

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

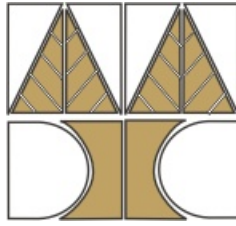
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΣΤΙΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ DE-NO_x ΜΕ ΧΡΗΣΗ H₂
(H₂-SCR) ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΘΑΡΟΥ H₂**

ΠΕΤΡΟΣ Γ. ΣΑΒΒΑ

Λευκωσία

Μάιος 2008



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΕΤΡΟΣ Γ. ΣΑΒΒΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Επίκουρος Καθηγητής (Πρόεδρος)
- 2) Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής (Εσωτερικό Μέλος)
- 3) Δρ. Άγγελος Μ. Ευσταθίου, Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
- 4) Δρ. Χρίστος Κορδούλης, Καθηγητής (Εξωτερικό Μέλος)
- 5) Δρ. Πέτρος Κουτσούκος, Καθηγητής (Εξωτερικό Μέλος)

Στην Οικογένεια μου

ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από τον υποφαινόμενο στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Αγγελου Μ. Ευσταθίου (Νοέμβριος 2003- Μάιος 2008).

Οι νανοσωληνίσκοι άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών συντέθηκαν από τον Δρ. Vladislav A. Ryzhkon και παραχωρήθηκαν από την εταιρία Rosseter Holdings Ltd με έδρα την Λεμεσό (Κύπρος).

Η εναπόθεση του καταλυτικού επιστρώματος (Pt/MgO-CeO₂) σε κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη έγινε από την εταιρία Ε.Κ.Ε.Π.Υ. με έδρα την Χαλκίδα (Ελλάδα), υπό την επίβλεψη του Δρ. Βασίλη Σταθόπουλου.

Οι μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης-Μικροανάλυσης Ακτίνων-Χ (SEM/EDX) έγιναν στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Πέτρου Κουτσούκου.

Μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης Υψηλής Απόδοσης (HRTEM) έγιναν στο Ινστιτούτο ICP-CSIC στη Μαδρίτη υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. José Louis Garcia Fierro, και στο Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας Κύπρου από τον Δρ. Κ. Κυριάκου.

Ημερομηνία: 21/5/2008

Υπογραφή

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Τελειώνοντας αυτό το σημαντικό κομμάτι της ζωής μου νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους ήταν κοντά μου και με βοήθησαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στην ολοκλήρωση της ερευνητικής αυτής εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου τους πιο κάτω ανθρώπους.

Τον Καθηγητή Δρ. Άγγελο Μ. Ευσταθίου για την καθόλα άριστη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και την ευκαιρία που μου έδωσε να εντρυφήσω στο πεδίο της Ετερογενούς Κατάλυσης. Ήταν πάντοτε αγόγγυστα κοντά μου και με τις πολύτιμες συμβουλές του με καθοδηγούσε προς το σωστό δρόμο, όχι μόνο στον ερευνητικό τομέα αλλά και στην προσωπική μου ζωή. Τον ευχαριστώ βαθύτατα γιατί ως άνθρωπος και ως επιστήμονας με βοήθησε να βελτιώσω τον εαυτό μου.

Τον Καθηγητή Δρ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη για την τιμή που μου έκανε να είναι μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής. Οφείλω να σταθώ στις εύστοχες υποδείξεις και παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη για την αμέριστη συμπαράσταση, τις συμβουλές, και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια.

Τον Καθηγητή Δρ. Χρήστο Κορδούλη για την άριστη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, και η οποία συνεχίστηκε κατά τη διάρκεια της Διδακτορικής μου Διατριβής. Νιώθω ειλικρινά τυχερός που είχα την τιμή να συνεργαστώ μαζί του.

Τον Καθηγητή Δρ. Πέτρο Κουτσούκο για τη βοήθεια και τις παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στην Πάτρα, καθώς και για τις μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης-Μικροανάλυσης Ακτίνων-X (SEM/EDX).

Θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στους Δρ. Vladislav A. Ryzhkov και στην εταιρία Rosseter Holdings Ltd για τους νανοσωλήνες άνθρακα τους οποίους μας παραχώρησε, καθώς και για την άπογη συνεργασία τους. Επίσης, τους Δρ. Βασίλη Σταθόπουλο και Δρ. Κωνσταντίνο Στουρνάρα (ΕΚΕΠΥ Α.Ε.) για τη συνεργασία τους, τον Καθηγητή Δρ. José Louis Garcia Fierro για την επίβλεψη των πειραμάτων XPS και HRTEM, όπως και τον Δρ. Κ. Κυριάκου για τη βοήθειά του στη λήψη ηλεκτρονικών φωτογραφιών TEM. Επιπλέον, τους Δρ. Γιάννη Φεσσά,

Γιώργο Καλοχωρίτη και Μάριο Μωϋσή για την άριστη συνεργασία τους στον σχεδιασμό και εγκατάσταση της πιλοτικής μονάδας H₂-SCR στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στους κ. Γιώργο Ολυμπίου και κ. Φωτεινή Χριστοφή για την άψογη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης των Διπλωματικών τους Εργασιών.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του Εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης: Δρ. Σταυρούλα Χρίστου, Δρ. Κωνσταντίνο Ζεϊναλιπούρ, Κωνσταντίνο Κωνσταντίνου, Χρίστο Καλαμαρά και Δόμνα Κωνσταντίνου για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε και τη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να εκφράσω στον Δρ. Κώστα Ν. Κώστα για τις πολύτιμες του συμβουλές, τη συμπαράστασή του και πάνω από όλα τη φιλία του. Ευχαριστώ θερμά τους φίλους μου Στέλιο, Μιχάλη, Αντώνη, Κυριάκο και Ιάκωβο, οι οποίοι πάντα ήταν κοντά μου και με στήριζαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια. Ήταν πάντοτε δίπλα μου σε ό,τι κι αν χρειαζόμουν. Μου είναι δύσκολο να περιγράψω με λόγια αυτά που θέλω να τους πω. Θέλω να ξέρετε ότι οι συμβουλές σας σαν φάρος θα με καθοδηγούν σε όλη μου τη ζωή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδρογόνο αναμένεται να αποτελέσει το σημαντικότερο φορέα ενέργειας με σημαντικά μειωμένες επιπτώσεις στο περιβάλλον (π.χ., κελιά καυσίμου υδρογόνου) σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου, όπως η αναμόρφωση και η μερική οξειδωση του φυσικού αερίου με ατμό με ταυτόχρονη παραγωγή CO₂ απαιτούν όπως οι εκπομπές CO₂ μειωθούν σε μεγάλο βαθμό (πρόσφατη συμφωνία του Κιότο). Η παραγωγή *καθαρού υδρογόνου* θα μπορούσε να είναι οικονομικά εφικτή μέσω της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (π.χ., ηλιακή ενέργεια). Εντούτοις, η διαδικασία αυτή δεν είναι ακόμη ανταγωνιστική λαμβάνοντας υπόψη το κόστος μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική για τις τεράστιες ανάγκες της παγκόσμιας οικονομίας για παραγωγή H₂. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητο να βρεθούν άμεσα εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής καθαρού H₂ για ενεργειακές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η καταλυτική διάσπαση του CH₄ σε «άνθρακα» και H₂ έχει προσελκύσει αρκετά το επιστημονικό ενδιαφέρον μέχρι σήμερα.

Στην παρούσα Δ.Δ. μελετήθηκε η αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου σε στηριζόμενους καταλύτες Ni με φορείς καινοτόμους νανοσωλήνες άνθρακα. Η αντίδραση αυτή έχει μελετηθεί κάτω από διαδοχικούς κύκλους αντίδρασης/αναγέννησης για την συνεχή παραγωγή καθαρού H₂ και άνθρακα χωρίς την ταυτόχρονη δημιουργία CO ή CO₂. Μελετήθηκε η επίδραση στην δραστηριότητα και σταθερότητα των καταλυτών της χημικής σύστασης του υποστρώματος, παραμέτρων που επηρεάζουν τη μέθοδο σύνθεσης των υπόψη στηριζόμενων καταλυτών, η φόρτιση του Ni καθώς και το είδος της δραστικής φάσης που χρησιμοποιείται (Ni, Co, Cu, Fe). Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν έχει βρεθεί ότι το στερεό 0.5%κ.β. Ni/CNTs παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή συνεχούς παραγωγής υδρογόνου (296 molH₂/g_{Ni}) μέχρι τελικής απενεργοποίησης του που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Μετά από δέκα συνεχούς κύκλους αντίδρασης (μέχρι πλήρους απενεργοποίησης)/αναγέννησης (20%O₂/He) στους 400°C, ο καταλύτης παρουσιάζει ακόμη σταθερά σημαντική δραστηριότητα (55 molH₂/g_{Ni}). Μετά από χαρακτηρισμό του στερεού με τη βοήθεια των τεχνικών HRTEM και XRD παρατηρήθηκε ότι μέρος του άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη βρίσκεται υπό τη μορφή *νέων νανοσωλήνες άνθρακα*.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τρέχουσα βιομηχανική τεχνολογία για την καταλυτική αναγωγή των NO_x που υπάρχουν στο καυσαέριο σταθερών πηγών ρύπανσης γίνεται με τη βοήθεια NH_3 ως αναγωγικού ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) και με τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες ($180\text{-}250^\circ\text{C}$) και $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ στην περιοχή $350\text{-}450^\circ\text{C}$. Παρόλα αυτά η τεχνολογία $\text{NH}_3\text{-SCR}$ παρουσιάζει αρκετά λειτουργικά και περιβαλλοντικά μειονεκτήματα, όπως και υψηλό κόστος λειτουργίας με αποτέλεσμα να είναι έκδηλη η ανάγκη αντικατάστασής της. Το H_2 παρουσιάζεται ως το πλέον περιβαλλοντικά φιλικό αναγωγικό που θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε μια νέα de- NO_x τεχνολογία ($\text{H}_2\text{-SCR}$), ιδιαίτερα εάν αναπτυχθούν καταλυτικά συστήματα με σημαντική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα (X_{NO} , $S_{\text{N}_2} > 90\%$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $120\text{-}160^\circ\text{C}$.

Το εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου έχει αναπτύξει τα τελευταία χρόνια ένα καινοτόμο στηριζόμενο καταλύτη Pt ($d < 2.0$ nm) σε μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO_2 με εφαρμογή στην αέρια de- NO_x αντιρρυπαντική τεχνολογία με χρήση H_2 ως αναγωγικού ($\text{H}_2\text{-SCR}$). Ο καταλύτης 0.1% κ.β. Pt/ MgO-CeO_2 βρέθηκε να παρουσιάζει εκλεκτικότητα ως προς N_2 με τιμή 82% και δραστηριότητα $X_{\text{NO}} = 70\text{-}95\%$ στην περιοχή $120\text{-}160^\circ\text{C}$ παρουσία H_2O , CO_2 , SO_2 και CO στην αέρια τροφοδοσία ($\text{NO} = 100\text{-}2.500$ ppm, $\text{O}_2 = 5\text{-}8$ vol%, $\text{H}_2 = 0.7\text{-}1$ vol%, $\text{H}_2\text{O} = 5$ vol%, $\text{CO}_2 = 10$ vol%, $\text{CO} = 0.3$ vol%, $\text{SO}_2 = 25\text{-}50$ ppm). Ο καταλύτης αυτός εναποτέθηκε με επιτυχία σε κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη (washcoated catalyst) και εφαρμόστηκε με επιτυχία στο καυσαέριο μονάδας παραγωγής ατμού (0.5 MWe) στις εγκαταστάσεις σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Κύπρο.

Για την περαιτέρω βελτίωση της συμπεριφοράς (X_{NO} , S_{N_2}) του καταλυτικού συστήματος Pt/ MgO-CeO_2 ως προς τη διεργασία $\text{H}_2\text{-SCR}$ σε $T < 160^\circ\text{C}$, μελετήθηκε η σύνθεση του μικτού οξειδικού υποστρώματος MgO-CeO_2 μέσω μιας σχετικά καινούριας μεθόδου σύνθεσης, αυτής της ανάμιξης πρόδρομων αλάτων Mg και Ce παρουσία ουρίας (urea combustion method). Ο στηριζόμενος καταλύτης που προέκυψε παρουσιάζει εκπληκτική καταλυτική απόδοση ($X_{\text{NO}} > 95\%$, $S_{\text{N}_2} > 85\%$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}160^\circ\text{C}$. Αποδείχθηκε ότι η εκπληκτική αυτή καταλυτική συμπεριφορά οφείλεται κατά κύριο λόγο στο μικροκρυσταλλικό μέγεθος του οξειδικού φορέα που παρασκευάστηκε. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της προσθήκης Pd ($0.01\text{-}0.1\%$ κ.β.)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

στον στερεό καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ όπου βρέθηκε η αύξηση στην S_{N2} της αντίδρασης H₂-SCR. Βρέθηκε ότι η χρήση μικροκρυσταλλικού οξειδικού υποστρώματος (MgO και CeO₂) επιδρά θετικά στην καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Pt και Pd που προκύπτουν για την αντίδραση H₂-SCR.

Μηχανιστικές μελέτες της αντίδρασης H₂-SCR στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με απλή μηχανική ανάμιξη εμπορικών οξειδίων MgO (d_{XRD}=44 nm) και CeO₂ (d_{XRD}=41 nm), με τη βοήθεια των τεχνικών SSITKA-DRIFTS και SSITKA-MS έδειξαν ότι:

- (α) Στο μηχανιστικό δρόμο για παραγωγή N₂ βρίσκονται δύο ενεργά προσροφημένα είδη NO_x στο υπόστρωμα, σε μικρή ακτίνα (4-5 Å) από την διεπιφάνεια Pt-MgO και Pt-CeO₂.
- (β) Η χημική δομή του ενός προσροφημένου ενεργού NO_x βρέθηκε να εξαρτάται από την θερμοκρασία αντίδρασης στην περιοχή 100-300°C.
- (γ) Η συγκέντρωση των ενεργών ειδών NO_x βρέθηκε να είναι πρακτικά ανεξάρτητη (θ_{NO_x}=2.4-2.6, με βάση την επιφάνεια Pt) από τη θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR (120-300°C), αποτέλεσμα που ενισχύει σημαντικά τη θέση σχηματισμού τους στο υπόστρωμα.
- (δ) Ο κινητικός ρυθμός της αντίδρασης H₂-SCR ως προς την θερμοκρασία παρουσιάζει μορφή ηφαιστείου (volcano-type) με μέγιστο στους 150°C. Το αποτέλεσμα αυτό και σε σχέση με το (γ) δεν μπορεί να οφείλεται στη μείωση του θ_{NO_x} με τη θερμοκρασία. Η οξείδωση του Pt προς ανενεργό επιφανειακό PtO_x φαίνεται να είναι μια σημαντική παράμετρος της συμπεριφοράς αυτής σύμφωνα και με μελέτες XPS.

ABSTRACT

ABSTRACT

Hydrogen is expected to become an important energy carrier for sustainable energy consumption with a significantly reduced impact on the environment (e.g., hydrogen fuel-cells). However, conventional processes of hydrogen production, such as steam reforming and partial oxidation of natural gas result in the simultaneous large production of CO₂, where the emissions of the latter have to be significantly reduced (recent Kyoto agreement). *Clean hydrogen* production could be economically feasible by water electrolysis using renewable energy sources (e.g., solar energy). However, this process is not yet mature and competitive considering the current costs for the conversion of solar to electrical energy for the enormous needs of world economy for H₂ production. Thus, alternative routes for the production of CO_x-free hydrogen become necessary for fuel-cell applications. Catalytic methane decomposition into hydrogen and «carbon» has taken most of the attention so far, and several attempts have been reported.

The present work concerns fundamental studies on the direct decomposition of ethylene over Ni supported on novel carbon nanotubes (CNTs). This process has been investigated under consecutive reaction/regeneration cycles for a continuous production of CO-free hydrogen and «carbon» deposits. The present work highlights the effects of support chemical composition, catalyst synthesis method, and Ni metal loading on the catalytic activity and stability of supported-nickel. A novel 0.5wt% Ni/CNT catalyst which presents the highest value of a constant hydrogen product yield (55 molH₂/g_{Ni}), following consecutive reaction at 400°C (complete deactivation) → regeneration (20%O₂/He, 400°C) cycles, ever reported in the open literature has been developed. HRTEM and XRD studies revealed that the 0.5wt% Ni/CNT catalyst promotes the formation of *novel carbon nanotubes* during ethylene decomposition at 400°C, result that reduces significantly the rate of Ni encapsulation during reaction.

The current industrial practice for the catalytic removal of NO_x from the flue gas of stationary polluting sources uses NH₃ or urea as reducing agents (NH₃-SCR) over noble metal supported catalysts operated in the 180-250°C low-temperature range and V₂O₅-WO₃/TiO₂ at higher temperatures (350-450°C). However, this technology is under re-examination due to various technical, operational and environmental problems (NH₃ slip, corrosion of equipment, deposition of sulphate salts on heat exchangers, catalyst

ABSTRACT

deterioration) and to also a high running cost. Thus, it is crucial to develop a new industrial NO_x control technology based on other than NH₃ reducing agents with a lower temperature window of operation (e.g., 120-160°C).

Hydrogen (H₂) appears to be a benign green reducing agent for a potential H₂-SCR of NO_x catalytic technology. Therefore, if a catalyst with excellent activity and selectivity towards N₂ (X_{NO} and S_{N₂}>90%) in the 120-160°C range could be developed, then H₂-SCR can pose as a strong candidate for replacing the NH₃-SCR technology for many industrial applications.

The Heterogeneous Catalysis Laboratory of the University of Cyprus has developed during the past few years a novel catalytic system that consists of nano-particles of Pt (d<2.0 nm) deposited on a presulfated mixed metal oxide of MgO-CeO₂ that enables the use of hydrogen in the 120-160°C range to selectively reduce NO to N₂ gas under strongly oxidizing conditions (H₂-SCR). This novel catalytic system is now protected by several patents and it presents N₂ selectivities up to 82% and NO conversion between 70 and 95% in the 120-160°C range and in the presence of H₂O, CO₂, SO₂ and CO in the feed stream (NO=100-2.500 ppm, O₂=5-8 vol%, H₂=0.7-1 vol%, H₂O=5 vol%, CO₂=10 vol%, CO=0.3 vol%, SO₂=25-50 ppm). This catalytic system was successfully deposited as a thin film (washcoated catalyst) on a ceramic monolith (cordierite) and the thus formed monolithic reactor was tested successfully under industrial flue gas conditions in a power plant installation in Cyprus (Electricity Authority of Cyprus).

In order to improve the catalytic behaviour of the catalyst mentioned above for the H₂-SCR technology, the urea combustion method (organometallic precursors of Mg and Ce mixed with urea), has been applied successfully to form efficient micro-crystalline MgO and CeO₂ support phases of the 0.1wt% Pt/MgO-CeO₂ catalyst. The latter catalyst resulted in a higher NO conversion (>95%) and selectivity values towards N₂ (>85%) than the catalyst mentioned above in the 100-200°C range. It has been proved that this remarkable behaviour was due to the small primary crystal size (d_{XRD}<10 nm) of the oxidic support (MgO and CeO₂) which was accomplished with the use of urea combustion synthesis method. The effect of the addition of small amounts of Pd (up to 0.1wt%) has been studied thoroughly and it was found to further increase the S_{N₂} of the catalyst.

ABSTRACT

Detailed mechanistic studies (SSITKA-DRIFTS and SSITKA-MS) have been performed on the 0.1wt% Pt/MgO-CeO₂ catalyst concerning the H₂-SCR reaction system. The catalyst support was prepared by mechanical mixing of commercial MgO ($d_{\text{XRD}}=44$ nm) and CeO₂ ($d_{\text{XRD}}=41$ nm) oxides. The following have been revealed:

- (a) Two active NO_x intermediate species were identified to be present in the nitrogen-reaction path towards N₂ formation, in the vicinity of Pt-CeO₂ and Pt-MgO support interface in a 4-5 Å distance from the Pt nanoparticles.
- (b) The chemical structure of one of the two active NO_x intermediate species was found to depend on reaction temperature (100-300°C).
- (c) The concentration (μmol/g) of active NO_x reaction intermediates that lead to N₂ formation was found to be practically independent of reaction temperature (120-300°C), and significantly larger than one equivalent monolayer of surface Pt ($\theta_{\text{NO}_x}=2.4-2.6$) The latter result strongly supports the SSITKA-DRIFTS results for active NO_x location on the support.
- (d) The kinetic reaction rate of H₂-SCR versus the reaction temperature has a volcano-type profile with maximum at 150°C. This result cannot be due to the decrease of θ_{NO_x} coverage with the temperature of reaction but rather to the oxidation of Pt particles to PtO_x according to XPS studies.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	1
ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	4
1.1 Καταλυτική Διάσπαση NO	4
1.2 Καταλυτικές Τεχνολογίες de-NO _x για Ακίνητες Πηγές	7
1.2.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία NH ₃ (NH ₃ -SCR)	7
1.2.2 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογονανθράκων (HC-SCR)	10
1.2.3 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογόνου (H ₂ -SCR)	12
1.3 Παραγωγή H ₂ Μέσω Καταλυτικής Διάσπασης Υδρογονανθράκων	18
1.4 Σύνθεση Νανოსωλήνων Άνθρακα με τη Μέθοδο CCVD	24
1.4.1 Εισαγωγή	24
1.4.2 Μοντέλα Καταλυτικής Σύνθεσης Νανοςωλήνων Άνθρακα	25
1.4.3 Στηριζόμενοι Καταλύτες για τη Σύνθεση CNTs	28
1.4.4 Επίδραση Φόρτισης	30
1.4.5 Επίδραση Θερμικής Κατεργασίας	31
<i>Βιβλιογραφία</i>	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	41
2.1 Οξείδια του Αζώτου	41
2.1.1 Προέλευση των Οξειδίων του Αζώτου	41
2.1.2 Ρύπανση της Ατμόσφαιρας	42
2.1.3 Επίδραση των NO _x στην Ανθρώπινη Υγεία	43
2.1.4 Νομοθεσία για Μείωση των Εκπομπών NO _x	44
2.2 Χημική Προσρόφηση	46
2.2.1 Διασπαστική Χημική Προσρόφηση H ₂	47
2.2.2 Διασπαστική Χημική Προσρόφηση O ₂	48
2.2.3 Χημική Προσρόφηση NO	51
2.2.3.1 Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνειες Pt	51

2.2.3.2	Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνειες Μεταλλοξειδίων	53
2.2.4	Χημική Προσρόφηση SO ₂	55
2.2.5	Χημική Προσρόφηση H ₂ O και CO ₂	57
2.2.6	Χημική Προσρόφηση C ₂ H ₄	58
2.3	Χαρακτηριστικές Ιδιότητες Καταλυτών	60
2.3.1	Κρυσταλλική Δομή MgO και CeO ₂	60
2.3.2	Ατέλειες Δομής	61
2.3.3	Ατέλειες Επιφάνειας Στερεών Σωματιδίων Δραστηκής Φάσης	63
2.3.4	Ηλεκτρονιακές Ιδιότητες Στερεών Καταλυτών	64
2.3.5	Ισχυρές Αλληλεπιδράσεις Μετάλλου-Υποστρώματος (SMSI)	67
2.3.6	Θεωρία Επαφής Μετάλλου-Ημιαγωγού	68
2.4	Μονολιθικά Υλικά ως Υποστρώματα Καταλυτών	71
2.4.1	Κεραμικοί Μονόλιθοι Κορδιερίτη – Χαρακτηριστικές Ιδιότητες	73
2.4.2	Εναπόθεση Καταλυτικού Επιστρώματος (Washcoat)	75
2.5	Νανოსωλήνες Άνθρακα (CNTs)	77
2.5.1	Πολυστρωματικοί Νανοςωλήνες Άνθρακα (MWNTs)	78
2.5.2	Μονοστρωματικοί Νανοςωλήνες Άνθρακα (SWNTs)	79
2.5.3	Δομή και Ατέλειες των Νανοςωλήνων Άνθρακα	80
2.5.4	Εφαρμογές των Νανοςωλήνων στη Βιομηχανία	82
2.5.5	Χρήση των Νανοςωλήνων Άνθρακα στην Ετερογενή Κατάλυση	83
2.6	Σύνθεση Στηριζόμενων Καταλυτών – Υγρός Εμποτισμός	84
2.6.1	Θείωση Υποστρώματος MgO-CeO ₂	90
2.7	Σύνθεση Υποστρώματος με τη Μέθοδο της Ουρίας	92
2.8	Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές Χαρακτηρισμού Στερεών Καταλυτών	94
2.8.1	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αερίου (TPD)	95
2.8.1.1	Εύρεση Διασποράς Μεταλλικής Ενεργού Φάσης (H ₂ -TPD)	97
2.8.1.2	Μελέτη της Ετερογένειας της Καταλυτικής Επιφάνειας	99
2.8.1.3	Εύρεση Μέσου Μεγέθους Κρυσταλλιτών Δραστηκής Φάσης (H ₂ -TPD)	101
2.8.2	Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση (TPSR)	102
2.9	Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (SSITKA)	103
2.9.1	Μαθηματική Ανάλυση SSITKA	104

2.9.1.1	Χωρητικότητες σε Συνθήκες Μόνιμης Κατάστασης	104
2.9.1.2	Υπολογισμός Ποσοτήτων Προσροφημένων Ειδών Δυναμικών Πειραμάτων	106
2.10	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS)	107
	<i>Βιβλιογραφία</i>	111
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	118
3.1	Σύνθεση Στερεών Καταλυτών	118
3.1.1	Σύνθεση Μικτού Οξειδικού Υποστρώματος MgO-CeO ₂ με τη Μέθοδο της Ουρίας	118
3.1.2	Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών Pt και Ni	119
3.1.3	Σύνθεση Κεραμικών Μονολιθικών Δειγμάτων	120
3.2	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών	121
3.2.1	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)	121
3.2.2	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-ray Diffraction, XRD)	122
3.2.3	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	122
3.2.4	Φασματοσκοπία Μάζας (MS)	123
3.2.5	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS)	123
3.2.6	Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)	124
3.2.7	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H ₂ (H ₂ -TPD)	125
3.2.8	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	127
3.2.9	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	128
3.3	Συσκευή Εκτέλεσης Καταλυτικών, Μηχανιστικών και Χαρακτηρισμού Στερεής Επιφάνειας Πειραμάτων	129
3.4	Καταλυτικά Πειράματα	133
3.4.1	Αντίδραση Καταλυτικής Διάσπασης Αιθυλενίου	133
3.4.2	Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO _x με H ₂ (H ₂ -SCR)	133
	<i>Βιβλιογραφία</i>	135

	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	137
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ	
	ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ	
4.1	Παραγωγή Καθαρού H ₂ και Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα - Εισαγωγή	137
4.2	Καταλυτικές Μετρήσεις – Χρήση C ₂ H ₄	138
4.2.1	Επίδραση Θερμοκρασίας	138
4.2.2	Επίδραση Χημικής Σύστασης του Υποστρώματος, Πρόδρομης Ένωσης και Φόρτισης Δραστικής Φάσης	139
4.2.3	Επίδραση Σύστασης των Αερίων Τροφοδοσίας (χmol% C ₂ H ₄ /He)	145
4.2.4	Επίδραση της Θερμικής Κατεργασίας του Υποστρώματος	146
4.2.5	Επίδραση Μεθόδου Αναγέννησης	147
4.2.5.1	Αναγέννηση Στερεών Καταλυτών Παρουσία O ₂ /He	147
4.2.5.2	Αναγέννηση Καταλυτών Παρουσία Υδρατμών	150
4.2.6	Σταθερότητα του Καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-a με τον Χρόνο Αντίδρασης	151
4.2.7	Επίδραση Χημικής Σύστασης Υποστρώματος στην Καταλυτική Συμπεριφορά του Συστήματος 0.5%κ.β. Ni/υπόστρωμα	153
4.3	Σύγκριση της Καταλυτικής Συμπεριφοράς 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a με τη Βιβλιογραφία	155
4.4	Επίδραση Είδους και Φόρτισης Δραστικής Φάσης στην Καταλυτική Ενεργότητα Διάσπασης του Αιθυλενίου	156
4.5	Καταλυτικές Μετρήσεις – Χρήση CH ₄	157
4.6	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Καταλυτών	158
4.6.1	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)	158
4.6.2	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS)	160
4.6.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	164
4.6.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Απόδοσης (HRTEM) και Μικροανάλυση (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX))	165
	<i>Βιβλιογραφία</i>	173

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	175
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ (H₂-SCR)	
5.1. Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO _x με H ₂ (H ₂ -SCR)	175
5.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτικών Δειγμάτων	176
5.2.1 Καταλύτες που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο της Ουρίας	176
5.2.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) και Κατανομής Πόρων (BJH)	177
5.2.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)	183
5.2.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS)	192
5.2.5 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H ₂ (H ₂ -TPD)	198
5.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Μικροανάλυση Ακτίνων-X	200
5.3. Καταλυτικές Μετρήσεις – Pt/MgO-CeO ₂ (Μέθοδος Ουρίας)	207
5.3.1 Επίδραση Χημικής Σύστασης Πρόδρομων Αλάτων Mg, Ce και Συγκέντρωσης Ουρίας	207
5.3.2 Επίδραση Φύσης Διαλύτη	209
5.3.3 Σύγκριση με 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO ₂ (Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας)	214
5.4. Επίδραση προσθήκης Pd (Pt-Pd/MgO-CeO ₂)	218
5.4.1 Μέθοδος Μηχανικής Ανάμιξης - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Ένα Στάδιο	220
5.4.2 Μέθοδος Μηχανικής Ανάμιξης - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Δύο Στάδια	223
5.4.3 Μέθοδος Ουρίας - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Ένα Στάδιο	226
5.4.4 Μέθοδος Ουρίας - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Δύο Στάδια	229
5.5. Επίδραση Μικροκρυσταλλικού MgO στην Καταλυτική Συμπεριφορά Pt/MgO-CeO ₂ ως προς την Αντίδραση H ₂ -SCR	233
5.6. Μονολιθικός Καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO ₂	236
5.6.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός	236
5.6.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	236
5.6.1.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H ₂ (H ₂ -TPD)	240
5.6.1.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση με H ₂ (H ₂ -TPSR) Μετά από Αντίδραση H ₂ -SCR	241

5.6.2	Μελέτη της Καταλυτικής Συμπεριφοράς των Στερεών Μονολιθικών Δειγμάτων Pt/MgO-CeO ₂	244
5.6.3	Βιομηχανική Εφαρμογή Τεχνολογίας H ₂ -SCR στις Εγκαταστάσεις της Αρχής Ηλεκτρισμού Κύπρου	250
5.7	Μηχανιστικές Μελέτες H ₂ -SCR σε Pt/MgO-CeO ₂	254
5.7.1	Μελέτες in situ DRIFTS	255
5.7.1.1	Χημική Δομή Ενεργών και μη Ενεργών Προσροφημένων Ειδών NO _x – Χρήση Τεχνικής SSITKA	255
5.7.1.2	Δραστικότητα Προσροφημένων Ειδών NO _x που Σχηματίζονται Κατά την Αντίδραση H ₂ -SCR ως προς το H ₂	265
5.7.2	Δυναμικές Μελέτες Φασματοσκοπίας Μάζας	271
5.7.2.1	Πειράματα SSITKA – Μέτρηση Συγκέντρωσης Ενεργών Ειδών NO _x της Αντίδρασης H ₂ -SCR	271
5.7.2.2	Θερμοπρογραμματιζόμενη Αντίδραση με Υδρογόνο (H ₂ -TPSR) Μετά Από H ₂ -SCR και Ισοτοπική Εναλλαγή με ¹⁵ N	276
	<i>Βιβλιογραφία</i>	280
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	282

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Ενεργειακό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης διάσπασης του NO.

Σχήμα 1.2: Καταλυτική τεχνολογία NH₃-SCR για σταθερές πηγές ρύπανσης NO_x.

Σχήμα 1.3: Γραφική αναπαράσταση δεδομένων δραστικής φάσης καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή H₂ μέσω της καταλυτικής διάσπασης CH₄ σαν συνάρτηση της θερμοκρασιακής περιοχής λειτουργίας. Δραστική φάση καταλυτών: 1 – Ni, 2 – Fe, 3 – C, 4 – Co, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo, W, 5 – απουσία καταλύτη. Προϊόντα άνθρακα που προκύπτουν: CF – νανοϊνίδια άνθρακα (carbon fibers), TC – πολυέδρα νανοσωματίδια άνθρακα, GC - γραφίτης, AmC – άμορφος άνθρακας.

Σχήμα 1.4: Απεικόνιση βασικών σταδίων σύνθεσης νανοσωλήνα άνθρακα με τη μέθοδο CCVD.

Σχήμα 2.1: Εκπομπές των NO_x στην Ε.Ε.

Σχήμα 2.2: Χημικές μεταβολές των NO_x στην ατμόσφαιρα.

Σχήμα 2.3: Χρονική εξέλιξη Ευρωπαϊκών προτύπων για τις εκπομπές NO_x από πετρελαιοκίνητα και βενζινοκίνητα οχήματα.

Σχήμα 2.4: Σχηματικό διάγραμμα απομάκρυνσης NO_x και SO₂ από σύγχρονη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Σχήμα 2.5: Μηχανισμός διασπαστικής χημικής προσρόφησης υδρογόνου (H₂(g)) στη καταλυτική επιφάνεια και διάχυση του ατομικού H στο υπόστρωμα.

Σχήμα 2.6: Αναπαράσταση του τρόπου και θέσης προσρόφησης ατομικού οξυγόνου σε επιφάνεια μετάλλου.

Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση των τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά τη διασπαστική χημειορόφηση O₂. α) Διάσπαση π-δεσμού σε δύο άτομα μετάλλου σε γεφυρωτή θέση, β) διάσπαση σ-δεσμού σε on-top άτομο μετάλλου.

Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του O₂ στην επιφάνεια μεταλλοξειδίου που διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου (όπου M: μέταλλο).

Σχήμα 2.9: Μετακίνηση φορτίων στα τροχιακά του μορίου του NO πριν και μετά την χημική του προσρόφηση σε μεταλλική επιφάνεια.

Σχήμα 2.10: Τρόποι χημειορόφησης NO σε μεταλλική επιφάνεια Pt.

Σχήμα 2.11: Πιθανός μηχανισμός σχηματισμού coadsorbed ειδών NO_x στην επιφάνεια των MgO και CeO_2 .

Σχήμα 2.12: Δομές προσρόφησης SO_2 ($M =$ μέταλλο δραστικής φάσης).

Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του H_2O σε επιφάνεια μεταλλοξειδίου (όπου M : μεταλλοκατιόν).

Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του H_2O στην επιφάνεια μεταλλοξειδίου που διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου ($M =$ μεταλλοκατιόν).

Σχήμα 2.15: Δομές προσρόφησης CO και CO_2 στην επιφάνεια μεταλλοξειδίων ($M =$ μέταλλο δραστικής φάσης).

Σχήμα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της δραστικής επιφάνειας ενός στερεού καταλύτη (μέταλλο) και του προσροφημένου μορίου (υδρογονάνθρακας) κατά την προσρόφηση του τελευταίου.

Σχήμα 2.17: Κρυσταλλική δομή CeO_2 (α) και MgO (β).

Σχήμα 2.18: Είδη σημειακών πλεγματικών ατελειών ιοντικού στερεού.

Σχήμα 2.19: Γραφική αναπαράσταση επιφάνειας σωματιδίου δραστικής καταλυτικής φάσης (1: κενά, 2: επιπλέον άτομα, 3: πολλαπλά επίπεδα, 4: αναβαθμίδες, 5: εσοχές).

Σχήμα 2.20: Ανάπτυξη κρυσταλλιτών Pt σε επιφάνεια υποστρώματος που διαθέτει ατέλειες κενής θέσης.

Σχήμα 2.21: Η εξάρτηση της ενέργειας των μοριακών τροχιακών από την αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών. Η ισχύς του δεσμού ανάλογα με την πληρότητα των τροχιακών σε ηλεκτρόνια.

Σχήμα 2.22: Επαφή μετάλλου, με έργο εξόδου Φ_M , με ημιαγωγό τύπου n με έργο εξόδου, Φ_{SC} , όταν ισχύει $\Phi_M > \Phi_{SC}$.

Σχήμα 2.23: Σχηματική απεικόνιση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος σε κάτοψη (α) και εγκάρσια τομή (β).

Σχήμα 2.24: Βιομηχανικοί μονόλιθοι με κανάλια σχήματος τετραγώνου (1), τριγώνου (2) και εξαγώνου (3).

Σχήμα 2.25: Σχηματική απεικόνιση των βημάτων της ξήρανσης της διαδικασίας εναπόθεσης του καταλυτικού επιστρώματος στο εσωτερικό των τοιχωμάτων μονολιθικού δείγματος.

Σχήμα 2.26: Απεικόνιση των τεσσάρων διαφορετικών τρόπων δόμησης του άνθρακα.

Σχήμα 2.27: Σχηματική απεικόνιση των διαδοχικών εξαγωνικών επιφανειών που συνιστούν τη δομή των MWNTs (α) και SWNTs (β).

Σχήμα 2.28: Τρόποι δόμησης νανοσωλήνων υψηλής συμμετρίας α) armchair, β) zig-zag, γ) Σχηματική παράσταση μονοστρωματικής επιφάνειας γραφίτη (graphene).

Σχήμα 2.29: Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.

Σχήμα 2.30: Διεργασία υγρού εμποτισμού για τη σύνθεση στηριζόμενου καταλύτη Pt με τη χρήση πρόδρομου άλατος $H_2Pt(IV)Cl_6$ σε διαλύτη H_2O .

Σχήμα 2.31: Η διφασική περιοχή μεταξύ φορέα υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH.

Σχήμα 2.32: Επεξήγηση μηχανισμού δράσης των SO_4^{2-} ιόντων μετά την εναπόθεση τους στο υπόστρωμα $MgO-CeO_2$ ως παρεμποδιστές της απενεργοποίησης του καταλυτικού συστήματος Pt/ $MgO-CeO_2$ κατά την αντίδραση H_2-SCR .

Σχήμα 2.33: Η ανάφλεξη της ουρίας αναμεμιγμένη με τα πρόδρομα άλατα του φορέα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους $135^\circ C$.

Σχήμα 2.34: Τυπικό φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD). Το αέριο 1 εκροφάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το 2 επειδή η ενέργεια δεσμού που δημιουργείται μεταξύ προσροφημένου αερίου 1 (Α)-μεταλλικής επιφάνειας (Μ) είναι μικρότερη από αυτή του αερίου 2.

Σχήμα 2.35: 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 2.36: Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 (TPD) για μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη.

Σχήμα 2.37: 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 2.38: Υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας $Q_s(t)$ με βάση τις δυναμικές αποκρίσεις F, M και A.

Σχήμα 2.39: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού DRIFTS.

Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού σύνθεσης του μικτού οξειδίου $MgO-CeO_2$ (υπόστρωμα) με τη μέθοδο της ουρίας.

Σχήμα 3.2: Απλοποιημένο διάγραμμα μέρους της συσκευής για την εκτέλεση των πειραμάτων TPD.

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. Όπου: (1) Παγίδες νερού και οξυγόνου, (2) ON/OFF βαλβίδα, (3) φίλτρο [1 μm], (4) βαλβίδα ελέγχου μαζικής ροής, (5) βαλβίδα ελέγχου αντιροής, (6) θάλαμος ανάμιξης [3 ml], (7) τρίπορτη βαλβίδα, (8) ρυθμιστής πίεσης, (9) μετρητής πίεσης, (10) πεντάπορτη βαλβίδα, (11) ροόμετρο, (12) βαλβίδα ελέγχου ροής BM [bubble meter], V_1 , V_2 , V_4 , V_6 είναι τετράπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες ενώ οι V_3 και V_5 είναι εξάπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες. Όπου G.C.: Αέριος Χρωματογράφος και M.S.: Φασματογράφος Μάζας.

Σχήμα 3.4: Σύστημα αντιδραστήρα – φούρνου όπου: (α) αντιδραστήρας, (β) θερμοστοιχείο (γ) καταλυτική κλίνη, (δ) υαλοβάμβακας, (ε) έξοδος αντιδραστήρα, (ζ) μεταλλικός δίσκος, (η) ράβδος στήριξης, (θ) κεραμικό υλικό, (ι) είσοδος αερίων, (κ) είσοδος θερμοστοιχείων.

Σχήμα 4.1: Εξάρτηση της μετατροπής του αιθυλενίου από τη θερμοκρασία στον καταλύτη 0.3%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

Σχήμα 4.2: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros1-E13-a ($\text{molsH}_2/\text{g}_{\text{Ni}}$) στους 400°C.

Σχήμα 4.3: Επίδραση της φόρτισης του Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros1-Brox85-a ($\text{molsH}_2/\text{g}_{\text{Ni}}$) στους 400°C.

Σχήμα 4.4: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros2-B2-a ($\text{molsH}_2/\text{g}_{\text{Ni}}$) στους 400°C.

Σχήμα 4.5: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros5-a ($\text{molsH}_2/\text{g}_{\text{Ni}}$) στους 400°C.

Σχήμα 4.6: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros1-B1-a ($\text{molsH}_2/\text{g}_{\text{Ni}}$) στους 400°C.

Σχήμα 4.7: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/SiO₂ ($\text{molsH}_2/\text{g}_{\text{Ni}}$) στους 400°C.

Σχήμα 4.8: Παραγωγή υδρογόνου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την καταλυτική διάσπαση C₂H₄ στους 400°C (GHSV=200.000 h⁻¹) σε στηριζόμενους

καταλύτες: 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a, 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-n, 0.5%κ.β. Ni/SiO₂-n και 0.5%κ.β. Ni/Ros5-n.

Σχήμα 4.9: Επίδραση της σύστασης της αέριας τροφοδοσίας σε C₂H₄ στην παραγωγή H₂ για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a στους 400°C.

Σχήμα 4.10: Επίδραση των κύκλων αντίδρασης - αναγέννησης στην απόδοση του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a σε H₂ (■) και CO₂ (■) (mol/g_{Ni}), αντίστοιχα όσον αφορά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου στους 400°C. Σύσταση αέριας τροφοδοσίας: 1.12% C₂H₄/He, GHSV=200.000 h⁻¹. Η αναγέννηση έγινε με 20%O₂/He στους 400°C.

Σχήμα 4.11: Επίδραση της σε O₂ της αέριας τροφοδοσίας (χmol% O₂/He) στην απόδοση της διαδικασίας αναγέννησης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a στους 400°C.

Σχήμα 4.12: Επίδραση της συγκέντρωσης υδρατμών στην αέρια τροφοδοσία κατά τη διαδικασία αναγέννησης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a στην απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα.

Σχήμα 4.13: Δυναμική απόκριση υδρογόνου (mol% H₂) που λήφθηκε στον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης διάσπασης του αιθυλενίου στους 400°C. Σύσταση αέριας τροφοδοσίας: 1.12% C₂H₄/He, GHSV=200.000 h⁻¹.

Σχήμα 4.14: Παραγωγή H₂ για ένα κύκλο αντίδρασης σε καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a κατά την καταλυτική διάσπαση μεθανίου.

Σχήμα 4.15: Συγκριτικά φάσματα περίθλασης ακτίνων-X του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a πριν από την αντίδραση διάσπασης αιθυλενίου και μετά την αναγέννηση του παρουσία 20%O₂/He.

Σχήμα 4.16: XP φάσματα O1s (α) και C1s (β) για τους φρέσκους καταλύτες 0.5%κ.β. Ni/CNTs-a που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου.

Σχήμα 4.17: XP φάσμα C1s για τον φρέσκο καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου.

Σχήμα 4.18: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης υποστρώματος Ros1-B1.

Σχήμα 4.19: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

Σχήμα 4.20: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για το υπόστρωμα Ros1-B1 πριν από την διαδικασία της θερμικής κατεργασίας (α) και για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a (β).

Σχήμα 4.21: Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά τον πρώτο κύκλο αντίδρασης με αιθυλένιο (14 h).

Σχήμα 4.22: Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά τον πρώτο κύκλο αναγέννησης (20%O₂/He).

Σχήμα 4.23: Φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X και ηλεκτρονική φωτογραφία διέλευσης υψηλής απόδοσης κρυσταλλίτη Ni για το στερεό 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

Σχήμα 4.24: Φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X και ηλεκτρονική φωτογραφία διέλευσης υψηλής απόδοσης νανοσωλήνα άνθρακα και κρυσταλλίτη Ni από τους οποίους λήφθηκε το φάσμα για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

Σχήμα 4.25: Φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X και ηλεκτρονική φωτογραφία διέλευσης υψηλής απόδοσης νανοσωλήνα άνθρακα από τον οποίο προέκυψε το φάσμα.

Σχήμα 5.1: Μηχανισμός επιφανειακής διάλυσης (surface dissolution) MgO μετά από προσρόφηση H₂O.

Σχήμα 5.2: Καμπύλη κατανομής πόρων όπως λήφθηκε από μετρήσεις προσρόφησης N₂ στους 77 K στους καταλύτες (α) 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, (β) 0.1%κ.β. Pt/CeO₂ και (γ) 0.1%κ.β. Pt/MgO που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) απουσία διαλύτη.

Σχήμα 5.3: Φάσματα XRD στερεών καταλυτών των οποίων τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων (διαλύτης νερό) (—), οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων (διαλύτης νερό) (—), οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων (διαλύτης EtOH) (—).

Σχήμα 5.4: Συγκριτικό ραβδοδιάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ για διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ και μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 100 – 400°C.

Σχήμα 5.5: Φάσματα XRD του μικτού οξειδικού υποστρώματος MgO-CeO₂ με ατομικούς λόγους Mg:Ce = 80:20, 50:50 και 20:80.

Σχήμα 5.6: Φάσματα ακτίνων-X του μικτού οξειδικού υποστρώματος MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με συνδυασμούς οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce.

Σχήμα 5.7: Συγκριτικά φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ των στερεών υποστρωμάτων MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς λόγους Mg:Ce:Urea.

Σχήμα 5.8: Φάσματα XRD του στερεού MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα και λόγο Mg:Ce:O = 1:1:6, και του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ πριν και μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹, T=100-400°C.

Σχήμα 5.9: Φάσματα XPS Ce3d των καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους μηχανικής ανάμιξης (α) και ουρίας (β), μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (NO/H₂/O₂).

Σχήμα 5.10: Φάσματα XPS (O1s) για τους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ (H₂-SCR) στους 140°C. Μέθοδοι παρασκευής υποστρώματος: α) Μέθοδος Ουρίας (urea), β) Μηχανική Ανάμιξη εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ (MM).

Σχήμα 5.11: Φάσματα XPS Pd3d του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt-0.05%κ.β. Pd/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας μετά από οξείδωση (20%O₂/He, 500°C), αναγωγή (H₂, 300°C) και αντίδραση (NO/H₂/O₂, 150°C).

Σχήμα 5.12: (α) Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) H₂ για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας απουσία διαλύτη και για λόγους Mg:Ce:Urea: 1:1:2 (—), 1:1:6 (—) και 1:1:8 (—). (β) Φάσμα αποσυνέλιξης κορυφών του καταλύτη με λόγο Mg:Ce:Urea: 1:1:2.

Σχήμα 5.13: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6.

Σχήμα 5.14: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης και φάσμα μικροανάλυσης (EDX) για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6.

Σχήμα 5.15: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) και φάσμα μικροανάλυσης (EDX) για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου

παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:8.

Σχήμα 5.16: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) και φάσμα μικροανάλυσης (EDX) του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:2.

Σχήμα 5.17: Επίδραση του κατά βάρος λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με τη χρήση *νιτρικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce* και H₂O ως διαλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1% H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.18: Επίδραση του κατά βάρος λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας χρησιμοποιώντας *οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce* απουσία διαλύτη.

Σχήμα 5.19: Επίδραση του κατά βάρος λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε στην σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας χρησιμοποιώντας *οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce* και H₂O ως διαλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1% H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.20: Επίδραση του λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce και EtOH ως διαλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.21: Επίδραση της φύσης του διαλύτη στην ενεργότητα των καταλυτών Pt/MgO-CeO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-300°C, το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας με τη χρήση πρόδρομων οργανομεταλλικών αλάτων Mg και Ce (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) και με τη χρήση H₂O ή EtOH ως διαλύτη, καθώς και απουσία διαλύτη.

Σχήμα 5.22: Επίδραση του λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με χρήση πρόδρομων οργανομεταλλικών αλάτων Mg και Ce και *απουσία διαλύτη* στην ενεργότητα (α) και στην εκλεκτικότητα (β) της αντίδρασης H₂-SCR. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.23: Επίδραση του λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με χρήση πρόδρομων νιτρικών αλάτων Mg και Ce και *απουσία διαλύτη* στην ενεργότητα του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/ He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.24: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής NO (X_{NO}, %) κατά την αντίδραση NO/H₂/O₂/He (H₂-SCR) για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ όπως αυτό έχει παρασκευαστεί με τις μεθόδους φυσικής ανάμιξης εμπορικών MgO και CeO₂ (Physical Mixing) και ουρίας (Urea Method). Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.25: Συγκριτικό διάγραμμα εκλεκτικότητας N₂ (S_{N2}) της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He (H₂-SCR) ως προς την θερμοκρασία για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου έχει παρασκευαστεί με τις μεθόδους της μηχανικής ανάμιξης εμπορικού MgO και CeO₂ (Mechanical Mixing) και της ουρίας (Urea Method). Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.26: Συγκριτικό ραβδοδιάγραμμα εκλεκτικότητας (S_{N2}, %) καταλυτών σε σχέση με την θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) και του καταλύτη “πατέντα”. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.27: Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης N₂ (Yield) της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ όπως αυτό έχει παρασκευαστεί με τις μεθόδους της φυσικής ανάμιξης (Mechanical Mixing) και της ουρίας (Urea Method). Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.28: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}, %) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N2}, %) της αντίδρασης H₂-SCR στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.29: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο

καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 100ppmNO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.30: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη X_{NO} (α) και S_{N₂} (β) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppmNO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.31: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη X_{NO} (α) και στην S_{N₂} (β) της αντίδρασης H₂-SCR σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.01%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.32: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη X_{NO} (α) και στην S_{N₂} (β) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He.

Σχήμα 5.33: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 100ppmNO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.34: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppmNO /1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.35: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.01%NO /1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.36: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO /1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Σχήμα 5.37: Συγκριτικά διαγράμματα καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στην X_{NO} (α), S_{N₂} (β) και απόδοση (γ) της αντίδρασης H₂-SCR σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης.

Σχήμα 5.38: Τομή μονολιθικού καταλύτη-δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκε (δείγμα 3).

Σχήμα 5.39: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) του washcoat (Pt/MgO-CeO₂) εναποτιθέμενου σε μονόλιθο κορδιερίτη (Δείγμα 3).

Σχήμα 5.40: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για το μονολιθικό καταλύτη 3 μετά από εμβάπτιση σε αιώρημα χαμηλού ιξώδους.

Σχήμα 5.41: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) μετά από εμβάπτιση σε αιώρημα υψηλού ιξώδους.

Σχήμα 5.42: Εμφάνιση ρωγμών σε στρώμα επικάλυψης μετά από εμβάπτιση σε αιώρημα υψηλού ιξώδους.

Σχήμα 5.43: Συγκριτικά φάσματα H₂-TPD για το μονολιθικό καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα πριν και μετά την αντίδραση NO/H₂/O₂.

Σχήμα 5.44: Συγκριτικές δυναμικές καμπύλες απόκρισης συγκέντρωσης NO στο πείραμα H₂-TPSR για το καταλυτικό μονολιθικό δείγμα 3 πριν και μετά την αντίδραση NO/H₂/O₂.

Σχήμα 5.45: Συγκριτικές δυναμικές καμπύλες απόκρισης συγκέντρωσης N₂ στο πείραμα H₂-TPSR για το καταλυτικό μονολιθικό δείγμα 3 πριν και μετά την αντίδραση NO/H₂/O₂.

Σχήμα 5.46: Συγκριτικό διάγραμμα (α) μετατροπής του NO (X_{NO}, %) και (β) εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N₂}, %) των πέντε μονολιθικών καταλυτών στη θερμοκρασιακή περιοχή των 100-250°C.

Σχήμα 5.47: Επίδραση ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στην X_{NO} (%) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C για το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 5.

Σχήμα 5.48: Επίδραση σύστασης τροφοδοσίας σε NO (y%NO/1%H₂/5%O₂/He, y=0.1 ή 0.01vol.%) στην X_{NO} (%) για το δείγμα 5 στους 150°C.

Σχήμα 5.49: Επίδραση της συγκέντρωσης H₂ στην τροφοδοσία (y_{H₂}^f, vol.%) στην (α) X_{NO} (%) και (β) S_{N₂} (%) της διεργασίας H₂-SCR στη για τη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C για το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 3 (GHSV=20.000 h⁻¹).

Σχήμα 5.50: Συγκριτικό διάγραμμα επίδρασης της παρουσίας 5vol.%H₂O και 10vol.%CO₂ στο μίγμα τροφοδοσίας της αντίδρασης H₂-SCR (NO/H₂/O₂) στην X_{NO} (%) (α) και στην S_{N₂} (%) (β) για το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 5 στις θερμοκρασίες 100-250°C.

Σχήμα 5.51: Διάγραμμα ροής και μηχανολογικός εξοπλισμός πιλοτικής εφαρμογής της τεχνολογίας H₂-SCR στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ (μονάδα Βασιλικού).

Σχήμα 5.52: Πλάγια όψη ολοκληρωμένης συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της τεχνολογίας H₂-SCR στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ (μονάδα Βασιλικού).

Σχήμα 5.53: Πρόσοψη της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της τεχνολογίας H₂-SCR στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ (μονάδα Βασιλικού). Επίσης φαίνεται ο μονολιθικός καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

Σχήμα 5.54: Φάσματα SSITKA-DRIFTS που λήφθηκαν in situ μετά από 30 min αντίδρασης σε ¹⁴NO/H₂/O₂ (—) και μετά από 30 min στο αντίστοιχο ισοτοπικό μίγμα ¹⁵NO/H₂/O₂ (—) για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ σε T=120°C (α) και T=300°C (β).

Σχήμα 5.55: Μετατοπίσεις κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα ir κατά την ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας ¹⁴NO/H₂/O₂ → ¹⁵NO/H₂/O₂: — συνολικό φάσμα που λήφθηκε με τροφοδοσία ¹⁴NO/H₂/O₂, — κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) του φάσματος. Με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται οι κορυφές που υπόκεινται σε μετατόπιση.

Σχήμα 5.56: Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας προσροφημένων εναλλάξιμων και μη ενδιάμεσων ειδών NO_x σε γειτονικές θέσεις μεταλλοκατιόντος (M) - οξυγόνου στην επιφάνεια του υποστρώματος που προκύπτουν από την ισοτοπική εναλλαγή ¹⁵NO με ¹⁴NO.

Σχήμα 5.57: Αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) φάσματος DRIFTS στην περιοχή 1100-1440 cm⁻¹ που λήφθηκε από τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 300°C.

Σχήμα 5.58: Αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) του φάσματος SSITKA-DRIFTS που καταγράφηκε στους 120°C για την αντίδραση H₂-SCR στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στην περιοχή 1720-1570 cm⁻¹.

Σχήμα 5.59: Φάσματα in situ DRIFTS που λήφθηκαν στις περιοχές $1450-1150\text{ cm}^{-1}$ (α) και $2300-2150\text{ cm}^{-1}$ (β) κατά την ισοθερμοκρασιακή δυναμική αντίδραση με H_2 , που ακολούθησε την αντίδραση H_2 -SCR του NO στους 120°C . Παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα που λήφθηκαν μετά από 1, 5 και 10 min αντίδρασης με το H_2 (10% H_2/He).

Σχήμα 5.60: Περιορισμός της επιφανειακής διάχυσης ατομικού υδρογόνου (διακεκομμένος κόκκινος κύκλος) από τη διεπιφάνεια κρυσταλλιτών Pt στα μεταλλοξειδία MgO και CeO_2 (M-O-M). Τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x βρίσκονται εντός της περιοχής τα όρια της οποίας καθορίζονται από τον διακεκομμένο κύκλο και βρίσκονται στην εμβέλεια διάχυσης του ατομικού H. Τα ενδιάμεσα προσροφημένα είδη NO_x που βρίσκονται πέραν του καθορισμένου κυκλικού τμήματος χαρακτηρίζονται ως μη ενεργά αφού το ατομικά προσροφημένο H δεν μπορεί να τα πλησιάσει και να τα ανάξει.

Σχήμα 5.61: Ποσοστό είδους NO_x (διδοντικό νιτρικό (-1250 cm^{-1}), χηλικό νιτρώδες (-1320 cm^{-1}) και nitrosyl NO^+ που προσροφούνται με nitrate NO_3^- σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας CeO_2 (-2220 cm^{-1})) το οποίο αντιδρά με το αέριο μίγμα 10% H_2/He σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

Σχήμα 5.62: Καμπύλες δυναμικής απόκρισης των αερίων $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ και Ar που λαμβάνονται από πειράματα SSITKA-MS ($^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{He} \rightarrow ^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{He}$) στο στερεό 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στους 120°C (α) και 300°C (β).

Σχήμα 5.63: Συγκέντρωση ($\mu\text{mol/g}$) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό N_2 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης H_2 -SCR για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

Σχήμα 5.64: Ρυθμός παραγωγής N_2 ($\mu\text{mol/s/g}$) και μετατροπή H_2 (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης H_2 -SCR (0.25% $\text{NO}/1\%\text{H}_2/5\%\text{O}_2$) σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

Σχήμα 5.65: Καμπύλες δυναμικής απόκρισης ^{14}NO (g) και $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (g) που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης με 10% H_2/He στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στις θερμοκρασίες 120°C (α) και 300°C (β) σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία: $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (T, 30 min) \rightarrow $^{15}\text{NO}/\text{He}$ (T, 10 min) \rightarrow γρήγορη ψύξη στους 25°C \rightarrow He (25°C , 15 min) \rightarrow 10% H_2/He (TPSR).

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς στηριζόμενων καταλυτών Pt (0.1%κ.β.) σε οξειδικά και περοβσκιτικά υποστρώματα για την αντίδραση NO/H₂/O₂.

Πίνακας 2.1: Σύσταση καυσαερίων τυπικής μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Πίνακας 2.2: Δομές διαφόρων ειδών χημικά προσροφημένου NO σε επιφάνεια μεταλλοξειδίου και αντιδράσεις σχηματισμού τους.

Πίνακας 2.3: Φυσικές ιδιότητες εμπορικών κεραμικών μονολίθων.

Πίνακας 2.4: Ιδιότητες συχνά χρησιμοποιούμενων καυσίμων και μέγεθος κρυσταλλιτών που προκύπτουν από τη χρήση τους.

Πίνακας 3.1: Ακολουθία βημάτων που ακολουθήθηκαν στα πειράματα SSITKA.

Πίνακας 4.1: Καταλυτική ενεργότητα στηριζόμενων καταλυτών Ni που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη διάσπαση αιθυλενίου (παρούσα Δ.Δ.) και μεθανίου.

Πίνακας 4.2: Επίδραση φόρτισης, πρόδρομης ένωσης και είδους δραστικής φάσης στη δραστικότητα στερεών καταλυτών για την αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου (molsH₂/g_{metal}).

Πίνακας 4.3: Ενέργειες σύνδεσης C1s και O1s (eV) και επιφανειακός ατομικός λόγος O/C των καταλυτών 0.5%κ.β. Ni/CNTs-a.

Πίνακας 5.1: Συμβολισμοί καταλυτών τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με συνδυασμούς οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων.

Πίνακας 5.2: Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας (SSA) των υποστρωμάτων MgO-CeO₂.

Πίνακας 5.3: Κυριότερες γωνίες περίθλασης 2θ και αντίστοιχες σχετικές εντάσεις των δύο κρυσταλλικών φάσεων MgO και CeO₂ που ανιχνεύτηκαν στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂.

Πίνακας 5.4: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών CeO₂ ως προς τις συνθήκες σύνθεσης του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας.

Πίνακας 5.5: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών CeO₂ ως προς τις συνθήκες σύνθεσης του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας.

Πίνακας 5.6: Ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He).

Πίνακας 5.7: Ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης, μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He).

Πίνακας 5.8: Ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού καταλύτη 0.1%κ.β. Pt-0.05%κ.β. Pd/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (NO/H₂/O₂).

Πίνακας 5.9: Μετρήσεις διασποράς δραστικής φάσης Pt σε καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας.

Πίνακας 5.10: Συνθήκες εναπόθεσης καταλυτικού επιστρώματος (washcoat) 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ σε κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη.

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα μετρήσεων NO_x στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ.

Πίνακας 5.12: Χημική δομή, είδος δόνησης και αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια στηριζόμενων καταλυτών Pt σε μεταλλοξείδια.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

AHK	Αρχή Ηλεκτρισμού Κύπρου
AmC	Amorphous Carbon
BE	Binding Energy
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BM	Bubble Meter
CCVD	Catalytic Chemical Vapour Deposition
CF	Carbon Filaments
CNT	Carbon Nanotubes
CSIC/ICP	Consejo Superior de Investigaciones Científicas/Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density Of States
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-ray
EKEΠΥ ΑΕ	Ανώνυμη Εταιρεία Τεχνολογικής Ανάπτυξης Κεραμικών και Πυρίμαχων Υλικών
FC	Fuel Cells
FED	Field Emission Display
FTIR	Fourier Transform InfraRed
GC	Graphitic Carbon / Gas Chromatography
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IEP	Iso-Electric Point
KM	Kubelka-Munk
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Light Emitting Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metal

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

MFC	Mass Flow Controller
MS	Mass Spectrometry
MWNTs	Multi-Wall Nanotubes
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PAN	Poly Aromatic Nitro compounds
PDP	Plasma Display Panel
PFR	Plug Flow Reactor
PZC	Point of Zero Charge
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEM	Scanning Electron Microscopy / Secondary Electron Multiplier
SG	Sol-Gel
SM	Semi-Conductor
SMR	Steam Methane Reforming
SMSI	Strong Metal Support Interactions
SSITKA	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis
SWNTs	Single-Wall Nanotubes
TC	Turbostatic Carbon
TEM	Transmission Electron Microscopy
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction
TWC	Three-Way Catalytic Converter
UCM	Urea Combustion Method
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VFD	Vacuum Fluorescent Display
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το πρώτο μέρος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής (Δ.Δ.) αφορά τη μελέτη της διάσπασης του αιθυλενίου σε στηριζόμενους καταλύτες Ni με τη χρήση καινοτόμων υποστρωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), η σύνθεση των οποίων έχει κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, προς παραγωγή καθαρού H₂ και «άνθρακα». Πρέπει να σημειωθεί ότι για πρώτη φορά αναφέρεται η παραγωγή καθαρού H₂ από καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου σε στηριζόμενους καταλύτες Ni που εναποτίθενται σε CNTs χωρίς την παραγωγή CO ή CO₂. Η παρούσα εργασία παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με αποτελέσματα της επίδρασης της χημικής σύστασης του υποστρώματος, της μεθόδου σύνθεσης στηριζόμενων καταλυτών νικελίου και της επίδρασης της φόρτισης των μετάλλων Ni στη δραστηριότητα των καταλυτών (mols H₂/g μετάλλου) και τη σταθερότητα αυτών με το χρόνο αντίδρασης διάσπασης του αιθυλενίου και την ακολουθούμενη διαδικασία αναγέννησης του καταλύτη για την απομάκρυνση του παραγομένου άνθρακα. Επίσης, για πρώτη φορά αναφέρεται η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα στη χαμηλή θερμοκρασία των 400°C οι οποίοι προκύπτουν από τον άνθρακα που παράγεται κατά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων σε μεταλλικά στηριζόμενους καταλύτες.

Το δεύτερο και μεγαλύτερο μέρος της παρούσας Δ.Δ. αναφέρεται στη σύνθεση στερεών καταλυτών Pt/MgO-CeO₂ για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες (>5%vol.O₂, lean de-NO_x) με τη χρήση H₂ ως αναγωγικού σε T<180°C. Η θερμοκρασιακή αυτή περιοχή παρουσιάζει εξαιρετικό βιομηχανικό ενδιαφέρον. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν εις βάθος καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα των οποίων συντέθηκε με μια σχετικά πρόσφατη μέθοδο, αυτή της ανάμιξης των πρόδρομων αλάτων των μετάλλων με ουρία ως καύσιμο (urea combustion method). Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της προσθήκης Pd (0.01-0.1%κ.β.) καθώς και του μεγέθους των κρυσταλλιτών του υποστρώματος (primary crystal size) στην καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Pt που προέκυψαν. Στην εργασία αυτή παρασκευάστηκε επίσης μονολιθικός καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ ο οποίος τοποθετήθηκε στις εγκαταστάσεις της Αρχής Ηλεκτρισμού Κύπρου για τον καθαρισμό καυσαερίου από τα NO_x το οποίο προερχόταν από μονάδα παραγωγής ατμού (steam boiler, 0.5 MWe). Είναι η πρώτη φορά που αναφέρεται η

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

εφαρμογή της τεχνολογίας H_2 -SCR σε βιομηχανική μονάδα. Το γεγονός αυτό είναι εξαιρετικής σημασίας αφού αποδεικνύεται ότι η τεχνολογία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί στην πράξη και είναι ικανή να αντικαταστήσει την ήδη υπάρχουσα τεχνολογία (NH_3 -SCR) η οποία παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα. Για πρώτη φορά επίσης γίνεται μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης H_2 -SCR στη φύση και συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που δημιουργούνται στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης H_2 -SCR με τη χρήση των τεχνικών SSITKA-DRIFTS και SSITKA-MS.

ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή είχε τους πιο κάτω κύριους στόχους:

(α) Σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών με τη χρήση καινοτόμων υποστρωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) με άμεση εφαρμογή την καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου προς παραγωγή καθαρού H_2 (απουσία CH_4 και CO_x). Επιπλέον στόχος ήταν και η διερεύνηση κατά πόσο ο «άνθρακας» που προκύπτει από τη διάσπαση του C_2H_4 οδηγεί στο σχηματισμό νέων CNTs σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T=400-500^\circ C$) σε αντίθεση με συμβατικές μεθόδους σύνθεσης CCVD ($T>500^\circ C$).

(β) Ανάπτυξη νέων στερεών καταλυτών, ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους, και η μελέτη της δραστηριότητας τους ως προς την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή $100-200^\circ C$ με τη χρήση H_2 ως αναγωγικού (H_2 -SCR). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός στηριζόμενων καταλυτών Pt και Pt-Pd σε υποστρώματα μικτών οξειδίων MgO-CeO₂ τα οποία συντέθηκαν με την μέθοδο της ουρίας (urea combustion method). Έμφαση δόθηκε στην επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς N_2 της αντίδρασης H_2 -SCR.

(γ) Προσδιορισμός της χημικής δομής και συγκέντρωσης ($\mu mol/g$ ή θ) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x τα οποία βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο της αντίδρασης H_2 -SCR σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης ($120-300^\circ C$).

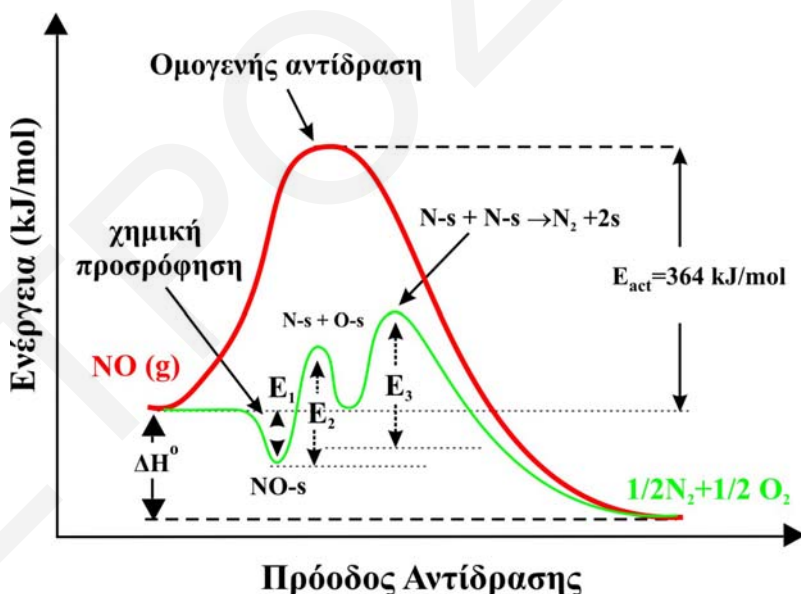
(δ) Εναπόθεση του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ που προέκυψε από προηγούμενες ερευνητικές μελέτες του Εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου σε μονόλιθο κορδιερίτη (washcoated catalyst) και δοκιμή του σε πιλοτική μονάδα με χρήση καυσαερίου μονάδας παραγωγής ατμού στις εγκαταστάσεις του σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Αρχής Ηλεκτρισμού Κύπρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Καταλυτική Διάσπαση NO

Από τις αρχές της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι σήμερα παρουσιάστηκε μια αλματώδης αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από διάφορους αέριους ρύπους όπως CO, CO₂, C_xH_y και NO_x, κυριότερος εκ των οποίων είναι το μονοξείδιο του αζώτου (NO) [1]. Το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές αφού η ελεύθερη ενέργεια διάσπασης του σε N₂ και O₂ είναι αρνητική ($\Delta G^{\circ} = -86$ kJ/mol). Ως αποτέλεσμα αυτού αναμένεται, θεωρητικά, το NO να διασπάται αυθόρμητα με τη δημιουργία του. Αυτή όμως η διάσπαση δεν συμβαίνει καθότι το ενεργειακό φράγμα είναι πολύ μεγάλο ($E_{act} = 364$ kJ/mol) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Σημαντική μείωση αυτού του ενεργειακού φράγματος είναι δυνατή μόνο με τη χρήση στερεών καταλυτών (καταλυτική αντίδραση διάσπασης του NO σε N₂ και O₂). Το NO θα μπορούσε επιπλέον να αναχθεί προς N₂ και H₂O ή CO₂ παρουσία κάποιου αναγωγικού σώματος όπως H₂ και C_xH_y ή CO, αντίστοιχα. Τα προϊόντα που προκύπτουν από την αναγωγή του NO είναι αβλαβή τόσο για το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία, γεγονός που τα καθιστά επιθυμητά. Αξίζει να



αναφερθεί ότι η αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO σε N₂ και O₂ σε πραγματικές συνθήκες σύστασης των καυσαερίων θα ήταν άκρως επιθυμητή, σε σχέση με την εξωτερική χρήση κάποιου αναγωγικού σώματος.

Σχήμα 1.1: Ενεργειακό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης διάσπασης του NO [1].

Η έρευνα που διεξάγεται στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης με στόχο την μετατροπή των NO_x στο προϊόν καύσης συμβατικών καυσίμων αφορά την εξεύρεση κατάλληλων στερεών καταλυτών ούτως ώστε να επιτευχθεί σημαντική μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης του NO προς N_2 και O_2 ή της αντίδρασης αναγωγής του σε N_2 και H_2O , με αποτέλεσμα την επίτευξη επιθυμητών ρυθμών αντίδρασης για πραγματικές βιομηχανικές εφαρμογές, ενώ ταυτόχρονα να επιτυγχάνεται η μεγιστοποίηση της εκλεκτικότητας σε N_2 και σταθερότητα του καταλύτη με τον χρόνο αντίδρασης (ελαχιστοποίηση απενεργοποίησης του καταλύτη).

Η εκπομπή οξειδίων αζώτου (NO_x) στην ατμόσφαιρα προέρχεται κατά περίπου 54% από τα τροχοφόρα οχήματα που φέρουν μηχανές εσωτερικής καύσης και σε ποσοστό 46% από τη βιομηχανική δραστηριότητα (σταθερές πηγές εκπομπής NO_x) [2]. Η εκπομπή των NO_x από βιομηχανικές δραστηριότητες εστιάζεται κύρια στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οι οποίοι χρησιμοποιούν σε ευρεία κλίμακα αργό πετρέλαιο. Τα οξείδια του αζώτου είναι δυνατό να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία (βλέπε Κεφ. 2.1.3), γι' αυτό καταβάλλεται μεγάλη προσπάθεια για την αντιμετώπισή τους.

Η εφαρμογή της ετερογενούς κατάλυσης στον τομέα της περιβαλλοντικής τεχνολογίας είναι εξαιρετικής σημασίας αφού έχει προσφέρει λύσεις σε μεγάλο αριθμό περιβαλλοντικών προβλημάτων, κυρίως αυτά που αφορούν την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [3]. Οι στερεοί καταλύτες που μελετήθηκαν και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως οι πλέον κατάλληλοι για τη διάσπαση και αναγωγή του NO μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες [4]:

- (α) Μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες
- (β) Μεταλλοξείδια αλκαλικών και σπάνιων γαιών, και
- (γ) Ζεόλιθοι

Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες αναφέρονται κυρίως στη χρήση μετάλλων της σειράς των ευγενών μετάλλων (π.χ. Pt, Pd, Rh). Τα μέταλλα αυτά έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς τις αντιδράσεις μετατροπής του NO σε N_2 και H_2O ή CO_2 . Παρουσιάζουν όμως ορισμένα μειονεκτήματα, όπως υψηλό κόστος και μικρή διαθεσιμότητα. Επομένως, είναι επιθυμητή η διασπορά τους σε υποστρώματα με μεγάλη ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), όπως

η αλούμινα (Al_2O_3) [5], η síλικα (SiO_2) [6, 7] και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) [8].

Στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων, μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι όσο μεγαλύτερη ποσότητα NO χημειοροφείται στη στερεή επιφάνεια τόσο μεγαλύτερος θα είναι και ο ρυθμός της μετατροπής του ανά μονάδα βάρους καταλύτη. Επομένως, ένα επιθυμητό καταλυτικό σύστημα μεταλλοξειδίου πρέπει να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια και κατά συνέπεια μεγάλο αριθμό καταλυτικών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη (mols of sites/g). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα οξειδίων μετάλλων που έδειξαν καλή ενεργότητα για την απευθείας διάσπαση του NO [9-13]. Συγκεκριμένα, το CaO βρέθηκε να παρουσιάζει υψηλή μετατροπή NO (X_{NO} , %) με 100% εκλεκτικότητα ως προς N_2 (S_{N_2} , %) στη θερμοκρασιακή περιοχή 550-850°C με τη χρήση CH_4 ως αναγωγικού [9]. Επίσης μελετήθηκαν μεταλλοξείδια όπως La_2O_3 [10], CeO_2 , MnO_2 , MgO [11] με τη χρήση CH_4 ως αναγωγικού τα οποία παρουσιάζουν υψηλή μετατροπή NO σε θερμοκρασίες 500-800°C. Παρόλα αυτά, τα εν λόγω οξείδια βρέθηκε να διαθέτουν χαμηλή S_{N_2} αφού παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σημαντικών ποσοτήτων N_2O και NO_2 . Στη βιβλιογραφία παρουσιάζονται πολλές ερευνητικές μελέτες στις οποίες χρησιμοποιούνται μίγματα διαφόρων μεταλλοξειδίων όπως MnO_2 - CeO_2 [12], Mn_2O_3 - WO_3 - γ - Al_2O_3 [12] και MnO_2 - Al_2O_3 [13], όπου με τη χρήση NH_3 ως αναγωγικού επιτυγχάνεται $X_{\text{NO}}=45-90\%$ στη χαμηλή θερμοκρασία των 150°C.

Η χρήση ζεόλιθων, και συγκεκριμένα του ZSM-5, έχει μελετηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες είτε στην εμπορική του μορφή [14] είτε ως υπόστρωμα για διάφορα μέταλλα [4]. Στην πρώτη περίπτωση, παρουσία ακετυλενίου ως αναγωγικού, βρέθηκε ότι η X_{NO} ήταν μόλις 20% στους 250°C. Στην περίπτωση στηριζόμενων καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν μέταλλα όπως ο Fe [15] με χαμηλή φόρτιση (0.35-1.02 %κ.β.) με $X_{\text{NO}}=35-56\%$ στη θερμοκρασιακή περιοχή 390-440°C και τη χρήση n-δεκανίου ως αναγωγικού. Σε αρκετές μελέτες χρησιμοποιήθηκε Co ως δραστική φάση [16, 17] ($X_{\text{NO}}=50\%$, $S_{\text{N}_2}=80\%$, $T=450^\circ\text{C}$) με τη χρήση CH_4 ως αναγωγικού. Οι Pârvulescu et al. [18-21] έχουν μελετήσει εις βάθος την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO με χρήση Cu-ZSM-5 και Cu-M-ZSM-5 (12.8-21.2% φόρτιση Cu, M=Ce, Tl, Sn, Sm (18.8-27.2% φόρτιση M)) στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-600°C. Ο καταλύτης Cu-ZSM-5 με $X_{\text{NO}}=67\%$ μετά από προσθήκη των μετάλλων Ce, Sn και Sm παρουσίασε μείωση της

δραστηκότητας του. Παρόλα αυτά, μέγιστη μετατροπή NO (73%) μετρήθηκε στους 500°C σε καταλύτη Cu-Tl-ZSM-5. Έχουν μελετηθεί επίσης ζεόλιθοι με δραστική φάση Na, K, Ca, Cr, Zn, Ag και Ni οι οποίοι παρουσιάζουν πολύ χαμηλή δραστικότητα όσον αφορά την αντίδραση διάσπασης του NO [22]. Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία απενεργοποίησης παρουσία O₂ και SO₂, γεγονός που τους καθιστά ακατάλληλους για βιομηχανικές εφαρμογές [22-24].

Από τις τρεις προαναφερθείσες κατηγορίες το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες.

1.2 Καταλυτικές Τεχνολογίες de-NO_x για Ακίνητες Πηγές

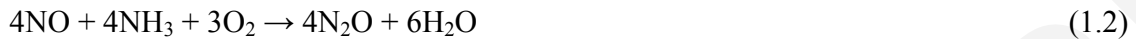
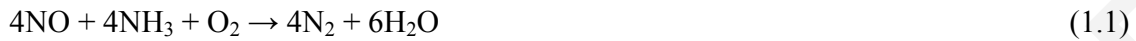
Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction - SCR) του NO σε N₂ αποτελεί την πλέον συμφέρουσα και αποδοτική μέθοδο για τη μείωση των εκπομπών NO_x στην ατμόσφαιρα. Η τεχνολογία SCR έχει βρει ευρεία εφαρμογή στις πλείστες των βιομηχανιών (ακίνητες πηγές εκπομπής NO_x), ιδιαίτερα στις βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση αργού πετρελαίου ή άνθρακα [1]. Για την αναγωγή των NO_x χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός καταλυτικών συστημάτων τα οποία χρησιμοποιούν ως αναγωγικό μέσο κυρίως NH₃ και ουρία. Αξίζει να αναφερθεί ότι η τεχνολογία SCR εφαρμόζεται και σε κινητές πηγές ρύπανσης, όπως ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TWC, three-way catalytic converter) για την αντιμετώπιση των αέριων ρύπων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από οχήματα που διαθέτουν μηχανές εσωτερικής καύσης χωρίς να απαιτείται η εξωτερική χρήση οξειδωτικού/αναγωγικού μέσου [2, 4, 25].

1.2.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία NH₃ (NH₃-SCR)

Η πλέον διαδεδομένη τεχνολογία SCR στη βιομηχανία για τη μείωση της εκπομπής των NO_x από ακίνητες πηγές ρύπανσης χρησιμοποιεί NH₃ ως αναγωγικό σώμα. Στη συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα στηριζόμενος καταλύτης V₂O₅ σε μικτό οξειδικό υπόστρωμα Al₂O₃-TiO₂ με 5-10%κ.β. WO₃ ως ενισχυτή, όπου η θερμοκρασία αντίδρασης είναι 300-450°C [4, 25-27]. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της NH₃-SCR είναι η υψηλή μετατροπή των οξειδίων του αζώτου, αφού περισσότερο από 90% των παραγόμενων NO_x μετατρέπονται σε N₂ και H₂O [2, 4, 25, 27-36].

Επιπλέον, αναφέρεται στη βιβλιογραφία [37] ότι μέχρι το 1993 είχαν δοκιμαστεί πέραν των 1000 καταλυτικών συστημάτων για πιθανή εφαρμογή στην τεχνολογία NH₃-SCR.

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία αυτή είναι:



Η NH₃-SCR μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και απουσία O₂ παρόλο που τα βιομηχανικά καυσαέρια περιέχουν περίπου 8-15%κ.ο. O₂ [4, 28]. Η επίδραση του O₂ στην ενεργότητα του καταλύτη είναι σημαντική, αφού απουσία του η δραστηριότητα του καταλύτη ελαττώνεται σημαντικά με το χρόνο αντίδρασης [29].

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως δραστική φάση στους στηριζόμενους καταλύτες είναι συνήθως τα ευγενή (Pt, Pd, Rh) ή μέταλλα μετάπτωσης (Ni, Fe, Co), ενώ το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται συνήθως είναι οξειδία μετάλλων (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ κ.α.). Από τις δραστικές φάσεις που μελετήθηκαν, τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα [36, 38]. Έχει βρεθεί επίσης ότι ο λόγος NH₃/NO επηρεάζει σημαντικά τη μετατροπή του NO. Η βέλτιστη μετατροπή του NO επιτυγχάνεται με λόγο NH₃/NO=1. Για λόγο NH₃/NO>1, η X_{NO} παραμένει σταθερή στη μέγιστη τιμή της [30, 31]. Οι Pârnulescu et al. [4] αναφέρουν ότι η παρουσία SO₂ στην τροφοδοσία του μίγματος αντίδρασης επηρεάζει σημαντικά τόσο την κατανάλωση της NH₃ όσο και την απενεργοποίηση του καταλύτη σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις:



Παρόλη την υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα ως προς N₂, η τεχνολογία NH₃-SCR παρουσιάζει αρκετά προβλήματα τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι τα εξής [4]:

- (α) Η χρήση της NH₃ προκαλεί διάβρωση στα μηχανικά μέρη της διάταξης που χρησιμοποιείται στην τεχνολογία αυτή.
- (β) Για να χρησιμοποιηθεί η NH₃ απαιτούνται πολύπλοκες και υψηλού κόστους εγκαταστάσεις γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του συνολικού κόστους της τεχνολογίας.
- (γ) Η θερμοκρασία αντίδρασης στις πλείστες εφαρμογές είναι 300-450°C, γεγονός που καθιστά την NH₃-SCR ενεργειακά ασύμφορη. Να σημειωθεί όμως ότι σήμερα

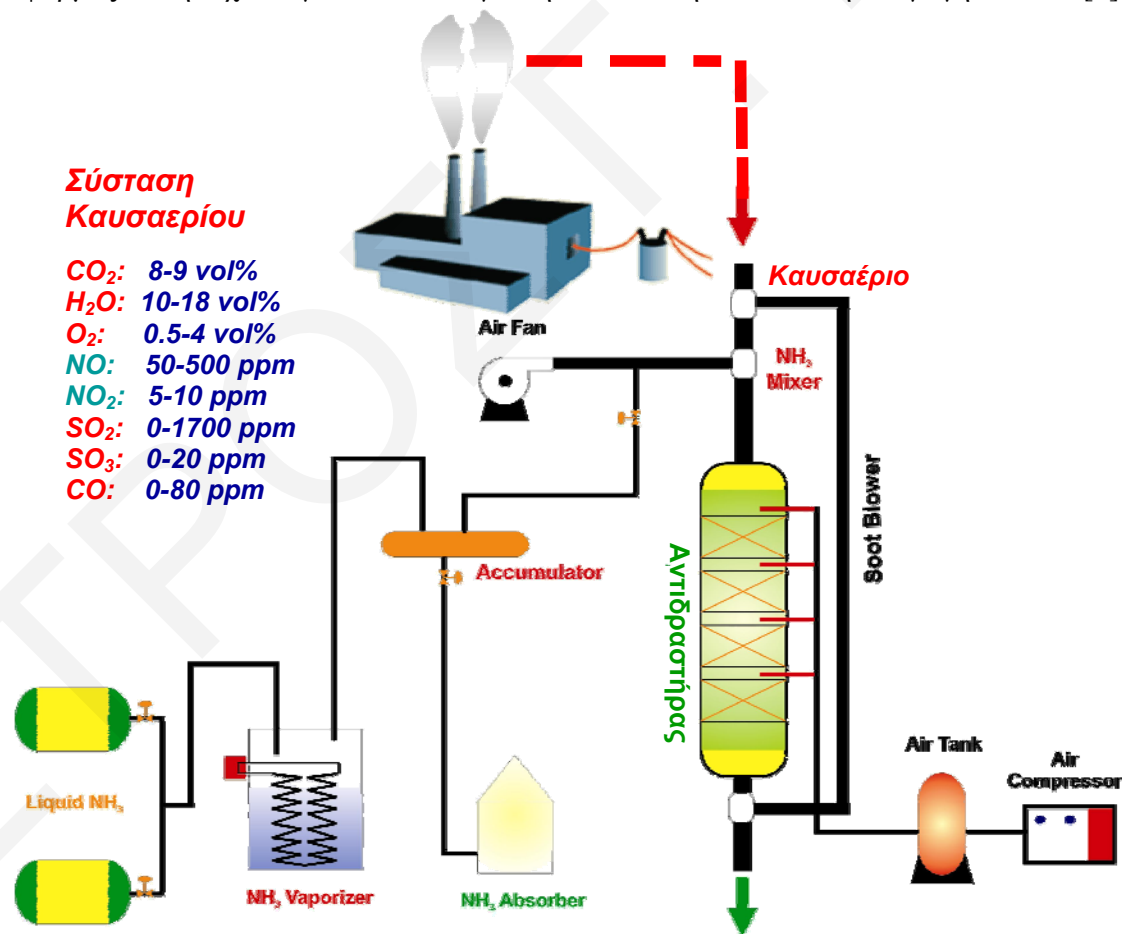
χρησιμοποιούνται καταλύτες (supported - Pt) $\text{NH}_3\text{-SCR}$ σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \approx 180^\circ\text{C}$).

(δ) Το όξινο θειικό αμμώνιο που προκύπτει (εξ. 1.4) προκαλεί προβλήματα εναπόθεσης στις εγκαταστάσεις και στο μηχανολογικό εξοπλισμό.

(ε) Το SO_2 που προκύπτει από την καύση του θείου που υπάρχει στο καύσιμο οδηγεί σε απενεργοποίηση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται (<3 χρόνια συνεχούς λειτουργίας).

(στ) Για μέγιστο βαθμό μετατροπής του NO σε λόγο $\text{NH}_3/\text{NO}=1$ ($X_{\text{NO}} \approx 90\%$), μέρος της NH_3 δεν αντιδρά με αποτέλεσμα ποσότητα να διαφεύγει στο περιβάλλον ($\text{NH}_3 \text{ slip} \approx 10 \text{ ppm}$).

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται ένας τυπικός σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 500 MW ο οποίος παράγει 6 τόνους NO_x /ημέρα και στον οποίο εφαρμόζεται η τεχνολογία $\text{NH}_3\text{-SCR}$ για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO [1].



Σχήμα 1.2: Καταλυτική τεχνολογία $\text{NH}_3\text{-SCR}$ για σταθερές πηγές ρύπανσης NO_x .

Ο βιομηχανικός καταλύτης που χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή (~95m³) διαθέτει θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας 300-400°C και επιτυγχάνεται μετατροπή των NO_x≈95% με S_{N2}>95%.

1.2.2 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογονανθράκων (HC-SCR)

Η χρήση υδρογονανθράκων στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO έχει μελετηθεί ερευνητικά τα τελευταία χρόνια ως πιθανή τεχνολογία de-NO_x για την αντικατάσταση της υπάρχουσας NH₃-SCR [39]. Το πλεονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι ότι μερικοί υδρογονάνθρακες υπάρχουν σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις στα καυσαέρια διεργασιών καύσης ή ακόμα μπορούν να παραχθούν in-situ από το ίδιο το καύσιμο και με αυτό τον τρόπο περιορίζεται σημαντικά το κόστος της μεθόδου. Η αντίδραση αναγωγής του NO με χρήση υδρογονάνθρακα (π.χ. CH₄) ως αναγωγικού δίδεται πιο κάτω:



Ταυτόχρονα ο υδρογονάνθρακας μπορεί να υποστεί καύση:



Τα καταλυτικά συστήματα που έχουν δοκιμαστεί μέχρι στιγμής μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες [40-48]:

- (α) Ζεόλιθοι,
- (β) Στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων, και
- (γ) Καταλύτες οξειδικού τύπου.

Η τεχνολογία HC-SCR δοκιμάστηκε για πρώτη φορά σε ζεολιθικούς καταλύτες από τους Iwamoto, Held και συνεργάτες τους το 1987 [4]. Συγκεκριμένα, πειράματα που έγιναν σε καταλύτη Cu-ZSM-5 έδειξαν σημαντική αύξηση της δραστηριότητας παρουσία υδρογονανθράκων και περίσσειας οξυγόνου, ενώ απουσία του τελευταίου η δραστηριότητα είναι μηδενική. Εκτός από το Cu δοκιμάστηκαν και άλλα μέταλλα, όπως Na, Co, Ni, Ga, La και Mn [49] με δραστικότερο τον καταλύτη Co-ZSM-5. Παρόλα αυτά, οι καταλύτες αυτοί απενεργοποιούνται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, δηλητηριάζονται παρουσία SO₂ [50], και παρουσιάζουν στενό θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, γεγονός που τους καθιστά ακατάλληλους για πρακτική εφαρμογή. Τα μειονεκτήματα αυτά οδήγησαν τους ερευνητές να στραφούν προς άλλα καταλυτικά

συστήματα με το ενδιαφέρον να επικεντρώνεται σε στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων. Οι τελευταίοι έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναγωγής του NO με τη χρήση υδρογονανθράκων σε συνθήκες περίσσειας O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-250°C [43-47]. Βρέθηκαν μάλιστα να είναι λιγότερο ευαίσθητοι στην παρουσία νερού ή/και SO₂ στην τροφοδοσία [51, 52]. Εντούτοις, οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt και Pd διαθέτουν *χαμηλή εκλεκτικότητα* ως προς το επιθυμητό προϊόν (N₂) για την τεχνολογία HC-SCR [43-47]. Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι καταλύτες, παρόλο που παρουσιάζουν ικανοποιητική δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας τους είναι αρκετά στενό [53-58]. Από την άλλη, τα απλά και μικτά οξείδια μετάλλων βρέθηκε ότι παρουσιάζουν χαμηλή δραστηριότητα σε T>500°C παρόλο που είναι αρκετά εκλεκτικά ως προς N₂ [59-62]. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 400°C οι καταλύτες αυτοί παραμένουν ανενεργοί.

Οι υδρογονάνθρακες που συνήθως χρησιμοποιούνται ως αναγωγικά μέσα στην τεχνολογία HC-SCR είναι:

(α) Μεθάνιο (CH₄) - Η μεγάλη του διαθεσιμότητα (85-90% του φυσικού αερίου), η ευρεία χρήση του ως καυσίμου σε πληθώρα βιομηχανικών δραστηριοτήτων, καθώς και το μικρό κόστος απόκτησής του, το καθιστούν ως το *πλέον επιθυμητό αναγωγικό* για την υπόψη διεργασία. Ως αποτέλεσμα, οι πλείστες ερευνητικές ομάδες που μελετούν την τεχνολογία HC-SCR χρησιμοποιούν το CH₄ [9, 11, 63-70]. Το σημαντικότερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει η χρήση του CH₄ είναι η χαμηλή εκλεκτικότητα προς N₂ με σημαντική παραγωγή N₂O στα μέχρι στιγμής καταλυτικά συστήματα που έχουν αναπτυχθεί [53].

(β) Προπάνιο (C₃H₈) - Θεωρείται από πολλούς ερευνητές ως ένα από τα σημαντικότερα αναγωγικά μέσα για την τεχνολογία HC-SCR [71-78] όπου μελετήθηκαν στηριζόμενοι καταλύτες Ir, Ag, Co, Mo, Zr, Pt και Ni σε υποστρώματα TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ και SiO₂. Έχει βρεθεί ότι η μετατροπή του NO παίρνει μέγιστη τιμή 60% στους 500°C σε καταλύτη 2%κ.β. Ag/Al₂O₃, ενώ παρουσία H₂ αυξάνεται τόσο η δραστηριότητα (X_{NO}=80%) όσο και η σταθερότητα των στερεών καταλυτών παρουσία μέχρι και 50 ppm SO₂ [77].

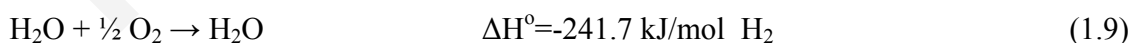
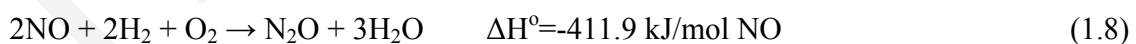
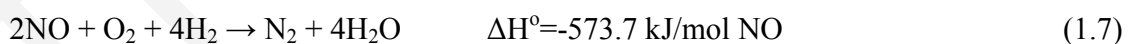
Παρόλο που η τεχνολογία HC-SCR φαίνεται υποσχόμενη ως εναλλακτική de-NO_x τεχνολογία της ήδη υπάρχουσας NH₃-SCR, εντούτοις παρουσιάζει αρκετά σημαντικά

μειονεκτήματα. Η χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 , η υψηλή ευαισθησία των χρησιμοποιούμενων καταλυτών παρουσία H_2O και SO_2 , και η απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων CO_2 στην ατμόσφαιρα (αέριο που συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου) όπως φαίνεται από τις εξ. 1.5. και 1.6, εμποδίζουν την τεχνολογία HC-SCR να εφαρμοστεί σε σταθερές πηγές ρύπανσης NO_x [56, 79]. Στην περίπτωση μάλιστα όπου απαιτείται περίσσεια υδρογονάνθρακα στην τροφοδοσία, υπάρχει ο κίνδυνος διαφυγής του στο περιβάλλον, ενώ η καύση του επιβαρύνει περισσότερο το περιβάλλον με CO_2 [28].

1.2.3 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO Παρουσία Υδρογόνου (H_2 -SCR)

Στις μέρες μας παρουσιάζεται μια έντονη δραστηριότητα προς τη δημιουργία «οικονομίας του H_2 » (Hydrogen Economy), αφού το τελευταίο θεωρείται ως ιδανικός ενεργειακός φορέας για την ανάπτυξη ενός σταθερού ενεργειακού συστήματος για την αντιμετώπιση της μείωσης των ενεργειακών αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων [80]. Στο σύντομο μέλλον αναμένεται να αυξηθεί η διαθεσιμότητα του H_2 στις βιομηχανικές μονάδες με ένα ρυθμό της τάξης του 10% ανά έτος, αφού ανά το παγκόσμιο αυξάνεται η απαίτηση για H_2 , ενώ παράλληλα υπολογίζεται ότι το κόστος του θα μειωθεί [81]. Ήδη το H_2 χρησιμοποιείται σε πολλές διεργασίες κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία, όπως σε αντιδράσεις παραγωγής μεθανόλης [82, 83] και μετατροπής της σε συνθετική βενζίνη [84, 85], αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης και υδρογόνωσης [86-89], παραγωγή αμμωνίας [90, 91] και υδρογονανθράκων (διεργασία Fischer-Tropsch) [92-94].

Σ' αντίθεση με τις προαναφερθείσες τεχνολογίες για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x , το H_2 είναι αέριο φιλικό προς το περιβάλλον το οποίο αντιδρά με το NO παρουσία O_2 σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις [95]:



Το H_2 έχει αναφερθεί ότι είναι αρκετά δραστικό αναγωγικό μέσο για την αναγωγή του NO τόσο παρουσία, όσο και απουσία O_2 στην τροφοδοσία, ενώ οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως διαθέτουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 [66, 96-104]. Το 1961, για πρώτη φορά, οι Andersen et al. [105] μελέτησαν την H_2 -SCR του NO

παρουσία O_2 προσομοιάζοντας τη σύσταση τροφοδοσίας με εκείνη βιομηχανίας παραγωγής νιτρικού οξέος και χρησιμοποιώντας εμπορικό καταλύτη με δραστική φάση Pt και Pd. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή των NO_x παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων H_2 στην τροφοδοσία (>5%) απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $120^\circ C$. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες όμως ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης απενεργοποιείται γρήγορα. Έπειτα, οι Shelef και Gandhi [106-108] μελέτησαν την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ παρουσία H_2O και υδρογονανθράκων σε καταλύτες Cu/Cr_2O_3 και βρήκαν ότι το κύριο προϊόν ήταν η NH_3 . Σε θερμοκρασίες πέραν των $700^\circ C$, η συγκέντρωση της παραγόμενης NH_3 μειωνόταν δραματικά. Παρόλα αυτά, από τη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία προέκυψε το συμπέρασμα ότι η σύσταση της τροφοδοσίας καθορίζει τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση H_2 -SCR αφού όσο μειώνεται η συγκέντρωση του NO τόσο μειώνεται η παραγωγή NH_3 . Παρατηρήθηκε επίσης, ότι απουσία υδρογονανθράκων δεν παράγεται καθόλου NH_3 . Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν και οι Kobylinski και Taylor [109] οι οποίοι απέδειξαν ότι η NH_3 προκύπτει από το υδρογόνο που περιέχεται στους υδρατμούς και στους υδρογονάνθρακες και όχι από το μοριακό H_2 της τροφοδοσίας. Οι ερευνητές αυτοί απέδειξαν επίσης ότι πολύ σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό NH_3 παίζει το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται ως φορέας στον στηριζόμενο καταλύτη. Εκτός όμως από την NH_3 η αντίδραση $NO/H_2/O_2$ οδηγεί στην παραγωγή N_2O [110, 111], ενώ το H_2 , παρουσία O_2 (>5%) και σε υψηλές θερμοκρασίες, καίγεται προς παραγωγή H_2O με αποτέλεσμα η αντίδραση να ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (< $300^\circ C$). Παρόλα αυτά, τα τελευταία 15 χρόνια παρατηρείται μεγάλο ενδιαφέρον τόσο στην επιστημονική κοινότητα όσο και στη βιομηχανία για την τεχνολογία H_2 -SCR [95, 110-124]. Για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ έχει μελετηθεί ένας σχετικά μεγάλος αριθμός καταλυτών που παρουσιάζονται πιο κάτω.

Οι Taylor και συνεργάτες του [101, 102, 125] μελέτησαν μια σειρά καταλυτών που είχαν ως φορέα ζεολιθικά υποστρώματα τύπου ZSM-5 και δραστική φάση Rh, Pt, Cu και Co. Τη μεγαλύτερη δραστικότητα παρουσίασε ο στηριζόμενος καταλύτης Pt, ενώ η σειρά δραστικότητας των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργός φάση ήταν: Pt>Rh>Co>Cu. Απουσία O_2 η μετατροπή του NO μειώνεται δραματικά με αύξηση της μερικής πίεσης του H_2 στην τροφοδοσία, παρόλο που ο μοναδικός καταλύτης που δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την έλλειψη O_2 είναι ο Co-ZSM-5. Οι καταλύτες αυτοί

παρόλο που δεν διαθέτουν υψηλή S_{N_2} εντούτοις επιτυγχάνουν αρκετά υψηλή μετατροπή του NO παρουσία O_2 .

