπλέον, μελέτες *in situ* SSITKA-DRIFTS έχουν δείξει ότι η χημική δομή των ενεργών ενδιάμεσων ειδών αζώτου που απαντούν στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών σχετίζεται άμεσα με τη χημική σύσταση του αέριου ρεύματος της τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, ενεργά προσροφημένα είδη αζώτου βρέθηκαν να απαντούν στο Pd εμπλεκοντας άμεσα τη θέση αυτή στο μηχανισμό της αντίδρασης.

10. Για *πρώτη φορά* παρουσιάζονται πειραματικές μηχανιστικές αποδείξεις (SSITKA, DRIFTS, TPSR) σχετικά με την άμεση εμπλοκή του υποστρώματος και του οξυγόνου στο μηχανισμό αναγωγής NO_3^- με H_2 σε υδατικά μέσα:

- Ο μηχανισμός της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ προς τα τελικά προϊόντα (N_2 και NH_4^+) περνά από διάφορα ενεργά ενδιάμεσα είδη αζώτου, η φύση των οποίων εξαρτάται από το υπόστρωμα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) και τις συνθήκες αντίδρασης (H_2 ή H_2/O_2). Όπως βρέθηκε, τα προσροφημένα νιτρικά ιόντα στο Cu αποτελούν κοινά ενεργά είδη της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- , ανεξαρτήτως της φύσης του υποστρώματος και της σύστασης της αέριας τροφοδοσίας. Τα διδοντικά νιτρικά στο υπόστρωμα είναι ενεργά μόνο κατά την αντίδραση NO_3^-/H_2 , ενώ τα διδοντικά νιτρικά στο Pd μόνο κατά την παρουσία οξυγόνου στο αέριο μίγμα της αντίδρασης. Τα προσροφημένα είδη NOH σε όξινες θέσεις Lewis του διοξειδίου του τιτανίου απαντούν ως ενεργά μόνο στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃, ενώ το γραμμικό NO (linear NO) στο Pd μόνο στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα νιτρώζυλα (NO^+) στο υπόστρωμα εμφανίζονται ως ενεργά μόνο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ στο στερεό Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Ένα σημαντικό στοιχείο που προκύπτει είναι η παρουσία προσροφημένων NH_4^+ σε όξινες θέσεις Bronsted του διοξειδίου του τιτανίου σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 . Συνοψίζοντας, από όλα τα παραπάνω, μπορεί να συμπεράνει κανείς τα εξής: Πρώτο, η παρουσία ενεργών ειδών αζώτου στο υπόστρωμα, υποδηλώνει την ύπαρξη φαινομένων διάχυσης (spillover) υδρογόνου από το Pd σε παρακείμενες θέσεις του υποστρώματος (διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος), και δεύτερο η παρουσία O_2 στην αντίδραση φαίνεται να ευνοεί το

σχηματισμό ενεργών ειδών αζώτου στο Pd. Στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα η αναγωγή προσροφημένων ενεργών ειδών αζώτου στο υπόστρωμα οφείλεται στη διάχυση (spill-over) του διασπαστικά προσροφημένου ατομικού υδρογόνου από το Pd στο υπόστρωμα, ενώ η αναγωγή συγκεκριμένων ειδών αζώτου στο Pd φαίνεται να σχετίζεται με την μερική του οξείδωση (SSITKA-DRIFTS).

- Τα μειωμένα επίπεδα NH_3 , η μειωμένη θ_{H} , και το αυξημένο ποσοστό του ενεργού ατομικά προσροφημένου αζώτου που ανάγεται σε N_2 , υποδεικνύουν τη θετική επίδραση του TiO_2 και του O_2 στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N_2 (SSITKA-TPSR).

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για την επέκταση της εργασίας που εκπονήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. θα μπορούσαν να αναφερθούν τα εξής:

