

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Μεταπτυχιακή Διατριβή

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ
ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ
(NO_x) ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ (H₂) ΠΑΡΟΥΣΙΑ
ΟΞΥΓΟΝΟΥ (O₂)

Αχιλλέως Ανδρούλα

Λεμεσός 2014

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ
ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ
(NO_x) ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ (H₂) ΠΑΡΟΥΣΙΑ
ΟΞΥΓΟΝΟΥ(O₂)

της
Αχιλλέως Ανδρούλας

ΕΝΤΥΠΟ ΕΓΚΡΙΣΗΣ

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**Μελέτη της Επίδρασης της Μεθόδου Σύνθεσης
Στηριζόμενων Καταλυτών Pt για την Αντίδραση
Καταλυτικής Αναγωγής των Οξειδίων του Αζώτου
(NO_x) με Υδρογόνο (H₂) Παρουσία Οξυγόνου (O₂)**

Παρουσιάστηκε από

Αχιλλέως Ανδρούλα

Επιβλέπων καθηγητής: Αναπληρωτής Καθηγητής: Δρ. Κώστας Κώστα

Μέλος επιτροπής: Επίκουρος Καθηγητής: Δρ. Αλέξανδρος Χαραλαμπίδης

Μέλος επιτροπής: Ειδικό Εκπαιδευτικό Προσωπικό: Δρ. Πέτρος Σάββα

Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου

Δεκέμβριος 2014

ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΑ ΔΙΚΑΙΩΜΑΤΑ

Copyright © Αχιλλέως Ανδρούλα, 2014

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της μεταπτυχιακής διατριβής από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας τη Μεταπτυχιακή Διατριβή μου, τα πειράματα της οποίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άτομα που συνέβαλαν στη διεκπεραίωση της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Κώστα Ν. Κώστα, ο οποίος έθεσε προς μελέτη το ενδιαφέρον θέμα με το οποίο ασχολήθηκα. Ήταν σημαντικό για μένα να συνεργαστώ για δεύτερη φορά με το συγκεκριμένο καθηγητή. Η εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπο μου, πιστεύοντας ότι θα καταφέρω να ολοκληρώσω με επιτυχία τη διατριβή μου με βοήθησαν να προσπαθήσω περισσότερο. Τέλος, τον ευχαριστώ για τις πολύτιμες γνώσεις που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια υλοποίησης της εργασίας, καθώς και για την υποστήριξη και καθοδήγηση που μου παρείχε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τις διδακτορικές φοιτήτριες Βασιλική Χατζηγιωνά και Μπάμπαρα Κωνσταντίνου για την απλόχερη βοήθειά τους, αφού χωρίς αυτή θα ήταν αμφίβολο αν θα ολοκληρωνόταν η μεταπτυχιακή διατριβή μου. Καθοριστικά για την επιτυχή εκτέλεση του πειραματικού μέρους ήταν το ενδιαφέρον, οι υποδείξεις και η καθοδήγηση τους. Οι ατελείωτες ώρες στα εργαστήρια και η υπομονή τους, οδήγησαν στην ομαλή διεκπεραίωση της εργασίας. Η συνεργασία μαζί τους υπήρξε μοναδική διδακτική εμπειρία σε ένα φιλικό κλίμα, γεμάτο θετική ενέργεια.

Ένα ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω και στο Μεταδιδακτορικό Συνεργάτη Δρ. Χριστόδουλο Θεολογίδη για τις συμβουλές του, οι οποίες ήταν ιδιαίτερα χρήσιμες για την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής. Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω τη Χαρούλα Πισκοπιανού και τη Νάντια Παντελίδου ως μέλη της Ερευνητικής Ομάδας του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε καθώς και για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε στο εργαστήριο.

Δε θα μπορούσα να μην πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου και ιδιαίτερα στην καρδιακή μου φίλη Ροδοθέα Δημητρίου, αλλά και την Αλέξια Μιχαήλ για τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την κατανόησή τους. Με αυτούς δίπλα μου, όσες δυσκολίες και να συνάντησα, φάνηκαν να μπορούν να αντιμετωπιστούν πιο εύκολα. Τέλος, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου για την αγάπη, τη

συμπαράσταση, την ενθάρρυνση και τις συμβουλές τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου αλλά και για όλα όσα έχουν κάνει για μένα όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της καταλυτικής αναγωγής (ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N_2O και NH_3) του NO με υδρογόνο, παρουσία οξυγόνου ($NO/H_2/O_2$) σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες (0.1% κ.β. Pt/Al_2O_3 και 0.1% κ.β. $Pt/MgO-CeO_2$), χρησιμοποιώντας τη σύνθεση του υγρού εμποτισμού με τρεις διαφορετικούς διαλύτες (i) νερό, (ii) ισοπροπανόλη και (iii) διάλυμα “ink”.