Οι Grange et al. [4] έχουν μελετήσει την αναγωγή του NO σε συνθήκες περίσσειας H_2 απουσία O_2 και σε ένα μεγάλο αριθμό περοβσκιτικών υλικών με δραστική φάση το Co. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν έδειξαν πλήρη μετατροπή του NO με μέγιστη εκλεκτικότητα σε N_2 την τιμή 50% στους $450^\circ C$ ($La_{0.85}Ba_{0.15}CoO_3$). Παρόλα αυτά δεν κατέστη δυνατός ο συσχετισμός μεταξύ της χημικής σύστασης του καταλύτη και της απόδοσης του. Οι ερευνητές κατέληξαν στα ίδια συμπεράσματα και για στηριζόμενους καταλύτες Co και Pd σε διαφορετικά περοβσκιτικά υποστρώματα (π.χ. $LaAl_{0.5}Co_{0.5}O_3$, $La_{0.4}Pd_{0.6}CoO_3$) [126]. Η αντίδραση NO/H_2 μελετήθηκε για διαφορετικούς λόγους NO/H_2 σε μια σειρά καταλυτών $La_{0.9}A_{0.1}B'O_3$ (όπου $A'=Ce$ ή Eu και $B=Mn$ ή Co) και $La_{0.8}Sr_{0.2}BO_3$ (όπου $B=Mn, Ni, Co$ και Fe) [127]. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του H_2 στην τροφοδοσία η μετατροπή του NO αυξάνεται, ενώ πλήρης μετατροπή του NO επιτυγχάνεται στους $300^\circ C$. Η ενεργότητα των καταλυτών με βάση τη δραστική φάση ακολουθεί τη σειρά: $Co > Ni > Mn > Fe$, ενώ με βάση την εκλεκτικότητα ως προς N_2 : $Mn > Fe > Co > Ni$. Αρκετά δραστικά παρουσιάζονται και περοβσκιτικά υλικά του τύπου $La_{1-x}Sr_xMO_3$, όπου $M=Fe, Co$ [104]. Οι καταλύτες κοβαλτίου βρέθηκαν και σ' αυτή την περίπτωση να είναι δραστικότεροι των καταλυτών Fe , ενώ η παρουσία O_2 στην τροφοδοσία οδηγεί στην απενεργοποίηση των καταλυτών.

Μελέτες σε περοβσκιτικά υλικά έχουν γίνει και στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων [115, 116, 118]. Τα περοβσκιτικά υλικά που δοκιμάστηκαν (0.1%κ.β. $Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ και 0.1%κ.β. $Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$) που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα του Pt και μελετήθηκαν παρουσία O_2 και H_2O στην τροφοδοσία. Από τις καταλυτικές δοκιμές που διενεργήθηκαν φάνηκε ότι στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή των $100-200^\circ C$ επιτεύχθηκε $S_{N_2}=93\%$ και $X_{NO}=80\%$. Η εκλεκτικότητα αυτή σε N_2 είναι από τις υψηλότερες τιμές που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$. Οι ερευνητές απέδειξαν επίσης τον ευεργετικό ρόλο του Pt στην αντίδραση $NO/H_2/O_2$ αφού ενισχύει την προσρόφηση του NO στο υπόστρωμα.

Από τα μέταλλα που έχουν ερευνηθεί ως δραστική φάση σε καταλύτες H_2 -SCR καταλληλότερα θεωρούνται τα ευγενή μέταλλα Pt, Pd και Rh [112-120, 124, 128-149].

Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες που διαθέτουν δραστική φάση ένα από τα μέταλλα αυτά παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Λόγω της μικρής τους διαθεσιμότητας και του υψηλού τους κόστους γίνεται προσπάθεια χρήσης τους σε μικρές φορτίσεις (<2%κ.β.) και προσπάθεια επίτευξης μέγιστης δυνατής διασποράς στο υπόστρωμα. Από τα τρία ευγενή μέταλλα για την τεχνολογία H_2 -SCR το δραστικότερο παρουσιάζεται να είναι ο Pt [112-118, 124, 128-134, 148, 149]. Οι Yokota et al. [114] μελέτησαν την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ σε καταλύτη 2%κ.β. Pt-Mo-Na/SiO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 90-300°C. Ο καταλύτης βρέθηκε να παρουσιάζει χαμηλή S_{N_2} και σταθερότητα, όπου με αύξηση της συγκέντρωσης του H_2 στην τροφοδοσία από 0.1 σε 0.6% η μετατροπή του NO παίρνει μέγιστη τιμή 80% στους 130°C. Επίσης, η παρουσία CO στο αντιδρών μίγμα οδηγεί σε αύξηση της X_{NO} και μετατόπιση της μέγιστης τιμής μετατροπής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η Frank και οι συνεργάτες της [112] μελέτησαν την αντίδραση H_2 -SCR σε καταλύτες Pt-Mo-Co/α-Al₂O₃ και βρήκαν ότι η S_{N_2} λαμβάνει τιμές μέχρι και 75% παρόλο που παρουσία H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας έχει ως συνέπεια την απενεργοποίηση των καταλυτών. Πρόσφατα οι Hamada et al. [149] παρασκεύασαν στηριζόμενους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/HT (υδροταλκίτες, $Mg_{0.74}Al_{0.26}(OH)_2(NO_3)_{0.26} \cdot nH_2O$) για τη μελέτη της δραστηριότητας τους στην αντίδραση $NO/H_2/O_2$. Παρόλο που η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι πολύ μικρή (20-53%) στη θερμοκρασιακή περιοχή 40-140°C, εντούτοις πέραν των 80°C επιτεύχθηκε πλήρης μετατροπή του NO. Σε παράλληλα πειράματα, οι ίδιοι ερευνητές απέδειξαν ότι με αύξηση της μερικής πίεσης του H_2 στην τροφοδοσία αυξάνεται ελαφρώς η μετατροπή ενώ η εκλεκτικότητα παραμένει σταθερή. Ακόμη, με αύξηση της μερικής πίεσης του O_2 επέρχεται μείωση της X_{NO} ενώ η S_{N_2} παραμένει αμετάβλητη.

Οι Costa et al. [9, 81, 95, 115-118, 128-130] μελέτησαν την απόδοση μιας σειράς στηριζόμενων καταλυτών Pt σε υποστρώματα μεταλλοξειδίων (MgO, La₂O₃, TiO₂, CaO, CeO₂, Y₂O₃, SiO₂) για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO παρουσία H_2 σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες (H_2 -SCR) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C. Βρέθηκε ότι οι καταλύτες Pt/MgO και Pt/CeO₂ παρουσιάζουν τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, αφού ο πρώτος παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα σε N_2 σε θερμοκρασίες 100-200°C, ενώ ο τελευταίος παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα, χαμηλή εκλεκτικότητα σε N_2 , αλλά πολύ μεγάλο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας

(ΔT για $X_{NO} > \frac{1}{2} X_{NO}^{max}$). Ο συνδυασμός των υποστρωμάτων MgO και CeO₂ (1:1) και 0.1%κ.β. Pt οδήγησε σε ένα εξαιρετικά δραστικό και εκλεκτικό καταλύτη ($X_{NO}=95\%$, $S_{N_2}=82\%$, $T=150^\circ C$) ο οποίος διαθέτει και ένα ευρύ θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας. Το καταλυτικό αυτό σύστημα έχει κατοχυρωθεί με ένα αριθμό διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και έχει αναγνωρισθεί ως το καλύτερο για άμεση εφαρμογή στην τεχνολογία H₂-SCR [129]. Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης παρουσία H₂O, SO₂, CO και CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας. Με αύξηση της φόρτισης της δραστικής φάσης Pt από 0.1 μέχρι 2%κ.β. βρέθηκε ότι ο ειδικός ρυθμός παραγωγής N₂ (mol/g_{Pt}.s) μειώνεται.

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα διαφόρων στηριζόμενων καταλυτικών συστημάτων Pt (περοβσκίτες και μεταλλοξειδία ως υποστρώματα) για την αντίδραση NO/H₂/O₂ που προέκυψαν από ερευνητικές προσπάθειες του Εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [9, 81, 95, 115-118, 128-130].

Πίνακας 1.1: Σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς στηριζόμενων καταλυτών Pt (0.1%κ.β.) σε οξειδικά και περοβσκιτικά υποστρώματα για την αντίδραση NO/H₂/O₂.

Καταλύτης	T _{max} (°C)	X _{NO} (%)	S _{N₂} (%)
Pt/Al ₂ O ₃	125	66	60
Pt/La ₂ O ₃	300	24	87
Pt/SiO ₂	120	80	65
Pt/TiO ₂	100	85	46
Pt/Y ₂ O ₃	150	80	77
Pt/CaO	200	83	75
Pt/MgO	140	94	72
Pt/CeO ₂	150	87	42
Pt/MgO-CeO ₂	150	98	84
Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	150	88	79
Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	160	90	93

Οι σημαντικότεροι λόγοι για τους οποίους η εναπόθεση της δραστικής φάσης Pt σε συγκεκριμένους μικτούς οξειδικούς ή περοβσκιτικούς φορείς οδηγεί σε στερεά

καταλυτικά με υψηλή απόδοση σε N_2 φαίνεται να οφείλονται στο γεγονός ότι τέτοιου είδους υποστρώματα:

(α) διευκολύνουν το σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών NO_x , όπως NO_2^- και NO_3^- τα οποία σχηματίζονται κυρίως μετά από οξείδωση του μοριακά προσροφημένου NO στη δραστική φάση Pt και προσρόφηση τους στο υπόστρωμα. Ακολούθως, τα είδη αυτά ανάγονται από το διασπαστικά προσροφημένο ατομικό H στο Pt το οποίο διαχέεται στο υπόστρωμα [81]. Η αναγωγή των ενδιάμεσων ειδών NO_x λαμβάνει χώρα με υψηλότερο ρυθμό σε σχέση με το μοριακά προσροφημένο NO .

(β) ρυθμίζουν την επιφανειακή κάλυψη του H στη δραστική φάση (Pt) και στο φορέα (H -spillover, επιφανειακή διάχυση) με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνονται ο ρυθμός αντίδρασης και η εκλεκτικότητα σε N_2 .

(γ) ευνοούν το σχηματισμό προσροφημένων ειδών NO_x στο υπόστρωμα σε θέσεις κενές οξυγόνου, η αναγωγή των οποίων προχωρεί με μεγαλύτερο ρυθμό από την αναγωγή του μοριακά προσροφημένου NO στη δραστική φάση Pt , και

(δ) ενισχύουν τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ δραστικής φάσης και φορέα (φαινόμενο ηλεκτρονιακής επίδρασης μετάλλου φορέα για $d_M < 2.0$ nm) με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός N_2 παρά NH_3 ή N_2O .

Επιπλέον, για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σε στηριζόμενους καταλύτες Pd [135, 136, 151] οι οποίοι παρουσιάζουν βελτιωμένη εκλεκτικότητα σε N_2 αλλά μικρότερη X_{NO} σε σχέση με τους στηριζόμενους καταλύτες Pt . Οι Ueda et al. [113, 150] μελέτησαν στηριζόμενους καταλύτες Pd (1%κ.β.) σε υποστρώματα μεταλλοξειδίων (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , BaO , MgO , CeO_2 , La_2O_3 , SrO , SnO_2) για τη θερμοκρασιακή περιοχή 50-400°C ($GHSV=20.000$ h⁻¹). Βρέθηκε ότι ο καταλύτης 1%κ.β. Pd/TiO_2 διαθέτει την υψηλότερη δραστηριότητα ($X_{NO}=50\%$ στους 100°C) με την εκλεκτικότητα ως προς N_2 να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός ότι η εκλεκτικότητα σε N_2 στους στηριζόμενους καταλύτες Pd είναι μεγαλύτερη από τους καταλύτες Pt πιθανό να οφείλεται στο ότι η δραστική φάση στην πρώτη περίπτωση παρουσιάζεται στην οξειδωμένη της μορφή (PdO), ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο Pt είναι μερικώς ανηγμένος (Pt^{n+}/Pt^0). Η παρουσία CO στο ρεύμα τροφοδοσίας βρέθηκε να οδηγεί στη μείωση της δραστηριότητας των στηριζόμενων καταλυτών Pd [113]. Οι Barrera et al. [135, 136] μελέτησαν μια σειρά στηριζόμενων

καταλυτών Pd σε μικτά οξειδικά υποστρώματα που προέκυψαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (sol-gel). Ο καταλύτης 0.3%κ.β. Pd/Al₂O₃-La₂O₃ βρέθηκε ότι παρουσιάζει πλήρη μετατροπή του NO στους 200°C, ενώ η S_{N2} παίρνει τιμές μέχρι και 80%.

Για πρακτική εφαρμογή των καταλυτών τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές πηγές ρύπανσης αναμένεται η εναπόθεση τους σε κεραμικούς μονόλιθους. Ήδη η βιομηχανία χρησιμοποιεί πληθώρα μονολιθικών καταλυτών για τον περιορισμό της αέριας ρύπανσης. Ο κορδιερίτης αποτελεί τον πιο χρησιμοποιημένο μονόλιθο για την τεχνολογία NH₃-SCR η οποία εφαρμόζεται στη βιομηχανία [151]. Στις βιομηχανίες παραγωγής νιτρικού οξέος χρησιμοποιούνται συνήθως de-NO_x καταλύτες και V₂O₅-WO₃/TiO₂. Σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται καταλύτες Pt/Al₂O₃ που περιέχουν Cr₂O₃, Fe₂O₃, CoO και/ή MoO₃, ενώ οι μονόλιθοι παρασκευάζονται σε τεμάχια διαμέτρου 1m. Μέχρι το 1994, μόνο στη Γερμανία και την Ιαπωνία έχουν χρησιμοποιηθεί 56.000 m³ καταλυτών (NH₃-SCR) αξίας \$800 εκατομμυρίων. Σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας απαιτείται για 1 MW ενέργειας 1-1.5 m³ καταλύτης. Έτσι, σε ένα τυπικό σταθμό των 800 MW ο μονολιθικός καταλύτης που χρησιμοποιείται φτάνει τα 1000 m³ [151]. Η εφαρμογή των μονολιθικών καταλυτών για την αντίδραση NH₃-SCR έχει μελετηθεί και για το σύστημα 5%κ.β. V₂O₅/TiO₂ όπου βρέθηκε ότι στη θερμοκρασιακή περιοχή 220-425°C επιτυγχάνεται 95% μετατροπή των NO_x (GHSV=30.000 h⁻¹). Την ίδια μετατροπή διαθέτει και το σύστημα 5%κ.β. Fe₂O₃/14%Mordenite-77%TiO₂-9%SiO₂ σε πιο υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή (375-600°C). Ο μονολιθικός καταλύτης Fe/Mordenite παρουσιάζει θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας 350-550°C, ενώ ο Cu/Mordenite 250-430°C [152].

1.3 Παραγωγή H₂ Μέσω Καταλυτικής Διάσπασης Υδρογονανθράκων

Οι ολοένα αυξανόμενες ανάγκες σε ενέργεια του διαρκώς αναπτυσσόμενου τεχνολογικού πολιτισμού, σε αντίθεση με τα συρρικνούμενα αποθέματα υγρών και στερεών καυσίμων, οδηγούν τον πλανήτη με μαθηματική ακρίβεια σε σύντομο ενεργειακό αδιέξοδο [153]. Ένας από τους δαπανηρότερους ενεργειακούς τομείς είναι τα μέσα μεταφοράς (μηχανοκίνητα οχήματα με μηχανές εσωτερικής καύσης). Για να εκτιμηθεί το μέγεθος της ανάγκης για ενέργεια αρκεί μόνο να αναφερθεί ότι το 2001 ο

παγκόσμιος στόλος των αυτοκινήτων ιδιωτικής χρήσης ανήλθε στα 750 εκατομμύρια με ετήσια παραγωγή περίπου 56 εκατομμύρια [153].

Τα αποθέματα αργού πετρελαίου συνεχώς μειώνονται και η πιθανή εξάντλησή τους αναμένεται σε 40 περίπου χρόνια [153]. Αξίζει να αναφερθεί ότι σήμερα, χώρες που δεν αποτελούν μέλη του ΟΠΕΚ έχουν φτάσει στο μέγιστο της παραγωγής τους. Παρόλα αυτά, με μια πιο σφαιρική και ενδελεχή μελέτη του προβλήματος και με γνώμονα πάντα ότι το αργό πετρέλαιο αποτελεί σήμερα τη βάση της παγκόσμιας οικονομίας, προκύπτει μια πιο απαισιόδοξη όψη του προβλήματος. Σε αυτή την διαφορετική πλευρά της επερχόμενης ενεργειακής κρίσης, τα αρνητικά αποτελέσματα της μείωσης των αποθεμάτων του αργού πετρελαίου θα αρχίσουν να εμφανίζονται πολύ πριν την ολική εξάντληση τους. Ήδη, η τιμή του αργού πετρελαίου άρχισε να εκτινάσσεται στα ύψη συμπαρασύροντας την παγκόσμια οικονομία σε μια πιθανή κατάρρευση με ιδιαίτερα αρνητικές επιπτώσεις για τις φτωχότερες οικονομικά χώρες [153]. Το πρόβλημα οξύνεται ακόμη περισσότερο με την έκρυθμη κατάσταση που επικρατεί στη Μέση Ανατολή καθιστώντας έτσι άμεση και αναπόφευκτη την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών προς μια πιο αποδοτική εκμετάλλευση νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών καλείται να καλύψει ενεργειακά τους τρεις βασικούς τομείς της οικονομίας:

- μέσα μαζικής μεταφοράς
- σταθμούς παραγωγής ενέργειας, και
- βιομηχανία.

Βρισκόμαστε ήδη στο μεταίχμιο δυο τεχνολογικών εποχών, της τεχνολογικής εποχής με βάση το πετρέλαιο και αυτής με βάση τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, και ειδικότερα του υδρογόνου [153].

Το υδρογόνο αποτελεί το βασικότερο και πιο διαδεδομένο στοιχείο στο σύμπαν. Πέραν από τη μελλοντική χρήση του (μοριακό υδρογόνο, H₂) ως ενεργειακός φορέας τυγχάνει σήμερα ευρείας χρήσης σε ένα μεγάλο εύρος τεχνολογιών (κύρια της χημικής βιομηχανίας) και αυτό φαίνεται μέσα από την τεράστια παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου που ανέρχεται στους 41 εκ. τόνους ετησίως [153, 154].

Οι σημερινές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιούν μπορούν να καταταχθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες [153].

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι τεχνικές που παράγουν υδρογόνο από υδρογονάνθρακες μέσα από μια διαδικασία που ονομάζεται *αναμόρφωση* ή επεξεργασία καυσίμων, όπως για παράδειγμα η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (methane steam reforming). Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι τεχνολογίες που παράγουν υδρογόνο από το νερό, όπως για παράδειγμα η ηλεκτρόλυση, όπου με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας διασπάται το νερό στα συστατικά του H_2 και O_2 . Οι σημαντικότερες τεχνολογίες παραγωγής H_2 που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι πιο κάτω [153, 155]:

α) Τεχνολογίες αναμόρφωσης

- i. Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (methane steam reforming, SMR) [153, 155, 156].
- ii. Αναμόρφωση βιομάζας με ατμό (steam reforming of biomass) [153, 157].
- iii. Αναμόρφωση άνθρακα με ατμό (coal steam reforming) [153].

β) Τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης του νερού με χρήση πυρηνικής, αιολικής ή ηλιακής ενέργειας [153, 158].

γ) Τεχνολογίες κελιών καυσίμου (hydrogen fuel cells) [159, 160].

Οι τεχνολογίες που έχουν αναφερθεί, παρόλο που είναι εφικτές εντούτοις επί του παρόντος δεν είναι οικονομικά και ενεργειακά ανταγωνιστικές, γεγονός που τις καθιστά ασύμφορες να αντικαταστήσουν την ήδη υπάρχουσα τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα [161]. Πρόσφατη έρευνα που διεξήχθη από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Ενέργειας [162] καθώς και μελέτη στα πλαίσια της E.E. (Shell, General Motors, Exxon Mobil, BP) [163] έδειξαν ότι οι αέριοι ρύποι που προκύπτουν από την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (κυρίως CO_2) είναι αποτρεπτικός παράγοντας για τη χρήση της τεχνολογίας για παραγωγή ενέργειας. Ένας τυπικός σταθμός παραγωγής H_2 μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR) ο οποίος παράγει $1 \times 10^6 \text{ m}^3 H_2$ /ημέρα εκπέμπει στην ατμόσφαιρα $0.3-0.4 \times 10^6 \text{ m}^3 CO_2$ /ημέρα [164]. Οι εκπομπές CO_2 είναι διπλάσιες στην περίπτωση της τεχνολογίας αεριοποίησης του άνθρακα σε σύγκριση με την τεχνολογία SMR. Μια πιθανή διαδικασία καθαρισμού του H_2 από το CO_2 θα έχει ως συνέπεια την αύξηση του κόστους παραγωγής H_2 της τάξης του 50% [161]. Μια εναλλακτική, πιο φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία παραγωγής H_2 είναι η καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων στην οποία τα τελικά προϊόντα είναι το αέριο H_2 και ο στερεός άνθρακας ο οποίος μπορεί να συλλεχθεί και να

χρησιμοποιηθεί περαιτέρω. Επίσης, μέσω της καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων προς παραγωγή H₂ είναι δυνατή η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα (μέθοδος CCVD) [165].

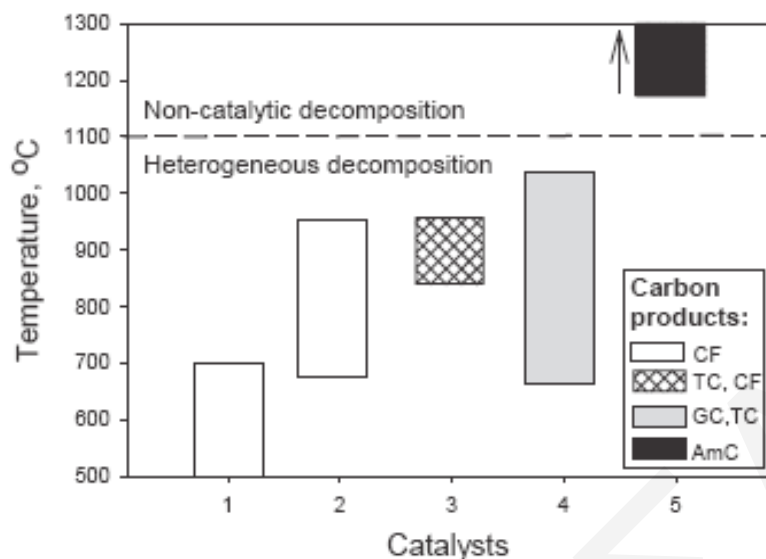
Ο υδρογονάνθρακας που έχει μελετηθεί διεξοδικά στη βιβλιογραφία για την παραγωγή H₂ με καταλυτική διάσπαση είναι το μεθάνιο κι αυτό γιατί το CH₄ διαθέτει τη μεγαλύτερη αναλογία H/C από όλους τους υδρογονάνθρακες σύμφωνα με την αντίδραση [165-167]:



Το CO₂ που εκπέμπεται από την πιο πάνω διεργασία φτάνει μέχρι τα 0.05 mol CO₂/mol H₂ σε σύγκριση με 0.43 mol CO₂/mol H₂ που εκπέμπονται μέσω της τεχνολογίας SMR [166]. Ο δεσμός C-H στο CH₄ είναι πολύ ισχυρός, της τάξης των 440 kJ/mol γεγονός που το κατατάσσει ανάμεσα στα πιο θερμοδυναμικά σταθερά μόρια με συνέπεια οι θερμοκρασίες που απαιτούνται για την διάσπαση του (θερμική διάσπαση) να είναι πέραν των 1000°C. Οι στηριζόμενοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη διάσπαση του μεθανίου διαθέτουν δραστική φάση μέταλλα μετάπτωσης ή ευγενή μέταλλα. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα για τα είδη των δραστικών φάσεων καταλυτών που χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση του CH₄ για παραγωγή H₂ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης [164] καθώς επίσης και τα είδη άνθρακα που προκύπτουν. Οι στηριζόμενοι καταλύτες Ni έχουν προσελκύσει σε μεγάλο βαθμό το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της μεγάλης τους δραστικότητας (θερμοκρασία αντίδρασης 500-700°C), του χαμηλού κόστους που παρουσιάζουν, της μεγαλύτερης αφθονίας Ni σε σχέση με πολλά άλλα δραστικά μέταλλα, καθώς και της ικανότητας τους να παράγουν ταυτόχρονα CNTs [161, 168-171].

Εκτός από το μεθάνιο έχουν διεξαχθεί αρκετές ερευνητικές μελέτες για τη χρήση βαρύτερων υδρογονανθράκων για παραγωγή υδρογόνου με σημαντικότερους το αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Έτσι, στην περίπτωση του προπανίου (εξ. 1.11) ο δεσμός C-H είναι ασθενέστερος (402.2 kJ/mol) σε σχέση με τον αντίστοιχο δεσμό του μεθανίου, με αποτέλεσμα η διάσπαση του να είναι δυνατή σε θερμοκρασίες μεταξύ 800-900°C [172].



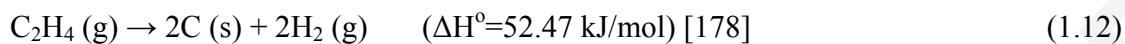


Σχήμα 1.3: Γραφική αναπαράσταση δεδομένων δραστηκής φάσης καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή H_2 μέσω της καταλυτικής διάσπασης CH_4 σαν συνάρτηση της θερμοκρασιακής περιοχής λειτουργίας. Δραστηκή φάση καταλυτών: 1 – Ni, 2 – Fe, 3 – C, 4 – Co, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo, W, 5 – απουσία καταλύτη. Προϊόντα άνθρακα που προκύπτουν: CF – νανοϊνίδια άνθρακα (carbon fibres), TC – πολύεδρα νανοσωματίδια άνθρακα, GC - γραφίτης, AmC – άμορφος άνθρακας [164].

Τα πλέον υποσχόμενα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση της δραστηκής φάσης έχουν ως βάση τον άνθρακα: ενεργός άνθρακας, μικροκρυσταλλικά γραφιτικά υποστρώματα, άμορφος άνθρακας [173-176]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις καταλυτικές δοκιμές έδειξαν μια σημαντικά αυξημένη δραστηκότητα των εν λόγω καταλυτών σε σχέση με καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων αποτελείται από οξειδία μετάλλων. Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι ένα ακόμα πλεονέκτημα που παρουσιάζει η χρήση υποστρωμάτων άνθρακα είναι το γεγονός ότι δεν απαιτείται διαχωρισμός του παραγόμενου άνθρακα από το υπόστρωμα κατά την καταλυτική διάσπαση των υδρογονανθράκων [164].

Η καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου προς παραγωγή H_2 δεν αναφέρεται στη βιβλιογραφία σε μεγάλη έκταση όπως συμβαίνει στην περίπτωση του μεθανίου, παρόλο που το πρώτο αποτελεί το σημαντικότερο προϊόν της πετροχημικής βιομηχανίας (προκύπτει κυρίως από τη διάσπαση πετρελαϊκών κλασμάτων). Συγκεκριμένα, το 1996 η

παγκόσμια παραγωγή σε αιθυλένιο έφτασε μέχρι και 79.3×10^6 τόνους με αγοραστική ζήτηση 71×10^6 τόνους, ενώ μέχρι το 2005 παρατηρήθηκε ετήσια αύξηση παραγωγής κατά 4.5% [177].



Ο δεσμός C-H στο αιθυλένιο είναι ασθενέστερος από αυτόν του μεθανίου (422 kJ/mol) και ισχυρότερος από τον αντίστοιχο δεσμό του προπυλενίου, λόγω του π δεσμού που υπάρχει στο μόριο [179]. Ως εκ τούτου, η διάσπαση του λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Πρώτος ο Engelder [180] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι χωρίς τη χρήση καταλύτη το αιθυλένιο δεν διασπάται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 500°C. Οι Bradley και Parr [181] βρήκαν ότι τα προϊόντα της διάσπασης του αιθυλενίου απουσία καταλύτη είναι ένα μίγμα αιθανίου και μεθανίου στη θερμοκρασιακή περιοχή των 500°C, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες το ποσοστό του αιθανίου μειώνεται με ταυτόχρονη αύξηση του μεθανίου. Οι Hollings και Cobb [181] παρατήρησαν ότι στη θερμοκρασιακή περιοχή των 800°C το αιθυλένιο διασπάται σε μεθάνιο και ακετυλένιο, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διάσπαση του οδηγεί στο σχηματισμό H_2 και CH_4 .

Οι Sabatier και Senderens μελέτησαν πρώτοι την καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου με χρήση στηριζόμενων καταλυτών Ni σε θερμοκρασίες 300-400°C. Χαρακτηριστικά αναφέρουν ότι όταν η αέρια τροφοδοσία αιθυλενίου έφτανε στον καταλύτη και αντιδρούσε διασπαστικά με το νικέλιο, η καταλυτική κλίνη σιγά-σιγά γέμιζε με ένα ογκώδες μαύρο υλικό το οποίο δεν ήταν τίποτε άλλο από άνθρακα ενώ ταυτόχρονα απελευθερωνόταν ποσότητα H_2 . Μέρος του H_2 βρέθηκε να αντιδρά με το αιθυλένιο του ρεύματος τροφοδοσίας και να οδηγεί στο σχηματισμό αιθανίου το οποίο ακολούθως διασπάται προς CH_4 σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το Co βρέθηκε να μην είναι τόσο δραστικό όσο το Ni, αφού ποσότητα του αιθυλενίου δεν διασπάται πλήρως στη θερμοκρασιακή περιοχή 360-425°C ($X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 40.5\%$) ενώ ο ρυθμός διάσπασης ήταν πολύ μικρός. Για να επιτευχθεί ικανοποιητικός ρυθμός διάσπασης θα πρέπει η θερμοκρασία αντίδρασης να είναι μεγαλύτερη των 550°C. Στη θερμοκρασία αυτή το H_2 που παρήχθη αντιστοιχούσε στο 82.7 % του αέριου μίγματος των προϊόντων, ενώ στους 400°C ήταν μόνο 33.5%. Ο Fe δεν αντιδρά παρά μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C με ρυθμό διάσπασης ακόμη πιο μικρό. Στους 365°C βρέθηκε ότι μόνο το 59.3% της αέριας τροφοδοσίας του αιθυλενίου διασπάται με το H_2 που προκύπτει να αποτελεί

το 40.7% του αέριου προϊόντος. Στους 425°C η διάσπαση του C₂H₄ φτάνει μέχρι και 98.7%, με το H₂ που προκύπτει να μην ξεπερνά το 50% του τελικού αέριου μίγματος.

Τα ευγενή μέταλλα, όπως ο Pt βρέθηκε ότι είναι σχεδόν ανενεργά όσον αφορά στην αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου [182]. Το καταλυτικό σύστημα Pt/MgO στους 600°C αντιδρά με το αιθυλένιο επιτυγχάνοντας X_{C₂H₄}=95%. Το Al₂O₃ στους 660°C οδηγεί σε πλήρη μετατροπή του αιθυλενίου, ενώ καταλυτικό σύστημα Pt/Al₂O₃ διασπά μόνο το 80% του C₂H₄. Το Pt/SiO₂ στους 650°C βρέθηκε ότι δεν είναι τόσο δραστικό αφού μόνο το 22% της αέριας τροφοδοσίας του αιθυλενίου αντιδρά και το αέριο προϊόν της αντίδρασης περιέχει μόνο 7% H₂. Από όσα έχουν αναφερθεί εξάγεται το συμπέρασμα ότι το Ni αποτελεί το πιο υποσχόμενο μέταλλο για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου για παραγωγή H₂. Όπως θα φανεί και σε επόμενα κεφάλαια, η χρήση Ni ως δραστικής φάσης σε στηριζόμενους καταλύτες οδηγεί σε εκπληκτικά αποτελέσματα όσον αφορά την υπόψη αντίδραση [170].

1.4 Σύνθεση Νανოსωλήνων Άνθρακα με τη Μέθοδο CCVD

1.4.1 Εισαγωγή

Αρκετά προϊόντα του άνθρακα με σωληνοειδή δομή ήταν γνωστά από το 1950 όταν η ηλεκτρονική μικροσκοπία κατέστη ευρέως διαδεδομένη [182]. Στις αρχές της δεκαετίας του '90 παρατηρήθηκαν ίνες άνθρακα με διάμετρο της τάξης των μερικών νανομέτρων, στις οποίες δόθηκε το όνομα «νανοσωλήνες άνθρακα» (Carbon Nanotubes, CNTs) [183]. Μία από τις πρώτες μεθόδους σύνθεσης νανოსωλήνων άνθρακα ήταν η CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) - Καταλυτική Χημική Εναπόθεση από Ατμό. Η μεγάλη ανάπτυξη της μεθόδου αυτής για την παρασκευή CNTs από την επιστημονική κοινότητα οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι νανοςωλήνες άνθρακα μπορούν να αναπτυχθούν κατευθείαν στο υπόστρωμα σε συγκεκριμένες θέσεις γεγονός πολύ σημαντικό από τεχνολογική άποψη. Η μέθοδος σύνθεσης CCVD δεν είναι ενεργειακά δαπανηρή, αφού δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους (arc-discharge και laser-ablation), με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογή σε ευρείας κλίμακας σύνθεση CNTs με χαμηλό κόστος [184]. Το γεγονός αυτό εξηγεί το γιατί πολλές ερευνητικές ομάδες σ' ολόκληρο τον κόσμο ασχολούνται με την ανάπτυξη νανοςωλήνων άνθρακα με τη συγκεκριμένη μέθοδο.

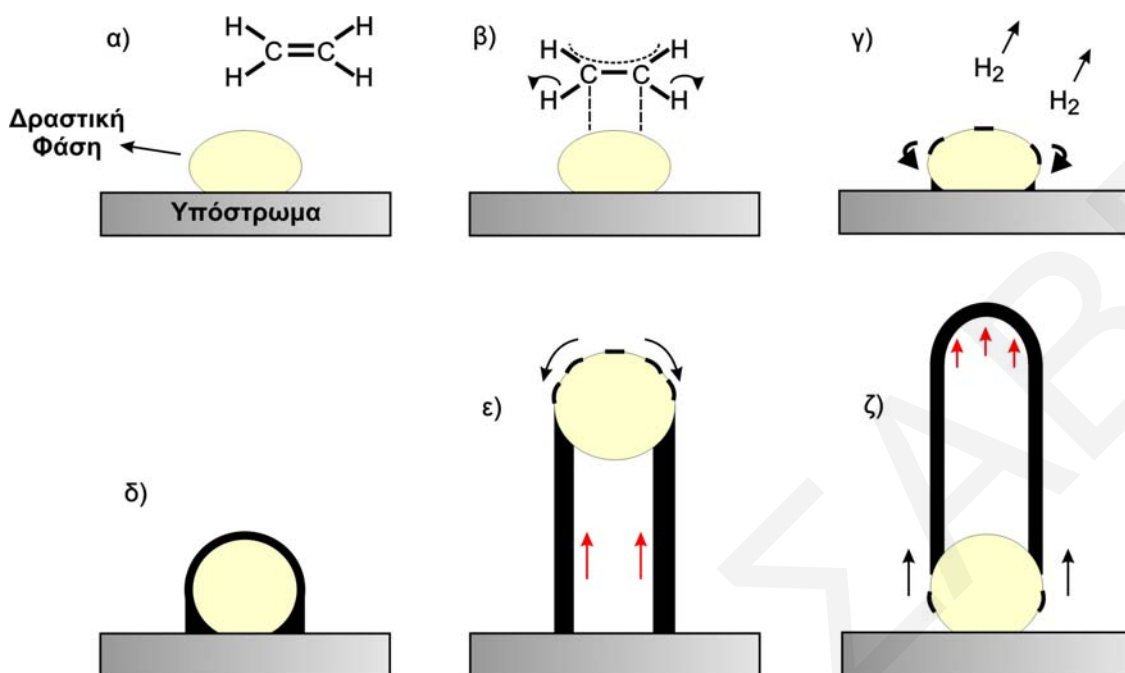
Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, και αφού τα καταλυτικά σωματίδια του μετάλλου εναποτεθούν σε υπόστρωμα, ο καταλύτης υπόκειται σε αναγωγή υπό θέρμανση κάτω από ροή H₂ ή NH₃ [185]. Ακολούθως, το αέριο τροφοδοσίας (υδρογονάνθρακας ή CO) εισέρχεται στον θερμαινόμενο αντιδραστήρα όπου επέρχεται η εναπόθεση του άνθρακα μέσω της καταλυτικής διάσπασης των μορίων του υδρογονάνθρακα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων του μετάλλου. Οι συνήθεις θερμοκρασίες που γίνεται η αντίδραση αυτή κυμαίνονται στην περιοχή 500-1200°C.

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [185] ότι μέταλλα μετάπτωσης, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο μπορούν να εναποτεθούν σε υπόστρωμα και να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόλα αυτά όμως, το μέταλλο από μόνο του δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης, αλλά εναποτίθεται σε κάποιο υπόστρωμα (στηριζόμενος καταλύτης) [186]. Ως υποστρώματα χρησιμοποιούνται συνήθως διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως το οξείδιο του μαγνησίου [187], σιλικο-αλουμίνας [188], ζεόλιθοι [189] και άλλα στερεά. Η εναπόθεση της δραστικής φάσης στο υπόστρωμα μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους: υγρού εμποτισμού [190], λύματος-πηκτώματος [191], ιονανταλλαγής-καταβύθισης [192].

1.4.2 Μοντέλα Καταλυτικής Σύνθεσης Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η διαδικασία σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα στην περίπτωση της μεθόδου CCVD διαφέρει από τις υπόλοιπες μεθόδους σύνθεσης. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο και με βάση αποτελέσματα που λήφθηκαν από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης, προσδιορίστηκε ο μηχανισμός με τον οποίο αναπτύσσονται οι νανοσωλήνες καθώς και τα νανοϊνίδια άνθρακα [193, 194]. Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζονται τα σημαντικότερα στάδια του μηχανισμού αυτού. Το αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας που αποτελείται από κάποιο υδρογονάνθρακα (π.χ. αιθυλένιο) διασπάται στην επιφάνεια των σωματιδίων της δραστικής φάσης προς σχηματισμό H₂ και άνθρακα (Σχήμα 1.4 α-γ) σύμφωνα με την αντίδραση:





Σχήμα 1.4: Απεικόνιση βασικών σταδίων σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο CCVD.

Από την καταλυτική διάσπαση των υδρογονανθράκων απελευθερώνεται σημαντική ποσότητα ενέργειας ($-223.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ στην περίπτωση του αιθυλενίου [194]). Το H_2 που παράγεται αποτελεί το μοναδικό αέριο προϊόν, ενώ ο άνθρακας που παραμένει, εναποτίθεται στα σωματίδια της δραστηκής φάσης (Σχήμα 1.4 γ) [195]. Στη συνέχεια, ο άμορφος άνθρακας απομακρύνεται από τα σωματίδια του μετάλλου και διαχέεται προς το υπόστρωμα (Σχήμα 1.4 γ) όπου και δημιουργεί συσσωμάτωμα. Στο σημείο αυτό υπεισέρχονται τρεις σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν αφ' ενός την παραγωγή υδρογόνου και αφετέρου τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα. Από τη μία είναι ο ρυθμός διάσπασης του αιθυλενίου ($R_{\text{DC}_2\text{H}_4}$) και ο ρυθμός διάχυσης του άνθρακα (R_{dC}) προς το υπόστρωμα, και από την άλλη τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης μετάλλου υποστρώματος (MSI, Metal-Support Interactions). Έτσι, στην περίπτωση όπου $R_{\text{DC}_2\text{H}_4} > R_{\text{dC}}$ ο άνθρακας που προκύπτει από την αντίδραση δεν προλαβαίνει να απομακρυνθεί από την επιφάνεια του μετάλλου, με αποτέλεσμα η δραστηκή φάση να δεσμεύεται από λεπτό στρώμα άνθρακα και να μην είναι πλέον ενεργή για περαιτέρω διάσπαση του υδρογονάνθρακα [193]. Η βέλτιστη περίπτωση είναι να διατηρείται ο

ρυθμός διάσπασης του αιθυλενίου μικρότερος από το ρυθμό διάχυσης του άνθρακα προς το υπόστρωμα ($R_{DC2H4} < R_{dC}$) ούτως ώστε η δραστική φάση να παραμένει ενεργή. Παρόλα αυτά, με την πάροδο του χρόνου τα σωματίδια της δραστικής φάσης γίνονται ολοένα πιο απρόσιτα στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας λόγω επικάλυψης των κρυσταλλιτών με άνθρακα, με αποτέλεσμα ο καταλύτης να απενεργοποιείται.

Όσον αφορά στις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων του μετάλλου με το υπόστρωμα, στην περίπτωση που είναι ασθενείς, η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται από την κορυφή (Σχήμα 1.4 ε, tip-growth method, ανάπτυξη κορυφής), ενώ όταν είναι ισχυρές γίνεται από τη βάση (Σχήμα 1.4 ζ, base-growth method, ανάπτυξη βάσης) [185]. Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο, ο άνθρακας που διασπάται αρχικά επικάθεται στους κρυσταλλίτες της δραστικής φάσης σχηματίζοντας ένα “κάλυμμα” γύρω από τον κρυσταλλίτη (cap, Σχήμα 1.4 δ). Ο υπερκορεσμός της επιφάνειας του μετάλλου σε άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη διάχυση του προς την επιφάνεια του υποστρώματος με αποτέλεσμα η δραστική φάση να παραμένει ενεργή για περαιτέρω αντίδραση διάσπασης του υδρογονάνθρακα. Πρέπει εδώ να σημειωθεί, ότι εφόσον η αντίδραση διάσπασης των υδρογονανθράκων είναι εξώθερμη, παρατηρείται βάρθρωση θερμοκρασίας κατά μήκος του κρυσταλλίτη της δραστικής φάσης [194]. Καθώς ο συντελεστής διάχυσης του άνθρακα στο μέταλλο είναι ανάλογος της θερμοκρασίας, παρατηρείται συσσώρευση του στην πιο ψυχρή πλευρά, στην πίσω δηλαδή όψη του σωματιδίου. Ο άνθρακας θα συνεχίζει να εναποτίθεται στην πίσω πλευρά του σωματιδίου και να δημιουργεί τη δομή όσο η πρόσθια πλευρά του καταλυτικού σωματιδίου είναι ενεργή. Στην περίπτωση που ο άνθρακας καλύψει ολοκληρωτικά αυτή την πλευρά, ο καταλύτης δηλητηριάζεται και η ανάπτυξη της δομής του άνθρακα σταματά. Η παραπάνω διαδικασία δικαιολογεί το πώς το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα ή της ίνας. Για σωματίδια μέσης διαμέτρου μεταξύ 1 και 5 nm ευνοείται η δημιουργία νανοσωλήνα μονού τοιχώματος (SWNTs, Single Wall Nanotubes) ενώ για διαμέτρους σωματιδίων μεταξύ 5 και 25 nm ευνοούνται οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNTs, Multi Wall Nanotubes). Επειδή όμως οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος είναι ασθενείς, ο κρυσταλλίτης της δραστικής φάσης αποκολλάται από το υπόστρωμα, και ενώ η αντίδραση συνεχίζεται σχηματίζονται νανοσωλήνες άνθρακα. Ο άνθρακας που δεν συμμετέχει στη δημιουργία νανοσωλήνων διαχέεται στο υπόστρωμα.

Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος μπορούν να επηρεάσουν δραματικά τόσο τη δραστικότητα όσο και την εκλεκτικότητα των καταλυτών ως προς την αντίδραση διάσπασης υδρογονανθράκων [193].

1.4.3 Στηριζόμενοι Καταλύτες για τη Σύνθεση CNTs

Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει μεγάλο αριθμό μετάλλων (Fe, Cu, Co, Ni) ως δραστική φάση σε καταλύτες για την αντίδραση διάσπασης υδρογονανθράκων προς σχηματισμό CNTs. Έγιναν επίσης προσπάθειες χρήσης ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) καθώς και διμεταλλικών καταλυτών. Πιο κάτω αναφέρονται μερικές από τις πιο αντιπροσωπευτικές ομάδες μετάλλων που παρουσίασαν μεγάλο ενδιαφέρον από πλευράς της επιστημονικής κοινότητας.

- **Χαλκός**

Η χρήση χαλκού το οποίο διαθέτει συμπληρωμένα τα 3d τροχιακά του, έχει βρεθεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ότι οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου άνθρακα [196]. Επιπλέον, σύμφωνα με το μοντέλο ανάπτυξης CNTs που περιγράφηκε πιο πάνω, προϋποτίθεται ο σχηματισμός στρώματος άνθρακα γύρω από τον κρυσταλλίτη της δραστικής φάσης. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι συμβαίνει αλληλεπικάλυψη των 3d κενών τροχιακών του μετάλλου με τα δεσμικά τροχιακά του άνθρακα, παίζοντας έτσι σημαντικό ρόλο στη διάσπαση των υδρογονανθράκων όπως επίσης και στο αρχικό στάδιο της έναρξης της ανάπτυξης των CNTs, αφού με αυτό τον τρόπο γίνεται δυνατή η χημειορρόφηση του στρώματος άνθρακα στο νανοσωματίδιο της δραστικής φάσης του καταλύτη [197]. Οι Kim et al. [198] μελέτησαν σε βάθος τον μηχανισμό σχηματισμού δομών ινιδίων άνθρακα σε διμεταλλικούς καταλύτες Cu-Ni και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο άνθρακας που εναποτίθεται στην επιφάνεια τους είναι άμεσα εξαρτημένος από τη χημική δομή των κρυσταλλιτών. Επίσης, οι Ivanov et al. [192] προσπάθησαν να συνθέσουν CNTs με τη χρήση Cu ως δραστική φάση σε μεταλλοξείδια, αλλά το μόνο που παρατήρησαν ήταν ο σχηματισμός άμορφου άνθρακα.

- **Σίδηρος**

Το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την παραγωγή νανοϊνιδίων άνθρακα (carbon fibers) με τη χρήση καταλυτών Fe κατοχυρώθηκε το 1889 από τους Hughes και Chambers [199]. Οι Hernadi et al. [200] χρησιμοποίησαν στηριζόμενους καταλύτες Fe σε

διαφορετικά υποστρώματα για αντιδράσεις διάσπασης διαφόρων υδρογονανθράκων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το υπόστρωμα που οδηγεί στον βέλτιστο σχηματισμό CNTs από την αντίδραση διάσπασης αρκετών ακόρεστων υδρογονανθράκων (ακετυλένιο κ.α.) είναι το SiO₂. Παρόλα αυτά, μεγάλο μειονέκτημα της χρήσης σιδήρου ως δραστικής φάσης είναι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τον σχηματισμό των CNTs οι οποίες κυμαίνονται στην περιοχή 580-1000°C. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Kong et al. [201] χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη υποστρωμάτων που είχαν ως δραστική φάση το Fe.

- **Κοβάλτιο**

Η χρήση κοβαλτίου έγινε γνωστή για πρώτη φορά από τους Fonseca et al. [202] οι οποίοι παρατήρησαν ότι παρά το γεγονός ότι ο Fe είναι πιο δραστικός από το Co, εντούτοις οι νανοσωλήνες που προκύπτουν από τη χρήση του τελευταίου ως δραστικής φάσης σε καταλύτες με υπόστρωμα μεταλλοξειδίο, όσον αφορά τη δομή τους και την παρουσία γραφίτη, είναι κατά πολύ καλύτεροι. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Ivanov et al. [192] οι οποίοι παρατήρησαν σχηματισμό καθαρότερων CNTs με τη χρήση Co μάλλον παρά με Fe.

- **Νικέλιο**

Η πλειοψηφία των ερευνητών που χρησιμοποιούν καταλύτες με δραστική φάση το Ni αναφέρουν ότι ο σχηματισμός νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται από την κορυφή (Σχήμα 1.4ε, tip-growth method) όπου ο κρυσταλλίτης Ni αποσπάται από το υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των CNTs. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το Ni εμφανίζει ασθενείς αλληλεπιδράσεις MSI με τα περισσότερα υποστρώματα. Πρόσφατες έρευνες για τη χρήση του Ni ως δραστικής φάσης σε καταλύτες μικτών οξειδικών υποστρωμάτων Mg και Mo έδειξαν ότι το Ni είναι κατάλληλο για παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων MWNTs με τη μέθοδο CCVD παρουσιάζοντας υψηλή απόδοση και καθαρότητα στο τελικό προϊόν [203].

- **Άλλα Μέταλλα**

Εκτός από τα προαναφερθέντα μέταλλα, αρκετοί ερευνητές δοκίμασαν να προσθέσουν στους στηριζόμενους καταλύτες μικρές ποσότητες ευγενών κυρίως μετάλλων. Έτσι, οι Lee et al. [204] πρόσθεσαν Pt και Pd σε στηριζόμενο καταλύτη Co και πέτυχαν να μειώσουν τη θερμοκρασία διάσπασης των υδρογονανθράκων από 700-

1000°C σε 500-550°C. Με τον ίδιο τρόπο οι Harutyunyan et al. [205] μείωσαν τη θερμοκρασία αντίδρασης σε στηριζόμενους καταλύτες Fe από τους 900°C στους 680°C με την προσθήκη 20%κ.β. Mo. Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό CNTs έχει και η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση διάσπασης των υδρογονανθράκων και η οποία ποικίλει ανάλογα με τον υδρογονάνθρακα, τα μέταλλα της δραστικής φάσης, καθώς και ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, αφού αρκετά υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες είναι θερμοευαίσθητα [206]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όταν κατά τη διάσπαση των δεσμών C-H των μορίων του υδρογονάνθρακα, άτομα άνθρακα διαχέονται στα σωματίδια του καταλύτη οδηγώντας στον υπερκορεσμό (supersaturation) του κρυσταλλίτη του μετάλλου με άνθρακα. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στο σχηματισμό δεσμών μεταξύ άνθρακα και μετάλλου.

Επίσης, προσθήκη τερβίου (Tb) σε στηριζόμενους καταλύτες Fe έδειξε ότι ευνοεί το σχηματισμό ομοιόμορφων και καθαρότερων MWNTs μετά από αντίδραση διάσπασης του ξυλολίου [207].

1.4.4 Επίδραση Φόρτισης

Όσον αφορά στη χρήση Fe ως δραστικής φάσης, παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία πειράματα που αφορούν στην επίδραση της φόρτισης όσον αφορά τη σύνθεση CNTs από την αντίδραση διάσπασης του ακετυλενίου [208]. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι παρόλο που σε όλες τις φορτίσεις Fe το τελικό προϊόν ήταν ο σχηματισμός MWNTs, εντούτοις διέφεραν ως προς την ποσότητα και την καθαρότητά τους. Για παράδειγμα, καταλύτης με 2.3%κ.β. Fe οδηγεί στο σχηματισμό μικρής ποσότητας MWNTs, ενώ αντίστοιχος καταλύτης με 4.4%κ.β. Fe παρουσιάζει αύξηση της ποσότητας των CNTs που σχηματίζονται. Τα MWNTs που προκύπτουν και από τους δύο καταλύτες είναι υψηλής καθαρότητας με μικρή παραγωγή ινών άνθρακα ή άμορφου άνθρακα. Αντίθετα, καταλύτης με 8.8%κ.β. Fe βρέθηκε ότι οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων άμορφου άνθρακα και CNTs. Στην περίπτωση μάλιστα όπου χρησιμοποιείται 28.5%κ.β. Fe, το μεγαλύτερο μέρος του τελικού προϊόντος αποτελούν ίνες άνθρακα και άμορφος άνθρακας. Παρατηρείται δηλαδή μέγιστο στην παραγωγή CNTs για φόρτιση δραστικής φάσης Fe (4.4%κ.β.).

1.4.5 Επίδραση Θερμικής Κατεργασίας

Η θερμική κατεργασία των καταλυτών πριν από την αντίδραση διάσπασης των υδρογονανθράκων αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα όσον αφορά τη δραστικότητα των καταλυτών προς σχηματισμό CNTs. Συνήθως η θερμική κατεργασία των καταλυτών περιλαμβάνει δύο στάδια: την οξείδωση (για την μετατροπή της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου σε MO_x) και την αναγωγή του MO_x σε M (ανηγμένη μορφή) με τη χρήση H_2 (ενεργοποίηση δραστικής φάσης). Παρόλα αυτά αναφέρεται [209] ότι το FeO_x ως δραστική φάση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δομικά καλύτερων MWNTs σε σχέση με τον μεταλλικά ανηγμένο Fe. Οι Hernadi et al. [210] προχώρησαν σε περαιτέρω πειράματα και έδειξαν ότι η αναγωγή του μετάλλου δεν αποτελεί αναγκαίο στάδιο, αφού το H_2 που σχηματίζεται κατά τη διάσπαση των υδρογονανθράκων ανάγει το μέταλλο στις συνθήκες αντίδρασης.

Βιβλιογραφία

- [1] A.M. Ευσταθίου, Σημειώσεις μαθήματος “Κατάλυση”, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2005.
- [2] A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 1.
- [3] V. Ponec, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 133 (1998) 221.
- [4] V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
- [5] E. Joubert, X. Courtois, P. Marecot, C. Canaff, D. Duprez, *J. Catal.* 243 (2006) 252.
- [6] H. Papp, D.P. Sabde, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 65.
- [7] P. Araya, F. Gracia, J. Cortés and E.E. Wolf, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 77.
- [8] Z.P. Zhu, Z.Y. Liu, H.X. Niu, S.J. Liu, *J. Catal.* 187 (1999) 245.
- [9] K.D. Fliatoura, X.E. Verykios, C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 183 (1999) 323.
- [10] S.J. Huang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *J. Catal.* 192 (2000) 29.
- [11] X. Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *J. Catal.* 155 (1995) 290.
- [12] G. Qi, R.T. Yang, *J. Catal.* 217 (2003) 434.
- [13] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 297.
- [14] Q. Yu, X. Wang, N. Xing, H. Yang, S. Zhang, *J. Catal.* 245 (2007) 124.
- [15] A.G. Vargas, G. Delahay, B. Coq, E. Lima, P. Bosch and J.C. Jumas, *Catal. Today* 107 (2005) 94.
- [16] C. Chupin, A.C. van Veen, M. Konduru, J. Després, C. Mirodatos, *J. Catal.* 241 (2006) 103.
- [17] E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, L.G. Pinaeva, V.B. Goncharov, B.S. Bal’zhinimaev, C. Chupin, J.P. Ramírez, C. Mirodatos, *J. Catal.* 225 (2004) 179.
- [18] V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 223.
- [19] V.I. Pârvulescu, M.A. Centeno, O. Dupont, R. Bârjega, R. Ganea, B. Delmon, P. Grange, *Catal. Today* 54 (1999) 507.
- [20] V.I. Pârvulescu, P. Oelker, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 1.
- [21] V.I. Pârvulescu, M.A. Centeno, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* 191 (2000) 445.
- [22] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today* 10 (1991) 57.

- [23] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizumo, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3727.
- [24] M. Iwamoto, S. Yokkoom, K. Sakai, S. Kagawa, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 77 (1981) 1629.
- [25] J.N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 221.
- [26] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 1.
- [27] A.M. Efstathiou, K. Fliatoura, *Appl. Catal. B: Environ.* 6 (1995) 35.
- [28] J.N. Armor, *Catal. Today* 38 (1997) 163.
- [29] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.* 62 (1980) 140.
- [30] A. Kato, S. Matsuda, Y. Wakajima, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1710.
- [31] C. Odenbrand, S. Lundin, L. Anderson, *Appl. Catal.* 18 (1985) 335.
- [32] K. Bourikas, C. Fountzoula, C. Kordoulis, *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 145.
- [33] C. Fountzoula, N. Spanos, H.K. Matralis, C. Kordoulis, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 295.
- [34] A. Baiker, *Appl. Catal. A: Gen.* 120 (1994) 187.
- [35] A. Anderson, J.O. Bovin, P.J. Walter, *J. Catal.* 98 (1986) 204.
- [36] S.J. Lombardo, T. Fink, R. Imbihl, *J. Phys. Chem.* 98 (1993) 5526.
- [37] F. Janssen, R. Meijer, *Catal. Today* 19 (1993) 157.
- [38] G.A. Papapolymerou, L.D. Schmidt, *Langmuir* 1 (1985) 488.
- [39] C.J. Pereira, K.W. Phumlee, *Catal. Today* 13 (1992) 23.
- [40] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Ohuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 2 (1993) 71.
- [41] R. Burch, P.J. Millington and A.P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1995) 65.
- [42] R. Burch, J.A. Sullivan and T.C. Watling, *Catal. Today* 42 (1998) 13.
- [43] R. Burch and A. Ramli, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 63.
- [44] M.D. Amiridis, K.L. Roberts, C.J. Perreira, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 203.
- [45] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Mizuno, K. Oi, J. Skrzypek, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 71.
- [46] E.A. Efthimiades, S.C. Christoforou, A.A. Nikolopoulos, I.A. Vasalos, *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 91.

- [47] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorphongpaiboon, S. Osuwan, *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 121.
- [48] D.K. Captain, K.L. Roberts, M.D. Amiridis, *Catal. Today* 42 (1998) 93.
- [49] F. Witzel, G.A. Sill, W.K. Hall, *J. Catal.* 149 (1994) 229.
- [50] M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1992) 1285.
- [51] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem., Lett.* 21 (1992) 2235.
- [52] G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, T. Suzuki, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) L1519.
- [53] M.D. Amiridis, T. Zhang, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* 10 (1996) 203.
- [54] R. Burch, P.J. Millington, *Catal. Today* 26 (1995) 185.
- [55] R. Burch, P.J. Millington, *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 65.
- [56] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 283.
- [57] R. Burch, A. Ramli, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 49.
- [58] R. Burch, *Catal. Today* 35 (1997) 27.
- [59] S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, M. Iwamoto, *Catal. Lett.* 12 (1992) 193.
- [60] K.A. Bethke, M.C. Kung, B. Yang, M. Slah, D. Alt, C. Li, H.H. Kung, *Catal. Today* 26 (1995) 169.
- [61] K.A. Bethke, D. Alt, M.C. Kung, *Catal. Lett.* 25 (1994) 37.
- [62] M. Tabata, H. Hamada, F. Suganuma, T. Yoshinari, H. Tsuchida, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Yto, *Catal. Lett.* 25 (1994) 55.
- [63] S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 183.
- [64] M.A. Vannice, A.B. Walters, X. Zhang, *J. Catal.* 159 (1996) 119.
- [65] C. Shi, A.B. Walters, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 175.
- [66] S.J. Huang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *J. Catal.* 173 (1998) 229.
- [67] X. Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 237.
- [68] X. Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1996) 321.
- [69] X. Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *Catal. Today* 27 (1996) 41.
- [70] B. Klingenberg, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 19.
- [71] F. Zhentao, L. Lujia, G.A. Rayford, *J. Catal.* 136 (1992) 423.
- [72] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *J. Catal.* 198 (2001) 142.

- [73] I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki, I.A. Rapakousios, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 229.
- [74] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian, *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 123.
- [75] P. Vernoux, A.Y. Leinekugel-Le-Cocq and F. Gaillard, *J. Catal.* 219 (2003) 247.
- [76] J.Y. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler and H.H. Kung, *J. Catal.* 172 (1997) 178.
- [77] K. Shimizu, T. Higashimata, M. Tsuzuki and A. Satsuma, *J. Catal.* 239 (2006) 117.
- [78] C. Wögerbauer, M. Maciejewski and A. Baiker, *J. Catal.* 205 (2002) 157.
- [79] T. Komatsu, K. Tomokuni, I. Yamada, *Catal. Today* 116 (2006) 244.
- [80] N.Z. Muradov, T.N. Veziroglou, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (3) (2005) 225.
- [81] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3010.
- [82] I. Alstrup and M.T. Tavares, *J. Catal.* 135 (1992) 147.
- [83] T.B. Beebe, D.W. Goddman, B.D. Kay, T.J. Yates, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2305.
- [84] I. Alstrup, I. Chorkendorff, S. Ullmann, *Surf. Sci.* 234 (1990) 79.
- [85] H.J. Topfer, *Gas Wasserfach* 117 (1976) 412.
- [86] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* 18 (1993) 305.
- [87] I. Alstrup, *J. Catal.* 109 (1998) 241.
- [88] S.T. Ceyer, Q.Y. Yang, M.B. Lee, J.D. Beckerle, A.D. Johnson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36 (1987) 51.
- [89] P.G. Savva, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Fountzoula, D. Vattis, A. Lycourghiotis and Ch. Kordulis, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 199.
- [90] S. Tenner, *Hydrocarbon Processing* 66 (7) (1987) 52.
- [91] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature* 352 (1991) 225.
- [92] J.T. Richardson and S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* 61 (1990) 293.
- [93] I.M. Bodrov and L.O. Apel'baum, *Kinet. Katal.* 8 (1967) 379.
- [94] I.M. Bodrov and L.O. Apel'baum, *Kinet. Katal.* 5 (1964) 696.
- [95] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 240.
- [96] B. Rausenberger, W. Swiech, A.K. Schmid, C.S Rastomjee, W. Emgel, A.M. Bradshaw, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 963.

- [97] R. Dumpelmann, N.W. Cant, D.L. Trimm, in: A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.), 3rd ICC and Automotive Pollution Control 2 (1994) 13.
- [98] K. Tomishige, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 157 (1995) 472.
- [99] W.C. Hecker, A.T. Bell, *J. Catal.* 92 (1985) 247.
- [100] A. Hornung, M. Muhler, G. Ertl, *Catal. Lett.* 53 (1998) 77.
- [101] T.P. Kobylinski and B.W. Taylor, *J. Catal.* 33 (1974) 376.
- [102] R. Burch, S. Scire, *Catal. Lett.* 27 (1994) 177.
- [103] T.M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido, M. Ichikawa, *J. Catal.* 162 (1996) 169.
- [104] A. Lindstedt, D. Strömberg, M.A. Muhl, *Appl. Catal.* 116 (1994) 109.
- [105] H.C. Andersen, W.J. Green, D.R. Steele, *Ind. Eng. Chem.* 53 (3) (1961) 199.
- [106] M. Shelef and H.S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13 (1974) 80.
- [107] H.S. Gandhi and M. Shelef, *J. Catal.* 24 (1972) 241.
- [108] M. Shelef, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 1.
- [109] T.P. Kobylinski and B.W. Taylor, *J. Catal.* 31 (1973) 450.
- [110] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 160.
- [111] R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 115.
- [112] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 45.
- [113] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [114] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 273.
- [115] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [116] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [117] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 55.
- [118] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2620.
- [119] J. Shibata, M. Hashimoto, K. Shimizu, H. Yoshida, T. Hattori, A. Satsuma, *J. Phys. Chem. B* 108 (47) (2004) 18327.
- [120] M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 107.
- [121] M. Machida, T. Watanabe, *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 281.
- [122] M. Machida, *Catal. Surveys Jpn.* 5 (2) (2002) 91.

- [123] L. Fu, K.T. Chuang, *Energy Fuels* 3 (1989) 740.
- [124] T. Nanba, C. Kohno, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama, A. Obuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 353.
- [125] K.C. Taylor, R.L. Klimisch, *J. Catal.* 30 (1979) 478.
- [126] M. Ruwet, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* 171 (1999) 290.
- [127] D. Ferri, D. Forni, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 339.
- [128] C.N. Costa, PhD Thesis, University of Cyprus (2003).
- [129] 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, to be published (21 May 2008).
- [130] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *IASME Trans.* 3 (2005) 429.
- [131] R. Burch, A.A. Shestov, J.A. Sullivan, *J. Catal.* 188 (1999) 69.
- [132] R. Burch, A.A. Shestov, J.A. Sullivan, *J. Catal.* 186 (1999) 353.
- [133] A.A. Shestov, R. Burch, J.A. Sullivan, *J. Catal.* 186 (1999) 362.
- [134] R. Burch, M.D. Coleman, *J. Catal.* 208 (2002) 435.
- [135] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V.H. Lara, S. Fuentes, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 97.
- [136] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, S. Fuentes, G. Diaz, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2000) 279.
- [137] M. Machida, T. Watanabe, S. Ikeda, T. Kijima, *Catal. Comm.* 3 (2002) 203.
- [138] M. Machida, S. Ikeda, T. Kijima, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3165.
- [139] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158.
- [140] M. Machida, D. Kurogi, T. Kijima, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 196.
- [141] M. Machida, D. Kurogi, T. Kijima, *Catal. Today* 84 (2003) 201.
- [142] N. Macleod, R. Croypley, R.M. Lambert, *Catal. Lett.* 86 (2003) 69.
- [143] N. Macleod, R. Croypley, J.M. Keel, R.M. Lambert, *J. Catal.* 221 (2004) 20.
- [144] N. Macleod, R.M. Lambert, *Catal. Commun.* 3 (2002) 61.
- [145] N. Macleod, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 269.
- [146] N. Macleod, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 483.
- [147] B. Wen, *Fuel* 81 (2002) 1841.
- [148] A. Tomita, T. Yoshii, S. Teranishi, M. Nagao, T. Hibino, *J. Catal.* 247 (2007) 137.

- [149] S. Hamada, K. Ieue, M. Machida, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 1.
- [150] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Chem. Lett.* 27 (1998) 595.
- [151] A. Cybulski and J.A. Mouljin, *Catal. Rev. Sc. Eng.* 36 (2) (1994) 179.
- [152] I.M. Lachman and J.L. Williams, *Catal. Today* 14 (1992) 317.
- [153] National Academy of Engineering, “The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs” National Academy Press (2004).
- [154] <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/htap.html>.
- [155] F. Joensen, J. R. Rostrup- Nielsen, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 195.
- [156] P. Gelin, M. Primet, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 37.
- [157] T.A. Milne, C.C. Elam, R.J. Evans, “A Report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials”, National Renewable Energy Laboratory Golden (2001).
- [158] <http://www.nirs.org/factsheets/Hydrogenproductionbynuclearpower.html>.
- [159] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1998).
- [160] <http://www.ott.doe.gov> (Office of Transportation Technologies, U.S. Department of Energy).
- [161] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, B.M. Corbella, J.M. Palacios, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1555.
- [162] <http://www.ngv-holland.nl/docs/pdfs/report2003final.pdf>
- [163] http://www.lbst.de/publications/studies_d/2002/TheReport_Euro-WTW_27092002.pdf
- [164] N. Muradov, T.N. Veziroğlu, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 225.
- [165] N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* 18 (1993) 211.
- [166] M. Steinberg, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 771.
- [167] L. Fulcheri, Y. Schwob, *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 197.
- [168] R. Aiello, J. Fiscus, H. Loye, M. Amiridis, *Appl. Catal. A: Gen.* 192 (2000) 227.
- [169] A. Venugopal, S.N. Kumar, J. Ashok, D.H. Prasad, V.D. Kumari, K.B.S. Prasad, M. Subrahmanyam, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1782.
- [170] H. Nakano, J. Ogawa and J. Nakamura, *Surf. Sci.* 514 (2002) 256.
- [171] J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, Y. Echevoyen, J.M. Palacios, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (18) (2007) 4821.

- [172] N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 1165.
- [173] N. Muradov, *Energy & Fuel* 12 (1998) 41.
- [174] N. Muradov, *Catal. Commun.* 2 (2001) 89.
- [175] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.L. Pinilla, H. Cubero, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3320.
- [176] http://media.wiley.com/product_data/excerpt/55/35273038/3527303855.pdf
- [177] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 84th Edition (2003-4) 868.
- [178] Th. Just, P. Roth and R. Damm, *Int. Symp. Comb.* 16 (1977) 961.
- [179] C.J. Engelder, *J. Phys. Chem.* 21 (1917) 676.
- [180] H.W. Walker, *J. Phys. Chem.* 31 (7) (1927) 961.
- [181] A.I. Boronin, V.I. Bukhtijarov, R. Kvon, V.V. Chesnokov, R.A. Buyanov, *Surf. Sci.* 258 (1991) 289.
- [182] G.G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth* 66 (1984) 632.
- [183] S. Iijima, *Nature* 56 (1991) 354.
- [184] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1579.
- [185] A.C. Dupuis, *Prog. Mat. Sci.* 50 (2005) 929.
- [186] M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, A.L. Chuvilin, G.G. Kuvshinov, *J. Catal.* 201 (2001) 183.
- [187] J.P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, *Carbon* 41 (2003) 2949.
- [188] A. Kukovecz, Z. Konya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamasi, A. Fonseca, *Phys. Cem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3071.
- [189] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A.A. Lucas, *Zeolites* 17 (1996) 416.
- [190] D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, *Carbon* 40 (2002) 1799.
- [191] S.S. Pan, Z.W. Xie, B.H. Chang, L.F. Sun, W.Y. Zhou, G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 97.
- [192] V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.F. Zhang, D. Bernaets, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 329.
- [193] R.T.K. Baker, *Carbon* 27 (1989) 315.

- [194] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates and R.J. Waite, *J. Catal.* 26 (1972) 51.
- [195] A. Oberlin and M. Endo, *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 335.
- [196] V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.F. Zhang, D. Bernaets, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 329.
- [197] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471.
- [198] M.S. Kim, N.M. Rodriguez and R.T.K. Baker, *J. Catal.* 134 (1992) 253.
- [199] T.V. Hughes and C.R. Chambers, US Patent 405480 (1889).
- [200] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A: Gen.* 199 (2000) 245.
- [201] J. Kong, A.M. Cassel and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 567.
- [202] A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, D. Bernaets, A.A. Lucas, *J. Mol. Catal. A* 107 (1996) 159.
- [203] M.P. Mendoza, C. Vallés, W.K. Maser, M.T. Martínez, S. Langlois, J.L. Sauvajol and A.M. Benito, *Carbon* 43 (2005) 3002.
- [204] C.J. Lee, J. Park, J.M. Kim, Y. Huh, J.Y. Lee, K.S. No, *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 277.
- [205] A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U.J. Kim, G. Chen, P.C. Eklund, *Nano. Lett.* 2 (2002) 525.
- [206] H. Dai, *Surf. Sci.* 500 (2002) 218.
- [207] P.D. Kitchambare, D. Qian, E.C. Dickey and C.A. Grimes, *Carbon* 40 (2002) 1903.
- [208] M.P. Cabero, I.R. Ramos and A.G. Ruiz, *J. Catal.* 215 (2003) 305.
- [209] R.T.K. Baker, J.R. Alonso, J.A. Dumesic, D.J.C. Yates, *J. Catal.* 77 (1982) 74.
- [210] A. Hernadi, K. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaets, A.A. Lucas, *Carbon* 34 (1996) 1249.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Οξειδία του Αζώτου

2.1.1 Προέλευση των Οξειδίων του Αζώτου

Τα οξειδία του αζώτου (NO_x) προέρχονται κατά κύριο λόγο από δύο τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας: τη βιομηχανία (π.χ. σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, διυλιστήρια, βιομηχανικές μονάδες παραγωγής νιτρικού οξέος, λιπασμάτων, αποτεφρωτήρες στερεών αποβλήτων, κ.α.) και μηχανοκίνητα μέσα μεταφοράς (αυτοκίνητα, πλοία, αεροπλάνα) που διαθέτουν μηχανές εσωτερικής καύσης [1]. Τα NO_x παράγονται κατά την καύση (οξειδωση) των διαφόρων συμβατικών καυσίμων (π.χ. πετρέλαιο, βενζίνη, άνθρακας) με τη χρήση αέρα. Το σημαντικότερο παραπροϊόν που παράγεται από τη διεργασία της καύσης είναι το NO και αποτελεί το 95% των παραγόμενων από την αντίδραση NO_x [2]. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου NO (thermal NO_x) προέρχεται από την ομογενή αντίδραση του N_2 και O_2 του ατμοσφαιρικού αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες (600-1000°C) σύμφωνα με τον μηχανισμό Zeldovich [2]:



O^* , N^* : ελεύθερες ρίζες οξυγόνου και αζώτου αντίστοιχα.

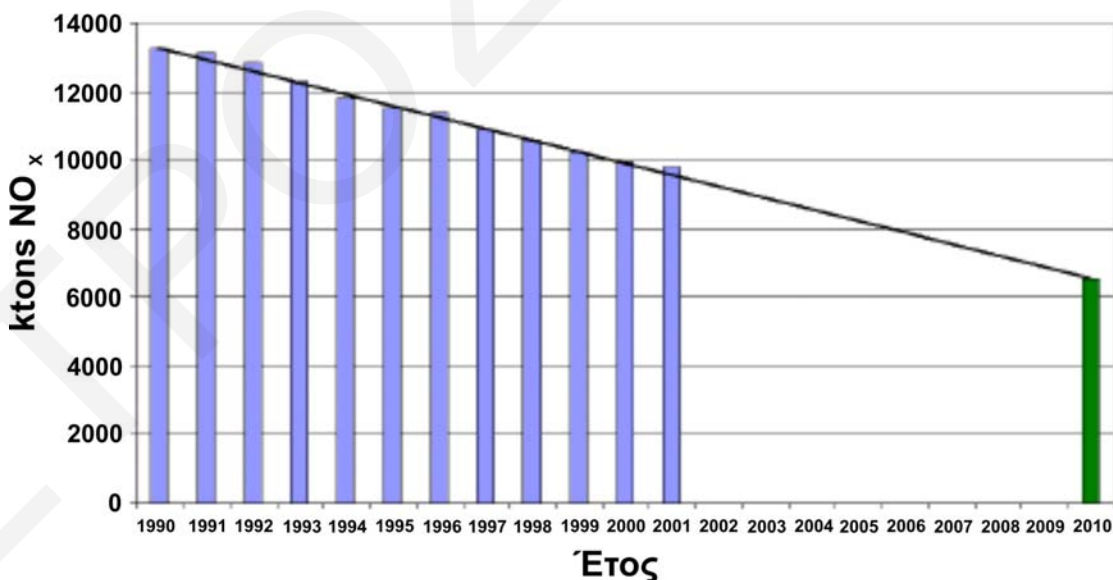
Επιπλέον, το NO παράγεται σε μικρές ποσότητες από την οξειδωση του οργανικού αζώτου που περιέχεται στο καύσιμο [2]. Παρόλο που το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές μόριο ($\Delta G^\circ = -86 \text{ kJ/mol}$), εντούτοις είναι αρκετά σταθερό στην ατμόσφαιρα λόγω της μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης που απαιτείται για τη διάσπασή του σε N_2 και O_2 .

2.1.2 Ρύπανση της Ατμόσφαιρας

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας η οποία οφείλεται στην αλματώδη ανάπτυξη τόσο της βιομηχανικής όσο και άλλων δραστηριοτήτων, παρουσιάζει αύξηση τα τελευταία χρόνια με άμεσο αρνητικό αντίκτυπο τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται οι εκπομπές NO_x (χιλιάδες τόνοι) στην Ε.Ε. μεταξύ 1990-2001 και εκτίμηση μέχρι το 2010 σύμφωνα με οδηγία της επιτροπής της Ε.Ε. για τον καθορισμό ανωτάτων ορίων εκπομπών αέριων ρύπων [3]. Όπως παρατηρείται, υπάρχει μια μικρή σταδιακή μείωση των εκπομπών NO_x λόγω της χρήσης de-NO_x καταλυτικών τεχνολογιών παρά την αυξημένη παραγωγή ενέργειας που έχει παρατηρηθεί.

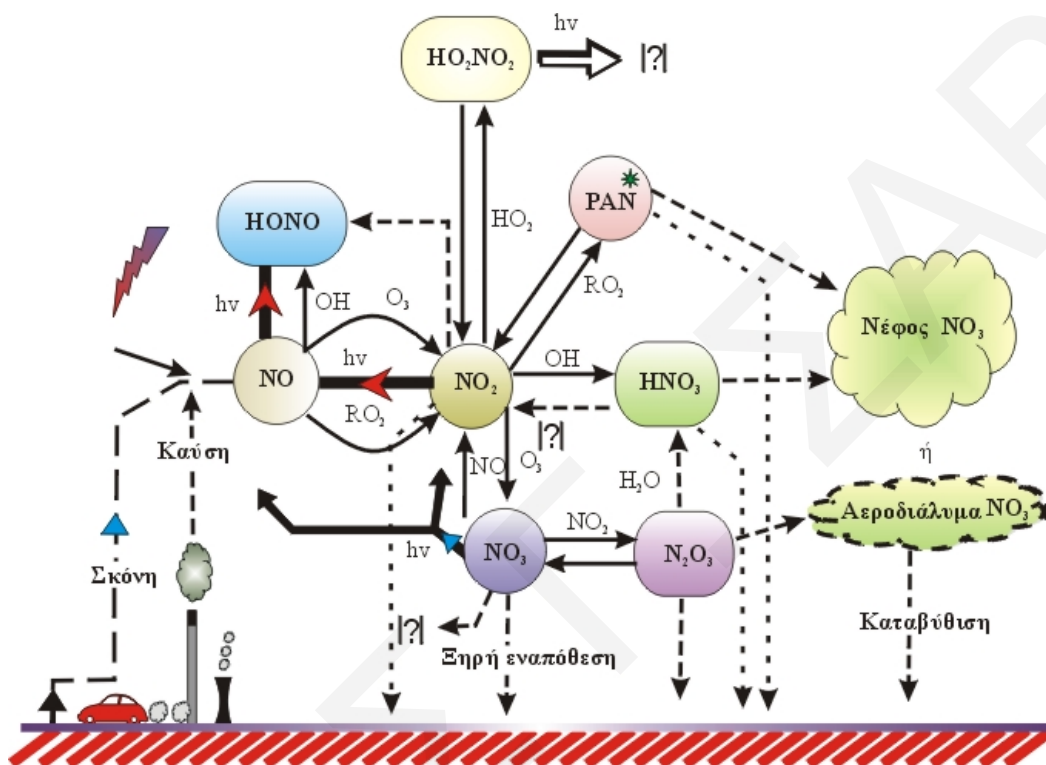
Τα οξείδια του αζώτου είναι υπεύθυνα για αρκετά περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίζονται έντονα τα τελευταία χρόνια στον πλανήτη, τα σημαντικότερα των οποίων είναι τα εξής:

- (α) Σχηματισμός όξινης βροχής ή “βροχή χαμηλού pH” η οποία έχει ως συνέπεια τη μόλυνση των υπόγειων υδατικών συστημάτων, τη μείωση των δασών του βορείου ημισφαιρίου της Γης και την καταστροφή πολλών αρχαιολογικών μνημείων [4, 5].
- (β) Σχηματισμός φωτοχημικού νέφους (συνήθως σε μεγαλουπόλεις) με άμεσες αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.
- (γ) Μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος στην στρατόσφαιρα (τρύπα του όζοντος).



Σχήμα 2.1: Εκπομπές των NO_x στην Ε.Ε.

Τα NO_x παίζουν σημαντικό ρόλο στη φωτοχημεία τόσο της τροπόσφαιρας όσο και της στρατόσφαιρας [6, 7]. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται οι χημικές μεταβολές που υπόκεινται τα NO_x στην ατμόσφαιρα. Το NO οξειδώνεται γρήγορα από το O₃, ενώ ελεύθερες ρίζες όπως το OH και το HO₂ μετατρέπονται σε NO₂, HNO₂ και HO₂NO₂ [8].



* PAN : Πολυαρωματικές Νιτροενώσεις

Σχήμα 2.2: Χημικές μεταβολές των NO_x στην ατμόσφαιρα [9].

2.1.3 Επίδραση των NO_x στην Ανθρώπινη Υγεία

Επιδημιολογικές μελέτες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια αποκάλυψαν τις επιβλαβείς συνέπειες του NO στην ανθρώπινη υγεία αφού έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί δηλητήριο για την in-vivo ενζυμική μεταβολή του αμινοξέος αργινίνη και κατά συνέπεια αποτελεί θανάσιμο κίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό [10].

Το NO μπορεί να οξειδωθεί σε NO₂ παρουσία αέρα με την βοήθεια ηλιακής ακτινοβολίας σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:

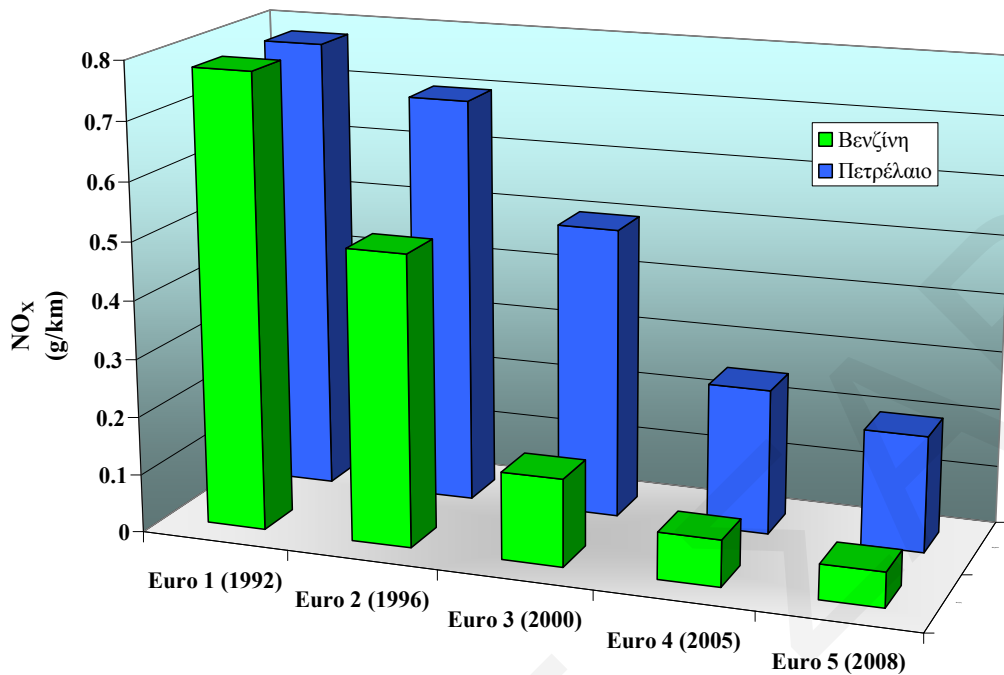


Το NO₂ αποτελεί δηλητήριο για το αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου, αφού μπορεί να προκαλέσει πνευμονικές παθήσεις καθώς και αναπνευστικές αλλεργίες. Έχει την ικανότητα να διαχέεται διαμέσου του κυκλοφοριακού συστήματος από τον πνεύμονα προς όλα τα ζωτικά όργανα του ανθρώπινου οργανισμού [11]. Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες [12], η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε συγκεντρώσεις NO μεγαλύτερες των 0.05 ppm πέραν των 24 ωρών είναι επιβλαβής ακόμα και για κάποιον εντελώς υγιή άνθρωπο. Τέτοιες συγκεντρώσεις NO_x (>50 ppb) παρουσιάζονται σε βιομηχανικά ανεπτυγμένες πόλεις ή σε περιοχές με πυκνή κυκλοφορία οχημάτων.

Όπως έχει προαναφερθεί, τα NO_x είναι σταθερά μόρια στην ατμόσφαιρα και αντιδρούν με το H₂O σχηματίζοντας νιτρικό (HNO₃) και νιτρώδες (HNO₂) οξύ τα οποία προκαλούν ερεθισμό των υγρών περιοχών του σώματος όπως τα μάτια, το βλεννογόνο της μύτης και τους πνεύμονες [9, 12].

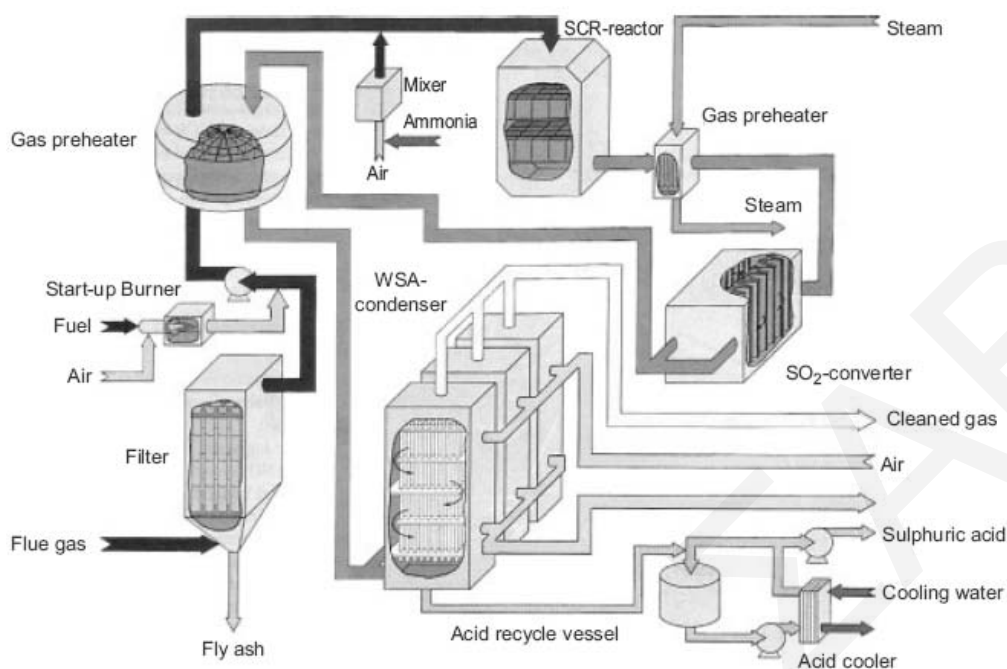
2.1.4 Νομοθεσία για Μείωση των Εκπομπών NO_x

Η Ε.Ε. αναγνωρίζοντας την επικινδυνότητα των NO_x έχει θεσπίσει αυστηρές νομοθεσίες τις οποίες τα κράτη-μέλη οφείλουν να ακολουθούν πιστά με στόχο τον έλεγχο της αέριας ρύπανσης. Από το 1982 η Ε.Ε. έχει εισάξει κανονισμούς που αφορούν στα βενζινοκίνητα οχήματα επιβάλλοντας τη χρήση τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (TWC, Three-Way catalytic Converter) για τη μείωση των εκπομπών NO_x, HC και CO. Όσον αφορά στα πετρελαιοκίνητα οχήματα, η Ε.Ε. θέσπισε για πρώτη φορά νομοθεσία το 1988 η οποία αφορά κυρίως στη μείωση της εκπομπής στερεών σωματιδίων (PM). Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζονται διαγραμματικά τα όρια εκπομπών που αφορούν τα NO_x τόσο για τα βενζινοκίνητα όσο και για τα πετρελαιοκίνητα οχήματα, όπως αυτά θεσπίστηκαν από την Ε.Ε. [13]. Έτσι, οι βιομηχανίες κατασκευής αυτοκινήτων αναγκάστηκαν να αναπτύξουν μεθόδους για τη μείωση των εκπομπών NO_x, HC και CO. Αρχικά έγιναν προσπάθειες μείωσης της περιεκτικότητας των καυσίμων σε ενώσεις με N ως ετεροάτομο καθώς επίσης εκ νέου σχεδιασμός του θαλάμου καύσης των μηχανών. Τα μέτρα αυτά όμως, δεν έχουν αποδειχθεί ικανοποιητικά για τη μείωση της ρύπανσης της ατμόσφαιρας, στα ολόενα και πιο αυστηρά επίπεδα συγκέντρωσης των ρύπων που τίθενται από νομοθεσίες που αφορούν στο περιβάλλον. Έτσι, η μείωση των αέριων αποβλήτων της καύσης ήταν πλέον επιτακτική.



Σχήμα 2.3: Χρονική εξέλιξη Ευρωπαϊκών προτύπων για τις εκπομπές NO_x από πετρελαιοκίνητα και βενζινοκίνητα οχήματα.

Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες για τη μείωση της επιβλαβούς εκπομπής NO_x και αφορούν κυρίως στη χρήση στερεών καταλυτών (π.χ. τροχοφόρα οχήματα, αέρια απόβλητα σταθερών πηγών ρύπανσης). Παρόλο που στις μεγάλες βιομηχανικές μονάδες τα πράγματα είναι ακόμα πιο δύσκολα [14], εντούτοις έχουν αναπτυχθεί πολύπλοκες διεργασίες για την αντιμετώπιση των αέριων ρυπαντών που εκπέμπονται όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Σχηματικό διάγραμμα απομάκρυνσης NO_x και SO₂ από σύγχρονη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [15].

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η σύσταση του καυσαερίου που εκπέμπεται στο περιβάλλον από μια τυπική βιομηχανική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα [14].

Πίνακας 2.1: Σύσταση καυσαερίων τυπικής μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [14].

NO (ppp)	NO ₂ (ppm)	SO ₂ (ppm)	SO ₃ (ppm)	H ₂ O (%κ.ο.)	O ₂ (%κ.ο.)	CO ₂ (%κ.ο.)	Σκόνη (g/m ³)
400-700	2-5	500-2000	2-20	6-8	4-5	10-12	10-20

2.2 Χημική Προσρόφηση

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) στα άτομα της τελευταίας έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία χημικού δεσμού [16-19]. Η προσρόφηση διαχωρίζεται σε

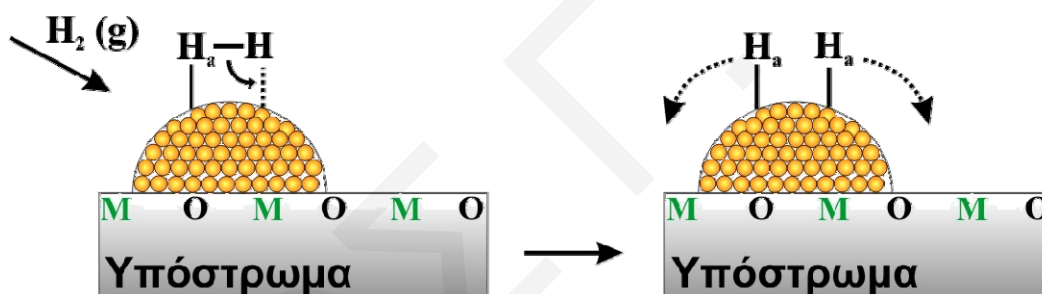
φυσική ή χημική προσρόφηση ανάλογα με το είδος των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας [17]. Έτσι, η φυσική προσρόφηση αποδίδεται σε δυνάμεις Van der Waals, διπόλου-διπόλου, κ.α., ενώ αντίθετα στην χημική προσρόφηση τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται 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. $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{s} \leftrightarrow 2\text{H-s}$).

2.2.1 Διασπαστική Χημική Προσρόφηση H_2

Όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω, το μόριο του H_2 προσροφείται 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 [20, 21], Cu [22, 23], Pt [24], Pd [25-27], Ru [28], Mg, Ti, La [29] και άλλα. Στην περίπτωση των μετάλλων Ti, Ni, La και Pd το ενεργειακό φράγμα για τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου είναι αμελητέο. Παρόλα αυτά το ενεργειακό φράγμα για το Mg είναι σημαντικό. 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 [29]. 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 [29].

Αρκετές ερευνητικές μελέτες παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία και αναφέρουν αυξημένη χημική προσρόφηση H_2 σε στηριζόμενους καταλύτες Pt [24, 30]. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την εμφάνιση του φαινομένου spillover, δηλαδή τη διάχυση των προσροφημένων ειδών από μια στερεή επιφάνεια σε άλλη, όπου τα είδη δεν χημειορροφούνται άμεσα (Σχήμα 2.5). Το μέγεθος της προσρόφησης είναι άμεσα συνδεδεμένο με το είδος της επαφής μετάλλου-υποστρώματος [30].

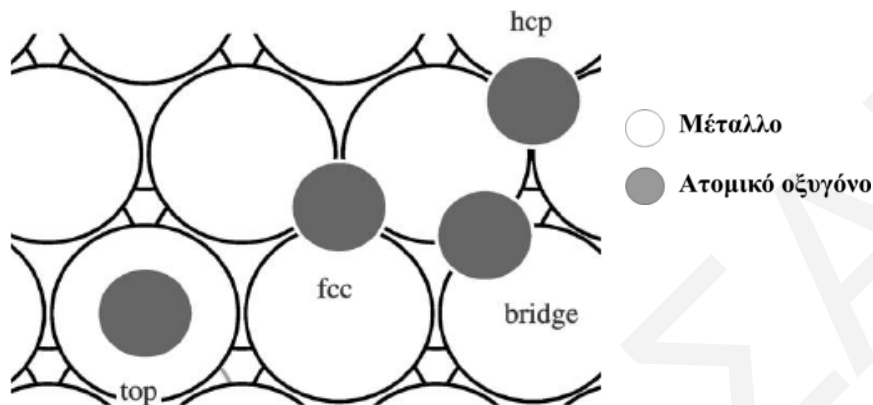


Σχήμα 2.5: Μηχανισμός διασπαστικής χημικής προσρόφησης υδρογόνου ($H_2(g)$) στη καταλυτική επιφάνεια και διάχυση του ατομικού H στο υπόστρωμα [30].

2.2.2 Διασπαστική Χημική Προσρόφηση O_2

Το O_2 όπως και το H_2 προσροφείται διασπαστικά στην επιφάνεια των περισσοτέρων μετάλλων (Au, Ag, Cu, Ba, Ni, Pt, Pd) [17, 31-33]. 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 φυσιορροφείται στην επιφάνεια του καταλύτη και ακολούθως διασπάται και χημειορροφείται [34]. 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 [35]. 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. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζονται οι τέσσερις τρόποι χημειορόφησης του ατομικού οξυγόνου σε επιφάνεια μετάλλου.

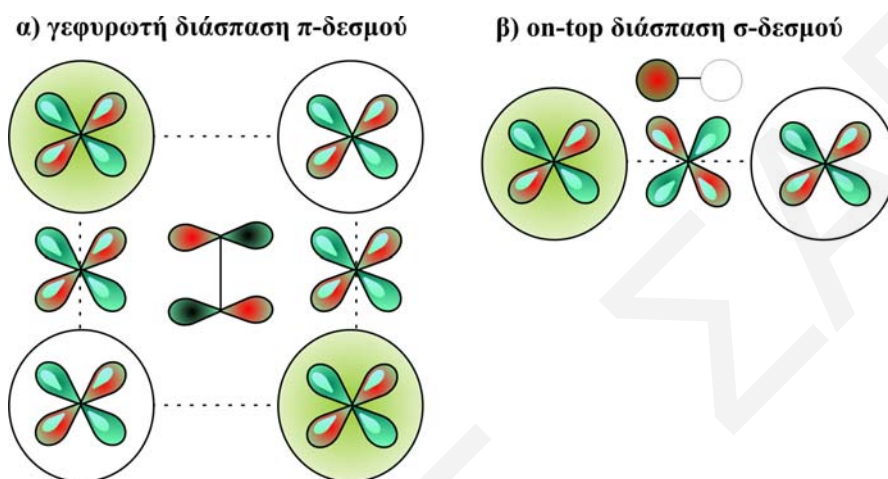


Σχήμα 2.6: Αναπαράσταση του τρόπου και θέσης προσρόφησης ατομικού οξυγόνου σε επιφάνεια μετάλλου.

Ο μηχανισμός της γεφυρωτής και της on-top διασπαστικής χημειορόφησης εκ των άνω του O_2 δίνεται στο Σχήμα 2.7α 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. 2.7α), 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 $2p^*$ τροχιακό του O_2 . Αυτό όμως δεν συμβαίνει στην περίπτωση της διάσπασης του πολύ ισχυρού δεσμού του N_2 [36] όπου η συνεισφορά των 4s τροχιακών των γεφυρωμένων ατόμων μετάλλου είναι πολύ μεγάλη.

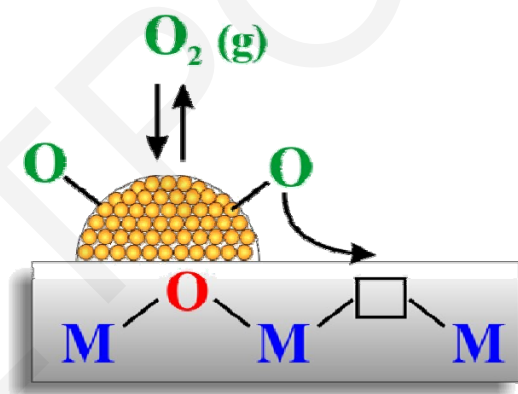
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7β, τα άτομα μετάλλου τα οποία θα μπορούσαν να συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού με τα άτομα O είναι τρία, τα δύο γειτονικά καθώς και αυτό που βρίσκεται σε θέση on-top. Εξ' αρχής μπορεί να αποκλειστεί το 4s τροχιακό του on-top ατόμου μετάλλου για λόγους συμμετρίας. Επομένως, 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 [36].



Σχήμα 2.7: 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.

Η προσρόφηση οξυγόνου στη δραστική φάση καταλυτών που έχουν ως υπόστρωμα μεταλλοξειδία που διαθέτουν κενές θέσεις οξυγόνου (βλ. Κεφ. 2.3.3) μπορεί να οδηγήσει στην πλήρωση της κενής θέσης με ατομικό O όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Το



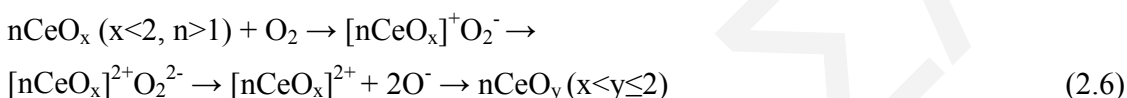
οξυγόνο στην αέρια φάση βρίσκεται σε ισορροπία με το αντίστοιχο οξυγόνο που βρίσκεται προσροφημένο στον κρυσταλλίτη της ενεργού φάσης. Στη συνέχεια όμως το οξυγόνο μπορεί να διαχέεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και να καταλαμβάνει τις κενές θέσεις που υπάρχουν στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου [17].

Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του O_2 στην επιφάνεια μεταλλοξειδίου που διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου (όπου M: μέταλλο).