1. Περαιτέρω μελέτη για την κατανόηση του μηχανισμού μέσω του οποίου το οξυγόνο και το υδρογόνο της αέριας φάσης επιδρούν στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Προς αυτή την κατεύθυνση μπορούν να διεξαχθούν πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής (SSITKA-DRIFTS) με τη χρήση ισοτόπων $^{18}\text{O}_2$ και D_2 .
2. Διεξαγωγή ισοτοπικών πειραμάτων με χρήση ισοτόπου οξυγόνου ($^{18}\text{O}_2$) δυναμικών τεχνικών (transient techniques) και on-line φασματογράφου μάζας (SSITKA-MS) για λεπτομερή ποσοτικοποίηση των ενδιάμεσων ειδών αζώτου της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.
3. Χρήση μικροσκοπίας RAMAN ως συμπληρωματική τεχνική για τη *in-situ* μελέτη της αντίδρασης σε υδατικά μέσα.
4. Μελέτη διαφορετικών συνθηκών σύνθεσης και προκατεργασίας (pretreatment) προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή διασπορά των κρυσταλλιτών Pd, η οποία θα επιφέρει αυξημένη διάχυση H_2 από το Pd μέσω *spill-over* στο υπόστρωμα, το οποίο όπως αποδείχθηκε συμμετέχει ενεργά στην υπόψιν αντίδραση.
5. Διεξαγωγή καταλυτικών δοκιμών και χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (TEM, SEM) με στόχο την εύρεση του βαθμού επίδρασης διαφόρων παραμέτρων (π.χ., θερμοκρασία εμποτισμού) στην καταλυτική συμπεριφορά, και στην μορφολογία της επιφάνειας του καταλύτη, αντίστοιχα.
6. Μελέτη της συνεργείας που αναπτύσσεται μεταξύ Pd και οξειδικού φορέα TiO_2 και η οποία οδηγεί στην ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά που παρουσιάζει το στερεό 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 ως προς την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.
7. Μελέτη της επίδρασης διαφόρων ενισχυτών (dopands) (π.χ., Na, K, Mo) στην καταλυτική συμπεριφορά ($X_{\text{NO}_3^-}$ και N_2 , %) διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Επεξεργασία των φασμάτων FT-IR

Οι συνήθεις επεξεργασίες που γίνονται στα FT-IR φάσματα είναι η εξομάλυνση του σήματος, η διόρθωση της βασικής γραμμής και η αποσυνέλιξη. Οι επεξεργασίες αυτές αποσκοπούν στη βελτίωση της εικόνας του φάσματος και βοηθούν στους ποιοτικούς και ποσοτικούς προσδιορισμούς.

Αυτόματη εξομάλυνση. Με την εξομάλυνση δεν απομακρύνεται ο θόρυβος αλλά μειώνεται αισθητά χωρίς να παραποιείται η εικόνα του φάσματος, με βάση μία μαθηματική επεξεργασία με αποτέλεσμα να βελτιώνεται ο λόγος RSN. Για την βελτίωση του RSN χρησιμοποιείται η διαδικασία του RMS, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο των Savitsky-Golay. Ο αλγόριθμος αυτός χρησιμοποιεί ένα πολυωνυμικό μοντέλο, τις πληροφορίες για το RSN επιλεγμένων σημείων και με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων προσαρμόζει την καμπύλη του φάσματος. Η λειτουργία “αυτόματη εξομάλυνση” του λογισμικού FTIR Spectroscopy Software suite του φασματοφωτόμετρου της εταιρείας PerkinElmer, χρησιμοποιεί τον παραπάνω αλγόριθμο με πολυωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού και πέντε επιλεγμένα σημεία.

Διόρθωση βασικής γραμμής. Η βασική γραμμή των φασμάτων FT-IR συνήθως αποτελείται και από σημεία των οποίων η ένταση δεν είναι μηδέν, γι' αυτό συνήθως γίνεται διόρθωσή της. Η διόρθωση της βασικής γραμμής δεν γίνεται μόνον για λόγους εμφάνισης των φασμάτων, αλλά είναι αναγκαία όταν πρόκειται να συγκριθούν δύο φάσματα ή να χρησιμοποιηθούν για ποσοτική ανάλυση. Η διόρθωση της βασικής γραμμής γίνεται είτε με αυτόματη διαδικασία από το λογισμικό είτε με καθοδηγούμενη. Στη δεύτερη περίπτωση οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η γραμμική, της κυβικής σφήνας και η πολυωνυμική. Στην γραμμική τεχνική επιλέγονται τα σημεία τα οποία θεωρούνται ότι έχουν απορρόφηση μηδέν και όλο το φάσμα προσαρμόζεται κατάλληλα, ενώ στην τεχνική της κυβικής σφήνας, διαδοχικές ομάδες τεσσάρων σημείων υπόκεινται σε προσαρμογή τριτοβάθμιου πολυωνύμου. Τέλος, με την πολυωνυμική τεχνική, γίνεται προσαρμογή της γραμμής βάσης σε πολυώνυμο ο βαθμός του οποίου αυξάνει (με μέγιστο βαθμό 6) ανάλογα με τα σημεία που επιλέγονται. Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η γραμμική τεχνική.