Απώτερος σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η εύρεση του καταλληλότερου καταλύτη για την υπόψη αντίδραση, δηλαδή αυτού που παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα ως προς το ανεπιθύμητο τοξικό αέριο NO και υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το αβλαβές αέριο άζωτο (N_2). Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι, η αντίδραση $NO/H_2/O_2$ μελετήθηκε υπό συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης O_2 (20% O_2/He vol%, lean De- NO_x), προσομοιώνοντας έτσι τις οξειδωτικές συνθήκες που απαντούν στην πραγματικότητα στα καυσαέρια ενός ρυπαντή (π.χ., ηλεκτροπαραγωγικός σταθμός, πλοίο).

Κρίθηκε απαραίτητος ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός (μορφολογία επιφάνειας) των υπό μελέτη καταλυτών με τη χρήση διαφόρων τεχνικών – μεθόδων όπως B.E.T. (μέτρηση ειδικής επιφάνειας και κατανομής μεγέθους πόρων) και TPD- H_2 (θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υδρογόνου - H) για τη μελέτη της ετερογένειας της επιφάνειας (αριθμός και είδος επιφανειακών μεταλλικών κέντρων), καθώς και για την εύρεση της φαινόμενης διασποράς των μετάλλων.

Ο καταλύτης 0.1% κ.β. $Pt/MgO-CeO_2$ (wet impregnation – “ink method”) παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα (X_{NO} , %) και τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα ως προς N_2O (S_{N_2O} , %) σε χαμηλή θερμοκρασία, καθώς και το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$. Ακολουθεί ο καταλύτης 0.1% κ.β. Pt/Al_2O_3 , ο οποίος παρασκευάστηκε με την ίδια μέθοδο.

Συμπεραίνοντας, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη σύνθεση του καταλύτη 0.1% κ.β. $Pt/MgO-CeO_2$ μέσω του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας ως διαλύτη “ink” (wet impregnation – “ink method”), όσο αφορά την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ κρίνονται ως ιδιαίτερα σημαντικά για μελλοντική έρευνα στον τομέα της εκτύπωσης (printing) καταλυτών. Η εκτύπωση καταλυτών αποτελεί μια αρκετά υποσχόμενη διεργασία, η οποία μπορεί να επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων.

ABSTRACT

The objective of this postgraduate thesis is to study the catalytic reduction (activity and selectivity to N_2O and NH_3) of NO with hydrogen, in the presence of oxygen ($NO/H_2/O_2$) on monometallic supported catalysts (0.1%w/w Pt/Al_2O_3 and 0.1%w/w $Pt/MgO-CeO_2$), using a synthesis based on the wet impregnation method with three different solvents (i) water, (ii) isopropanol, and (iii) a solution of “ink”.

The ultimate goal of this research is to find the most suitable catalyst for the aforementioned reaction, that is the catalyst which shows the highest activity to the unwanted toxic gas of NO and the highest selectivity to the harmless nitrogen gas (N_2). It is also noteworthy that the reaction of $NO/H_2/O_2$ was studied under conditions of high concentration of O_2 (20% O_2/He vol%, leanDe- NO_x). In that way, the oxidising conditions that are commonly found in the exhaust gases of a pollutant (p. x., power station, ship), were simulated.

It was considered necessary to proceed in a physicochemical characterization (surface morphology) of the catalysts under study, using various techniques. More specifically, the methods that were used include B.E.T. (measurement of specific surface area and pore size distribution) and TPD- H_2 (Temperature Programmed Hydrogen Desorption) in order to study the heterogeneity of the surface (surface number and kind of metal centers) and to find the apparent dispersion of the metals.

The 0.1%w/w $Pt/MgO-CeO_2$ catalyst (wet impregnation - “ink method”) appears to have the highest activity ($X_{NO},\%$) and the lowest selectivity to N_2O ($S_{N_2O},\%$) at low temperature, as well as the largest operating temperature window for the reaction $NO/H_2/O_2$. The second best catalyst was the 0.1%w/w Pt/Al_2O_3 , which was also prepared using the same method.

In conclusion, the results obtained from the synthesis of the 0.1% w/w $Pt/MgO-CeO_2$ catalyst based on the wet impregnation method through the use of “ink” solvent (wet impregnation - “ink method”), regarding the reaction of $NO/H_2/O_2$, are considered important for future research in the domain of printing catalysis. Printing catalysis is considered as a quite promising process, which can bring considerable advantages over conventional methods.