Το O₂ μπορεί όμως να προσροφάται διασπαστικά και σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων όπως NiO, Cr₂O₃, κ.α. [37]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν μεταλλοξείδια που παρουσιάζουν κενές θέσεις οξυγόνου όπως το CeO₂. Αρχικά το O₂(g) προσροφάται μη διασπαστικά στην επιφάνεια η οποία μπορεί να λειτουργήσει ως δότης ηλεκτρονίων προς το μοριακά προσροφημένο οξυγόνο το οποίο στη συνέχεια διασπάται (ατομικά προσροφημένο) και διαχέεται στις κενές θέσεις οξυγόνου που εμφανίζονται στην επιφάνεια του CeO₂ σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση [38]:



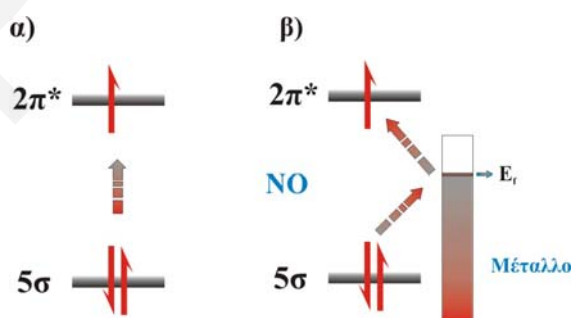
Η αντίδραση 2.6 παρουσιάζει συνοπτικά την προσρόφηση O₂ στο CeO₂ [39]:



2.2.3 Χημική Προσρόφηση NO

2.2.3.1 Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνειες Pt

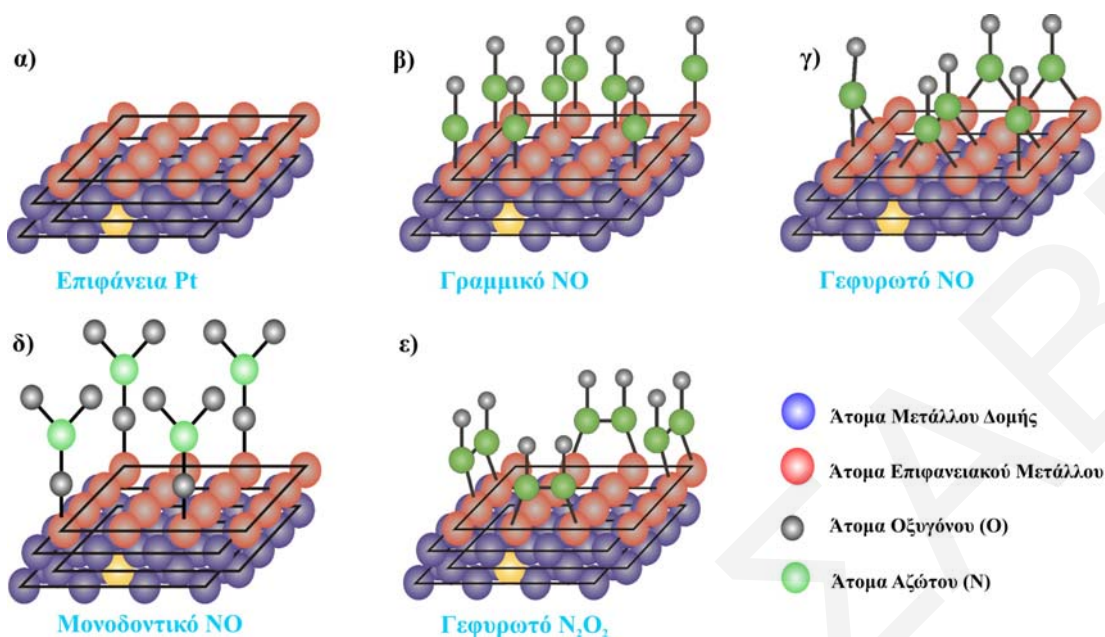
Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. Κεφ. 1.1), το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές αφού η ελεύθερη ενέργεια διάσπασής του είναι πολύ μεγαλύτερη από το μηδέν ($\Delta G^\circ = -86$ kJ/mol) παρόλο που η διάσπαση του στην αέρια φάση δεν συμβαίνει παρά μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($T > 1000^\circ\text{C}$) καθώς παρουσιάζεται ένα πολύ υψηλό ενεργειακό φράγμα ($E_{act} = 364$ kJ/mol). Η διάσπαση του NO όμως γίνεται πολύ ευκολότερη εάν προηγηθεί προσρόφησης του σε στερεή επιφάνεια [40]. Κατά την προσρόφηση του NO τα τροχιακά που συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού είναι τα μετωπικά τροχιακά $2\pi^*$ και τα 5σ . Το πρώτο είναι ημιπλήρες ενώ το δεύτερο πλήρες.



Σχήμα 2.9: Μετακίνηση φορτίων στα τροχιακά του μορίου του NO πριν και μετά την χημική του προσρόφηση σε μεταλλική επιφάνεια.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9α, για την αποσταθεροποίηση και διάσπαση του NO θα πρέπει να υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από το $5s_{2p}$ στο $2p^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του. Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του μορίου με αποτέλεσμα το μόριο να αποσταθεροποιείται. Παρόλα αυτά, η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από το $5s_{2p}$ στο $2p^*$ τροχιακό απαιτεί υψηλή ενέργεια και γι' αυτό η διάσπαση του NO είναι πάρα πολύ δύσκολη στην αέρια φάση. Στην περίπτωση όμως όπου το NO προσροφείται σε μια στερεή μεταλλική επιφάνεια (Σχ. 2.9β), η αποσταθεροποίηση γίνεται με δύο τρόπους. Ηλεκτρόνια από τα τροχιακά του μετάλλου (επίπεδο Fermi) μπορούν να κινηθούν προς το $2p^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του NO μέσω αλληλεπίδρασης δύο τροχιακών δύο ηλεκτρονίων. Αυτό είναι αποτέλεσμα της μικρής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών. Επιπλέον, ηλεκτρόνια από το $5s$ δεσμικό τροχιακό του NO μπορούν να κινηθούν προς τα τροχιακά του μετάλλου. Στην πρώτη περίπτωση το μόριο παίρνει ηλεκτρόνια σε αντιδεσμικό τροχιακό του ενώ στην άλλη περίπτωση χάνει ηλεκτρόνια από το δεσμικό του τροχιακό. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι και στις δύο πιο πάνω περιπτώσεις εμφανίζεται αποσταθεροποίηση του μορίου του NO. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας FTIR [41-45] έχει μελετηθεί η χημική δομή του NO που προσροφάται σε διάφορες στερεές επιφάνειες.

Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζονται οι κυριότερες προσροφημένες χημικές δομές του NO σε επιφάνεια Pt [46-48]. Στο Σχήμα 2.10α παρουσιάζεται η καταλυτική επιφάνεια πριν τη χημική προσρόφηση, ενώ στο Σχήμα 2.10β η γραμμική προσρόφηση του NO (το NO χημειοροφάται μέσω χημικού δεσμού μεταξύ του ατόμου N και του επιφανειακού ατόμου M). Στο Σχήμα 2.10γ παρουσιάζεται η γεφυρωτή προσρόφηση NO στην επιφάνεια Pt κατά την οποία το μόριο NO σχηματίζει δεσμό με δύο άτομα μετάλλου. Στο Σχήμα 2.10δ παρουσιάζεται η δομή $[NO_3]$ η οποία σχηματίζεται σε οξειδωμένη επιφάνεια Pt, όπου το ένα οξυγόνο σχηματίζει δεσμό με ένα άτομο Pt (unidentate nitrate) [30]. Τέλος, στο Σχήμα 2.10ε το NO προσροφείται γεφυρωτά με συνέπεια τον σχηματισμό μοριακού είδους N_2O_2 , όπου δύο άτομα N ενώνονται μεταξύ τους και στη συνέχεια το κάθε άτομο N με ένα άτομο μετάλλου.



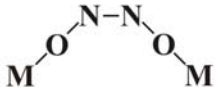
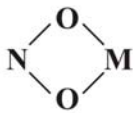
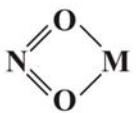
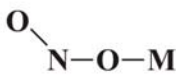
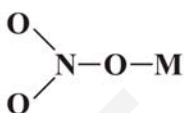
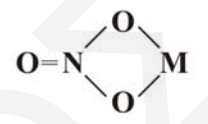
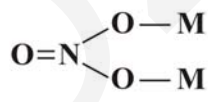

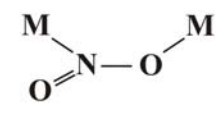
Σχήμα 2.10: Τρόποι χημειορρόφησης NO σε μεταλλική επιφάνεια Pt.

2.2.3.2 Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνειες Μεταλλοξειδίων

Η χημική προσρόφηση του NO σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων όπως ZrO₂, La₂O₃, V₂O₅, MgO και CeO₂ έχει μελετηθεί διεξοδικά [49-53]. Στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων η χημική προσρόφηση είναι πιο πολύπλοκη από ότι στην περίπτωση μεταλλικής επιφάνειας, αφού, εκτός από τα τροχιακά των μεταλλοκατιόντων, συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμού και αυτά των επιφανειακών οξυγόνων.

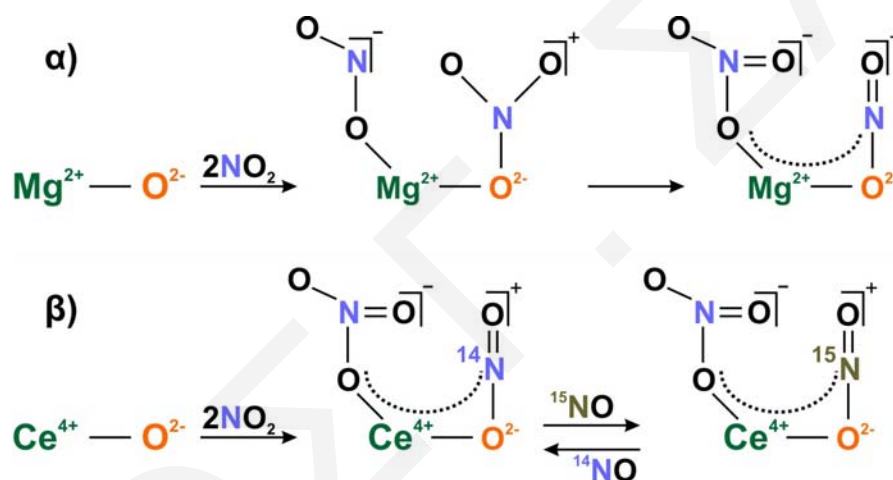
Ακόμα, την χημική προσρόφηση επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό οι ατέλειες που παρουσιάζονται στη δομή της στερεής επιφάνειας, οι οποίες είναι σημαντικότερες στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων παρά σε αυτή των μετάλλων [54]. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι το μόριο του NO έχει τη δυνατότητα να προσροφείται και σε κενές θέσεις από άτομα οξυγόνου σε συγκεκριμένα μεταλλοξείδια, όπως είναι το CeO₂ και το ZrO₂ [55]. Επιπλέον, η ύπαρξη ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων είναι ένα γεγονός που διαφοροποιεί αρκετά τον μηχανισμό της χημικής προσρόφησης του NO σε σχέση με τα μέταλλα. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι δομές χημικά προσροφημένου NO στην επιφάνεια μεταλλοξειδίου, καθώς και η αντίδραση σχηματισμού του.

Πίνακας 2.2: Δομές διαφόρων ειδών χημικά προσροφημένου NO σε επιφάνεια μεταλλοξειδίου και αντιδράσεις σχηματισμού τους [44, 56, 57, 58].

<u>Είδος</u>	<u>Δομή</u>	<u>Αντίδραση</u>
Μοριακά προσροφημένο NO	$N-O-\square/e^-$	$NO(g) + (\square/e^-) \leftrightarrow NO^*$
Cis $N_2O_2^{2-}$		$2NO^* \leftrightarrow N_2O_2$
Χηλικό Nitro		$NO(g) + O^{2-} \leftrightarrow NO_2^{2-}$ $NO(g) + O^- \leftrightarrow NO_2^-$ $NO(g) + O^{2-} \leftrightarrow NO_2^- + e^-$
Χηλικό nitrite (NO_2^-)		
Nitrito		
Μονο-υποκατεστημένο Nitrate (monodentate)		$NO_2^- + O^{2-} \leftrightarrow NO_3^- + 2e^-$
Δι-υποκατεστημένα Nitrates (bridged)		$NO_2^{2-} + O^- \leftrightarrow NO_3^- + 2e^-$
Nitrito complex		
Δι-υποκατεστημένο (bridged) nitro complex		
Dimeric NO, $N_2O_2^{2-}$		

\square/e^- : F-center

Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι στο πλέγμα των οξειδικών φορέων είναι δυνατό να προσροφηθούν διαφορετικά είδη NO_x σε γειτονικές θέσεις μετάλλου-οξυγόνου. Το γεγονός αυτό αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως συμπροσρόφηση (coadsorption) [30, 59, 60]. Στην περίπτωση των οξειδίων MgO και CeO_2 βρέθηκε ότι νιτροζυλομάδες (nitrosyl groups) προσροφούνται με νιτροομάδες σε γειτονικές θέσεις μεταλλοκατιόντος-ανιόντος οξυγόνου. Παρόλα αυτά, όπως θα περιγραφεί σε επόμενα κεφάλαια, μόνο στην περίπτωση του προσροφημένου NO σε οξυγόνο του υποστρώματος της CeO_2 η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή (χρήση ισότοπου ^{15}NO). Ο πιθανός μηχανισμός σχηματισμού των συμπροσροφημένων ειδών NO_x στην επιφάνεια των MgO και CeO_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.11 [30].



Σχήμα 2.11: Πιθανός μηχανισμός σχηματισμού συμπροσροφημένων ειδών NO_x στην επιφάνεια των MgO και CeO_2 [30].

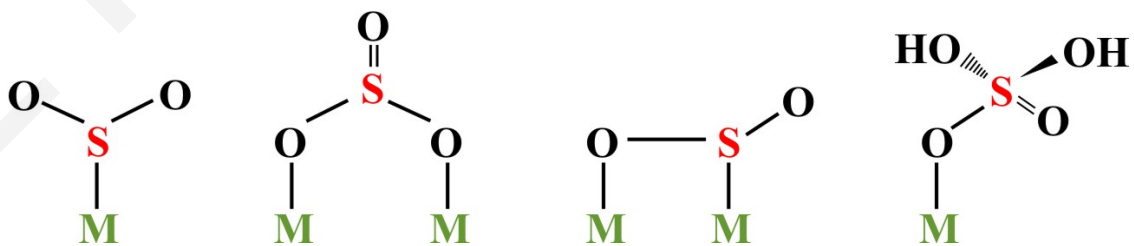
2.2.4 Χημική Προσρόφηση SO_2

Η χημική προσρόφηση SO_2 στην επιφάνεια καταλυτών αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες απενεργοποίησης στηριζόμενων καταλυτών [61]. Για τη δηλητηρίαση των καταλυτών από SO_2 έχουν μελετηθεί αρκετοί στηριζόμενοι καταλύτες (Ag , Pd , Pt , Ni , Cu , Mo , Ir , Re) σε διάφορα υποστρώματα (MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 , ζεόλιθους, γραφίτη) [62-69]. Σήμερα επικρατούν διάφορες απόψεις σχετικά με το μηχανισμό της απενεργοποίησης των καταλυτών μετά από προσρόφηση του SO_2 . Ο Goodman [61] ερεύνισε το μηχανισμό δηλητηρίασης με θείο, στηριζόμενων μεταλλικών καταλυτών για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO με κινητικές μεθόδους

και επιφανειακή ανάλυση. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η απενεργοποίηση των καταλυτών παρουσία SO_2 οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις παρά σε στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλεί η προσρόφησή του στην επιφάνεια του καταλύτη.

Οι Barbier [67] και Scharay [68] μελέτησαν καταλύτες Pt-Re/ Al_2O_3 και Pt/ Al_2O_3 όπου βρήκαν ότι το SO_2 προσροφείται μη αντιστρεπτά στους κρυσταλλίτες Pt δεσμεύοντας με αυτό τον τρόπο τη δραστική φάση, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των καταλυτών. Μελέτες XPS [67] αναφέρουν ότι η ενέργεια σύνδεσης (binding energy) των ηλεκτρονίων ($\text{Pt}_{4f_{7/2}}$) μπορεί να αυξηθεί μέχρι και 1 eV όταν το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt στο φορέα μειώνεται από 20 σε 10 Å. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το μέταλλο στο υπόστρωμα και είναι σημαντικό σε καταλυτικά συστήματα που διαθέτουν μικρούς κρυσταλλίτες δραστικής φάσης.

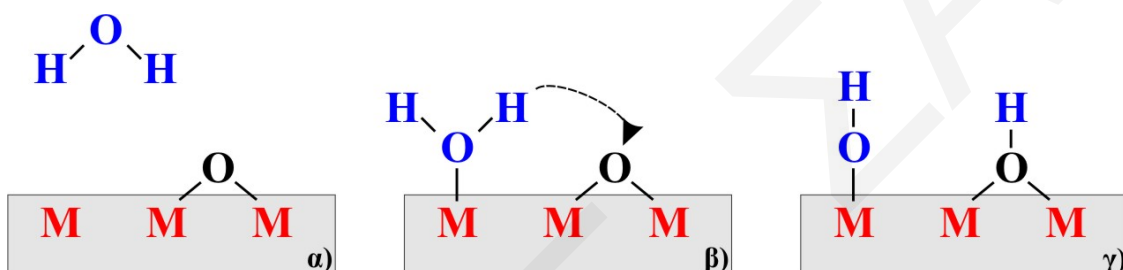
Οι Apesteguia et al. [69] μελέτησαν τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος σε καταλύτη Pt/ Al_2O_3 παρουσία SO_2 και κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι το τελευταίο προσροφείται στη δραστική φάση και έτσι παρεμποδίζει τη διασπαστική προσρόφηση του H_2 . Στην περίπτωση μάλιστα που η προσρόφηση του SO_2 γίνει μόνο στο υπόστρωμα η προσρόφηση του H_2 και η διάχυσή του στο υπόστρωμα δεν παρεμποδίζεται. Γενικά είναι παραδεκτό ότι και οι δύο παράγοντες παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο. Οι Dun et al. [61] μελέτησαν στηριζόμενους καταλύτες M/ Al_2O_3 (όπου M=Pt ή Pd) και βρήκαν ότι η δομή του SO_2 κατά την προσρόφησή του είναι ανάλογη με τις συνθήκες στην επιφάνεια. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες (80°C) και σε συνθήκες φτωχές σε O_2 το SO_2 προσροφείται στα μέταλλα της δραστικής φάσης ως MS_x ($0 < x < 2$). Σε συνθήκες όμως πλούσιες σε O_2 ($\text{O}_2/\text{H}_2 \geq 1$) και σε θερμοκρασίες πέραν των 180°C παρατηρείται προσρόφηση του SO_2 υπό τη μορφή SO_4^{2-} . Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζονται διάφορες δομές προσρόφησης του SO_2 στη δραστική φάση στηριζόμενων καταλυτών [65].



Σχήμα 2.12: Δομές προσρόφησης SO_2 (M=μέταλλο δραστικής φάσης).

2.2.5 Χημική Προσρόφηση H₂O και CO₂

Η προσρόφηση του H₂O (διασπαστική ή μη) έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό [70, 71]. Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζονται τα βασικά βήματα που ακολουθούνται κατά τη χημική προσρόφηση και τη διάσπαση του μορίου του H₂O σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων στις οποίες εμφανίζονται κενές θέσεις οξυγόνου. Το H₂O χημειορροφείται μέσω του οξυγόνου στο μεταλλοκατιόν (Σχήμα 2.13β). Παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων προς την επιφάνεια, όπου το H₂O δρα ως βάση κατά Lewis. Σε επόμενο στάδιο, το προσροφημένο μόριο του H₂O μπορεί να διασπαστεί προς σχηματισμό επιφανειακών υδροξυλομάδων (Σχήμα 2.13γ).



Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του H₂O σε επιφάνεια μεταλλοξειδίου (όπου M: μεταλλοκατιόν).

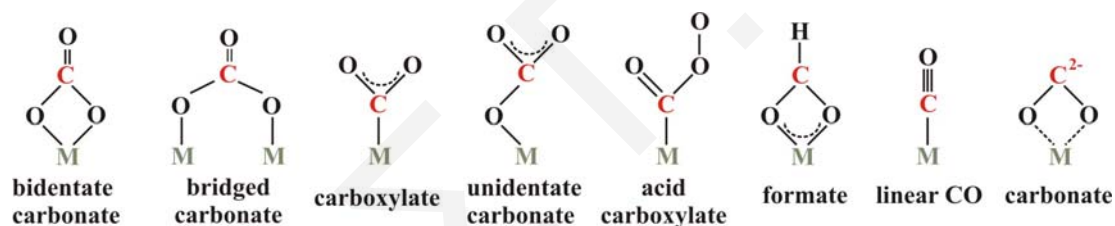
Στις πλείστες των περιπτώσεων που έχουν μελετηθεί η προσρόφηση του H₂O είναι διασπαστική αφού εννοείται θερμοδυναμικά [72].

Αρκετά μεταλλοξείδια όμως παρουσιάζουν ατέλειες κενών θέσεων οξυγόνου. Στις περιπτώσεις αυτές η χημική προσρόφηση ακολουθεί τα βήματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.14 [70].



Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης και διάσπασης του H₂O στην επιφάνεια μεταλλοξειδίου που διαθέτει κενές θέσεις οξυγόνου (M=μεταλλοκατιόν).

Όπως και στην περίπτωση της προσρόφησης του H_2O , έτσι και στην περίπτωση του CO_2 η προσρόφηση μπορεί να είναι διασπαστική ή μη παρόλο που θερμοδυναμικά ευνοείται η διασπαστική προσρόφηση [73, 74]. Στην τελευταία περίπτωση μάλιστα σχηματίζεται προσροφημένο CO (γεφυρωμένο με δύο επιφανειακά μέταλλα) ενώ το ατομικό οξυγόνο μπορεί είτε να σχηματίσει δεσμό με μέταλλο της επιφάνειας είτε, στην περίπτωση μεταλλοξειδίων που διαθέτουν κενές θέσεις οξυγόνου, να διαχυθεί συμπληρώνοντας τις θέσεις αυτές. Όταν το CO_2 προσροφείται σε επιφάνειες μη διασπαστικά και στην παρουσία ατομικού οξυγόνου οδηγείται στο σχηματισμό προσροφημένων ανθρακικών ριζών (π.χ. CO_3^- , CO_3^{2-}) [75]. Το CO_2 στην αέρια φάση είναι γραμμικό μόριο. Καθώς προσεγγίζει την επιφάνεια τα οξυγόνα του προσανατολίζονται στα μεταλλοκατιόντα της επιφάνειας. Κατά την προσρόφηση του παρατηρείται κάμψη και μεγέθυνση του δεσμού O-C-O λόγω της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια και μεταφοράς ηλεκτρονιακού φορτίου προς την επιφάνεια των μεταλλοκατιόντων [76] γεγονός που οδηγεί στη διάσπαση του CO_2 .

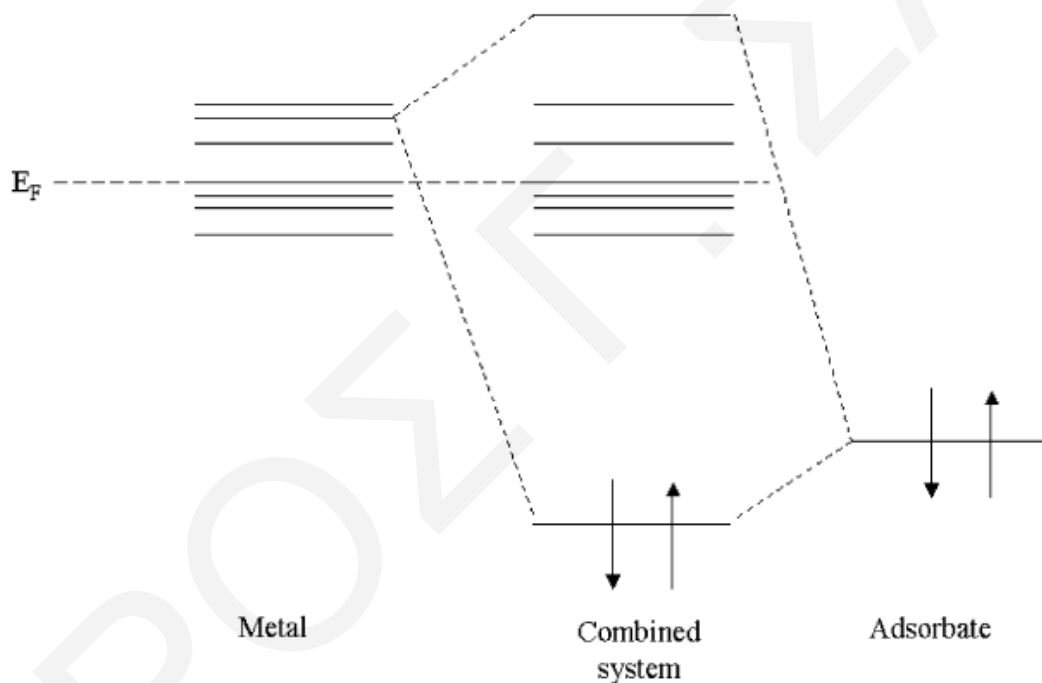


Σχήμα 2.15: Δομές προσρόφησης CO_2 στην επιφάνεια μεταλλοξειδίων (M=μεταλλοκατιόν) [38, 74].

2.2.6 Χημική Προσρόφηση C_2H_4

Το προσροφημένο C_2H_4 αλληλεπιδρά με μια στερεή επιφάνεια μεταφέροντας μέρος της ηλεκτρονιακής του πυκνότητας προς την επιφάνεια [77]. Αυτή η ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ του προσροφημένου δότη (υδρογονάνθρακα) και του δέκτη (δραστική φάση της στερεής επιφάνειας του καταλύτη) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16. Ταυτόχρονα παρατηρείται αυθόρμητη επιστροφή ηλεκτρονιακής πυκνότητας (back-donation) καθώς ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στα μη κατειλημμένα αντιδεσμικά τροχιακά του προσροφημένου μορίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής του προσροφημένου μορίου του αιθυλενίου με τέτοιο τρόπο

ώστε να είναι εφικτή η διάσπασή του [79]. Μέταλλα μετάπτωσης που διαθέτουν μη συμπληρωμένα d τροχιακά μπορούν να αλληλεπιδρούν με τους υδρογονάνθρακες με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η ικανότητα του μετάλλου να καταλύει τη διάσπαση υδρογονανθράκων είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ηλεκτρονιακή του δομή. Παρόλα αυτά, ακόμη και σήμερα δεν είναι ξεκάθαρος ο τρόπος με τον οποίο οι διαφορές που παρατηρούνται στην ηλεκτρονιακή δομή των διαφόρων μεταλλικά στηριζόμενων καταλυτών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα επηρεάζουν την ποιότητα των CNTs που προκύπτουν.



Σχήμα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της δραστικής επιφάνειας ενός στερεού καταλύτη (μέταλλο) και του προσροφημένου μορίου (υδρογονάνθρακας) κατά την προσρόφηση του τελευταίου [78].

Οι σημαντικότερες δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ άνθρακα και μετάλλου είναι δυνάμεις Van der Waals καθώς και δυνάμεις που οφείλονται στην αλληλεπικάλυψη των τροχιακών τους (χημειορρόφηση). Το προσροφημένο αιθυλένιο διασπάται προς σχηματισμό διαφόρων προϊόντων (κυρίως CH_4 , H_2 , C) [80, 81] με το ενδιαφέρον της

επιστημονικής κοινότητας να επικεντρώνεται στην παραγωγή καθαρού H_2 [82] και νανοσωλήνων άνθρακα από τον άνθρακα που προκύπτει [83].

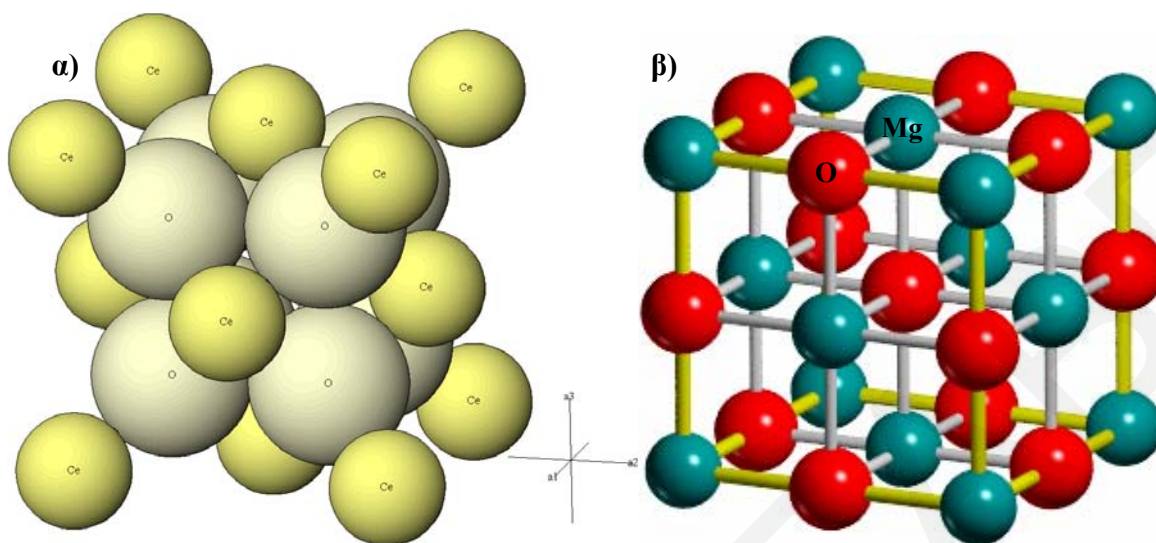
2.3 Χαρακτηριστικές Ιδιότητες Καταλυτών

Είναι γνωστό ότι οι γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες της στερεής επιφάνειας ενός καταλύτη επηρεάζουν άμεσα την πορεία μιας αντίδρασης. Οι σημαντικότερες ιδιότητες των καταλυτικών συστημάτων είναι η κρυσταλλική δομή, η γεωμετρία και το μέγεθος της διαθέσιμης για αντίδραση επιφάνειας, οι οξοβασικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητές της, η αγωγιμότητα (n- και p- type), οι πλεγματικές ατέλειες της δομής και η παρουσία ξένων ιόντων [17, 36, 84].

2.3.1 Κρυσταλλική Δομή MgO και CeO_2

Τα μεταλλοξειδία που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. ως υποστρώματα των στερεών καταλυτών είναι τα CeO_2 και MgO . Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου (Σχήμα 2.17α) είναι κυβική εδροκεντρωμένη (face centered cubic, fcc) και ανήκει στις δομές τύπου CaF_2 [84, 85]. Σε αυτή τη δομή κάθε κατιόν Ce περιβάλλεται από οκτώ ισοδύναμα γειτονικά ανιόντα οξυγόνου στις γωνίες του κύβου, ενώ κάθε ανιόν οξυγόνου συναρμόζεται τετραεδρικά με τέσσερα κατιόντα δημητρίου [85]. Ένα εξαιρετικής σημασίας χαρακτηριστικό του CeO_2 είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου (ατέλειες κρυσταλλικής δομής) που παρουσιάζει στο πλέγμα του [38]. Η σημασία των κενών αυτών θέσεων οφείλεται στο γεγονός ότι μετά το σχηματισμό τους πιθανό να παρουσιάζονται ενεργές θέσεις ή να επέρχεται μετακίνηση κενών θέσεων οξυγόνου [86].

Το οξείδιο του μαγνησίου διαθέτει κυβική κρυσταλλική δομή και ανήκει στις δομές τύπου $NaCl$ (Σχήμα 2.17β). Το κάθε κεντρικό κατιόν Mg έρχεται σε επαφή με έξι ανιόντα οξυγόνου και αντίστροφα (6:6 co-ordination). Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του MgO είναι ότι παρουσία H_2O αναδιαλύεται [87-89]. Ο δε ρυθμός αναδιάλυσης του MgO εξαρτάται άμεσα από το pH του διαλύματος. Έτσι, σε χαμηλές τιμές pH (<5) το ρυθμορυθμιστικό βήμα αποτελεί η πρωτονίωση και ακολούθως η προσρόφηση των OH^- στο Mg^{2+} . Σε $pH \approx 5$ το καθοριστικό βήμα για την αναδιάλυση του MgO είναι η διάχυση των OH^- (λόγο παρουσίας H^+) ενώ σε $pH > 5$ ρυθμορυθμιστικό βήμα αποτελεί ο βαθμός διάχυσης των πρωτονίων [88, 89].



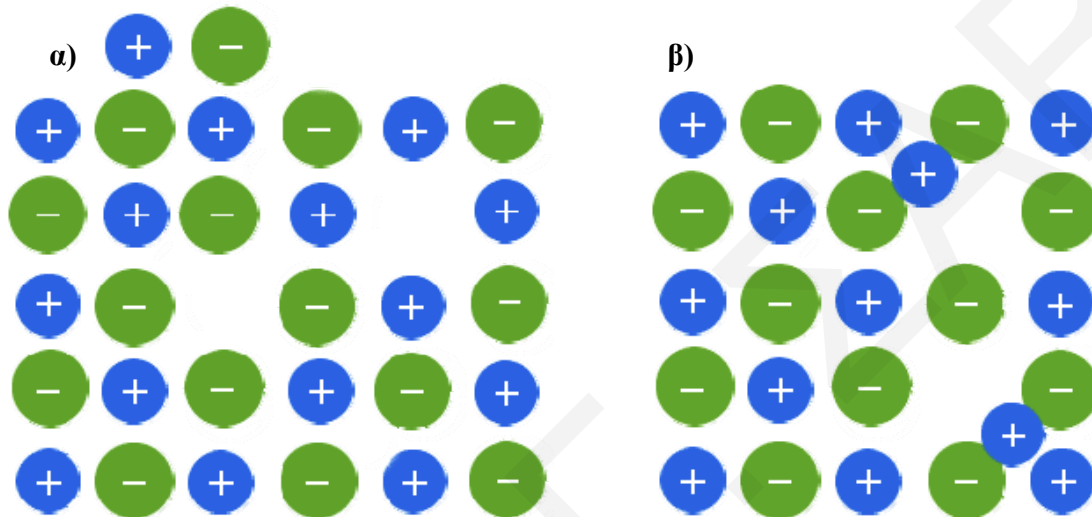
Σχήμα 2.17: Κρυσταλλική δομή CeO₂ (α) και MgO (β).

2.3.2 Ατέλειες Δομής

Όταν σε ένα κρύσταλλο τα άτομα που τον αποτελούν κατέχουν σταθερά τις πραγματικές τους θέσεις στο πλέγμα, τότε ο κρύσταλλος αυτός μπορεί να θεωρηθεί τέλειος. Το γεγονός αυτό όμως είναι πρακτικά αδύνατο αφού στους κρυστάλλους εμφανίζονται ατέλειες οι οποίες επηρεάζουν τις ηλεκτρονιακές, και κατ' επέκταση τις φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες τους [90, 91]. Οι ατέλειες αυτές μπορεί να είναι κενές πλεγματικές θέσεις (vacancies), ιόντα σε θέσεις που κανονικά δεν θα έπρεπε να είναι κατειλημμένες (interstitial ions), καθώς και ξένα ιόντα που έχουν εισαχθεί στο πλέγμα ως προσμίξεις (impurities) ή τροποποιητές (modifiers) [18]. Οι δομικές ατέλειες των κρυστάλλων μπορούν να ταξινομηθούν σε σημειακές ατέλειες (point defects), ατέλειες γραμμής (line defects), ατέλειες επιπέδου (planar defects) και ατέλειες όγκου (volume defects).

Τα πιο κοινά είδη σημειακών ατελειών σε ιοντικούς κρυστάλλους είναι οι ατέλειες Schottky (MgO, BaO, SrO, CaO) και Frenkel (CeO₂) [92]. Στο Σχήμα 2.18 παρουσιάζονται τα είδη των σημειακών πλεγματικών ατελειών που εμφανίζονται ως επί το πλείστον σε κρυστάλλους ιοντικών στερεών. Στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα 2.18α) κατατάσσονται οι ατέλειες που προκύπτουν από την ταυτόχρονη έλλειψη κατιόντος και ανιόντος αφήνοντας έτσι ζεύγη κενών θέσεων [92]. Οι σημειακές ατέλειες Frenkel

(Σχήμα 2.18β) προκύπτουν από τη μετακίνηση ενός ατόμου (ανιόν ή κατιόν) από την κανονική του θέση σε άλλη. Η δημιουργία τέτοιων ατελειών δομής προϋποθέτει ελάχιστη ενέργεια στις περιπτώσεις όπου υπάρχει σημαντική διαφορά μεγέθους μεταξύ ανιόντος και κατιόντος, ή όταν στην κρυσταλλική δομή παρατηρούνται μεγάλα διαστήματα [92].



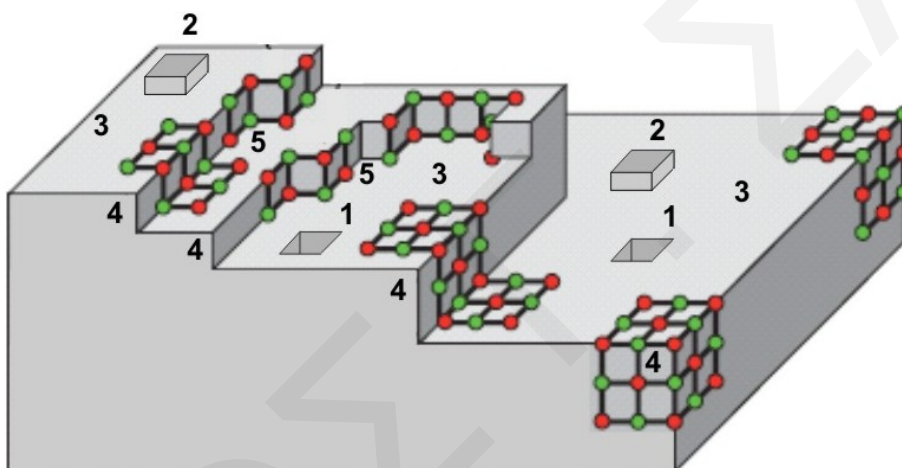
Σχήμα 2.18: Είδη σημειακών πλεγματικών ατελειών ιοντικού στερεού.

Αρκετά οξείδια μετάλλων (CeO_2 , La_2O_3) που χρησιμοποιούνται ως φορείς καταλυτών εμφανίζουν δομικές ατέλειες κενών θέσεων οξυγόνου [92-94]. Αυτές οφείλονται σε:

- (α) Γενετικές ατέλειες (genetic defects) οι οποίες καθορίζονται από τη δομή του οξειδίου, ενώ η συγκέντρωσή τους είναι ανεξάρτητη της μερικής πίεσης του οξυγόνου.
- (β) Ενδογενείς ατέλειες (intrinsic defects), π.χ. ενδοπλεγματικά ιόντα οξυγόνου, η συγκέντρωσή των οποίων εξαρτάται τόσο από τη μερική πίεση του οξυγόνου, όσο και από τη φύση του μεταλλοξειδίου.
- (γ) Εξωγενείς ατέλειες (impurities/extrinsic defects) οι οποίες οφείλονται συνήθως στην παρουσία προσμίξεων και προκύπτουν όταν στο πλέγμα εμφανίζονται διαφορετικά ιόντα με μικρότερο ή μεγαλύτερο σθένος ή και μέγεθος.

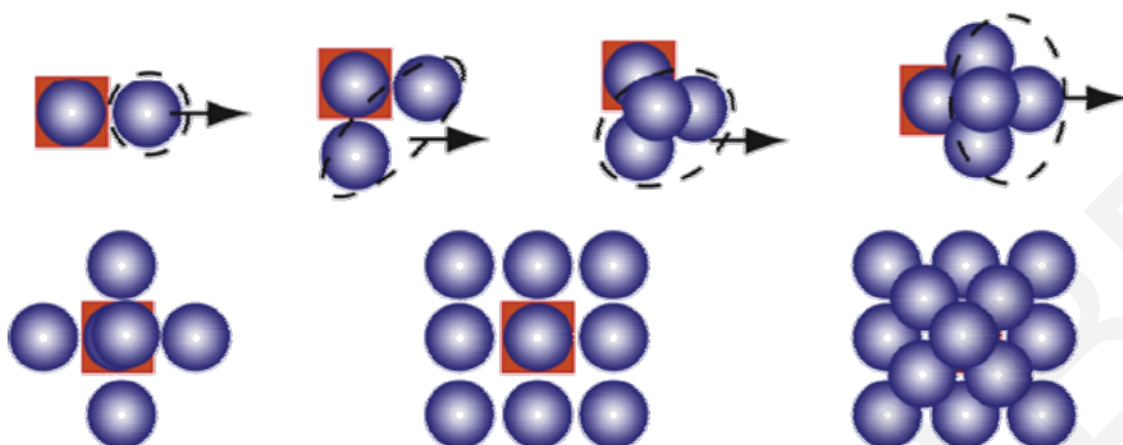
2.3.3 Ατέλειες Επιφάνειας Στερεών Σωματιδίων Δραστηκής Φάσης

Είναι γνωστό ότι η επιφάνεια των στερεών σωματιδίων της δραστηκής 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 [18]. Ως αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, η επιφάνεια της δραστηκής 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 2.19 [18].



Σχήμα 2.19: Γραφική αναπαράσταση επιφάνειας σωματιδίου δραστηκής καταλυτικής φάσης (1: κενά, 2: επιπλέον άτομα, 3: πολλαπλά επίπεδα, 4: αναβαθμίδες, 5: εσοχές).

Στο Σχήμα 2.20 παρουσιάζεται η επίδραση της επιφάνειας υποστρώματος μεταλλοξειδίου που εμφανίζει στην επιφάνεια του κενές θέσεις οξυγόνου, στην ανάπτυξη κρυσταλλίτη Pt που εναποτίθεται σε αυτό [18]. Η ύπαρξη ατελειών στην κρυσταλλική επιφάνεια του υποστρώματος παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των κρυστάλλων της εναποτιθέμενης καταλυτικής φάσης αφού λειτουργούν ως δραστηκά κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης. Κατά τη μεταφορά των δομικών μονάδων από το διάλυμα προς την επιφάνεια του αναπτυσσόμενου πυρήνα διαμέσου του στρώματος διάχυσης, οι δομικές μονάδες προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να καταλαμβάνουν θέσεις που παρουσιάζουν ατέλειες.

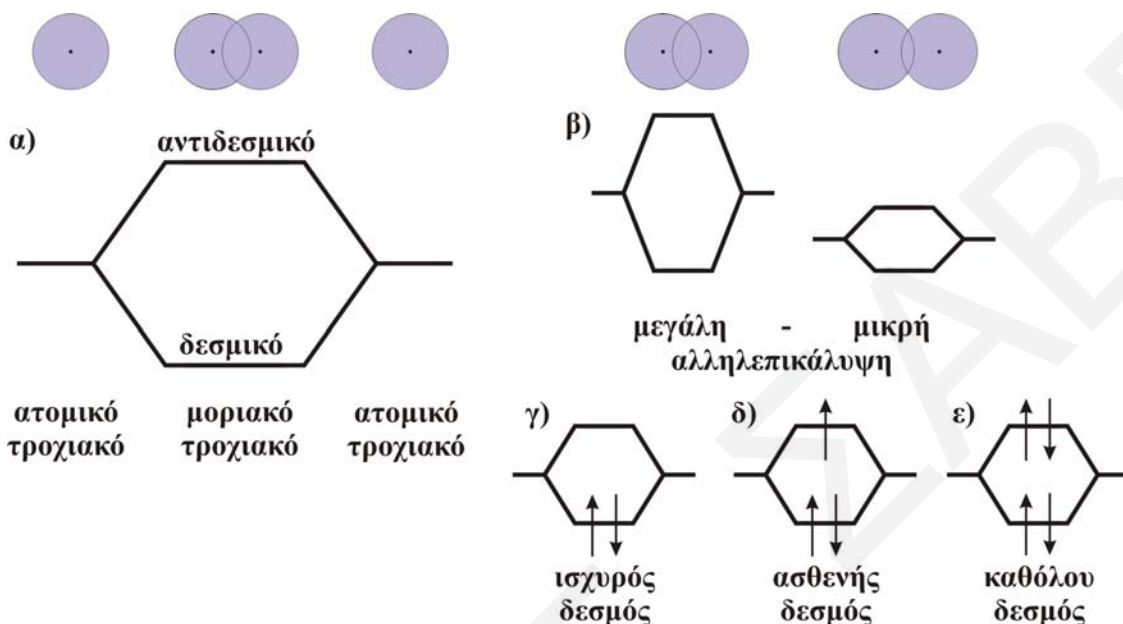


Σχήμα 2.20: Ανάπτυξη κρυσταλλιτών Pt σε επιφάνεια υποστρώματος που διαθέτει ατέλειες κενής θέσης.

2.3.4 Ηλεκτρονιακές Ιδιότητες Στερεών Καταλυτών

Η καταλυτική συμπεριφορά των στερεών καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση SCR του NO είναι άμεσα συνυφασμένη με τις ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες. Αξίζει εδώ να γίνει μια αναφορά στη θεωρία DOS (Density of States), με βάση την οποία μπορεί να υπολογισθεί ο αριθμός των ζωνών σε κάθε ενεργειακό επίπεδο. Η θεωρία αυτή έχει μεγάλη σημασία, αφού μπορεί να προβλεφθεί κατά πόσο ένας δεσμός που δημιουργείται μεταξύ δύο ατόμων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της χημειορόφησης, θα είναι ισχυρός ή ασθενής [95]. Στο Σχήμα 2.21α παρουσιάζεται η εξάρτηση της ενέργειας των μοριακών τροχιακών από την αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών. Η ισχύς του δεσμού που προκύπτει εξαρτάται άμεσα από τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα τροχιακά του δημιουργούμενου μοριακού τροχιακού. Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ του δεσμικού τροχιακού και των αρχικών ατομικών τροχιακών καθορίζεται από την αλληλεπικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών (Σχήμα 2.21β). Το δεσμικό τροχιακό παρουσιάζεται σε χαμηλότερη στάθμη ενέργειας, ενώ το αντιδεσμικό στην υψηλότερη. Έτσι, στην περίπτωση όπου δύο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin καταλαμβάνουν το δεσμικό τροχιακό (Σχήμα 2.21γ), ο δεσμός που προκύπτει θα είναι ισχυρός, ενώ στην περίπτωση όπου τα δεσμικά τροχιακά είναι συμπληρωμένα και επιπρόσθετα ένα ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το αντιδεσμικό τροχιακό (Σχήμα 2.21δ) ο δεσμός θα είναι ασθενής. Όταν τα ηλεκτρόνια μπορούν να συμπληρώσουν τόσο τα

δεσμικά όσο και τα αντιδεσμικά τροχιακά, τότε δεν θα παρατηρηθεί δημιουργία δεσμού (Σχήμα 2.21ε).



Σχήμα 2.21: Η εξάρτηση της ενέργειας των μοριακών τροχιακών από την αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών. Η ισχύς του δεσμού ανάλογα με την πληρότητα των τροχιακών σε ηλεκτρόνια, σύμφωνα με τη θεωρία Μοριακών Τροχιακών.

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η σημασία της γνώσης της ισχύος ενός δεσμού είναι πολύ σημαντική για το πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης αφού με αυτό τον τρόπο καθορίζονται οι χημειοροφητικές ιδιότητες καθώς και η δραστηριότητα ενός αερίου είδους σε μια στερεή επιφάνεια. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικές μελέτες κυρίως όσον αφορά στοιχεία της ομάδας VIII του περιοδικού πίνακα τα οποία παρουσιάζουν μερικώς συμπληρωμένα d-τροχιακά, καθώς και της ομάδας IB τα οποία παρουσιάζουν πλήρως κατηλειμμένα d-τροχιακά [95]. Μελετήθηκε επίσης η προσρόφιση αρκετών αερίων (NO, CO, NH₃) σε επιφάνειες μετάλλων (Pt, Pd, Ru, Zn, Cu) ή μεταλλοξειδίων (NiO, MgO) και με τη βοήθεια της θεωρίας DOS έγινε εφικτός ο ακριβής υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων (που αναπτύσσονται) μεταξύ του προσροφούμενου αερίου και της επιφάνειας [96].

Σύμφωνα με τη θεωρία των ζωνών, σε ένα κρύσταλλο πολλών ατόμων η κάθε ενεργειακή στάθμη ηλεκτρονίων (π.χ. 1s, 2p, 3d) διευρύνεται σε ζώνες ενέργειας (ζώνη s, p, d, κ.α.) όπου διαθέτει στάθμες ανάλογες με τον αριθμό των ατόμων του κρυστάλλου [90]. Σε κάθε στάθμη ενέργειας περιέχονται μόνο δύο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Η υψηλότερη κατειλημμένη από ηλεκτρόνια ζώνη (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) καλείται ζώνη σθένους ενώ η χαμηλότερη μη κατειλημμένη από ηλεκτρόνια (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Το ενεργειακό κενό (Energy gap, E_g) ανάμεσα τους ονομάζεται απαγορευτική ζώνη και ανάλογα με το μέγεθος του διαχωρίζει τα μεταλλοξείδια σε ημιαγωγούς ($E_g < 4$ eV) και μονωτές. Το υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό στη ζώνη σθένους καλείται και επίπεδο Fermi (περίπτωση μετάλλων). Το έργο εξόδου (Φ_s) αποτελεί την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το επίπεδο Fermi [90].

Οι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται ως τύπου n (negative) όταν η αγωγιμότητά τους οφείλεται στη μετακίνηση ηλεκτρονίων (αρνητικών φορτίων) και τύπου p (positive) όταν η αγωγιμότητα τους οφείλεται στην κίνηση οπών οι οποίες δρουν σαν θετικά φορτία [97]. Στην περίπτωση ημιαγωγών τύπου p (p-type semiconductors) και ανάλογα με την τιμή του επιπέδου Fermi των φάσεων αυτών θα υπάρξει μεταφορά φορτίου από το μέταλλο Pt στους ημιαγωγούς ή αντίστροφα. Το επίπεδο Fermi του ανηγμένου Pt έχει βρεθεί να είναι ~ 5.7 eV [98]. Σύμφωνα με την θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, εάν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού (τύπος n) είναι υψηλότερο από αυτό του μετάλλου, τότε θα υπάρξει μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό, ενώ εάν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι χαμηλότερο από αυτό του μετάλλου τότε θα υπάρξει μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο μέχρι την εξίσωση των επιπέδων Fermi τους [98-100]. Το αποτέλεσμα της πιο πάνω διεργασίας θα είναι ο ηλεκτρονιακός εμπλουτισμός ή απεμπλουτισμός των d τροχιακών του μετάλλου. Το φαινόμενο αυτό είναι δυνατό να επηρεάσει την αλληλεπίδραση (μεταβολή ισχύος δεσμών) διαφόρων ενεργών ενδιάμεσων ειδών με το Pt, (τα οποία τελικά οδηγούν στο σχηματισμό N_2 ή N_2O στην περίπτωση της αντίδρασης $NO/H_2/O_2$) μεταβάλλοντας έτσι τον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Παρόλα αυτά, η απόδειξη της ύπαρξης

τέτοιων φαινομένων μεταφοράς φορτίου αποτελεί δύσκολο έργο και απαιτεί την χρήση εξειδικευμένων τεχνικών όπως η UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy).

Στα οξείδια των μετάλλων η συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα αποτελεί το άθροισμα των συνεισφορών των διαφόρων φορέων φορτίου και διακρίνεται σε τρεις τύπους: i) σπές ζώνης σθένους (τύπου p), ii) ηλεκτρόνια ζώνης αγωγιμότητας (τύπου n), και iii) ιοντικές ατέλειες [90]. Η αγωγιμότητα ενός στερεού καταλύτη αποτελεί το άθροισμα των διαφορετικών τύπων αγωγιμότητας. Σε ένα ιοντικό κρυσταλλικό υλικό η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και των οπών είναι περισσότερο εμφανείς συγκριτικά με τις ιοντικές ατέλειες. Με αύξηση της θερμοκρασίας η κινητικότητα των ιόντων αυξάνεται κι έτσι η ιοντική αγωγιμότητα αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει τη μεταφορά φορτίου [90].

2.3.5 Ισχυρές Αλληλεπιδράσεις Μετάλλου-Υποστρώματος (SMSI)

Ο όρος SMSI (Strong Metal-Support Interactions) 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 [101]. 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 [102] γεγονός που βελτιώνει ως επί το πλείστον την καταλυτική συμπεριφορά των στερεών σε αριθμό αντιδράσεων. Για τη μεταφορά ηλεκτρονιακού 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 [103]. Συγκεκριμένα, η μείωση της καταλυτικής και χημειοροφητικής ικανότητας αποδόθηκε σε μείωση της δραστικής επιφάνειας μεταλλικών κρυσταλλιτών από ανηγμένα 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 ανηγμένων ειδών του οξειδικού φορέα (π.χ. LaO_x) ακολουθείται από τη διάχυσή τους κατά την αναγωγή σε υψηλή θερμοκρασία προς τη μεταλλική φάση. Η οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα τον 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 [102].

2.3.6 Θεωρία Επαφής Μετάλλου-Ημιαγωγού

Η προϋπόθεση για την ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μια διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού είναι η επικράτηση ενός ομοιόμορφου ηλεκτροχημικού δυναμικού σε όλο το σύστημα. Εάν πριν την επαφή το μέταλλο και ο ημιαγωγός έχουν διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, τότε μετά την επαφή θα υπάρξει μεταφορά φορτίου από τη φάση με το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό προς αυτή με το μικρότερο, έτσι ώστε να επέλθει εξίσωση των ηλεκτροχημικών δυναμικών των δύο φάσεων [104]. Όταν τα δύο υλικά δεν έχουν πλεόνασμα ηλεκτρικού φορτίου, τότε θα ισχύει:

$$\mu_e^M = -\Phi_M \quad (2.7)$$

$$\mu_e^{SC} = -\Phi_{SC} \quad (2.8)$$

όπου:

μ_e : το ηλεκτροχημικό δυναμικό του μετάλλου (M) ή του ημιαγωγού (SC), και

Φ : το έργο εξόδου του μετάλλου (M) ή του ημιαγωγού (SC).

Εάν $\Phi_M > \Phi_{SC}$, τότε η ροή φορτίου θα είναι προς το μέταλλο. Στην ισορροπία, το ηλεκτροχημικό δυναμικό του συστήματος μετάλλου-ημιαγωγού θα είναι:

$$\mu_e^{eq} = -\Phi_M - e\Psi_M = -\Phi_{SC} - e\Psi_{SC} \quad (2.9)$$

και

$$\Delta\Phi_M^{SC} = -e\Delta\Psi_M^{SC} \quad (2.10)$$

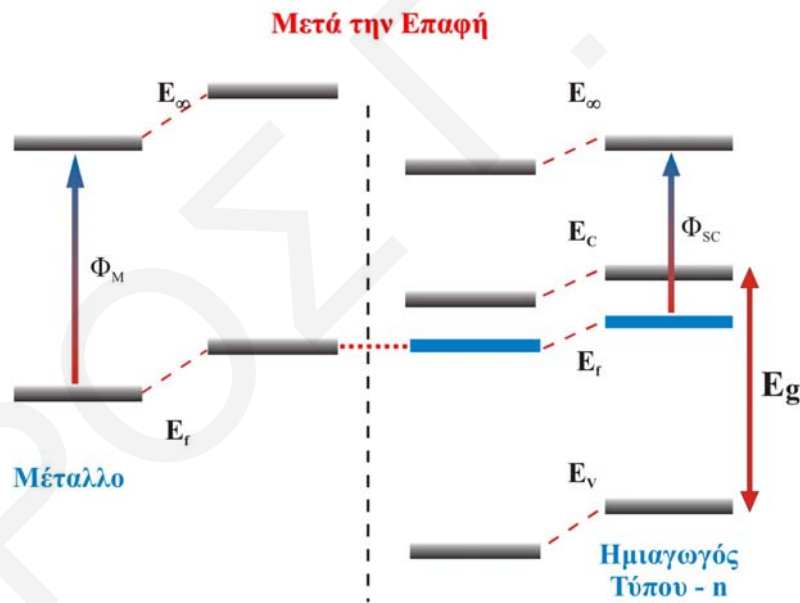
όπου:

Ψ : το ηλεκτροστατικό δυναμικό του μετάλλου (M) ή του ημιαγωγού (SC), και

Ψ_M^{SC} : το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού.

Η επαφή ενός μετάλλου με ένα ημιαγωγό τύπου n, στην περίπτωση όπου ισχύει $\Phi_M > \Phi_{SC}$, παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 2.22. Τα ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται προς το μέταλλο προέρχονται από άτομα της διεπιφάνειας, ενώ η περιοχή του ημιαγωγού η οποία έχει χάσει ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται από κάμψη των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας [105]. Το φράγμα Schottky, Φ_{SB} , στη διεπιφάνεια δίδεται από τη σχέση:

$$\Phi_{SB} = (\Phi_M - \Phi_{SC})/e \quad (2.11)$$



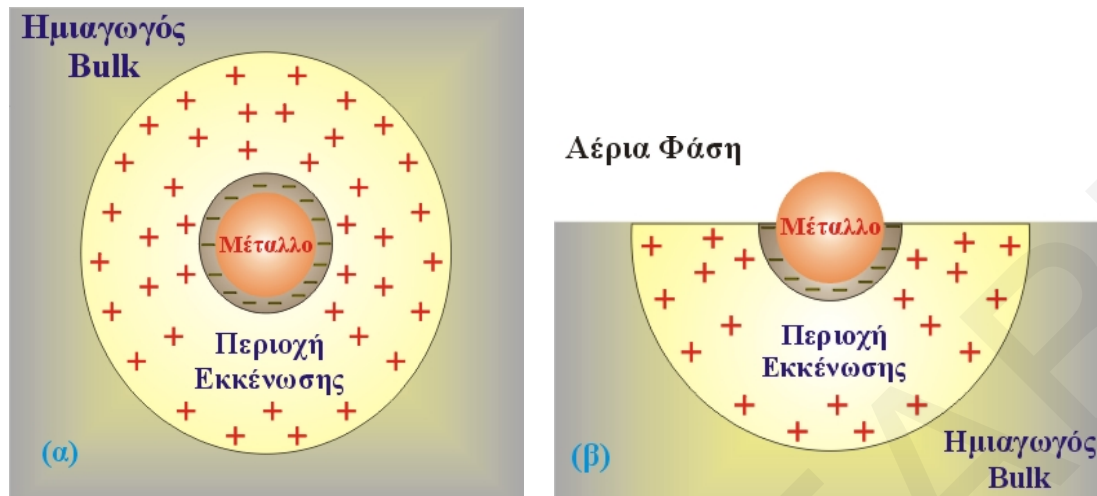
Σχήμα 2.22: Επαφή μετάλλου, με έργο εξόδου Φ_M , με ημιαγωγό τύπου n με έργο εξόδου, Φ_{SC} , όταν ισχύει $\Phi_M > \Phi_{SC}$.

Οι ομοιοπολικοί ημιαγωγοί όπως το Si και GaAs έχουν μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα τροχιακών μέσα στο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να προκαλείται ελάττωση του ενεργειακού φράγματος. Από την άλλη, οι ιοντικοί ημιαγωγοί, όπως το

οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), έχουν χαμηλή επιφανειακή πυκνότητα τροχιακών μέσα στο ενεργειακό χάσμα και γι' αυτό το ύψος του φράγματος εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου του μετάλλου και του ημιαγωγού. Έχει αποδειχτεί [105] ότι για ισχυρά ιονικούς ημιαγωγούς το ύψος του φράγματος είναι ίσο με την διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου των δύο φάσεων, όπως φαίνεται στην εξίσωση 2.9. Ο υπολογισμός της ποσότητας του ηλεκτρικού φορτίου μπορεί να γίνει μέσω της ανάπτυξης θεωρητικών μοντέλων, τα οποία βασίζονται σε παραμέτρους που αφορούν το σύστημα μέταλλου/μεταλλοοξείδιο [106]. Τα μοντέλα αυτά βασίζονται στις εξισώσεις Poisson στις τρεις διαστάσεις και Gauss στις δύο διαστάσεις.

Η διεπιφάνεια θεωρείται άπειρη όταν το χαρακτηριστικό της μήκος είναι πολύ μεγαλύτερο από το μήκος εκκένωσης, συνήθως μεγαλύτερο από 10-50 nm. Στην περίπτωση των μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών μπορεί να θεωρηθεί ότι η διεπιφάνεια μέταλλου-υποστρώματος είναι πεπερασμένη, αφού οι τυπικοί μεταλλικοί κρυσταλλίτες έχουν μέγεθος 1-10 nm. Οι μεταλλικοί κρυσταλλίτες περιγράφονται συχνά ως ημισφαιρικά ή σφαιρικά σωματίδια τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μια τέτοια απεικόνιση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.23, όπου οι μεταλλικοί κρυσταλλίτες έχουν σχήμα σφαίρας, ακτίνας r_M .

Το έργο εξόδου των οξειδικών φορέων που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα στερεών καταλυτών στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. είναι: $MgO=3.1-4.4$ eV [107] και $CeO_2=4.02$ eV [108]. Παρόλα αυτά, έχει βρεθεί ότι το έργο εξόδου είναι ανάλογο με το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών του υποστρώματος [109]. Σε μικροκρυσταλλικά δείγματα όπου οι ατέλειες των κρυστάλλων είναι λίγες, μπορεί να παρουσιαστεί μείωση στο έργο εξόδου κατά 1-2 eV. Έχει βρεθεί μάλιστα ότι στις περιπτώσεις μικροκρυσταλλικών υλικών, οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ μέταλλου-υποστρώματος είναι πιο βραχείς και πιο ισχυροί, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη μικροκρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα τη μείωση του έργου εξόδου. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι η μείωση αυτή έχει άμεση επίδραση στη συνολική μεταφορά φορτίου, γεγονός που επηρεάζει τόσο τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των καταλυτών, όσο και τη δραστηότητά τους για την υπό μελέτη αντίδραση [109].

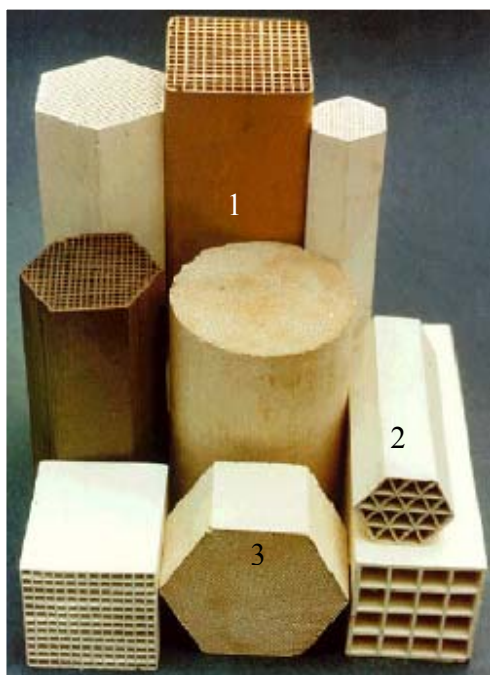


Σχήμα 2.23: Σχηματική απεικόνιση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος σε κάτοψη (α) και εγκάρσια τομή (β).

2.4 Μονολιθικά Υλικά ως Υποστρώματα Καταλυτών

Οι καταλύτες που παρασκευάζονται σε εργαστηριακή κλίμακα είναι συνήθως υπό μορφή σκόνης. Για να μπορούν να βρουν εφαρμογή σε βιομηχανικές καταλυτικές τεχνολογίες χρειάζεται να γίνει κατάλληλη τροποποίηση. Έτσι, μπορούν είτε να μορφοποιηθούν κατάλληλα σε μεγάλα τεμάχια διαφόρων σχημάτων, είτε να εναποτεθούν σε μονόλιθους ως καταλυτικό επίστρωμα (washcoat). Μονολιθικά ή κυψελοειδούς δομής υλικά παρέχουν πληθώρα πλεονεκτημάτων σε σχέση με πιο παραδοσιακούς καταλύτες σε μορφή δισκίων (pellets) με αποτέλεσμα να βρίσκουν περισσότερες εφαρμογές ως υποστρώματα σε μεγάλο αριθμό περιβαλλοντικών εφαρμογών [110].

Ένας μονόλιθος αποτελείται συνήθως από ανόργανα οξείδια ή μέταλλα σε κυψελοειδή δομή με ισομεγέθη και παράλληλα κανάλια διαφόρων σχημάτων (τετράγωνα, εξάγωνα, κυκλικά, κ.α.). Στο Σχήμα 2.24 παρουσιάζονται παραδείγματα μονόλιθων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Οι αυτοκινητοβιομηχανίες χρησιμοποιούν συνήθως κεραμικό μονόλιθο με τετράγωνα κανάλια (400 κανάλια/in²). Οι εμπορικοί μονόλιθοι που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία διαθέτουν μεγάλους πόρους και μικρό εμβαδόν επιφάνειας (περίπου 0.3 m²/g). Επομένως, θα πρέπει το υλικό που πρόκειται να εναποτεθεί στα κανάλια του να έχει μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας για καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα [110]. Συνήθως το καταλυτικό επίστρωμα καλύπτει όλη την επιφάνεια του καναλιού, όπου παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωσή του στις



Σχήμα 2.24: Βιομηχανικοί μονόλιθοι με κανάλια σχήματος τετραγώνου (1), τριγώνου (2) και εξαγώνου (3).

γωνίες ενώ το πάχος του εξαρτάται τόσο από τη γεωμετρία του καναλιού όσο και από τη μέθοδο εναπόθεσής του στο εσωτερικό των καναλιών. Η δυνατότητα σχεδιασμού των μονόλιθων δίνει πολύ μεγάλα πλεονεκτήματα, κυρίως σε εφαρμογές που αφορούν σε περιβαλλοντικά προβλήματα. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα που προσφέρουν είναι η *χαμηλή πτώση πίεσης* η οποία είναι απαραίτητη στην περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται υψηλές ροές. Ο μονόλιθος διαθέτει μια ανοιχτή εμπρόσθια περιοχή μεγάλης διατομής η οποία σε συνδυασμό με ευθεία παράλληλα κανάλια προσφέρει χαμηλότερη αντίσταση στη ροή, σε αντίθεση με καταλύτες υπό μορφή δισκίων. Η μικρή

πτώση πίεσης έχει ως συνέπεια μικρή συμπίεση των αερίων κατά την τροφοδοσία (για στατικές εφαρμογές) και εξοικονόμηση ενέργειας στην περίπτωση κινητών εφαρμογών. Άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση μονόλιθων είναι η *μεγάλη αντοχή των υλικών αυτών στις φθορές λόγω τριβής*, ενώ επίσης διαθέτουν *πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες*. Επιπλέον, η χρήση μονολιθικών υλικών δίνει τη δυνατότητα τοποθέτησης του αντιδραστήρα σε οποιαδήποτε κατεύθυνση [111].

Η ποσότητα του καταλυτικού επιστρώματος που εναποτίθεται στα κανάλια των μονόλιθων καθορίζεται από τον αριθμό και τη διάμετρο των καναλιών. Αυτό γιατί σε περίπτωση που γίνει υπερβολική εναπόθεση καταλυτικού επιστρώματος μειώνεται η δραστική διάμετρος του καναλιού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πτώσης πίεσης σε μη αποδεκτά όρια.

2.4.1 Κεραμικοί Μονόλιθοι Κορδιερίτη – Χαρακτηριστικές Ιδιότητες

Ο συνθετικός κορδιερίτης ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος κεραμικός μονόλιθος στις περισσότερες καταλυτικές εφαρμογές [112, 113]. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του είναι ο τάλκης ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), ο καολίνης ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), η αλούμινα, το υδροξείδιο του αργιλίου και η síλικά. Τα υλικά αυτά αναμιγνύονται (δημιουργία πολτού), ακολούθως εφελκούνται και τέλος υπόκεινται σε πύρωση. Κατά το σχεδιασμό των μονόλιθων λαμβάνονται υπόψη η επιθυμητή μετατροπή, οι διαστάσεις του αντιδραστήρα για τον οποίο προορίζονται, καθώς και μηχανολογικοί περιορισμοί (για αποφυγή δημιουργίας πτώσης πίεσης) [114]. Οι μονόλιθοι κορδιερίτη διαθέτουν αρκετές σημαντικές ιδιότητες έναντι άλλων μονόλιθων, γεγονός που διευρύνει τη δυνατότητα χρήσης τους σε αρκετές εφαρμογές [111]. Στη συνέχεια παρατίθενται τα κυριότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των μονόλιθων κορδιερίτη.

(α) Υψηλή Θερμική Αντοχή

Από τη φύση του ο κορδιερίτης έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής ($1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) με αποτέλεσμα να υπόκειται σε πολύ μικρές μεταβολές κατά την απότομη αυξομείωση της θερμοκρασίας και να μη ραγίζει εύκολα. Υλικά όπως ο μουλίτης, η α-αλούμινα κ.ά., παρόλο που έχουν υψηλότερα σημεία τήξης, εντούτοις διαθέτουν 5-10 φορές μεγαλύτερους συντελεστές θερμικής διαστολής γεγονός που τα καθιστά ακατάλληλα σε αρκετές εφαρμογές. Η υψηλή θερμική αντοχή είναι μια κρίσιμη παράμετρος κυρίως για εφαρμογές σε τροχοφόρα οχήματα (καταλυτικός μετατροπέας) όπου οι συνθήκες λειτουργίας αλλάζουν απότομα δημιουργώντας μεγάλες μεταβολές της θερμοκρασίας μέσα στα κανάλια του μονόλιθου. Το καταλυτικό επιστρώμα επηρεάζει τη θερμική αντοχή του μονόλιθου (κυρίως κατά την απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας) αφού διαστέλλεται πολύ περισσότερο από ότι ο ίδιος ο μονόλιθος. Οι διαφορές αυτές πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό του μονόλιθου για να αποφεύγεται τυχόν αποκόλληση του καταλυτικού επιστρώματος από τα κανάλια, ή ακόμα και την αποδυνάμωση του μονόλιθου όσον αφορά την θερμική αντοχή. Το μέγεθος των σωματιδίων και το πάχος του καταλυτικού επιστρώματος είναι επίσης δύο σημαντικές παράμετροι που πρέπει να βελτιστοποιούνται σε κάθε μονόλιθο.

(β) *Υψηλή Μηχανική Αντοχή*

Οι μονόλιθοι προκύπτουν με εφαρμογή πίεσης στον άξονά τους της τάξης των 200 atm. Θα πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή σε μηχανικές αναταράξεις που συμβαίνουν συχνά σε όλα τα οχήματα που διαθέτουν μηχανές εσωτερικής καύσης. Η υψηλή μηχανική αντοχή που διαθέτει ο κορδιερίτης προέρχεται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πρώτων υλών καθώς και το τελικό στάδιο επεξεργασίας του μετά τον εφέλκυσμό.

(γ) *Υψηλό Σημείο Τήξης*

Το σημείο τήξης του κορδιερίτη είναι πέραν των 1300°C – πολύ μεγαλύτερο από τις θερμοκρασίες που απαιτούνται από όλες τις περιβαλλοντικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Ο κορδιερίτης παρουσιάζει επίσης αξιοσημείωτη αντοχή στην παρουσία οξειδίων του θείου, σε συστατικά που περιέχουν λάδια όπως και σε υψηλής θερμοκρασίας παρουσία ατμού, συνθήκες που απαντώνται σε πολλά καυσαέρια.

(δ) *Συμβατότητα Καταλύτη*

Οι κεραμικοί μονόλιθοι που χρησιμοποιούνται σε κινητές εφαρμογές έχουν καλά καθορισμένες διαστάσεις καναλιών ώστε να είναι εφικτός ο σχηματισμός καλού μηχανικού και χημικού δεσμού με το καταλυτικό επίστρωμα. Τα χημικά συστατικά του κεραμικού μονόλιθου παραμένουν ακινητοποιημένα έτσι ώστε να μπορεί να διαχυθεί το καταλυτικό επίστρωμα μέσα στον μονόλιθο [115-117].

Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά κεραμικών μονόλιθων κορδιερίτη που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Από τον Πίνακα αυτό φαίνεται ότι με αύξηση της πυκνότητας των καναλιών από 100 σε 300/in² αυξάνεται σημαντικά η γεωμετρική επιφάνεια (από 398 σε 660 ft²/ft³ ή 157 σε 260 cm²/cm³). Ταυτόχρονα, η διάμετρος των καναλιών μειώνεται (από 0.083 σε 0.046 in ή 0.21 σε 0.12 cm) ενώ το τοίχωμα των καναλιών γίνεται πιο λεπτό (από 0.017 σε 0.012 in ή 0.04 σε 0.03 cm). Η αύξηση της πυκνότητας των καναλιών οδηγεί σε αύξηση της πτώσης πίεσης σε συγκεκριμένη ροή τροφοδοσίας. Από το προηγούμενο παράδειγμα γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ο σωστός σχεδιασμός του μονόλιθου για συγκεκριμένη εφαρμογή είναι ίσως το πιο σημαντικό βήμα για την επιτυχή λειτουργία του καταλυτικού αυτού συστήματος.

Πίνακας 2.3: Φυσικές ιδιότητες εμπορικών κεραμικών μονολίθων [111].

Πυκνότητα Καναλιών (/in ²)	Διάμετρος Καναλιών (in)	Ανοιχτή Επιφάνεια (%)	Εμβαδόν Επιφάνειας (ft ² /ft ³)	Πτώση Πίεσης (/in ²)	Πάχος Καναλιού (in)
64	0.099	70	340	0.075	0.019
100	0.083	69	398	0.095	0.017
200	0.059	72	576	0.21	0.012
300	0.046	65	660	0.3	0.012
400	0.044	71	852		0.006

2.4.2 Εναπόθεση Καταλυτικού Επιστρώματος (Washcoat)

Η εναπόθεση του καταλυτικού επιστρώματος στα εσωτερικά τοιχώματα των καναλιών ενός μονολιθικού δείγματος μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη είναι αυτή της εμβάπτισης του μονόλιθου σε υδατικό αιώρημα (dipping method) που περιέχει το στερεό καταλυτικό δείγμα σε μορφή σκόνης.

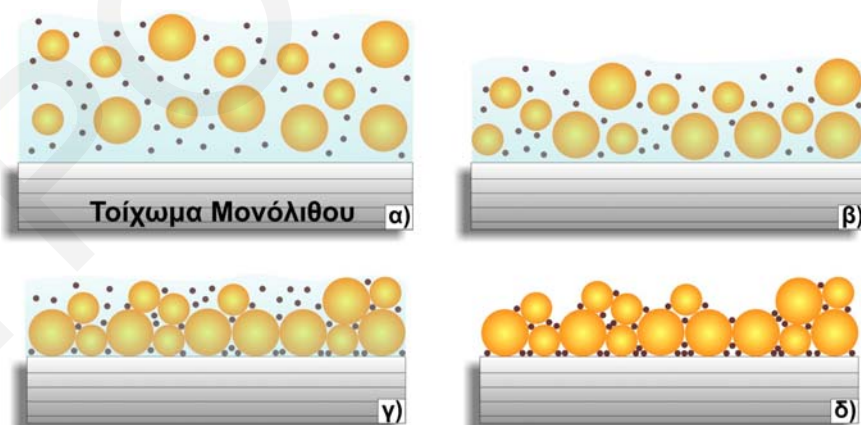
Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη σταθερότητα του αιωρήματος και κατά συνέπεια τη διαδικασία εναπόθεσης είναι οι ακόλουθοι [118]:

- (α) Το ποσοστό στερεών της καταλυτικής φάσης στο αιώρημα,
- (β) το pH του αιωρήματος που δημιουργείται,
- (γ) η κοκκομετρική κατανομή των εναποτιθέμενων κόνεων της καταλυτικής φάσης, και
- (δ) η χημική σύσταση και το %κ.β. ποσοστό του επιφανειοδραστικού διασπορέα που χρησιμοποιείται.

Κατά την εμβάπτιση του μονόλιθου στο αιώρημα το οποίο περιέχει τα σωματίδια της καταλυτικής φάσης, αυτά εναποτίθενται στο εσωτερικό των καναλιών του μονόλιθου. Για την επίτευξη ικανοποιητικής πρόσφυσης στην επιφάνεια του μονόλιθου είναι σημαντικό η κοκκομετρική κατανομή των σωματιδίων του υλικού να είναι περίπου ίση με τη διάμετρο των μακροπόρων του μονόλιθου (στην περίπτωση του κορδιερίτη, 5 μm). Συνήθως όμως το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη είναι >10 μm (στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ ≈15 μm), μέγεθος απαγορευτικό για την εναπόθεση καταλυτικής επιστρώσεως σε κεραμικό μονόλιθο με τη μέθοδο των εμβάπτισων. Η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της

υγρής λειοτριβήσης. Επιπλέον, για την εναπόθεση όσο το δυνατό μεγαλύτερης ποσότητας στερεού καταλύτη στην επιφάνεια των καναλιών του μονόλιθου είναι επιθυμητό το υδατικό αιώρημα να περιέχει μικρή συγκέντρωση σκόνης στερεού και ο αριθμός των εμβάπτισεων να είναι μεγάλος. Για τη σταθεροποίηση του αιωρήματος απαιτείται η χρήση επιφανειοδραστικού διασπορέα. Επειδή όμως το μέγεθος των σωματιδίων του αιωρήματος κατά την εναπόθεση του επιστρώματος στο εσωτερικό των καναλιών είναι σχετικά μεγάλο, και έτσι ο χρόνος επαφής επιστρώματος-μονόλιθου είναι μικρός, είναι σημαντική προϋπόθεση η χρήση κάποιου συνδετικού υλικού (συνήθως κολλοειδές σώμα μεγέθους 20-50 nm). Η χρήση των υλικών αυτών επιτρέπει στα σωματίδια του αιωρήματος να αγκιστρώνονται στα τοιχώματα των καναλιών του μονολιθικού στερεού.

Οι βασικές αρχές που διέπουν τη διαδικασία εμβάπτισης του μονόλιθου σε υδατικό αιώρημα που περιέχει το στερεό καταλυτικό δείγμα σε μορφή σκόνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.25. Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι ακόμα και μετά τη διεργασία της υγρής λειοτριβήσης παρουσιάζεται μια μικρή ανομοιομορφία στην κατανομή μεγεθών του καταλύτη στο αιώρημα (κενοί κύκλοι). Το αιώρημα (σωματίδια καταλύτη – κίτρινοι κύκλοι, νερό και συνδετικά υλικά – καφέ κύκλοι) έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα του μονόλιθου (Σχήμα 2.25α) και αφού αφηθεί για κάποιο χρονικό διάστημα θερμαίνεται αργά (Σχήμα 2.25β). Αρχικά, και καθώς απομακρύνεται ο υγρός διαλύτης, τα σωματίδια έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (Σχήμα 2.25γ). Με τη συνεχή απομάκρυνση του διαλύτη έρχονται σε επαφή με τα συνδετικά υλικά, ενώ κάποια παραμένουν στο αιώρημα.



Σχήμα 2.25: Σχηματική απεικόνιση των βημάτων της ξήρανσης της διαδικασίας εναπόθεσης του καταλυτικού επιστρώματος στο εσωτερικό των τοιχωμάτων μονολιθικού δείγματος.

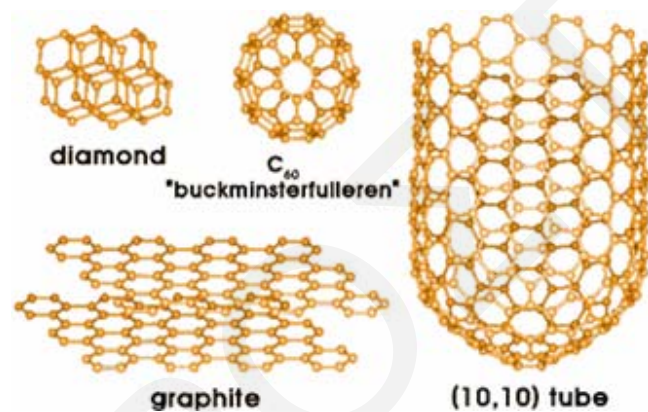
Με την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη, λόγω δημιουργίας τριχοειδών δυνάμεων, τα συνδεδετικά υλικά οδηγούνται στα σημεία όπου τα σωματίδια έρχονται σε επαφή (Σχήμα 2.25δ). Με αυτό τον τρόπο τα συνδεδετικά υλικά τοποθετούνται στα σημεία που είναι πιο δραστικά. Λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων του επιστρώματος, και απουσία συνδεδετικών υλικών, η πρόσφυση των πρώτων στο υπόστρωμα δεν θα ήταν ικανοποιητική [118].

2.5 Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima [119, 120] και από τότε έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα. Η μοναδικότητα τους έγκειται στις αξιοσημείωτες μηχανικές και ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες, όπου σε συνδυασμό με τη μονοδιάστατη νανοσκοπική τους δομή δίνουν μια νέα δυναμική και ανοίγουν νέες προοπτικές για την ικανοποίηση της αδήριτης τεχνολογικής ανάγκης για ανάπτυξη νέων νανο-υλικών. Ο Iijima ανακάλυψε την ύπαρξη των νανοσωλήνων (“Πολυστρωματικοί Νανοσωλήνες” –Multi-Wall NanoTubes, MWNTs)) καθώς παρατηρούσε με τη χρήση HRTEM την επιφάνεια ηλεκτροδίων που είχαν χρησιμοποιηθεί σε συσκευή βολταϊκού τόξου για την παρασκευή φουλερενίων [119]. Το 1993 οι Iijima και Bethune [120, 121] ανακάλυψαν ένα νέο είδος νανοσωλήνες τους “Μονοστρωματικούς Νανοσωλήνες” (Single Wall NanoTubes, SWNTs). Ακολούθως, το 1996 οι Smalley et al. [122] μελέτησαν συστηματικά την αρχιτεκτονική δομή των SWNTs και βρήκαν ότι παρουσιάζουν μια κλειστή δομή με τις δύο άκρες του νανοσωλήνα να φράσσονται με ένα ημιφουλερένιο. Το αξιοσημείωτο όμως είναι ότι το ημιφουλερένιο αυτό έχει την ίδια διάμετρο με το C₆₀, το μικρότερο μόριο που ακολουθεί τον κανόνα του απομονωμένου πενταγώνου. Ο κανόνας αυτός απαγορεύει την ύπαρξη δύο πενταγώνων να μοιράζονται κάποιο δεσμό τους μέσα στη δομή.

Πρόδρομες δομές άνθρακα (graphite fibers and filaments) είναι γνωστές για περισσότερο από δυο δεκαετίες [123, 124] και τυγχάνουν τεράστιας εφαρμογής λόγω των εξαιρετικά μοναδικών ιδιοτήτων που διαθέτουν. Χαρακτηρίζονται από υψηλή δομική αντοχή, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, σε συνδυασμό πάντα με την πολύ μικρή τους πυκνότητα. Αρκεί κανείς να αναλογιστεί ότι ο λόγος της αντοχής προς την

πυκνότητα των υλικών αυτών είναι κατά 1-2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από αυτόν του χάλυβα [125]. Κλειδί για την ανάπτυξη τέτοιων δομών αποτέλεσε η μοναδικότητα του ατόμου του άνθρακα και κατ' επέκταση των ανθρακοδομών και η οποία έγκειται στις αξιοσημείωτες ιδιότητες του ατόμου του άνθρακα με σημαντικότερη αυτή της δυνατότητας υιοθέτησης μιας σειράς πιθανών ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων (υβριδισμούς). Το άτομο του άνθρακα διαθέτει 4 ηλεκτρόνια σθένους με τα οποία μπορεί να σχηματίσει τέσσερις δεσμούς με τέσσερα άλλα γειτονικά άτομα άνθρακα (sp^3 υβριδισμός). Αυτός ο υβριδισμός απαντάται στη δομή του διαμαντιού, δομή που δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, γι' αυτό και με θέρμανση στους 1700°C σε πίεση 1 atm μετατρέπεται σε γραφίτη. Όταν όμως μόνο τρία ηλεκτρόνια διατίθενται για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα, το τέταρτο ηλεκτρόνιο απεντοπίζεται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι τη δομή του γραφίτη (sp^2 υβριδισμός) [126]. Η δομή αυτή αποτελείται από παράλληλες επιφάνειες sp^2 υβριδισμένων ανθράκων (graphenes) με κύριο γνώρισμα τους ισχυρούς



ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ανθρακοατόμων του ίδιου επιπέδου και τις πολύ ασθενείς δυνάμεις που συγκρατούν τα επίπεδα μεταξύ τους – δυνάμεις Van der Waals. Γι' αυτό και ο γραφίτης θεωρείται μαλακό υλικό καθώς τα επίπεδα μπορούν να γλιστρούν μεταξύ τους.

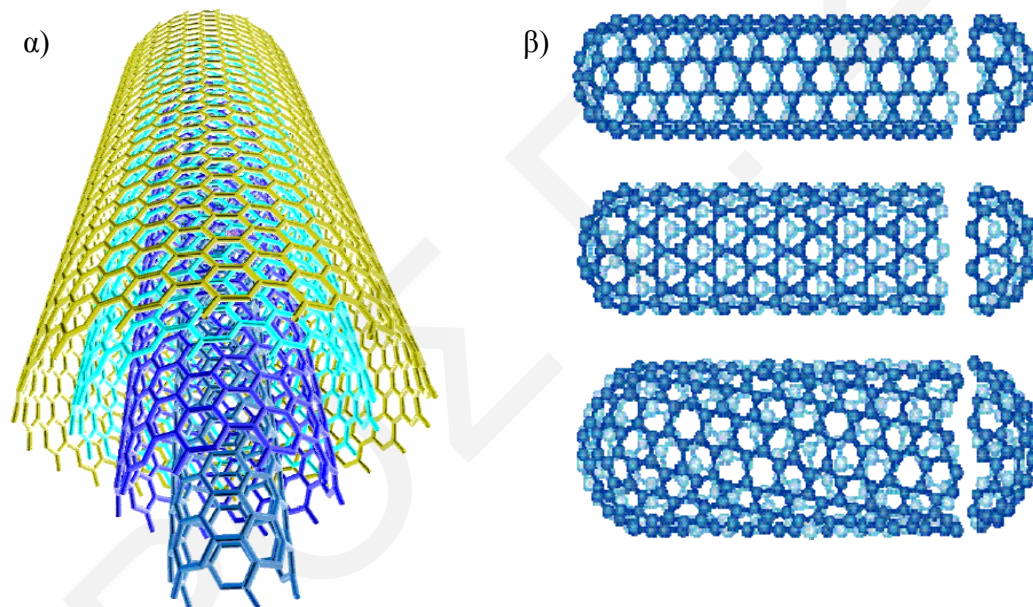
Σχήμα 2.26: Απεικόνιση των τεσσάρων διαφορετικών τρόπων δόμησης του άνθρακα.

2.5.1 Πολυστρωματικοί Νανοςωλήνες Άνθρακα (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNTs)

Τα MWNTs αποτέλεσαν την πρώτη δομή νανοςωλήνων άνθρακα που ανακαλύφθηκε [119]. Διαθέτουν παραπλήσια δομή με αυτή των κούφιων ινών από γραφίτη, αλλά διαθέτουν υψηλότερη δομική τελειότητα. Δομούνται από ομόκεντρες κυλινδρικές επιφάνειες τοποθετημένες γύρω από ένα κοινό άξονα που εκτείνεται κατά μήκος του

εσωτερικού διάκενου χώρου (Σχήμα 2.27α). Η διάμετρος τους ποικίλει από 2 μέχρι 25 nm ενώ το μήκος τους εκτείνεται μέχρι και μερικά μm [127, 128].

Η ενδοστρωματική απόσταση των κυλινδρικών επιφανειών είναι 0.340 nm, τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από την ενδοστρωματική απόσταση των επίπεδων επιφανειών στο γραφίτη (0.335 nm). Η τιμή της ενδοστρωματικής απόστασης στα MWNTs είναι συγκρίσιμη με αυτή της μη ιδανικής δομής γραφίτη (turbostratic graphite). Αυτό οφείλεται στην υιοθέτηση μιας υψηλότερης ενεργειακά ταξινομησίας των διαδοχικών στρωμάτων. Στην προκειμένη περίπτωση, η τιμή της ενδοστρωματικής απόστασης οφείλεται στην περιστροφική απόκλιση των δομών των κυλινδρικών επιφανειών λόγω των διαφορετικών τους διαμέτρων. Αυτή η δομική διαβάθμιση έχει μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους νανοσωλήνες άνθρακα [129].



Σχήμα 2.27: Σχηματική απεικόνιση των διαδοχικών εξαγωνικών επιφανειών που συνιστούν τη δομή των MWNTs (α) και SWNTs (β).

2.5.2 Μονοστρωματικοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (Single Wall Carbon Nanotubes, SWNTs)

Η δομή των SWNTs είναι παραπλήσια με αυτή της ιδανικής ίνας φουλερενίου και συνίσταται από ένα και μόνο στρώμα γραφίτη που σχηματίζει το κυλινδρικό τοίχωμα (Σχήμα 2.27β). Διαθέτουν ομοιόμορφη κατανομή διαμέτρων με τιμή γύρω στα 1-2 nm

και μήκος που μπορεί να φτάνει τα μερικά μm [127, 128]. Κατά την παραγωγή τους, τα SWNTs συγκροτούνται σε δέσμες που περιέχουν μερικές δεκάδες νανοσωλήνες [127].

Και οι δύο κατηγορίες των νανοσωλήνων μπορούν να θεωρηθούν σαν συσσωματώματα ή δέσμες που δομούνται από νανοσωλήνες. Τα MWNTs μπορούν να θεωρηθούν ως συσσωματώματα αποτελούμενα από ένα σύμπλεγμα από ομόκεντρες κυλινδρικές επιφάνειες, ενώ τα SWNTs αποτελούν μέρος ενός μεγαλύτερου σχοινόμορφου συμπλέγματος που συνίσταται από μια συστάδα νανοσωλήνες.

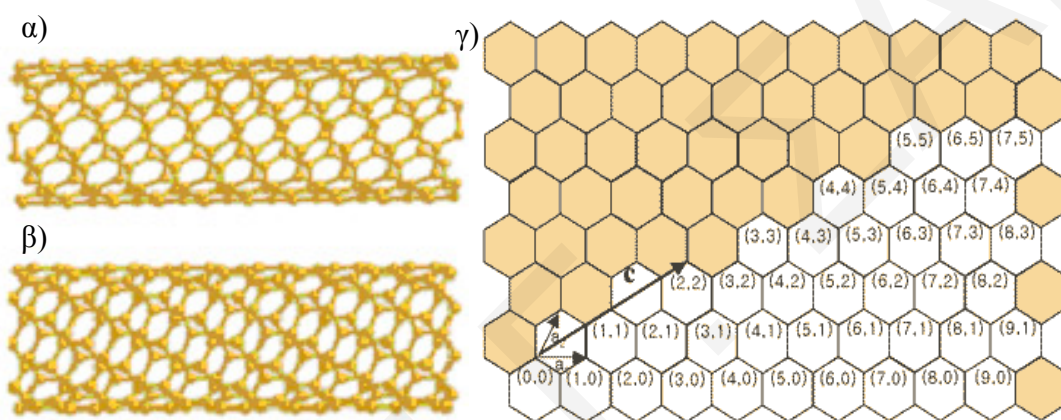
2.5.3 Δομή και Ατέλειες των Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί μια εντελώς νέα και ξεχωριστή οντότητα που διαφοροποιείται από όλες τις προηγούμενες γνωστές δομές. Η αρχιτεκτονική δόμησης των νανοσωλήνων όπως και των φουλερενίων βασίζεται στη διαμόρφωση που προσδίδουν τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα καθώς και σε συγκεκριμένες ατέλειες της δομής. Οι ατέλειες αυτές δίνουν την κλειστή δομή των νανοσωλήνων και των φουλερενίων από τις επίπεδες επιφάνειες του γραφίτη. Είναι αξιοσημείωτο ότι η δομή των νανοσωλήνων αποτελεί την πρώτη “ίνα” άνθρακα, η δομή της οποίας είναι πλήρως εξακριβωμένη μέχρι το ατομικό επίπεδο. Οι ίνες άνθρακα παρασκευάζονται με τη χρήση συνηθισμένων τεχνικών εξαγωγής από πυκνόρρευστα διαλύματα πολυμερών (polymer slurries) καθώς και με την καταλυτική εναπόθεση πρόδρομων ενώσεων άνθρακα υπό μορφή ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition) [127]. Οι ίνες άνθρακα διαθέτουν σημαντικές ανομοιογένειες ως προς τη μορφολογία και τη δομή τους. Ακόμη σε μια και μόνο ίνα άνθρακα παρατηρείται ανομοιογένεια με περιοχές διαφορετικής μορφολογίας και δομής. Οι νανοσωλήνες μπορούν να θεωρηθούν ως ένα μακρομοριακό σύστημα με γνωστή δομή, αυτή της ιδανικής μονοστρωματικής επιφάνειας γραφίτη. Η εξακρίβωση της δομής των νανοσωλήνων δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης θεωρητικών μοντέλων (ειδικότερα για τα SWNTs) για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων τους όπως και των φουλερενίων [129].

Για το σχηματισμό της κυλινδρικής δομής των νανοσωλήνων αρκεί να μορφοποιηθεί μια επίπεδη μονοστρωματική επιφάνεια γραφίτη σε μια συνεχή κυλινδρική δομή ενώνοντας τα δύο άκρα της. Το πλέγμα της εξαγωνικής κυλινδρικής επιφάνειας που

προκύπτει είναι παράλληλο του άξονα που διαπερνά το μέσο του νανοσωλήνα. Πιθανή μετατόπιση οδηγεί στη δημιουργία ελικοειδούς δομής.

Θεωρητικά οι νανοσωλήνες μπορούν να δομούνται σε δυο μορφές με υψηλή συμμετρία, την 'zig-zag' διευθέτηση και την 'armchair' διευθέτηση (Σχήμα 2.28α, β). Στην πράξη όμως η δομή των νανοσωλήνων ακολουθεί μια άλλη μορφολογία δόμησης που ονομάζεται χειρόμορφη (chiral) όπου το κυψελοειδές πλέγμα της δυσδιάστατης επιφάνειας του γραφίτη σχηματίζει νανοσωλήνα με τα εξάγωνα της δομής του να έχουν ελικοειδή διευθέτηση γύρω από ένα κεντρικό άξονα [127].



Σχήμα 2.28: Τρόποι δόμησης νανοσωλήνων ψηλής συμμετρίας α) armchair, β) zig-zag, γ) Σχηματική παράσταση μονοστρωματικής επιφάνειας γραφίτη (graphene).

Ο πιο εύκολος τρόπος για τον καθορισμό της δομής των νανοσωλήνων είναι με τη χρήση ενός διανύσματος (chiral vector), $C_h = n \hat{a}_1 + m \hat{a}_2$, το οποίο συνδέει δύο κρυσταλλογραφικά ισοδύναμα σημεία στο δυσδιάστατο μονοστρωματικό πλέγμα του γραφίτη. Το ζεύγος των ακεραίων αριθμών (n, m) καθορίζει το διάνυσμα ($n \geq m$), ενώ τα \hat{a}_1 και \hat{a}_2 αποτελούν τα μοναδιαία διανύσματα του εξαγωνικού κυψελοειδούς πλέγματος της επιφάνειας του γραφίτη [127].

Η κυλινδρική δομή του νανοσωλήνων προκύπτει με περιτύλιξη της μονοστρωματικής επιφάνειας του γραφίτη με τέτοιο τρόπο ώστε τα δυο άκρα του διανύσματος να συμπίπτουν. Σύμφωνα με τα όσα έχουν προαναφερθεί, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ισχύει $m=0$ για όλους τους νανοσωλήνες που υιοθετούν την zig-zag μορφολογία δόμησης, ενώ $n=m$ για όλους τους νανοσωλήνες που υιοθετούν την 'chiral' μορφολογία

δόμησης. Οι υπόλοιποι νανოსωλήνες ($m \neq 0$ και $n \neq m$) ανήκουν στη χειρόμορφη μορφολογία δόμησης.

2.5.4 Εφαρμογές των Νανოსωλήνων στη Βιομηχανία

Οι σημαντικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους νανოსωλήνων άνθρακα κάνουν δυνατή την εφαρμογή τους σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας (Σχήμα 2.29). Επιπλέον, οι μικρές τους διαστάσεις σε συνάρτηση με την υψηλή τους μηχανική αντοχή και τις αξιοσημείωτες φυσικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες διευρύνουν τον ορίζοντα των εφαρμογών τους ακόμη περισσότερο [127].

Μια σημαντική εφαρμογή των νανοςωλήνων άνθρακα είναι η χρήση τους ως πηγών ηλεκτρονίων (electron emitters) σε μικροηλεκτρονικά συστήματα που λειτουργούν υπό κενό και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν οθόνες φθορισμού σε κενό (Vacuum Fluorescent Display, VFD) ή σαν οθόνες εκπομπής πεδίου (Field Emission Display, FED). Επίσης, σημαντική είναι η χρήση τους στις επίπεδες οθόνες: LCD (Liquid Crystal Display), LED (Light Emitting Diode), PDP (Plasma Display Panel) [127].

Μια άλλη σημαντική εφαρμογή των νανοςωλήνων είναι η χρήση τους για την παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας (π.χ. H_2). Συγκεκριμένα, μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά η απόδοση των κελίων καυσίμου (FC, Fuel Cells) με την παρασκευή νέων ηλεκτροδίων από νανοςωλήνες. Η βελτίωση αυτή έγκειται στο ενισχυμένο φαινόμενο μεταφοράς φορτίου που παρουσιάζουν [130]. Η ικανότητά τους για αποθήκευση ενέργειας οφείλεται στο γεγονός ότι οι νανοςωλήνες (SWNTs) μπορούν να προσροφούν H_2 αντιστρεπτά, αν και ο μηχανισμός με τον οποίο επιτυγχάνεται αυτό δεν είναι ακόμη γνωστός [127].

Εξίσου σημαντική είναι και η μελλοντική προοπτική για τη χρήση τους ως συσσωρευτών ενέργειας (μπαταρίες). Η νέα γενιά μπαταριών θα διαθέτει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες μπαταρίες, καθώς θα μπορούν να αποδίδουν υψηλότερα δυναμικά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και με μικρότερο απαιτούμενο χρόνο επαναφόρτισης. Επίσης, ένα σημαντικό στοιχείο που παρουσιάζουν οι νέες αυτές μπαταρίες, σε σύγκριση με τις υφιστάμενες, είναι η δραματική μείωση του βάρους τους, γεγονός που θα επιτρέψει την ευρύτερη εφαρμογή τους [117].

Η μεγάλη μηχανική αντοχή που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, σε συνδυασμό πάντα με το μικρό τους βάρος, τους καθιστά χρήσιμους σε πληθώρα εφαρμογών. Συγκεκριμένα, η NASA έχει επενδύσει τεράστια κεφάλαια προς την ανάπτυξη νέων υλικών με βάση τους νανοσωλήνες άνθρακα για τα διαστημικά της προγράμματα [127].

Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα με το συνδυασμό των ιδιοτήτων που τους χαρακτηρίζει, όπως: υψηλή αγωγιμότητα, νανοσκοπικές διαστάσεις, υψηλή δομική τελειότητα, μεγάλη μηχανική αντοχή και ευλυγισία, κάνουν δυνατή τη χρήση τους ως ανιχνευτές. Έτσι, η χρήση των νανοσωλήνων (MWNTs) στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης καθώς και σε άλλες τεχνικές σάρωσης αυξάνει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Επίσης, μετά από προσρόφιση διαφόρων αερίων στα τοιχώματά τους η μεταβολή των ηλεκτρονιακών τους ιδιοτήτων τους καθιστά κατάλληλους για χρήση ως αισθητήρες αερίων [127].



Σχήμα 2.29: Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.