Αποσυνέλιξη. Κατά την καταγραφή των φασμάτων υπάρχει αλληλοεπικάλυψη κορυφών με αποτέλεσμα να εμφανίζονται σαν μία κορυφή. Για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα αυτό οι κορυφές αποσυνελλίσσονται χρησιμοποιώντας μαθηματικές τεχνικές. Κατά γενική παραδοχή το σχήμα των κορυφών στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, όταν

αυτές εμφανίζονται σαν συνάρτηση απορρόφησης – κυματάρηθμοι, αποδίδεται καλύτερα από τη συνάρτηση Lorentzian, της οποίας ο τύπος είναι

$$A(\bar{\nu}) = A_{peak}^t \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2}$$

όπου A_{peak}^t η μέγιστη απορρόφηση που παρατηρείται στον κυματάρηθμο ν_0 και γ το μισό πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής.

Η συνάρτηση αυτή δίνει κορυφές στενές στο πάνω μέρος τους, ενώ κοντά στη βάση τους εκτείνονται έχοντας μεγάλο μήκος. Με βάση την παραδοχή αυτή η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών δεν οφείλεται μόνον στη διαχωριστική ικανότητα του φασματοφωτόμετρου αλλά στη συνάρτηση Lorentzian. Επομένως, μόνον με κάποια μαθηματική μέθοδο μπορούν οι αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές να αποκαλυφθούν. Ανεξάρτητα από την τεχνική που χρησιμοποιείται κάθε φορά υπάρχει ένα βασικό ερώτημα. Πόσες είναι οι αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές που βρίσκονται να είναι συνελιγμένες σε μία; Το ερώτημα δεν είναι εύκολο να απαντηθεί κάθε φορά. Μία καλή τεχνική είναι αυτή της δεύτερης παραγώγου.

Υπολογίζοντας τη δεύτερη παράγωγο της συνάρτησης της καμπύλης απορρόφησης, με τη βοήθεια λογισμικού, προκύπτει καμπύλη, τα ελάχιστα της οποίας είναι πιθανόν να αντιστοιχούν στα μέγιστα των αλληλοεπικαλυπτόμενων κορυφών. Τα ελάχιστα αυτά, με βάση τον κυματάρηθμο στον οποίο εμφανίζονται, γίνεται προσπάθεια να αποδοθούν σε κάποια δόνηση. Όσα ελάχιστα αποδίδονται είναι πιθανόν να οφείλονται σε διαφορετικές κορυφές.

Στη συνέχεια γίνεται αποσυνέλιξη της αρχικής κορυφής στις πιθανές κορυφές που την αποτελούν. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με δύο τρόπους. Ο ένας είναι αυτός της αποσυνέλιξης κατά Fourier και ο δεύτερος της εξομοίωσης της καμπύλης.

Αποσυνέλιξη κατά Fourier. Ο αριθμός και το σχήμα των αποσυνελιγμένων κορυφών καθορίζεται από τη συνάρτηση Lorentzian με τη χρήση δύο παραμέτρων. Το πλάτος στο μέσο ύψος κάθε κορυφής που θα προκύψει από την αποσυνέλιξη και το βαθμό αποσυνέλιξης ο οποίος επηρεάζει το RMS στο αποσυνελιγμένο φάσμα. Η τελευταία παράμετρος καθορίζει τον αριθμό των κορυφών που θα προκύψουν από την αποσυνέλιξη της αρχικής κορυφής. Το RMS με την αποσυνέλιξη χειροτερεύει δεν πρέπει όμως ο λόγος της τιμής του RMS μετά την αποσυνέλιξη προς την τιμή του πριν την αποσυνέλιξη να είναι μεγαλύτερος από 1000:1. Η αποδοχή ή μη της αποσυνέλιξης γίνεται με συνεκτίμηση αφ' ενός μεν από του πλήθους των κορυφών που θα προκύψουν από την αποσυνέλιξη, αν δηλαδή το πλήθος τους συμφωνεί με το πλήθος που έχει βρεθεί με τη μέθοδο της δευτέρας παραγώγου, και αφ' ετέρου από τον RMS που θα προκύψει μετά την αποσυνέλιξη. Η

διαδικασία της αποσυνέλιξης κατά Fourier επιτυγχάνεται από το λογισμικό που συνοδεύει τα περισσότερα φασματομέτρα FT- IR.

Μέθοδος της εξομοίωσης καμπύλης. Η επεξεργασία αυτή είναι ιδιαίτερα σύνθετη και για να γίνει απαιτείται η χρήση αλγορίθμων αναπαραγωγής μοντέλων προσαρμογής ιδεατών κορυφών σε πολύπλοκα συστήματα αλληλοεπικαλυπτόμενων κορυφών, όπως στα φάσματα. Η αλματώδης πρόοδος της επιστήμης των ηλεκτρονικών υπολογιστών έδωσε τη δυνατότητα ανάπτυξης ειδικών λογισμικών που την αποσυνέλιξη η οποία επιτυγχάνεται με τις εξής διαδικασίες:

1. Προσαρμογή καμπυλών όχι μόνον σύμφωνα με τη συνάρτηση Lorentzian, αλλά χρησιμοποιώντας και άλλες συναρτήσεις (π.χ. **Gaussian**, mixed Gaussian- Lorentzian, Log-Normal, Pearson VII, Voigt και εκθετικά τροποποιημένες καμπύλες Gauss).
2. Αυτόματο σύστημα εντοπισμού επιλογής και εκτίμησης της θέσης και του μεγέθους των κορυφών.
3. Δυνατότητα εκτίμησης των αρχικών παραμέτρων των κορυφών από έναν ταχύτατο ευέλικτο και διαδραστικό επιλογέα κορυφών.
4. Υψηλή ποιότητα και απόδοση της τελικής παρουσίας.
5. Δυνατότητα επισκόπησης των στατιστικών αποτελεσμάτων και γραφικών αναπαραστάσεων.

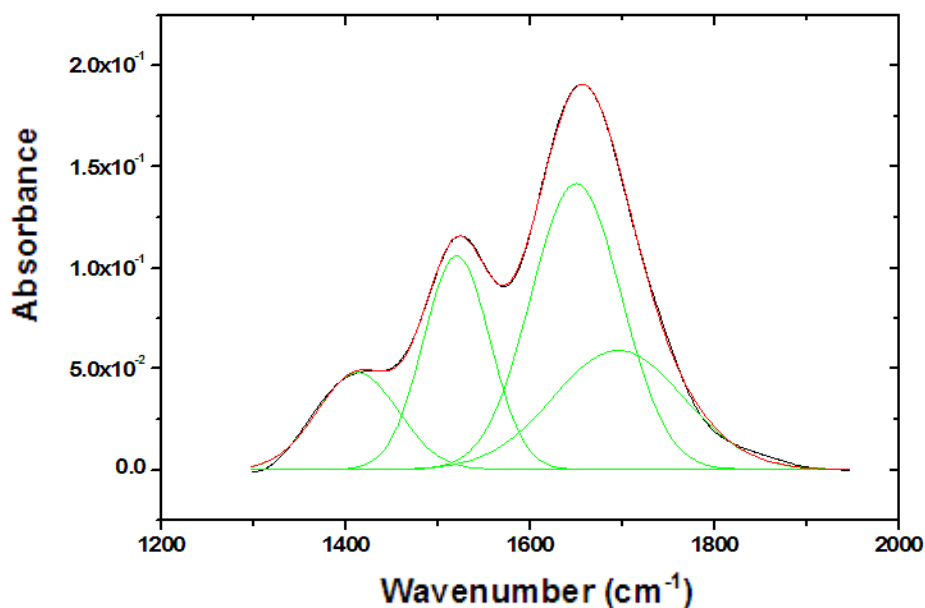
Η εύρεση των διαφόρων συναρτήσεων ενός συστήματος πολλαπλών κορυφών πραγματοποιείται με βάση τον υπολογισμό των παραμέτρων αυτών των συναρτήσεων αλλά και τον καλύτερο συνδυασμό αυτών που αποδίδουν ορθότερα και με υψηλή πιστότητα και ακρίβεια το υπό ανάλυση φάσμα. Οι τιμές των παραμέτρων των συναρτήσεων αυτών έχουν ιδιαίτερη σημασία στον καθορισμό της φυσικής σημασίας των κορυφών του φάσματος. Η αδυναμία, λόγω έλλειψης μιας μεθόδου που θα μας παρείχε τη δυνατότητα υπολογισμού και εύρεσης μιας εξίσωσης που να αποδίδει πιστά την κάθε κορυφή ενός φάσματος, μας αναγκάζει να καταφεύγουμε στη χρήση μη γραμμικών μεθόδων προσαρμογής καμπυλών. Η προσέγγιση της τελικής τιμής γίνεται με βάση τη δοκιμή και απόρριψη διαφόρων συνδυασμών τιμών μέχρις ότου επιλεγεί η καλύτερη δυνατή λύση.