2.5.5 Χρήση των Νανοσωλήνων Άνθρακα στην Ετερογενή Κατάλυση

Μια από τις πλέον άμεσα υποσχόμενες εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα φαίνεται να είναι η χρήση τους στην Ετερογενή Κατάλυση ως υποστρώματα ενεργών καταλυτικών φάσεων. Με τις σημαντικές ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες και τη σταθερότητα της δομής που τους χαρακτηρίζουν καθίστανται ικανοί για τη χρήση ως υποστρώματα στηριζόμενων καταλυτών σε αρκετές αντιδράσεις βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

Αν και οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες για την ετερογενή κατάλυση, εντούτοις οι προσπάθειες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία προς αυτή την κατεύθυνση είναι περιορισμένες. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα ως υποστρώματα σε μεταλλικά στηριζόμενους καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις καταλυτικής υδρογόνωσης οργανικών ενώσεων [131]. Υπάρχουν μερικά παραδείγματα χρήσης νανοσωλήνων άνθρακα στην ετερογενή κατάλυση σε αντιδράσεις σε υγρή φάση, όπως η καταλυτική υδρογόνωση της 3-φαινυλπροπανάλης [131]. Έχει βρεθεί ότι με τη χρήση των υποστρωμάτων αυτών επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά των μεταλλικών κέντρων καθώς και σταθεροποίηση του καταλύτη. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί επίσης αρκετά παραδείγματα της χρήσης ινών άνθρακα ως υποστρώματα για ενώσεις που απετέλεσαν πρόδρομες δομές για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα και παρουσιάζουν μερικά από τα χαρακτηριστικά τους [132].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλέπε Κεφ. 1.3), οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλη επιτυχία ως υποστρώματα στηριζόμενων καταλυτών για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων για παραγωγή H_2 [81]. Ως δραστική φάση χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο το Ni ενώ οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι υδρογονάνθρακες για την καταλυτική διάσπαση είναι το CH_4 και C_2H_4 .

Κλειδί για την εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα στην ετερογενή κατάλυση αποτελούν οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου - υποστρώματος. Σημαντικό χαρακτηριστικό των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ότι οι ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες είναι σε άμεση συνάρτηση με τη δομή τους και συγκεκριμένα με το είδος της ελικοειδούς δομής που παρουσιάζουν.

2.6 Σύνθεση Στηριζόμενων Καταλυτών – Υγρός Εμποτισμός

Η διεργασία του υγρού εμποτισμού (wet impregnation) αποτελεί μια συνηθισμένη διεργασία για την παρασκευή μεταλλικών καθώς και μονολιθικών στηριζόμενων καταλυτών [133]. Εμποτισμός καλείται η διεργασία κατά την οποία ο φορέας εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο (στην περίπτωση της παρούσας Δ.Δ. Pt, Pd, Ni). 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 ξήρανσης. 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 ξήρανσης (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 [134]:

(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:

$$P_{cap} = 2\gamma\sigma\eta/R \quad (2.12)$$

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:

$$t_c = 8\mu_L R_0^2/R \quad (2.13)$$

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 βάρθρωση 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 ξήρανσης, 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 [134]:

♦ **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 που 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**

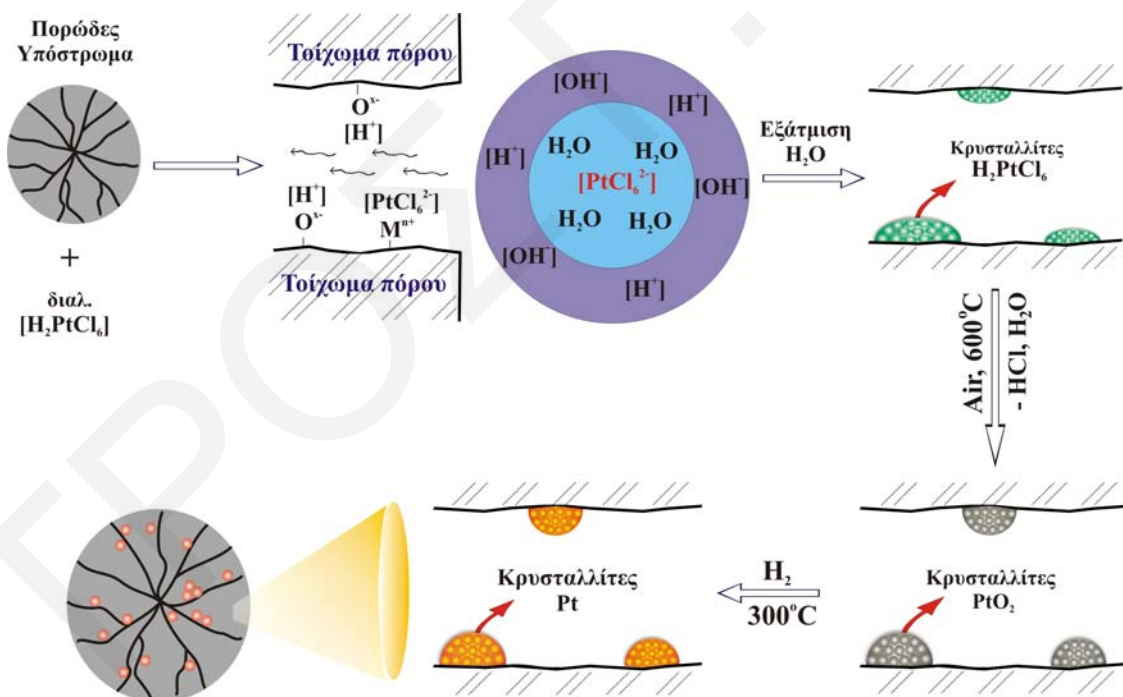
Η παράμετρος αυτή καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Με αύξηση του χρόνου εμποτισμού η κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην υγρή φάση γίνεται με μεγαλύτερη ομοιομορφία.

Η τιμή των πιο πάνω παραμέτρων προσδιορίζει 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 βάρθρωσης 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 [123]:

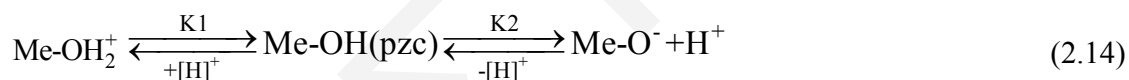
Η περιοχή I περιλαμβάνει μόνο κενούς πόρους. Δηλαδή, στην περιοχή αυτή το κλάσμα του όγκου των πόρων που περιέχει υγρή φάση, U , είναι ίσο με το μηδέν. Στην περιοχή II το πορώδες σύστημα περιέχει υγρό κάτω από μια κρίσιμη τιμή όγκου, U_{cr} , έτσι που η υγρή φάση περιέχεται σε αποκλεισμένα σύνολα πόρων 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 ξήρανης.



Σχήμα 2.30: Διεργασία υγρού εμποτισμού για τη σύνθεση στηριζόμενου καταλύτη Pt με τη χρήση πρόδρομου άλατος $H_2Pt(IV)Cl_6$ σε διαλύτη H_2O .

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 H₂O 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 [135].

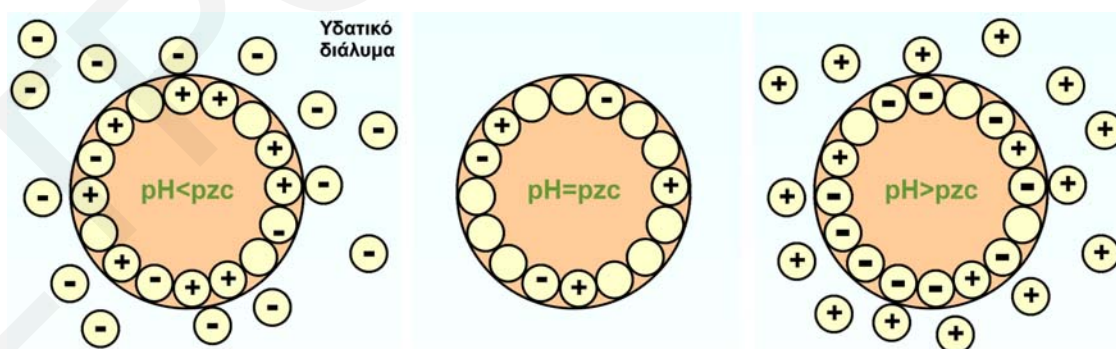
Ο Parfitt [136] χρησιμοποιώντας αρχές κolloειδούς χημείας πρότεινε ότι το κάθε μεταλλοξείδιο διαθέτει συγκεκριμένο ισοηλεκτρικό σημείο (IsoElectric Point, IEP) κι έτσι η επιφάνεια μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένη όταν βρίσκεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα που έχει pH χαμηλότερο ή υψηλότερο από το IEP, αντίστοιχα. Το ισοηλεκτρικό σημείο αναφέρεται σε ορισμένες περιπτώσεις και ως σημείο μηδενικού φορτίου (PZC, Point of Zero Charge), αφού στο σημείο αυτό στην επιφάνεια επικρατεί ισορροπία φορτίων. Η εξίσωση 2.14 (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 [18, 136, 137].



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. Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η παρουσία στο αιώρημα ιόντων του ηλεκτρολύτη ή άλλων ιόντων που προσροφούνται στην επιφάνεια του οξειδίου έχει ως συνέπεια την 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 [138]. Έτσι, στην περίπτωση της παρούσας Δ.Δ. όπου χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα μίκτο οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂ και πρόδρομο άλας Pt αυτό του H₂PtCl₆.xH₂O, στο διάλυμα αναμένονται τα ιόντα [H]⁺ και [Pt(Cl)₆]²⁻ με το τελευταίο να περιβάλλεται από ένα αριθμό μορίων H₂O (Σχήμα 2.30). 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. 2.12). Δηλαδή, το pH του υδατικού διαλύματος να πάρει 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 και η οποία έρχεται σε επαφή με το υδατικό διάλυμα [18]. Στο Σχήμα 2.31 παρουσιάζεται η διφασική 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 2.31, 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.



Σχήμα 2.31: Η διφασική περιοχή μεταξύ φορέα υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH.

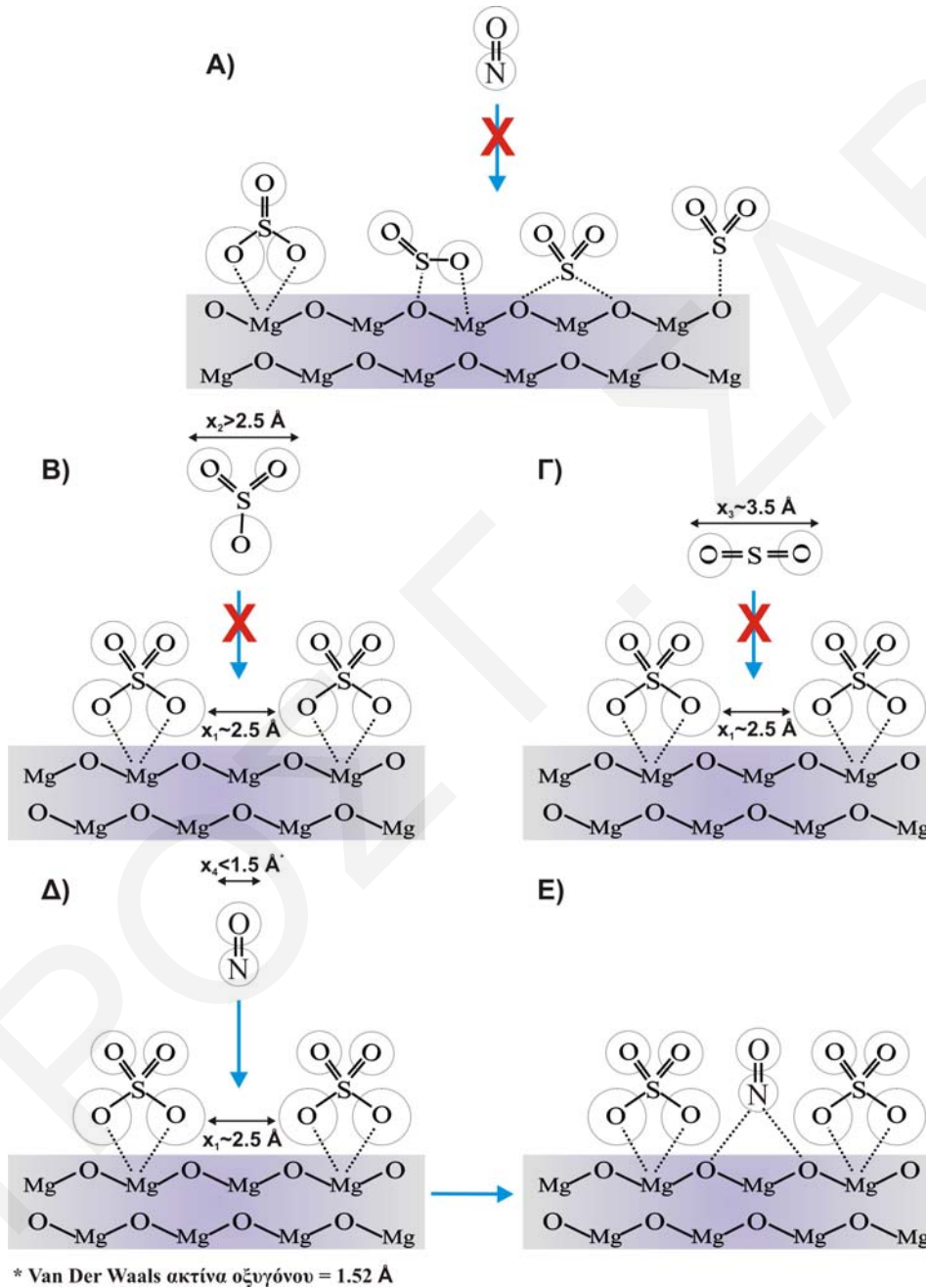
Στο σημείο όπου $pH=pzc$, η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη με αποτέλεσμα να μην αναπτύσσεται διπλοστοιβάδα με τα αρνητικά και θετικά ιόντα του διαλύματος να κατανέμονται τυχαία μέσα στο διάλυμα ακόμα και στις περιοχές που γειτνιάζουν με την επιφάνεια του οξειδικού φορέα. Σε $pH > pzc$ η επιφάνεια 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).

2.6.1 Θείωση Υποστρώματος $MgO-CeO_2$

Με στόχο την αποφυγή δηλητηρίασης του στερεού καταλύτη $Pt/MgO-CeO_2$ λόγω της παρουσίας SO_2 στο ρεύμα της αέριας τροφοδοσίας βιομηχανικού καυσαερίου για την μελέτη της διεργασίας H_2-SCR , το μικτό οξειδικό υπόστρωμα (πριν από τη διαδικασία του εμποτισμού της δραστικής φάσης Pt) υποβλήθηκε σε μία κατεργασία προ-νίτρωσης και ακολούθως προ-θείωσης.

Προηγούμενα πειράματα TPD- NO που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [36] έδειξαν ότι η ποσότητα του NO που προσροφείται στην καταλυτική επιφάνεια είναι ίση με $92 \mu\text{mols/g}_{\text{κατ}}$. Έτσι το μικτό οξειδικό υπόστρωμα $MgO-CeO_2$ εμποτίστηκε σε υδατικό διάλυμα NH_4NO_3 με στόχο την προσρόφηση των νιτρικών στα ενεργά κέντρα του φορέα. Με τον τρόπο αυτό έγινε εφικτή η “προστασία” των δραστικών κέντρων από το επόμενο στάδιο που ακολουθεί στο οποίο καλύφθηκε η επιφάνεια του φορέα (εκτός των δραστικών κέντρων προσρόφησης NO) με SO_4^{2-} με τη χρήση αραιού διαλύματος $(NH_4)_2SO_4$. Ο αριθμός των θειικών ριζών ανά g υποστρώματος που απαιτούνται για την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας προκύπτει από το πηλίκο της ειδικής επιφάνειας (m^2/g) με την επιφάνεια που καταλαμβάνει το SO_4^{2-} (m^2/SO_4^{2-}). Ακολούθησε ο εμποτισμός της δραστικής φάσης Pt όπως περιγράφηκε πιο πάνω. Η επεξεργασία αυτή του υποστρώματος είναι εξαιρετικής σημασίας γιατί με τον τρόπο αυτό ο τελικός καταλύτης προστατεύεται από την παρουσία SO_2 στην τροφοδοσία ακόμα και σε συγκεντρώσεις μέχρι και $40 \text{ ppm } SO_2$.

Στο Σχήμα 2.32 παρουσιάζεται σχηματικά η επεξήγηση της δράσης των SO_4^{2-} ως παρεμποδιστών στην απενεργοποίηση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης H₂-SCR παρουσία SO₂ στην τροφοδοσία (NO/H₂/O₂).



Σχήμα 2.32: Επεξήγηση μηχανισμού δράσης των SO_4^{2-} ιόντων μετά την εναπόθεσή τους στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ ως παρεμποδιστές της απενεργοποίησης του καταλυτικού συστήματος Pt/MgO-CeO₂ κατά την αντίδραση H₂-SCR.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.32, στην περίπτωση Α όπου το υπόστρωμα δεν έχει εμποτισθεί με SO_4^{2-} , το SO_2 προσροφάται παρεμποδίζοντας στερεοχημικά την προσρόφιση του NO προς σχηματισμό ενεργών ειδών NO_x [133]. Μετά από τη θείωση του υποστρώματος και την εναπόθεση της δραστικής φάσης Pt δεν είναι δυνατή η πρόσβαση του SO_2 που περιέχεται στο ρεύμα τροφοδοσίας στην καταλυτική επιφάνεια (Σχήμα 2.32 Β και Γ). Αντίθετα, το NO μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια χωρίς να παρεμποδίζεται στερεοχημικά (Σχήμα 2.32 Δ και Ε) [138].

2.7 Σύνθεση Υποστρώματος με τη Μέθοδο της Ουρίας

Η μέθοδος σύνθεσης καταλυτικού υποστρώματος με τη χρήση κάποιου οργανικού καυσίμου, π.χ. ουρίας (UCM, Urea Combustion Method) έχει αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία και βρίσκει ευρεία εφαρμογή στις περιπτώσεις όπου απαιτείται η σύνθεση στερεών μικροκρυσταλλικών κεραμικών υλικών και καταλυτικών συστημάτων [139]. Στην τελευταία περίπτωση συναντάται κυρίως σε περιπτώσεις όπου για υπόστρωμα χρησιμοποιείται κάποιο/α μεταλλοξειδίο/α [139-145]. Η ουρία χρησιμοποιείται ως καύσιμο αφού στους 135°C τήκεται και ταυτόχρονα υπόκειται σε θερμική διάσπαση και ανάφλεξη παράγοντας μεγάλη ποσότητα θερμότητας αφού η καύση της είναι ισχυρά εξώθερμη αντίδραση σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση [146]:



Τα πρόδρομα άλατα του φορέα (συνήθως νιτρικά ή οργανικά) αναμιγνύονται με την ουρία απορροφώντας την θερμότητα που προκύπτει από την ανάφλεξη της (Σχήμα 2.33), όπου διασπώνται ταχέως (μερικά sec) δίνοντας το τελικό μικτό οξειδικό υπόστρωμα. Ως καύσιμο εκτός από την ουρία έχουν μελετηθεί αρκετά άλλα όπως γλυκίνη, αλανίνη, κιτρικό οξύ, κ.α. [147].

Σχήμα 2.33: Η ανάφλεξη της ουρίας αναμεμιγμένη με τα πρόδρομα άλατα του φορέα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 135°C .

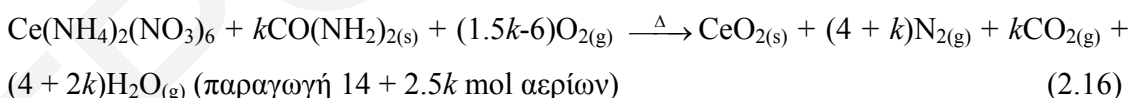
Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ως καύσιμα ενώσεις καθώς και το μέγεθος κρυσταλλιτών κράματος Ni-Zn που μελετήθηκαν. Όπως

φαίνεται από τον πιο κάτω πίνακα, η ουρία τήκεται στη χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ παρά το γεγονός ότι η θερμότητα καύσης της είναι μικρότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες καύσιμες ουσίες, εντούτοις οι κρυσταλλίτες που προκύπτουν από τη χρήση της παρουσιάζουν το μικρότερο μέγεθος.

Πίνακας 2.4: Ιδιότητες συχνά χρησιμοποιούμενων καυσίμων και μέγεθος κρυσταλλιτών που προκύπτουν από τη χρήση τους [147].

Καύσιμο	Αλανίνη	Γλυκίνη	Καρβουδραζίδιο	Ουρία	Κιτρικό οξύ
Δομή	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HC}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{HN}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$
Μοριακό βάρος (g/mol)	80.1	90.1	75.1	60.1	192.1
Θερμότητα καύσης (kJ/g)	18.2	13.0	12.6	10.5	10.2
Θερμοκρασία τήξης (°C)	314	262	153	135	175
Μέγεθος κρυσταλλιτών Ni-Zn (nm)	38.6	32.7	43.7	20.2	22.7

Οι Peng et al. [144] κατάφεραν να συνθέσουν μικροκρυσταλλικό CeO_2 με τη χρήση ουρίας ως καυσίμου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε περίσσεια ουρίας, το μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO_2 βρέθηκε να είναι 10-15 nm ενώ στην παρουσία στοιχειομετρικής ποσότητας ουρίας κατέληξαν στο ίδιο μέγεθος κρυσταλλιτών. Με τη χρήση ίδιας στοιχειομετρικής αναλογίας ουρίας – πρόδρομου άλατος CeO_2 (βλέπε εξίσωση 2.16) το μέγεθος των κρυσταλλιτών της τελευταίας βρέθηκε 15-25 nm.



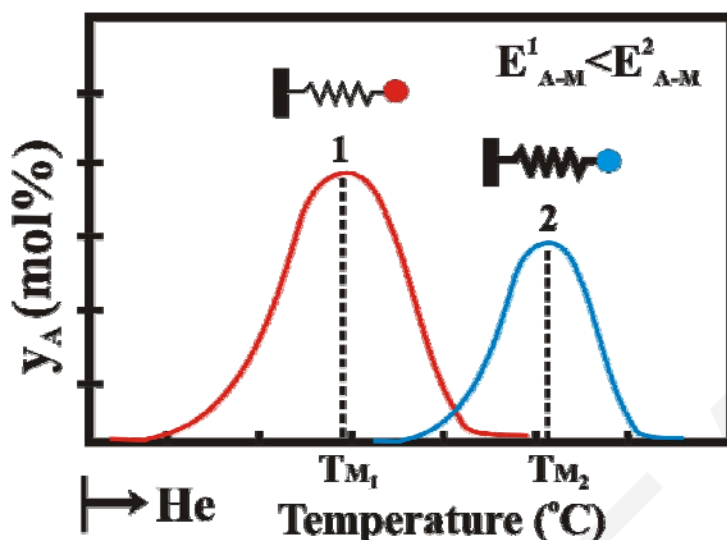
Για $k=4$, παρουσιάζεται στοιχειομετρική αναλογία ουρίας – πρόδρομου άλατος CeO_2 που σημαίνει ότι το τελευταίο μπορεί να αντιδράσει/οξειδωθεί ακριβώς με την ουρία που χρησιμοποιήθηκε. Οι Wu et al. [148] με τη χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης και παρουσία γλυκίνης ως καυσίμου κατάφεραν να παρασκευάσουν νανοσωματίδια ZnO με διάμετρο κρυσταλλιτών 3.5 nm με τη χρήση $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και περίσσειας γλυκίνης. Με τη χρήση μικρών ποσοτήτων γλυκίνης το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ZnO βρέθηκε να αυξάνεται σε 4.7 nm, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε στοιχειομετρική αναλογία

πρόδρομου άλατος – γλυκίνης ίση με τη μονάδα, οι κρυσταλλίτες του οξειδίου είχαν μέγεθος 6 nm. Γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του τελικού προϊόντος παίζει η ποσότητα του καυσίμου μέσου που προστίθεται στο πρόδρομο άλας. Οι Verneker et al. [149] μελέτησαν θεωρητικά τις θερμοδυναμικές παραμέτρους μιγμάτων οξειδωτικού μέσου-καυσίμου με στόχο τον υπολογισμό της βέλτιστης αναλογίας του μίγματος. Κατάφεραν μάλιστα να προσδιορίσουν με μεγάλη ακρίβεια τη βέλτιστη αναλογία καυσίμου-οξειδωτικού μέσου ανεξάρτητα από το πια ουσία χρησιμοποιείται ως καύσιμο, καθώς και τον αριθμό πρόδρομων αλάτων που χρησιμοποιούνται. Με αυτό τον τρόπο, όπως στην περίπτωση της παρούσας Δ.Δ. όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο πρόδρομα άλατα MgO και CeO₂, είναι δυνατός ο υπολογισμός της βέλτιστης ποσότητας καυσίμου που πρέπει να προστεθεί για να επιτευχθεί η δημιουργία ομοιόμορφου και μικροκρυσταλλικού μικτού οξειδικού στερεού MgO-CeO₂.

2.8 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 επιφανειακής αντίδρασης του [17]. 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 2.34). 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 [17].

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 συγκέντρωσή των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια επιφανειακών αντιδράσεων.



Σχήμα 2.34: Τυπικό φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD). 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.

2.8.1 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αερίου (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 [17]. Η εξίσωση 2.17 δίνει τη σχέση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης της εκρόφησης (E_d) και προσρόφησης (E_a) καθώς και της ενθαλπίας προσρόφησης (ΔH°_{ads}) ενός είδους [19]:

$$\Delta H^{\circ} = E_a - E_d \quad (\Delta H^{\circ} < 0) \quad (2.17)$$

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 εκροφείται (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 2.18 [19]:

$$\frac{-dN_a}{dt} = vN_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2.18)$$

όπου v είναι ο παράγοντας συχνότητας για την εκρόφιση (ή απλά προεκθετικός παράγοντας). Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που δεν υπάρχει επαναπροσρόφιση του αερίου στην στερεή επιφάνεια κατά τη διάρκεια της εκρόφισης [17].

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

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (2.19)$$

όπου β ο ρυθμός θέρμανσης του στερεού ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$), T_0 η αρχική θερμοκρασία του στερεού ($^{\circ}\text{C}$), και t (s) ο χρόνος από τη στιγμή έναρξης της θέρμανσης του στερεού.

Με βάση την τελευταία σχέση η εξίσωση 2.19 γράφεται:

$$\frac{-dN_a}{dT} \cdot \beta = vN_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2.20)$$

Η τιμή του m για την οποία η γραφική παράσταση του $\ln(dN_a/dt)$ ως προς $1/T$ είναι γραμμική σχέση ονομάζεται τάξη εκρόφισης. Η κλίση της πιο πάνω ευθείας δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφιση, 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 προσρόφιση ενός συγκεκριμένου αερίου μπορεί να είναι περισσότερα του ενός, το καθένα με διαφορετική ενέργεια δεσμού. Ακόμα και η επιφάνεια ενός μονοκρυστάλλου μπορεί να παρουσιάσει πολυπλοκότητα στις ενεργειακές καταστάσεις προσρόφισης (ετερογένεια σε ενεργά κέντρα προσρόφισης). Στην επιφάνεια (111) του βολφραμίου (W), για παράδειγμα, υπάρχουν πέντε τέτοιες καταστάσεις με κορυφές εκρόφισης από 120 μέχρι 650 K, ενώ η επιφάνεια (211) του ίδιου μετάλλου παρουσιάζει μόνο δύο κορυφές εκρόφισης στους 400 και 650 K, αντίστοιχα [150]. Στην εξίσωση 2.20 θεωρήθηκε ότι τα v 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 εκρόφισης είναι μέγιστος, μπορεί να υπολογισθεί εάν θέσουμε $-d/dT (dN_a/dT) = 0$. Έτσι, από την εξίσωση 2.20 προκύπτει:

$$\frac{d}{dT} \left\{ \frac{v}{\beta} N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \right\} = 0 \quad (2.21)$$

ή

$$\frac{v}{\beta} N_a^m \left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T^2}\right) \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) = \frac{mv}{\beta} N_a^{(m-1)} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) \left(\frac{dN_a}{dT}\right) \quad (2.22)$$

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

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

$$\frac{E_d}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{v}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M}\right) \quad (2.23)$$

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

$$\frac{E_d}{\mathfrak{R}T_M^2} = 2(N_a)_M \frac{v}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M}\right) \quad (2.24)$$

Από τις εξισώσεις 2.23 και 2.24 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 2.23 και 2.24 προκύπτει:

$$\ln \frac{\beta E_d}{v \mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} - \ln \frac{E_d}{v} \quad (2.25)$$

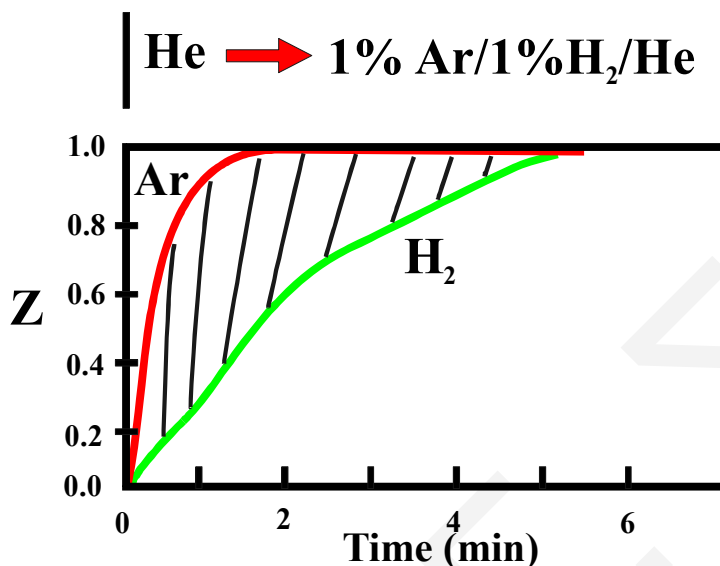
$$\ln \frac{\beta E_d}{2v(N_a)_P \mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} - \ln \frac{E_d}{2(N_a)_M v} \quad (2.26)$$

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

2.8.1.1 Εύρεση Διασποράς Μεταλλικής Ενεργού Φάσης (H_2 -TPD)

Στο Σχήμα 2.35 παρουσιάζεται η απόκριση στη συγκέντρωση H_2 από τη χρήση φασματογράφου μάζας συναρτήσεως του χρόνου προσρόφησης μετά από ροή 1 mol% $\text{H}_2/1$ mol% $\text{Ar}/98$ 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 την χρωματογραφική βαλβίδα V_1 μέχρι και την είσοδο στο φασματογράφο μάζας, συμπεριλαμβανομένου και του αντιδραστήρα (βλέπε Σχήμα 3.2).



Σχήμα 2.35: 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 Ar αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη.

Δηλαδή,

$$A = \int_0^t F_T y_{Ar} dt \quad \text{ποσότητα H}_2 \text{ που εισήλθε στον αντιδραστήρα} \quad (2.27)$$

$$B = \int_0^t F_T y_{H_2} dt \quad \text{ποσότητα H}_2 \text{ που εξήλθε από τον αντιδραστήρα} \quad (2.28)$$

$$A - B = \int_0^t F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt \quad (2.29)$$

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 την εξίσωση 2.29 μπορούν να ληφθούν πληροφορίες που αφορούν τη διασπορά της μεταλλικής καταλυτικής φάσης. $A-B = \text{mol H}_2$ που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια. Επομένως:

$$\text{mols H} = 2(A-B) = M_s \quad (2.30)$$

Η εξίσωση 2.30 αντιστοιχεί στον αριθμό των επιφανειακών ατόμων μετάλλου M_s γνωρίζοντας ότι:

$$H : M_s = 1 : 1 \quad (M = \text{άτομο μετάλλου}) \quad [17].$$

Διασπορά μετάλλου:

$$D (\%) = (M_s/M_T) \times 100\% \quad (2.31)$$

όπου: M_T ο συνολικός 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.

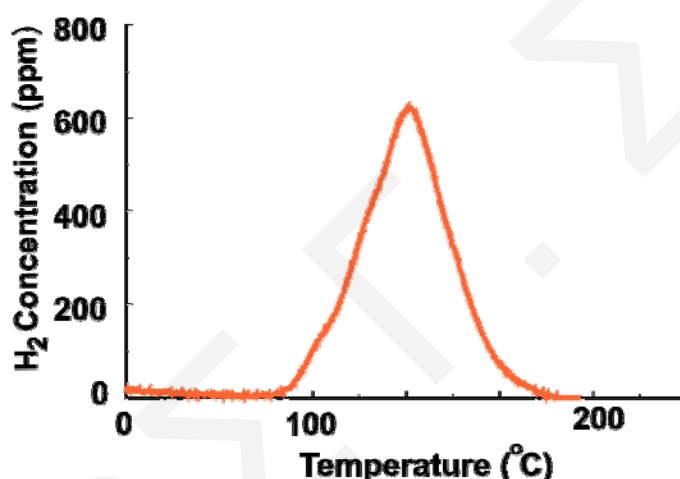
Στην παρούσα Δ.Δ. η διασπορά του Pt σε καταλύτες 0.1κ.β.% Pt/υπόστρωμα βρέθηκε να είναι 85-92% (4.4-4.7 $\mu\text{mol Pt}_s/\text{g}_{\text{cat}}$) ενώ το μέγεθος των σωματιδίων Pt είναι 1.2-1.5 Å. Το πείραμα βασίστηκε στην προσρόφηση H_2 στους 30°C ακολουθούμενο από πείραμα TPD.

2.8.1.2 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 2.36) συναρτήσεως της θερμοκρασίας ή του χρόνου αντίδρασης. Στο Σχήμα 2.36 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 H₂/g) που εκροφείται δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{F_T}{W} \int y_{H_2} dt = \text{ποσό } H_2 \text{ που εκροφάται (φάσμα TPD), } \mu\text{molH}_2/\text{g} \quad (2.32)$$



Σχήμα 2.36: Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ (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:

$$\ln(T_M^2/\beta) = (E_d/R) \times (1/T_M) + \ln(E_d W H_S / 2 R A_d) \quad (2.33)$$

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 [151].

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 2.34:

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \quad (2.34)$$

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.

2.8.1.3 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 [17]. Γνωρίζοντας τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος (εξ. 2.31) και υποθέτοντας συγκεκριμένο σχήμα κρυσταλλιτών (στις πλείστες περιπτώσεις σφαιρικό), μπορεί να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της δραστικής φάσης. Έτσι, στην περίπτωση κρυσταλλιτών σφαιρικού σχήματος, η επιφάνεια ενός κρυσταλλίτη (S_{crystal}) υπολογίζεται από την εξίσωση 2.35:

$$S_{\text{crystal}} = n_i^{\text{surf}} \cdot a_m = 4\pi r_c^2 \quad (\text{m}^2) \quad (2.35)$$

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 2.36:

$$n_i^{\text{surf}} = n_i \cdot D \quad (2.36)$$

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

$$n_i = \frac{m_{\text{crystal}}}{AW} = \frac{\rho \cdot V_{\text{crystal}}}{AW} = \frac{\rho \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3}{AW} \quad (2.37)$$

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 2.38:

$$d_c = \frac{6 \cdot AW}{\rho \cdot a_m \cdot D} \quad (2.38)$$

Από την τελευταία σχέση φαίνεται ξεκάθαρα η εξάρτηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών της δραστικής φάσης από τη διασπορά καθώς και από το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιείται [36].

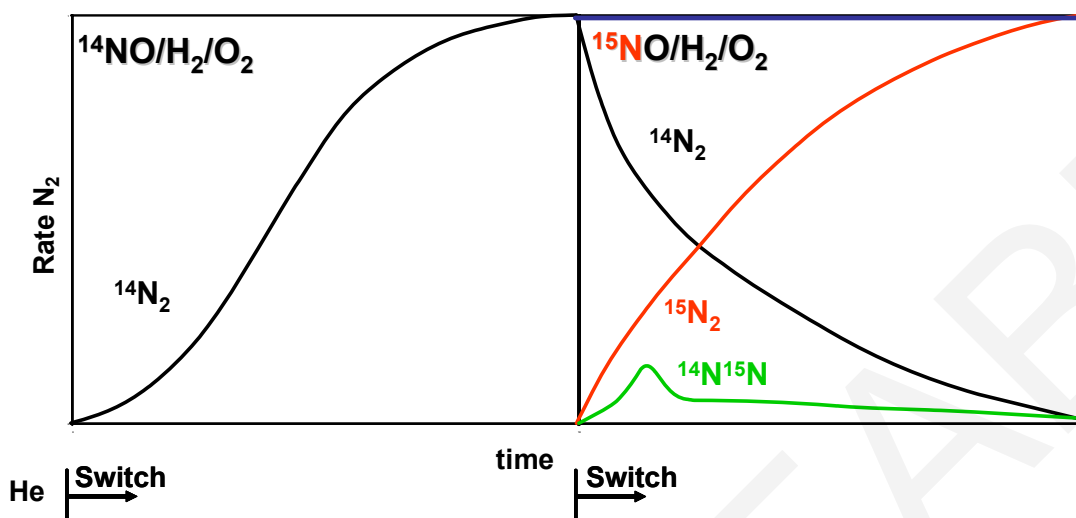
2.8.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση (TPSR)

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 ροφημένων ειδών, να πραγματοποιείται επιφανειακή αντίδραση [19]. 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. H_2 , O_2 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.

2.9 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 [152, 153]. Με την τεχνική αυτή 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* [152, 153]. 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 αντιδρόν μοριακό είδος (Σχήμα 2.37) [152, 153].

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 [152, 153].



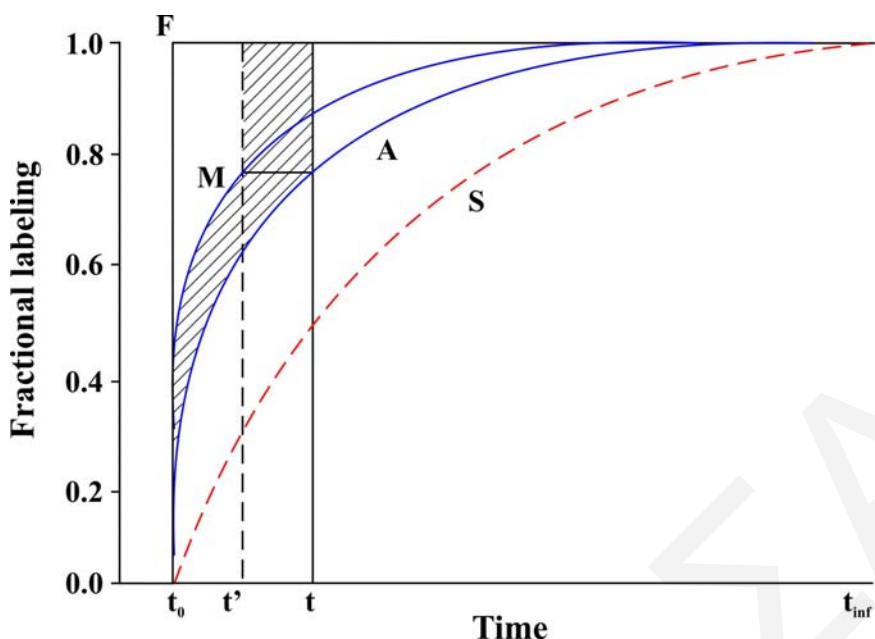
Σχήμα 2.37: Τυπικές αποκρίσεις των ισοτοπικών μοριακών ειδών N_2 όπως αυτές λαμβάνονται κατά τη διάρκεια πειράματος SSITKA το οποίο περιλαμβάνει βηματική εναλλαγή στην αέρια τροφοδοσία $^{14}NO/H_2/O_2 \rightarrow ^{15}NO/H_2/O_2$.

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.

2.9.1 Μαθηματική Ανάλυση SSITKA

2.9.1.1 Χωρητικότητα σε Συνθήκες Μόνιμης Κατάστασης

Στο Σχήμα 2.38 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 από τον αντιδραστήρα κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας $He \rightarrow 1\%Ar/He$ [153]. 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 2.38: Υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας $Q_s(t)$ με βάση τις δυναμικές αποκρίσεις F , M και A [153].

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

$$Q_G = F_T \int_0^{\infty} |(F(t) - M(t))| dt \quad (2.39)$$

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

Η εξίσωση 2.40 δίνει την ποσότητα των ειδών στο σύστημα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (Q_T), η οποία περιλαμβάνει τα είδη στην αέρια φάση και στην επιφάνεια:

$$Q_T = F_T \int_0^{\infty} |(F(t) - A(t))| dt \quad (2.40)$$

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

$$Q_S = Q_T - Q_G = F_T \int_0^{\infty} |(M(t) - A(t))| dt \quad (2.41)$$

2.9.1.2 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:

$$Q_G(t) = M(t) \cdot Q_G \quad (2.42)$$

Στην περίπτωση προσρόφησης/αντίδρασης:

$$Q_G(t) = A(t) \cdot Q_G \quad (2.43)$$

Η ποσότητα των ειδών στο σύστημα (αέρια και προσροφημένη φάση) σε δεδομένη χρονική στιγμή της δυναμικής απόκρισης δίνεται από την εξ. 2.44:

$$Q_T(t) = F_T \int_0^t (F_U(t) - A_U(t)) dt \quad (2.44)$$

Η αντίστοιχη ποσότητα στην επιφάνεια ($Q_S(t)$) προκύπτει από την εξ. 2.45:

$$Q_S(t) = Q_T(t) - Q_G(t) = F_T \int_0^t (F_U(t) - A_U(t)) dt - A_U(t) Q_G \quad (2.45)$$

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

$$S(t) = Q_S(t) / Q_S \quad (2.46)$$

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 $A(t)$ [153].

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. Pt) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται κατά την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $120\text{-}300^\circ\text{C}$ [30, 152]. 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:

$$Z(t) = \frac{(y(t) - y_\infty)}{(y_0 - y_\infty)}, \quad (2.47)$$

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 [152].

Με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.31 για εύρεση της διασποράς, μπορεί να υπολογισθεί ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων Pt:

$$\text{Pt surface atoms} = (\text{Loading} \times \text{Dispersion}) / \text{MW}_{\text{Pt}} \quad (2.48)$$

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

$$\theta = \text{Active NO}_x \text{ (}\mu\text{mol/g)} / \text{Pt surface atoms (}\mu\text{mol Pt/g)} \quad (2.49)$$

2.10 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS)

Υλικά που παρουσιάζουν μικρό συντελεστή απορρόφησης στην υπέρυθρη ακτινοβολία (IR), αλλά ικανότητα ισχυρής σκέδασης της λόγω πολλαπλών ανακλάσεων στην επιφάνεια τους, μελετώνται με χρήση της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS), αντί της φασματοσκοπίας FTIR διερχόμενου φωτός (transmission IR). Στην τεχνική αυτή, 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 2.39 [154].

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) [152]. 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 κατά τις οποίες το στερεό είναι υπό μορφή σκόνης (ελαχιστοποίηση φαινομένων μεταφοράς μάζας), όπως σε μετρήσεις σε χημικό αντιδραστήρα για τη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς [154]. Το σημαντικότερο

μειονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνική DRIFTS έναντι της τεχνικής FTIR με διαπερατότητα είναι το οικονομικό κόστος [155]. Θα μπορούσε επίσης να αναφερθεί η μεγαλύτερη δυσκολία ποσοτικοποίησης του σήματος (absorbance) το οποίο λαμβάνεται με την τεχνική DRIFTS σε σχέση με τη τεχνική FTIR διέλευσης [156].

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. Σε ιδανικές περιπτώσεις το αποτέλεσμα της αφαίρεσης των δύο φασμάτων δημιουργεί ευθεία βασική γραμμή (baseline). Στην πραγματικότητα όμως αυτό δεν συμβαίνει αφού το φάσμα του background του στερεού μπορεί να αλλάζει στις συνθήκες αντίδρασης. Έτσι, είναι σημαντικό να γίνεται διόρθωση της γραμμής βάσεως.

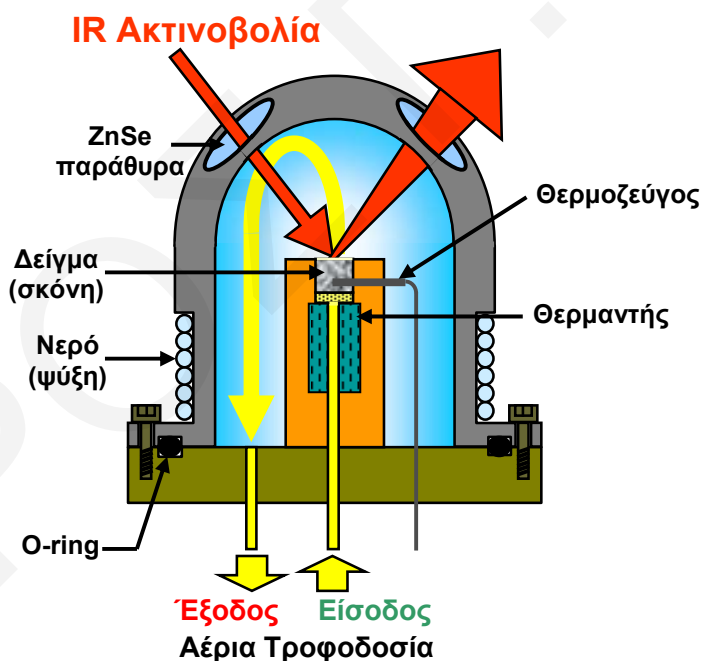
(β) Η διόρθωση της γραμμής βάσης (baseline) γίνεται φέροντας αρκετά σημεία στα τμήματα που καθορίζουν τις περιοχές όπου εμφανίζονται οι κορυφές του φάσματος και με τη βοήθεια του λογισμικού του οργάνου που χρησιμοποιείται φέρεται η διορθωμένη ευθεία γραμμή βάσης. Η επιλογή των σημείων τα οποία θα καθορίσουν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



Σχήμα 2.39: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού κελιού DRIFTS.

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*, $KM(R_{\infty})$ [157]:

$$KM = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = k/s \quad (2.50)$$

όπου: R_{∞} η ανακλαστικότητα που παρουσιάζει “απείρου” πάχους υλικό (2-3 mm), k ο συντελεστής απορρόφησης του προσροφημένου είδους, και s ο παράγοντας σκέδασης.

Ο συντελεστής απορρόφησης, k , ορίζεται ως εξής:

$$k = 2.303a \cdot c \quad (2.51)$$

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

Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις:

$$KM = 2.303ac/s \quad (2.52)$$

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). Από την παραπάνω εξίσωση 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. Για παράδειγμα, η μέτρηση της επιφανειακής συγκέντρωσης συγκεκριμένου προσροφημένου είδους (ολοκλήρωση κορυφής IR) με το χρόνο αντίδρασης, όπου η αναφορά γίνεται ακριβώς στο ίδιο δείγμα και χημικό είδος [158].

Βιβλιογραφία

- [1] A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 1.
- [2] V. Ponec, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 133 (1998) 221.
- [3] <http://www.acidrain.org/pages/publications/factsheet/factsheet16.pdf>
- [4] R. Impens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 30 (1987) 11.
- [5] M.E. Kowalok, *Environment* 35 (6) (1993) 12.
- [6] Y. Kondo, *J. Geophys. Res.* 98 (1993) 20527.
- [7] I.D. Kermikri, *La Recherche* 279 (1995) 887.
- [8] J.H. Seinfeld, *Science* 243 (1989) 745.
- [9] J.N. Armor, *Appl. Catal. B* 1 (1992) 221.
- [10] S. Snyder, D. Bredt, *Pour la Science* 177 (1992) 70.
- [11] H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369.
- [12] M. Chiron, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 30 (1987) 1.
- [13] <http://www.cemt.org/pub/pubpdf/NOx%202006E.pdf>
- [14] R.J. Farrauto and C.H. Bartholomew, “Fundamentals of Industrial Catalytic Process” Chapman & Hall, London (1997).
- [15] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, “Concepts of Modern Catalysis and Kinetics”, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [16] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp “Handbook of Heterogeneous Catalysis” Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [17] A.M. Ευσταθίου, “Κατάλυση”, Πανεπιστήμιο Κύπρου (2005).
- [18] X.A. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα (2003).
- [19] J.M. Thomas, W.J. Thomas, “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis”, Wiley-VCH, New York (1996).
- [20] Th. Kammler, S. Wehner, J. Küppers, *Surf. Sci.* 339 (1995) 125.
- [21] G. Comsa, R. David, B.J. Schumacher, *Surf. Sci.* 85 (1979) 45.
- [22] U. Bischler, P. Sandl, E. Bertel, T. Brunner, W. Brenig, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3603.
- [23] P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, H. Christoffersen, P.A. Taylor, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 79.

- [24] K. Christmann, G. Ertl and T. Pignet, *Surf. Sci.* 54 (1976) 365.
- [25] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, *Surf. Sci.* 401 (1998) 344.
- [26] H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 41 (1973) 435.
- [27] K.H. Rieder, W. Stocker, *Surf. Sci.* 148 (1984) 139.
- [28] C. Zupanc, A. Hornung, O. Hinrichsen, and M. Muhler, *J. Catal.* 209 (2002) 501.
- [29] K. Nobuhara, H. Kasai, W.A. Diño, H. Nakanishi, *Surf. Sci.* 566 (2004) 703.
- [30] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 111 (7) (2007) 3010.
- [31] M.E.M. Spruit and A.W. Kleyn, *Chem. Phys. Lett.* 159 (4) (1989) 342.
- [32] S.F. Li, X. Xue, P. Li, X. Li, Y. Jia, *Phys. Lett. A* 352 (2006) 526.
- [33] A.G. Sault, R.J. Madix and C.T. Campbell, *Surf. Sci. Lett.* 169 (1986) 347.
- [34] S.F. Li, X. Xue, P. Li, X. Li, Y. Jia, *Phys. Lett.* 352 (2006) 526.
- [35] Y. Xu and M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* 494 (2001) 131.
- [36] Κ.Ν. Κώστα, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου (2003).
- [37] H.-J. Freund, B. Dillmann, O. Seiferth, G. Klivenyi, M. Bender, D. Ehrlich, I. Hemmerich and D. Cappus, *Catal. Today* 32, (1996) 1.
- [38] A. Trovarelli, *Cat. Rev. Sci Eng.* 38 (4) (1996) 439.
- [39] C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7683.
- [40] J. Ryczkowski, *Catal. Today* 68 (2001) 263.
- [41] B. Klingenberg and M.A. Vannice, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 19.
- [42] S.-J. Huang, A.B. Walters and M.A Vannice, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 101.
- [43] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *J. Catal.* 187 (1999) 493.
- [44] T.W. Root, G.B. Fisher and L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4679.
- [45] A. Davydov, “Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces”, Wiley, UK (2003).
- [46] O. Dulaurent and D. Bianchi, *Appl. Catal. A* 196 (2000) 271.
- [47] J-L. Freysz, J. Saussey, J-C. Lavalley and P.J. Bourges, *J. Catal.* 197 (2001) 131.
- [48] M. Haneda, Y. Kintaichi, M. Inaba, H. Hamada, *Catal. Today* 42 (1998) 127.
- [49] S.-J. Huang, A.B. Walters and M.A Vannice, *Catal. Lett.* 64 (2000) 77.

- [50] H. Schneider, S. Tsuchudin, M. Schneider, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* 147 (1994) 5.
- [51] E. Ruckenstein and A.Z. Khan, *J. Catal.* 141 (1993) 628.
- [52] C. Binet, M. Daturi and J-C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
- [53] M.S. Brogan, T.J. Dines, J.A. Cairns, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 1461.
- [54] K.I. Hadjiivanov, *Cat. Rev. Sci Eng.* 42 (2000) 71.
- [55] H. Cordatos and R.J. Gorte, *J. Catal.* 159 (1996) 112.
- [56] J.W. London, A.T. Bell, *J. Catal.* 31 (1973) 32.
- [57] J.S. Villarrubia and W. Ho, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 750.
- [58] D.V. Pozdnyakov and V.N. Filimonov, *Kinet. Katal.* 14 (1973) 760.
- [59] M. Miletic, J.L. Gland, K.C. Hass, W.F. Schneider, *Sur. Sci.* 546 (2003) 75.
- [60] W.F. Schneider, K.C. Hass, M. Miletic, J.L. Gland, *J. Phys. Chem. B* 106 (30) (2002) 7405.
- [61] A.L. Dun and D.Y. Quan, *Appl. Catal.* 66 (1990) 219.
- [62] W.J. Thomas and U. Ullah, *J. Catal.* 9 (1967) 278.
- [63] C.G. Vayenas and H.M. Saltsburg, *J. Catal.* 57 (1979) 296.
- [64] J. Chen and R.T. Yang, *J. Catal.* 125 (1990) 411.
- [65] F.H. Yang, R.T. Yang, *Carbon* 41 (2003) 2149.
- [66] A.R.G. Elipe and J. Soria, *J. Catal.* 83 (1983) 235.
- [67] J. Barbier, P. Marecot, L. Tifouti, M. Guenin, R. Frety, *Appl. Catal.* 19 (1985) 375.
- [68] Z. Scharay, K. Matuse and L. Guzzi, *Appl. Catal.* 10 (1984) 173.
- [69] C.R. Apesteguia, T.F. Garetto and A. Borgna, *J. Catal.* 106 (1987) 73.
- [70] P.A. Thiel and T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211.
- [71] J.M. Heras and L. Viscido, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 30 (2) (1988) 281.
- [72] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1.
- [73] J. Ren, C.F. Huo, J. Wang, Z. Cao, Y.W. Li, H. Jiao, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2329.
- [74] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mat. Chem.* 7 (1982) 89.
- [75] D.E.A. Gordon and R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 114.
- [76] S.J. Choe, H.J. Kang, D.H. Park, D.S. Huh, J. Park, *Appl. Surf. Sci.* 181 (2001) 265.
- [77] E.M. Stuve, R.J. Madix, C.R. Brundle, *Surf. Sci.* 152/153 (1985) 532.
- [78] A.C. Dupuis, *Progr. Mat. Sci.* 50 (2005) 929.

- [79] H.W. Walker, *J. Phys. Chem.* 31 (7) (1927) 961.
- [80] W.M. Malisoff and G. Egloff, *J. Phys. Chem.* 23 (2) (1919) 65.
- [81] H. Nakano, J. Ogawa and J. Nakamura, *Surf. Sci.* 514 (2002) 256.
- [82] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, “Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Springer, New York (2000).
- [83] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, “Κατάλυση”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα (2003).
- [84] M.F. Garcia, A.M. Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063.
- [85] A. Trovarelli, “Catalysis by Ceria and Related Materials”, Imperial College Press (2002).
- [86] Ε. Χαπέση, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου (2007).
- [87] Y. Kato, J. Nakahata and Y. Yoshizawa, *J. Mat. Sci.* 34 (3) (1999) 475.
- [88] O. Fruhwirth, G.W. Herzog, I. Hollerer and A. Rchetti, *Surf. Tech.* 24 (1985) 301.
- [89] D.A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1179.
- [90] Γ. Μανουσάκης, “Γενική και Ανόργανη Χημεία”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (1987).
- [91] A.R. West, “Solid State Chemistry and its Applications”, Wiley, New York (1984).
- [92] Z. Zhang, X.E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (3) (1994) 507.
- [93] S.J. Huang, A.B. Walters, A.M. Vannice, *J. Catal.* 192 (2000) 29.
- [94] J.L. Dubois, C.J. Cameron, *Appl. Catal.* 67 (1990) 49.
- [95] J.W. Niemantsverdriet, “Spectroscopy in Catalysis”, 2nd Ed., Wiley-VCH (2000).
- [96] K.M. Neyman and F. Illas, *Catal. Today* 105 (2005) 2.
- [97] Ν.Δ. Κλούρα, “Βασική Ανόργανη Χημεία” Εκδόσεις Τραυλός, Πάτρα, 2001.
- [98] G. Yi, T. Hayakawa, A.G. Andersen, K. Suzuki, S. Hamakawa, A.E. York, M. Shimizu, K. Takehira, *Catal. Letters* 38 (1996) 189.
- [99] G.M. Schwab, “Advances in Catalysis” (D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz, Eds.), Vol. 27, p.1. Academic Press, New York (1978).
- [100] F. Solymosi, *Catal. Rev.* 1 (1967) 233.
- [101] S.J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* 20 (11) (1987) 389.
- [102] R. Burch and A.R. Flambard, *J. Catal.* 78 (1982) 389.

- [103] M.S. Spencer, *J. Catal.* 93 (1985) 216.
- [104] T. Ioannides and X.E. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 560.
- [105] M.S. Tyagi, “Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and their Applications”, (B.L. Sharma, Ed.), Plenum, New York (1984).
- [106] J.D. Jackson, “Classical Electrodynamics”, 2nd ed. Wiley, New York (1975).
- [107] J.Cho, R. Kim, K.W. Lee, C. Son, G.Y. Yeom, H.J. Kim, J.Y. Kim, J.W. Park, *J. Mat. Sci.* 34 (1999) 5055.
- [108] M.D. Penry, F. Russell, US patent, 09/533705.
- [109] L. Giordano, F. Cinquini and G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* 73 (2005) 45414.
- [110] T. Starýa, O. Šolcová, P. Schneider, M. Marek, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 5934.
- [111] R.M. Heck and R.J. Farrauto “Catalytic Air Pollution Control – Commercial Technology”, International Thomson Publishing Inc. (1995).
- [112] S. Irandoust and B. Andersson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30 (3) (1988) 341.
- [113] A. Cybulski and J.A. Moulijn, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (2) (1994) 179.
- [114] I.M. Lachmann and J.L. Williams, *Catal. Today* 14 (1992) 317.
- [115] T.A. Nijhuis, M.T. Kreutzer, A.C.J. Romijn, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 823.
- [116] G.J.K. Acres and B. Harrison, *Topics in Catal.* 28 (2004) 3.
- [117] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [118] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Cat. Rev.* 43 (4) (2001) 345.
- [119] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [120] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [121] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605.
- [122] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.
- [123] A. Oberlin and M. Endo, *J. Crystal Growth* 32 (1976) 335.
- [124] R.T.K. Baker, *Carbon* 27 (3) (1989) 315.
- [125] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, *Rep. Prog. Phys.* 60 (1997) 1025.

- [126] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, "Organic Chemistry", Oxford University Press (2001).
- [127] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, "Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications", Springer (2001).
- [128] M. Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes", Pergamon, UK (1996).
- [129] P.M. Ajayan, Chem. Rev. 99 (1999) 1787.
- [130] P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, A. Rubio, A. Alonso, P.M. Ajayan, Adv. Mater. 11 (1999) 154.
- [131] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier and P.M. Ajayan, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 7935.
- [132] C. Park, R. Terry, K. Baker, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5168.
- [133] 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, to be published (21 May 2008).
- [134] Α.Σ. Λυκουργιώτη "Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής", Τόμος 1, Εκδόσεις Σταμούλη (1987).
- [135] J. Leyrer, B. Vielhaber, M.I. Zaki, Z. Shuxian, J. Weitkamp and H. Knbzinger, Mat. Chem. and Phys. 13 (1985) 301.
- [136] G.D. Parfitt, Pure Appl. Chem. 48 (1976) 415.
- [137] J. Fraissard and L. Petrakis, "Acidity and Basicity of Solids: Theory, Assessment and Utility", Kluwer Academic Publishers, USA (1993).
- [138] L. Wang and W.K. Hall, J. Catal. 77 (1982) 232.
- [139] D.M. Ibrahim, A.A. Mostafa, T. Khalil, Ceramics Int. 25 (1999) 697.
- [140] S.L.G. Cortés, T.C. Xiao, P.M.F.J. Costa, B. Fontal, M.L.H. Green, Appl. Catal. A: Gen. 270 (2004) 209.
- [141] G. Avgouropoulos, Th. Ioannides, Appl. Catal. A: Gen. 244 (2003) 155.
- [142] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, Th. Ioannides, Catal. Commun. 5 (2004) 231.
- [143] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, Th. Ioannides, Catal. Commun. 6 (2005) 497.
- [144] C.C. Hwang, T.H. Huang, J.S. Tsai, C.S. Lin, C.H. Peng, Mat. Sci. Eng. B 132 (2006) 229.

- [145] A.F. Júnior, E.C.O. Lima, M.A. Novak and P.R. Wells, *J. Magn. Magn. Mat.* 308 (2007) 198.
- [146] A. Ringuede, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *Solid State Ionics* 141 (2001) 549.
- [147] C.C. Hwang, T.Y. Wu, J. Wan, J.S. Tsai, *Mat. Sci. Eng. B* 111 (2004) 49.
- [148] C.C. Hwang, T.Y. Wu, *Mat. Sci. Eng. B* 111 (2004) 197.
- [149] S.R. Jain, C. Adiga and V.R.P. Verneker, *Comb. and Flame* 40 (1981) 71.
- [150] Konsolakis, M., Yentekakis, I.V., Palermo, A. and Lambert, R.M., *Appl. Catal. B: Environ.* 33(4), 293 (2001).
- [151] Π.Γ. Σάββα, *Διπλωματική Εργασία*, Πανεπιστήμιο Κύπρου (2001).
- [152] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.
- [153] P. Szedlaeck, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 59.
- [154] S. Johnston, “Fourier Transform Infrared: A Constantly Evolving Technology”, Ellis Horwood, London (1991).
- [155] B.C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, New York (1996).
- [156] N.J. Harrick, “Optical Spectroscopy: Sampling Techniques Manual”, Harrick Scientific, Ossining, NY (1987).
- [157] P. Kubelka, and F. Munk, *Tech. Phys.* 12 (1931) 593.
- [158] A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, *Appl. Catal. A* 214 (2001) 193.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

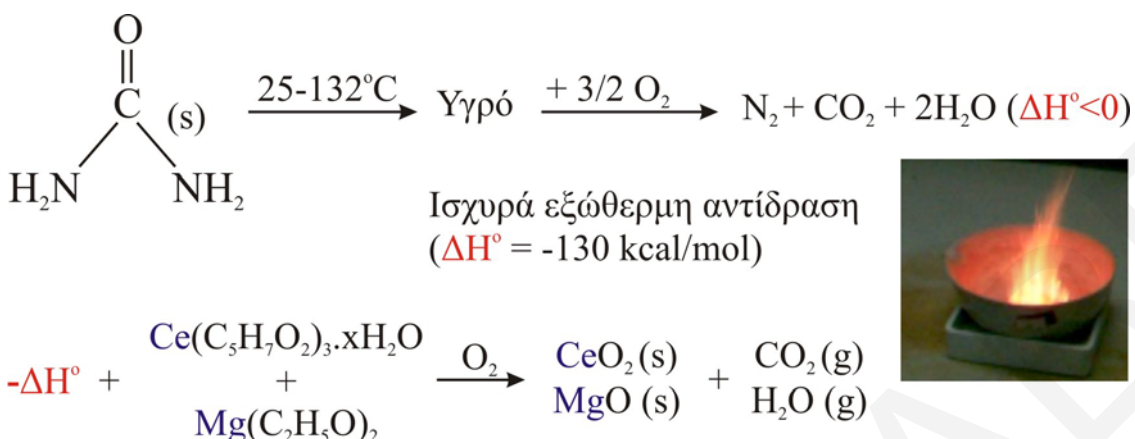
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σύνθεση Στερεών Καταλυτών

3.1.1 Σύνθεση Μικτού Οξειδικού Υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη Μέθοδο της Ουρίας

Η μέθοδος σύνθεσης στερεών κόνεων παρουσία ουρίας είναι μια σχετικά νέα μέθοδος σύνθεσης η οποία χρησιμοποιείται στην ετερογενή κατάλυση για τη σύνθεση οξειδικών υποστρωμάτων στηριζομένων καταλυτών, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις εκείνες όπου το υπόστρωμα αποτελείται από δύο ή και περισσότερες στερεές φάσεις [1-3]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή [4] και όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, πρόδρομα άλατα Mg και Ce αναμιγνύονται στην επιθυμητή αναλογία με συγκεκριμένη ποσότητα ουρίας (Panreac Química SA, 99%) και ακολούθως θερμαίνονται σταδιακά στους 200°C όπου παρατηρείται η δημιουργία πηκτώματος χαμηλού ιξώδους (gel). Στη συνέχεια παρατηρείται η δημιουργία αφρώδους μάζας με την αποβολή αερίων (N₂, CO₂ και H₂O) και τελικά ο σχηματισμός στερεού (σκόνη). Η θερμοκρασία στο φούρνο διατηρήθηκε σταθερή στους 200°C μέχρι πλήρους παύσης του παραγόμενου αερίου. Ακολούθως η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 250°C για 2 ώρες και στη συνέχεια το προϊόν πυρώθηκε στους 500°C για 2 h για πλήρη σχηματισμό των κρυσταλλικών οξειδικών φάσεων (MgO, CeO₂) και την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων «άνθρακα». Η χρήση μεγάλης ποσότητας ουρίας μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό φλόγας (Σχήμα 3.1).

Τα πρόδρομα άλατα Mg και Ce που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. είναι τα εξής: Mg(C₂H₅O)₂ (Magnesium ethoxide, Aldrich, 98%), Mg(C₅H₈O₂)₂·2H₂O (Magnesium acetylacetonate, Aldrich, 98%), MgO (nanopowder, Aldrich, 4.7 nm primary crystal size), Mg(NO₃)₂·6H₂O (Magnesium nitrate, Aldrich, 98%), Ce^(III)(NO₃)₃·6H₂O (Cerium nitrate, Aldrich, 99.99%), Ce^(III)(C₅H₈O₂)₃·xH₂O (Cerium acetylacetonate, Aldrich, 99%) και Ce^(III)(C₂H₃O)₃·xH₂O (Cerium acetate, Aldrich, 99.9%).



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού σύνθεσης του μικτού οξειδίου MgO-CeO₂ (υπόστρωμα) με τη μέθοδο της σουρίας.

3.1.2 Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών Pt και Ni

Η εναπόθεση της δραστικής φάσης Pt στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂ έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού όπως αυτή περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 2.6). Χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος (x%κ.β. Pt) H₂Pt^(IV)Cl₆ (Aldrich) το οποίο προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα του φορέα υπό συνεχή ανάδευση και σταθερή θερμοκρασία (80°C) μέχρι πλήρους εξατμίσεως του διαλύτη. Το δείγμα αφέθηκε για ξήρανση στους 120°C για 8 h και ακολούθως πυρώθηκε στους 500°C για 2 h. Ως πρόδρομο άλας Pt χρησιμοποιήθηκε επίσης το Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ (Aldrich) για σκοπούς σύγκρισης.

Με την ίδια διαδικασία του υγρού εμποτισμού έγινε η εναπόθεση της δραστικής φάσης (Ni, Cu, Fe, Co) στους νανοσωλήνες άνθρακα. Ως πρόδρομα άλατα χρησιμοποιήθηκαν Ni(C₅H₈O₂)₂·4H₂O (Aldrich, 99%), Ni(NO₃)₂·4H₂O (Aldrich, 99%), Cu(II)(C₂H₃O₂)₂·1H₂O, Fe^(III)(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich, 99.99+%), Fe^(III)(C₅H₈O₂)₃ (Aldrich, 99.9%), Cu^(II)(C₂H₃O₂)₂·1H₂O (Aldrich, 98+%), Cu^(II)(NO₃)₂·5H₂O (Aldrich, 98%), Co^(III)(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 98+%) και Co^(III)(C₅H₈O₂)₂ (Aldrich, 97%). Η φόρτιση της δραστικής μεταλλικής φάσης ήταν 0.15-10 %κ.β. και τα υποστρώματα CNTs παραχωρήθηκαν από την εταιρία Rosseter Holdings Ltd [5]. Η εταιρία αυτή εξειδικεύεται στη σύνθεση καινοτόμων CNTs με μια τροποποιημένη μέθοδο παρασκευής με χρήση βολταϊκού τόξου, μέθοδος κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας [6].

Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂ (μέθοδος απλής ανάμιξης) εμποτισμένο με θειϊκά και νιτρικά ιόντα πριν από τον εμποτισμό της δραστικής φάσης Pt χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες ποσότητες NH₄NO₃ (Aldrich, ultra pure) και (NH₄)₂SO₄ (Aldrich, ultra pure) [7].

3.1.3 Σύνθεση Κεραμικών Μονολιθικών Δειγμάτων

Τα μονολιθικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. παρασκευάστηκαν από την εταιρεία ΕΚΕΠΥ Α.Ε. στη Χαλκίδα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των μονολιθικών δειγμάτων έχει ως ακολούθως. Ο στερεός καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ ήταν μεγέθους κοκκομετρίας 0.9-15.5 μm, μέγεθος απαγορευτικό για την εναπόθεση καταλυτικής επίστρωσης σε μονόλιθο. Για το σκοπό αυτό κονιορτοποιείται με υγρή λειοτρίβηση για 2 ώρες ούτως ώστε να μειωθεί το μέγιστο μέγεθος των σωματιδίων που το αποτελούν σε ~5 μm και να επιτευχθεί η κατάλληλη ρευστότητα τους για το επόμενο στάδιο της εμφάνισης. Ο στερεός καταλύτης υπό μορφή σκόνης τοποθετείται σε υδατικό διάλυμα και δημιουργείται αιώρημα συγκεκριμένης συγκέντρωσης σε καταλύτη (10-20%κ.β.). Κατά το στάδιο αυτό ο μονόλιθος εμφάνιζεται στο αιώρημα του καταλύτη τα σωματίδια του οποίου εισέρχονται στους μακρο-πόρους του μονόλιθου όπου και επικάθονται (δημιουργία καταλυτικού επιστρώματος - washcoat). Είναι πολύ σημαντικό το αιώρημα που δημιουργείται να είναι σταθερό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί επιφανειοδραστικοί διασπορείς (άλας μεθακρυλικού οξέος DARVAN C) ανάλογα με το ζ-δυναμικό του αιωρήματος, το οποίο στην περίπτωση του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ βρέθηκε να είναι 28 mV, τιμή για την οποία το αιώρημα του καταλύτη είναι σταθερό. Η προσθήκη 1% DARVAN C έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω σταθεροποίηση του αιωρήματος, ενώ προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας οδηγεί σε αντίθετα αποτελέσματα. Η περίσσεια του αιωρήματος απομακρύνεται με τη χρήση πεπιεσμένου αέρα (καθαρισμός καναλιών) και ακολουθεί ξήρανση στους 110°C σε αέρα. Κατά τη διαδικασία αυτή ο μονόλιθος βρίσκεται τοποθετημένος σε οριζόντια θέση και υπόκειται σε συνεχή περιστροφή γύρω από τον άξονά του αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο την ανομοιόμορφη κατανομή του επιστρώματος (λόγω βαρύτητας) στο εσωτερικό των καναλιών του μονόλιθου [8, 9]. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί αρκετές

φορές σε περίπτωση που είναι επιθυμητή η εναπόθεση μεγαλύτερης ποσότητας στερεού καταλύτη στα κανάλια του μονόλιθου. Το τελικό στάδιο είναι η πύρωση (παρουσία αέρα σε θερμοκρασίες 300-500°C) κατά τη διάρκεια της οποίας το καταλυτικό επίστρωμα προσκολλάται στο μονόλιθο και απομακρύνονται οποιεσδήποτε πτητικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενα στάδια. Σημαντική είναι η αποφυγή απότομης αύξησης της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της πύρωσης, αφού το H₂O που είναι παγιδευμένο στους πόρους μπορεί να δημιουργήσει ρωγμές στο μονόλιθο. Επιπλέον, εξώθερμες αντιδράσεις λόγω της διάσπασης των πρόδρομων αλάτων μπορούν να προκαλέσουν απότομη σημειακή αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα τα σωματίδια του καταλυτικού επιστρώματος να υφίστανται συσσωμάτωση [9].

Μια εναλλακτική μέθοδος (πιο χρονοβόρα) είναι, σε πρώτη φάση, η εμφάνιση του υποστρώματος του στερεού καταλύτη στο μονόλιθο, ακολουθούμενη από ξήρανση και πύρωση, και σε δεύτερη φάση η εμφάνιση του μονόλιθου σε διάλυμα που περιέχει πρόδρομο άλας της δραστικής φάσης. Το σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η ομοιόμορφη κατανομή του καταλυτικού επιστρώματος, όπου δεν παρατηρείται το φαινόμενο της αυξημένης συγκέντρωσης του στις γωνίες των καναλιών του μονόλιθου [10].

3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών

3.2.1 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Η μέθοδος B.E.T. η οποία αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller [11] βασίζεται στη φυσική πολυστρωματική προσρόφηση αδρανούς αερίου στη θερμοκρασία υγροποίησης του στην επιφάνεια των στερεών. Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των μικτών οξειδίων MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. χρησιμοποιήθηκε ως αέριο προσρόφησης το N₂ στους 77 K. Χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Micromeritics Gemini III Surface Area and Pore Size Analyzer, όπου των μετρήσεων προηγήθηκε απαέρωση των δειγμάτων στους 200°C για 2 h.

3.2.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-ray Diffraction, XRD)

Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων στα καταλυτικά δείγματα που παρασκευάστηκαν [12] έγινε σε περιθλασόμετρο SIEMENS Diffract 500 system με πηγή ακτινοβολίας CuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Τα δείγματα μελετήθηκαν υπό μορφή σκόνης ($d_p < 50 \mu\text{m}$) στην περιοχή $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών των υπό μελέτη στερεών έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος “Crystallographica Search-Match” καθώς και με αναφορά στη βιβλιογραφία σε μελέτες XRD αντίστοιχων καταλυτικών δειγμάτων. Με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer (εξ. 3.1) υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος $\langle L \rangle$ των κρυσταλλιτών μεταλλικών ή οξειδικών φάσεων.

$$\langle d \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$$

όπου:

$\langle d \rangle$: το μέτρο της διάστασης του στερεού κρυσταλλίτη σε κάθετη διεύθυνση ως προς το επίπεδο ανάκλασης

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων - X

β : το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων - X και της καθέτου στο επίπεδο ανάκλασης, και

K: σταθερά (συνήθως ίση με 1).

3.2.3 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας XPS προσδιορίστηκε η επιφανειακή σύσταση των στερεών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO $_2$ (που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας) καθώς και των καταλυτών Ni/Ros1 [13, 14]. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε φωτοηλεκτρονικό φασματογράφο τύπου VG Escalab 200R, εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων και πηγή ακτίνων-X MgK α ($h\nu=1253.6 \text{ eV}$), ενώ η πίεση εντός του φασματογράφου ήταν 10^{-9} Torr . Η πηγή ακτίνων-X λειτουργούσε στα 12 kV και 100 mA (120W) και για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό PDP 11/53

Digital Equipment. Η καταγραφή των φασμάτων XPS που λήφθηκαν πραγματοποιήθηκε στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών (CSIC/ICP, Instituto de Catalysis y Petroleoquimica, Ισπανία) στα πλαίσια κοινής ερευνητικής συνεργασίας υπό την επίβλεψη του καθηγητή J.L.G. Fierro.

3.2.4 Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)

Η φασματοσκοπία μάζας χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. για τις καταλυτικές, μηχανιστικές και κινητικές μελέτες των στερεών καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη συνεχή παρακολούθηση και καταγραφή (on-line) των αποκρίσεων τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων (ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός) [14]. 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) [14]. Για τη διεξαγωγή των καταλυτικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος Omnistar Balzers Quadstar 422 εφοδιασμένος με τετραπολικό φίλτρο μάζας (quadrupole mass filter) και ανιχνευτή ιόντων πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM). Ο εν λόγω φασματογράφος έχει 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 Quadstar 16-bit software με στόχο την ποσοτικοποίηση των σημάτων. Η τελευταία επιτυγχάνεται με τη χρήση προτύπων αερίων μίγμάτων (gas calibration mixtures). Η ακρίβεια της ανάλυσης της σύστασης του αερίου μίγματος ήταν μεγαλύτερη από 95%.

3.2.5 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS)

Η in situ φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας (DRIFTS) χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της χημικής δομής διαφόρων προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων [15-17]. Μελετήθηκε η δομή των προσροφημένων ειδών NO_x

που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}400^\circ\text{C}$. Ταυτοποιήθηκαν επίσης τα ενεργά (active species) και μη ενεργά (spectator species) είδη NO_x για την εν λόγω αντίδραση με τη χρήση ισότοπου αερίου ^{15}NO . Για την καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο PerkinElmer GX II με διακριτική ικανότητα 1 cm^{-1} . Το κελί/αντιδραστήρας DRIFTS (Harrick Scientific) διαθέτει παράθυρα ZnSe. Το καταλυτικό δείγμα σε μορφή σκόνης αραιώνεται με KBr (1:1, συνολική μάζα $\approx 40\text{ mg}$) και η ροή του αερίου μίγματος που διέρχεται του κελιού είναι $30\text{-}100\text{ Nml/min}$ ανάλογα με τη σύσταση του αερίου και με τον επιθυμητό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης. Τα φάσματα καταγράφηκαν με ρυθμό 1 scan/sec στην περιοχή $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, 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 του υπό εξέταση στερεού το οποίο λήφθηκε υπό ροή Ar για κάθε θερμοκρασία αντίδρασης. Πριν την καταγραφή των φασμάτων προηγήθηκε προκατεργασία του στερεού καταλύτη στο κελί DRIFTS υπό ροή $20\%\text{O}_2/\text{He}$ στους 500°C για 2 h (οξειδωση) και H_2 στους 300°C για 2 h (αναγωγή).

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

Η τεχνική SSITKA χρησιμοποιείται για την εύρεση των ενδιάμεσων ενεργών και «μη ενεργών» ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ [18]. 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 DRIFTS και MS τα είδη αυτά μπορούν να ποσοτικοποιηθούν [18] (υπολογισμός επιφανειακής κάλυψης (θ) ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x). Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα πειραματικά στάδια που ακολουθήθηκαν και η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας για τα πειράματα SSITKA (Πείραμα A) καθώς και για πειράματα H_2 -TPSR με τη χρήση ^{15}NO (Πείραμα B). Στα πειράματα αυτά καταγράφονταν στον φασματογράφο μάζας τα σήματα τόσο των ιστοτοπικών όσο και των μη ιστοτοπικών ειδών: NO (30), N_2 (28), Ar (40), N_2O (44), $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (29), $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ (45) και $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (46). Οι πειραματικές συνθήκες, η μάζα του

καταλύτη καθώς και η συνολική ογκομετρική ροή της τροφοδοσίας ρυθμίστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε η μετατροπή της αντίδρασης H₂-SCR να είναι μικρότερη του 20%.

Πίνακας 3.1: Ακολουθία βημάτων που ακολουθήθηκαν στα πειράματα SSITKA [19].

Πείραμα	Σύσταση τροφοδοσίας
A	¹⁴ NO/H ₂ /O ₂ /Ar/He (30 min, T) → ¹⁵ NO/H ₂ /O ₂ /Ar/He (t, T) (SSITKA).
B	¹⁴ NO/H ₂ /O ₂ /Ar/He (30 min, T) → ¹⁵ NO/He (15 min, T) → ταχεία ψύξη σε r.t. ¹⁵ NO/He → He (5 min) → TPSR σε 10%H ₂ /He.

3.2.7 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H₂ (H₂-TPD)

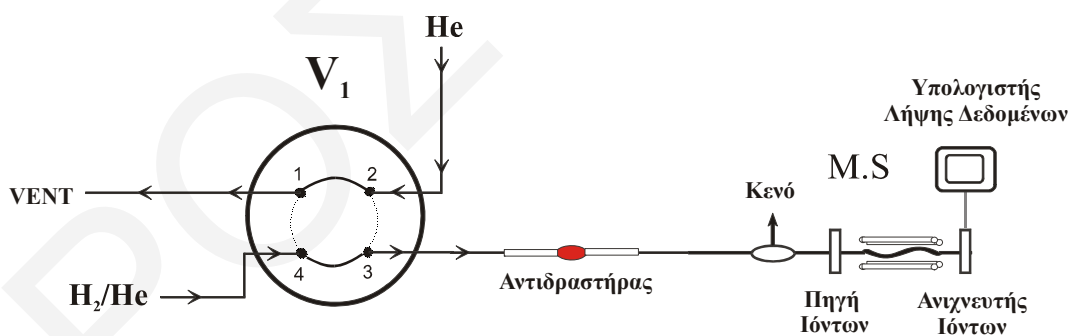
Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφ. 2.8.1), η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου από στερεή επιφάνεια χρησιμοποιείται ευρέως στην μελέτη και το χαρακτηρισμό καταλυτικών επιφανειών. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται αναφέρονται στην ισχύ του χημικού δεσμού (kcal/mol) μεταξύ του προσροφημένου είδους και της στερεής επιφάνειας, και στην ετερογένεια της επιφάνειας (αριθμός και είδος επιφανειακών ενεργών κέντρων) [20]. Τα πειραματικά στάδια της μεθόδου TPD για ένα στηριζόμενο μεταλλικό καταλύτη περιγράφονται ως ακολούθως:

α) 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 και ακολούθως αναγωγή 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 του ενεργή μορφή (π.χ., Pt⁰). Η αναγωγή γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (200-300°C) από την οξείδωση ώστε να αποφευχθεί πιθανή αναγωγή του υποστρώματος και συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μετάλλου.

β) Διαβίβαση αερίου πάνω από τον στερεό καταλύτη σε χαμηλή θερμοκρασία (T=25°C) όπου το αέριο μπορεί να σχηματίσει χημικό δεσμό με τα άτομα της επιφάνειας (διεργασία χημικής προσρόφησης).

γ) Διαβίβαση αδρανούς αερίου (He ή Ar) και γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας με ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης του αερίου που εκροφάται. Σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία ο χημικός δεσμός μεταξύ του προσροφημένου αερίου και της στερεής επιφάνειας εξασθενεί με αποτέλεσμα το αέριο να εκροφείται από την επιφάνεια και να μεταφέρεται από το αδρανές αέριο (He ή Ar) στον φασματογράφο μάζας για μέτρηση. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ή περισσότερων κορυφών εκρόφησης (peaks), των οποίων ο αριθμός και η μορφή τους εξαρτώνται από το είδος και την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ του αερίου και της στερεής επιφάνειας, όπως επίσης και την ετερογένεια της επιφάνειας.

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα το οποίο απεικονίζει τη διαδικασία εκτέλεσης των πειραμάτων TPD φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Αποτελείται από ένα σύστημα επιλογής ροής αερίου, τον καταλυτικό μικρο-αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης (φασματογράφος μάζας). 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. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.2, όταν η χρωματογραφική βαλβίδα V_1 περιστραφεί, τότε ενώνονται οι δίοδοι 1→2 και 3→4.



Σχήμα 3.2: Απλοποιημένο διάγραμμα μέρους της συσκευής για την εκτέλεση των πειραμάτων TPD.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το μίγμα του αερίου προσρόφησης (H_2/He) να περνά μέσα από τον αντιδραστήρα, ενώ το αδρανές αέριο να περνά στην ατμόσφαιρα. Αν στη συνέχεια περιστραφεί ξανά η βαλβίδα θα ενωθούν οι δίοδοι 1→4 και 2→3. Στην περίπτωση αυτή το μίγμα του αερίου προσρόφησης θα πηγαίνει στην ατμόσφαιρα ενώ το

αδρανές αέριο θα καταλήγει στον αντιδραστήρα. Το αέριο αφού περάσει από τον αντιδραστήρα φτάνει στο σύστημα ανάλυσης του φασματογράφου μάζας.

3.2.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των στερεών καταλυτών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. Για την όσο το δυνατό καλύτερη λήψη εικόνων από τα καταλυτικά δείγματα που παρασκευάστηκαν θα πρέπει να γίνεται σωστός έλεγχος των πιο κάτω παραμέτρων [21-23]:

α) Προετοιμασία του δείγματος

Για τη λήψη καθαρών εικόνων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι αναγκαίο η επιφάνεια του δείγματος να καταστεί αγωγίμη. Για το σκοπό αυτό καλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού, συνήθως χρυσό (με ion sputtering), ή άνθρακα και αργίλιο (με καθοδική εξάχνωση). Η επικάλυψη με χρυσό έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη πολύ καθαρών εικόνων από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Στην περίπτωση της μικροανάλυσης, η κάλυψη του δοκιμίου γίνεται συνήθως με άνθρακα. Στα σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια το πρόβλημα έχει ξεπεραστεί αφού δεν απαιτείται η επικάλυψη του δείγματος με άνθρακα καθώς η διαδικασία αυτή είναι χρονοβόρα.

β) Επιλογή δυναμικού επιτάχυνσης (V)

Το δυναμικό επιτάχυνσης επιλέγεται ανάλογα με την επιθυμητή λαμπρότητα. Χρήση μεγάλου V είναι δυνατό να δημιουργήσει προβλήματα όπως:

- 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 μη μπορεί να βλέπει λεπτομέρειες της επιφάνειας.
- 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.

- Στην περίπτωση δειγμάτων που δεν είναι αγώγιμα, υπάρχει κίνδυνος υψηλής πυκνότητας φορτίου (υπερφόρτισης) λόγω της αύξησης της ενέργειας της δέσμης των ηλεκτρονίων.

Το δυναμικό που χρησιμοποιείται συνήθως είναι 25 kV.

γ) Λόγος σήματος προς θόρυβο

Για τη λήψη όσο το δυνατό πιο καθαρής εικόνας θα πρέπει να επιλεγεί η καταλληλότερη ένταση εκπομπής ηλεκτρονίων από το δείγμα. Η ποιότητα της εικόνας που θα ληφθεί καθορίζεται από το λόγο του σήματος προς το θόρυβο. Έτσι, για δεδομένη ταχύτητα σάρωσης θα πρέπει να επιλεγεί η ελάχιστη ένταση ρεύματος. Η ένταση του ρεύματος που χρησιμοποιείται συνήθως και ανάλογα με την επιθυμητή μεγέθυνση, είναι 0.1–10 nA ενώ ο χρόνος έκθεσης κάθε σημείου του δείγματος στην ηλεκτρονιακή δέσμη είναι περίπου 70 sec.

Για τη μελέτη των καταλυτών Pt/MgO-CeO₂ χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL 6300 που βρίσκεται στο εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροανάλυσης του Πανεπιστημίου Πατρών (καθηγητή κ. Π. Κουτσούκος). Για τη μελέτη των δειγμάτων νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου LEO 1530VP Ultra high resolution (Δρ. V. Ryzhkov, Rosseter Holdings Ltd).

3.2.9 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) εξετάστηκαν δείγματα τόσο του φρέσκου όσο και του απενεργοποιημένου (μετά από 14 h αντίδρασης διάσπασης του αιθυλενίου) στηριζόμενου καταλύτη 0.5% κ.β.Ni/Ros1. Σημειώνεται ότι έγινε προκατεργασία του δείγματος του φρέσκου καταλύτη που μελετήθηκε με αέρα στους 300°C για 2 h και στη συνέχεια με υδρογόνο στους 300°C για ακόμη 2 h. Για τη λήψη εικόνων TEM απαιτήθηκε σωστή προετοιμασία του στερεού ως ακολούθως. Αρχικά, παρασκευάστηκε αιώρημα του στερεού καταλύτη υπό μορφή σκόνης σε υπερκαθαρή μεθανόλη (5 mg καταλύτη/1 ml CH₃OH). Στη συνέχεια το αιώρημα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα για την ομογενοποίηση του. Ακολούθως, σταγόνες από το αιώρημα μεταφέρθηκαν με μικροπιπέττα σε ειδικό χάλκινο πλέγμα

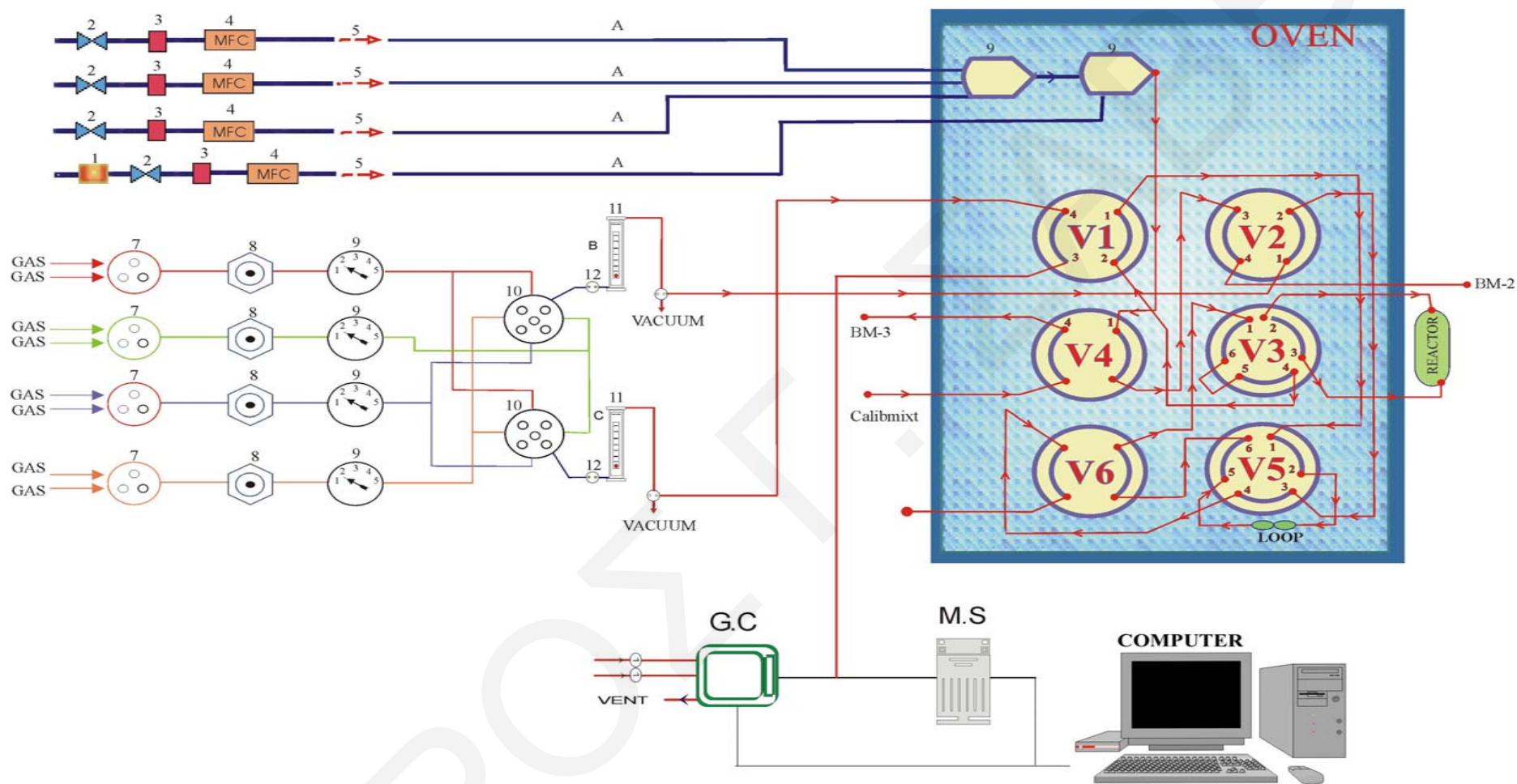
(coated copper grid) όπου αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι πλήρους εξατμίσεως του διαλύτη. Η εξέταση του δείγματος έγινε με τη χρήση μικροσκοπίου TEM τύπου JEOL 1010 με τάση λειτουργίας 80 kV.

Με τη χρήση HR-TEM (High Resolution) χαρακτηρίστηκαν στηριζόμενοι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας καθώς και καταλύτες στηριζόμενοι σε CNTs σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών (CSIC/ICP, Ισπανία) στα πλαίσια κοινής ερευνητικής συνεργασίας υπό την επίβλεψη του καθηγητή J.L.G. Fierro.

3.3 Συσκευή Εκτέλεσης Καταλυτικών, Μηχανιστικών και Χαρακτηρισμού Στερεής Επιφάνειας Πειραμάτων

Η πειραματική συσκευή ροής αερίων που χρησιμοποιήθηκε για καταλυτικά, μηχανιστικά και δυναμικά πειράματα χαρακτηρισμού της στερεής καταλυτικής επιφάνειας που έγιναν μέσα στο πλαίσιο της παρούσας Δ.Δ. περιγράφεται στο Σχήμα 3.3 [20, 22]. 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 αερίου μίγματος συγκεκριμένης σύστασης. Με τη χρήση μικρών θαλάμων ανάμειξης (3 ml) κατάλληλου σχεδιασμού εισαγωγής των αερίων επιτυγχάνεται καλή ανάμιξη των αερίων και σχηματισμός ομοιογενούς αερίου μίγματος.

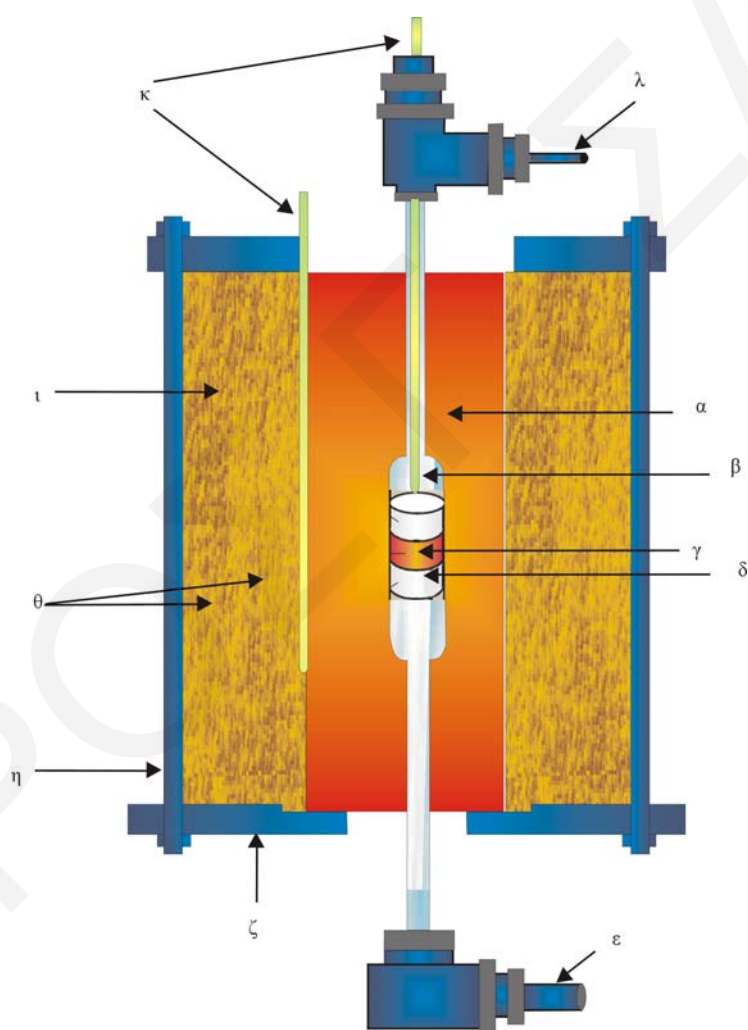
Το αέριο μίγμα που παρασκευάζεται με τη χρήση MFC (γραμμή A, Σχήμα 3.3) κατευθύνεται σε μια τετράπορτη χρωματογραφική βαλβίδα. Η βαλβίδα αυτή αποτελεί μέρος ενός συμπλέγματος από βαλβίδες (4-πορτες, 6-πορτες) μέσω των οποίων επιτρέπεται ο χειρισμός της ροής του αερίου μίγματος για τη διεξαγωγή ποικίλων δυναμικών και καταλυτικών πειραμάτων. Χαρακτηριστικά, η V_3 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 αερίων βρίσκονται τοποθετημένοι μέσα σε ένα κλίβανο όπου διατηρούνται σε θερμοκρασία 100-120°C. Σημειώνεται ότι οι βαλβίδες V_5 (6-πορτη) και V_6 (4-πορτη) ενεργοποιούνται αυτόματα με ηλεκτρικούς διακόπτες για περισσότερη ακρίβεια. Εκτός από τη γραμμή A υπάρχουν ακόμη τρεις γραμμές παροχής αερίων



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. Όπου: (1) Παγίδες νερού και οξυγόνου, (2) ON/OFF βαλβίδα, (3) φίλτρο [1 μm], (4) βαλβίδα ελέγχου μαζικής ροής, (5) βαλβίδα ελέγχου αντιρροής, (6) θάλαμος ανάμιξης [3 ml], (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 είναι τετράπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες ενώ οι V₃ και V₅ είναι εξάπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες. Όπου G.C.: Αέριος Χρωματογράφος και M.S.: Φασματογράφος Μάζας.

(B, C, D) οι οποίες είναι συνδεδεμένες με οκτώ διαφορετικά αέρια μίγματα. Τα οκτώ αέρια μίγματα ελέγχονται αρχικά από τέσσερις 3-πορτες βαλβίδες (7, Σχήμα 3.3) και στη συνέχεια από δύο 5-πορτες βαλβίδες (10, Σχήμα 3.3), η έξοδος των οποίων οδηγείται σε ρυθμιστικές βαλβίδες ροής (12, Σχήμα 3.3). Στη συνέχεια η ροή του αερίου περνά μέσα από ροόμετρα (11) και καταλήγει στις 2-πορτες βαλβίδες B και C.

Με την όλη προηγούμενη συνδεσμολογία επιτυγχάνεται η παρασκευή και χειρισμός αερίων μιγμάτων επιθυμητής σύστασης και ογκομετρικής ροής που οδηγούν στον μικροαντιδραστήρα (Σχήμα 3.4) μέσω βηματικών αλλαγών της ροής.



Σχήμα 3.4: Σύστημα αντιδραστήρα – φούρνου όπου: (α) αντιδραστήρας, (β) θερμοστοιχείο (γ) καταλυτική κλίνη, (δ) υαλοβάμβακας, (ε) έξοδος αντιδραστήρα, (ζ) μεταλλικός δίσκος, (η) ράβδος στήριξης, (θ) κεραμικό υλικό, (ι) είσοδος αερίων, (κ) είσοδος θερμοστοιχείων.

Ο μικρο-αντιδραστήρας στερεής κλίνης (fixed bed reactor) που χρησιμοποιείται είναι τύπου PFR (εμβολικής ή στρωτής ροής αερίου), κατασκευασμένος από χαλαζία. Ο αντιδραστήρας συνίσταται από ένα κελί κυλινδρικού σχήματος μήκους 30 mm και εσωτερικής διαμέτρου 8.0 mm και από δύο κυλινδρικούς σωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 4.0 mm και μήκους 200 mm (είσοδος και έξοδος αερίου). Το κελί αποτελεί το κύριο μέρος του αντιδραστήρα όπου τοποθετείται η στερεή καταλυτική κλίνη. Μέσα στο κελί του αντιδραστήρα η καταλυτική κλίνη στηρίζεται με τη βοήθεια υαλοβάμβακα (quartz wool) που τοποθετείται πάνω και κάτω από την κλίνη.

Ο μικρο-αντιδραστήρας τοποθετείται μέσα σε μικρό φούρνο (κυλινδρικού σχήματος, Thermcraft 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 χρησιμοποιούνται δύο θερμοζεύγη τύπου K. Τα θερμοζεύγη αυτά είναι τοποθετημένα μέσα σε τριχοειδή σωλήνα από χαλαζία και βρίσκονται σε επαφή με την καταλυτική κλίνη (Σχήμα 3.4).

Το αέριο μίγμα εξερχόμενο του αντιδραστήρα μπορεί να κατευθυνθεί στο σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (quadrupole mass spectrometer, Omnistar Balzer) συνδεδεμένο με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο, καταγραφή, αποθήκευση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Το σύστημα εισόδου του αερίου μίγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα από SiO₂ μήκους 2 m. Η μηχανική αντλία οδηγεί το προς ανάλυση αέριο μέσω του τριχοειδούς σωλήνα στον προθάλαμο του συστήματος κενού όπου επικρατεί πίεση $1-2 \times 10^{-7}$ mbar, η οποία διατηρείται σταθερή από στροβιλομοριακή αντλία (turbomolecular) με την υποστήριξη μηχανικής αντλίας. Ο φασματογράφος μάζας έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης μέχρι και 16 μαζικών αριθμών ανά δευτερόλεπτο. Για την ποσοτική ανάλυση των σημάτων προαπαιτείται βαθμονόμηση των σημάτων του φασματογράφου με τη χρήση αερίων μιγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη ενώσεων [20, 22].