Η αποδοχή της αποσυνέλιξης γίνεται αυτόματα από το λογισμικό πρόγραμμα εφόσον η τιμή του είναι μικρότερη από τη μέγιστη δυνατή που δίνεται από τους στατιστικούς πίνακες με στάθμη εμπιστοσύνης 95 %.

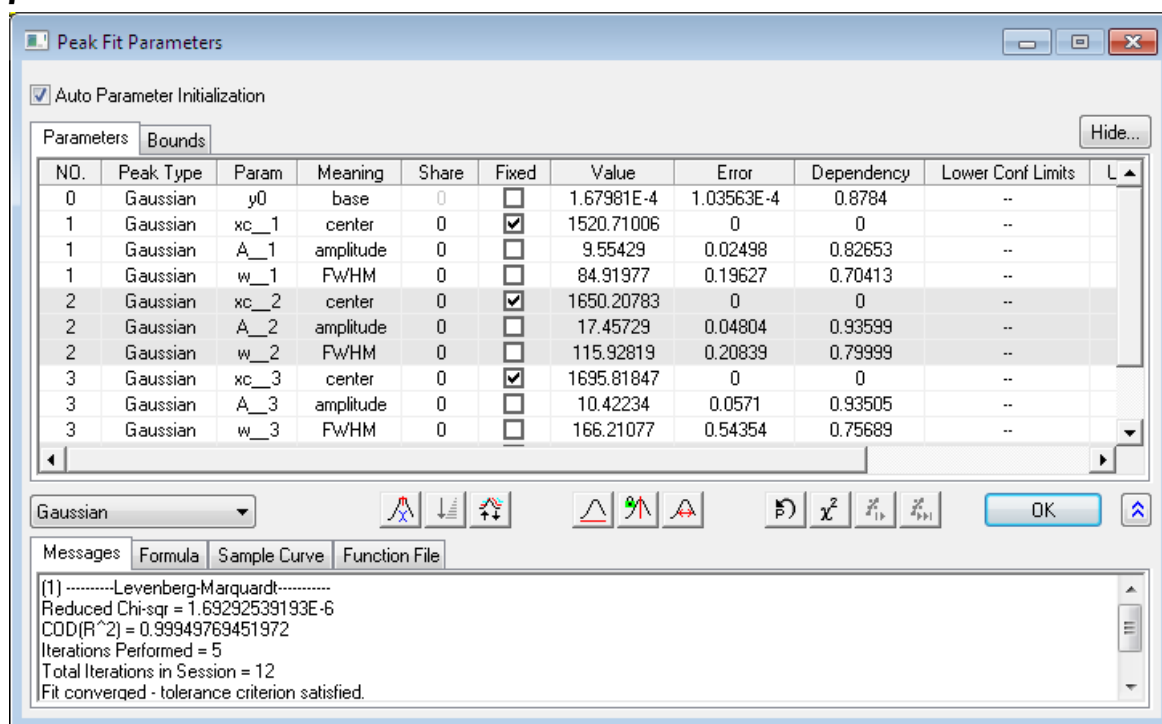
Σκόπιμο είναι η αποσυνέλιξη και η προσαρμογή της καμπύλης να γίνεται με χρήση διαφόρων συναρτήσεων (Lorentzian, **Gaussian** κ.λ.π) και σαν αποδεκτή λύση να λαμβάνεται αυτή που δίνει το μικρότερο και τον υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης (R^2).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα πιο πάνω αφορούν μόνο την μαθηματική προσέγγιση της διαδικασίας της αποσυνέλιξης (deconvolution), και ως εκ τούτου θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη τα διάφορα χημικά είδη (με βάση τη βιβλιογραφία) που αναμένεται να εμφανιστούν υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, καθώς η μορφή και η φυσική σημασία των κορυφών που λαμβάνονται (πλάτος, ύψος κ.ο.κ.) (Σχήμα Π1).

α



β



Σχήμα Π1: Αποσυνέλιξη (Deconvolution,) της κορυφής στην ευρεία περιοχή $1300-1900\text{ cm}^{-1}$ στις πιθανές κορυφές που την αποτελούν μέσω του προγράμματος OriginPro 8.5 (α). Στην προκειμένη περίπτωση ο συντελεστής προσδιορισμού, R^2 ισούται με 0.9995 (β).