3.4 Καταλυτικά Πειράματα

3.4.1 Αντίδραση Καταλυτικής Διάσπασης Αιθυλενίου

Η σύσταση τροφοδοσίας σε όλα τα καταλυτικά πειράματα που έχουν διεξαχθεί για τη μελέτη της αντίδρασης διάσπασης του C_2H_4 ήταν 1.12 mol% C_2H_4/He . Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα καταλυτικά πειράματα ήταν 30 mg (υπό μορφή σκόνης) αραιωμένη σε 120 mg SiO_2 (με συνολική μάζα κλίνης αντιδραστήρα 150 mg). Αξίζει να σημειωθεί ότι η SiO_2 είναι αδρανές υπόστρωμα ως προς την αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου. Η αραιώση γίνεται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται πλήρης επαφή του αερίου με τα σωματίδια της καταλυτικής κλίνης. Η συνολική ροή παροχής αερίων στον αντιδραστήρα ήταν 100 NmL/min.

Η αναγέννηση των απενεργοποιημένων καταλυτών έγινε με τη χρήση αερίου μίγματος 20% O_2/He στους 400°C. Κατά το στάδιο αυτό γινόταν συνεχής καταγραφή των συγκεντρώσεων των αερίων CO ($m/z=28$), CO_2 ($m/z=44$), C_2H_4 ($m/z=27$) και H_2O ($m/z=18$) στην έξοδο του αντιδραστήρα με τη χρήση *on line* φασματογράφου μάζας. Η ολοκλήρωση της οξείδωσης του καταλύτη θεωρείται όταν τερματιστεί η παραγωγή των αερίων CO_2 ή/και CO . Την οξείδωση ακολουθεί αναγωγή του καταλύτη (μετατροπή του NiO σε Ni^0) με καθαρό υδρογόνο στους 400°C για 2 ώρες. Η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) κρατήθηκε σταθερή 200.000 h^{-1} σε όλα τα καταλυτικά πειράματα που διεξήχθησαν.

3.4.2 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO_x με H_2 (H_2 -SCR)

Η σύσταση της τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε στα περισσότερα από τα καταλυτικά πειράματα που έγιναν ήταν 0.1% $NO/1%H_2/5%O_2/He$ με συνολική ροή αερίων 100 NmL/min. Σε μερικά πειράματα η συγκέντρωση του NO στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας ήταν 0.01-0.05%. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα καταλυτικά πειράματα ήταν 150 mg. Η προκατεργασία των στερεών καταλυτών περιελάμβανε τα στάδια της οξείδωσης (20% O_2 για 2 h στους 500°C) και αναγωγής (100% H_2 για 2 h στους 300°C). Η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (GHSV) ήταν 200.000 h^{-1} σε όλα τα καταλυτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

Στην περίπτωση των πειραμάτων σε μονολιθικά δείγματα χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερου όγκου μεταλλικός αυλωτός αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

(stainless steel), ενώ η τροφοδοσία των αερίων καθώς και η μάζα του μονολιθικού δείγματος μεταβαλλόταν ανάλογα με την επιθυμητή ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα ($2.000\text{--}40.000\text{ h}^{-1}$).

Βιβλιογραφία

- [1] A. Ringuede, J. A. Labrincha and J. R. Frade, *Solid State Ionics* 141/142 (2001) 549.
- [2] C.C. Hwang, T.H. Hwang, J.S. Tsai, C.S Lin, C.H. Peng, *Mat. Sci. Eng. B* 132 (2006) 229.
- [3] M. Anilkumar, S.R. Dhage and V. Ravi, *Mat. Lett.* 59 (2005) 514.
- [4] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, *Appl. Cat. B: Environ.* 56 (2005) 87.
- [5] Rosseter Holdings Ltd, Limassol, Cyprus, <http://www.e-nanoscience.com/index.html>
- [6] V.A. Ryzhkov, *The Method and Device for Producing Higher Fullerenes and Nanotubes*, PCT/IB00/00406 (2000).
- [7] 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, to be published (21 May 2008).
- [8] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Cat. Tod.* 77 (2003) 419.
- [9] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn and J. Moulijn, *Cat. Rev.* 43 (2001) 345.
- [10] R.M. Heck and R.J. Farrauto “Catalytic Air Pollution Control – Commercial Technology”, International Thomson Publishing Inc., 1995, 19-27.
- [11] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα (2003).
- [12] G.A. Somorjai, “Introduction to Surface Chemistry and Catalysis”, Wiley, New York (1994).
- [13] H. Bubern and H. Jenett, “Surface and Thin Films Analysis: Principles, Instrumentation and Applications”, Wiley-VCH, Berlin (2002).
- [14] G. Gauglitz and T.V. Dihn, “Handbook of Spectroscopy”, Wiley-VCH (2003).
- [15] A. Davydov, “Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces”, Wiley, UK (2003).
- [16] J. Kauppinen, J. Partanen, “Fourier Transforms in Spectroscopy”, Wiley-VCH, Berlin (2001).
- [17] B.C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, New York (1996).

- [18] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 111 (7) (2007) 3010.
- [19] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3010.
- [20] Α.Μ. Ευσταθίου, “Κατάλυση”, Πανεπιστήμιο Κύπρου (2005).
- [21] P.J. Goodhew, J. Humphreys and R. Beanland, “Electron Microscopy and Analysis”, Taylor and Francis, London (2001).
- [22] Π.Γ. Σάββα, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών (2003).
- [23] J.E. Crooks, “The Spectrum in Chemistry”, Academic Press, London (1978).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

4.1 Παραγωγή Καθαρού H₂ - Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα - Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφ. 2.5.5, τα τελευταία χρόνια αρκετά υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα (π.χ. CNTs, ίνες άνθρακα ή γραφίτης) χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα για τη σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών με ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Η εταιρία Rosseter Holdings Ltd [1] η οποία εξειδικεύεται στη σύνθεση καινοτόμων CNTs με την εφαρμογή μιας τροποποιημένης μεθόδου παρασκευής με χρήση βολταϊκού τόξου [2], παραχώρησε στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου νανοσωλήνες άνθρακα για χρήση τους ως καταλυτικά υποστρώματα. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των CNTs που παραχωρήθηκαν (Ros1-B1, Ros1-Brox-15, Ros1-E13, Ros2-B2 και Ros5) παρουσιάζεται στο Παράρτημα 1. Στα υποστρώματα αυτά εναποτέθηκαν διάφορα μέταλλα ως δραστική φάση, όπως: Fe, Ni, Co και Cu (0.15-10 %κ.β. φόρτιση) και οι στηριζόμενοι καταλύτες που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τη δραστικότητά τους για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή καθαρού H₂ (εξ.1.12). Μελετήθηκαν παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική δραστικότητα όπως η θερμοκρασία, οι πρόδρομες ενώσεις, και οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία του εμποτισμού της δραστικής φάσης.

Ο παραγόμενος άνθρακας που προκύπτει από την πιο πάνω αντίδραση μπορεί να υπάρξει σε διάφορες μορφές στο τέλος της αντίδρασης (π.χ. άμορφος άνθρακας, γραφίτης, ίνες άνθρακα, CNTs). Το H₂ που παράγεται λαμβάνεται ως καθαρό προϊόν, αφού σε καμία περίπτωση δεν παρατηρήθηκε παραγωγή οποιουδήποτε άλλου παραπροϊόντος, όπως C₂H₂, C₂H₆ και CH₄. Επιπλέον, έγιναν πειράματα καταλυτικής διάσπασης μεθανίου προς παραγωγή H₂ τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο δεύτερο μέρος του παρόντος κεφαλαίου.

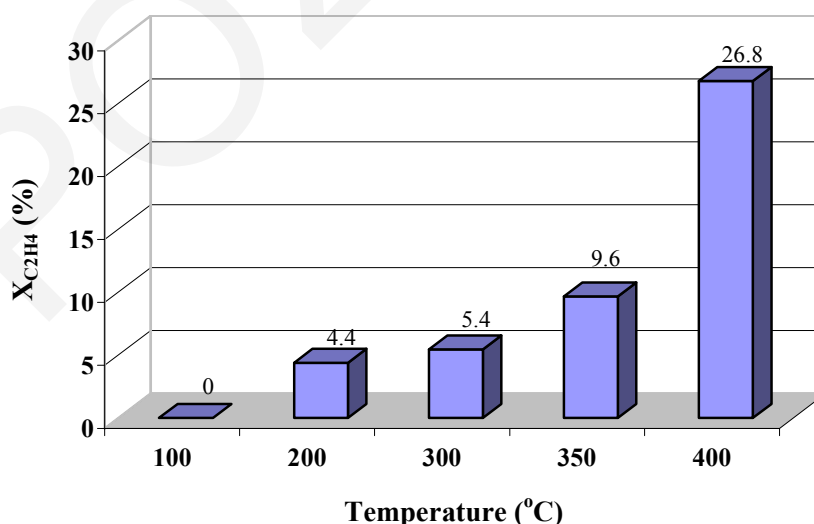
Στο τρίτο μέρος του Κεφαλαίου 4 παρουσιάζονται αποτελέσματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των μεταλλικά στηριζόμενων καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη

χρήση υποστρωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα (SEM, TEM, XRD, XPS). Με τη χρήση των τεχνικών αυτών χαρακτηρισμού έχει διαπιστωθεί η *σύνθεση νέων νανοσωλήνων άνθρακα* που προκύπτουν από τον “άνθρακα” που παράγεται από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου.

4.2 Καταλυτικές Μετρήσεις – Χρήση C₂H₄

4.2.1 Επίδραση Θερμοκρασίας

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην καταλυτική διάσπαση του C₂H₄ παρασκευάστηκε καταλύτης 0.3%κ.β. Ni/Ros1-B1-a και διεξήχθησαν καταλυτικές μετρήσεις στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C (Σχήμα 4.1). Ο δείκτης –a αναφέρεται στη χρήση της πρόδρομης οργανομεταλλικής ένωσης Ni(acac)₂·4H₂O για τη σύνθεση του στηριζόμενου καταλύτη, ενώ ο δείκτης –n αναφέρεται στη χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων (Ni(NO₃)₂·6H₂O). Η μέγιστη θερμοκρασία αντίδρασης στην οποία διεξήχθησαν καταλυτικές μετρήσεις ήταν 400°C, αφού περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατό να προκαλέσει την οξείδωση του υποστρώματος του στηριζόμενου καταλύτη. Συγκεκριμένα, πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (Temperature Programmed Oxidation, TPO) που διεξήχθησαν στον συγκεκριμένο καταλύτη σε ατμόσφαιρα 20%O₂/He έδειξαν ότι το υπόστρωμα Ros1-B1 υπόκειται σε οξείδωση σε T>500°C.



Σχήμα 4.1: Εξάρτηση της μετατροπής του αιθυλενίου από τη θερμοκρασία στον καταλύτη 0.3%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

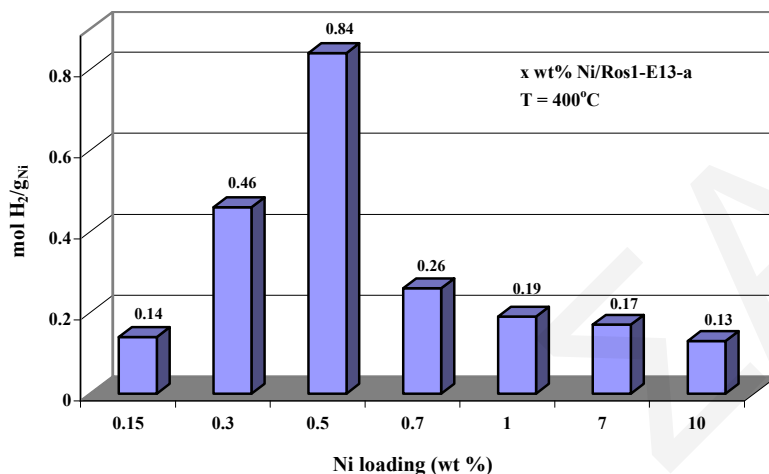
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1, η μετατροπή του C_2H_4 αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Ο μέγιστος βαθμός μετατροπής του αιθυλενίου (26.8%) έχει επιτευχθεί στους $400^\circ C$. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέγιστη μετατροπή του αιθυλενίου ($X_{C_2H_4}=13.7\%$) σε στηριζόμενους καταλύτες νικελίου που παρασκευάστηκαν με τη χρήση $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ήταν περίπου το 50% αυτής που βρέθηκε με χρήση $Ni(acac)_2 \cdot 4H_2O$ (Σχήμα 4.1) και παρατηρήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία ($350^\circ C$). Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.1 αντιστοιχούν για χρόνο αντίδρασης 30 min για κάθε θερμοκρασία. Στην περίπτωση των στερεών καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων Ni, η αντίδραση διήρκησε μόλις μερικά λεπτά όπου στη συνέχεια οι καταλύτες απενεργοποιήθηκαν πλήρως.

4.2.2 Επίδραση Χημικής Σύστασης Υποστρώματος, Πρόδρομης Ένωσης και Φόρτισης Δραστηκής Φάσης

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δραστηκότητας στους $400^\circ C$ που λήφθηκαν από στηριζόμενους καταλύτες Ni (0.15-10%κ.β.) που παρασκευάστηκαν με τη χρήση νιτρικών και οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων ($Ni(acac)_2 \cdot 4H_2O$) ως προς τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η εύρεση του καταλληλότερου υποστρώματος και πρόδρομης ένωσης Ni για τη σύνθεση δραστικών καταλυτών με εφαρμογή στην καταλυτική διάσπαση αιθυλενίου για παραγωγή καθαρού H_2 . Επιπλέον, από τα πειράματα αυτά επιλέχθηκε η βέλτιστη φόρτιση (%κ.β.) σε Ni για τους στηριζόμενους καταλύτες που παρασκευάστηκαν. Η ποσότητα του παραγόμενου H_2 από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου εκφράζεται ως $molsH_2/g_{Ni}$, αφού η παραγωγή H_2 είναι άμεσα συνυφασμένη με τη φόρτιση και διασπορά της δραστηκής φάσης νικελίου σε κάθε στερεό καταλύτη.

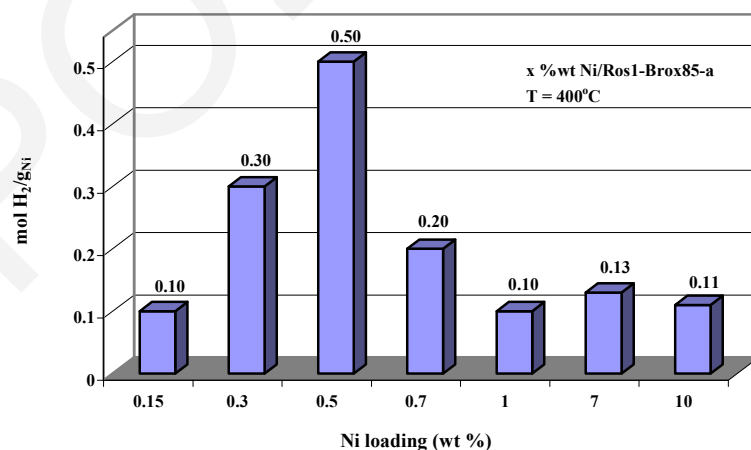
Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για τον στηριζόμενο καταλύτη Ni σε υπόστρωμα Ros1-E13. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.2 δίδεται η ποσότητα H_2 ($molsH_2/g_{Ni}$) που παράγεται μέχρι τελικής απενεργοποίησης του καταλύτη σαν συνάρτηση της φόρτισης της δραστηκής φάσης Ni. Να σημειωθεί ότι σε κάθε περίπτωση του Σχήματος 4.2 τα αποτελέσματα αναφέρονται σε φρέσκο καταλύτη. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι προφανές ότι η βέλτιστη φόρτιση Ni στον καταλύτη Ni/Ros1-E13 είναι 0.5%κ.β., αφού στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μέγιστη

παραγωγή H_2 ($0.84 \text{ molH}_2/\text{gNi}$). Είναι επίσης προφανές ότι υψηλές τιμές παραγωγής H_2 ευνοούνται σε χαμηλές φορτίσεις Ni ($0.3 < x < 0.7$). Το γεγονός αυτό πιθανό να οφείλεται στην καλύτερη διασπορά των κρυσταλλιτών Ni που επιτυγχάνεται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.

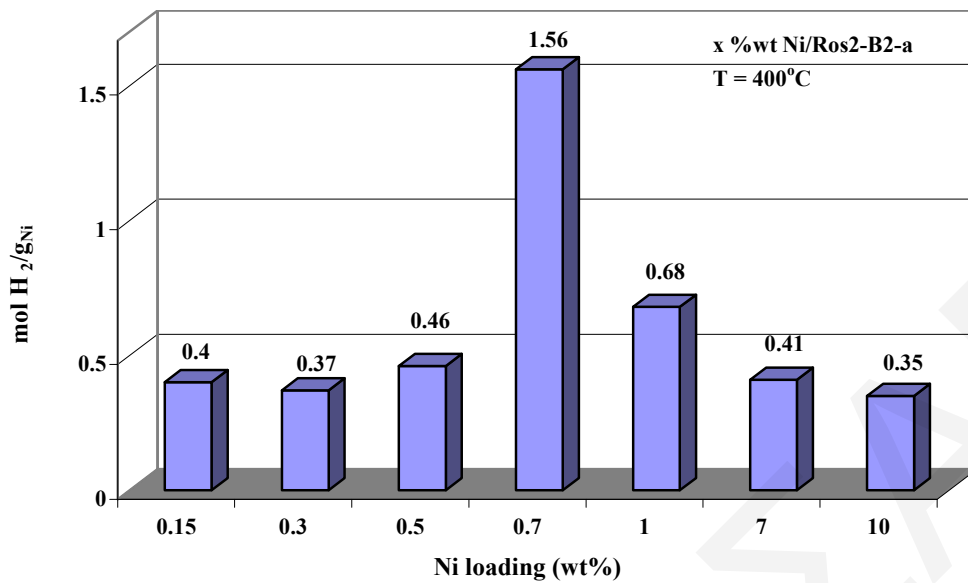


Σχήμα 4.2: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros1-E13-a (molH_2/gNi) στους 400°C .

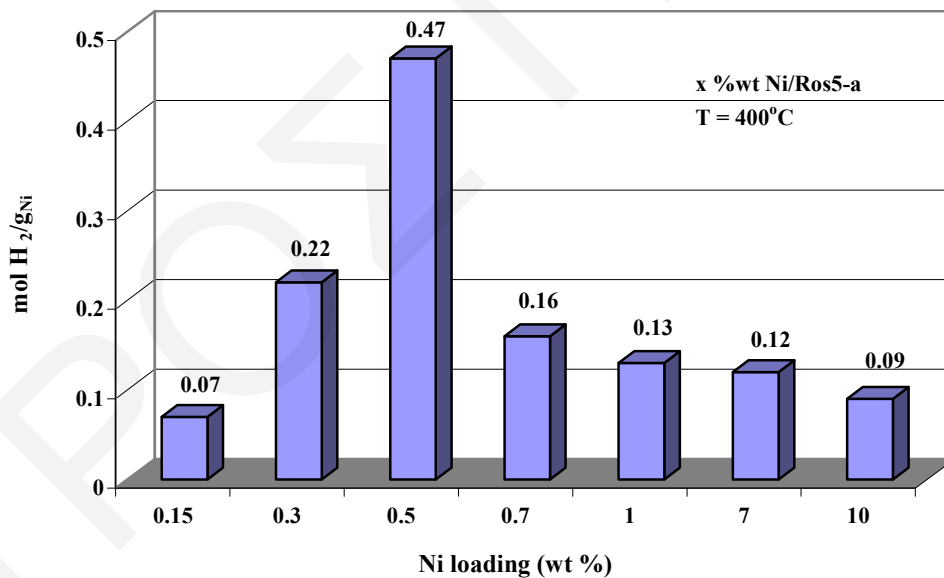
Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν στηριζόμενοι καταλύτες Ni σε υποστρώματα Ros1-Brox85, Ros2-B2 και Ros5 (Σχήμα 4.3, 4.4 και 4.5, αντίστοιχα) όπου παρατηρείται μέγιστη παραγωγή H_2 (0.5 , 1.56 και $0.42 \text{ molH}_2/\text{gNi}$ αντίστοιχα) για φόρτιση 0.5% κ.β. Ni.



Σχήμα 4.3: Επίδραση της φόρτισης του Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros1-Brox85-a (molH_2/gNi) στους 400°C .



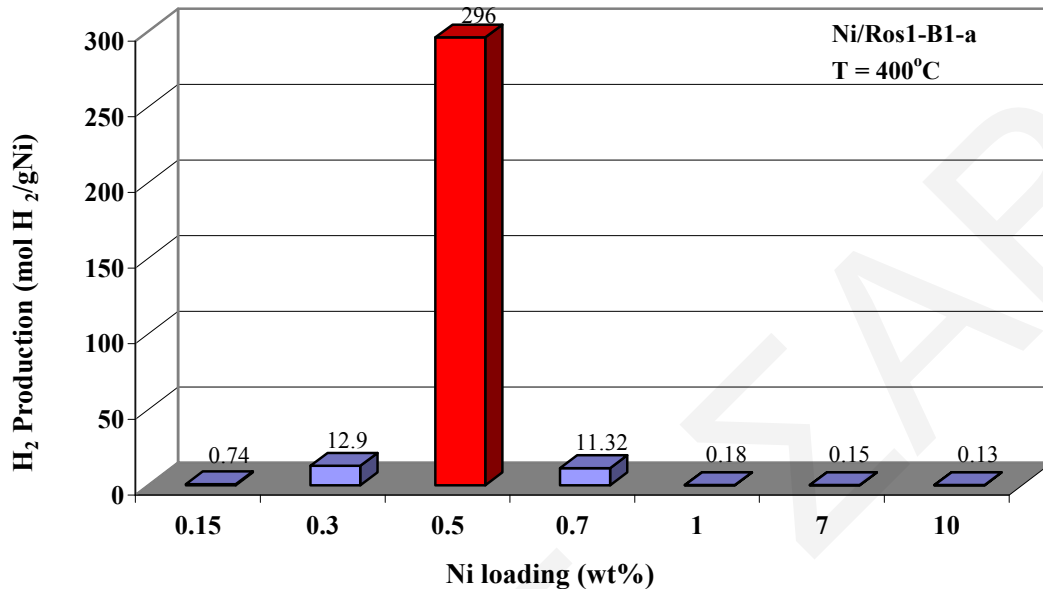
Σχήμα 4.4: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros2-B2-a (molH₂/g_{Ni}) στους 400°C.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros5-a (molH₂/g_{Ni}) στους 400°C.

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά την αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή H₂ στους 400°C στο στηριζόμενο καταλύτη

Ni/Ros1-B1 ο οποίος παρασκευάστηκε με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων ($\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

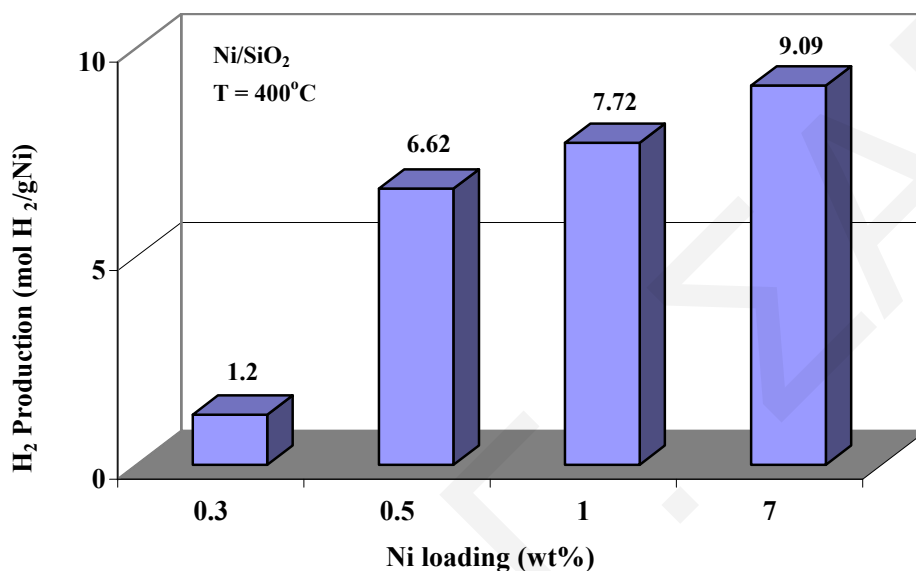


Σχήμα 4.6: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/Ros1-B1-a (molH_2/gNi) στους 400°C .

Το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα παρουσιάζει εκπληκτική δραστηριότητα για την καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου σε 0.5%κ.β. φόρτιση Ni. Η μέγιστη τιμή παραγωγής H_2 είναι $296 \text{ molH}_2/\text{gNi}$ και αφορά στο φρέσκο καταλύτη. Η απόδοση αυτή σε καθαρό H_2 είναι η υψηλότερη που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων. Από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 που πραγματοποιήθηκαν σε αρκετούς στηριζόμενους καταλύτες Ni αποδεικνύεται ότι η συμπεριφορά αυτή είναι άμεσα συνυφασμένη με τη διασπορά του Ni στην επιφάνεια του υποστρώματος των στερεών καταλυτών. Έτσι, στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος 10%κ.β. Ni/Ros1-B1-a, όπου η διασπορά της δραστηρικής φάσης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα βρέθηκε να είναι μόλις 10%, η παραγωγή H_2 είναι μικρότερη από αυτήν του στερεού 0.3%κ.β. Ni/Ros1-B1-a με διασπορά Ni 60%. Στην περίπτωση του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a, όπου η διασπορά του Ni στην επιφάνεια του υποστρώματος βρέθηκε 92%, η παραγωγή H_2 παρουσιάζει μέγιστο (Σχήμα 4.6). Για σκοπούς σύγκρισης

παρασκευάστηκε καταλύτης x%κ.β. Ni/SiO₂ για τη μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης, τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7.

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα αποτελέσματα (Σχήματα 4.2-4.6), με αύξηση της φόρτισης της δραστικής φάσης νικελίου παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης ποσότητας H₂ στους 400°C.

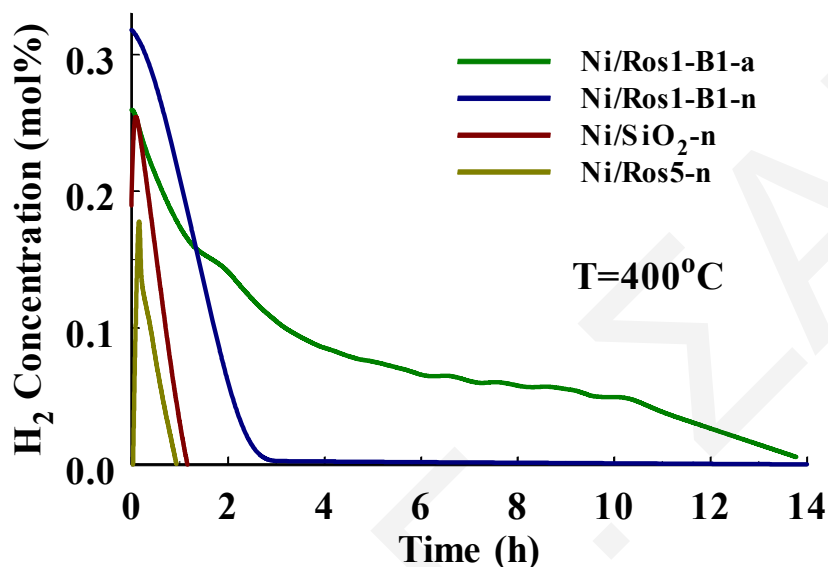


Σχήμα 4.7: Επίδραση της φόρτισης Ni στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Ni/SiO₂ (molH₂/gNi) στους 400°C.

Οι Tanaka et al. [3, 4] αναφέρουν αποτελέσματα που αφορούν την καταλυτική διάσπαση μεθανίου σε καταλύτες Ni/SiO₂ και Pd-Ni/CF (Carbon Fibers). Συγκεκριμένα, βρήκαν ότι η ποσότητα του άνθρακα που παράγεται από την αντίδραση εξαρτάται άμεσα από τη φόρτιση της δραστικής φάσης. Όσον αφορά στο καταλυτικό σύστημα 1-40%κ.β. Ni/SiO₂ η παραγωγή H₂ βρέθηκε ότι αυξάνεται με αύξηση της φόρτισης Ni, ενώ αντίθετα στον καταλύτη Pd-Ni/CF η μέγιστη απόδοση σε H₂ ευνοείται σε χαμηλή φόρτιση. Εξίσου σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα των καταλυτών βρέθηκε ότι έχει και το μέγεθος των κρυσταλλιτών της δραστικής φάσης. Έτσι, σύμφωνα με τους Tanaka et al. [3, 4], σε σωματίδια Ni με διάμετρο 60-100 nm επιτυγχάνεται η μέγιστη παραγωγή H₂ για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης CH₄.

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα καταλυτών που διαθέτουν την ίδια φόρτιση και δραστική φάση (0.5%κ.β. Ni) αλλά διαφορετικό υπόστρωμα. Για τη

σύγκριση της ενεργότητας των καταλυτών αυτών μετρήθηκε η συγκέντρωση του παραγόμενου υδρογόνου στην έξοδο του αντιδραστήρα κάτω από τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 4.8: Παραγωγή υδρογόνου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την καταλυτική διάσπαση C_2H_4 στους $400^\circ C$ ($GHSV = 200.000 h^{-1}$) σε στηριζόμενους καταλύτες: 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a, 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-n, 0.5%κ.β. Ni/SiO₂-n και 0.5%κ.β. Ni/Ros5-n.

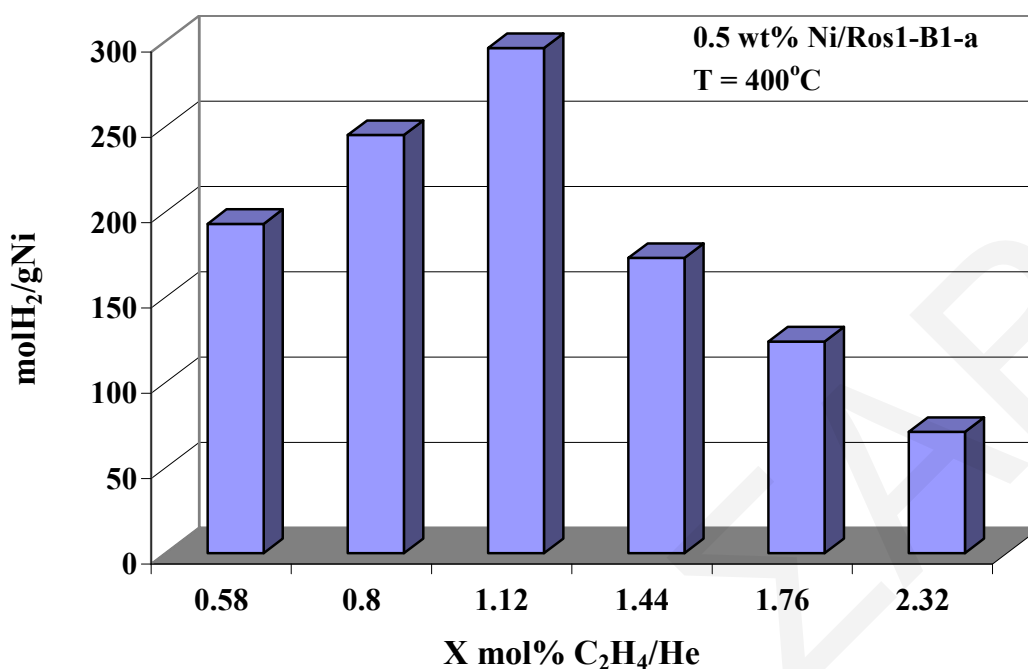
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8, ο καταλύτης Ni/Ros1-B1-n παρουσιάζει την υψηλότερη αρχική καταλυτική ενεργότητα ως προς τη διάσπαση του αιθυλενίου προς παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με τους άλλους υπό εξέταση καταλύτες. Ο στηριζόμενος αυτός καταλύτης παρουσιάζει επίσης διπλάσιο χρόνο ζωής καθώς και πολύ μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο από τους καταλύτες Ni/SiO₂-n and Ni/Ros5-n. Η σύγκριση των καταλυτών αυτών οδηγεί σε πρώτα άμεσα συμπεράσματα όσον αφορά στην επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος Ni/υπόστρωμα. Από την άλλη, ο στηριζόμενος καταλύτης Ni/Ros1-B1-a παρουσιάζει αξιοσημείωτη καταλυτική ενεργότητα για σχεδόν 14 ώρες συνεχούς αντίδρασης. Συνολικά, ο καταλύτης Ni/Ros1-B1-a οδηγεί στο σχηματισμό της μέγιστης ποσότητας H_2 ($296 molH_2/g_{Ni}$) μέχρι την πλήρη απενεργοποίησή του, σε αντίθεση με τον

Ni/Ros1-B1-n που παρουσιάζει υποτριπλάσια παραγωγή H_2 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα αποτελέσματα αυτά οφείλονται στο γεγονός ότι με τη χρήση διαφορετικού υποστρώματος και πρόδρομης ένωσης νικελίου ευνοείται η ανάπτυξη διαφορετικού μεγέθους και μορφολογίας σωματιδίων Ni με δραστικότερα καταλυτικά κέντρα. Το γεγονός αυτό έχει βρεθεί να επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Ni [3-7].

4.2.3 Επίδραση Σύστασης των Αερίων Τροφοδοσίας (xmol% C_2H_4/He)

Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή H_2 και που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. είναι η σύσταση των αερίων τροφοδοσίας σε αιθυλένιο. Για τα πειράματα αυτά επιλέχθηκε το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a το οποίο παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά (Σχήμα 4.8). Διατηρώντας σταθερή τη μάζα του χρησιμοποιούμενου στερεού καταλύτη, τη θερμοκρασία αντίδρασης ($400^\circ C$), καθώς και τη συνολική παροχή στον αντιδραστήρα (100 cc/min), η μερική πίεση του C_2H_4 διαφοροποιήθηκε από 0.58 μέχρι 2.32 mol% (Σχήμα 4.9).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9, η παραγωγή H_2 παρουσιάζει αύξηση για συστάσεις τροφοδοσίας από 0.58 μέχρι 1.12 mol% C_2H_4/He με την τελευταία σύσταση να είναι η βέλτιστη σύσταση για την υπόψη αντίδραση. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι στην συγκεκριμένη περιοχή μερικών πιέσεων η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς H_2 ήταν 100% αφού δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός παραπροϊόντων. Με περαιτέρω αύξηση της μερικής πίεσης του C_2H_4 στο ρεύμα τροφοδοσίας η ποσότητα H_2 που προκύπτει ελαττώνεται σημαντικά. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας 2.32 mol% C_2H_4/He προκύπτει η ελάχιστη τιμή. Να σημειωθεί ότι στην περιοχή 1.44 μέχρι 2.32 mol% C_2H_4/He παρατηρήθηκε σχηματισμός ανεπιθύμητων παραπροϊόντων CH_4 και C_2H_2 . Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους Rodriguez et al. [8] οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της μεταβολής της σύστασης της τροφοδοσίας (C_2H_4) στην παραγωγή H_2 σε καταλύτη Fe. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι με αύξηση της μερικής πίεσης του αιθυλενίου στην τροφοδοσία αρχικά παρατηρείται αύξηση του παραγόμενου H_2 μέχρι εμφάνισης μέγιστης απόδοσης ακολουθούμενης από μείωση με αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων τροφοδοσίας σε αιθυλένιο.



Σχήμα 4.9: Επίδραση της σύστασης των αερίων τροφοδοσίας σε C₂H₄ στην παραγωγή H₂ για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a στους 400°C.

Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί ως εξής. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις C₂H₄ ο ρυθμός εναπόθεσης «άνθρακα» στην καταλυτική επιφάνεια είναι μικρός. Στη συνέχεια, με αύξηση της συγκέντρωσης του αιθυλενίου πέραν από 1.12 mol%, η ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα είναι τέτοια που μειώνει σημαντικά τη συγκέντρωση των ενεργών κέντρων Ni για την αντίδραση.

4.2.4 Επίδραση της Θερμικής Κατεργασίας του Υποστρώματος

Όπως αναφέρεται στο Παράρτημα 1, όλα τα υποστρώματα που παραχωρήθηκαν από την εταιρία Rosseter Holdings Ltd περιέχουν κάποιο ποσοστό άμορφου άνθρακα. Επειδή ο καθαρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα είναι μια ιδιαίτερα χρονοβόρα και υψηλού κόστους διαδικασία, κρίθηκε αναγκαίο να γίνει μια πρώτη θερμική κατεργασία των υποστρωμάτων πριν από το στάδιο της εναπόθεσης της δραστικής καταλυτικής φάσης με τη διαδικασία του υγρού εμποτισμού. Η κατεργασία αυτή ήταν πύρωση των υποστρωμάτων στους 400°C παρουσία αέρα για 2 h με αποτέλεσμα μεγάλο ποσοστό του άμορφου άνθρακα να απομακρύνεται από την επιφάνεια των CNTs υπό μορφή CO₂.

Στην παρούσα Δ.Δ. το υπόστρωμα (νανοσωλήνες άνθρακα) όλων των στηριζόμενων καταλυτών που παρασκευάστηκαν είχε υποστεί την προαναφερθείσα θερμική κατεργασία.

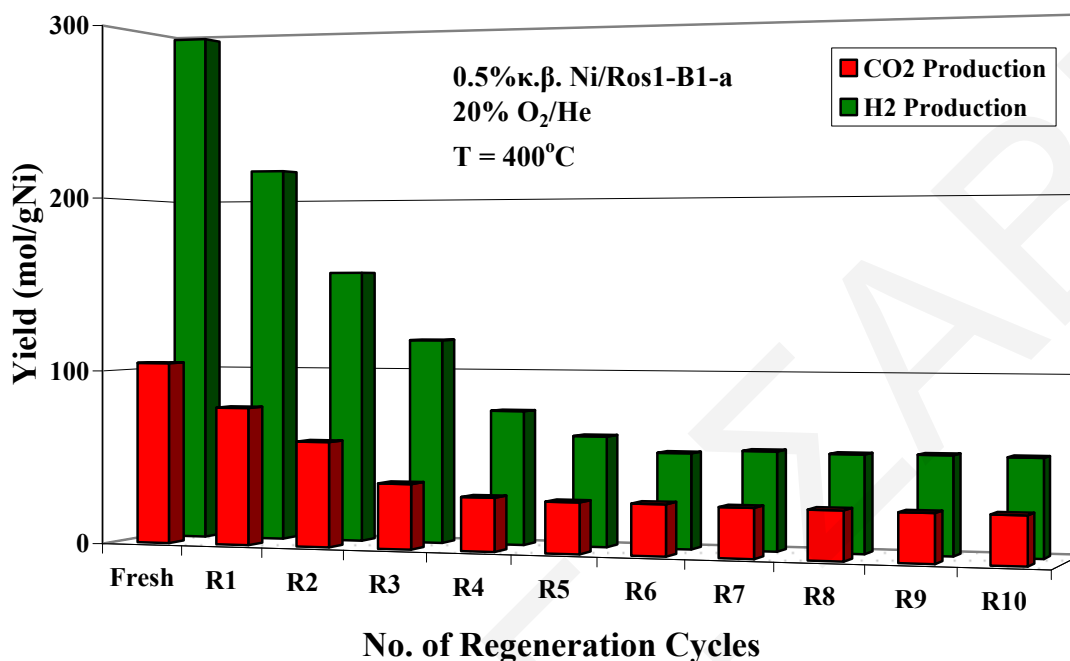
4.2.5 Επίδραση Μεθόδου Αναγέννησης

Μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να μελετηθεί για την εκτίμηση της απόδοσης ενός καταλύτη, ειδικότερα στις καταλυτικές αντιδράσεις διάσπασης των υδρογονανθράκων, είναι η ικανότητα του καταλύτη να ανακτά την αρχική του ενεργότητα μετά από κατάλληλη προκατεργασία. Μετά από κάποιο χρόνο συνεχούς αντίδρασης (καταλυτική διάσπαση αιθυλενίου) ο καταλύτης απενεργοποιείται αφού η επιφάνειά του καλύπτεται από στρώμα “άνθρακα” το οποίο παρεμποδίζει το C₂H₄ να προσροφηθεί και ακολούθως να αντιδράσει. Η απομάκρυνση του άνθρακα από την επιφάνεια του στερεού καταλύτη μπορεί να γίνει με αρκετές μεθόδους. Στην παρούσα Δ.Δ. μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου αναγέννησης του στηριζόμενου καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a, ο οποίος βρέθηκε να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ενεργότητα όσον αφορά στην αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου, με τη χρήση αραιού μίγματος α) O₂ και β) με τη χρήση υδρατμών. Μελετήθηκε επίσης και η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου στο αντιδρών ρεύμα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναγέννησης των καταλυτών με CO₂ (στόχος η αντίδραση Boudouard προς παραγωγή CO: CO₂ + C ↔ 2CO) τα οποία όμως δεν οδήγησαν σε επιθυμητό αποτέλεσμα. Η διαδικασία της αναγέννησης θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν η παραγωγή CO ή CO₂ σταματήσει.

4.2.5.1 Αναγέννηση Στερεών Καταλυτών Παρουσία O₂/He

Στο Σχήμα 4.10 αποδίδεται γραφικά η σύγκριση της απόδοσης σε υδρογόνο του φρέσκου και του χρησιμοποιημένου καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά από δέκα διαδοχικούς κύκλους αντίδρασης - αναγέννησης στους 400°C. Μετά τον πρώτο κύκλο αντίδρασης - αναγέννησης ο καταλύτης ανακτά το 73% της αρχικής ενεργότητάς του. Με αύξηση των κύκλων αναγέννησης παρατηρείται σταδιακή μείωση της ενεργότητας του καταλύτη μέχρι και τον έκτο κύκλο, R6. Με περαιτέρω αύξηση των κύκλων

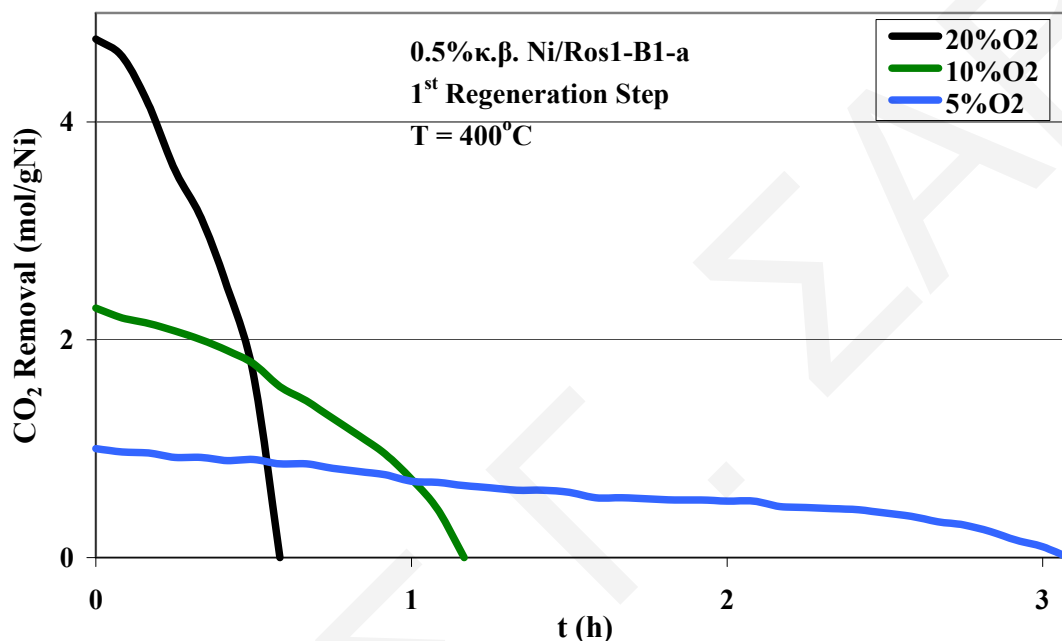
αναγέννησης ο καταλύτης εμφανίζει σταθερή παραγωγή υδρογόνου 55 mol/g_{Ni} (18.6% της αρχικής παραγωγής).



Σχήμα 4.10: Επίδραση των κύκλων αντίδρασης - αναγέννησης στην απόδοση του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a σε H₂ (■) και CO₂ (■) (mol/g_{Ni}), αντίστοιχα όσον αφορά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου στους 400°C. Σύσταση αέριας τροφοδοσίας: 1.12% C₂H₄/He, GHSV=200.000 h⁻¹. Η αναγέννηση έγινε με 20%O₂/He στους 400°C.

Αξίζει να αναφερθεί ότι και μετά από δέκα κύκλους αντίδρασης - αναγέννησης ο καταλύτης Ni/Ros1-B1-a συνεχίζει να διαθέτει υψηλή καταλυτική ενεργότητα διατηρώντας σταθερή την παραγωγή υδρογόνου στην τιμή των 55 molH₂/g_{Ni}. Αυτή η τιμή είναι η υψηλότερη που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία για την παραγωγή καθαρού H₂ από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου ή μεθανίου σε στηριζόμενους καταλύτες νικελίου [9]. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι με τη χρήση 20%O₂/He ως οξειδωτικού μέσου δεν παρατηρήθηκε παραγωγή CO κατά την απομάκρυνση του άνθρακα από την επιφάνεια του καταλύτη. Ένα άλλο σημαντικό γεγονός που υποδηλώνει το Σχήμα 4.10 είναι ότι δεν απομακρύνεται όλη η ποσότητα άνθρακα που επικάθεται στον στερεό καταλύτη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [10] ο

άνθρακας που απομακρύνεται κατά την διαδικασία της αναγέννησης είναι ως επί το πλείστον άμορφος άνθρακας. Είναι προφανές λοιπόν ότι στην επιφάνεια του καταλύτη μετά από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου δεν προκύπτει μόνο άμορφος άνθρακας αλλά και άλλη μορφή άνθρακα η οποία θα παρουσιαστεί στη συνέχεια (βλέπε Κεφ. 4.6.4).



Σχήμα 4.11: Επίδραση της περιεκτικότητας σε O₂ των αερίων τροφοδοσίας (χmol% O₂/He) στην απόδοση της διαδικασίας αναγέννησης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a στους 400°C.

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η επίδραση της σύστασης της αέριας τροφοδοσίας χmol% O₂/He στην απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα από την καταλυτική επιφάνεια και αφορά στον πρώτο κύκλο αναγέννησης. Είναι προφανές, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου (O₂) η απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα πραγματοποιείται σε λιγότερο χρόνο. Αξίζει εδώ να επισημανθεί ότι η ποσότητα CO₂ που παράγεται και στις τρεις περιπτώσεις είναι σχεδόν η ίδια. Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί, ότι ο άνθρακας που απομακρύνεται κατά την αναγέννηση του στερεού καταλύτη προέρχεται αποκλειστικά και μόνο από την καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου και όχι από άμορφο άνθρακα που φέρει το υπόστρωμα από μόνο του, εφόσον

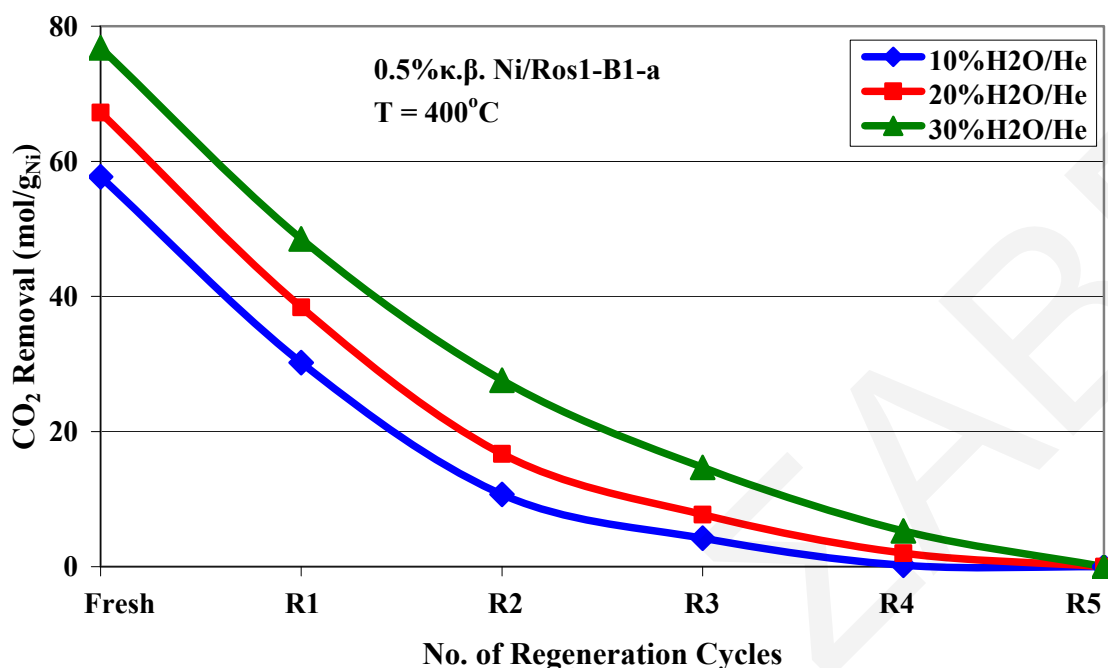
πριν από τον εμποτισμό της δραστηκής φάσης οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν υποστεί θερμική κατεργασία (Κεφ. 4.2.4).

4.2.5.2 Αναγέννηση Καταλυτών Παρουσία Υδρατμών

Στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. έγιναν πειράματα αναγέννησης του στερεού καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a παρουσία υδρατμών ως οξειδωτικού μέσου. Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η απόδοση της απομάκρυνσης άνθρακα για πέντε κύκλους αναγέννησης παρουσία 10, 20 και 30%H₂O/He. Κατά τη διαδικασία της αναγέννησης παρουσία υδρατμών παρατηρήθηκε ο σχηματισμός CO και CO₂. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.12, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου στην τροφοδοσία, τόσο μεγαλύτερη είναι η απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα από τη στερεή επιφάνεια. Παρόλα αυτά, συγκρίνοντας τα δύο οξειδωτικά μέσα, H₂O (Σχήμα 4.12) και O₂ (Σχήμα 4.10), είναι προφανές ότι το τελευταίο είναι κατά πολύ καλύτερο από ότι οι υδρατμοί στην αναγέννηση του εν λόγω καταλύτη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το O₂ αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό για τον άνθρακα, με αποτέλεσμα όλη η ποσότητα άμορφου άνθρακα που επικάθεται στην επιφάνεια του στερεού μετά την αντίδραση της καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου να απομακρύνεται ως CO₂. Από την άλλη, οι υδρατμοί φαίνεται να μην έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν τόσο ισχυρά τον άνθρακα με αποτέλεσμα να παρατηρείται σημαντικά μικρότερη απομάκρυνση CO₂ ενώ παράλληλα παράγεται και CO από τη συγκεκριμένη διαδικασία αναγέννησης σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις:



Επιπλέον, με τη χρήση υδρατμών παρατηρείται πλήρης απενεργοποίηση του καταλύτη στον έκτο κύκλο αναγέννησης, ενώ αντίθετα παρουσία O₂ ως οξειδωτικού μέσου η απόδοση του στερεού σε H₂ (καταλυτική διάσπαση αιθυλενίου) είναι αρκετά σημαντική και σταθερή.



Σχήμα 4.12: Επίδραση της συγκέντρωσης υδρατμών στα αέρια τροφοδοσίας κατά τη διαδικασία αναγέννησης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a στην απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα.

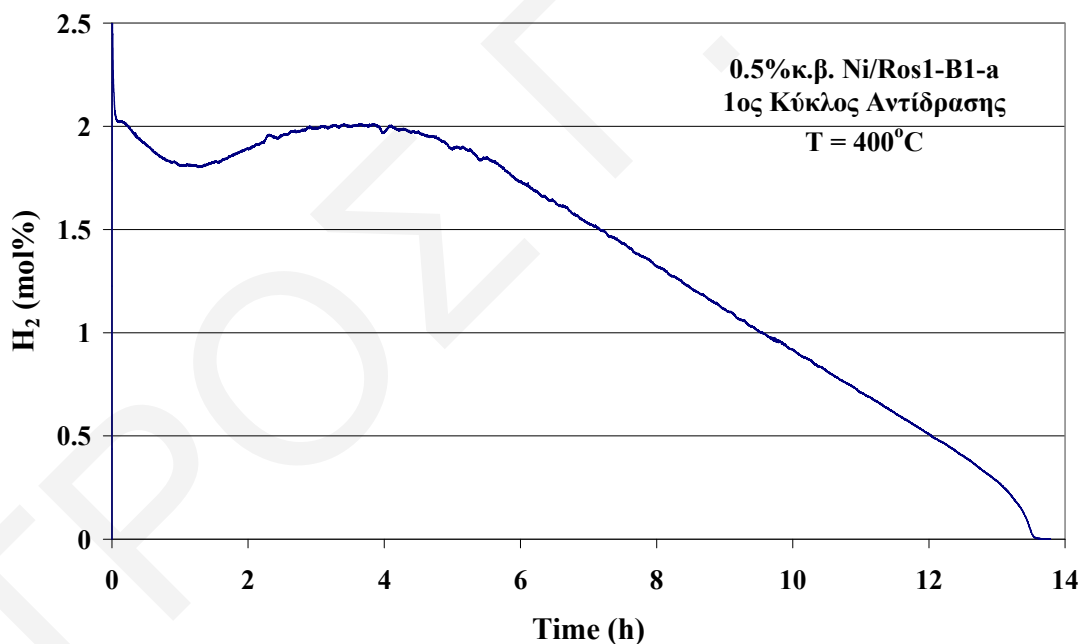
4.2.6 Σταθερότητα Καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a με το Χρόνο Αντίδρασης

Όπως έχει προαναφερθεί (Σχήμα 4.6) ο καταλύτης 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση σε καθαρό H₂ (μέχρι πλήρους απενεργοποίησης) που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία για αντιδράσεις καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, η καταλυτική αυτή συμπεριφορά του συγκεκριμένου στερεού, οφείλεται τόσο στην υψηλή αρχική καταλυτική του ενεργότητα, όσο και στη μεγάλη ικανότητά του να διατηρεί υψηλές τιμές δραστηριότητας με το χρόνο αντίδρασης. Συνήθως, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε πειράματα καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων, απενεργοποιούνται πολύ πιο γρήγορα με το χρόνο αντίδρασης. Η απενεργοποίηση αυτή οφείλεται συνήθως [11]:

- α) σε φαινόμενα συσσωμάτωσης (sintering) της ενεργού μεταλλικής φάσης,
- β) στη πιθανή παρουσία ενώσεων του θείου στο ρεύμα τροφοδοσίας που δρουν ως δηλητήρια των καταλυτών νικελίου, αφού προσροφούνται μη αντιστρεπτά στα μεταλλικά ενεργά κέντρα, και

γ) στην εναπόθεση άνθρακα ή υδρογονανθράκων (C_xH_y) με αποτέλεσμα την επικάλυψη των κρυσταλλιτών νικελίου (ενεργά καταλυτικά κέντρα) ή το φράξιμο των πόρων του υποστρώματος.

Στην περίπτωση των καταλυτών που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. η κύρια αιτία απενεργοποίησης τους είναι η εναπόθεση άμορφου άνθρακα στην επιφάνειά τους με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού διάσπασης του αιθυλενίου. Οι άλλοι παράγοντες απενεργοποίησης που προαναφέρθηκαν φαίνεται να μην διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην παρούσα περίπτωση, αφού από τη μια το αέριο ρεύμα τροφοδοσίας είναι απαλλαγμένο από ενώσεις θείου (1.12% C_2H_4 σε He, 99.9% καθαρότητα C_2H_4 και 99.9% καθαρότητα σε He) ενώ από την άλλη η χαμηλή φόρτιση στον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a οδηγεί σε υψηλή και σταθερή διασπορά μετάλλου. Επιπλέον, οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης που μελετήθηκαν ($T=400^\circ C$) δεν ευνοούν σε σημαντικό βαθμό φαινόμενα συσσωμάτωσης του μετάλλου.



Σχήμα 4.13: Δυναμική απόκριση υδρογόνου (mol% H_2) που λήφθηκε στον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης διάσπασης του αιθυλενίου στους $400^\circ C$. Σύσταση αερίων τροφοδοσίας: 1.12% C_2H_4/He , $GHSV=200.000 h^{-1}$.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, ο καταλύτης 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a παρουσιάζει υψηλή απόδοση σε υδρογόνο (>1.5 mol%) για τις πρώτες έξι ώρες αντίδρασης. Να σημειωθεί ότι η μέγιστη συγκέντρωση H_2 ($X_{C_2H_4}=100\%$) είναι 2.24 mol%. Ακολούθως η ενεργότητα του καταλύτη αρχίζει να μειώνεται με ένα πρακτικά σταθερό ρυθμό και απενεργοποιείται πλήρως μετά από 14 ώρες συνεχούς αντίδρασης. Η συνολική ποσότητα υδρογόνου που παράγεται κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου αντίδρασης υπολογίζεται με ολοκλήρωση της δυναμικής καμπύλης απόκρισης του Σχήματος 4.13. Με εύρεση του συνολικά παραγόμενου H_2 και από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διάσπασης του C_2H_4 υπολογίζεται η ποσότητα του άνθρακα που έχει εναποτεθεί, στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια του πειράματος. Αυτή βρέθηκε ίση με 35.0 gC/g_{κατ} (1.22 g C σε δείγμα 30 mg καταλύτη).

4.2.7 Επίδραση Χημικής Σύστασης Υποστρώματος στην Καταλυτική Συμπεριφορά του Συστήματος 0.5%κ.β. Ni/υπόστρωμα

Τα σημαντικά αποτελέσματα που λήφθηκαν με τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a, δηλαδή η πολύ μεγάλη αρχική ενεργότητα του ως προς τη διάσπαση του αιθυλενίου καθώς και η μεγάλη διάρκεια της καταλυτικής του δράσης με το χρόνο αντίδρασης, φαίνεται να οφείλονται κυρίως στην επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες των σωματιδίων νικελίου.

Έχει βρεθεί ότι η διαμόρφωση των καταλυτικών ιδιοτήτων στηριζόμενων σωματιδίων νικελίου μπορεί να αποδοθεί με βάση δυο μηχανισμούς: α) τον γεωμετρικό μηχανισμό (ensemble), και β) την ηλεκτρονιακή επίδραση του υποστρώματος (electronic effect) [11]. Ο γεωμετρικός μηχανισμός υποθέτει ότι η χημική σύσταση του υποστρώματος είναι δυνατό να καθορίσει την επιφανειακή δομή των σωματιδίων νικελίου (π.χ. είδος και συγκέντρωση κρυσταλλογραφικών εδρών) με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται και οι καταλυτικές ιδιότητες του μετάλλου. Η υιοθέτηση μιας συγκεκριμένης επιφανειακής δομής από τα άτομα του νικελίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία, η μέθοδος εναπόθεσης του μετάλλου στο υπόστρωμα, η %κ.β. σύσταση του στηριζόμενου καταλύτη σε νικέλιο, κ.α. [5]. Έτσι, κρίνεται απαραίτητος ο χαρακτηρισμός της δομής των στηριζόμενων καταλυτών νικελίου με μεθόδους όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), η

φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (XRD) κ.α.. Ο δεύτερος μηχανισμός υποθέτει ότι μεταξύ του υποστρώματος και του μετάλλου υπάρχει ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση [11, 12].

Οι Alstrup and Tavares [13] αναφέρουν ότι η καταλυτική διάσπαση του μεθανίου προϋποθέτει την ενεργοποίηση και διάσπασή του πάνω στα κρυσταλλικά επίπεδα (100) και (110) του νικελίου. Με την τελευταία παρατήρηση εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αρχική ενεργότητα διάσπασης του μεθανίου, πολύ πιθανώς και του αιθυλενίου, σε στηριζόμενους καταλύτες νικελίου να εξαρτάται άμεσα από την κρυσταλλική δομή των σωματιδίων νικελίου και κατ' επέκταση από τη χημική σύσταση του υποστρώματος.

Οι Park και Keane [5] αναφέρουν ότι η δομή των ατόμων άνθρακα που επικάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια διάσπασης υδρογονανθράκων εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Δηλαδή, η φύση και η χημική σύσταση του υποστρώματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη δόμηση του άνθρακα που επικάθεται στον καταλύτη. Αναφέρεται επίσης ότι η διάμετρος των ινών άνθρακα (carbon fibers) που παράγονται κατά την αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων νικελίου [5]. Η διάσπαση του αιθυλενίου εκτός από την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί και ελκυστική μέθοδο σύνθεσης δομών άνθρακα με μεγάλη δομική τελειότητα όπως είναι οι ίνες άνθρακα (carbon nanofibers). Σε καταλύτες όμως με μικρή φόρτιση σε νικέλιο παρατηρήθηκε με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X (XRD) η δημιουργία κυρίως άμορφου άνθρακα [5]. Οι Park και Keane [5] αναφέρουν επίσης ότι σε στηριζόμενους καταλύτες νικελίου τα σωματίδια του νικελίου είναι δυνατό να διαχυθούν στην επιφάνεια των ινών άνθρακα που σχηματίζονται, με αποτέλεσμα αυτές να είναι ικανές να συμμετέχουν στην περαιτέρω καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου. Παρόμοιος μηχανισμός προτάθηκε και στη μέθοδο *Catalytic Chemical Vapour Deposition (CCVD)* που χρησιμοποιείται βιομηχανικά για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα [14]. Ένας τέτοιος μηχανισμός πιστεύεται ότι ακολουθείται και στην καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου στον καταλύτη 0.5κ.β.% Ni/Ros1-B1-a, γεγονός που δικαιολογεί τη μεγάλη του σταθερότητα του με το χρόνο αντίδρασης.

4.3 Σύγκριση της Καταλυτικής Συμπεριφοράς 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a με τη Βιβλιογραφία

Αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση σε υδρογόνο ($296 \text{ molH}_2/\text{gNi}$) που έχει επιτευχθεί στον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a *αποτελεί την υψηλότερη που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία τόσο για την καταλυτική διάσπαση αιθυλενίου όσο και για την καταλυτική διάσπαση μεθανίου*. Η αξιοσημείωτη αυτή καταλυτική ενεργότητα του στερεού 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a αντιπαρατίθεται στον Πίνακα 4.1 με την καταλυτική ενεργότητα των πιο ενεργών στερεών ως προς τη διάσπαση του μεθανίου που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Σημειώνεται ότι στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν παραδείγματα καταλυτικής διάσπασης αιθυλενίου για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου σε αντίθεση με την καταλυτική διάσπαση του μεθανίου.

Πίνακας 4.1: Καταλυτική ενεργότητα στηριζόμενων καταλυτών Ni που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη διάσπαση αιθυλενίου (παρούσα Δ.Δ.) και μεθανίου.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Συνθήκες Τροφοδοσίας			Χωρητικότητα σε Άνθρακα gC/gNi	Παραγωγή H ₂ H ₂ /Ni (mol/mol)	Βιβλ.
	Y _{CH₄} (%mol)	T (°C)	GHSV (h ⁻¹)			
90%Ni/SiO ₂	1	550	1.200	384	1.888	[15]
75%Ni-15%Cu/Al ₂ O ₃	1	625	300	700	3.442	[16]
10%Ni/ZSM-5	0.2	450	15.000	280	1.375	[17]
40%Ni/SiO ₂	1	500	180.000	491	2.403	[18]
23%Pd-23%Ni/CF	1	600	300.000	1.424 ¹	7.000 ¹	[19]
0.5%Ni/Ros1-B1-a	0.01 ²	400	200.000	3.552	17.464	Παρο ύσα Δ.Δ.

¹ ανά γραμμάριο συνολικού μετάλλου (Ni+Pd).

² τα αποτελέσματα αφορούν την καταλυτική αντίδραση διάσπασης αιθυλενίου (1.12 mol% C₂H₄/He).

Από τα συγκριτικά αποτελέσματα του Πίνακα 4.1 φαίνεται ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ., υπερέχει από τους άλλους καταλύτες που αναφέρονται. Συγκεκριμένα, παράγει 2.5 φορές περισσότερο υδρογόνο και διαθέτει ταυτόχρονα μεγαλύτερη χωρητικότητα σε άνθρακα ανά mol μετάλλου δραστικής φάσης

σε σύγκριση με τον καταλύτη 23κ.β.%Pd-23κ.β.%Ni/CF. Ο τελευταίος αποτελεί τον καταλύτη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία με την ως τώρα μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο. Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι ο καταλύτης 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a επιτυγχάνει *μέγιστη απόδοση στη χαμηλότερη θερμοκρασία (400°C)* που έχει αναφερθεί σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

4.4 Επίδραση Είδους και Φόρτισης Δραστηκής Φάσης στην Καταλυτική Ενεργότητα Διάσπασης του Αιθυλενίου

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου σε καταλύτες x%κ.β. Μέταλλο/Ros1-B1 (όπου x: 0.15-10%κ.β. και Μέταλλο: Fe, Cu, Co) για ένα κύκλο αντίδρασης (φρέσκος καταλύτης μέχρι πλήρους απενεργοποίησης). Ως υπόστρωμα των καταλυτών που παρασκευάστηκαν επιλέχθηκε το Ros1-B1 αφού με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα οδηγεί σε στηριζόμενους καταλύτες με υψηλή δραστηκότητα για την υπόψη αντίδραση. Για τον ίδιο λόγο επιλέχθηκε η θερμοκρασία αντίδρασης 400°C.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2 η σειρά δραστηκότητας των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργός φάση είναι: Co>Cu>Fe. Το Ni εμφανίζεται να είναι πιο δραστικό από το Co για φορτίσεις στην περιοχή 0.3-0.7%κ.β. όπου το τελευταίο όμως είναι δραστηκότερο για φορτίσεις 0.15, 1, 7 και 10%κ.β. (βλέπε Σχ. 4.6). Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα που απαντώνται στη βιβλιογραφία και έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 1.5.3). Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.2 και τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε στηριζόμενους καταλύτες Ni προκύπτουν δύο σημαντικά συμπεράσματα:

(α) Σε όλους τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. παρατηρείται μέγιστο στην παραγωγή H₂ για φόρτιση δραστηκής φάσης 0.5%κ.β. ανεξάρτητα από το είδος της (Ni, Co, Fe, Cu), την πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε (νιτρικά ή οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα) και το είδος των νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα. Το γεγονός αυτό, όπως έχει αναφερθεί προηγούμενα (Κεφ. 4.2.2), οφείλεται στο ότι σε χαμηλές φορτίσεις δραστηκής φάσης επιτυγχάνεται υψηλή διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος με ευνοϊκή μορφολογία σωματιδίου του μετάλλου.

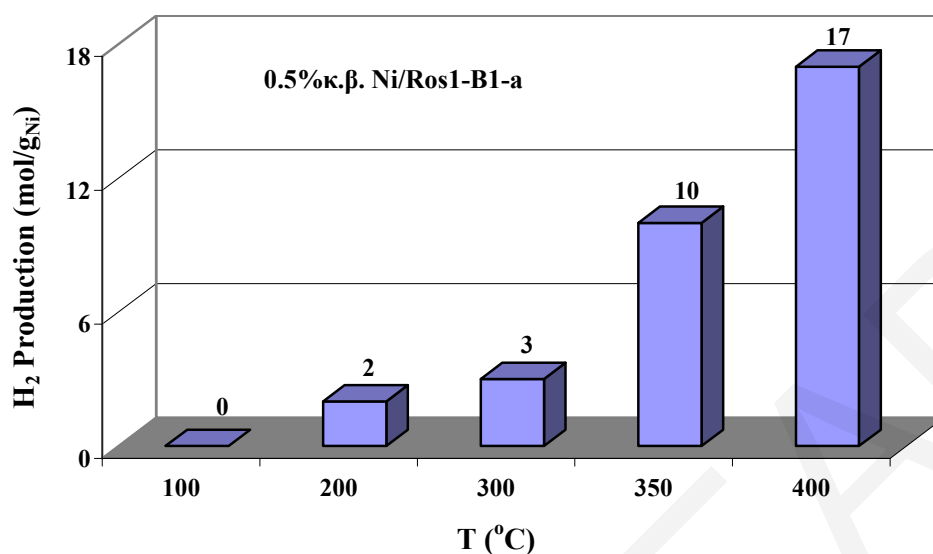
(β) Η χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων αντί νιτρικών για τον εμποτισμό της δραστικής φάσης στο υπόστρωμα οδηγεί σε δραστικότερους καταλύτες για την αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή H_2 . Όπως έχει αποδειχθεί, η χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων οδηγεί σε καταλύτες με μεγαλύτερη διασπορά δραστικής φάσης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα σε αντίθεση με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων.

Πίνακας 4.2: Επίδραση φόρτισης, πρόδρομης ένωσης και είδους δραστικής φάσης στη δραστικότητα στερεών καταλυτών για την αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου ($molH_2/g_{metal}$).

Μέταλλο	Πρόδρομο άλας	Φόρτιση (%κ.β.)						
		0.15	0.3	0.5	0.7	1	7	10
		$molH_2/g_M$						
Fe	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.02	0.04	0.05	0.03	0.02	0.01	0
	$Fe(C_5H_8O_2)_3$	0.03	0.06	0.08	0.05	0.02	0.01	0
Cu	$Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0	0
	$Cu(C_2H_3O_2) \cdot 1H_2O$	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0	0
Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	3.5	4.9	5.6	4.2	3.1	1.2	0.5
	$Co(C_5H_8O_2)_2$	4.4	5.2	6.5	4.8	4.1	2.6	1.3

4.5 Καταλυτικές Μετρήσεις – Χρήση CH_4

Παρόλο που ένας από τους στόχους της παρούσας Δ.Δ. ήταν η μελέτη της αντίδρασης καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή καθαρού H_2 , εντούτοις έγιναν πειράματα και με χρήση CH_4 αντί C_2H_4 στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με εκείνες που ακολουθήθηκαν στην περίπτωση του C_2H_4 . Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14 και αφορούν σε ένα κύκλο αντίδρασης (μέχρι πλήρους απενεργοποίησης του καταλύτη) για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a. Η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής διάσπασης CH_4 προς παραγωγή H_2 ήταν 100-400°C, η μάζα του καταλύτη 30 mg αραιωμένη σε 120 mg αδρανούς υλικού (SiO_2), ενώ η ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 200.000 h^{-1} .



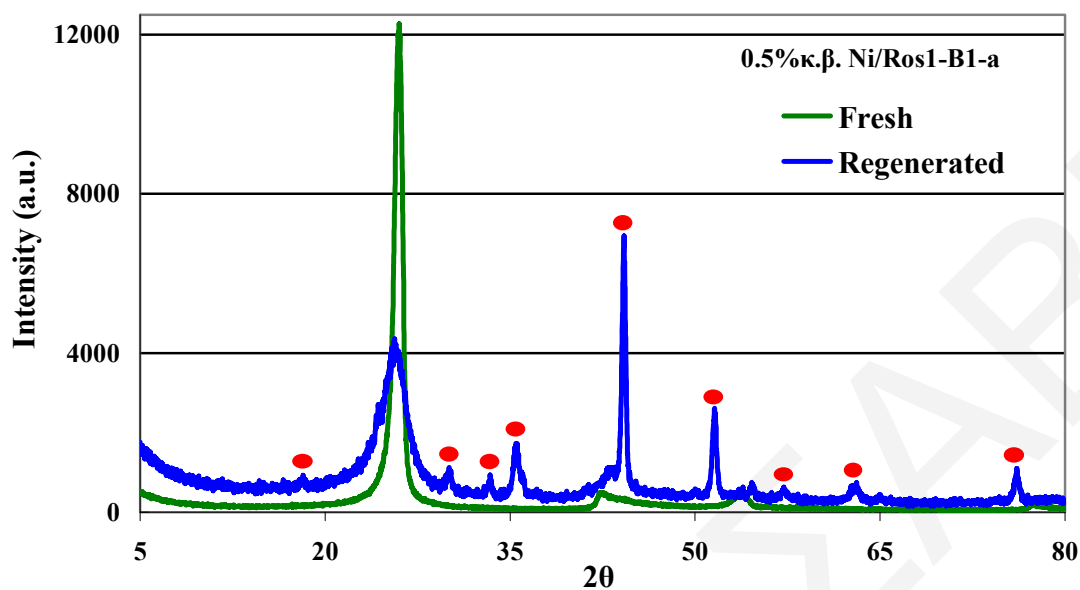
Σχήμα 4.14: Παραγωγή H₂ για ένα κύκλο αντίδρασης σε καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a κατά την καταλυτική διάσπαση μεθανίου.

Όπως και στα πειράματα καταλυτικής διάσπασης αιθυλενίου, έτσι και εδώ παρατηρείται μέγιστη παραγωγή H₂ στους 400°C (17 molH₂/g_{Ni}). Η τιμή αυτή παρόλο που είναι κατά πολύ μικρότερη από την περίπτωση της καταλυτικής διάσπασης αιθυλενίου στο ίδιο στερεό καταλυτικό σύστημα (296 molH₂/g_{Ni}), εντούτοις είναι η μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες περιπτώσεις στερεών καταλυτών που έχουν αναφερθεί στην παρούσα Δ.Δ. Στη βιβλιογραφία (Πίνακα 4.1), σε στηριζόμενους καταλύτες Ni η παραγωγή H₂ από την καταλυτική διάσπαση μεθανίου βρέθηκε ότι είναι είτε παρόμοια [15, 17] είτε μεγαλύτερη από αυτή του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a [16, 18, 19]. Παρόλα αυτά, η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται μέγιστη παραγωγή H₂ στο παρόν καταλυτικό σύστημα είναι η χαμηλότερη που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

4.6 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Καταλυτών

4.6.1 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα περίθλασης που λήφθηκαν για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a πριν από την αντίδραση διάσπασης του C₂H₄ (— fresh) και μετά από αναγέννηση του παρουσία 20%O₂/He (— regenerated) μέχρι απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα που επικάθεται στην επιφάνειά του.



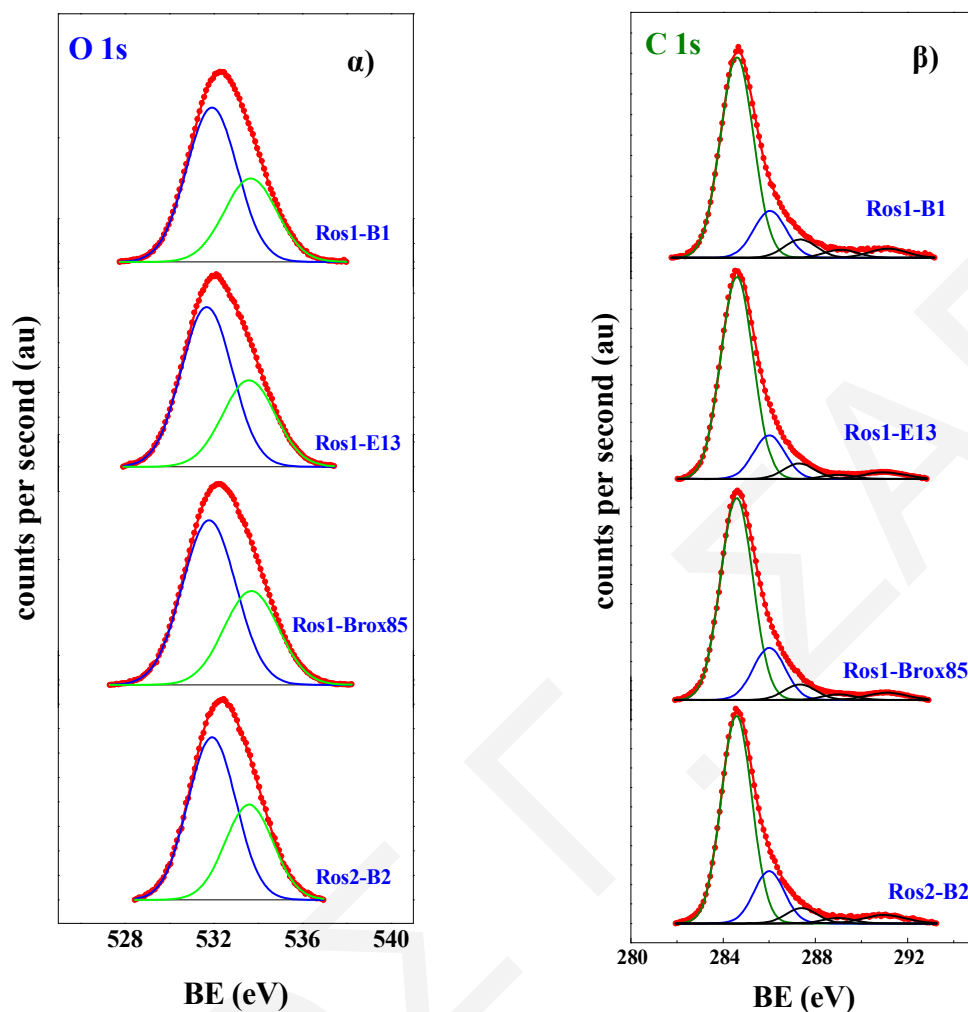
Σχήμα 4.15: Συγκριτικά φάσματα περίθλασης ακτίνων-X του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a πριν από την αντίδραση διάσπασης αιθυλενίου και μετά την αναγέννηση του παρουσία 20%O₂/He.

Εφόσον ο άμορφος άνθρακας έχει απομακρυνθεί από την καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, και λόγω της χαμηλής φόρτισης του μετάλλου (0.5%κ.β.) το μέγεθος των σωματιδίων νικελίου (<2 nm) βρίσκεται κάτω από το όριο ανίχνευσης της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X (XRD), εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι κορυφές του φρέσκου στερεού καταλυτικού δείγματος οφείλονται σε κρυσταλλικό άνθρακα. Όπως αναφέρεται στο Παράρτημα 1, το δείγμα Ros1-B1 διαθέτει 50-60% πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι δίνουν κορυφές στο XRD στις περιοχές του κρυσταλλικού άνθρακα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων Crystallographica Search-Match αφού οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις 2θ που εμφανίζονται στο δείγμα του φρέσκου καταλύτη (2θ=16°, 26° και 33°) αντιστοιχούν σε κρυσταλλικά πολυστρωματικά διαμορφωμένο άνθρακα (MWNTs). Η κύρια κορυφή σε 2θ=26° θεωρείται, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το δακτυλικό αποτύπωμα των CNTs [20]. Το φάσμα περίθλασης του ίδιου καταλύτη μετά από αντίδραση και αναγέννηση εμφανίζει επιπλέον κορυφές οι οποίες σημειώνονται με κόκκινο κύκλο (Σχήμα 4.15) και οι οποίες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [21] οφείλονται

στην παρουσία επίσης πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα διαφορετικής δομής από αυτή του υποστρώματος. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί μια πρώτη απόδειξη για τη σύνθεση νέων νανοσωλήνων άνθρακα κατά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 1.5), η καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα και είναι εφικτή ακόμα και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες με τη χρήση υποστρωμάτων με βάση τον άνθρακα.

4.6.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS)

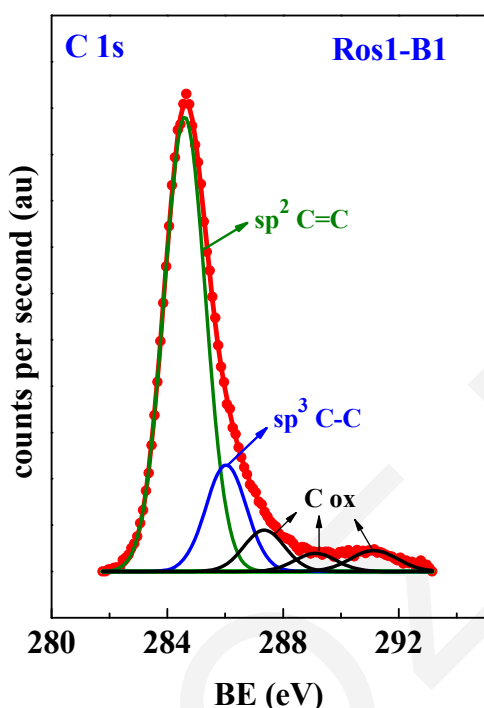
Στην τεχνική XPS ηλεκτρόνια κοντά στον πυρήνα του ατόμου (core electrons) διεγείρονται με τη χρήση ακτινοβολίας-X με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από τον πυρήνα. Η ενέργεια σύνδεσης τους (Binding Energy, B.E.) υπολογίζεται μετρώντας την κινητική τους ενέργεια. Η τεχνική XPS είναι μια επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική αφού τα φωτοηλεκτρόνια που απομακρύνονται προέρχονται από βάθος μερικών ατομικών επιπέδων ($<20 \text{ \AA}$). Η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων επηρεάζεται άμεσα από τα άτομα με τα οποία είναι συνδεδεμένο το άτομο από το οποίο προέρχονται (local environment). Έτσι, στην περίπτωση που κάποιο άτομο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτροαρνητικό άτομο (π.χ. οξυγόνο) τότε η ενέργεια σύνδεσης του θα είναι μεγαλύτερη από αυτήν που θα είχε αν ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτροθετικό άτομο. Οι διαφορές στην ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων διάφορων ατομικών τροχιακών (atomic orbitals) είναι αρκετά μικρές ειδικά σε ηλεκτροαρνητικά άτομα όπως το οξυγόνο με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η αποσυνέλιξη (deconvolution) των φασμάτων που λαμβάνονται. Για παράδειγμα, οι ενέργειες σύνδεσης των ατόμων άνθρακα διαφέρουν ανάλογα με το αν συνδέονται με το άτομο οξυγόνου με απλό δεσμό (φαινόλες, αιθέρες), διπλό (καρβονυλομάδες) ή με δύο άτομα οξυγόνου (καρβοξυλομάδες) [22]. Οι κορυφές αυτές συνήθως εμφανίζονται σε υψηλότερες τιμές ενεργειών σύνδεσης ως δορυφόροι της κύριας κορυφής στο XP φάσμα C1s του άνθρακα. Η επιφανειακή σύσταση των φρέσκων στηριζόμενων καταλυτών νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. (0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a, 0.5%κ.β. Ni/Ros1-E13-a, 0.5%κ.β. Ni/Ros1-Brox85-a και 0.5%κ.β. Ni/Ros2-B2-a) προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της τεχνικής XPS.



Σχήμα 4.16: XP φάσματα O1s (α) και C1s (β) για τους φρέσκους καταλύτες 0.5%κ.β. Ni/CNTs-a που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου.

Με τη συγκεκριμένη τεχνική XPS υπολογίστηκαν η οξειδωτική βαθμίδα του άνθρακα στους νανοσωλήνες, οι ενέργειες σύνδεσης (eV) των ατόμων άνθρακα και οξυγόνου καθώς και η επιφανειακή τους αναλογία. Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζονται τα XP φάσματα C1s (Σχήμα 4.16.α) και O1s (Σχήμα 4.16.β) που προέκυψαν μετά από αποσυνέλιξη. Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται το XP φάσμα C1s του στερεού καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a στο οποίο παρατίθενται οι ταυτοποιημένες κορυφές που προκύπτουν μετά από αποσυνέλιξη. Η κορυφή O1s αναλύεται σε δύο συνιστώσες κορυφές. Η πρώτη παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή 531.7-531.9 eV και οφείλεται σε

οξυγόνα υδροξυλομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του υποστρώματος [23]. Η δεύτερη κορυφή με μέγιστο στην περιοχή 533.6-533.7 eV αποδίδεται σε δεσμό άνθρακα-οξυγόνου [22]. Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι στο φάσμα XP O1s δεν εμφανίζεται κορυφή που να οφείλεται σε δεσμό νικελίου-οξυγόνου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι οι κρυσταλλίτες Ni πιθανό να καλύπτονται από στρώμα άνθρακα πιο παχύ από το βάθος διαφυγής των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από το μέταλλο.



Με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας [23-25] ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη των κορυφών C1s όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17. Συγκεκριμένα, η κύρια κορυφή (—) που έχει και τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο XP φάσμα παρουσιάζει μέγιστο στα 284.6 eV και αποδίδεται σε άνθρακα sp^2 υβριδισμού (C=C). Η δεύτερη κορυφή (—) με μέγιστο στα 286.0 eV οφείλεται στην παρουσία ατόμων άνθρακα με sp^3 υβριδισμό (C-C) και προκύπτει από την παρουσία δομικών ατελειών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων.

Σχήμα 4.17: XP φάσμα C1s για τον φρέσκο καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου.

Οι υπόλοιπες κορυφές (—) με ενέργειες σύνδεσης 287.3 και 289 eV προκύπτουν από την παρουσία δεσμού επιφανειακών ανθρακοατόμων με άτομα οξυγόνου [23-25].

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι επιφανειακοί ατομικοί λόγοι O/C για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%κ.β. Ni/CNTs-a (όπου CNTs: Ros1-B1, Ros1-E13, Ros1-Brox85 και Ros2-B2) στους οποίους χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομο άλας το $Ni(C_5H_8O_2)_2 \cdot 4H_2O$. Ο επιφανειακός λόγος O/C μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την επιφανειακή συγκέντρωση δραστικών ομάδων οξυγόνου. Όπως φαίνεται από τον

πιο κάτω πίνακα, ο καταλύτης 0.5%κ.β. Ni/Ros1-Brox85-a περιλαμβάνει τη μεγαλύτερη πυκνότητα επιφανειακών οξο-ομάδων σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται στο Παράρτημα 1 όπου αναφέρεται ότι το υπόστρωμα Ros1-Brox85 αποτελεί προϊόν οξειδωσης του Ros1-B1.

Πίνακας 4.3: Ενέργειες σύνδεσης C1s και O1s (eV) και επιφανειακός ατομικός λόγος O/C των καταλυτών 0.5%κ.β.Ni/CNTs-a.

Δείγμα (0.5%κ.β.Ni)	B.E. C 1s	B.E. O 1s	O/C atom
Ros1-B1	284.6 (73)		
	286.0 (18)	531.9 (64)	
	287.3 (6)	533.7 (36)	0.015
	289.1 (3)		
Ros1-E13	284.6 (76)		
	286.0 (16)	531.7 (64)	
	287.3 (6)	533.6 (36)	0.011
	289.0 (2)		
Ros1-Brox85	284.6 (74)		
	286.0 (18)	531.8 (63)	
	287.3 (6)	533.7 (37)	0.024
	289.0 (2)		
Ros2-B2	284.6 (74)		
	286.0 (18)	531.9 (63)	
	287.4 (6)	533.6 (37)	0.011
	289.0 (2)		

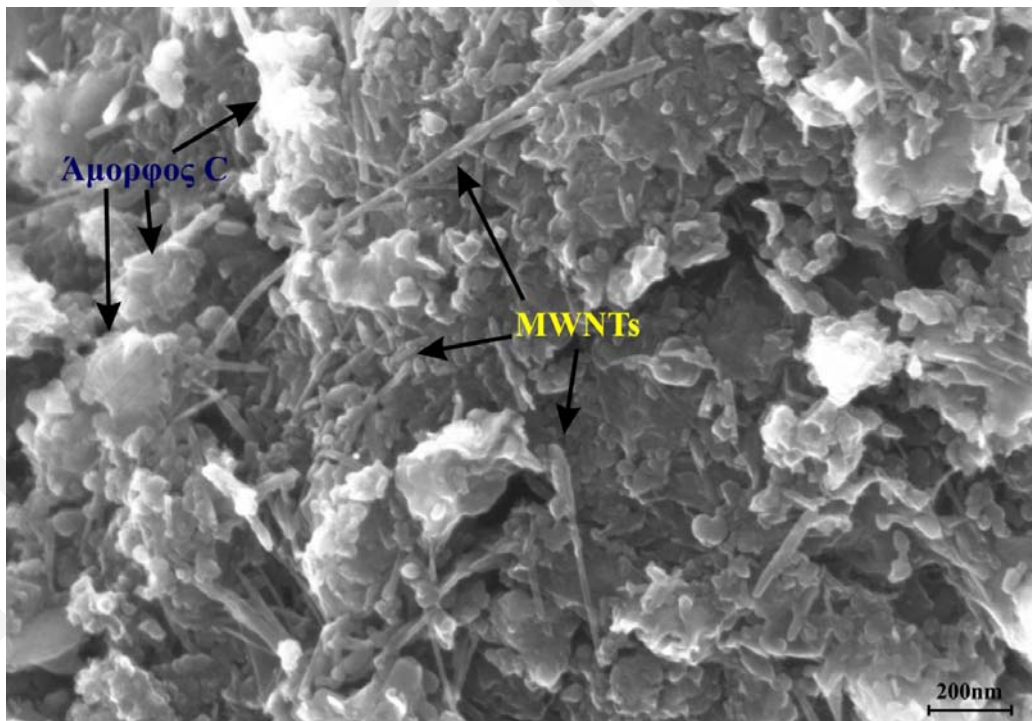
Στον Πίνακα 4.3 παρατίθενται επίσης (σε παρένθεση) το ποσοστό των κορυφών C1s και O1s που οφείλονται σε κάθε διαφορετικό είδος ενώσεων στις οποίες συμμετέχουν άτομα άνθρακα και οξυγόνου, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στο Παράρτημα 1, οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλυτικά υποστρώματα διαθέτουν περίπου το ίδιο ποσοστό MWNTs. Αυτό φαίνεται στον Πίνακα 1, όπου το ποσοστό των

κορυφών που οφείλονται σε sp^2 υβριδισμένα επιφανειακά άτομα άνθρακα (284.6 eV) είναι το ίδιο για όλα τα δείγματα.

4.6.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

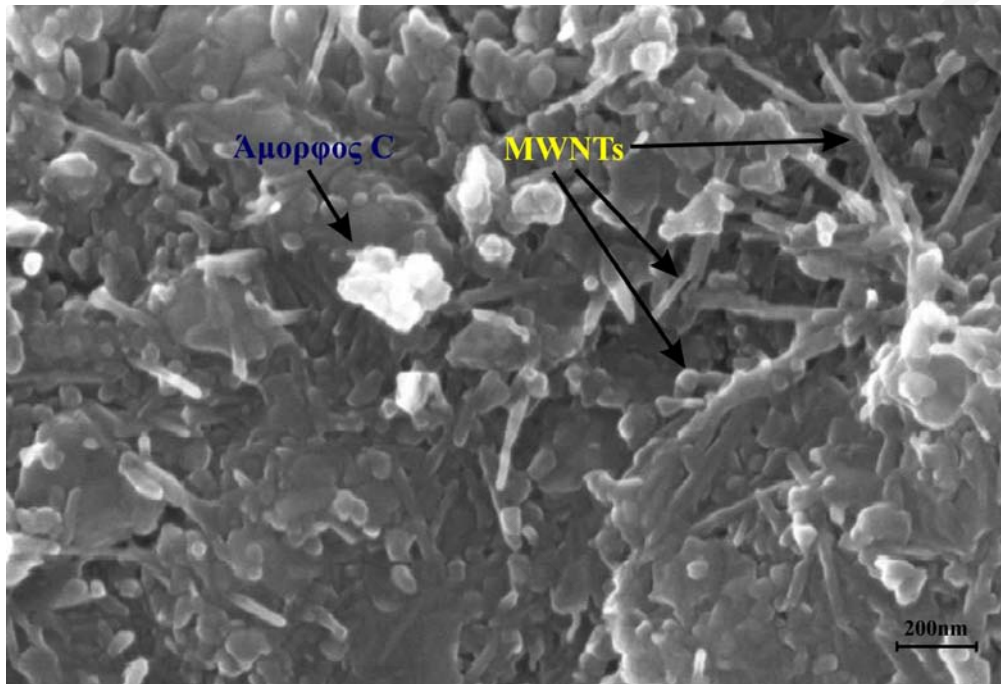
Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έχουν ληφθεί φωτογραφίες των στερεών καταλυτών Ni/CNTs σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση έτσι ώστε να είναι ευδιάκριτες οι λεπτομέρειες των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επιφάνειάς τους. Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης που αφορούν το υπόστρωμα Ros1-B1 καθώς και τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a. Στο Παράρτημα 1 παρατίθενται περισσότερες πληροφορίες (εικόνες SEM και TEM) όσον αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλυτικά υποστρώματα.

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM του υποστρώματος Ros1-B1 όπως αυτό έχει παραχωρηθεί από την εταιρία Rosseter Holdings Ltd πριν υποστεί πύρωση. Στη φωτογραφία αυτή διακρίνονται νανοσωλήνες άνθρακα και άμορφος άνθρακας. Επιπλέον, παρατηρούνται και νανοδομάτια άνθρακα σε σχήμα πολυέδρων.



Σχήμα 4.18: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης υποστρώματος Ros1-B1.

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης του στερεού καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου. Όπως φαίνεται η ποσότητα του άμορφου άνθρακα είναι εμφανώς μειωμένη κι αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το υπόστρωμα υπέστη πύρωση παρουσία αέρα στους 400°C.

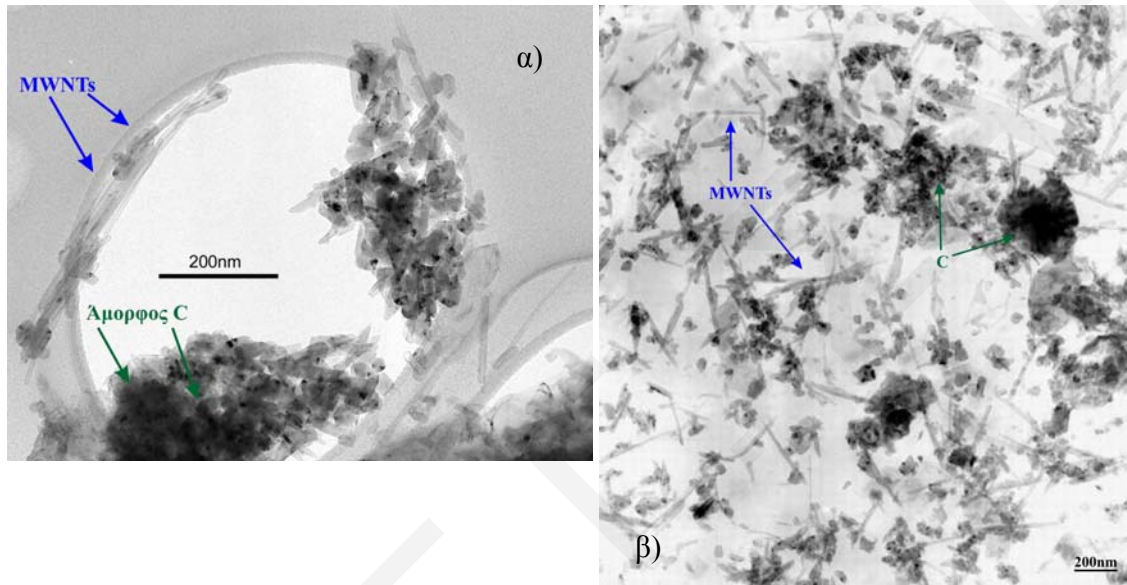


Σχήμα 4.19: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

4.6.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Ανάλυσης (HRTEM) και Μικροανάλυση (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX))

Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) λήφθηκαν φωτογραφίες σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση στις οποίες διακρίνονται λεπτομέρειες των μορφολογικών χαρακτηριστικών των καταλυτών που παρασκευάστηκαν. Στο Σχήμα 4.20.a παρουσιάζεται φωτογραφία TEM για το φρέσκο υπόστρωμα Ros1-B1 όπου διακρίνονται τόσο οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες (μπλε βέλη) όσο και ποσότητα άμορφου άνθρακα, μεγάλο μέρος του οποίου δεν φαίνεται στη φωτογραφία του Σχήματος 4.20.β η οποία αναφέρεται στον στηριζόμενο καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a. Πριν από τον εμποτισμό με τη δραστική φάση Ni προηγήθηκε θερμική κατεργασία του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση μεγάλου μέρους του άμορφου

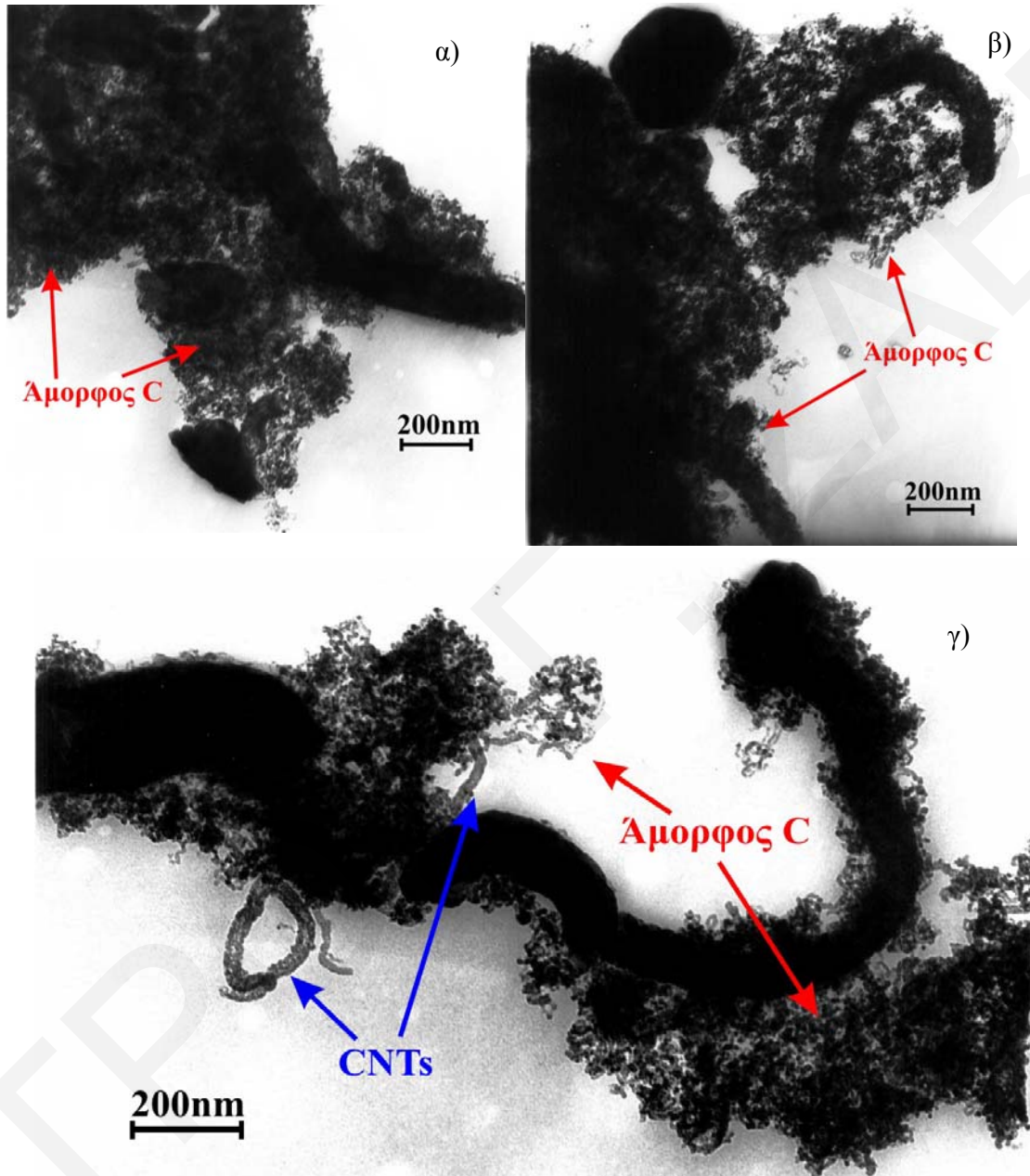
άνθρακα από την επιφάνεια των CNTs. Ο άνθρακας που παρατηρήθηκε στο Σχήμα 4.20.β πιθανό να είναι υπό μορφή γραφίτη ή πολύεδρων νανοσωματιδίων άνθρακα, αφού η μορφολογία του διαφέρει από αυτή του άμορφου άνθρακα που παρατηρείται στο Σχήμα 4.20.α. Αξίζει εδώ να τονιστεί ότι η θερμική κατεργασία θεωρείται ότι ολοκληρώθηκε μόνο όταν στον φασματογράφο μάζας δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω παραγωγή CO ή CO₂.



Σχήμα 4.20: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για το υπόστρωμα Ros1-B1 πριν από την διαδικασία της θερμικής κατεργασίας (α) και για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a (β).

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.21 αφορούν στον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a και λήφθηκαν μετά από αντίδραση (14 h) καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή H₂ στο φρέσκο δείγμα. Οι φωτογραφίες αυτές παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον αφού από την αντίδραση παράγονται μεγάλες ποσότητες άμορφου άνθρακα ο οποίος υπερκαλύπτει όλη την καταλυτική επιφάνεια (8.13 gC/g_{κατ.}). Χαρακτηριστικά, οι Sabatier και Sendeners [26] αναφέρουν ότι καταλύτες Ni αντιδρούν με το αιθυλένιο παράγοντας “ογκώδες μαύρο υλικό το οποίο τελικά γεμίζει την καταλυτική κλίνη και πνίγει τον αντιδραστήρα”! Το ίδιο παρατηρήθηκε και στα πειράματα που διεξήχθησαν στον καταλύτη 0.5%κ.β.

Ni/Ros1-B1-a, όπως παρουσιάζεται στις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του Σχήματος 4.21.

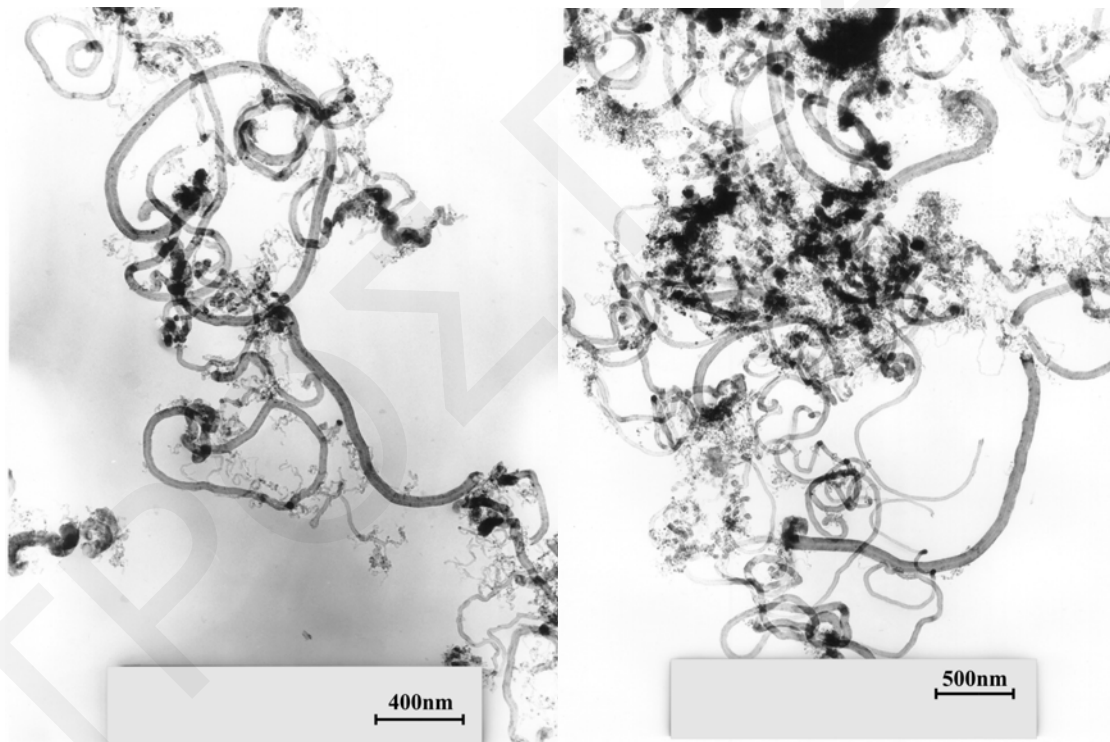


Σχήμα 4.21: Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά τον πρώτο κύκλο αντίδρασης με αιθυλένιο (14 h).

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η εικόνα του Σχήματος 4.21γ η οποία αφορά στον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά τον πρώτο κύκλο αντίδρασης με αιθυλένιο.

Στη φωτογραφία αυτή παρατηρείται, εκτός από άμορφο άνθρακα, η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα (μπλε βέλη) κάτω από το στρώμα του άνθρακα το οποίο τους καλύπτει μερικώς. Σύμφωνα με το Παράρτημα 1 οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες του δείγματος Ros1-B1 δεν ξεπερνούν σε μήκος τα 225 nm και εξωτερική διάμετρο 8 nm. Παρόλα αυτά, στο Σχήμα 4.21γ οι νανοσωλήνες άνθρακα που εμφανίζονται μετά από την καταλυτική αντίδραση διάσπασης του αιθυλενίου φαίνονται να είναι μεγαλύτεροι τόσο σε μήκος όσο και σε διάμετρο. Με βάση λοιπόν αυτή την παρατήρηση λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά από οξείδωση παρουσία 20%O₂/He στους 400°C μέχρι πλήρους απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα που επικάθεται στον στερεό καταλύτη.

Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά τον πρώτο κύκλο αναγέννησης.



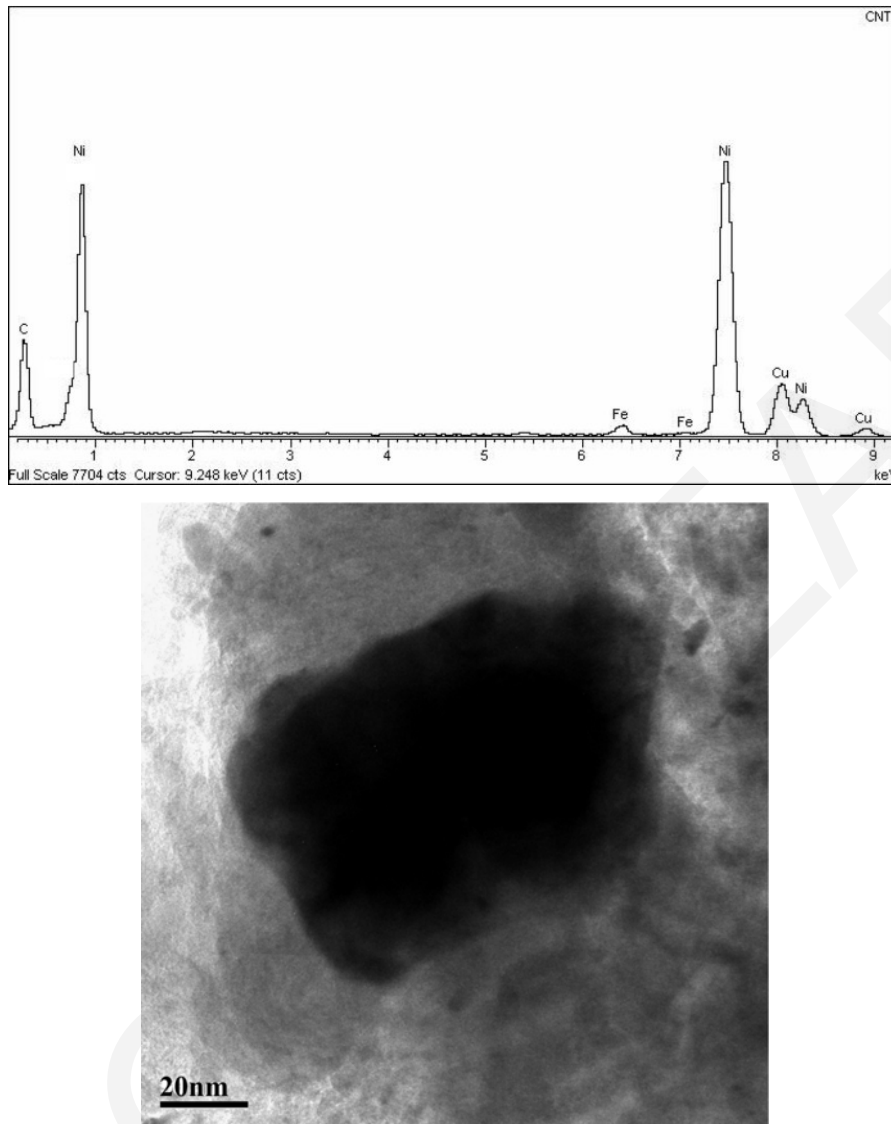
Σχήμα 4.22: Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a μετά τον πρώτο κύκλο αναγέννησης (20%O₂/He).

Από τις εικόνες αυτές φαίνεται ξεκάθαρα ότι παρασκευάστηκαν νέοι νανοσωλήνες άνθρακα από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου. Το γεγονός αυτό

επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία [27, 28] αφού με τον τρόπο αυτό παρασκευάζονται νανοσωλήνες άνθρακα με τη μέθοδο Καταλυτικής Χημικής Εναπόθεσης από Ατμούς (Catalytic Chemical Vapour Deposition, CCVD). Οι νανοσωλήνες που προκύπτουν στην περίπτωση αυτή είναι κατά πολύ μεγαλύτεροι σε μήκος (μέχρι μερικά μm) σε σύγκριση με αυτούς που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα (Ros1-B1) καθώς διαθέτουν και μεγαλύτερη διάμετρο που φτάνει μέχρι τα 55 nm. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [5], η διάμετρος των νανοσωλήνων αυτών βρέθηκε ότι εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών Ni. Λόγω της ποικιλότητας των μεγεθών των νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν είναι προφανές ότι οι κρυσταλλίτες Ni που εναποτέθηκαν στο υπόστρωμα διαθέτουν διαφορετικό μέγεθος. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι λόγω της χαμηλής φόρτισης Ni (0.5%κ.β.) το μέγεθος των σωματιδίων του (<2 nm) βρίσκεται κάτω από το όριο ανίχνευσης της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) που χρησιμοποιήθηκε. Με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής απόδοσης (HRTEM) κατέστη δυνατή η παρατήρηση των κρυσταλλιτών Ni (Σχήμα 4.22).

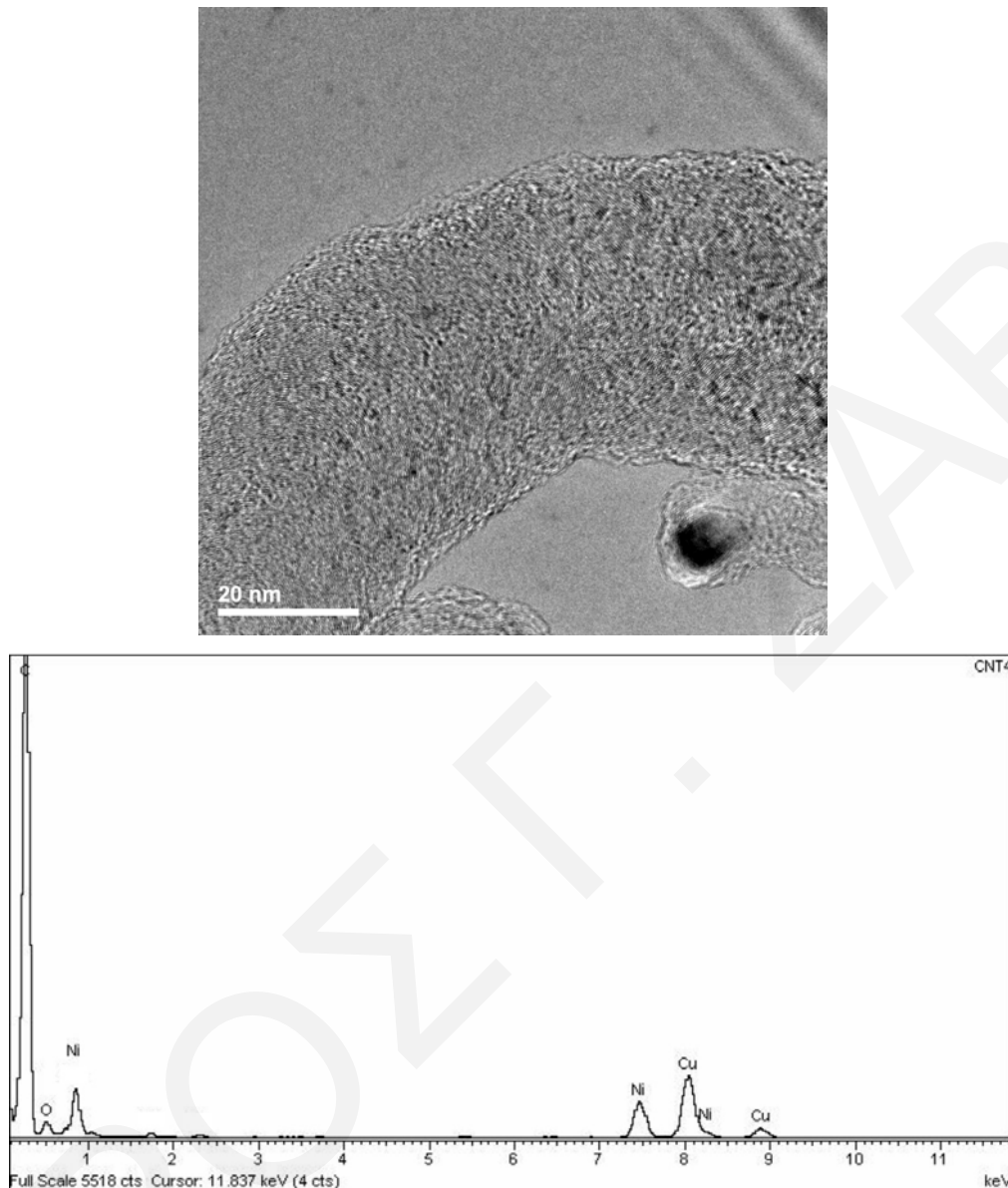
Στα Σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται φάσματα μικροανάλυσης ακτίνων-X που λήφθηκαν σε επιλεγμένα τμήματα σωματιδίων των νανοσωλήνων που προκύπτουν από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου. Στα ίδια Σχήματα παρουσιάζονται επίσης και ηλεκτρονικές φωτογραφίες διέλευσης υψηλής απόδοσης (HRTEM) των περιοχών που επιλέχθηκαν να γίνει η μικροανάλυση ακτίνων-X.

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται κρυσταλλίτης Ni (διαμέτρου 45 nm) ο οποίος εμφανίζεται στους δευτερογενείς νανοσωλήνες άνθρακα που προκύπτουν. Όπως φαίνεται κι από το φάσμα μικροανάλυσης, εκτός από το Ni και τον άνθρακα, εμφανίζονται και ίχνη Fe και Cu τα οποία προέρχονται από τη μέθοδο σύνθεσης των υποστρωμάτων Ros1-B1 όπως αυτά παρασκευάστηκαν από την εταιρία Rosseter Holdings Ltd. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.22 μερικοί κρυσταλλίτες Ni εμφανίζονται στα άκρα των νανοσωλήνων γεγονός που επιβεβαιώνει τη βιβλιογραφία, δηλαδή ότι στην περίπτωση χρήσης καταλυτών Ni η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του κρυσταλλίτη Ni στο άκρο τους (tip-growth method) (Κεφ. 1.5.3).



Σχήμα 4.23: Φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-Χ και ηλεκτρονική φωτογραφία διέλευσης υψηλής απόδοσης κρυσταλλίτη Ni για το στερεό 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

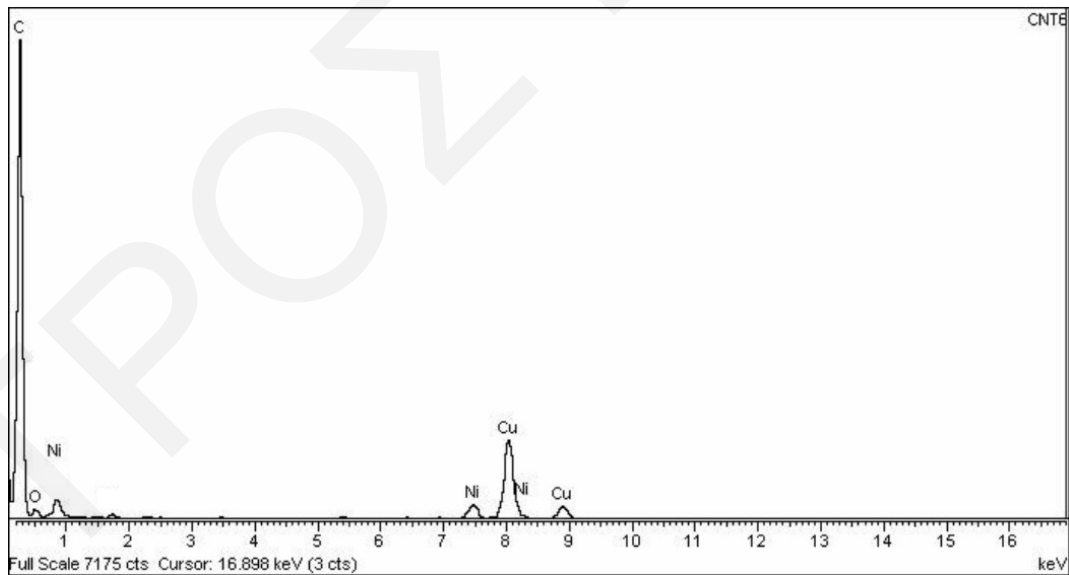
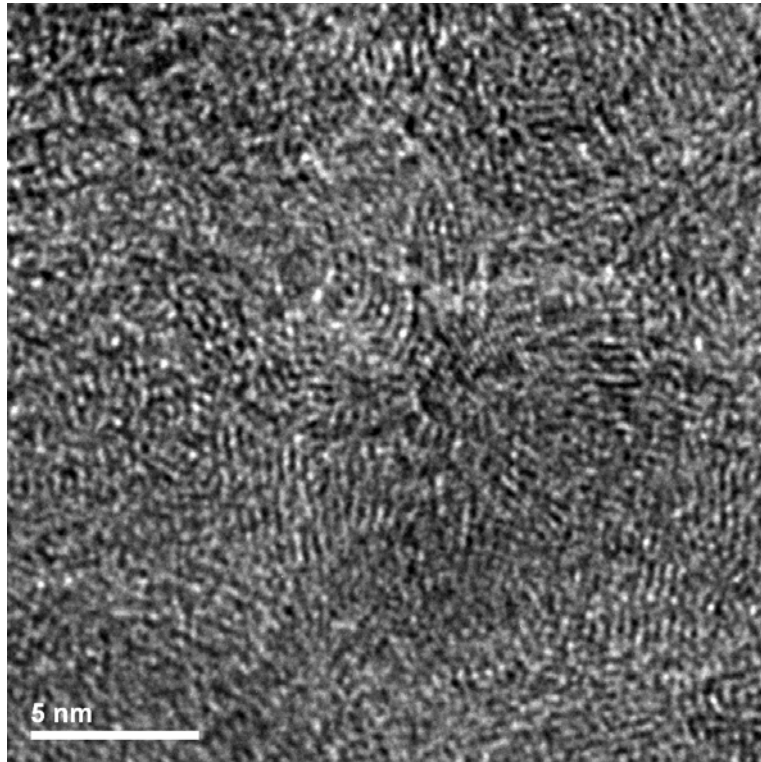
Στην εικόνα του Σχήματος 4.24 παρουσιάζεται νανοσωλήνας άνθρακα διαμέτρου περίπου 45 nm καθώς και κρυσταλλίτης Ni (διαμέτρου 12 nm) ο οποίος εμφανίζεται στους νανοσωλήνες άνθρακα (διαμέτρου 14.5 nm) που προκύπτουν από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου. Όπως φαίνεται από το φάσμα μικροανάλυσης της περιοχής αυτής, το κύριο συστατικό είναι ο άνθρακας που απαρτίζει τους νανοσωλήνες καθώς και ποσότητα Ni. Παρατηρούνται επίσης ίχνη Cu που περιέχει το υπόστρωμα Ros1-B1.



Σχήμα 4.24: Φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-Χ και ηλεκτρονική φωτογραφία διέλευσης υψηλής απόδοσης νανοσωλήνα άνθρακα και κρυσταλλίτη Ni από τους οποίους λήφθηκε το φάσμα για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros1-B1-a.

Στο Σχήμα 4.25 η ηλεκτρονική φωτογραφία διέλευσης υψηλής απόδοσης αφορά αποκλειστικά σε τμήμα νανοσωλήνα άνθρακα που προέκυψε μετά την αντίδραση με αιθυλένιο. Από το φάσμα μικροανάλυσης παρατηρείται εκτός από τη μεγάλη ποσότητα άνθρακα λόγω του νανοσωλήνα η παρουσία μικρής ποσότητας Ni και μεγαλύτερης ποσότητας Cu. Το γεγονός αυτό πιθανώς να υποδηλώνει ότι τα μέταλλα αυτά έχουν

διαχυθεί από το υπόστρωμα Ros1-B1 στο νέο νανოსωλήνα άνθρακα που προέκυψε κατά την διαδικασία της καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου.



Σχήμα 4.25: Φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-Χ και ηλεκτρονική φωτογραφία διέλευσης υψηλής απόδοσης νανοςωλήνα άνθρακα από τον οποίο προέκυψε το φάσμα.

Βιβλιογραφία

- [1] Rosseter Holdings Ltd, Limassol, Cyprus, <http://www.e-nanoscience.com/index.html>
- [2] V.A. Ryzhkov, “The Method and Device for Producing Higher Fullerenes and Nanotubes, PCT/IB00/00406 (2000)”.
- [3] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, K. Otsuka, *J. Catal.* 220 (2003) 468.
- [4] S. Takenaka, S. Kobayashi, H. Ogihara, K. Otsuka, *J. Catal.* 217 (2003) 79.
- [5] C. Park and M.A. Keane, *J. Catal.* 221 (2004) 386.
- [6] M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, G.G. Kuvshinov and L.M. Plyasova, *J. Catal.* 187 (1999) 77.
- [7] N. Muradov, *Catal. Commun.* 2 (2001) 89.
- [8] N.M. Rodriguez, M.S. Kim and R.T.K. Baker, *J. Catal.* 144 (1993) 93.
- [9] H. Nakano, J. Ogawa and J. Nakamura, *Surf. Sci.* 514 (2002) 256.
- [10] S. Takenaka, E. Kato, Y. Tomikubo, K. Otsuka, *J. Catal.* 219 (2003) 176.
- [11] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin and A. Ushakov, *Appl. Catal. A: Gen.* 247 (2003) 51.
- [12] T. Ioannides and X.E. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 560.
- [13] I. Alstrup and M.T. Tavares, *J. Catal.* 139 (1993) 513.
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, “Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Springer (2001).
- [15] D. Tomanek, R. J. Enbody, “Science and Applications of Nanotubes”, Kluwer Academic / Plenum Publishers (2000).
- [16] Nanotech, “Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show”, NSTI (Nano Science and Technology Institute) (2003).
- [17] P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, A. Alonso, P. M. Ajayan, *Adv. Mater.* 11 (1999) 154.
- [18] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [19] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [20] X.J. Zhang, W. Jiang, D. Song, J.X. Liu and F.S. Li, *Mat. Lett.* in press.
- [21] F. Wang, S. Arai, M. Endo, *Carbon* 43 (2005) 1716.

- [22] T. Choudhury, S.O. Saied, J.L. Sullivan, A.M. Abbot, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 1185.
- [23] M. Pinault, M.M.L. Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois, D. Ballutaud, Carbon 43 (2005) 2968.
- [24] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, Carbon 43 (2005) 153.
- [25] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8116.
- [26] H.W. Walker, J. Phys. Chem. 31 (7) (1927) 961.
- [27] A.C. Dupuis, Prog. Mat. Sci. 50 (2005) 929.
- [28] M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, A.L. Chuvilin, G.G. Kuvshinov, J. Catal. 201 (2001) 183.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ H₂-SCR

5.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO_x με H₂ (H₂-SCR)

Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των καταλυτών που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την με εφαρμογή τους στην τεχνολογία H₂-SCR (H₂ Selective Catalytic Reduction). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται αποτελέσματα προσδιορισμού ειδικής επιφάνειας και κατανομής πόρων (BET) των στερεών καταλυτών, φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και διέλευσης (SEM και TEM, αντίστοιχα). Στη συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂.

Στο τρίτο μέρος του παρόντος κεφαλαίου παρουσιάζονται αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων που διεξήχθησαν και αφορούν την αντίδραση NO/H₂/O₂ (H₂-SCR). Μελετήθηκε συγκεκριμένα το πως επηρεάζουν τη δραστικότητα των καταλυτών οι συνθήκες σύνθεσης των στερεών αυτών μέσω μιας σχετικά καινούριας και υποσχόμενης τεχνικής, αυτής της σύνθεσης παρουσία ουρίας (urea combustion method) [1].

Στη συνέχεια γίνεται μια εκτενής αναφορά στην προσπάθεια εναπόθεσης του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ σε μονολιθικό υπόστρωμα (washcoated monolithic catalyst) και εφαρμογής του σε βιομηχανικές συνθήκες (σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, Αρχή Ηλεκτρισμού Κύπρου).

Τέλος, παρουσιάζονται μηχανιστικές μελέτες σε διάφορους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με στόχο την κατανόηση των στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων που διέπουν την αντίδραση NO/H₂/O₂. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης με μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS) σε συνδυασμό με τη μέθοδο ισοτοπικής εναλλαγής (SSITKA) για ταυτοποίηση της χημικής δομής των ενεργών και μη ενεργών (spectators) προσροφημένων ειδών NO_x, η φασματοσκοπία μάζας σε συνδυασμό με την τεχνική SSITKA για τον υπολογισμό της

συγκέντρωσης των ενεργών ειδών NO_x, και η τεχνική ισοθερμοκρασιακής και θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης με H₂ (H₂-TPSR) για τη μελέτη της δραστηριότητας των επιμέρους ειδών NO_x.

Η εργασία αυτή αποτελεί συνέχεια μιας προσπάθειας που ξεκίνησε τα τελευταία 8 χρόνια στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου και σκοπό έχει την εύρεση του καταλληλότερου καταλυτικού συστήματος με εφαρμογή στην τεχνολογία H₂-SCR σε χαμηλές θερμοκρασίες (T<200°C). Στόχος είναι η επίτευξη τιμών μετατροπής NO και εκλεκτικότητας ως προς N₂ μεγαλύτερων του 90%.

5.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτικών Δειγμάτων

5.2.1 Καταλύτες που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο της Ουρίας

Με σκοπό τη διερεύνηση της καταλληλότητας της μεθόδου σύνθεσης της ουρίας για το οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂, η οποία έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφ. 2.7), έχουν παρασκευαστεί και μελετηθεί ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά, σειρά στηριζομένων καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂. Σημειώνεται εδώ ότι ο στερεός καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ ο οποίος παρασκευάστηκε με άλλες μεθόδους σύνθεσης (εμπορικό MgO και CeO₂, sol-gel) έχει μελετηθεί λεπτομερώς στα πλαίσια άλλων εργασιών [2-4] και έχει οδηγήσει σε Διπλώματα Ευρεσιτεχνίας [5]. Για το λόγο αυτό αποτελεί ένα αυστηρό μέτρο σύγκρισης για την παρούσα εργασία της μελέτης της επίδρασης άλλων μεθόδων σύνθεσης του υποστρώματος (MgO-CeO₂) στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pt/MgO-CeO₂. Οι παράμετροι που έχουν μελετηθεί κατά την εφαρμογή της μεθόδου σύνθεσης της ουρίας ήταν οι ακόλουθες: α) επίδραση της φύσης των πρόδρομων αλάτων Mg και Ce, β) επίδραση της φύσης του διαλύτη, και γ) επίδραση του κατά βάρους λόγου Mg:Ce:Urea.

Συγκεκριμένα, παρασκευαστήκαν καταλύτες με τη χρήση νιτρικών και οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων όπως αυτά περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3.1.1 παρουσία διαλύτη H₂O ή EtOH. Έγιναν επίσης δοκιμές σύνθεσης του υποστρώματος των καταλυτών απουσία διαλύτη (dry route), μέθοδος που αναφέρθηκε πρόσφατα στη βιβλιογραφία [6]. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν, τα υποστρώματα των οποίων προήλθαν από ανάμιξη οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων.

Από προηγούμενες μελέτες που έγιναν στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [2-5] βρέθηκε ότι ο δραστικότερος καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ για την αντίδραση NO/H₂/O₂ ήταν αυτός του οποίου το μικτό οξειδικό υπόστρωμα είχε λόγο MgO:CeO₂ = 1:1 (w/w). Διατηρώντας τον λόγο αυτό σταθερό, παρασκευάστηκαν καταλύτες με κατά βάρος αναλογία ουρίας στην περιοχή 2-10 (π.χ., MgO-CeO₂:ουρία = 1:2). Για σκοπούς σύγκρισης παρασκευάστηκαν επίσης υποστρώματα καταλυτών με αναλογία MgO:CeO₂ = 80:20 και 20:80, αντίστοιχα.

Πίνακας 5.1: Συμβολισμοί καταλυτών τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με συνδυασμούς οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων.

α/α	Πρόδρομα Άλατα	Συμβολισμός
1	(CH ₃ COO) ₂ Mg.4H ₂ O και	I
	(C ₅ H ₈ O ₂) ₃ Ce.xH ₂ O	
2	(C ₅ H ₈ O ₂) ₂ Mg.2H ₂ O και	II
	(C ₅ H ₈ O ₂) ₃ Ce.xH ₂ O	
3	(C ₅ H ₈ O ₂) ₂ Mg.2H ₂ O και	III
	(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ Ce.xH ₂ O	
4	(C ₂ H ₅ O) ₂ Mg και	IV
	(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ Ce.xH ₂ O	

5.2.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) και Κατανομής Πόρων (BJH)

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA) των καταλυτών που παρασκευάστηκαν έγινε με τη μέθοδο BET και τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί δίνονται στον Πίνακα 5.2. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Παρατηρείται μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειας του στηριζόμενου καταλύτη το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) σε σύγκριση με την ειδική επιφάνεια του υποστρώματός πριν τον εμποτισμό της δραστικής φάσης (Pt). Ο στηριζόμενος καταλύτης εμφανίζει ειδική επιφάνεια BET 21.8 m²/g, ενώ το μικτό οξειδικό υπόστρωμα 50.5 m²/g. Σημειώνεται ότι ο εμποτισμός γίνεται με υδατικό διάλυμα H₂PtCl₆·xH₂O. Η σημαντική μεταβολή της επιφάνειας BET του

στηριζόμενου καταλύτη πιθανό να οφείλεται στο φαινόμενο της επιφανειακής διάλυσης του υποστρώματος με ταυτόχρονη μεταβολή της πορώδους υφής του αρχικού στερεού (MgO-CeO₂) [7]. Είναι γνωστό ότι τα περισσότερα μεταλλοξείδια είναι αδιάλυτα στο νερό σε ουδέτερο pH, όπου το τελευταίο χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης στην σύνθεση του υπόψη καταλύτη. Το γεγονός όμως αυτό δεν ισχύει για το MgO και για το άλας του H₂PtCl₆.xH₂O [8]. Έχει βρεθεί ότι υδατικά αιωρήματα (pH<5) MgO παρουσιάζουν το φαινόμενο της επιφανειακής διάλυσης (surface dissolution) το οποίο λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια νερού-MgO [8].

Πίνακας 5.2: Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας (SSA) των υποστρωμάτων MgO-CeO₂.

a/a	Υπόστρωμα MgO-CeO ₂	BET (m ² /g)
1	Mg:Ce:Urea = 1:1:6	51
2	Mg:Ce:Urea = 1:1:6 (Pt/MgO-CeO ₂)	22
3	Mg:Ce:Urea = 1:1:8	57
4	Mg:Ce:Urea = 1:1:10	60
5	Mg:Ce = 80:20	31
6	Mg:Ce = 20:80	17
7	Χρήση EtOH ως διαλύτη	291
8	I (Πιν. 5.1)	90
9	II (Πιν. 5.1)	92
10	III (Πιν. 5.1)	44
11	IV (Πιν. 5.1)	29

Ο Mejias και οι συνεργάτες του [9] αναφέρουν ότι ο ρυθμός της επιφανειακής διάλυσης του MgO είναι σημαντικός σε pH≤7 (10⁻⁴ μmols.cm⁻².s⁻¹, σε pH=2). Θα πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι στις συνθήκες που έγινε η σύνθεση των καταλυτών Pt/MgO-CeO₂, το pH μετρήθηκε και βρέθηκε ότι κυμαίνεται στην περιοχή 2-5 (λόγω του όξινου pH του διαλύματος H₂PtCl₆.x6.H₂O). Ο μηχανισμός επιφανειακής διάλυσης του MgO που προτείνεται από τον Mejias και τους συνεργάτες του [9] παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Ο μηχανισμός αυτός προϋποθέτει την αρχική προσρόφηση μορίων νερού και

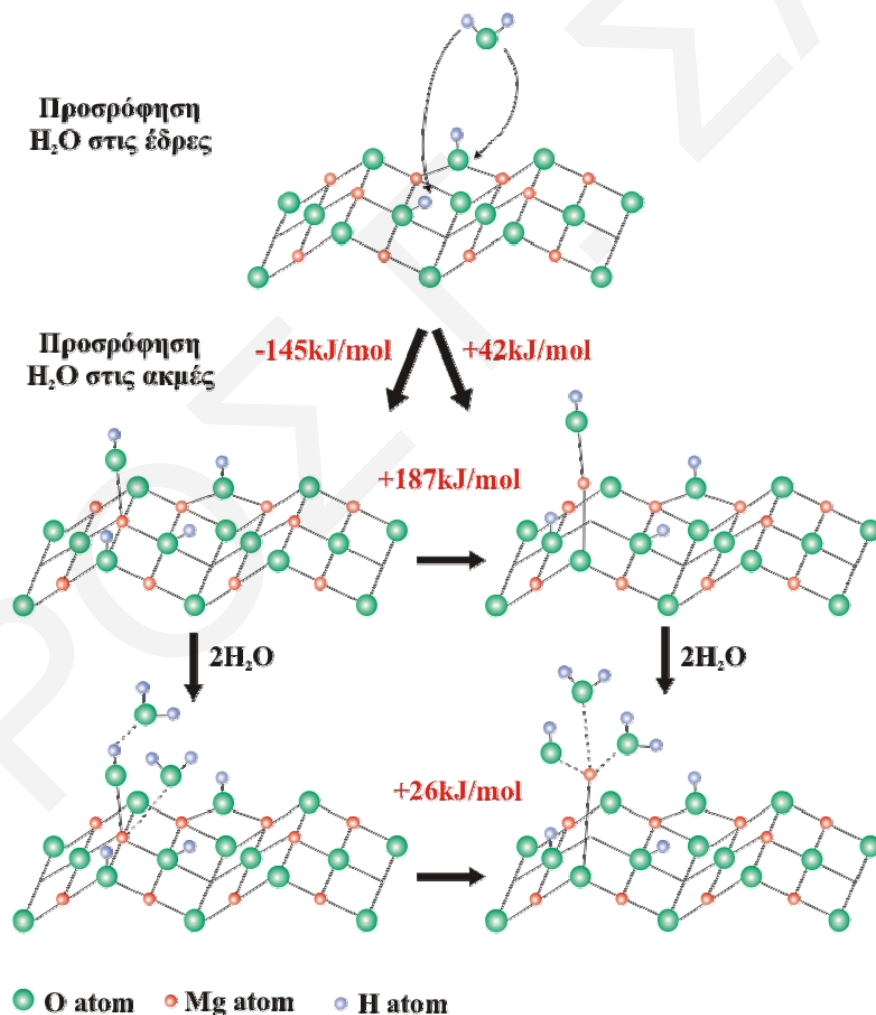
στη συνέχεια τη σταδιακή απόσπαση κατιόντων Mg²⁺ από την επιφάνεια του MgO. Ως συνέπεια του γεγονότος αυτού, κατιόντα Mg²⁺ είναι δυνατό να διαχυθούν μέσα στους πόρους του CeO₂, όπου μπορούν να σχηματίσουν στη συνέχεια (μετά από ξήρανση και πύρωση σε αέρα του στερεού) μικροκρυσταλλίτες MgO εναποτιθέμενους στην επιφάνεια του CeO₂ και στο στόμιο των πόρων του CeO₂. Αυτό θα συνεπάγεται τη μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Ταυτόχρονα όμως, η επιφανειακή διάλυση του MgO μπορεί να οδηγήσει και σε αλλαγές στο πορώδες δίκτυο του τελευταίου με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας BET.

Η εναπόθεση μικροκρυσταλλιτών MgO στο πορώδες του CeO₂ αναμένεται να δημιουργήσει μια καλή επαφή μεταξύ των φάσεων MgO, CeO₂ και με θετική επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη, αφού [7]:

- α) δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για τη δημιουργία ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών τα οποία καθορίζουν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO/H₂/O₂ σε N₂.
- β) ευνοεί τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος. Το τελευταίο γεγονός πιθανόν να παίζει σημαντικό ρόλο στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt.
- γ) ευνοεί πιθανώς την αλληλεπίδραση των δύο ενεργών προσροφημένων ειδών που έχουν ταυτοποιηθεί στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε συνθήκες αντίδρασης (βλέπε Κεφ. 5.5).

Συγκρίνοντας τα στερεά 1, 3 και 4 (Πίνακας 5.2) παρατηρείται ότι το υπόστρωμα με τη μικρότερη ποσότητα ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) έχει και τη μικρότερη ειδική επιφάνεια. Αυξάνοντας την ποσότητα της ουρίας αυξάνεται και η ειδική επιφάνεια του στερεού που προκύπτει. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται με βάση δεδομένα της βιβλιογραφίας [10], όπου η εκλυόμενη θερμότητα καύσης με περίσσεια ουρίας είναι μεγαλύτερη. Αυτό συμβαίνει πιθανώς επειδή με περίσσεια ουρίας (καύσιμο) διευκολύνεται η κατανομή της θερμότητας που παράγεται κατά τη διεργασίαδιάσπασης των πρόδρομων αλάτων και σχηματισμού του οξειδικού υποστρώματος, όπου ταυτόχρονα παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα αερίων κατά την διάρκεια της καύσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να διευκολύνεται ο σχηματισμός περισσότερων πόρων στα στερεά MgO και CeO₂ (λόγω των αερίων που ελευθερώνονται) και να αυξάνεται η ειδική επιφάνεια τους. Επιπρόσθετα, αύξηση της ποσότητας της ουρίας σε πολύ μεγάλο βαθμό προκαλεί απότομη αύξηση στον όγκο των αερίων που ελευθερώνονται κατά την καύση,

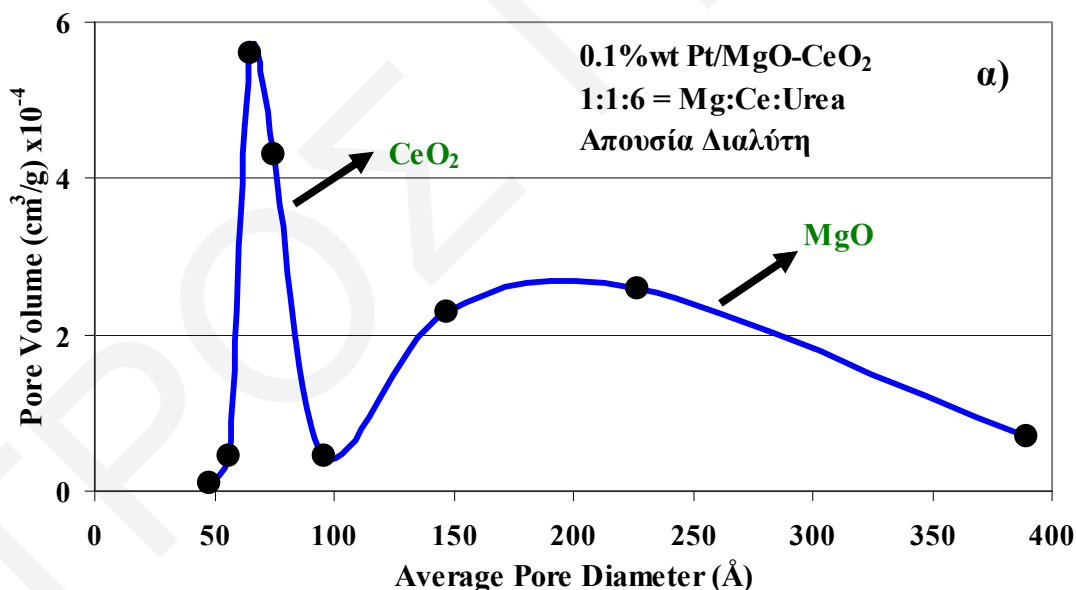
με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ακόμα μεγαλύτεροι πόροι, και κατά συνέπεια να αυξάνεται περισσότερο η ειδική επιφάνεια του στερεού MgO-CeO₂ [10]. Το τελευταίο γεγονός έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Ο καταλύτης με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6 παρουσιάζει τη μικρότερη ειδική επιφάνεια, ενώ ο καταλύτης με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:10 τη μεγαλύτερη. Σε συμφωνία με τα πιο πάνω έχουν διεξαχθεί κι άλλες μελέτες οι οποίες κατέληξαν στα ίδια ακριβώς συμπεράσματα για τη σύνθεση των οξειδίων CuO-CeO₂ [11]. Με αύξηση της ποσότητας της ουρίας βρέθηκε να αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του στερεού, ενώ σημαντικό ρόλο στην ειδική επιφάνεια των υλικών που προκύπτουν από τη σύνθεση με χρήση ουρίας παίζει ο χρόνος αυτοανάφλεξης της τελευταίας [11].

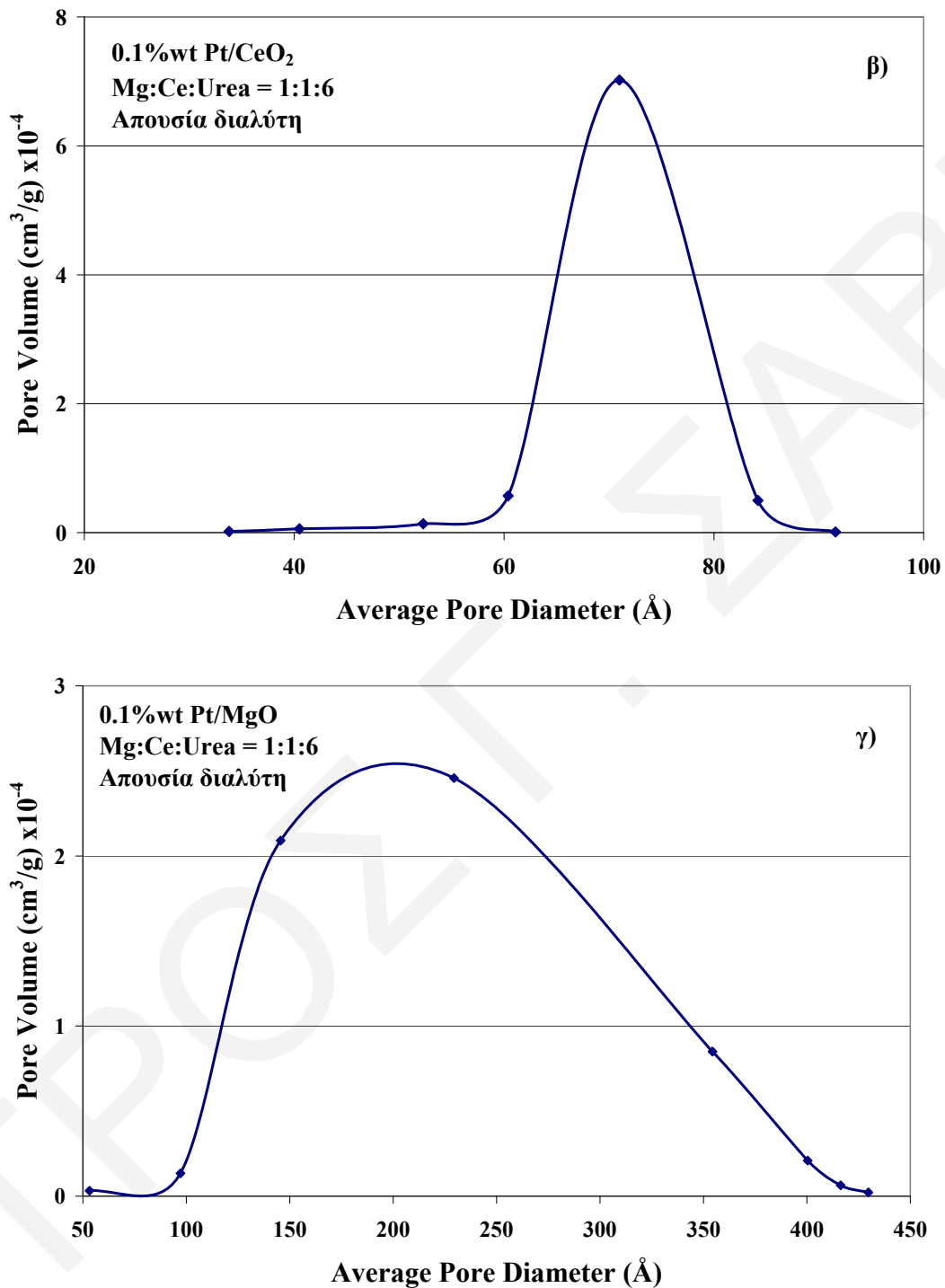


Σχήμα 5.1: Μηχανισμός επιφανειακής διάλυσης (surface dissolution) MgO μετά από προσρόφηση H₂O [9].

Στην περίπτωση του στερεού υποστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση EtOH ως διαλύτη των πρόδρομων αλάτων Mg και Ce, παρατηρείται μια εκπληκτικά μεγάλη αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος (BET=291 m²/g). Η αύξηση αυτή οφείλεται στο ότι τα οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολύ πιο διαλυτά σε μη πολικούς διαλύτες, όπως η EtOH, παρά στο H₂O με αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερης συγκέντρωσης Mg²⁺ και Ce³⁺/Ce⁴⁺ στο διάλυμα. Η μείωση της πολικότητας του διαλύτη ευνοεί επίσης το σχηματισμό μεγαλύτερων πολυμερικών πλεγμάτων παρά συσσωματωμάτων των κρυσταλλικών φάσεων που δημιουργούνται κατά τη σύνθεση [12]. Τέλος, οι διαφορές που παρατηρούνται στις ειδικές επιφάνειες των καταλυτών 8-11 πιθανόν να οφείλονται στους διαφορετικούς μηχανισμούς και στην κινητική της κρυστάλλωσης που αναπτύσσονται κατά τη σύνθεση του μικτού οξειδικού υποστρώματος MgO-CeO₂.

Στο Σχήμα 5.2α παρουσιάζεται η κατανομή πόρων (BJH) που λήφθηκε στους 77 Κ με προσρόφηση N₂ για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.





Σχήμα 5.2: Καμπύλη κατανομής πόρων όπως λήφθηκε από μετρήσεις προσρόφησης N₂ στους 77 Κ στους καταλύτες (α) 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, (β) 0.1%κ.β. Pt/CeO₂ και (γ) 0.1%κ.β. Pt/MgO που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) απουσία διαλύτη.

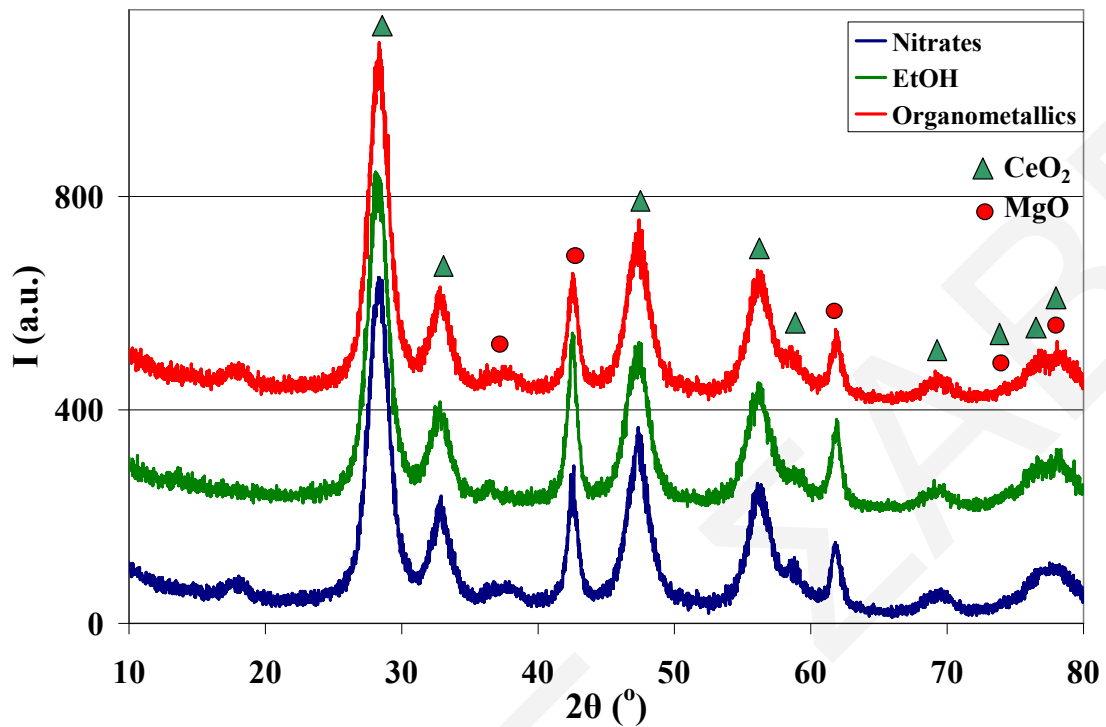
Παρατηρείται η δημιουργία δύο κατανομών: μιας πολύ στενής που οφείλεται σε πόρους με διάμετρο 50-100 Å, και μιας πολύ ευρείας η οποία οφείλεται σε πόρους με διάμετρο 100-300 Å. Με βάση τη βιβλιογραφία [13], τα στερεά υλικά με διάμετρο πόρων μικρότερη των 20 Å ανήκουν στην κατηγορία των μικρο-πορωδών υλικών, τα στερεά με διάμετρο πόρων 20-500 Å ανήκουν στην κατηγορία των μέσο-πορωδών, ενώ τα στερεά με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη των 500 Å ανήκουν στην κατηγορία των μακρο-πορωδών υλικών. Με βάση τα αποτελέσματα των Σχημάτων 5.2β και 5.2γ, η στενή κατανομή αντιστοιχεί στο CeO₂, ενώ η ευρεία κατανομή στο MgO.

5.2.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Για τη μελέτη της δομής και την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που αποτελούν το υπόστρωμα MgO-CeO₂, χρησιμοποιήθηκε η Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD). Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται φάσματα XRD των στερεών καταλυτών τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας:

- α) νιτρικά πρόδρομα άλατα με τη χρήση νερού ως διαλύτη
- β) οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα με τη χρήση νερού ως διαλύτη, και
- γ) οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα και EtOH ως διαλύτη.

Από τα φάσματα του Σχήματος 5.3 διαπιστώνεται ο σχηματισμός των φάσεων MgO και CeO₂. Λόγω της σημαντικής διαφοράς που παρουσιάζεται στις ιοντικές ακτίνες των ιόντων Mg²⁺ (r=0.86 nm) και Ce⁴⁺ (r=1.15 nm), η διαφορά στις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων των δύο υλικών είναι σημαντική, με αποτέλεσμα ο σχηματισμός ομογενούς στερεού διαλύματος MgO-CeO₂ να μην είναι δυνατός στις σχετικά ήπιες συνθήκες που παρασκευάστηκαν τα στερεά MgO και CeO₂. Παρόμοιο αποτέλεσμα αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [14]. Με βάση τα φάσματα του Σχήματος 5.3 το υπόστρωμα MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce και EtOH ως διαλύτη παρουσιάζει ελαφρώς πιο ευρείες κορυφές.



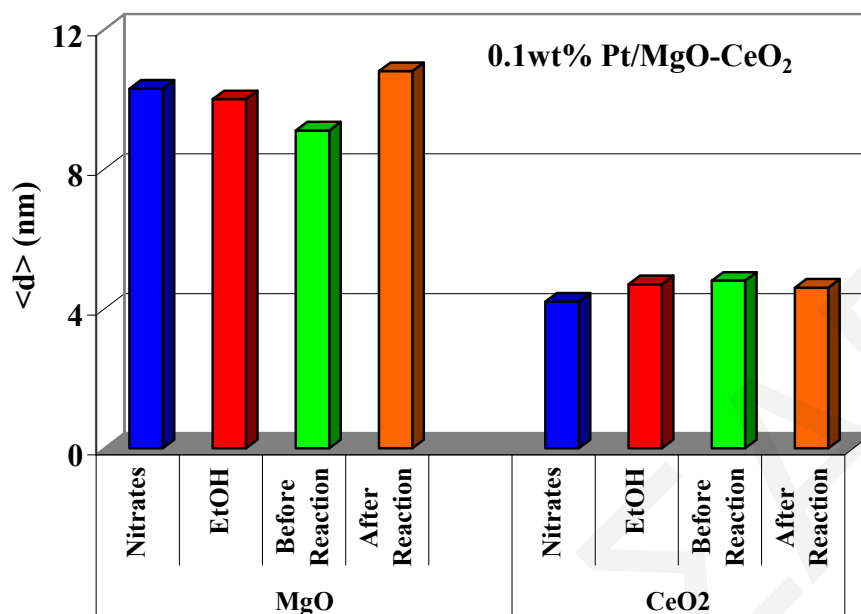
Σχήμα 5.3: Φάσματα XRD στερεών καταλυτών των οποίων τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων (διαλύτης νερό) (—), οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων (διαλύτης νερό) (—), οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων (διαλύτης EtOH) (—).

Οι κυριότερες ανακλάσεις που αντιστοιχούν στο κάθε οξείδιο, καθώς και οι σχετικές εντάσεις που αντιστοιχούν στην κάθε γωνιά περίθλασης 2θ φαίνονται στον Πίνακα 5.3. Η ταυτοποίηση των κύριων κορυφών για τα καθαρά MgO και CeO_2 έγινε με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων Crystallographica Search Match.

Πίνακας 5.3: ανακλάσεις και αντίστοιχες σχετικές εντάσεις των δύο κρυσταλλικών φάσεων MgO και CeO₂ που ανιχνεύτηκαν στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂.

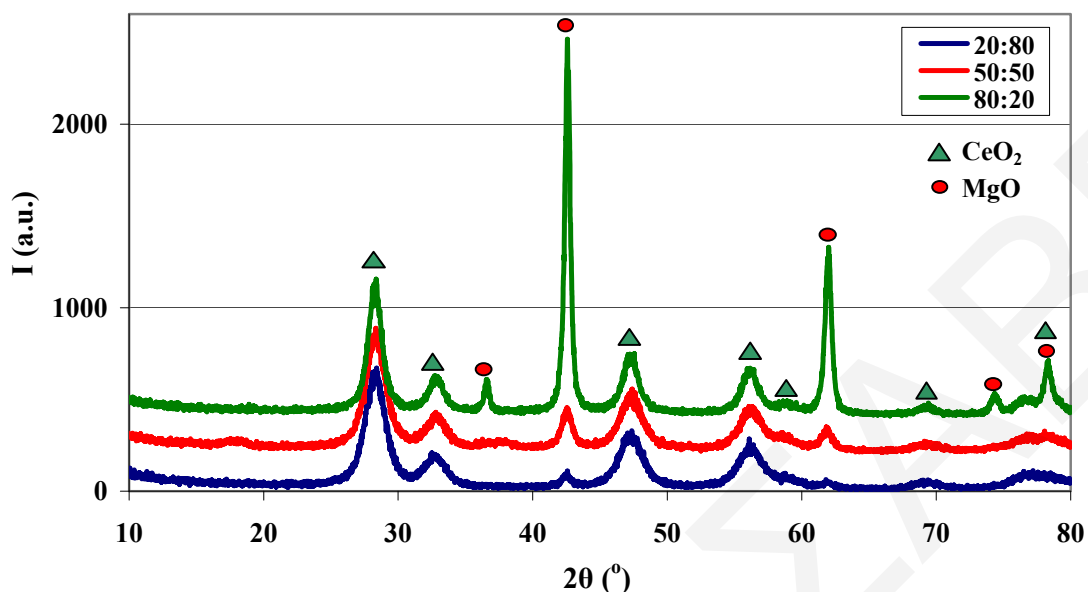
ΟΞΕΙΔΙΟ	ΓΩΝΙΑ 2θ (°)	ΣΧΕΤΙΚΗ ΕΝΤΑΣΗ (I / I ₀ × 100)
MgO	37.16	6.3
	43.07	100
	62.26	73.4
	74.73	6.1
	79	14.6
CeO₂	28.63	100
	33.22	24.2
	47.82	72.9
	56.85	54.9
	59.64	9.4
	69.5	9.1
	76.86	22.5
79	14.5	

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος <d> κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ για τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.3, όπως υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση Scherrer (εξ. 3.1). Το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών φαίνεται να παρουσιάζει το υπόστρωμα το οποίο παρασκευάστηκε με χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce. Για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) απουσία διαλύτη, μετά από αντίδραση (T=120-400°C) παρατηρείται μια μικρή αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών MgO κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με το CeO₂ (βλέπε Σχήμα 5.4). Κατά την αντίδραση NO/H₂/O₂ παράγεται H₂O το οποίο πιθανώς να ευνοεί συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του οξειδίου του μαγνησίου (surface dissolution) όπως έχει προαναφερθεί (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.4: Συγκριτικό ραβδοδιάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ για διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ και μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 100 – 400°C.

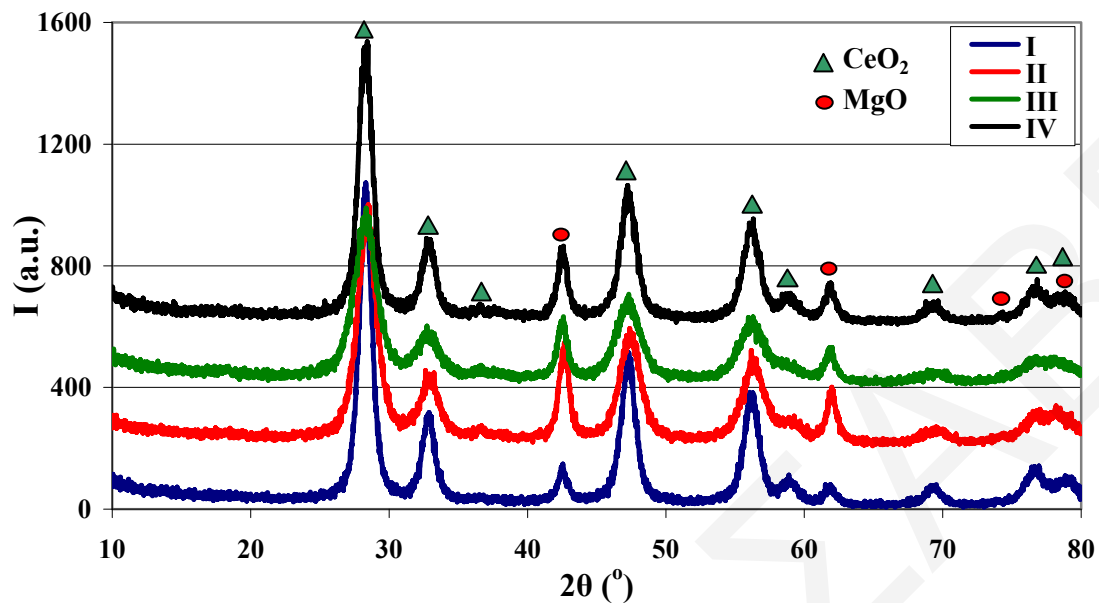
Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου των πρόδρομων αλάτων Mg και Ce (Mg:Ce(ατομική αναλογία) = 50:50, 80:20 και 20:80) στα φάσματα XRD. Το υπόστρωμα MgO-CeO₂ το οποίο παρασκευάστηκε με λόγο Mg:Ce=80:20 παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών σε σχέση με τα άλλα μικτά οξειδικά υποστρώματα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το στερεό αυτό παρουσιάζει οξείες κορυφές MgO. Αντίθετα, το υπόστρωμα MgO-CeO₂ το οποίο παρασκευάστηκε με λόγο Mg:Ce = 20:80 παρουσιάζει το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.



Σχήμα 5.5: Φάσματα XRD του μικτού οξειδικού υποστρώματος MgO-CeO₂ με ατομικούς λόγους Mg:Ce = 80:20, 50:50 και 20:80.

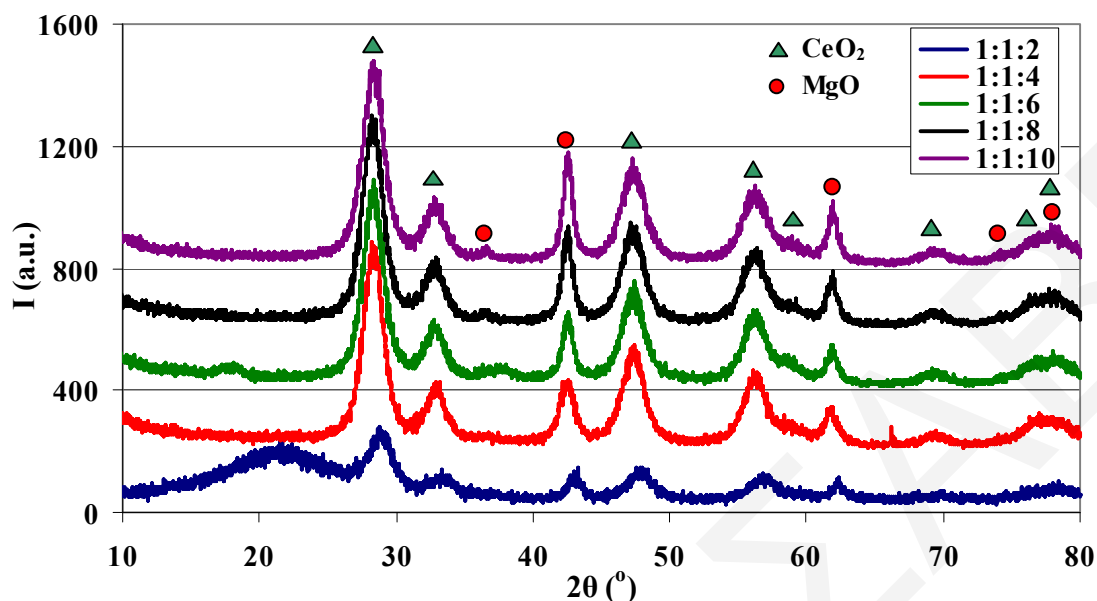
Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται φάσματα XRD που λήφθηκαν από τα στερεά 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με διάφορους συνδυασμούς οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων. Οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt σε αυτά τα υποστρώματα βρέθηκαν να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα από τους καταλύτες τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με νιτρικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce. Τα στερεά αυτά στα φάσματα XRD συμβολίζονται με I, II, III και IV (Πίνακας 5.1).

Από τα φάσματα XRD του Σχήματος 5.6 φαίνεται ότι το υπόστρωμα I παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών (πιο οξεία κύρια κορυφή), ενώ ακολουθούν τα στερεά υποστρώματα II και IV. Τέλος, το στερεό υπόστρωμα III διαθέτει το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών MgO και CeO₂, αφού παρουσιάζει ευρείες κορυφές.



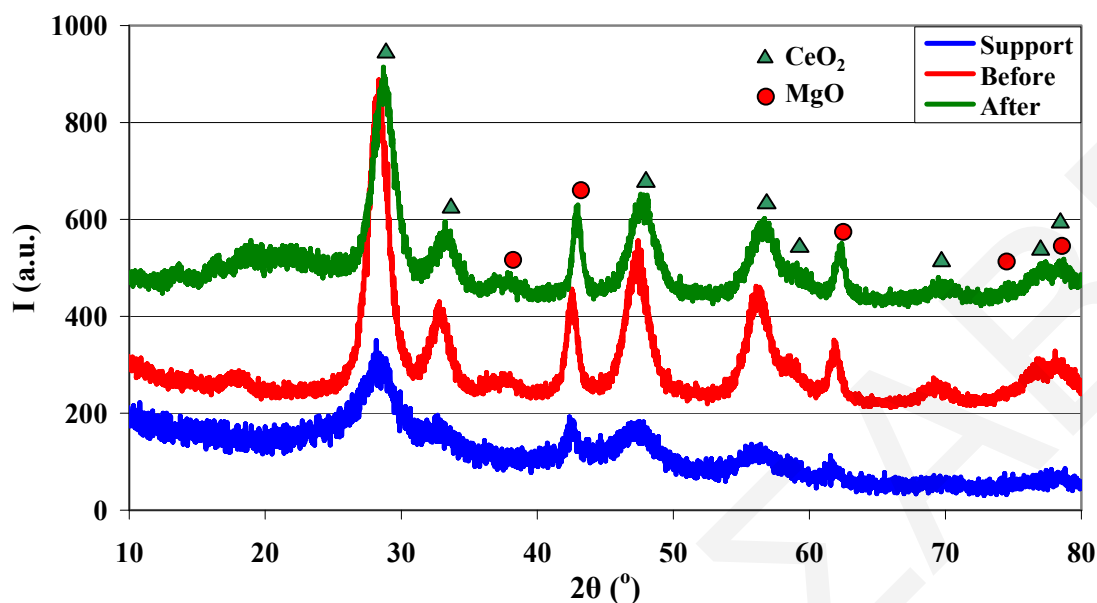
Σχήμα 5.6: Φάσματα ακτίνων-X του μικτού οξειδικού υποστρώματος MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με συνδυασμούς οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce.

Στο Σχήμα 5.7 δίνονται φάσματα XRD των στηριζόμενων καταλυτών Pt τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce, αλλά με διαφορετική ποσότητα ουρίας. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν υποστρώματα με διάφορους λόγους Mg:Ce:Urea. Το υπόστρωμα με λόγο 1:1:10 παρουσιάζει τις πιο οξείες κορυφές, άρα το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών MgO και CeO₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7, αυξάνοντας την ποσότητα της ουρίας αυξάνεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του υποστρώματος. Ο καταλύτης με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:2 παρουσιάζει πολύ ευρείες κορυφές, άρα πολύ μικρούς κρυσταλλίτες MgO και CeO₂.



Σχήμα 5.7: Συγκριτικά φάσματα περίθλασης ακτίνων-X των στερεών υποστρωμάτων MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς λόγους Mg:Ce:Urea.

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται φάσματα XRD που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ του οποίου το υπόστρωμα παρασκευάστηκε με οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce και λόγο Mg:Ce:O = 1:1:6. Ο καταλύτης αυτός σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν προηγουμένα, παρουσίασε τη μεγαλύτερη ενεργότητα σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Για τον καταλύτη αυτό λήφθηκαν φάσματα XRD πριν και μετά τις καταλυτικές μετρήσεις ως προς την αντίδραση NO/H₂/O₂ στην περιοχή 100-400°C. Από τα φάσματα XRD φαίνεται ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης πριν από την αντίδραση H₂-SCR παρουσιάζει μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για τις φάσεις MgO και CeO₂ του υποστρώματος, ενώ μετά την αντίδραση παρατηρείται σημαντική μείωση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών (διευρυμένες κορυφές). Το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται να οφείλεται στην επίδραση του H₂O που παράγεται κατά την αντίδραση και όχι σε φαινόμενα θερμικής συσσωμάτωσης, αφού ο καταλύτης πριν την αντίδραση H₂-SCR έχει υποστεί θερμική κατεργασία υπό ροή 20%O₂/He στους 500°C για 2 h.



Σχήμα 5.8: Φάσματα XRD του στερεού MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα και λόγο Mg:Ce:O = 1:1:6, και του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ πριν και μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹, T=100-400°C.

Στους Πίνακες 5.4 και 5.5 παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO₂ και MgO, αντίστοιχα, όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα XRD και την εξίσωση Scherrer (εξ. 3.1). Οι κρυσταλλίτες CeO₂ και MgO παρουσιάζουν παρόμοιο μέγεθος σε σχεδόν όλα τα υποστρώματα MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, *d*, του CeO₂ και MgO δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες της μεθόδου σύνθεσης (urea combustion method). Το μοναδικό στερεό του οποίου το μέγεθος των κρυσταλλιτών εμφανίζει μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα είναι αυτό που παρασκευάστηκε με λόγο πρόδρομων αλάτων Mg:Ce = 80:20. Το στερεό αυτό παρουσιάζει κρυσταλλίτες MgO πολύ μεγάλου μεγέθους. Αυτό όμως δεν παρατηρείται στην περίπτωση του CeO₂ και του στερεού MgO-CeO₂ με λόγο Mg:Ce = 20:80. Η επίδραση της συγκέντρωσης Mg και Ce στο περιβάλλον εφαρμογής της μεθόδου της ουρίας ως προς τον καθορισμό του τελικού μεγέθους των μικρο-κρυσταλλικών MgO και CeO₂ φαίνεται να είναι διαφορετικός.

Πίνακας 5.4: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών CeO₂ ως προς τις συνθήκες σύνθεσης του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας.

CeO ₂	d (nm)
Mg:Ce:Urea = 1:1:6, πριν από αντίδραση	4.75
Mg:Ce:Urea = 1:1:6, μετά από αντίδραση	4.6
Υπόστρωμα Mg:Ce = 50:50	3.1
Mg:Ce:Urea = 1:1:2	4.5
Mg:Ce:Urea = 1:1:4	4.8
Χρήση EtOH ως διαλύτη	4.7
Mg:Ce = 80:20	18.1
Mg:Ce = 20:80	4.6
Mg:Ce:Urea = 1:1:8	4.6
Mg:Ce:Urea = 1:1:10	4.5
Mg:Ce:Urea = 1:1:6 (νιτρικά πρόδρομα άλατα)	4.2
I	7.4
II	5.2
III	4.4
IV	6.7

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/50%κ.β.MgO-50%κ.β.CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της φυσικής ανάμιξης εμπορικών οξειδίων βρέθηκε να είναι 44 και 41 nm, αντίστοιχα. Στον ίδιο καταλύτη, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών είναι για το CeO₂ 4.75 nm και για το MgO 9.1 nm. Συμπερασματικά, η μέθοδος σύνθεσης του υποστρώματος με τη χρήση ουρίας οδηγεί στο σχηματισμό μικροκρυσταλλικών πρωτογενών σωματιδίων του συγκεκριμένου υποστρώματος, όπου όπως θα δειχθεί σε επόμενο κεφάλαιο οδηγεί σε πιο εκλεκτικό καταλυτικό σύστημα Pt/MgO-CeO₂.

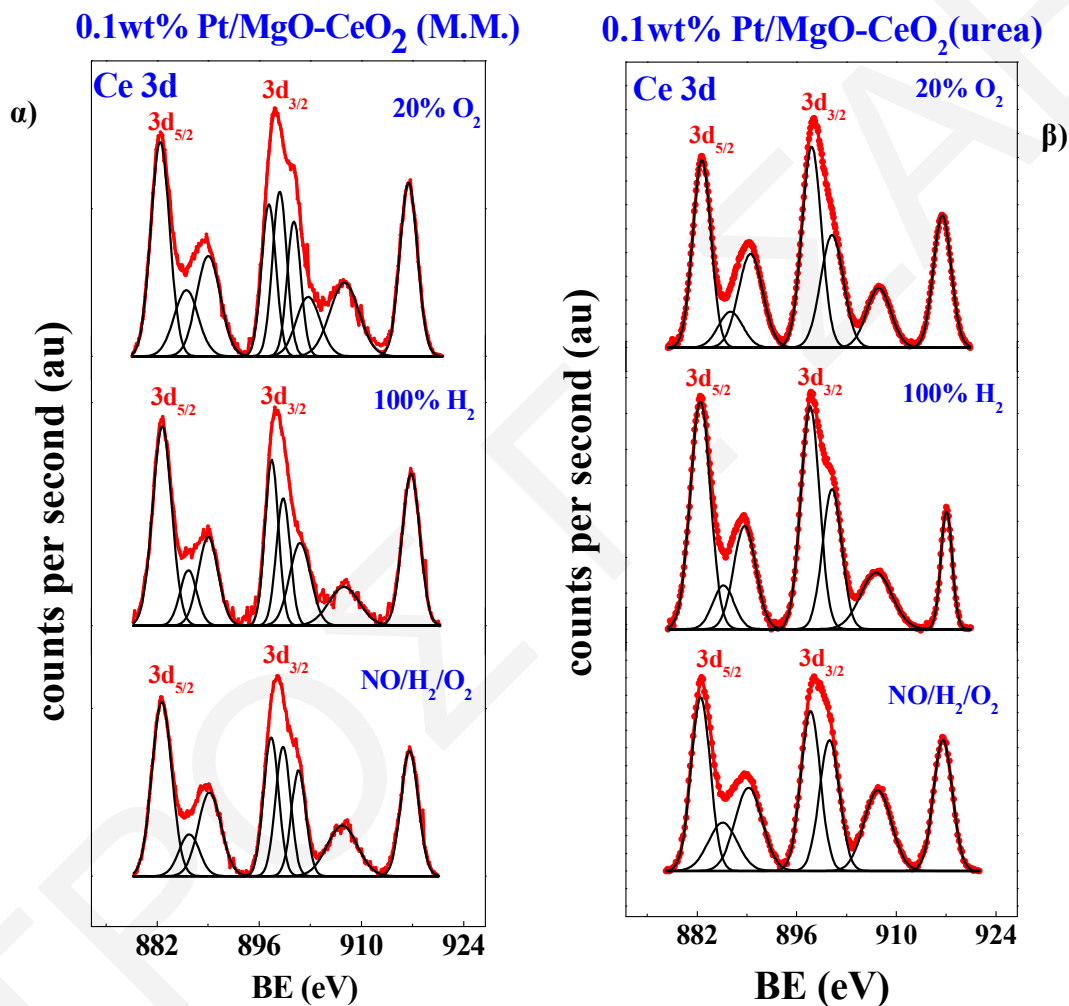
Πίνακας 5.5: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών CeO₂ ως προς τις συνθήκες σύνθεσης του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας.

MgO	d (nm)
Mg:Ce:Urea = 1:1:6, πριν από αντίδραση	9.1
Mg:Ce:Urea = 1:1:6, μετά από αντίδραση	10.8
Υπόστρωμα Mg:Ce = 50:50	9.8
Mg:Ce:Urea = 1:1:2	7.8
Mg:Ce:Urea = 1:1:4	7.0
Χρήση EtOH ως διαλύτη	10.0
Mg:Ce = 80:20	18.1
Mg:Ce = 20:80	11.5
Mg:Ce:Urea = 1:1:8	9.1
Mg:Ce:Urea = 1:1:10	9.8
Mg:Ce:Urea = 1:1:6 (νιτρικά πρόδρομα άλατα)	10.3
I	9.6
II	9.6
III	9.5
IV	9.47

5.2.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS)

Η επιφανειακή χημική σύσταση των στερεών καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ και 0.1%κ.β.Pt-0.1%κ.β.Pd/MgO-CeO₂ προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X μετά από οξείδωση στους 500°C για 2 h, αναγωγή στους 300°C για 2 h και αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 120°C για 30 min. Στόχος της χρήσης της συγκεκριμένης τεχνικής ήταν να εξαχθούν συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο οι κατεργασίες των υπόψη καταλυτικών επιφανειών (οξείδωση, αναγωγή, αντίδραση) επιδρούν στην χημική σύσταση της επιφάνειας του στερεού καθώς και στην οξειδωτική κατάσταση των μεταλλοατόμων της επιφάνειας, Pt και Pd. Για σκοπούς σύγκρισης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της

μηχανικής ανάμιξης των στερεών φάσεων MgO και CeO₂. Στα Σχήματα 5.9α και β παρουσιάζονται φάσματα XPS για το Ce3d των καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης (Mechanical Mixing, M.M.) και ουρίας, αντίστοιχα, μετά από οξείδωση (20%O₂/He, 500°C), αναγωγή (H₂, 300°C) και αντίδραση (NO/H₂/O₂, 120°C, 30 min).



Σχήμα 5.9: Φάσματα XPS Ce3d των καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους μηχανικής ανάμιξης (α) και ουρίας (β), μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (NO/H₂/O₂).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9 δεν παρατηρούνται κάποιες μεταβολές στην ενέργεια σύνδεσης του Ce μετά την κατεργασία (οξείδωση και αναγωγή) που εφαρμόζεται στον

στερεό καταλύτη. Έτσι, το Ce παραμένει σε οξειδωτική κατάσταση Ce⁴⁺ (882.5 eV) τόσο κατά τις οξειδωτικές όσο και κατά τις αναγωγικές συνθήκες που έχουν εφαρμοστεί. Το ίδιο παρατηρείται και στην περίπτωση του Mg²⁺. Αντίθετα, έχει βρεθεί ότι ο Pt κάτω από αναγωγικές συνθήκες H₂ ανάγεται πλήρως (Pt⁰), ενώ παρουσία του μίγματος 20%O₂/He στους 500°C οξειδώνεται σε Pt²⁺ (PtO) (Πίνακας 5.6).

Παρόλο που η προκατεργασία του καταλύτη δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τις οξειδωτικές καταστάσεις του μαγνησίου και του δημητρίου, εντούτοις παρουσιάζεται μια μικρή επίδραση στις συγκεντρώσεις τους στην επιφάνεια του καταλύτη. Στους Πίνακες 5.6 και 5.7 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Πίνακας 5.6) και με μηχανική ανάμιξη (Πίνακας 5.7) μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (NO/H₂/O₂).

Όπως φαίνεται στους Πίνακες 5.6 και 5.7, το ατομικό κλάσμα Ce/Mg στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ λαμβάνει τιμές ελαφρώς χαμηλότερες σε οξειδωτικές παρά σε αναγωγικές συνθήκες. Μια πιθανή εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς είναι η ευκολότερη αναγωγή του CeO₂ σε σχέση με το MgO παρουσία H₂. Η απομάκρυνση “επιφανειακού” οξυγόνου από το CeO₂ εμπλουτίζει την «επιφανειακή» σύσταση του στερεού (σε βάθος ≈2.0 nm) σε Ce μέσω διάχυσης σε ενδοπλεγματικές θέσεις. Επιπλέον, ο επιφανειακός ατομικός λόγος Ce/Mg φαίνεται να αλλάζει σημαντικά ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής του υποστρώματος του καταλύτη, ειδικότερα στην περίπτωση χρήσης της μεθόδου της ουρίας. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει 6 φορές μεγαλύτερο λόγο Ce/Mg σε σχέση με τον καταλύτη το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με μηχανική ανάμιξη εμπορικών οξειδίων. Το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος (primary crystals) MgO και CeO₂ στις δύο περιπτώσεις. Για την ίδια κατά βάρος σύσταση σε MgO και CeO₂ στο στερεό, μεγαλύτερος αριθμός ατόμων Mg και Ce θα βρίσκεται στην «επιφάνεια» την οποία ανιχνεύει η τεχνική XPS σε κρυσταλλίτες μικρότερου μεγέθους.

Πίνακας 5.6: Ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He).

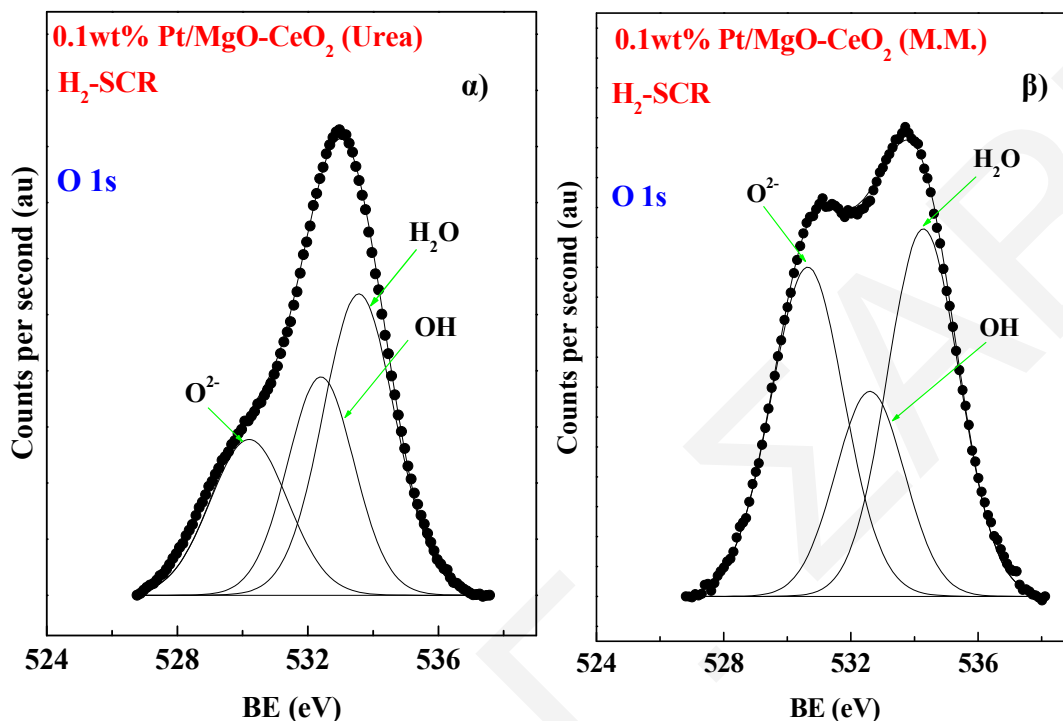
Κατεργασία	Mg2p	Ce3d_{5/2}	Pt4f_{7/2}	Ce/Mg x 10²	Pt/Mg x 10³
Οξείδωση	50.0	882.6	73.4	1.0	0.6
Αναγωγή	50.2	882.5	71.7	1.1	0.5
Αντίδραση	50.2	882.5	73.7	1.1	0.5

Πίνακας 5.7: Ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης, μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He).

Κατεργασία	Mg2p	Ce3d_{5/2}	Pt4f_{7/2}	Ce/Mg x 10²	Pt/Mg x 10³
Οξείδωση	50.1	882.6	73.3	5.9	2.5
Αναγωγή	50.1	882.5	71.7	6.1	2.2
Αντίδραση	50.0	882.7	73.4	6.0	2.3

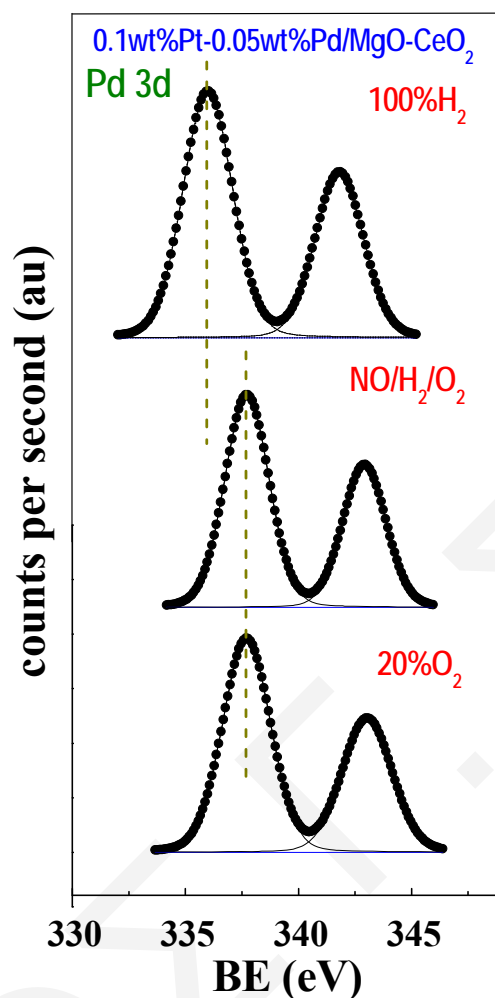
Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζονται φάσματα XPS για το O1s που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης (Mechanical Mixing, M.M.) εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ και ουρίας, αντίστοιχα, μετά από αντίδραση H₂-SCR (NO/H₂/O₂) στους 140°C για 30 min. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10, οι δύο στηριζόμενοι καταλύτες παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά την συγκέντρωση του επιφανειακού οξυγόνου (O²⁻). Συγκεκριμένα, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της ουρίας παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση O²⁻ σε σχέση με τον καταλύτη το υπόστρωμα του οποίου προέκυψε μετά από μηχανική ανάμιξη εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί εάν θεωρηθεί ότι στην περίπτωση του υποστρώματος MgO-CeO₂ το οποίο παρασκευάστηκε

με τη μέθοδο της ουρίας έχει δημιουργηθεί αυξημένη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου στη φάση του CeO₂.



Σχήμα 5.10: Φάσματα XPS (O1s) για τους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ (H₂-SCR) στους 140°C. Μέθοδοι παρασκευής υποστρώματος: α) Μέθοδος Ουρίας (urea), β) Μηχανική Ανάμιξη εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ (MM).

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζονται φάσματα XPS για το Pd3d του διμεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη 0.1%κ.β.Pt -0.05%κ.β.Pd/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας. Η εναπόθεση των δραστικών μεταλλικών φάσεων έγινε σε δύο στάδια. Αρχικά εναποτέθηκε ο Pt και ακολούθως το Pd. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [15], οι τιμές της ενέργειας σύνδεσης για το Pd²⁺ (οξειδωμένο, PdO) και το μεταλλικό (ανηγμένο) Pd⁰ είναι 336.8 eV και 335.2 eV, αντίστοιχα. Επομένως, η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Pd3d_{5/2} στα 336 eV αποδίδεται στο είδος Pd⁰, ενώ η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Pd3d_{5/2} στα 337.6 eV αποδίδεται στο Pd²⁺. Στις συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ το Pd συναντάται σε μεγάλο βαθμό στην οξειδωμένη του μορφή (Pd²⁺) με ενέργεια σύνδεσης 337.6 eV.



Σχήμα 5.11: Φάσματα XPS Pd3d του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt-0.05%κ.β. Pd/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας μετά από οξείδωση (20%O₂/He, 500°C), αναγωγή (H₂, 300°C) και αντίδραση (NO/H₂/O₂, 150°C).

Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται οι ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού καταλύτη 0.1%κ.β. Pt-0.05%κ.β. Pd/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.8, το ατομικό επιφανειακό κλάσμα Ce/Mg του υπόψη καταλύτη λαμβάνει χαμηλότερες τιμές σε οξειδωτικές παρά σε αναγωγικές συνθήκες, αφού όπως επισημάνθηκε και προηγούμενα είναι ευκολότερη η αναγωγή του CeO₂ σε σχέση με το MgO παρουσία H₂.

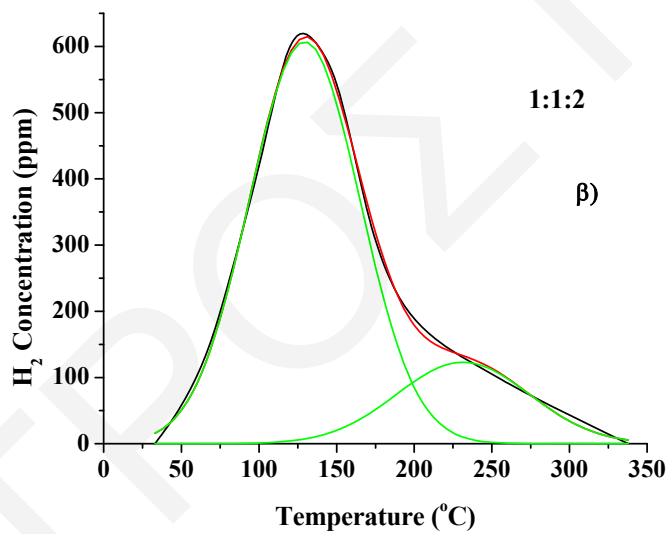
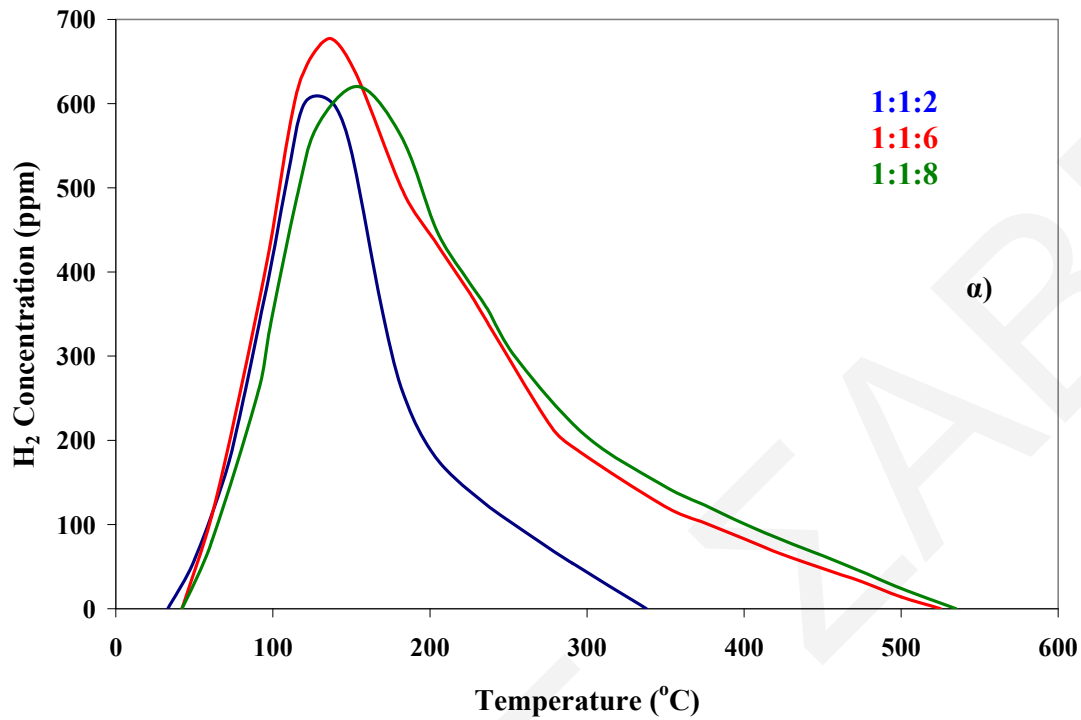
Η απομάκρυνση “επιφανειακού” οξυγόνου από το CeO₂ εμπλουτίζει την επιφανειακή σύσταση του στερεού σε Ce. Το γεγονός αυτό υφίσταται και κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αφού η τελευταία γίνεται σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες παρουσία 5%O₂ με αποτέλεσμα οι τιμές Ce/Mg κατά την αντίδραση και την οξείδωση του καταλύτη να είναι οι ίδιες.

Πίνακας 5.8: Ενέργειες σύνδεσης (eV) και επιφανειακοί ατομικοί λόγοι του στερεού καταλύτη 0.1%κ.β. Pt-0.05%κ.β. Pd/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, μετά από οξείδωση, αναγωγή και αντίδραση (NO/H₂/O₂).

Κατεργασία	Mg 2p	Ce 3d _{5/2}	O 1s	Pd3d _{5/2}	Ce/Mg	Pd/Mg
Οξείδωση 20%O₂/He, 500°C	50.1	882.7	530.4 (66) 532.6 (34)	337.6	0.023	0.0003
Αναγωγή H₂, 300°C	50.2	882.4	530.4 (68) 532.5 (32)	336	0.048	0.0008
Αντίδραση 150°C, 30 min	50.1	882.7	530.3 (65) 532.6 (35)	337.6	0.023	0.0003

5.2.5 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H₂ (H₂-TPD)

Στο Σχήμα 5.12α παρουσιάζονται φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκκρόφησης H₂ (H₂-TPD) τα οποία λήφθηκαν στους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ που παρουσίασαν την υψηλότερη δραστηκότητα ως προς την αντίδραση NO/H₂/O₂. Μετά από χρήση των εξισώσεων 2.31 και 2.32 και τις δυναμικές αποκρίσεις TPD που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.12α, υπολογίστηκε η διασπορά της δραστηκής φάσης (Pt) (Πίνακας 5.5). Στο Σχήμα 5.12α τα φάσματα εκρόφησης H₂ των στερεών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ αντιστοιχούν στις περιπτώσεις όπου το υπόστρωμα παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας απουσία διαλύτη και για λόγους Mg:Ce:Urea: 1:1:2, 1:1:6 και 1:1:8. Η κύρια κορυφή εκρόφησης που εμφανίζεται και στους τρεις καταλύτες στην θερμοκρασιακή περιοχή 125-150°C οφείλεται σε ασθενώς προσροφημένο ατομικό H το οποίο προσροφείται στην επιφάνεια του Pt [16].



Σχήμα 5.12: (α) Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) H₂ για τους στηριζόμενους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας απουσία διαλύτη και για λόγους Mg:Ce:Urea: 1:1:2 (—), 1:1:6 (—) και 1:1:8 (—). (β) Φάσμα αποσυνέλιξης

κορυφών του καταλύτη με λόγο Mg:Ce:Urea: 1:1:2 (β).

Οι Miller et al. [16] μελέτησαν την θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση H₂ σε διάφορους στηριζόμενους καταλύτες Pt και παρατήρησαν τη δημιουργία κορυφών εκρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (T>200°C), όπως και στην παρούσα περίπτωση

(Σχήμα 5.12α και β). Είναι φανερό ότι και τα τρία καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν επιφάνεια Pt η οποία συνεισφέρει δύο διαφορετικά κέντρα προσρόφησης με διαφορετική ενέργεια δεσμού Pt-H (Σχήμα 5.12). Τα αποτελέσματα αυτά φανερώνουν την επίδραση του υποστρώματος στον χημικό δεσμό Pt-H, άρα εμμέσως της επίδρασης του λόγου Mg:Ce:Urea στις χημειορροφητικές ιδιότητες της εναποτιθέμενης φάσης Pt.

Τη μεγαλύτερη διασπορά παρουσιάζει ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) *απουσία διαλύτη*, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9: Μετρήσεις διασποράς δραστικής φάσης Pt σε καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας.

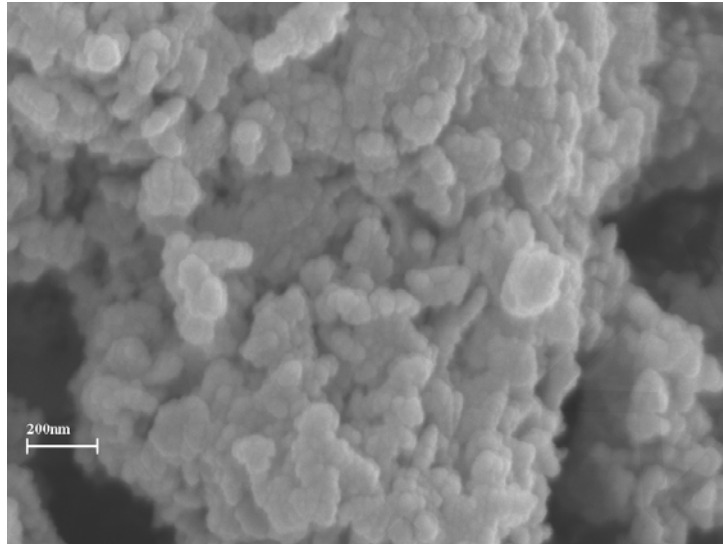
a/a	Καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO ₂	Διασπορά D (%)
1	Mg:Ce:Urea = 1:1:6, απουσία διαλύτη	92
2	Mg:Ce:Urea = 1:1:2, απουσία διαλύτη	89
3	Mg:Ce:Urea = 1:1:8, απουσία διαλύτη	61
4	Mg:Ce:Urea = 1:1:6, παρουσία H ₂ O	75
5	Mg:Ce:Urea = 1:1:6, παρουσία EtOH	72

5.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Μικροανάλυση Ακτίνων-X

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στη σύσταση των σωματιδίων του στερεού καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X (EDX). Οι φωτογραφίες που έχουν ληφθεί αφορούν την τελική μορφή των καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, μετά το στάδιο της πύρωσης στους 500°C για 2 h παρουσία 20%O₂/He.

Στα Σχήματα 5.13 και 5.14 παρουσιάζονται ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6. Όπως φαίνεται από Σχήμα 5.13, αρχικά σχηματίστηκαν μικροί κρυσταλλίτες MgO και CeO₂ οι οποίοι κατά το στάδιο της πύρωσης οδήγησαν στο σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων

(δευτερογενείς κρυσταλλίτες) μεγέθους 0.1-3 μm (Σχήμα 5.13). Παρόλα αυτά, παρατηρείται μια σχετική ομοιομορφία όσον αφορά στο μέγεθος των κρυσταλλιτών των οξειδίων MgO και CeO₂ που αποτελούν το υπόστρωμα.

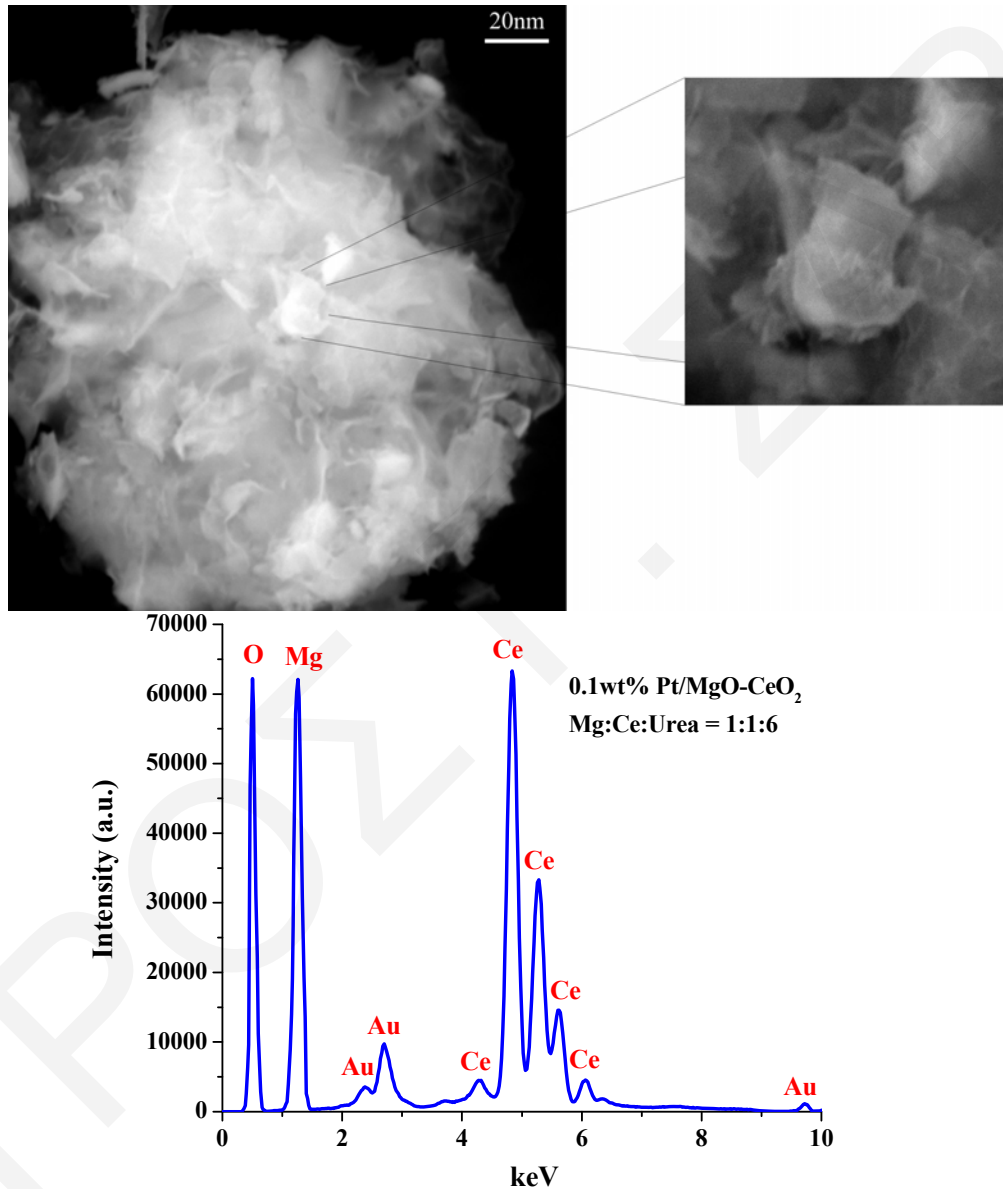


Σχήμα 5.13: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6.

Μια παράμετρος η οποία οδηγεί στο σχηματισμό αντίθεσης στην εικόνα σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι αυτή του ατομικού αριθμού Z, όπου η λαμβανόμενη εικόνα προκύπτει από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Η αντίθεση αυτή βασίζεται στην αύξηση του ποσοστού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με αύξηση του ατομικού αριθμού Z, επομένως της ατομικής μάζας. Έτσι, το εκπεμπόμενο σήμα εξαρτάται από τη σύσταση της «επιφάνειας» του δείγματος. Οι εικόνες που προέρχονται από τα ηλεκτρόνια αυτά και οι οποίες παρέχουν τις αντιθέσεις (contrast) οφείλονται στο διαφορετικό ατομικό αριθμό που διαθέτουν τα διάφορα στοιχεία. Έτσι, στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό Z, όπου το ηλεκτρόνιο μπορεί να απομακρυνθεί από την εξώτατη στοιβάδα πιο εύκολα λόγω χαμηλότερης ενέργειας σύνδεσης, φαίνονται φωτεινότερα από τα ελαφρύτερα στοιχεία. Με αυτό τον τρόπο στις ηλεκτρονικές

φωτογραφίες σάρωσης οι περιοχές με φωτεινό χρώμα οφείλονται στο CeO₂, ενώ οι περιοχές που ανήκουν στο MgO θα εμφανίζονται πιο σκοτεινές.

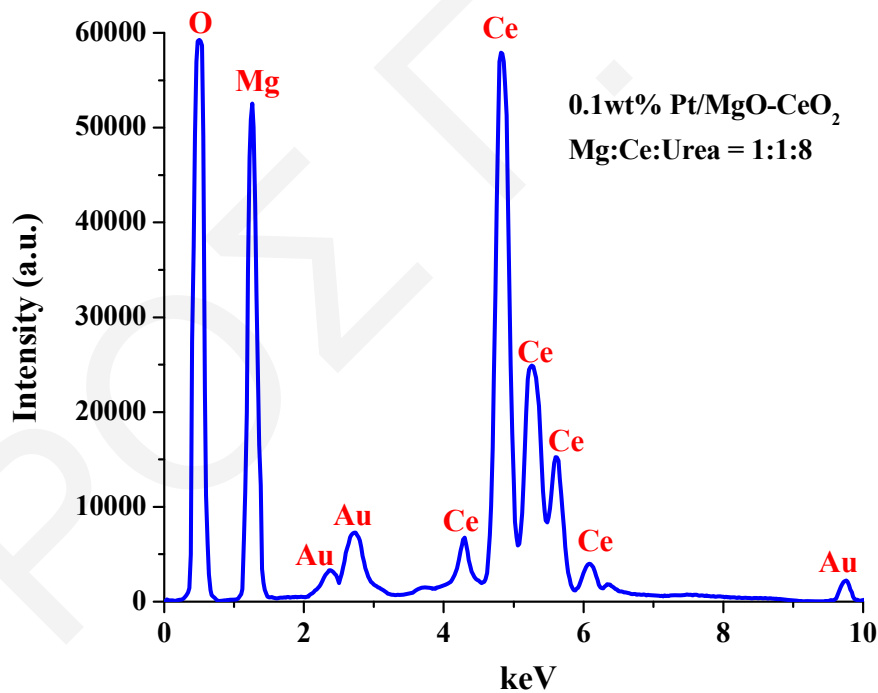
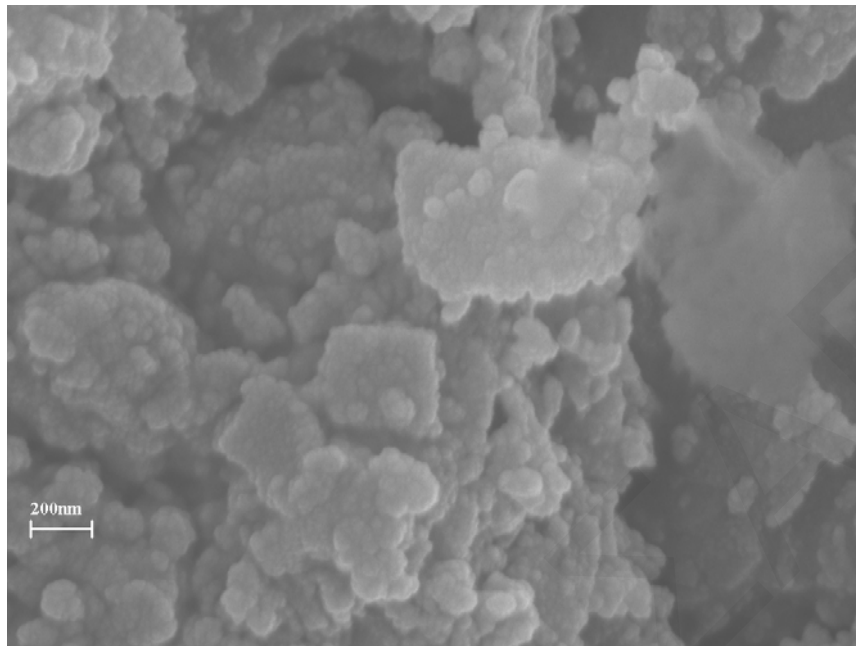
Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση οι μικροκρυσταλλίτες MgO και CeO₂ που αποτελούν το υπόστρωμα του υπό μελέτη στερεού καταλύτη.



Σχήμα 5.14: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης και φάσμα μικροανάλυσης (EDX) για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6.

Όπως φαίνεται από τη φωτογραφία αυτή (Σχήμα 5.14), παρατηρούνται ανάμικτες οξειδικές φάσεις MgO και CeO₂ όπως αυτές δημιουργήθηκαν κατά την αντίδραση ανάφλεξης παρουσία ουρίας. Τα σωματίδια του υποστρώματος παρουσιάζουν σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών των φάσεων MgO και CeO₂, όπως επίσης και πιθανής άμορφης στερεής δομής [17]. Οι μικροκρύσταλλοι συσσωματώνονται με αποτέλεσμα να προκύπτουν μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται κι από τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν για το ίδιο στερεό (Πίνακες 5.4 και 5.5).

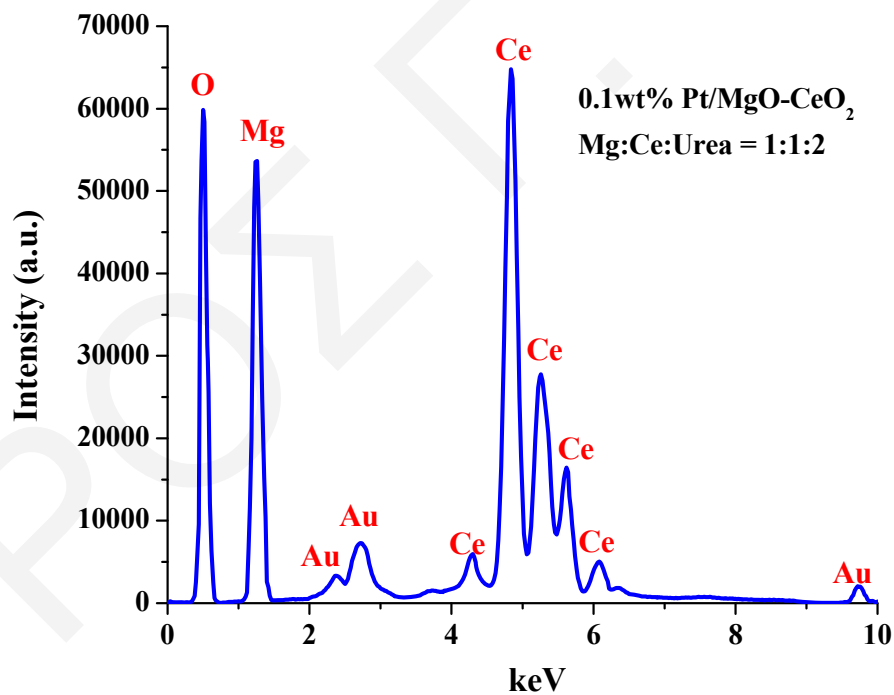
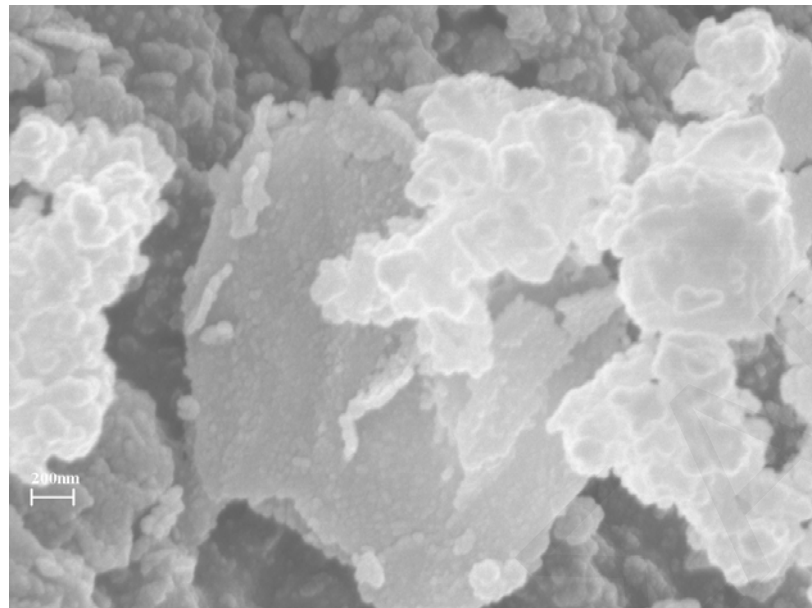
Η φωτογραφία SEM του Σχήματος 5.15 αφορά στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:8. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ότι η κατανομή μεγέθους των κρυσταλλιτών των οξειδίων που αποτελούν το υπόστρωμα είναι πιο ευρεία (0.1-7 μm) σε σχέση με τον προηγούμενο στερεό καταλύτη που μελετήθηκε (Σχήμα 5.13). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ποσότητα ουρίας (καύσιμο) που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του μικτού οξειδικού υποστρώματος, αφού είναι η μόνη παράμετρος που μεταβλήθηκε κατά τη διαδικασία αυτή. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν και οι Verneker et al. [18] οι οποίοι μελέτησαν διάφορα μίγματα καυσίμου-οξειδωτικού μέσου με τη βοήθεια υπολογισμών θερμοδυναμικών παραμέτρων που επηρεάζουν τη σύνθεση. Οι ερευνητές παρατήρησαν την ύπαρξη βέλτιστης αναλογίας καυσίμου-οξειδωτικού μέσου η οποία μεταβάλλεται ανάλογα με το οξειδωτικό μέσο και το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Έτσι, στην περίπτωση του στερεού MgO-CeO₂ με κατά βάρος αναλογία Mg:Ce:Urea = 1:1:8 η ποσότητα καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε είναι μεγαλύτερη (fuel rich) από τη στοιχειομετρική αναλογία με αποτέλεσμα η καύση της ουρίας να απελευθερώσει μεγαλύτερη από την απαιτούμενη θερμότητα. Ως συνέπεια αυτού οι κρυσταλλίτες των οξειδικών φάσεων του υποστρώματος συσσωματώνονται ανομοιόμορφα με αποτέλεσμα να παρατηρείται ευρεία κατανομή μεγεθών των δευτερογενών κρυστάλλων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.15.



Σχήμα 5.15: Φωτογραφία σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και φάσμα μικροανάλυσης (EDX) για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:8.

Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:2. Στην περίπτωση αυτή το καύσιμο (ουρία) που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση του υποστρώματος ήταν πολύ λιγότερο (fuel lean) από τη βέλτιστη στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου/οξειδωτικού μέσου που απαιτείται για τη δημιουργία ομοιόμορφων μικροκρυστάλλων. Έτσι, όπως φαίνεται και στην φωτογραφία του Σχήματος 5.15, παρατηρείται η δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων των οξειδίων MgO και CeO₂. Στο Σχήμα 5.15 οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν στο CeO₂ και οι λιγότερο φωτεινές στο MgO.

Τα φάσματα μικροανάλυσης ακτίνων-X των υπό μελέτη στερεών που λήφθηκαν σε επιλεγμένα τμήματα σωματιδίων έδειξαν ότι αποτελούνται τόσο από MgO όσο και από CeO₂. Από τα φάσματα EDX και από τις φωτογραφίες SEM των τριών στερεών MgO-CeO₂ προκύπτει το συμπέρασμα ότι η σύσταση των σωματιδίων των στερεών φάσεων του υποστρώματος είναι πρακτικά ανεξάρτητη του μεγέθους τους και της περιοχής που επιλέγεται για μικροανάλυση. Όπως φαίνεται από τα Σχήματα των τριών υπόψη στερεών που μελετήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, τα συσσωματώματα των οξειδίων MgO και CeO₂ παρουσιάζουν μεγάλη ετερογένεια στην επιφάνεια τους, γεγονός που αναμένεται να επηρεάζει τη δραστηριότητα των καταλυτών για την αντίδραση NO/H₂/O₂. Περισσότερο ή λιγότερο καύσιμο (ουρία) οδηγεί στο σχηματισμό διαφορετικής μορφολογίας κρυσταλλιτών υποστρώματος, όπου η αναλογία Mg:Ce:Urea στην οποία επιτυγχάνεται η βέλτιστη κατανομή μεγέθους δευτερογενών κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ βρέθηκε ότι είναι 1:1:6.



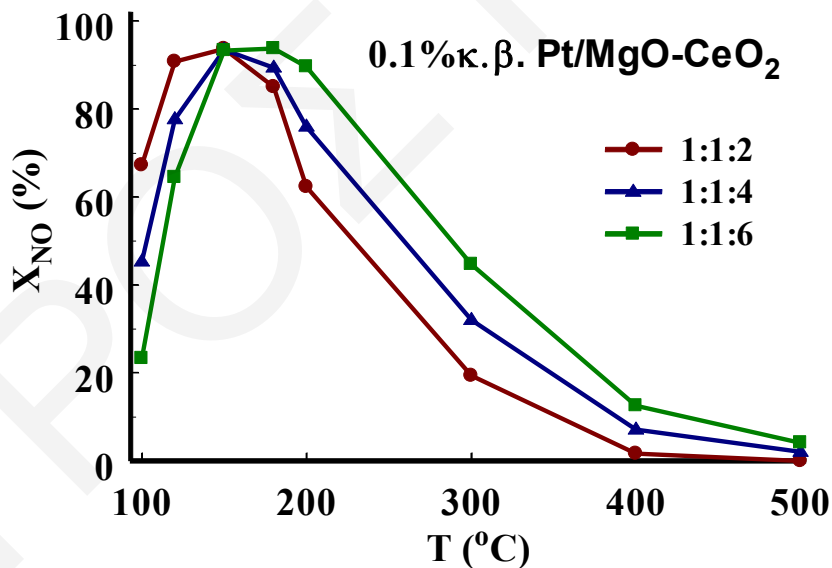
Σχήμα 5.16: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και φάσμα μικροανάλυσης (EDX) του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:2.

5.3 Καταλυτικές Μετρήσεις – Pt/MgO-CeO₂ (Μέθοδος Ουρίας)

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα σημαντικότερα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις καταλυτικές μετρήσεις που διεξήχθησαν στα στερεά Pt/MgO-CeO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C, το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας.

5.3.1 Επίδραση Χημικής Σύστασης Πρόδρομων Αλάτων Mg, Ce και Συγκέντρωσης Ουρίας

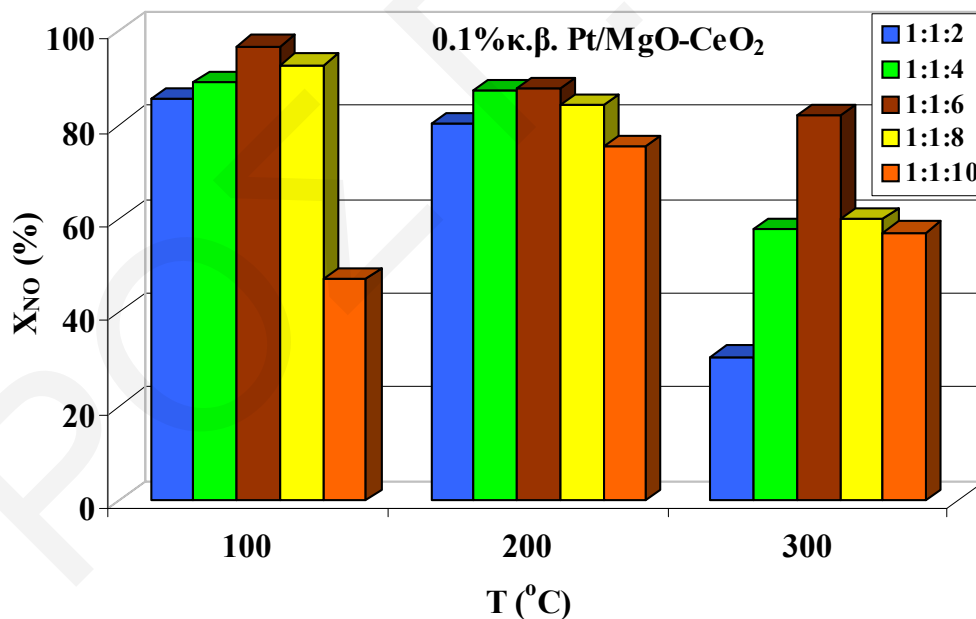
Για τη σύνθεση του υποστρώματος των στηριζόμενων καταλυτών Pt χρησιμοποιήθηκαν νιτρικά και οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα και η σύνθεση έγινε στην παρουσία ή απουσία διαλύτη H₂O ή EtOH. Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce, παρουσία νερού ως διαλύτη, και για διαφορετικούς κατά βάρος λόγους Mg:Ce:Urea.



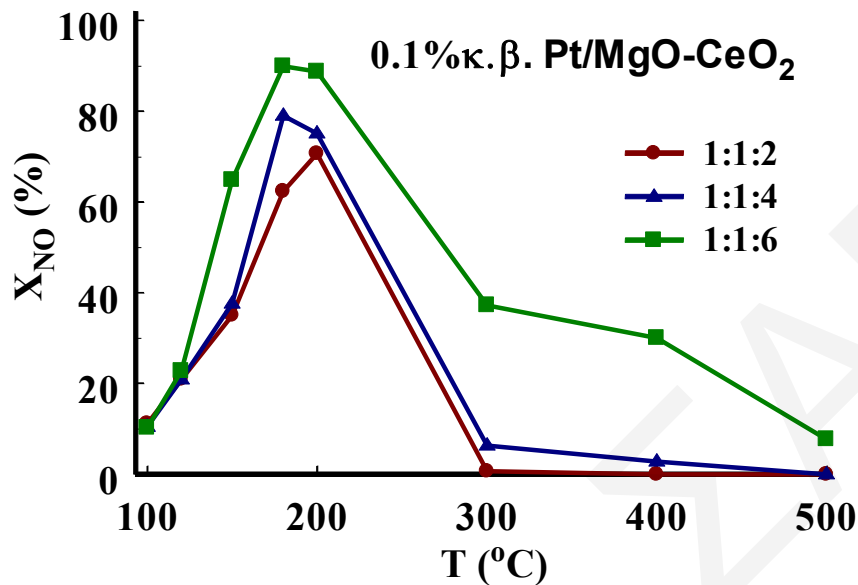
Σχήμα 5.17: Επίδραση του κατά βάρος λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με τη χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce και H₂O ως διαλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1% H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.17, οι καταλύτες διαθέτουν μεγάλο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, ενώ επιπλέον παρουσιάζουν μέγιστο βαθμό μετατροπής NO στη χαμηλή θερμοκρασία των 150°C. Ως εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας ορίζεται η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία η μετατροπή του NO είναι μεγαλύτερη ή ίση του μισού της μέγιστης μετατροπής του NO (ΔT για $X_{NO} \geq 50\%$). Πολύ σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.16 αποτελεί το γεγονός ότι με αύξηση του κατά βάρος λόγου της ουρίας προς Mg:Ce (Urea/Mg:Ce) αυξάνεται σημαντικά ο βαθμός μετατροπής του NO (ενεργότητα) των στηριζομένων καταλυτών Pt. Αντίθετα, για λόγους Mg:Ce:Urea > 1:1:6 παρατηρείται δραματική μείωση της δραστηριότητας (X_{NO} , %) (δεν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα).

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν ληφθεί και με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce (Mg ethoxide, Ce acetylacetonate) απουσία και παρουσία H₂O ως διαλύτη (Σχήμα 5.18 και 5.19, αντίστοιχα).



Σχήμα 5.18: Επίδραση του κατά βάρος λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας χρησιμοποιώντας οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce απουσία διαλύτη στην καταλυτική μετατροπή συναρτήσει της θερμοκρασίας.



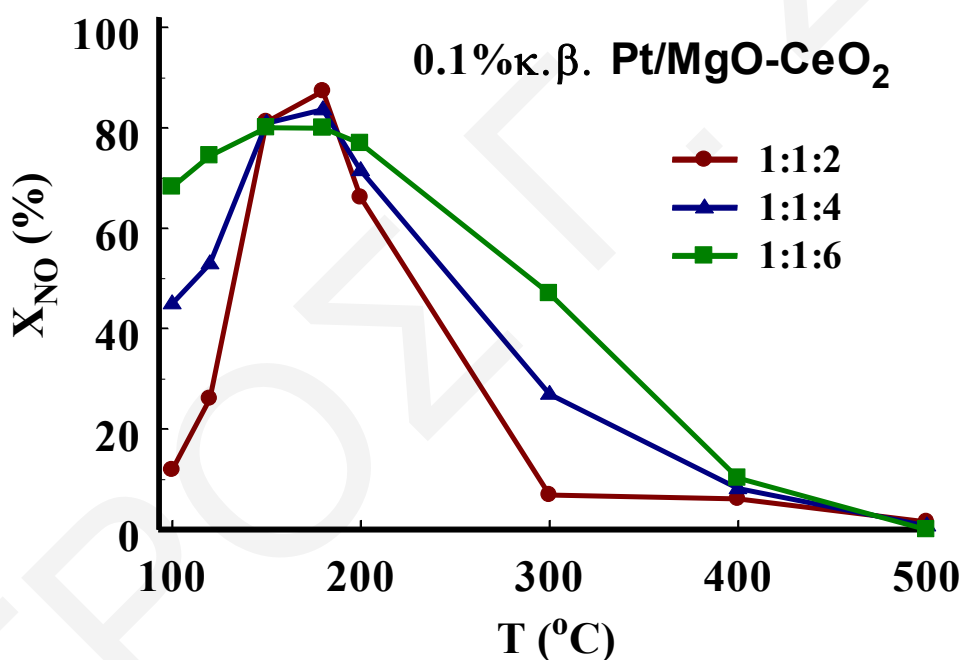
Σχήμα 5.19: Επίδραση του κατά βάρος λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε στην σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας χρησιμοποιώντας οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce και H₂O ως διαλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1% H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹. Γραφική παράσταση της καταλυτικής μετατροπής του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται ένα ευρύ θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας και μέγιστος βαθμός μετατροπής NO σε (T=180°C) ελαφρά υψηλότερη θερμοκρασία (T=165°C) από την αντίστοιχη θερμοκρασία μέγιστου που λήφθηκε στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με χρήση νιτρικών πρόδρομων αλάτων (Σχήμα 5.17). Με αύξηση του λόγου Urea/Mg:Ce παρατηρείται μέγιστος βαθμός μετατροπής για λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6 (Σχήμα 5.18), ενώ σε μεγαλύτερους λόγους Mg:Ce:Urea η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται.

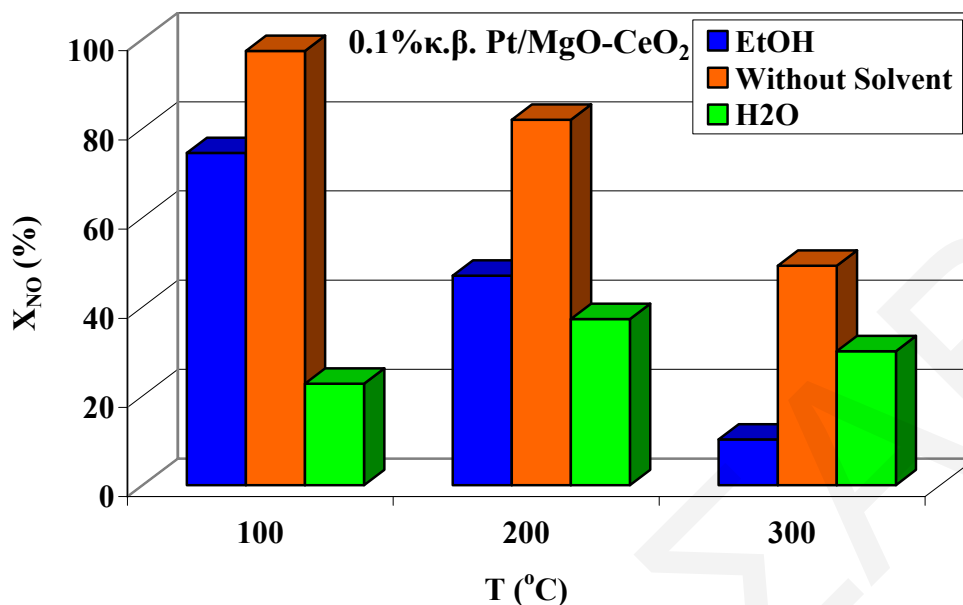
5.3.2. Επίδραση Φύσης Διαλύτη

Με στόχο την περαιτέρω βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς των πιο πάνω στερεών έγινε σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη χρήση οργανομεταλλικών

πρόδρομων αλάτων Mg και Ce (Mg ethoxide, Ce acetylacetonate) με χρήση όμως EtOH αντί H₂O ως διαλύτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.20, οι καταλύτες που προέκυψαν από την τελευταία μέθοδο παρουσιάζουν μια εκπληκτική βελτίωση της καταλυτικής τους ενεργότητας στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-150°C σε σχέση με τους καταλύτες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.19 (χρήση H₂O ως διαλύτη). Συγκεκριμένα, στον καταλύτη το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6, ο βαθμός μετατροπής του NO φτάνει το 70% στη θερμοκρασία των 100°C σε σχέση με την τιμή X_{NO}=10% (Σχήμα 5.19). Παρατηρείται επίσης ότι με αύξηση του λόγου Mg:Ce:Urea αυξάνεται η ενεργότητα των καταλυτών και διευρύνεται το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας (Σχήμα 5.20).

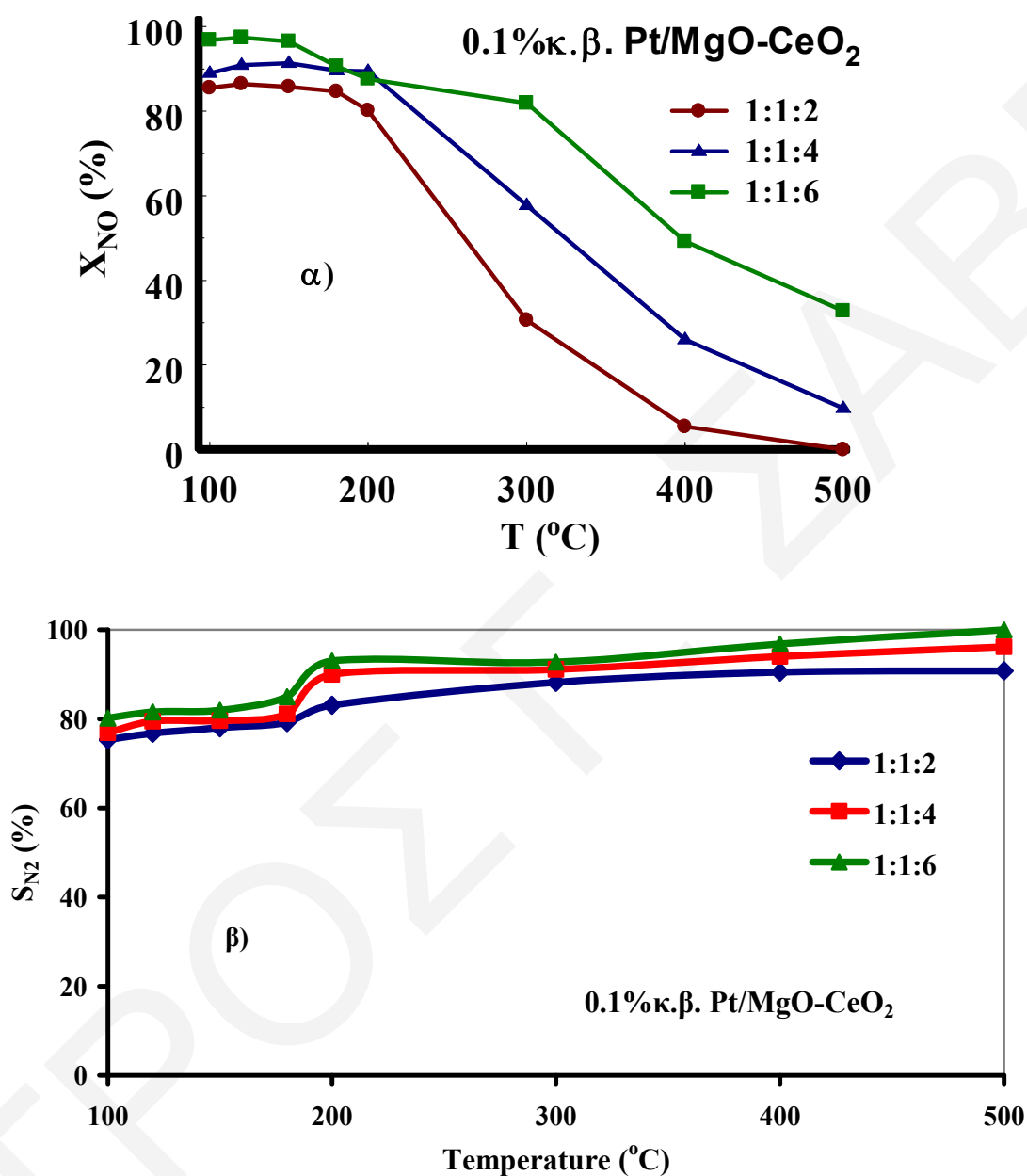


Σχήμα 5.20: Επίδραση του λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce και EtOH ως διαλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.



Σχήμα 5.21: Επίδραση της φύσης του διαλύτη στην ενεργότητα των καταλυτών Pt/MgO-CeO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-300°C, το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας με τη χρήση πρόδρομων οργανομεταλλικών αλάτων Mg και Ce (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) και με τη χρήση H₂O ή EtOH ως διαλύτη, καθώς και απουσία διαλύτη. Γραφική παράσταση της καταλυτικής μετατροπής του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας.

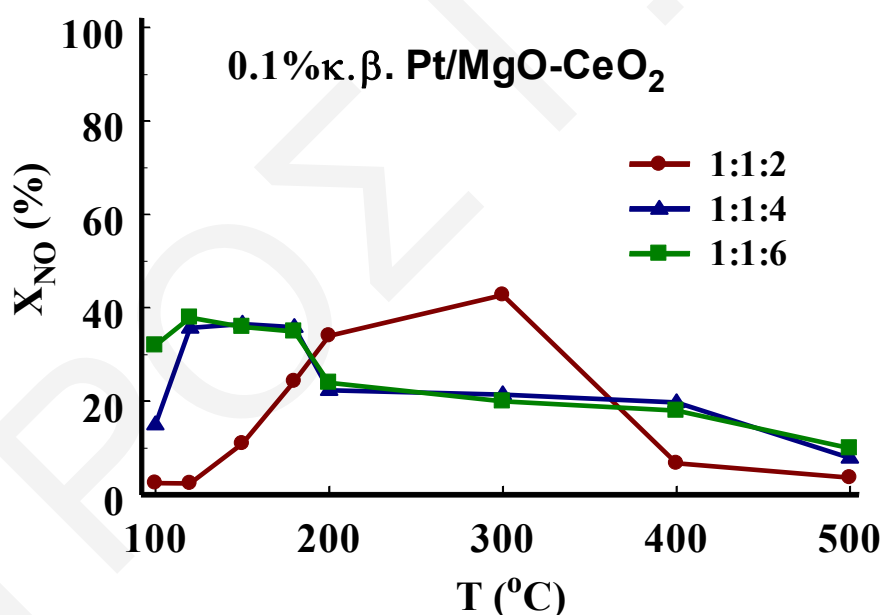
Παρασκευάστηκε επίσης χωρίς τη χρήση διαλύτη το μεικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂ όπου αποτελέσματα που λήφθηκαν διαφέρουν σημαντικά από τα προηγούμενα. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.19, 5.21 και 5.22, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων και απουσία διαλύτη παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα και μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας συγκρινόμενοι με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας H₂O και EtOH ως διαλύτη. Με αύξηση του λόγου Urea/Mg:Ce παρατηρείται και πάλι σημαντική βελτίωση στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pt/MgO-CeO₂, όπως ακριβώς και στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε νερό ή EtOH ως διαλύτης.



Σχήμα 5.22: Επίδραση του λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με χρήση πρόδρομων οργανομεταλλικών αλάτων Mg και Ce και απουσία διαλύτη στην ενεργότητα (α) και στην εκλεκτικότητα (β) της αντίδρασης H₂-SCR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.22α, ο καταλύτης του οποίου το υπόστρωμα παρασκευάστηκε με χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce (Mg ethoxide, Ce acetylacetonate), *απουσία διαλύτη* και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6, παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από όλους τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί. Συγκεκριμένα, ο τελευταίος καταλύτης παρουσιάζει σχεδόν πλήρη μετατροπή του NO στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C ($X_{NO}=85-98\%$) και εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας μεγαλύτερο των 300°C. Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι σε όλα τα καταλυτικά πειράματα που διεξήχθησαν η εκλεκτικότητα των καταλυτών ως προς N₂ βρέθηκε ότι δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μέθοδο σύνθεσης του υποστρώματος, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.22β.

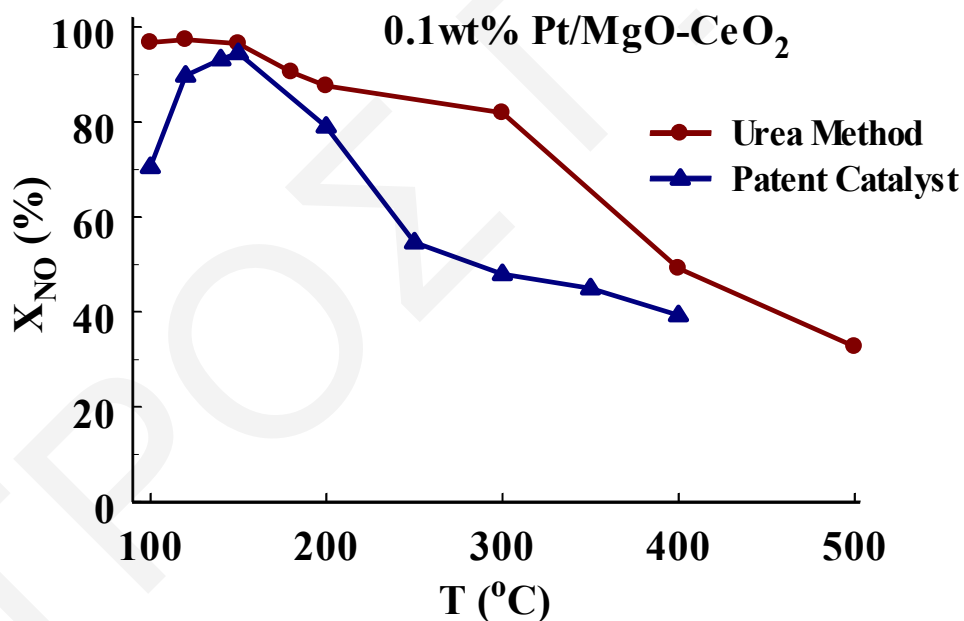
Αντίθετα, η χρήση πρόδρομων *νιτρικών αλάτων* Mg και Ce *απουσία διαλύτη* έδωσε πολύ μικρή ενεργότητα (Σχήμα 5.23) συγκρινόμενη με την ενεργότητα των στερεών που παρασκευάστηκαν με χρήση *οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων* (Σχήμα 5.22).



Σχήμα 5.23: Επίδραση του λόγου Mg:Ce:Urea που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας με χρήση πρόδρομων νιτρικών αλάτων Mg και Ce και *απουσία διαλύτη* στην ενεργότητα του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ (μετατροπή NO συναρτήσει της θερμοκρασίας). Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/ He, $W_{κατ}=0.15$ g, GHSV=80.000 h⁻¹.

5.3.3. Σύγκριση με 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ (Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας)

Συγκρίνοντας τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Urea Method, UM), απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6 (Σχήμα 5.22), με τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με φυσική ανάμιξη των φάσεων εμπορικού MgO και CeO₂ (Mechanical Mixing, M.M.) καθώς και με τη μέθοδο sol-gel [5], παρατηρείται ότι ο πρώτος καταλύτης υπερέχει σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε (Σχήμα 5.24). Συγκεκριμένα, στους 100°C ο πρώτος καταλύτης παρουσιάζει περίπου 40% υψηλότερη μετατροπή από ότι ο δεύτερος, και σημαντικά βελτιωμένο προφίλ μετατροπής NO (X_{NO}, %) στη περιοχή 100-350°C. Παρόμοια, ο πρώτος καταλύτης παρουσιάζει υψηλότερη εκλεκτικότητα από ότι ο δεύτερος σε όλη την υπό μελέτη θερμοκρασιακή περιοχή, αλλά ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 180°C (Σχήμα 5.25).

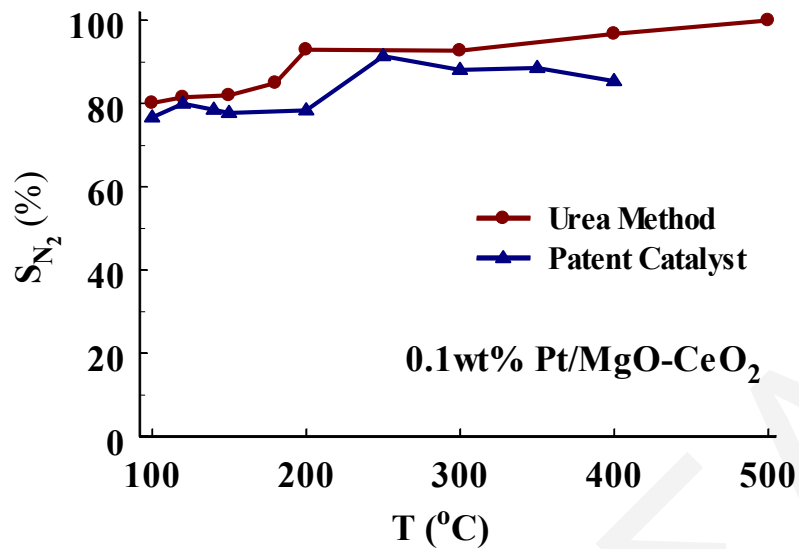


Σχήμα 5.24: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής NO (X_{NO}, %) κατά την αντίδραση NO/H₂/O₂/He (H₂-SCR) για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ όπως αυτό έχει παρασκευαστεί με τις μεθόδους μηχανικής ανάμιξης εμπορικών MgO και CeO₂ (Mechanical Mixing) και ουρίας (Urea Method). Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Η βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά του στερεού που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας με συγκεκριμένες συνθήκες πιθανό να οφείλεται στο ότι με την τελευταία μέθοδο έχει επιτευχθεί καλύτερη επαφή μεταξύ των φάσεων MgO και CeO₂ που αποτελούν το υπόστρωμα ή/και μεταξύ Pt και των οξειδικών φάσεων MgO και CeO₂ του υποστρώματος. Αποτέλεσμα είναι να ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ Pt και MgO-CeO₂ (ηλεκτρονιακές και μη) με πιθανότητα τη δημιουργία νέων καταλυτικών κέντρων. Με βάση προηγούμενες μηχανιστικές μελέτες που έγιναν στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου στο καταλυτικό σύστημα Pt/MgO-CeO₂, αποδείχτηκε ότι ο μηχανισμός της αναγωγής του NO προς N₂ προϋποθέτει την αλληλεπίδραση (συνέργεια) και των τριών φάσεων του καταλύτη (Pt, MgO, CeO₂) [19, 20].

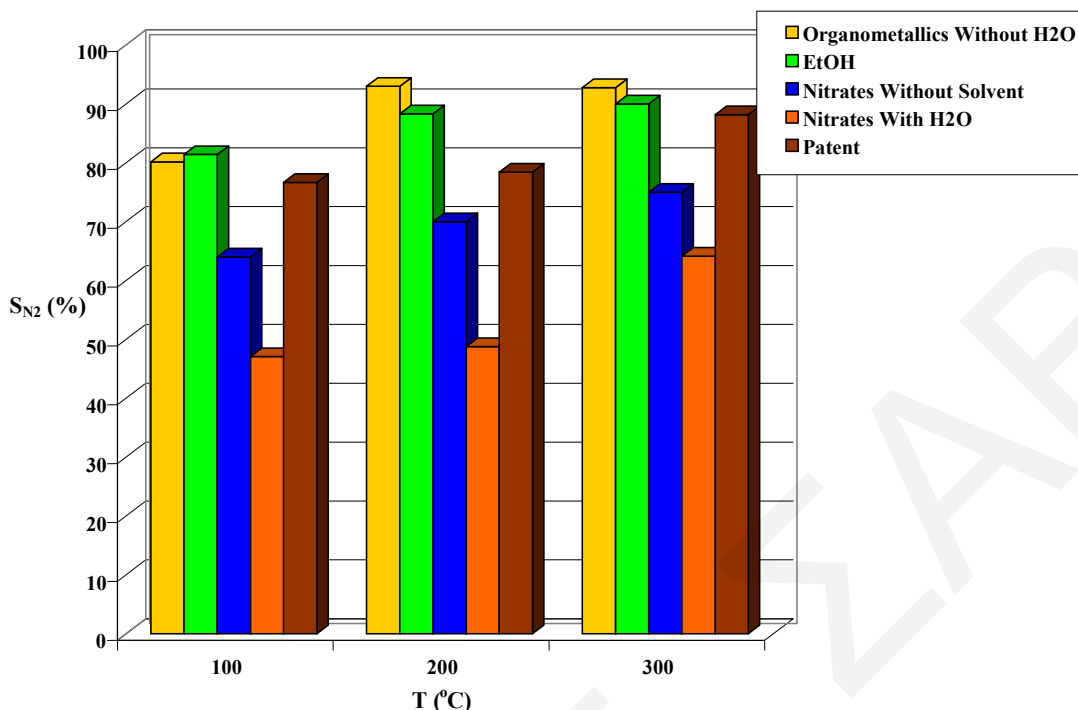
Επιπρόσθετα, τα πιο πάνω αποτελέσματα (Σχήμα 5.24) πιθανό να οφείλονται στο γεγονός ότι με η μέθοδος της ουρίας οδηγεί στο σχηματισμό μικροκρυσταλλιτών MgO και CeO₂. Το τελευταίο έχει ήδη αποδειχθεί με χρήση της τεχνικής XRD (Κεφ. 5.2.3). Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [14] ότι η ετερογένεια της επιφάνειας ενός στερεού κρυσταλλίτη εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος και την μορφολογία του. Ως αποτέλεσμα αυτού αναμένεται η επίδραση των παραμέτρων αυτών στην χημική προσρόφηση αερίων και της καταλυτικής δραστηριότητας, όπως επίσης και της επίδρασης στην διασπορά και μορφολογία του εναποτιθέμενου μετάλλου (μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες) [14]. Έχει βρεθεί ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης που οδηγούν στην παραγωγή N₂ σχηματίζονται στο υπόστρωμα ή/και στην διεπιφάνεια μετάλλου – υποστρώματος [19, 20].

Αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος λόγω της μείωσης του μεγέθους των κρυσταλλιτών των οξειδικών φάσεων (Κεφ. 5.1.2) πιθανό να έχει οδηγήσει και σε διαφορετική μορφολογία των κρυσταλλιτών αυτών όπως έχει προαναφερθεί. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανό να έχει δημιουργήσει μια διαφορετική διεπιφάνεια υποστρώματος – Pt. Σαν αποτέλεσμα αυτού θα μπορούσε να είναι η αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των ενεργών ειδών NO_x στην διεπιφάνεια και επομένως σε αύξηση του ρυθμού μετατροπής του NO.



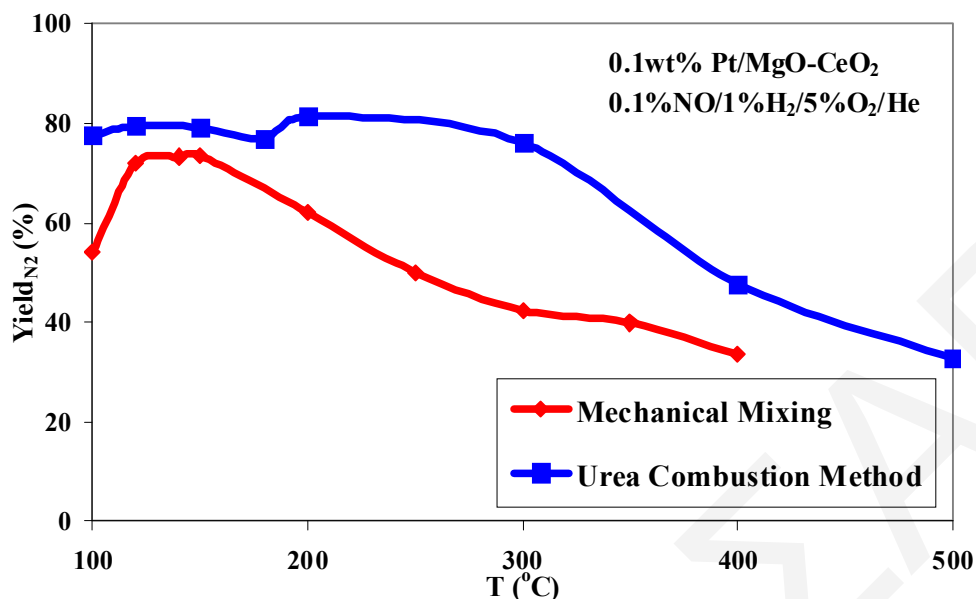
Σχήμα 5.25: Συγκριτικό διάγραμμα εκλεκτικότητας N₂ (S_{N₂}) της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He (H₂-SCR) συναρτήσεως της θερμοκρασίας για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου έχει παρασκευαστεί με τις μεθόδους της μηχανικής ανάμιξης εμπορικού MgO και CeO₂ (Mechanical Mixing) και της ουρίας (Urea Method). Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζεται συγκριτικό ραβδοδιάγραμμα της εκλεκτικότητας, S_{N₂} (%) μερικών από τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας και του καταλύτη “πατέντα”. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.26, η χρήση οργανομεταλλικών αλάτων Mg και Ce απουσία διαλύτη έχει βελτιώσει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε σχέση με τον καταλύτη “πατέντα” κατά 10 περίπου ποσοστιαίες μονάδες, από 80 σε 90% στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100 – 200°C.



Σχήμα 5.26: Συγκριτικό ραβδοδιάγραμμα εκλεκτικότητας (S_{N_2} , %) καταλυτών σε σχέση με την θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) και του καταλύτη “πατέντα”. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, $W_{κατ}$ =0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

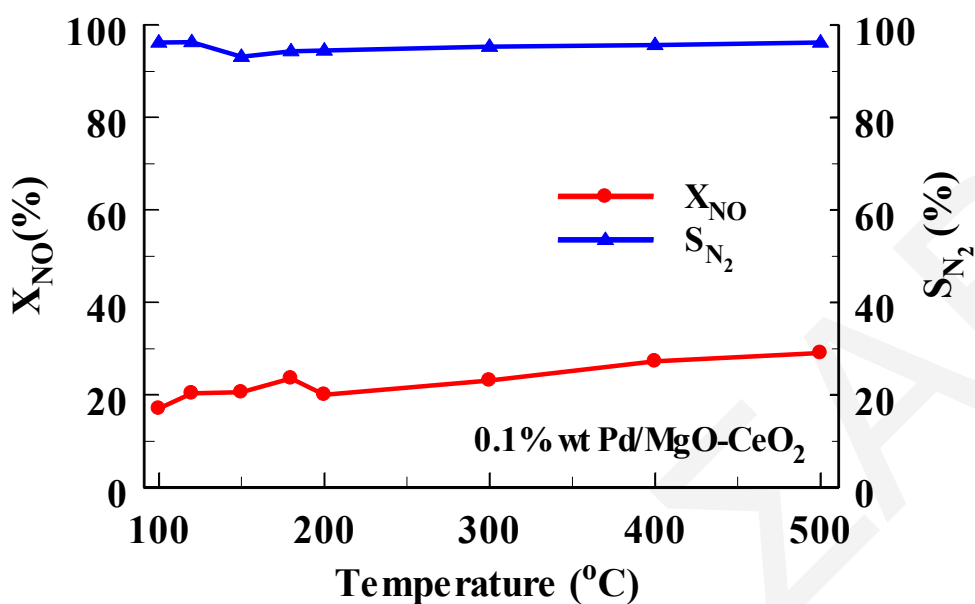
Η συνολική απόδοση ($Yield_{N_2}$ (%))= $X_{NO} \cdot S_{N_2}$) σε σχέση με την θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR των στερεών καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τις μεθόδους μηχανικής ανάμιξης εμπορικού MgO και CeO₂ και ουρίας παρουσιάζεται συγκριτικά στο Σχήμα 5.27. Όπως είναι προφανές ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της ουρίας υπερέρχει σημαντικά σε απόδοση του καταλύτη που παρασκευάστηκε με απλή ανάμιξη εμπορικών οξειδικών φάσεων MgO και CeO₂ (υπόστρωμα) σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 2.7) η εφαρμογή της μεθόδου σύνθεσης με ουρία για μεταλλοξείδα οδηγεί στο σχηματισμό μικροκρυσταλλικών υλικών. Το γεγονός αυτό φαίνεται να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη συμπεριφορά του τελικού καταλύτη στην αντίδραση NO/H₂/O₂ όπως έχει συζητηθεί προηγούμενα.



Σχήμα 5.27: Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης N₂ (Yield) της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ όπως αυτό έχει παρασκευαστεί με τις μεθόδους της φυσικής ανάμιξης (Mechanical Mixing) και της ουρίας (Urea Method), συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

5.4 Επίδραση προσθήκης Pd (Pt-Pd/MgO-CeO₂)

Προηγούμενες μελέτες που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [19, 21] έδειξαν την ευεργετική επίδραση στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ της αντίδρασης NO/H₂/O₂ παρουσία μικρής συγκέντρωσης (%κ.β.) Pd στο υπόστρωμα MgO-CeO₂. Με βάση τα ευρήματα αυτά παρασκευάστηκε καταλύτης 0.1%κ.β. Pd/MgO-CeO₂ ο οποίος μελετήθηκε στις συνθήκες αντίδρασης που επιλέχθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. (0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He). Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.28. Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι το υπόστρωμα των καταλυτών στους οποίους χρησιμοποιήθηκε η δραστική φάση Pd ή Pt-Pd παρασκευάστηκε και με τη μέθοδο της ουρίας, απουσία διαλύτη και με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων (Mg ethoxide, Ce acetylacetonate).



Σχήμα 5.28: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO} , %) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N_2} , %) της αντίδρασης H₂-SCR στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, $W_{κατ.}=0.15$ g, GHSV=80.000 h⁻¹.

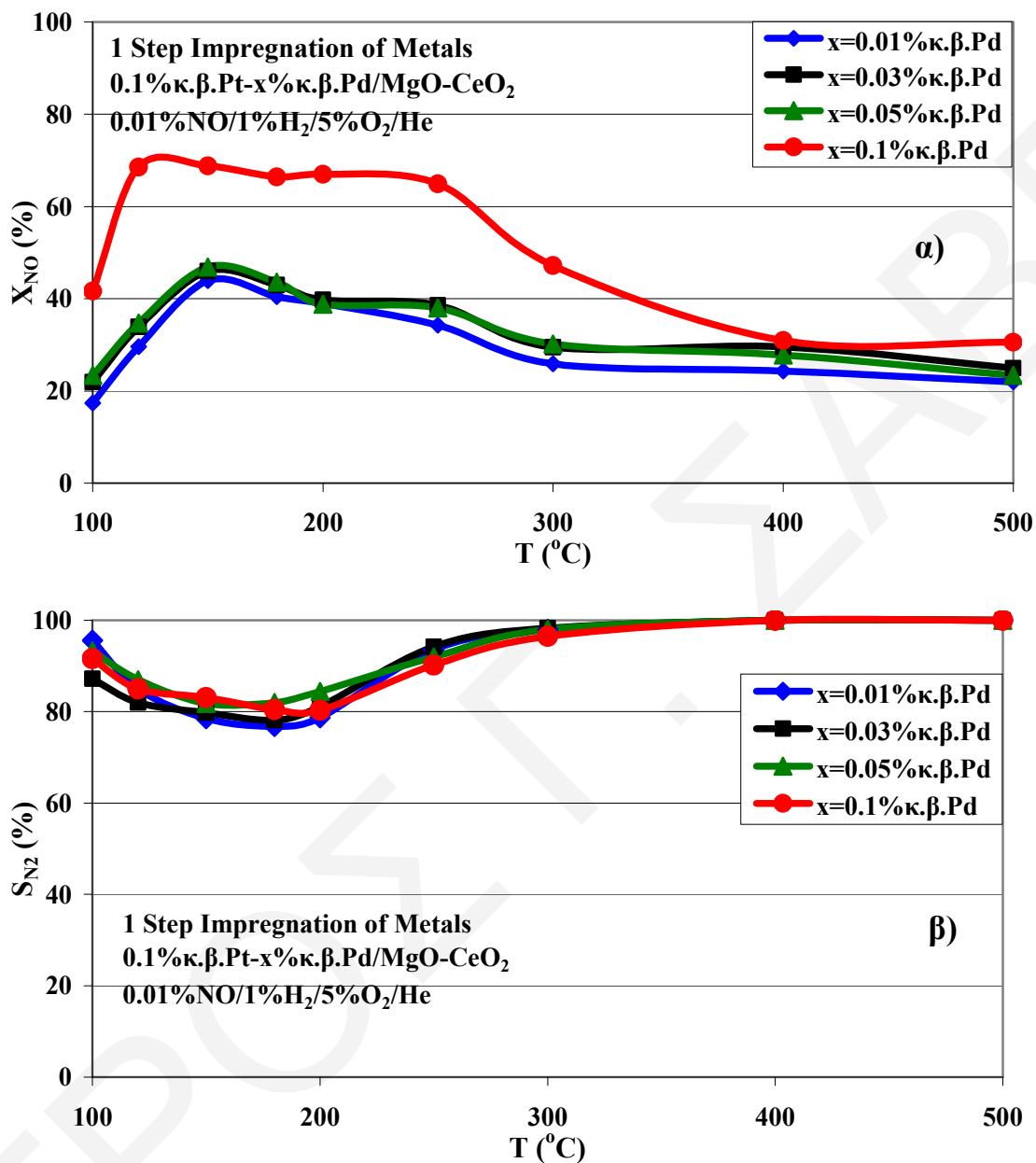
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.28, παρόλο που η μετατροπή του NO είναι αρκετά χαμηλή ($X_{NO}=17-30\%$), εντούτοις η εκλεκτικότητα ως προς N₂ λαμβάνει τιμές σταθερά μεγαλύτερες του 93% σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε (100-500°C). Τα αποτελέσματα αυτά συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα προηγούμενων μελετών ($S_{N_{2max}}=90\%$) [21] παρουσιάζονται βελτιωμένα. Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι στην παρούσα περίπτωση χρησιμοποιήθηκε υποπενταπλάσια ποσότητα δραστικής φάσης Pd. Το γεγονός αυτό οφείλεται αποκλειστικά στη χρήση διαφορετικής μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος (μέθοδος ουρίας), αφού στις προηγούμενες μελέτες το μικτό οξειδικό υπόστρωμα του καταλύτη παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της φυσικής ανάμιξης εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂.

Έχοντας υπόψη τα προηγούμενα αποτελέσματα έγιναν προσπάθειες εναπόθεσης μικρής ποσότητας Pd (0.01-0.1%κ.β.) στον στερεό καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂. Η εναπόθεση των δραστικών φάσεων Pt και Pd στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂

έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε ένα ή δύο στάδια. Στην περίπτωση όπου ο εμποτισμός έλαβε χώρα σε δύο στάδια, αρχικά εναποτέθηκε ο Pt και ακολούθως το Pd, ενώ στην περίπτωση του ενός σταδίου και τα δύο μέταλλα εναποτέθηκαν ταυτόχρονα. Οι συνθήκες αντίδρασης στις οποίες έγιναν οι καταλυτικές δοκιμές ήταν 0.1-0.01%NO/1%H₂/5%O₂/He, μάζα καταλύτη 0.15 g και συνολική ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV) 80.000 h⁻¹. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων που λήφθηκαν σε στερεά το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε είτε με φυσική ανάμιξη των εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ είτε με τη μέθοδο της ουρίας, απουσία διαλύτη, και με λόγο Mg:Ce:Ουρία = 1:1:6 (Mg ethoxide, Ce acetylacetonate).

5.4.1 Μέθοδος Μηχανικής Ανάμιξης - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Ένα Στάδιο

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων σε στερεά στα οποία η δραστική φάση Pt-Pd εναποτέθηκε στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂ σε ένα στάδιο. Στο Σχήμα 5.29 παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων για το στερεό 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂ (x=0.01-0.1%κ.β.Pd) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C και με σύσταση τροφοδοσίας 100ppmNO/1%H₂/5%O₂/He. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.29α, σε χαμηλές φορτίσεις Pd (0.01-0.05%κ.β.) η μετατροπή του NO (X_{NO}, %) δεν ξεπερνά το 60% σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Αντίθετα, με τη χρήση 0.1%κ.β.Pd η μετατροπή του NO είναι σταθερά υψηλότερη του 65% στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-250°C, με μέγιστο στους 120°C (X_{NO}=69%), ενώ η εξάρτηση της S_{N2} (%) από τη θερμοκρασία φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται από τη φόρτιση του στερεού σε Pd. Παρόλα αυτά, στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-250°C, όπου η X_{NO} παρουσιάζει αύξηση, η S_{N2} παρουσιάζει μείωση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε T>300°C επιτυγχάνεται 100% εκλεκτικότητα ως προς N₂.

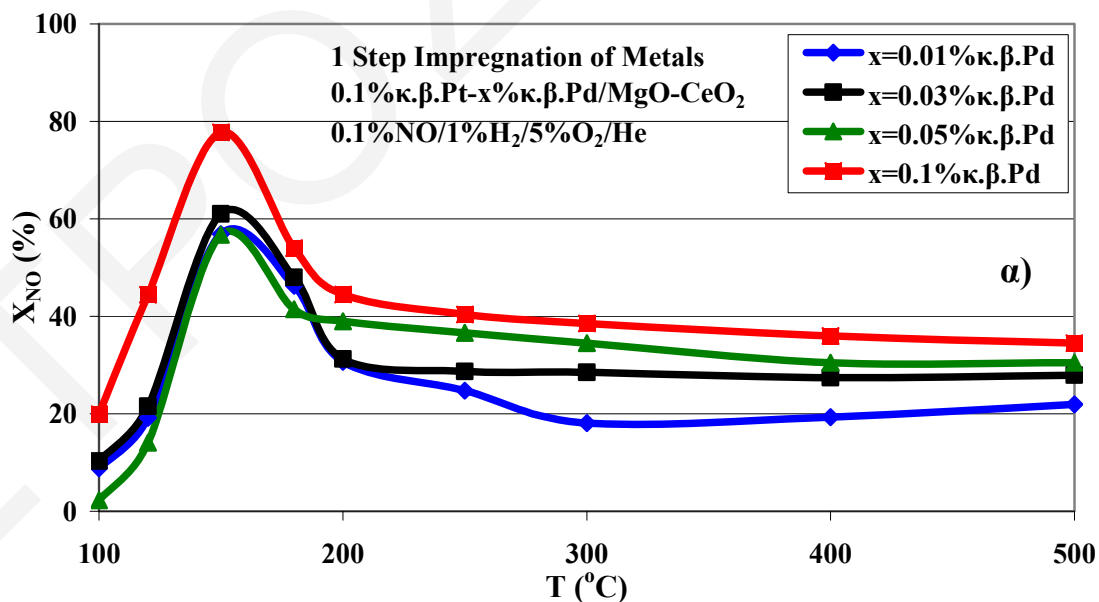


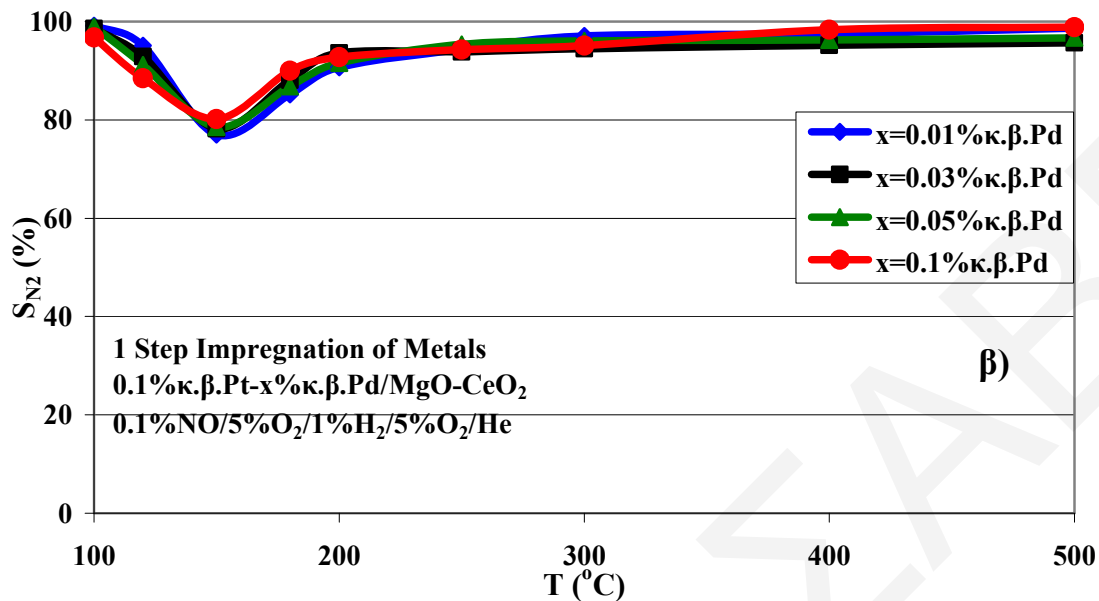
Σχήμα 5.29: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 100ppmNO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Στο Σχήμα 5.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της φόρτισης Pd (%κ.β.) στη X_{NO} (α) και την S_{N₂} (β) για το στερεό καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-

x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂ (όπου x=0.01-0.1%κ.β.Pd) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C με σύσταση τροφοδοσίας 1000ppmNO/1%H₂/5%O₂/He. Από το Σχήμα 5.30α παρατηρείται ότι η συμπεριφορά των καταλυτών με φόρτιση Pd 0.01-0.05%κ.β. σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε είναι σχεδόν παρόμοια, με την X_{NO} να μην ξεπερνά το 63% (μέγιστη X_{NO} στους 150°C). Αντίθετα, το στερεό με φόρτιση 0.1%κ.β.Pd παρουσιάζει βελτιωμένη δραστηριότητα (μέγιστη X_{NO}=78% στους 150°C). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.30β όλοι οι στερεοί καταλύτες παρουσιάζουν αρκετά παρόμοια συμπεριφορά ως προς την S_{N2} σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Από τους 100-150°C παρατηρείται μείωση της S_{N2} με ελάχιστο στους 150°C (S_{N2} = 80%), ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας η S_{N2} αυξάνεται.

Από τα Σχήματα 5.29 και 5.30 φαίνεται ξεκάθαρα ότι η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι πρακτικά ανεξάρτητη της %κ.β. φόρτισης του στερεού καταλύτη σε Pd. Επιπλέον, η αρχική συγκέντρωση του NO στο ρεύμα τροφοδοσίας (100-1000 ppm NO) δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την S_{N2} (%) των υπόψη στερεών καταλυτών. Αντίθετα, παρατηρείται αύξηση της δραστηριότητας με αύξηση της συγκέντρωσης NO στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας, ενώ την βέλτιστη συμπεριφορά και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζει το καταλυτικό σύστημα με 0.1%κ.β. φόρτιση σε Pd.



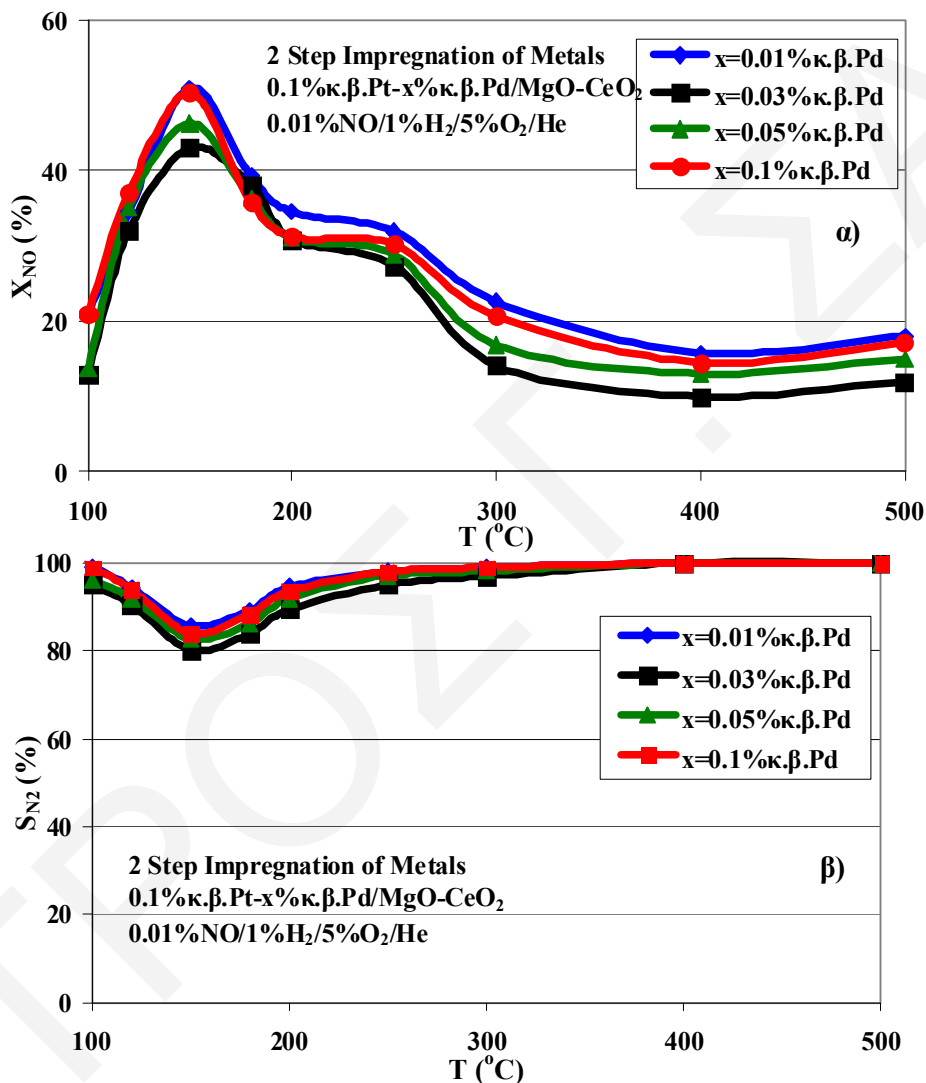


Σχήμα 5.30: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη X_{NO} (α) και της S_{N_2} (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppmNO/1%H₂/5%O₂/He, $W_{κατ}$ =0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

5.4.2 Μέθοδος Μηχανικής Ανάμιξης - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Δύο Στάδια

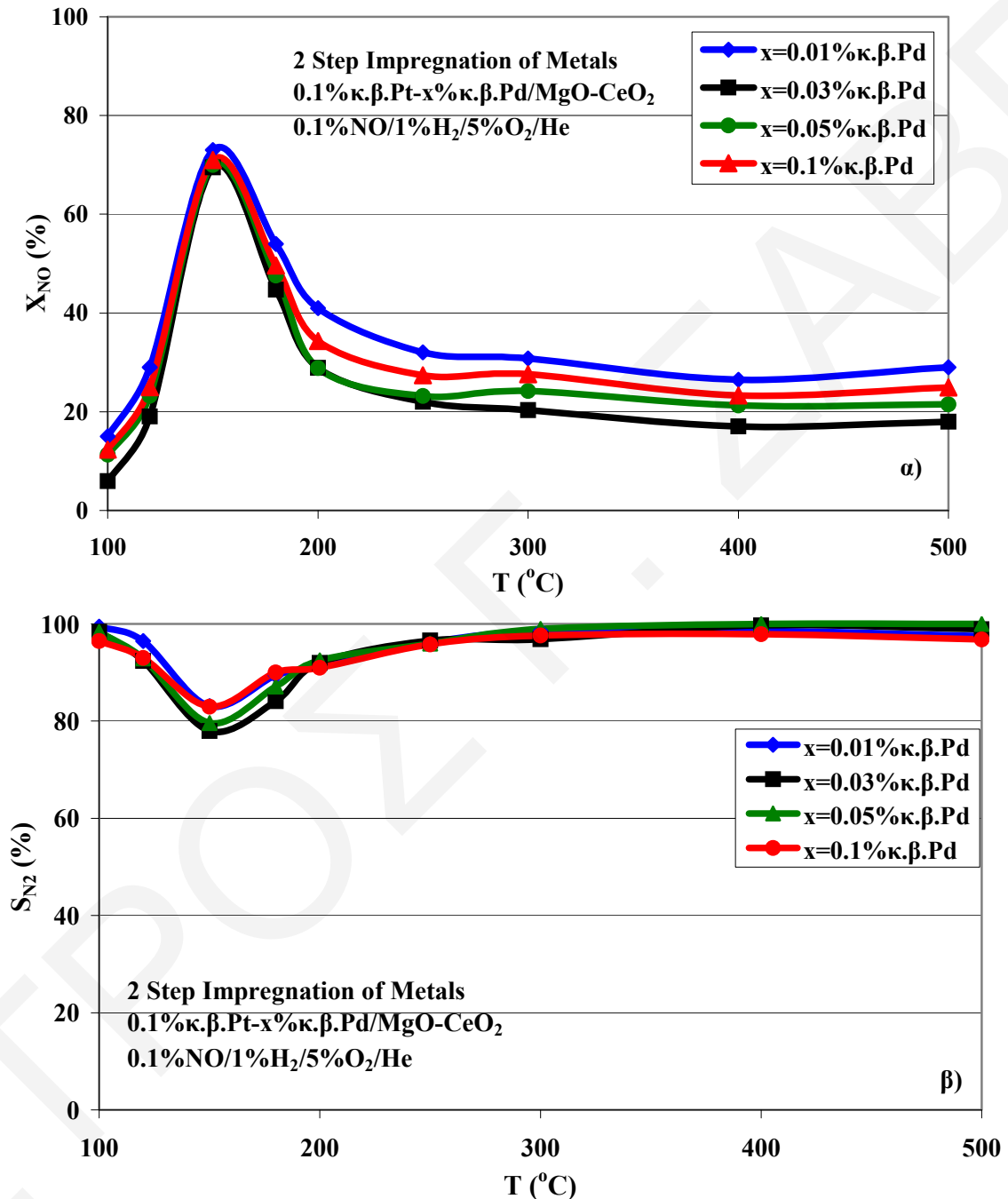
Στα Σχήματα 5.31 και 5.32 παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων που διεξήχθησαν σε στηριζόμενους καταλύτες 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂ (όπου x=0.01-0.1%κ.β. Pd) με τροφοδοσία 0.1 και 0.01%NO /1%H₂/5%O₂/He. Το υπόστρωμα των καταλυτών αυτών παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ και ο εμποτισμός των μετάλλων που αποτελούν τη δραστική φάση (Pt και Pd) έγινε σε δύο στάδια. Στο Σχήμα 5.29α παρουσιάζεται η δραστηριότητα των δι-μεταλλικών καταλυτών με τροφοδοσία 0.01%NO/1%H₂/5%O₂/He, όπου όλοι οι καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε με μέγιστη δραστηριότητα στους 150°C και η οποία δεν ξεπερνά το 50%. Την ίδια περίπου δραστηριότητα εμφάνισαν και οι στερεοί καταλύτες που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 5.29α παρόλο που ο καταλύτης που διαθέτει 0.1%κ.β. Pd εμφανίζει σημαντικά βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά. Στο Σχήμα 5.31β

παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ των δι-μεταλλικών καταλυτών. Όπως και στην περίπτωση των καταλυτών των οποίων η δραστική φάση (Pt και Pd) εναποτέθηκε σε ένα στάδιο, έτσι και στην περίπτωση αυτή η S_{N₂} είναι πρακτικά ανεξάρτητη από τη φόρτιση του στερεού σε Pd. Επίσης, πέραν των 250°C επιτυγχάνεται 100% εκλεκτικότητα ως προς N₂. Η ελάχιστη S_{N₂} παρατηρείται στους 150°C, θερμοκρασία όπου παρατηρείται και η μέγιστη μετατροπή του NO.



Σχήμα 5.31: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη X_{NO} (α) και στην S_{N₂} (β) της αντίδρασης H₂-SCR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.01%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Στο Σχήμα 5.32α παρουσιάζεται η δραστηριότητα των υπό μελέτη στερεών καταλυτών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

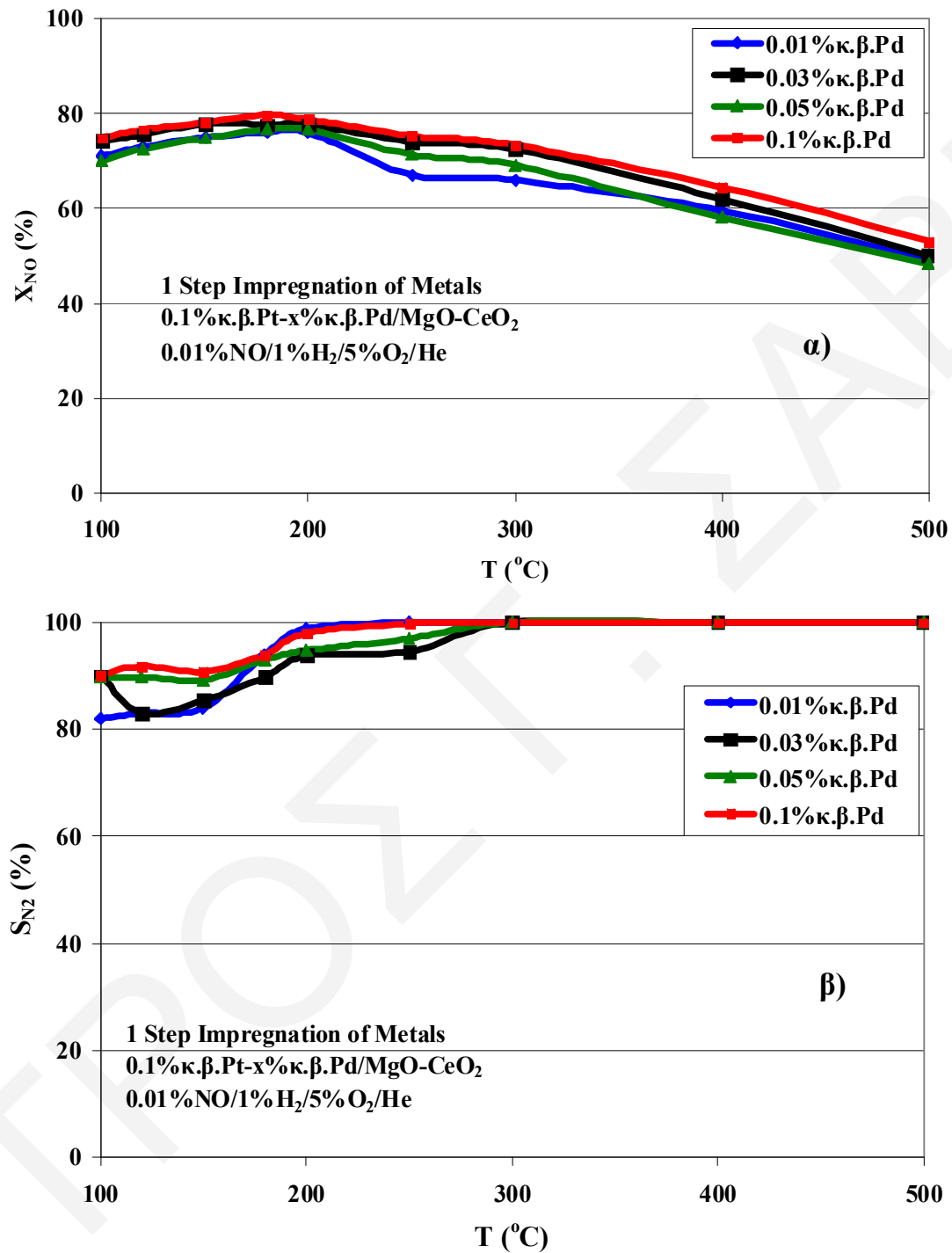


Σχήμα 5.32: Επίδραση της %κ.β. φόρτισης Pd στη X_{NO} (α) και στην S_{N₂} (β) συναρτήσε της θερμοκρασίας αντίδρασης στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He.

Παρατηρείται μέγιστη X_{NO} στους 150°C (71%) όπου η δραστηριότητα των καταλυτών είναι παρόμοια ανεξάρτητα από τη φόρτιση σε Pd (%κ.β.). Η εξάρτηση της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από τη θερμοκρασία αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.32β όπως φαίνεται η εκλεκτικότητα είναι ανεξάρτητη της φόρτισης του στερεού καταλυτικού συστήματος σε Pd. Σε θερμοκρασίες πέραν των 250°C επιτυγχάνεται 100% εκλεκτικότητα ως προς N₂.

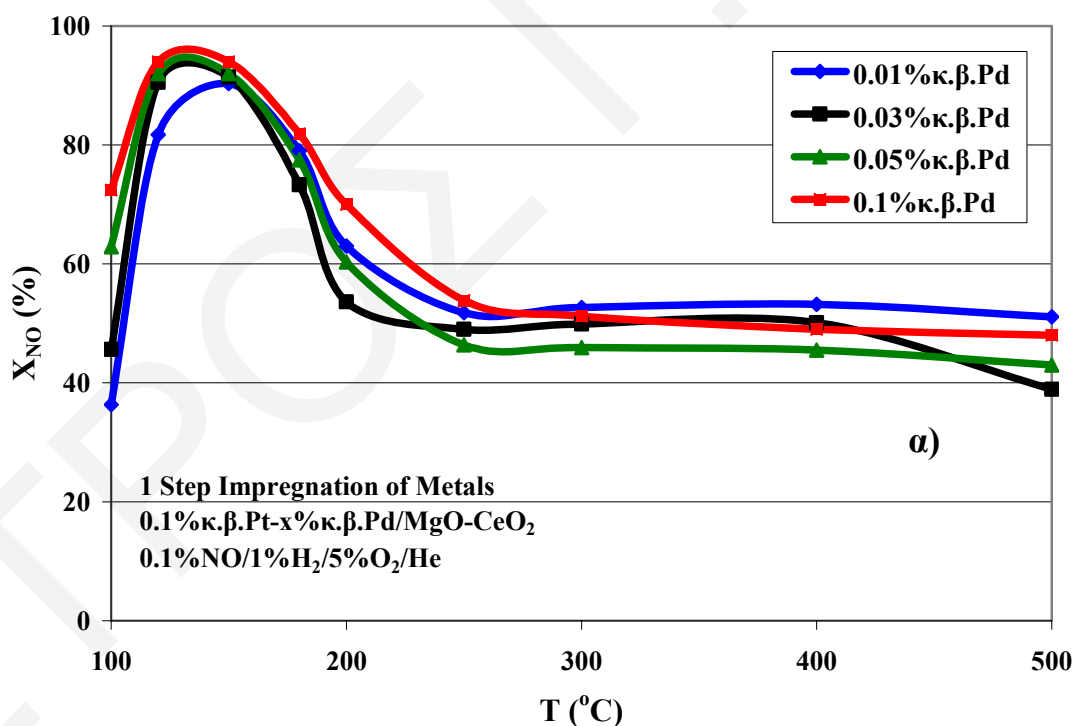
5.4.3 Μέθοδος Ουρίας - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Ένα Στάδιο

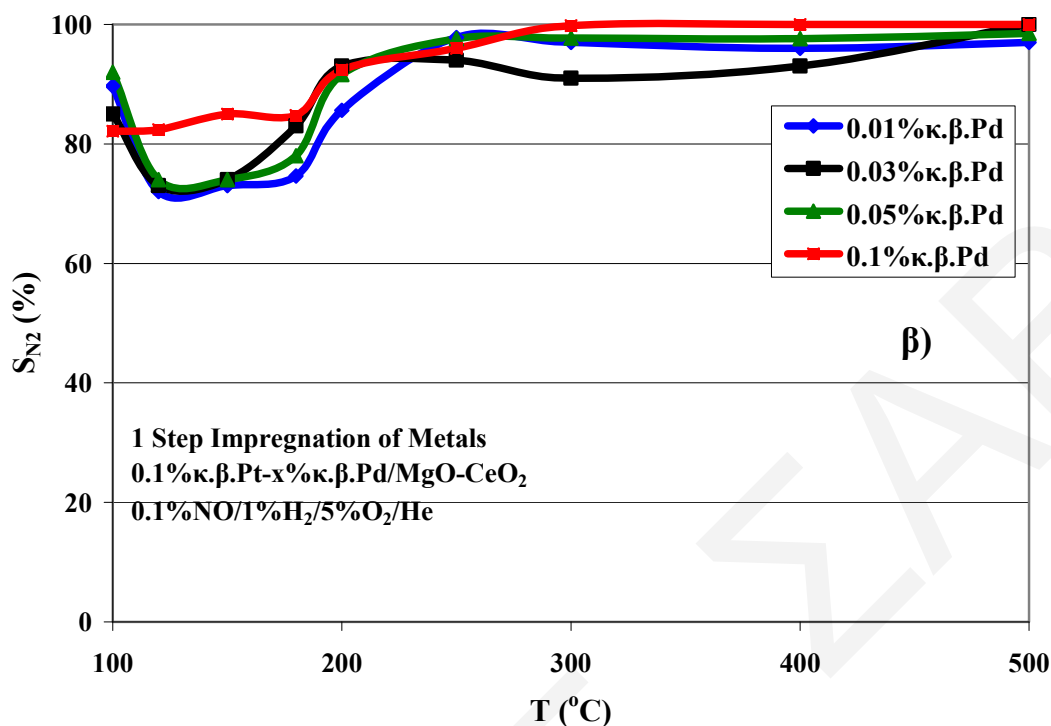
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων σε στερεά όπου η δραστική φάση Pt-Pd εναποτέθηκε σε ένα στάδιο στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂. Στο Σχήμα 5.33 παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων στο στερεό 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂ (x=0.01-0.1%κ.β.Pd) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C. Η μετατροπή του NO στις χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (μέχρι 200°C) δεν υπερβαίνει το 80%, ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση μέχρι 50%. Από το Σχήμα 5.33α φαίνεται ξεκάθαρα ότι με αύξηση της φόρτισης Pd στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα παρατηρείται ελαφρά αύξηση της X_{NO} . Το γεγονός αυτό παρατηρείται και στο Σχήμα 5.33β όπου η μέγιστη εκλεκτικότητα ως προς N₂ επιτυγχάνεται για φόρτιση Pd ίση με 0.1%κ.β. Στο τελευταίο καταλυτικό σύστημα για T>200°C επιτυγχάνεται 100% S_{N2}. Συγκριτικά με τους αντίστοιχους δι-μεταλλικούς καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ (Σχήμα 5.29), παρατηρείται σημαντικά βελτιωμένη συμπεριφορά των καταλυτών αυτών (μέθοδος ουρίας) όσον αφορά στη δραστηριότητά και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Εφόσον η μοναδική παράμετρος που μεταβλήθηκε ήταν η μέθοδος σύνθεσης του υποστρώματος, συμπεραίνεται ότι η μέθοδος της ουρίας έχει θετική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Pt-Pd/MgO-CeO₂, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ (Κεφ. 5.3.3).



Σχήμα 5.33: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt-x%κ.β. Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 100ppmNO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Στο Σχήμα 5.34 παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων που λήφθηκαν στο στερεό καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂ (όπου x=0.01-0.1%κ.β.Pd) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C με σύσταση τροφοδοσίας 1000ppmNO/1%H₂/5%O₂/He. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.34α, παρατηρείται μέγιστη τιμή μετατροπής NO στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-150°C, ενώ ελαφρά βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζει το στερεό με φόρτιση 0.1%κ.β.Pd. Όσον αφορά στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (Σχήμα 5.34β), ο στερεός καταλύτης με φόρτιση 0.1%κ.β.Pd παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από τους υπόλοιπους, ιδιαίτερα στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-180°C. Να σημειωθεί όμως ότι οι συγκεκριμένοι καταλύτες είναι λιγότερο εκλεκτικοί σε σχέση με τους αντίστοιχους το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με μηχανική ανάμιξη εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ (Σχήμα 5.30β). Η δραστηριότητα όμως των τελευταίων καταλυτών είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τους αντίστοιχους καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Σχήμα 5.34α).



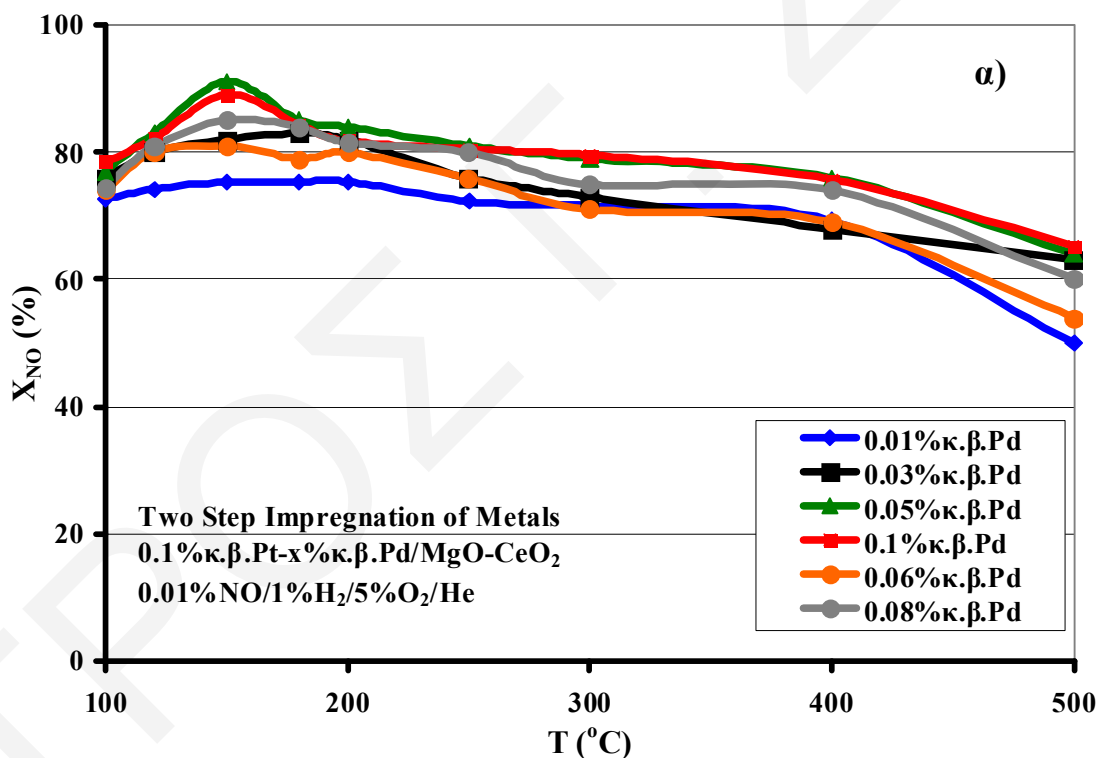


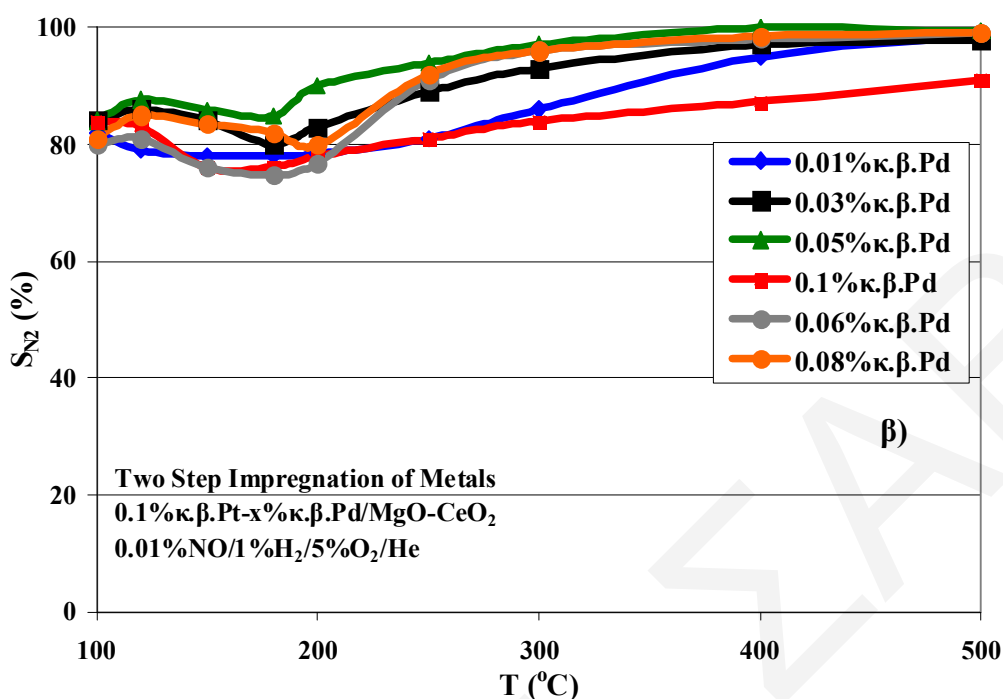
Σχήμα 5.34: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 1000ppm%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

5.4.4 Μέθοδος Ουρίας - Εμποτισμός Δραστικών Φάσεων σε Δύο Στάδια

Στα Σχήματα 5.33 και 5.34 παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων που διεξήχθησαν σε στηριζόμενους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂ (x=0.01-0.1%κ.β.Pd) με σύσταση τροφοδοσίας 0.1 και 0.01%NO/1%H₂/5%O₂/He. Το υπόστρωμα των καταλυτών αυτών παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας, ενώ ο εμποτισμός των μετάλλων της δραστικής φάσης (Pt και Pd) έλαβε χώρα σε δύο στάδια. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.35α, την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε παρουσιάζει ο καταλύτης που διαθέτει 0.05%κ.β.Pd με μέγιστη δραστηριότητα στους 150°C (X_{NO}=91%). Την ίδια περίπου δραστηριότητα εμφάνισε και ο στερεός καταλύτης που περιέχει 0.1%κ.β.Pd. Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν σημαντικά διευρυνμένο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας αφού μέχρι τους 400°C η δραστηριότητά τους είναι πέραν του 76%. Σε σχέση με τους

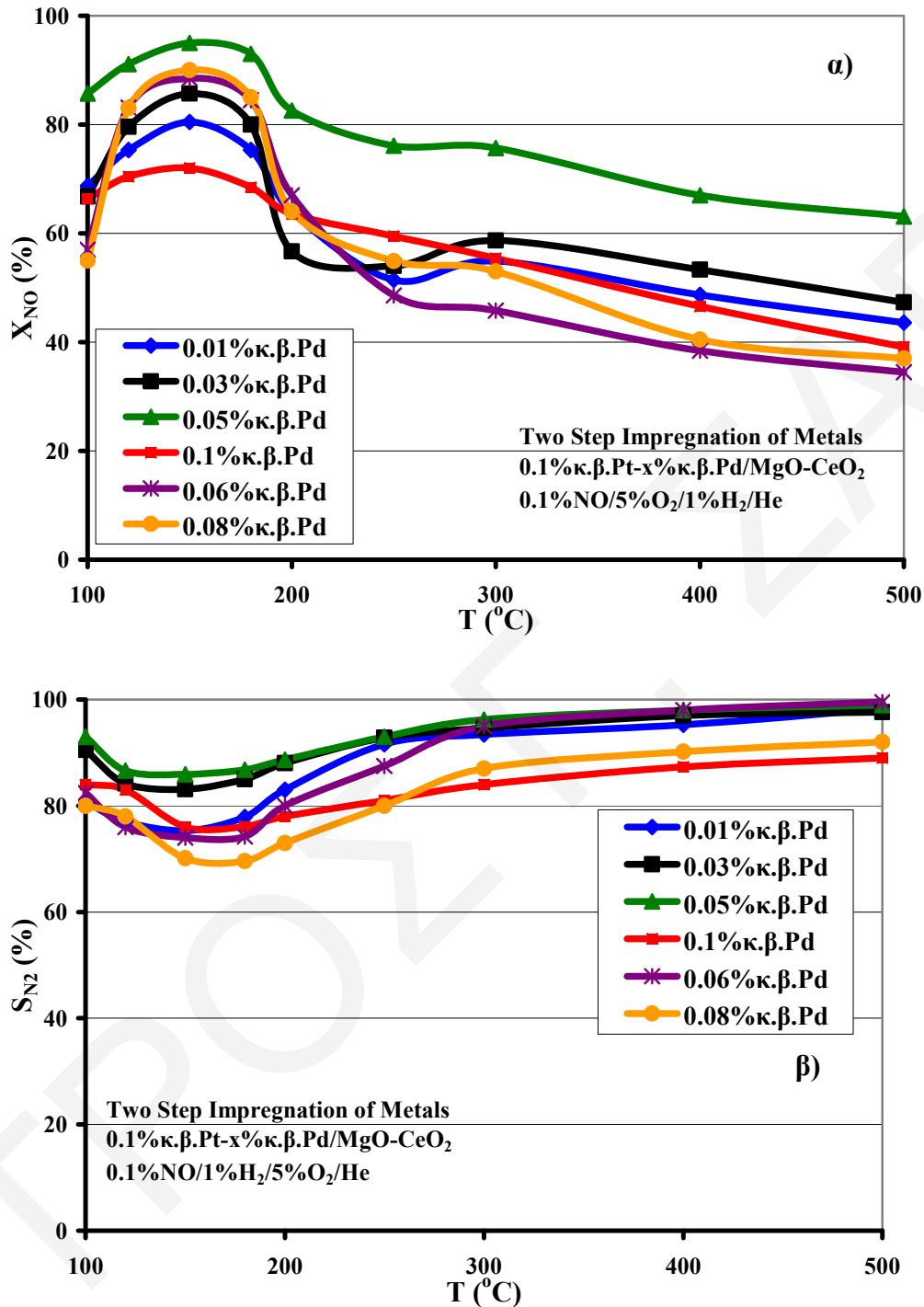
αντίστοιχους καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης (Σχήμα 5.31), οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν πολύ καλύτερη μετατροπή του NO σε όλη την υπό μελέτη θερμοκρασιακή περιοχή. Στο Σχήμα 5.35β παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην S_{N2} των υπόψη διμεταλλικών καταλυτών. Την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς N₂ παρουσιάζει ο καταλύτης με φόρτιση 0.1%κ.β. Pt και 0.05%κ.β.Pd, ιδιαίτερα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C. Σε αντίθεση με τους αντίστοιχους καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας παρουσιάζει παρόμοια S_{N2} σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε.





Σχήμα 5.35: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.01%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Στο Σχήμα 5.36α παρουσιάζεται η δραστηριότητα των στηριζόμενων δι-μεταλλικών καταλυτών το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη χρήση της μεθόδου της ουρίας. Ο εμποτισμός των δραστικών φάσεων (Pt και Pd) έγινε σε δύο στάδια, και η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας ήταν 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He. Ο καταλύτης που περιέχει 0.05%κ.β.Pd παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂ ανεξάρτητα από τη σύσταση της αέριας τροφοδοσίας σε NO (Σχήμα 5.36α). Στους 150°C παρουσιάζεται μέγιστη μετατροπή (X_{NO}=95%) ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες (120-180°C) η μετατροπή του NO είναι σταθερά μεγαλύτερη του 90%. Η S_{N₂} στις θερμοκρασίες αυτές (Σχήμα 5.36β) είναι σταθερή (87%) και σημαντικά μεγαλύτερη από την περίπτωση όπου ο εμποτισμός των μετάλλων Pd και Pt έγινε σε ένα στάδιο (Σχήμα 5.34β).



Σχήμα 5.36: Επίδραση της φόρτισης Pd στην μετατροπή του NO (α) και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (β) της αντίδρασης H₂-SCR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt-x%κ.β.Pd/MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He, W_{κατ}=0.15 g, GHSV=80.000 h⁻¹.

Από τα αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων που έχουν περιγραφεί και τα οποία αναφέρονται στην επίδραση της προσθήκης Pd στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂, φαίνεται ξεκάθαρα η βελτίωση της S_{N2}, ιδιαίτερα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-180°C παρόλο που παρατηρείται μια μικρή μείωση της X_{NO}. Αποδεικνύεται ότι η μέθοδος σύνθεσης του υποστρώματος των στηριζόμενων καταλυτών Pt και Pd με σημαντική εφαρμογή στην τεχνολογία H₂-SCR επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά των στερεών καταλυτών (X_{NO} και S_{N2}). Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι προηγούμενες μελέτες [19] έδειξαν ότι τα όξινα υποστρώματα (π.χ. CeO₂) ευνοούν την αντίδραση H₂-SCR σε στηριζόμενους καταλύτες Pt και Pd οδηγώντας σε διευρυμένο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας. Από την άλλη, βρέθηκε ότι βασικά υποστρώματα (π.χ. MgO) ευνοούν την παραγωγή N₂ σε αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Pt και Pd, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν αυξημένη εκλεκτικότητα σε N₂.

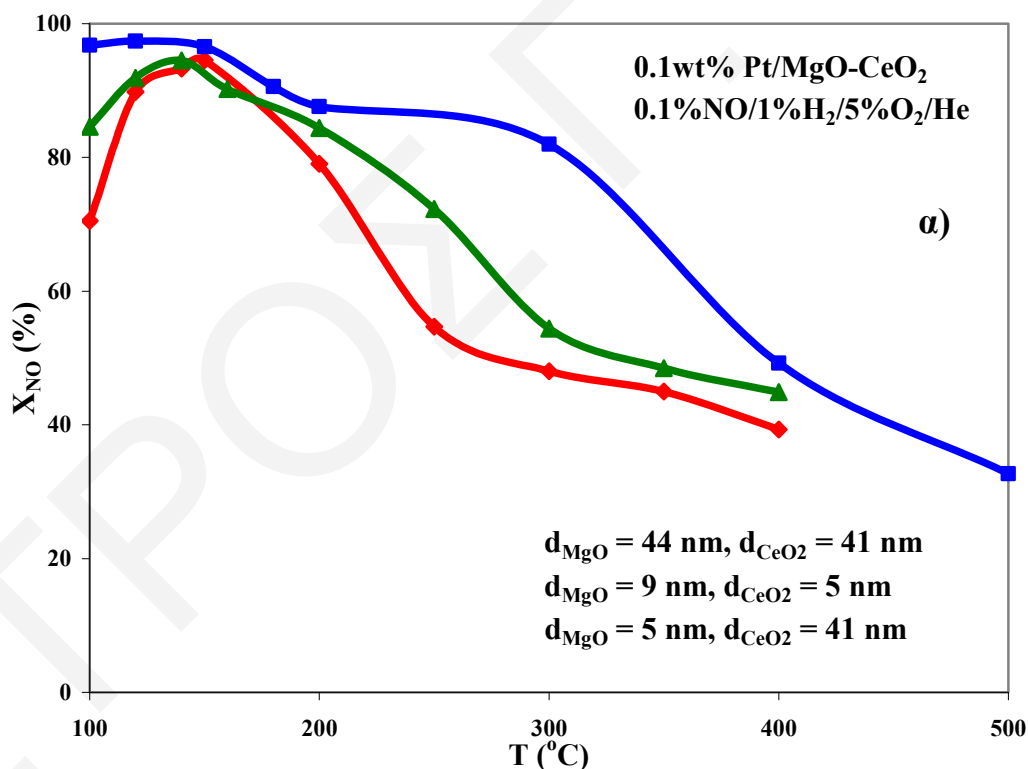
5.5 Επίδραση Μικροκρυσταλλικού MgO στην Καταλυτική Συμπεριφορά Pt/MgO-CeO₂ ως προς την Αντίδραση H₂-SCR

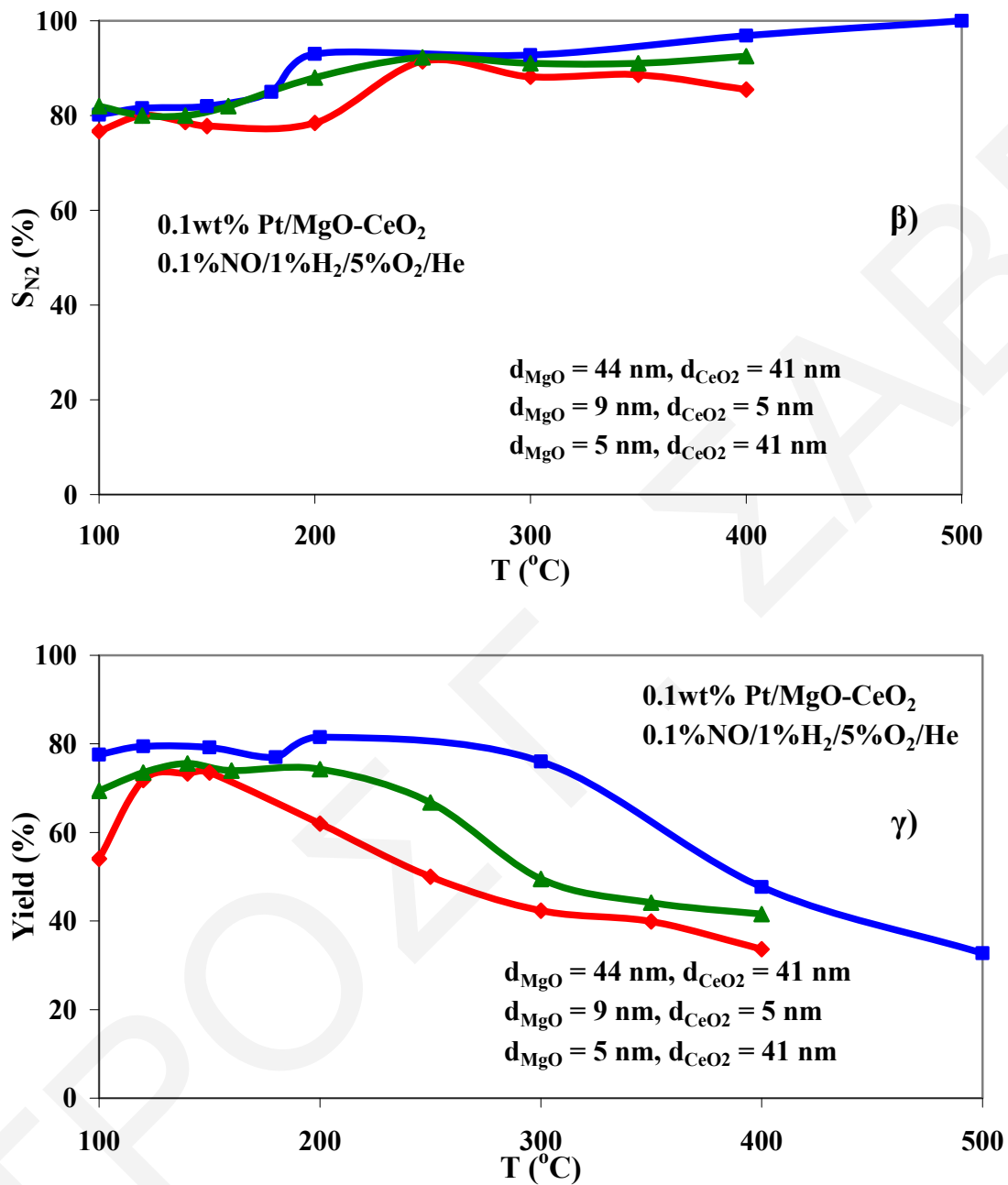
Η μέθοδος σύνθεσης μεταλλοξειδίου παρουσία ουρίας έχει δειχθεί ότι επιδρά στο μέγεθος των κρυσταλλιτών (primary crystals) MgO και CeO₂ (Κεφ. 5.1.3). Επειδή η μέθοδος σύνθεσης παρουσία ουρίας είναι πιο πολύπλοκη σε σχέση με τη μέθοδο της απλής μηχανικής ανάμιξης εμπορικά διαθέσιμων μεταλλοξειδίων, έγινε εφαρμογή της τελευταίας μεθόδου σε μικροκρυσταλλικό εμπορικό MgO (d=5 nm). Παρασκευάστηκαν τρεις καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα των οποίων προέκυψε με τη μέθοδο της ουρίας, και με μηχανική ανάμιξη μικροκρυσταλλικών (d=5 nm) και μη μικροκρυσταλλικών (d=44 nm) εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂. Οι καταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν με σύσταση τροφοδοσίας 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C.

Στο Σχήμα 5.37 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα της X_{NO} (Σχήμα 5.37α), S_{N2} (Σχήμα 5.37β) καθώς και της καταλυτικής απόδοσης (Σχήμα 5.37γ) της αντίδρασης H₂-SCR για τα τρία στερεά (0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Στο ίδιο σχήμα αναφέρεται συγκριτικά το μέγεθος των κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ που χρησιμοποιήθηκε στην σύνθεση του κάθε στερεού καταλύτη. Από το

Σχήμα 5.37 φαίνεται ξεκάθαρα η σημαντική επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ στην καταλυτική συμπεριφορά των στερεών. Παρατηρείται ότι όσο πιο μικροί είναι οι κρυσταλλίτες του μικτού οξειδικού υποστρώματος τόσο μεγαλύτερη είναι η X_{NO}, S_{N₂} και συνολική απόδοση της αντίδρασης H₂-SCR στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C. Έτσι, ο καταλύτης του οποίου το υπόστρωμα παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας διαθέτει τους πιο μικρούς κρυσταλλίτες (MgO = 5 nm και CeO₂ = 9 nm) και παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από τους υπόλοιπους καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων αποτελείται από μεγαλύτερους κρυσταλλίτες.

Έγιναν επίσης καταλυτικές μετρήσεις σε αρκετούς στερεούς καταλύτες με σύσταση τροφοδοσίας 0.1%NO/0.7%H₂/5%O₂/He όπου βρέθηκε ότι η X_{NO} και S_{N₂} στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C λαμβάνουν πρακτικά τις ίδιες τιμές όπως με τη χρήση 1%H₂ στην τροφοδοσία.





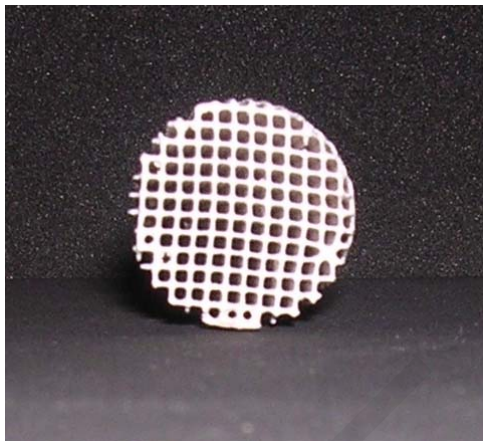
Σχήμα 5.37: Συγκριτικά διαγράμματα καταλύτες 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στην X_{NO} (α), S_{N2} (β) και απόδοση (γ) της αντίδρασης H₂-SCR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.

5.6 Μονολιθικός Καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂

5.6.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

5.6.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. έχει γίνει εμφάνιση του στερεού καταλυτικού συστήματος 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ σε κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη (σε συνεργασία με την εταιρία ΕΚΕΠΥ Α.Ε.) (washcoated monolith) με στόχο τη μελέτη της συμπεριφοράς του όσον αφορά στην αντίδραση NO/H₂/O₂ (H₂-SCR). Στο Σχήμα 5.38 φαίνεται η τομή του μονολιθικού καταλύτη που προέκυψε μετά την εμφάνιση.



Τα φυσικά χαρακτηριστικά του στερεού αυτού δοκιμίου είναι τα ακόλουθα:

1. Χημική σύσταση κορδιερίτη: 2MgO.2Al₂O₃. 5SiO₂
2. 157 κανάλια/cm²
3. Διαστάσεις καναλιών: 1x1mm
4. Μήκος: 1.9 cm
5. Διάμετρος: 1.35 cm
6. Πάχος τοιχώματος: 0.18-0.2 mm

Σχήμα 5.38: Τομή μονολιθικού καταλύτη-δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκε (δείγμα 3).

Έχουν παρασκευαστεί πέντε μονολιθικοί καταλύτες-δοκίμια οι οποίοι διαφέρουν ως προς τη φόρτιση σε washcoat (%κ.β.), ως προς τον αριθμό εμφάνισεων, ως προς την αρχική συγκέντρωση του washcoat στο προς εμφάνιση διάλυμα, καθώς και ως προς τον χρόνο εμφάνισης. Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται λεπτομερώς οι συνθήκες εμφάνισης για τα πέντε δείγματα που παρασκευάστηκαν.

Για τον υπολογισμό της δραστηριότητας των μονολιθικών καταλυτικών δειγμάτων είναι σημαντικό να είναι γνωστό το ποσοστό της εναπόθεσης του washcoat στο κεραμικό υπόστρωμα. Αυτό μπορεί να γίνει εφικτό μετά από μετρήσεις σε ζυγό ακριβείας πριν και μετά την εμφάνιση. Συγκεκριμένα, μετά από κάθε εμφάνιση ακολουθούσε ξήρανση του δοκιμίου στους 105°C μέχρι σταθερού βάρους και ζύγιση για τον προσδιορισμό της φόρτισης. Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι την τελευταία εμφάνιση ακολούθησε ξήρανση

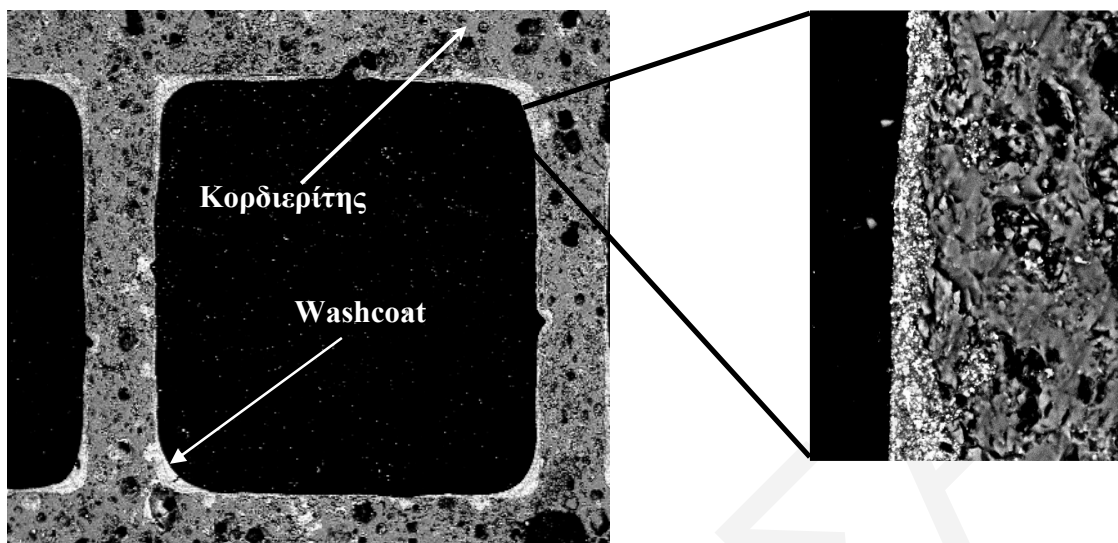
και πύρωση στους 600°C για 2 h. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού εναπόθεσης του washcoat στον κεραμικό μονόλιθο λαμβάνεται υπόψη ο αριθμός των εμβαπτίσεων του κεραμικού υποστρώματος στο αρχικό αιώρημα εμβάπτισης καθώς και η αρχική συγκέντρωση του στερεού καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ (υπό μορφή σκόνης) στο αιώρημα. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συναρτήσει του αριθμού εμβαπτίσεων φαίνονται στον Πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.10: Συνθήκες εναπόθεσης καταλυτικού επιστρώματος (washcoat) 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ σε κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη.

Δείγμα	1	2	3	4	5
Φόρτιση (%κ.β.)	24.5	25.5	27.2	25.3	23
Αρ. Εμβαπτίσεων	8	8	15	13	5
C _{αιωρήματος} (%κ.β.)	20	20	10	10	20
T _{εμβάπτισης} (h)	2	3	3	3	2

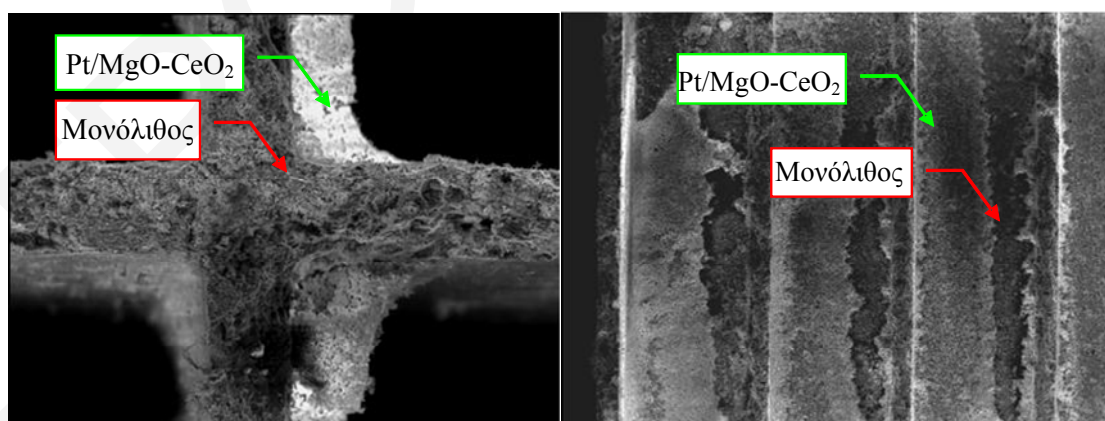
Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.10, η ποσότητα washcoat που εναποτίθεται στον κεραμικό μονόλιθο εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον χρόνο εμβάπτισης, τη συγκέντρωση του αρχικού αιωρήματος σε washcoat, καθώς και από τον αριθμό των εμβαπτίσεων του μονολιθικού δείγματος στο αιώρημα που περιέχει τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ υπό μορφή σκόνης.

Στο Σχήμα 5.39 παρουσιάζεται ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) για μια κυψελίδα του κορδιερίτη (δείγμα 3) όπου διακρίνεται και η επίστρωση (washcoat) του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂. Από το Σχήμα 5.39 είναι φανερό ότι έχει επιτευχθεί ομοιόμορφη, λεπτή και καλής πρόσφυσης επίστρωση του washcoat στο μονολιθικό δοκίμιο, με πάχος περίπου 5 μm.



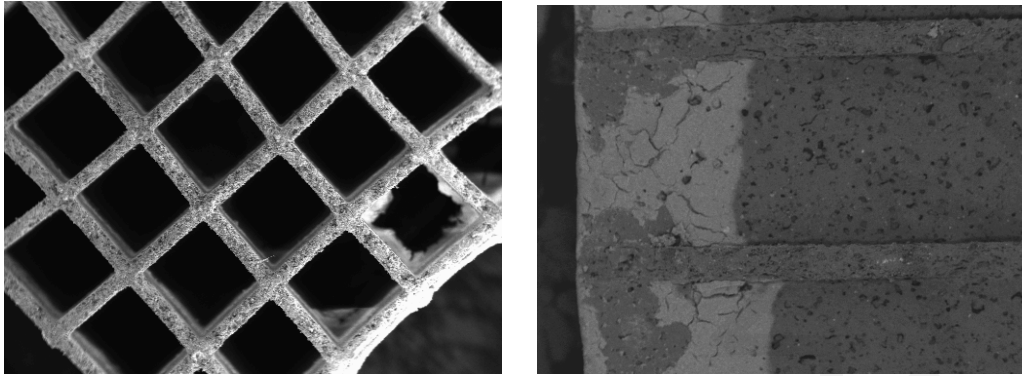
Σχήμα 5.39: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) του washcoat (Pt/MgO-CeO₂) εναποτιθέμενου σε μονόλιθο κορδιερίτη (Δείγμα 3).

Στο Σχήμα 5.40, παρουσιάζεται φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης του μονολιθικού καταλύτη (Δείγμα 3) στον οποίο η εμβάπτιση έλαβε χώρα σε αιώρημα χαμηλής συγκέντρωσης σε στερεό καταλύτη. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.39 και 5.40, όταν η εναπόθεση του washcoat στον κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη γίνεται σε αιωρήματα χαμηλού ιξώδους το αιώρημα επικάθεται στα τοιχώματα σε ικανοποιητικό βαθμό.



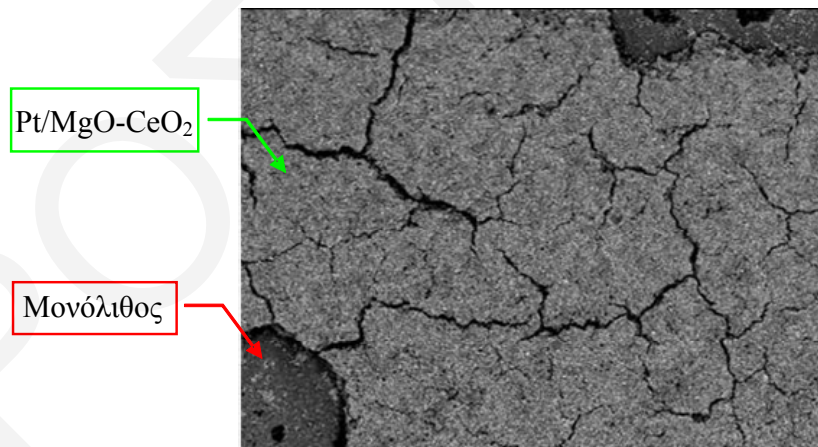
Σχήμα 5.40: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για το μονολιθικό καταλύτη 3 μετά από εμβάπτιση σε αιώρημα χαμηλού ιξώδους.

Αντίθετα, στην περίπτωση όπου το ιξώδες του αιωρήματος του διαλύματος εμποτισμού ήταν υψηλό (Cαιωρήματος≈20%κ.β.) παρατηρήθηκε κακή διαβροχή στον κεραμικό μονόλιθο και μικρή διείσδυση του αιωρήματος στα κανάλια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.41.



Σχήμα 5.41: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) μετά από εμβάπτιση σε αιώρημα υψηλού ιξώδους.

Επιπλέον, η επικάλυψη του στερεού καταλύτη (washcoat) παρουσιάζει ρωγμές όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.42.



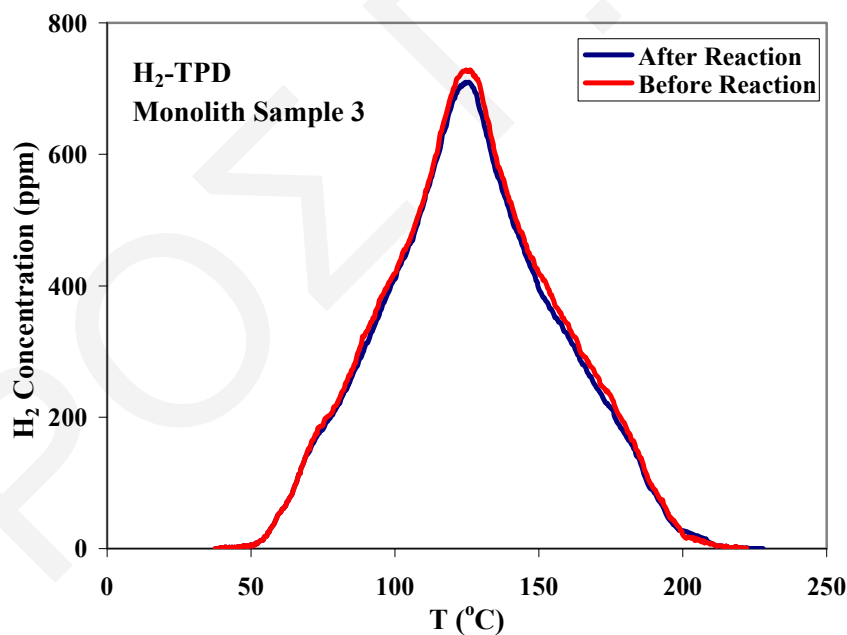
Σχήμα 5.42: Εμφάνιση ρωγμών σε στρώμα επικάλυψης μετά από εμβάπτιση σε αιώρημα υψηλού ιξώδους.

Από όσα έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής προκύπτει το συμπέρασμα ότι για να επιτευχθεί μια καλής πρόσφυσης εναπόθεση του υπόψη washcoat σε κεραμικό μονόλιθο απαιτείται μικρή συγκέντρωση αιωρήματος καταλυτικού επιστρώματος (Pt/MgO-CeO₂)

στο διάλυμα εμβάπτισης, όσο το δυνατό περισσότερος χρόνος εμβάπτισης, καθώς επίσης μεγάλος αριθμός εμβάπτισεων του μονόλιθου στο αιώρημα. Το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 3 το οποίο παρασκευάστηκε με βάση τις προηγούμενες απαιτήσεις παρουσιάζεται ως κατάλληλο για βιομηχανική εφαρμογή.

5.6.1.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H₂ (H₂-TPD)

Η τεχνική της εκρόφησης ενός αερίου από μια στερεή επιφάνεια με προγραμματισμό της θερμοκρασίας (Temperature Programmed Desorption, TPD) του στερεού χρησιμοποιείται ευρύτατα στην μελέτη και το χαρακτηρισμό καταλυτικών επιφανειών. Τα στάδια που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων H₂-TPD παρατέθηκαν στο Κεφ. 3.2.7. Στο Σχήμα 5.43 παρουσιάζονται συγκριτικά δυναμικές καμπύλες απόκρισης H₂-TPD οι οποίες λήφθηκαν στον ίδιο καταλύτη πριν και μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ (H₂-SCR).



Σχήμα 5.43: Συγκριτικά φάσματα H₂-TPD για το μονολιθικό καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα πριν και μετά την αντίδραση NO/H₂/O₂.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.43, ο καταλύτης πριν από την αντίδραση H₂-SCR στην περιοχή 100-400°C παρουσιάζει πρακτικά την ίδια ποσότητα εκροφούμενου υδρογόνου με αυτή μετά από αντίδραση. Το γεγονός αυτό είναι σε απόλυτη συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν σε προηγούμενες μελέτες και αφορούσαν τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ υπό μορφή σκόνης [20]. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ξεκάθαρα ότι *καμία μεταβολή στη διασπορά του μετάλλου Pt έχει επέλθει μετά από την καταλυτική αντίδραση H₂-SCR που πραγματοποιήθηκε στο μονολιθικό καταλυτικό δείγμα.*

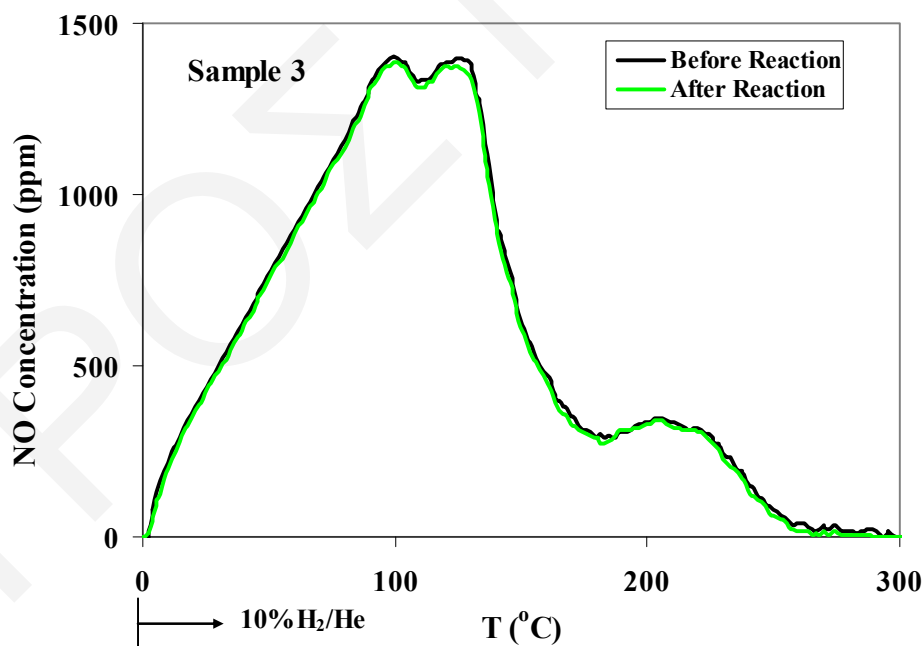
5.6.1.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση με H₂ (H₂-TPSR) Μετά από Αντίδραση H₂-SCR

Η κύρια αρχή διεξαγωγής του πειράματος H₂-TPSR είναι ότι μετά από αντίδραση (NO/H₂/O₂) 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 αυτών των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης με βάση τη δραστικότητα τους ως προς το H₂ (ένα από τα αντιδρώντα). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της δραστικότητας των NO_x που παράγονται μετά από αντίδραση H₂-SCR σε σχέση με το H₂ για τον μονόλιθο στον οποίο εμβαπτίστηκε ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ (washcoated catalyst) έχει ως ακολούθως.

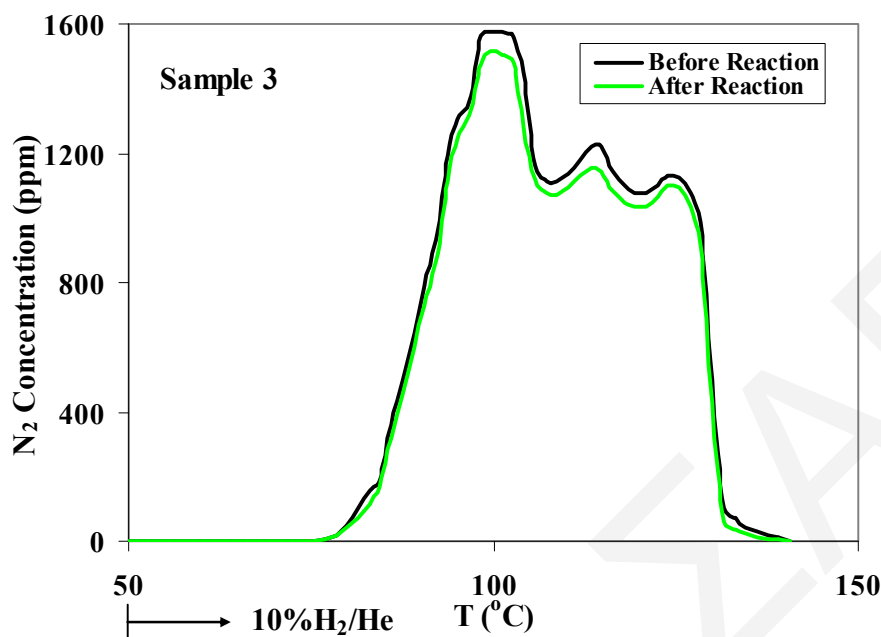
Μετά από προκατεργασία του καταλύτη (οξειδωση 500°C, αναγωγή 300°C) πραγματοποιήθηκε αντίδραση (0.25%NO/1%H₂/5%O₂/He) στους 140°C για 30 λεπτά. Ακολούθησε γρήγορη ψύξη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία του μίγματος αντίδρασης. Στην συνέχεια, έγινε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε He για καθαρισμό της αέριας φάσης του αντιδραστήρα και των σωληνώσεων ροής αερίου. Τέλος, έγινε εναλλαγή της τροφοδοσίας από He σε μίγμα 10%H₂/He με ταυτόχρονη γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας του καταλύτη με ρυθμό θέρμανσης 30°C/min. Κατά τη διάρκεια του τελευταίου βήματος γινόταν συνεχής μέτρηση της σύστασης του

ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με on line φασματογράφο μάζας. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.15g.

Στα Σχήματα 5.44 και 5.45 παρουσιάζονται συγκριτικά δυναμικές καμπύλες απόκρισης NO και N₂, αντίστοιχα για το πειραματικό στάδιο H₂-TPSR για τον κεραμικό μονόλιθο που χρησιμοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα (Κεφ. 5.6.3), πριν και μετά την αντίδραση H₂-SCR. Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.44 και 5.45 εξάγεται το συμπέρασμα ότι παρουσία H₂ στην αέρια φάση ο ρυθμός εκρόφησης του NO είναι σημαντικός σε σχέση με το ρυθμό αναγωγής του προς σχηματισμό N₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 80-140°C, όπου η χημική συμπεριφορά του καταλυτικού μονόλιθου πριν και μετά από την διεργασία H₂-SCR στη περιοχή 100-400°C πρακτικά δεν μεταβάλλεται. Κάποια από τα είδη NO_x που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη και έχουν σχηματιστεί σε συνθήκες αντίδρασης H₂-SCR δεν αντιδρούν με το H₂ της τροφοδοσίας (10%H₂/He) με αποτέλεσμα να εκροφούνται (spectator species) (Σχήμα 5.44). Είναι επίσης προφανές ότι ο σχηματισμός N₂ (Σχήμα 5.45) ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε πλήρη συμφωνία με την αντίδραση H₂-SCR.



Σχήμα 5.44: Συγκριτικές δυναμικές καμπύλες απόκρισης συγκέντρωσης NO στο πείραμα H₂-TPSR για το καταλυτικό μονολιθικό δείγμα 3 πριν και μετά την αντίδραση NO/H₂/O₂.



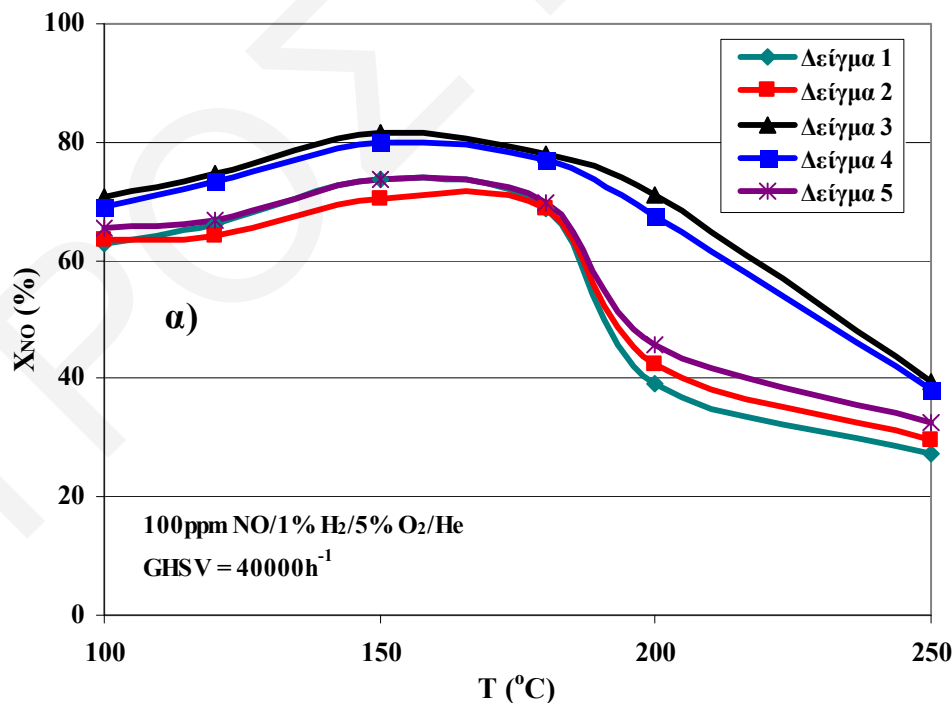
Σχήμα 5.45: Συγκριτικές δυναμικές καμπύλες απόκρισης συγκέντρωσης N₂ στο πείραμα H₂-TPSR για το καταλυτικό μονολιθικό δείγμα 3 πριν και μετά την αντίδραση NO/H₂/O₂.

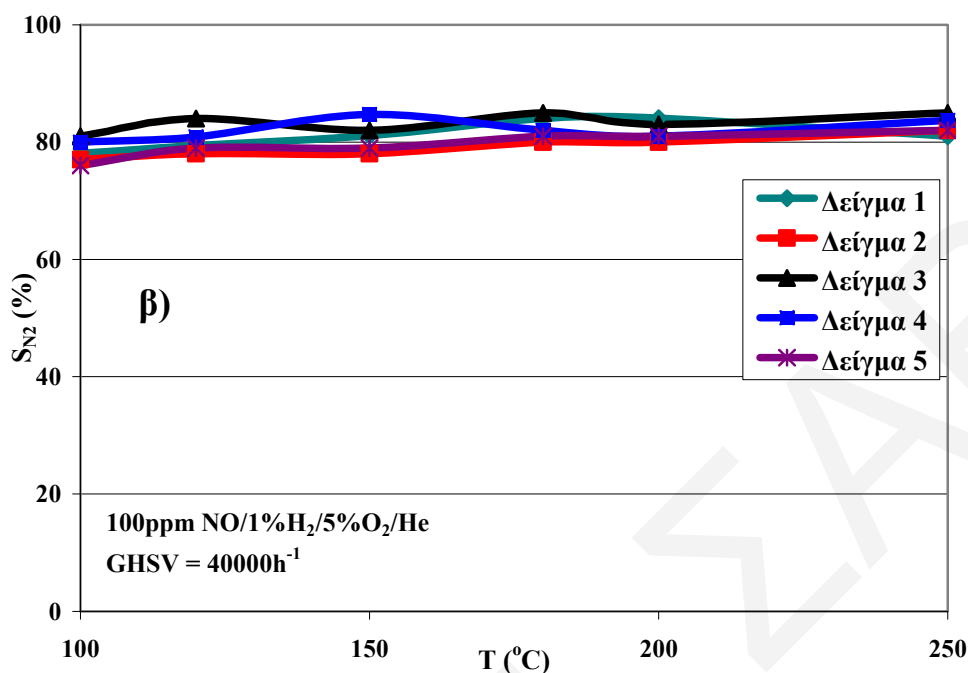
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων που διεξήχθησαν σε όλα τα μονολιθικά καταλυτικά δείγματα που έχουν παρασκευαστεί σε ειδικά σχεδιασμένο μεταλλικό αντιδραστήρα όσον αφορά στην αντίδραση H₂-SCR. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν η επίδραση των συνθηκών εναπόθεσης σε σχέση με την % μετατροπή των οξειδίων του αζώτου (X_{NO} , %) και με την εκλεκτικότητα ως προς N₂ (S_{N_2} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Ως επί το πλείστον, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του NO στην τροφοδοσία (100, 200, 500 και 1000 ppm NO) καθώς και η επίδραση της ταχύτητας χώρου-χρόνου του αντιδραστήρα. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του H₂ στην τροφοδοσία (1, 1.5, 2, 2.5, 3 και 3.5%) στην X_{NO} και S_{N_2} (%) της διεργασίας H₂-SCR. Τέλος, το καλύτερο δείγμα μελετήθηκε παρουσία 5% H₂O και 10% CO₂ στην τροφοδοσία (NO/H₂/O₂).

5.6.2 Μελέτη της Καταλυτικής Συμπεριφοράς των Στερεών Μονολιθικών Δειγμάτων Pt/MgO-CeO₂

- Μελέτη καταλυτικής συμπεριφοράς των μονολιθικών καταλυτών ως προς την αντίδραση NO/H₂/O₂

Συγκριτικά αποτελέσματα των πέντε μονολιθικών καταλυτών Pt/MgO-CeO₂ ως προς την ενεργότητα (X_{NO} , %) και εκλεκτικότητα (S_{N_2} , %) της διεργασίας H₂-SCR παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.46α και β στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C. Από το Σχήμα 5.46α και έχοντας υπόψη τα δεδομένα του Πίνακα 5.10, παρατηρείται ότι οι μονολιθικοί καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τις περισσότερες εμβάπτισεις και διάρκεια εμβάπτισης, τη χαμηλότερη συγκέντρωση αρχικού αιωρήματος σκόνης καταλύτη (Pt/MgO-CeO₂) και τη μεγαλύτερη φόρτιση (δείγματα 3 και 4) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δραστικότητα σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Η εκλεκτικότητα όλων των μονολιθικών καταλυτών είναι αρκετά υψηλή (78-87%) και δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές (Σχήμα 5.46β).



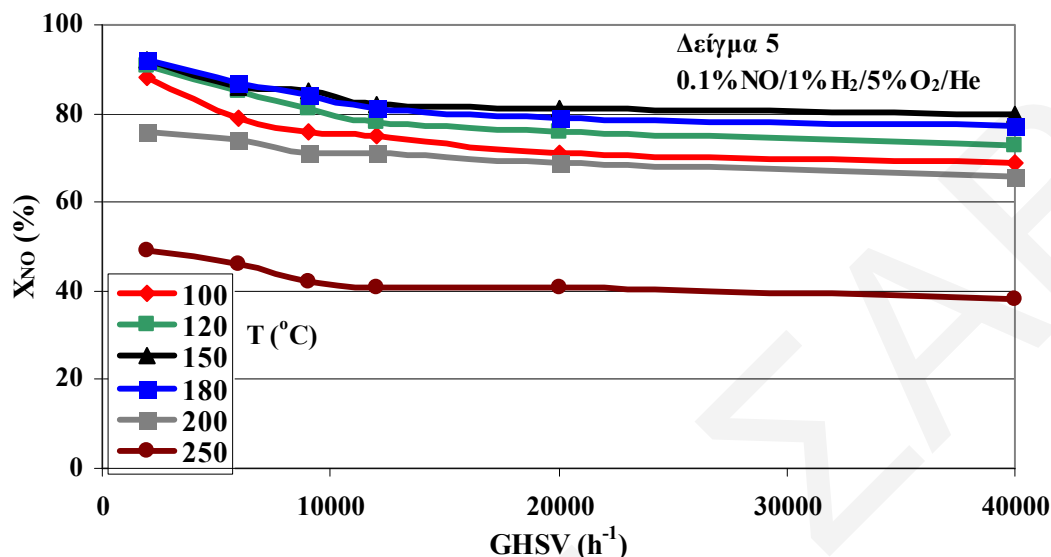


Σχήμα 5.46: Συγκριτικό διάγραμμα (α) μετατροπής του NO (X_{NO} , %) και (β) εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N_2} , %) των πέντε μονολιθικών καταλυτών στη θερμοκρασιακή περιοχή των 100-250°C.

- *Μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας χώρου-χρόνου (GHSV)*

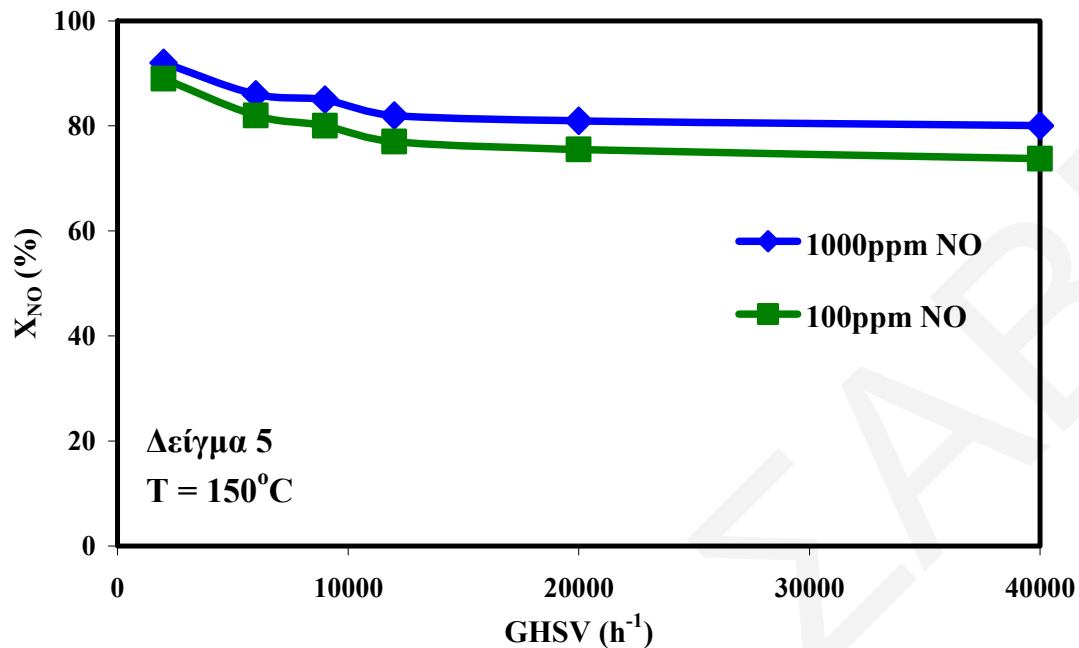
Στο Σχήμα 5.47 παρουσιάζεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στην περιοχή 2.000-40.000 h⁻¹ στο βαθμό μετατροπής του NO στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C για τον μονολιθικό καταλύτη 5 με σύσταση τροφοδοσίας 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/He. Μέγιστη μετατροπή NO παρατηρείται στη θερμοκρασία των 150°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.47, η επίδραση του GHSV στην περιοχή 10.000–40.000 h⁻¹ είναι μικρή. Αρχικά παρατηρείται μια μικρή μείωση της μετατροπής στην περιοχή 2.000–12.000 h⁻¹ ενώ για μεγαλύτερες τιμές GHSV παραμένει σταθερή. Η επίδραση της τιμής GHSV στην μετατροπή X_{NO} της αντίδρασης H₂-SCR έχει να κάνει με τον ρυθμό των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας στις κυψελίδες του κεραμικού μονολιθικού δείγματος σε σύγκριση με τον καταλυτικό ρυθμό. Η συμπεριφορά του βαθμού μετατροπής με την αύξηση της τιμής του GHSV (h⁻¹) (ή της

μείωσης του χρόνου παραμονής του αερίου στον μονολιθικό αντιδραστήρα) υποδηλώνει ότι τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας είναι αμεληταία.



Σχήμα 5.47: Επίδραση ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στην X_{NO} (%) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C για το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 5.

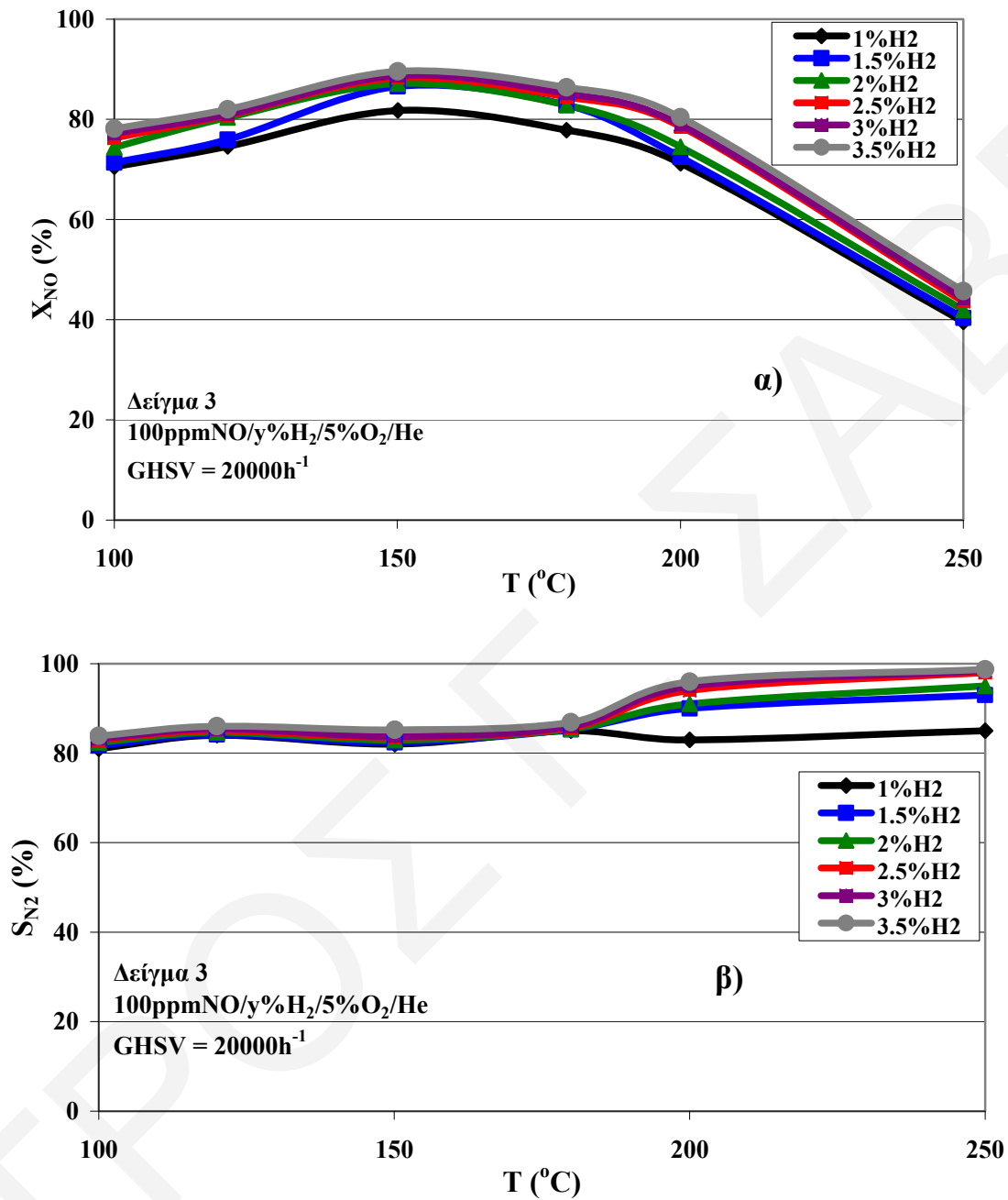
Στο Σχήμα 5.48 παρουσιάζεται η επίδραση της σύστασης της τροφοδοσίας σε NO στο βαθμό μετατροπής της διεργασίας H₂-SCR στους 150°C (όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη μετατροπή) για διάφορα GHSV για το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 5. Η επίδραση του GHSV στην περιοχή 2.000–40.000 h⁻¹ είναι μικρή και για τις δύο συστάσεις τροφοδοσίας που έχουν χρησιμοποιηθεί (NO=1000 ή 100 ppm, 1% H₂, 5% O₂). Συγκεκριμένα, παρατηρείται μια μικρή μείωση της μετατροπής κατά 4-5 ποσοστιαίες μονάδες σε όλη την περιοχή GHSV που μελετήθηκε με τη χρήση 100 ppm σε σχέση με 1000 ppm NO στη τροφοδοσία. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει με την θετική τάξη της αντίδρασης ως προς το NO με βάση κινητικές μετρήσεις στο στερεό Pt/MgO-CeO₂ [22].



Σχήμα 5.48: Επίδραση σύστασης τροφοδοσίας σε NO ($y\%NO/1\%H_2/5\%O_2/He$, $y=0.1$ ή $0.01\text{vol.}\%$) στην X_{NO} (%) για το δείγμα 5 στους 150°C .

- *Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης H₂ στο μίγμα τροφοδοσίας*

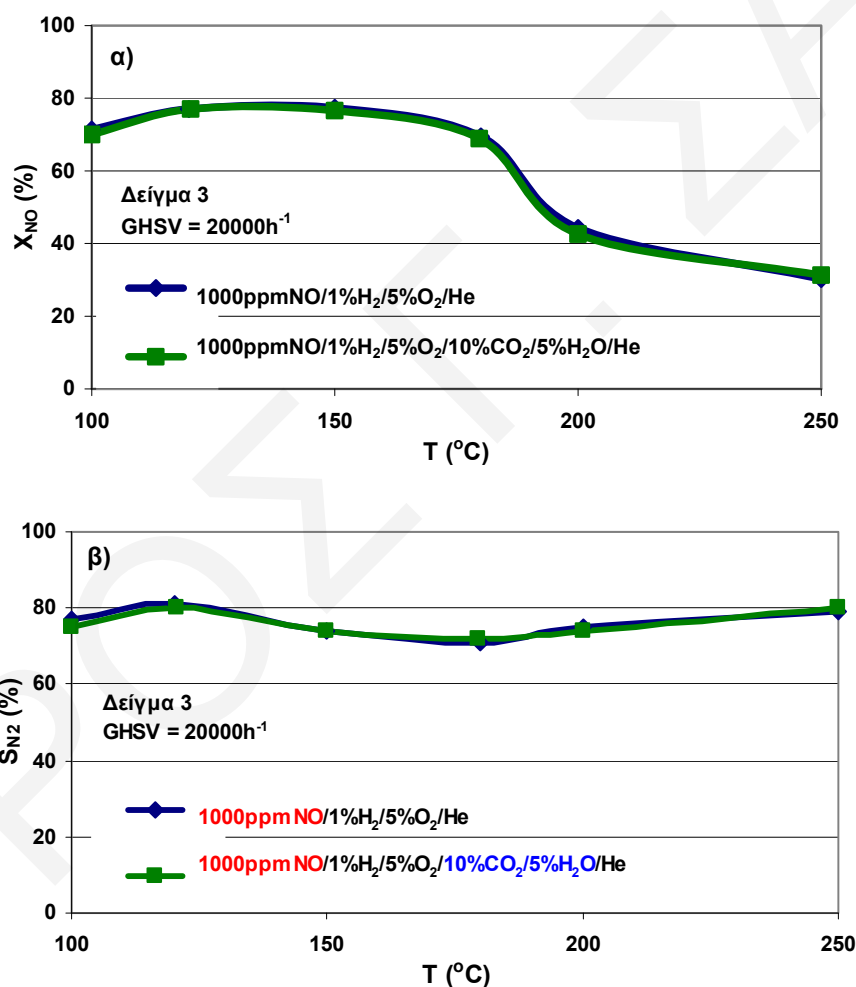
Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του H₂ στην αέρια τροφοδοσία στο μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 3 το οποίο παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα όσον αφορά την αντίδραση H₂-SCR. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν συγκεντρώσεις H₂ στην περιοχή 1-3.5vol.% και στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 5.49α (X_{NO} , %) και β (S_{N_2} , %). Παρουσιάζεται μια μικρή αλλά σταθερή αύξηση της X_{NO} σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης του H₂ στην τροφοδοσία (Σχήμα 5.49α). Το ίδιο γεγονός παρατηρείται στην τιμή της εκλεκτικότητας ως προς N₂ όπου αυτή αυξάνεται ελαφρώς μέχρι τους 180°C με αύξηση της συγκέντρωσης H₂ στην τροφοδοσία, ενώ για $T > 180^\circ\text{C}$ αυξάνεται σημαντικά. Για παράδειγμα, με αύξηση της $y_{H_2}^f$ από 1.0 σε 3.5%κ.β. η S_{N_2} αυξάνεται κατά 13 ποσοστιαίες μονάδες (82 vs 95%) στη θερμοκρασία των 200°C (Σχήμα 5.49β).



Σχήμα 5.49: Επίδραση της συγκέντρωσης H₂ στην τροφοδοσία ($y_{H_2}^f$, vol.%) στην (α) X_{NO} (%) και (β) S_{N₂} (%) της διεργασίας H₂-SCR στη για τη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C για το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 3 (GHSV=20.000 h⁻¹).

- Μελέτη της επίδρασης της παρουσίας H₂O και CO₂ στο μίγμα τροφοδοσίας

Ο δραστικότερος μονολιθικός καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ (δείγμα 3) μελετήθηκε παρουσία 5%H₂O και 10%CO₂ στην τροφοδοσία όπου αποτελέσματα των H₂-SCR μετρήσεων παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.50α (X_{NO}, %) και β (S_{N₂}, %). Η παρουσία των CO₂ και H₂O στο μίγμα τροφοδοσίας δεν επηρεάζει καθόλου τη δραστικότητα του μονολιθικού καταλύτη σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και στην περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται 100 ppm NO στην τροφοδοσία.

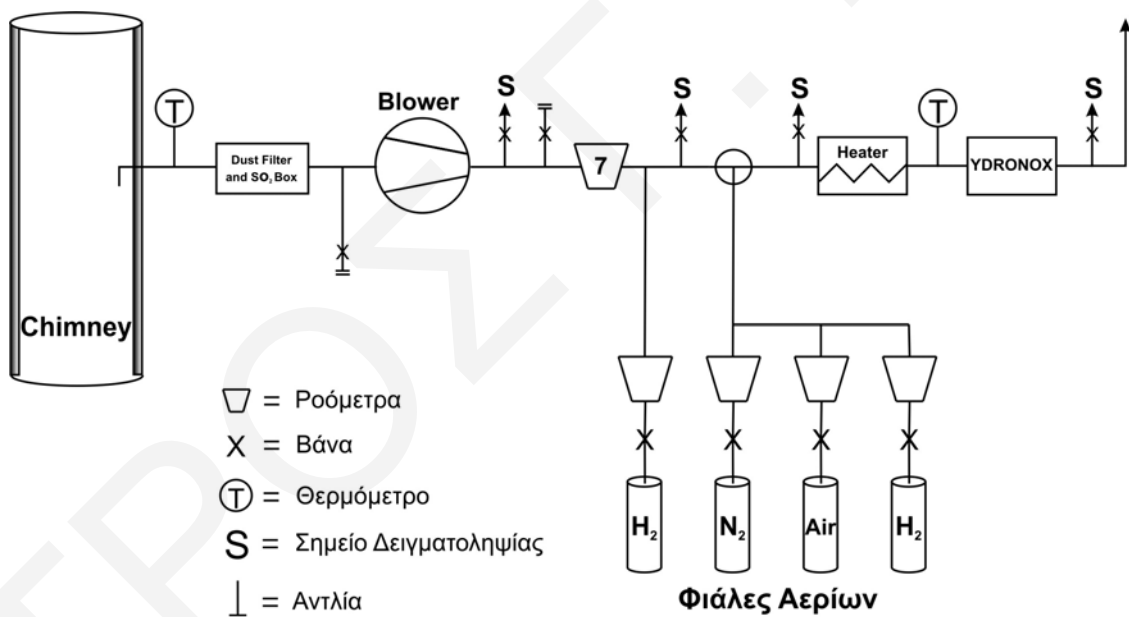


Σχήμα 5.50: Συγκριτικό διάγραμμα επίδρασης της παρουσίας 5vol.%H₂O και 10vol.%CO₂ στο μίγμα τροφοδοσίας της αντίδρασης H₂-SCR (NO/H₂/O₂) στην X_{NO} (%) (α) και στην S_{N₂} (%) (β) για το μονολιθικό καταλυτικό δείγμα 5 στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C.

5.6.3 Βιομηχανική Εφαρμογή Τεχνολογίας H₂-SCR στις Εγκαταστάσεις της Αρχής Ηλεκτρισμού Κύπρου

Η εργασία αυτή έγινε στα πλαίσια Ερευνητικού Προγράμματος με τίτλο «Ανάπτυξη Βιομηχανικού Καταλυτικού Μετατροπέα NO_x με Χρήση H₂», όπου βιομηχανική μονάδα θα ήταν λέβητας συνεχούς λειτουργίας από μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της ΑΗΚ.

Σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε η διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 5.51 όπου ο αντιδραστήρας αποτελείται από οκτώ τεμάχια κυψελωτού μονολιθικού καταλύτη (βλέπε 5.6.2) διαστάσεων 75x75x100 mm που κατασκευάστηκαν από την εταιρία ΕΚΕΠΥ Α.Ε. στην Ελλάδα. Σημαντικό στοιχείο στην μονάδα ήταν η εγκατάσταση πλυντηρίου διοξειδίου του θείου (SO₂) και σκόνης έτσι ώστε να απομακρύνονται από το καυσαέριο αφού επηρεάζουν αρνητικά τον καταλύτη.



Σχήμα 5.51: Διάγραμμα ροής και μηχανολογικός εξοπλισμός πιλοτικής εφαρμογής της τεχνολογίας H₂-SCR στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ (μονάδα Βασιλικού).

Ο σχεδιασμός του μεγέθους της πιλοτικής μονάδας βασίστηκε στα καταλυτικά αποτελέσματα του Εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου. Το σύστημα επιδέχεται ένα μεγάλο εύρος ροής καυσαερίου (space velocity, h⁻¹) και είναι

εφοδιασμένο με θέσεις μέτρησης θερμοκρασιών και σύστασης αερίων, ενώ διαθέτει μετρητές ροής για τα αέρια προκατεργασίας του καταλύτη και το καυσαέριο.

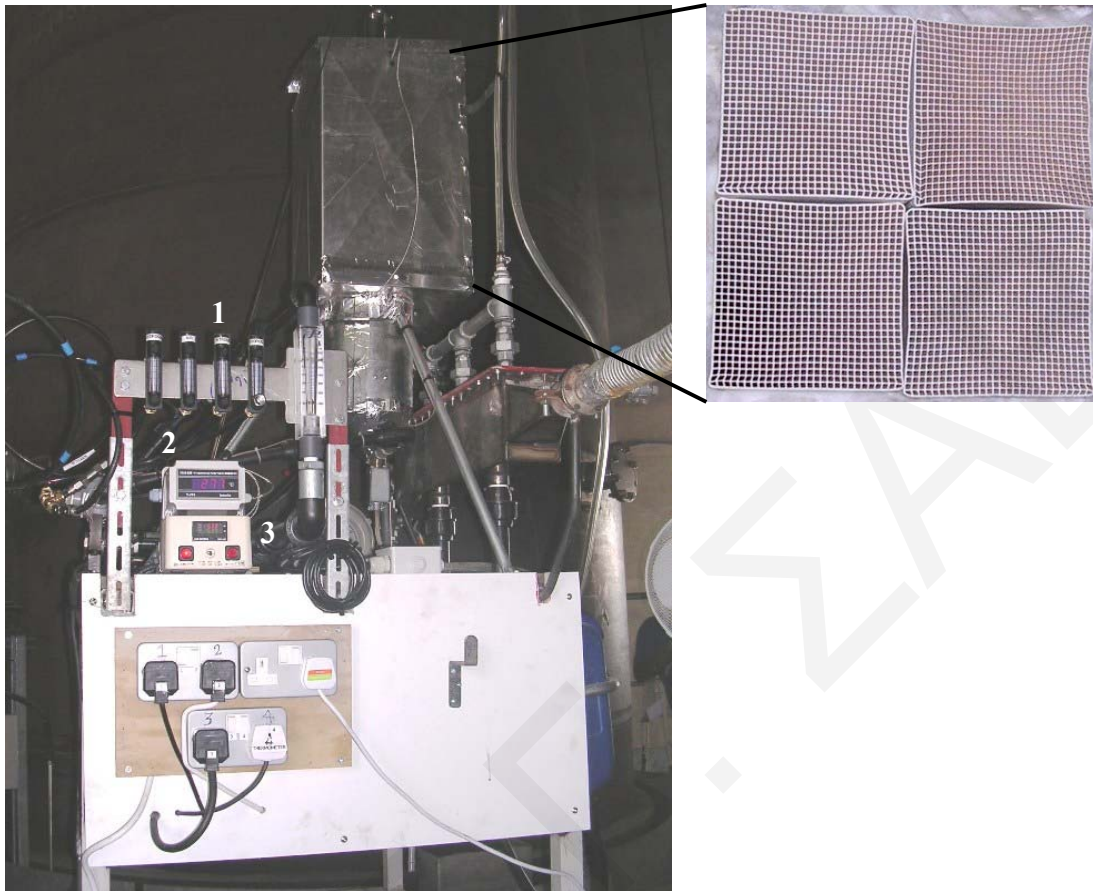
Στο Σχήμα 5.52 παρουσιάζεται η πλάγια όψη της πιλοτικής μονάδας H₂-SCR που κατασκευάστηκε. Στο Σχήμα



5.52 διακρίνονται: (1) Είσοδος καυσαερίου στην πιλοτική μονάδα, (2) Σημείο δειγματοληψίας (πριν από το scrubber SO₂), (3) Στάδιο απομάκρυνσης SO₂, (4) Δοχεία διαλύματος καυστικής σόδας (NaOH), (5) Σημεία ψεκασμού καυστικής σόδας, (6) Σημείο δειγματοληψίας (μετά από scrubber), (7) Περιοχή προθέρμανσης του καυσαερίου, (8) Μονολιθικός καταλυτικός αντιδραστήρας, (9) Φιάλες αερίων H₂, N₂ και Αέρα.

Σχήμα 5.52: Πλάγια όψη ολοκληρωμένης συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της τεχνολογίας H₂-SCR στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ (μονάδα Βασιλικού).

Στο Σχήμα 5.53 παρουσιάζεται η πρόσοψη της πιλοτικής μονάδας H₂-SCR. Διακρίνονται: (1) Ροόμετρα H₂, N₂ και Αέρα, (2) Ρυθμιστής και Ενδεικτικό θερμοκρασίας καταλύτη, (3) Ηλεκτρική θερμάστρα (για θέρμανση του καυσαερίου στην επιθυμητή θερμοκρασία). Στην ένθετη φωτογραφία παρουσιάζεται ο μονολιθικός καταλύτης όπως αυτός βρίσκεται τοποθετημένος στη συσκευή (Σχήμα 5.52, (8)). Ο μονολιθικός καταλύτης αποτελείται από 8 τεμάχια διαστάσεων 5x5x7.5 cm το καθένα.



Σχήμα 5.53: Πρόσωση της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της τεχνολογίας H₂-SCR στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ (μονάδα Βασιλικού). Επίσης φαίνεται ο μονολιθικός καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

Για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ ο καταλύτης ενεργοποιήθηκε αρχικά παρουσία συνεχούς ροής αέρα στους 500°C για 2 h, ενώ στη συνέχεια ανάχθηκε στους 300°C παρουσία H₂ (100%) για 2 ώρες. Έπειτα, η θερμοκρασία αφέθηκε να μειωθεί στους 120°C υπό ροή N₂. Σημαντικό βήμα πριν από τη διεξαγωγή των καταλυτικών μετρήσεων ήταν ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των SO_x στην είσοδο του καταλύτη αφού αυτά διέλθουν πρώτα από τη διάταξη απομάκρυνσης (scrubber, Σχήμα 5.52, (3)). Με συνολική ροή 100 L/h σε καυσαέριο, βρέθηκε ότι πριν από το scrubber τα SO_x ήταν 230 ppm, ενώ μετά από τη διαδικασία έκπλυσης με διάλυμα NaOH μειώθηκαν στα 16 ppm. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν ικανοποιητικό αφού με βάση πειραματικά δεδομένα που έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενες μελέτες [16] ο

καταλύτης παρουσιάζει σημαντική ενεργότητα παρουσία 20 ppm SO₂ στις 2 πρώτες ώρες συνεχούς αντίδρασης. Ακολούθως, έγινε ανάμιξη του καυσαερίου που προέρχεται από λέβητα (boiler) 120 MW με ρεύμα υδρογόνου σε αναλογία που να δημιουργεί σύσταση 1 vol% H₂ στο προκύπτον μίγμα τροφοδοσίας στον καταλυτικό μετατροπέα. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν στις ώρες μέγιστης λειτουργίας της μονάδας (120 MW) κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου (27/7/07, ώρα 12:40-14:40 μμ).

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα μετρήσεων NO_x στις εγκαταστάσεις της ΑΗΚ.

T (°C)	NO _x (ppm)	X _{NO} (%)
120 (t ₀)	210	-
120	16	92
140	32	85
160	36	81

Στον Πίνακα 5.11, t₀ είναι ο χρόνος πρώτης εισαγωγής του μίγματος τροφοδοσίας στον καταλυτικό μετατροπέα. Οι μετρήσεις NO_x που φαίνονται στον πιο πάνω Πίνακα λήφθηκαν μετά από 5 min συνεχούς ροής του αντιδρώντος μίγματος (καυσαέριο/υδρογόνο) στον καταλυτικό μετατροπέα. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.11, η μετατροπή των NO_x στο βέλτιστο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη 120-160°C κυμαίνεται στην περιοχή 92-81%. Δηλαδή, η μετάβαση από την εργαστηριακή στη βιομηχανική κλίμακα για την αντίδραση H₂-SCR ήταν απόλυτα επιτυχής. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδειξη λειτουργίας της τεχνολογίας H₂-SCR για μετατροπή των NO_x σε αβλαβές N₂ κάτω από πραγματικές βιομηχανικές συνθήκες καυσαερίου έγινε για πρώτη φορά διεθνώς.

Ένα σημαντικό πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπισθεί άμεσα είναι η παρουσία αιθάλης στο καυσαέριο της Αρχής Ηλεκτρισμού Κύπρου η οποία βρέθηκε ότι επηρεάζει την ομαλή λειτουργία του καταλύτη αφού καίγεται προς παραγωγή CO και CO₂ με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του καταλύτη πέραν των 160°C με

ταυτόχρονη μείωση του ρυθμού αναγωγής των NO_x. Σύμφωνα με την οδηγία 2003/87/ΕΚ της Ε.Ε. η οποία αφορά στο σύστημα εμπορίας των δικαιωμάτων εκπομπής αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η Κύπρος βρίσκεται σε πολύ δυσμενή θέση όσον αφορά στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (κυρίως CO₂). Πρόσφατα η Ε.Ε. επέβαλε πρόστιμο συνολικού ύψους 170ΜΕυros στις 13 βαριές βιομηχανίες της Κύπρου (3 βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, 2 τσιμέντου και 8 τούβλων και κεραμιδιών). Σε περίπτωση που δεν υπάρξει μείωση των εκπομπών θα πρέπει να αγοραστούν δικαιώματα εκπομπής καυσαερίων το κόστος των οποίων ανέρχεται σε €45/tCO₂. Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι οι εκπομπές της Κύπρου το 1990 ήταν 6.030 kt CO₂. Υπολογίζεται ότι οι εκπομπές το 2010 θα φτάσουν τους 9.600 kt και το 2020 τους 11.650 kt. Η υιοθέτηση εναλλακτικής de-NO_x τεχνολογίας με χρήση κάποιου υδρογονάνθρακα ως αναγωγικού (HC-SCR) αντί του H₂ είναι φανερό ότι θα προκαλέσει επιπλέον εκπομπές CO₂. Επομένως, η τεχνολογία H₂-SCR αναντίλεκτα παρουσιάζεται ως η πιο φιλική de-NO_x τεχνολογία για το περιβάλλον.

5.7 Μηχανιστικές Μελέτες H₂-SCR σε Pt/MgO-CeO₂

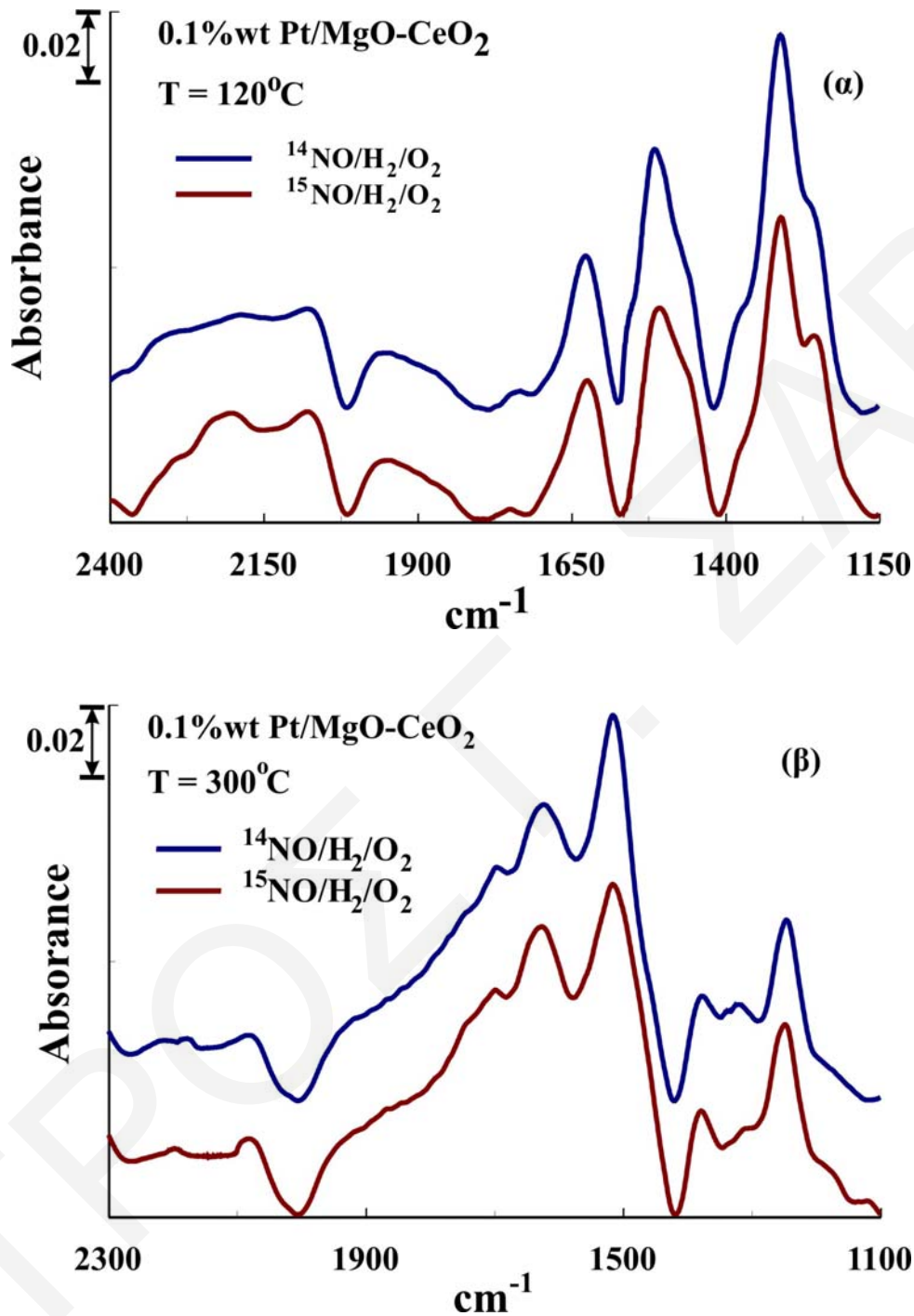
Στο παρόν υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν αποτελέσματα που αφορούν στην επίδραση της θερμοκρασίας (120-300°C) στη χημική δομή και την επιφανειακή συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂ (H₂-SCR) στο στερεό καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου αποτελείται από 50%κ.β. MgO και 50%κ.β. CeO₂ εμπορικής προέλευσης (d_{MgO}=44 nm, d_{CeO₂}=41 nm). Οι σημαντικές αυτές μηχανιστικές και κινητικές πληροφορίες συνεισφέρουν στην εξήγηση της «volcano type» συμπεριφοράς του ρυθμού της αντίδρασης με την θερμοκρασία, όπως και αυτής της μετατροπής του NO (X_{NO} vs T, Κεφ. 5.3.3). Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι SSITKA-DRIFTS, SSITKA-Mass Spectrometry καθώς και πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής ¹⁵NO ακολουθούμενης από ισόθερμη και θερμοπρογραμματιζόμενη αντίδραση με H₂.

5.7.1 Μελέτες *in situ* DRIFTS

5.7.1.1 Χημική Δομή Ενεργών και μη Ενεργών Προσροφημένων Ειδών NO_x – Χρήση Τεχνικής SSITKA

Η χημική δομή των ενεργών ειδών NO_x που συμμετέχουν στην αντίδραση H₂-SCR του NO συναρτήσκει της θερμοκρασίας στην περιοχή 120-300°C μελετήθηκε με πειράματα SSITKA σε κελί DRIFTS το οποίο χρησιμοποιείται ως μικρο-αντιδραστήρας. Η ποσότητα του καταλύτη (Pt/MgO-CeO₂) που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν τέτοια ώστε η μετατροπή του NO που επιτυγχάνεται να είναι μικρότερη από 15% στη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Η συνολική ροή του αερίου μίγματος τροφοδοσίας ήταν πάντα σταθερή και ίση με 30 NmL/min. Τα φάσματα DRIFTS λήφθηκαν αρχικά μετά από 30 min αντίδρασης με αέριο μίγμα ¹⁴NO/H₂/O₂ σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state). Ακολούθως, το αέριο αντιδρών μίγμα τροφοδοσίας εναλλάχθηκε με την αντίστοιχη ισοτοπικά σημασμένη τροφοδοσία ¹⁵NO/H₂/O₂. Αφού επιτεύχθηκε νέα κατάσταση ισορροπίας λήφθηκαν φάσματα DRIFTS.

Στα Σχήματα 5.54α και β παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή 2400-1150 cm⁻¹ για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ για θερμοκρασίες H₂-SCR 120 και 300°C, αντίστοιχα κάτω από ισοτοπική και μη αέρια τροφοδοσία. Η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα SSITKA-DRIFTS ήταν 0.1%NO/1%H₂/5%O₂/93.9%Ar. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.54, το σχήμα και η θέση αρκετών κορυφών IR μεταβάλλεται κάτω από το ισοτοπικό αέριο μίγμα ¹⁵NO/H₂/O₂. Στον Πίνακα 5.12 που ακολουθεί παρουσιάζονται η χημική δομή, το είδος δόνησης και η αντίστοιχη τιμή απορρόφησης στην περιοχή υπερόθρου διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x μερικά από τα οποία παρουσιάζονται στα φάσματα DRIFTS της παρούσας Δ.Δ. όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία [20, 23-32].



Σχήμα 5.54: Φάσματα SSITKA-DRIFTS που λήφθηκαν in situ μετά από 30 min αντίδρασης σε ¹⁴NO/H₂/O₂ (—) και μετά από 30 min στο αντίστοιχο ισοτοπικό μίγμα ¹⁵NO/H₂/O₂ (—) για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ σε T=120°C (α) και T=300°C (β).

Πίνακας 5.12: Χημική δομή, είδος δόνησης και αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια στηριζόμενων καταλυτών Pt σε μεταλλοξειδία [20, 23-32].

Species	Structure	Vibration	Wavenumber (cm ⁻¹)
Nitric Oxide	NO (g)	$\nu(\text{NO})$	1883
Nitrogen hypoxide	M-N ₂ O	$\nu(\text{NO})$ $\nu(\text{NN})$	2224 1286
Nitrosyls on metal oxide support	M-NO ⁺	$\nu(\text{NO})$	2220
	M-NO ₂ ⁺	$\nu(\text{NO}_{2,\text{a}})$ $\nu(\text{NO}_{2,\text{s}})$	2360-2375 1400
	M-NO ₂ ^{δ+} , M-NO ^{δ+}		2100-2200
Nitrosyls on Pt	NO-Pt _{ox}	$\nu(\text{NO})$	~1840
	NO-Pt _{red}	$\nu(\text{NO})$	~1800
	NO ^{δ+} -Pt	$\nu(\text{NO})$	1900-2000
Bridged or bent NO on Pt	Pt _n -NO	$\nu(\text{NO})$	1500-1700 (depending on n)
Monodentate Nitrates		$\nu(\text{NO}_{2,\text{a}})$ $\nu(\text{NO}_{2,\text{s}})$ $\nu(\text{NO})$	1450-1570 1250-1330 970-1035
			1620-1660
Bridged Nitrates		$\nu(\text{NO}_{2,\text{a}})$ $\nu(\text{NO}_{2,\text{s}})$ $\nu(\text{NO})$	1170-1300 1000-1030 1590-1660
			1520-1610
Nitritos		$\nu(\text{N=O})$ $\nu(\text{NO})$ $\nu(\text{ONO})$	1400-1485 1050-1110 820-850
Nitrito complex		$\nu(\text{NO}_{2,\text{a}})$ $\nu(\text{NO}_{2,\text{s}})$ $\nu(\text{ONO})$	1335-1470 1315-1350 820-850
Bridging nitro complex		$\nu(\text{NO}_{2,\text{a}})$ $\nu(\text{NO}_{2,\text{s}})$	1390-1520 1180-1260
Chelating nitrite (NO ₂ ⁻)		$\nu(\text{NO}_{2,\text{a}})$ $\nu(\text{NO}_{2,\text{s}})$ $\nu(\text{ONO})$	1260-1390 1170-1210 840-860
Bidentate nitrate		$\nu(\text{NO}_{2,\text{a}})$ $\nu(\text{NO}_{2,\text{s}})$ $\nu(\text{N=O})$	1200-1310 1003-1040 1500-1620
Dimeric NO, N ₂ O ₂ ²⁻		$\nu(\text{NO})$ $\nu(\text{NN})$	1383 1115

M = metal cation of metal oxide

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε προσεκτική αποσυνέλιξη [33] και προσομείωση (curve fitting) περιοχών των φασμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.54. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.54α (T=120°C) παρουσιάζεται μετατόπιση σε τρεις περιοχές του φάσματος IR οι οποίες παρατίθενται ξεχωριστά στο Σχήμα 5.55α-γ. Οι κορυφές που μετακινούνται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αέριου ρεύματος της τροφοδοσίας (¹⁵NO/H₂/O₂/Ar) αντιστοιχούν σε ενεργά προσροφημένα ενδιάμεσα είδη ¹⁴NO_x τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ¹⁴NO/H₂/O₂. Τα ενεργά αυτά είδη θα οδηγήσουν στο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της αντίδρασης N₂ και N₂O. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα προαναφερθέντα αέρια αποτελούν τα μοναδικά προϊόντα της αντίδρασης αφού δεν παρατηρείται σχηματισμός NH₃ και NO₂. Αντίθετα, τα μη ενεργά προσροφημένα ενδιάμεσα είδη ¹⁴NO_x δεν συμμετέχουν στην αντίδραση με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζουν ισοτοπική μετατόπιση στο φάσμα IR. Παρόλα αυτά, δεν αποκλείεται η πιθανότητα να υπάρχουν μη ενεργά αλλά ισοτοπικά εναλλάξιμα προσροφημένα ενδιάμεσα είδη NO_x [23]. Επιπλέον, είναι πιθανό σε ορισμένες περιπτώσεις να είναι αδύνατη η ταυτοποίηση της πραγματικής δομής των ενεργών ειδών NO_x που σχηματίζονται στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂ κι αυτό γιατί:

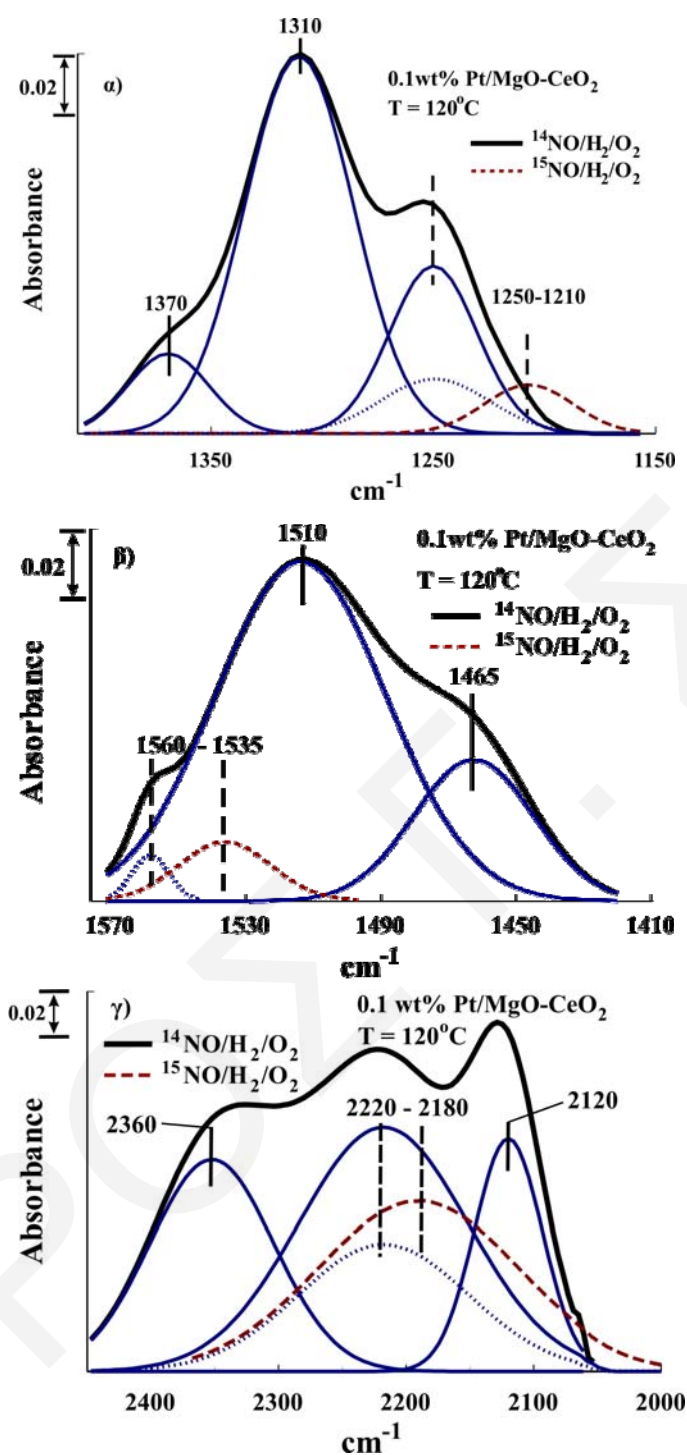
(i) εμφανίζονται παρόμοιες κορυφές στο φάσμα IR για περισσότερα από ένα είδος NO_x στην περιοχή 2300-1000 cm⁻¹, ενώ η συνεισφορά του οξειδικού υποστρώματος σε κυματαριθμούς χαμηλότερους των 1000 cm⁻¹ δεν είναι αμελητέα. Έτσι, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.12, είναι δυνατοί δύο τύποι δόνησης όσον αφορά τα μονοδοντικά (ν_s και ν_a) και διδοντικά (ν_a και N=O) ενδιάμεσα είδη NO_x τα οποία δίνουν κορυφές απορρόφησης στο φάσμα IR σε παρόμοιες περιοχές.

(ii) Τα ίδια είδη NO_x μπορούν να εμφανίζονται ταυτόχρονα ως ενεργά ή ως ανενεργά προσροφημένα είδη (spectator species) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης H₂-SCR (¹⁴NO/H₂/O₂) στην ίδια περιοχή του φάσματος IR στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα (Pt/MgO-CeO₂) σύμφωνα με αποτελέσματα πειραμάτων DRIFTS που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Έτσι, είναι πρακτικά αδύνατος ο υπολογισμός των σχετικών εντάσεων των ειδών δόνησης των ίδιων δομικά ειδών NO_x (π.χ. διδοντικά νιτρικά και νιτρώδη, Πίνακας 5.12). Για παράδειγμα στο Σχήμα 5.55 εμφανίζονται δύο κορυφές στα 1250 cm⁻¹, οι οποίες αντιστοιχούν σε ενεργά (μετατόπιση κορυφής παρουσία ισοτοπικού μίγματος) και

μη ενεργά είδη NO_x. Παρόλες όμως τις πιο πάνω δυσκολίες για τον προσδιορισμό της ακριβούς χημικής δομής ορισμένων ενεργών ειδών NO_x, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα SSITKA-DRIFTS επιτρέπουν τον σωστό εντοπισμό των ενεργών ειδών NO_x, και ιδιαίτερα εάν αυτά βρίσκονται στη δραστική φάση Pt ή στο υπόστρωμα.

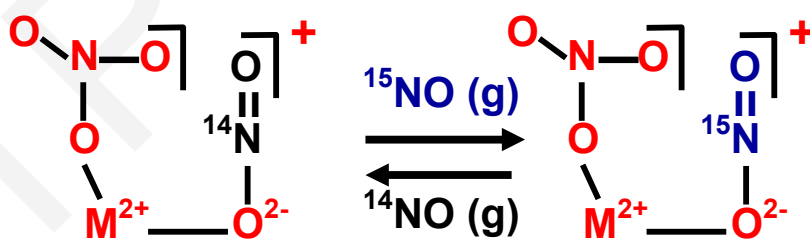
Στο Σχήμα 5.55 παρουσιάζονται οι μετατοπίσεις των κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα IR κατά την ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας. Με μαύρο χρώμα (—) παρουσιάζεται το συνολικό φάσμα που λήφθηκε με αέρια τροφοδοσία ¹⁴NO/H₂/O₂, με μπλε (—) οι κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη, και με διακεκομμένη γραμμή οι κορυφές που έδωσαν ισοτοπική μετατόπιση. Η μετατόπιση στο φάσμα του Σχήματος 5.55α (T =120°C) που παρατηρείται από τους 1250 στους 1210 cm⁻¹ αποδίδεται στην *ασύμμετρη* δόνηση διδοντικού νιτρικού είδους (bidentate nitrate) η οποία δείχθηκε ότι οφείλεται σε προσρόφηση του είδους αυτού στο MgO [23]. Πειράματα SSITKA-DRIFTS που διεξήχθησαν ξεχωριστά σε καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/MgO και 0.1%κ.β.Pt/CeO₂ έδειξαν ότι ο σχηματισμός κορυφής στα 1250 cm⁻¹ η οποία δίνει ισοτοπική μετατόπιση στους 1210 cm⁻¹ εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση του πρώτου καταλύτη [20].

Επιπλέον, η μετατόπιση από 1560 σε 1535 cm⁻¹ (Σχήμα 5.55β) αποδίδεται στη *συμμετρική* δόνηση του ίδιου είδους (bidentate nitrate), όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.12. Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 5.55α και β αποδεικνύουν την ορθότητα της ανάλυσης των φασμάτων IR που λήφθηκαν από τα συγκεκριμένα πειράματα αφού είναι σημαντικό να παρουσιάζονται όλα τα είδη δόνησης των προσροφημένων ειδών NO_x που δίνουν ισοτοπική μετατόπιση. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [34], ο διαχωρισμός των δύο κορυφών IR των νιτρικών ειδών είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση των διδοντικών από ότι των μονοδοντικών νιτρικών. Οι Machida et al. [35] μελέτησαν την αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 90°C σε καταλύτη Pt/TiO₂-ZrO₂ όπου παρατήρησαν ότι στα φάσματα IR οι αποστάσεις μεταξύ των δύο κορυφών των διδοντικών και μονοδοντικών νιτρικών ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών NO_x που προέκυψαν ήταν 340 και 250 cm⁻¹, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ η παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ των δύο κορυφών είναι 310 cm⁻¹ (Σχήμα 5.55) γεγονός που υποδεικνύει τον σχηματισμό διδοντικών νιτρικών ειδών.



Σχήμα 5.55: Μετατοπίσεις κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα IR κατά την ισοτοπική εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2 \rightarrow ^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$: — συνολικό φάσμα που λήφθηκε με τροφοδοσία $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, — κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) του φάσματος. Με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται οι κορυφές που υπόκεινται σε μετατόπιση.

Αρκετή συζήτηση έχει γίνει στη βιβλιογραφία [24] για τη φύση των ειδών NO_x που παρατηρούνται στην περιοχή 2300-2100 cm⁻¹. Το αέριο N₂O παρουσιάζει το είδος δόνησης N-N στα 2224 cm⁻¹, το οποίο πρακτικά είναι το ίδιο που παρατηρείται στο Σχήμα 5.55γ (2220 cm⁻¹). Προηγούμενες μελέτες που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [20] έδειξαν ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες και σε συνδυασμό με το κελί DRIFTS που χρησιμοποιήθηκε, είναι αδύνατο η συγκεκριμένη κορυφή IR να οφείλεται σε αέριο N₂O. Επιπλέον, η ισοτοπική μετατόπιση για τον δεσμό N-N αναμένεται να είναι της τάξης των ~75 cm⁻¹, ενώ πειραματικά βρέθηκε να είναι μόλις 40 cm⁻¹ (Σχήμα 5.55γ) [24]. Η μετατόπιση της κορυφής από 2220 σε 2180 cm⁻¹ η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.55 αποδίδεται σε νιτροσυλικά είδη (nitrosyl, NO⁺) που προσροφούνται με νιτρικά (nitrates, NO₃⁻) σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας του CeO₂ [20, 27], όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.56. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από πειράματα SSITKA-DRIFTS που πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά σε καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/MgO και 0.1%κ.β.Pt/CeO₂, όπου μόνο στον τελευταίο καταλύτη παρατηρήθηκε ισοτοπική μετατόπιση της κορυφής (2220-2190 cm⁻¹). Επίσης, πειράματα TPSR υπό ροή 10%H₂/He σε καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στον οποίο προηγήθηκε αντίδραση σε ¹⁴NO/H₂/O₂ και ισοτοπική εναλλαγή με ¹⁵NO/He έδειξαν την δημιουργία αερίου ¹⁴N¹⁵N το οποίο προκύπτει από την ισοτοπική εναλλαγή ¹⁵NO με ¹⁴NO_x το οποίο είναι προσροφημένο σε γειτονικές θέσεις με διαφορετικής δομής μη εναλλάξιμο είδος ¹⁴NO_x. Το εναλλάξιμο αυτό είδος ανάγεται συζευκτικά με το μη εναλλάξιμο είδος NO_x παρουσία H₂ προς σχηματισμό ¹⁴N¹⁵N (g) και H₂O.



Σχήμα 5.56: Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας προσροφημένων εναλλάξιμων και μη ενδιάμεσων ειδών NO_x σε γειτονικές θέσεις μεταλλοκατιόντος (M) - οξυγόνου στην επιφάνεια του υποστρώματος που προκύπτουν από την ισοτοπική εναλλαγή ¹⁵NO με ¹⁴NO.

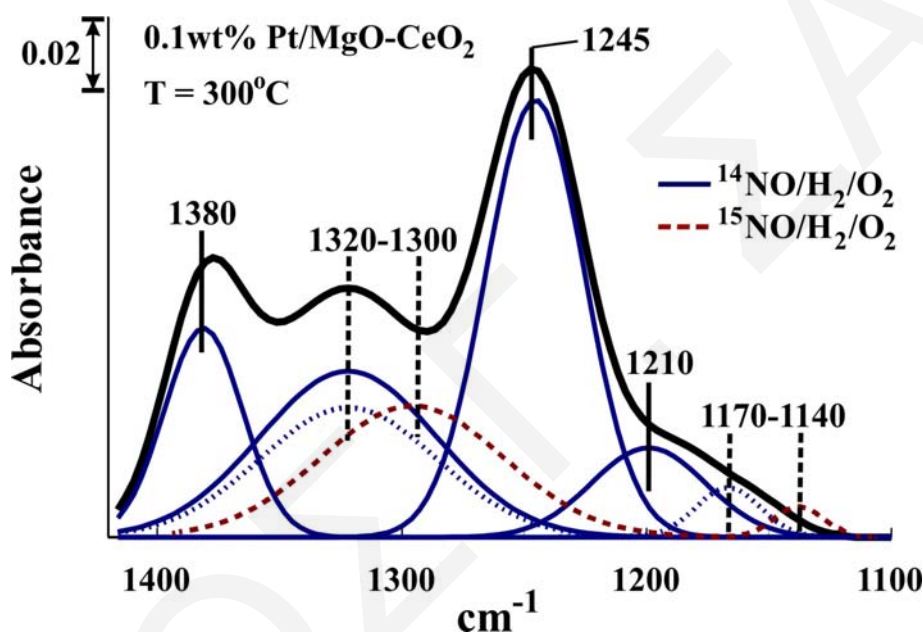
Στην παρούσα περίπτωση το εναλλάξιμο είδος θεωρείται το NO⁺ και το μη εναλλάξιμο το NO₃⁻ όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.56.

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων SSITKA-DRIFTS στους 120°C που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.54 και 5.55 δεν παρατηρούνται άλλα προσροφημένα είδη NO_x που να παρουσιάζουν ισοτοπική μετατόπιση των κορυφών τους στο φάσμα IR. Είδη NO_x παρόλο που δημιουργούνται κατά την αντίδραση NO/H₂/O₂ προσροφούνται στην καταλυτική επιφάνεια, εντούτοις δεν συμμετέχουν στην παραγωγή των τελικών προϊόντων (N₂) και παραπροϊόντων (N₂O). Έτσι, οι κορυφές που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.55α και 5.55γ στους κυματάρθμους 1370 και 2360, αντίστοιχα, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.12 οφείλονται σε προσροφημένο NO₂⁺ στο υπόστρωμα (MgO και CeO₂). Επιπλέον, η κορυφή που εμφανίζεται στα 2120 cm⁻¹ ανήκει στο μη ενεργό nitrosyl (NO⁺) είδος που σχηματίζεται στο MgO ή/και στο CeO₂ [20]. Άλλα μη δραστικά είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη είναι τα χηλικά νιτρικά (chelating nitrite, NO₂⁻) τα οποία παρατηρούνται στους 1370 cm⁻¹ (Σχήμα 5.55α) και τα nitritos στους 1465 cm⁻¹ (Σχήμα 5.55β).

Έχει αναφερθεί ότι η αναγωγή των ενεργών ειδών NO_x που σχηματίζονται κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα προχωρεί μέσω της διάχυσης του διασπαστικά προσροφημένου υδρογόνου στο Pt [20]. Παρόλα αυτά, η διάχυση αυτή περιορίζεται μόνο σε ορισμένη απόσταση από την περιφέρεια των κρυσταλλιτών Pt προς το υπόστρωμα (MgO και CeO₂). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται κι από πειράματα αντίδρασης με υδρογόνο σε συνδυασμό με την τεχνική DRIFTS τα οποία θα περιγραφούν στη συνέχεια. Ως αποτέλεσμα, τα ίδια ενδιάμεσα είδη NO_x μπορούν να παρουσιάζονται ως δραστικά και μη. Με βάση το συμπέρασμα αυτό, οι δύο κορυφές IR στα 1250 cm⁻¹ (Σχήμα 5.55α) και 2220 cm⁻¹ (Σχήμα 5.55β) χρησιμοποιήθηκαν για αποσυνέλιξη του φάσματος που λήφθηκε κατά την αντίδραση με το μη ισοτοπικό αέριο ρεύμα τροφοδοσίας ¹⁴NO/H₂/O₂.

Καθώς η θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR αυξάνεται στους 300°C εμφανίζεται ένα επιπλέον ενεργό ενδιάμεσο προσροφημένο είδος NO_x όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.57 με βάση τις μετατοπίσεις των κορυφών που παρατηρούνται: 1320 σε 1300 cm⁻¹ και 1170 σε 1140 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στη μη συμμετρική (ν_a) και συμμετρική (ν_s) δόνηση N-O₂ του χηλικού νιτρικού (chelating nitrite – NO₂⁻) είδους

(Πίνακας 5.12). Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι το διδοντικό νιτρικό (bidentate nitrate) ενδιάμεσο είδος (1250 και 1560 cm⁻¹, Σχήμα 5.55α και β) που σχηματίζεται στο MgO και το οποίο παρουσιάζεται να είναι ενεργό στους 120°C, καθίσταται μη ενεργό στους 300°C αφού στο Σχήμα 5.57 δεν εμφανίζεται μετατόπιση στο φάσμα IR στη συγκεκριμένη περιοχή. Αντίθετα, τα είδη nitrosyl NO⁺ που προσροφούνται με νιτρικά NO₃⁻ σε γειτονικά σημεία μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας του CeO₂ παρουσιάζονται ενεργά στις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (300°C), ενώ στους 120°C είναι ανενεργά.



Σχήμα 5.57: Αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) φάσματος DRIFTS στην περιοχή 1100-1440 cm⁻¹ που λήφθηκε από τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 300°C.

Οι κορυφές IR που παρατηρούνται στους 1380, 1245 και 1210 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε χηλικά (chelating) και διδοντικά (bidentate) νιτρικά ενδιάμεσα είδη τα οποία θεωρούνται ως μη ενεργά. Τα είδη αυτά βρίσκονται σε απόσταση από την περιφέρεια του κρυσταλλίτη Pt μεγαλύτερη από αυτή που το ατομικό H μπορεί να διαχυθεί από την επιφάνεια του Pt προς τις θέσεις σχηματισμού τους στο υπόστρωμα.

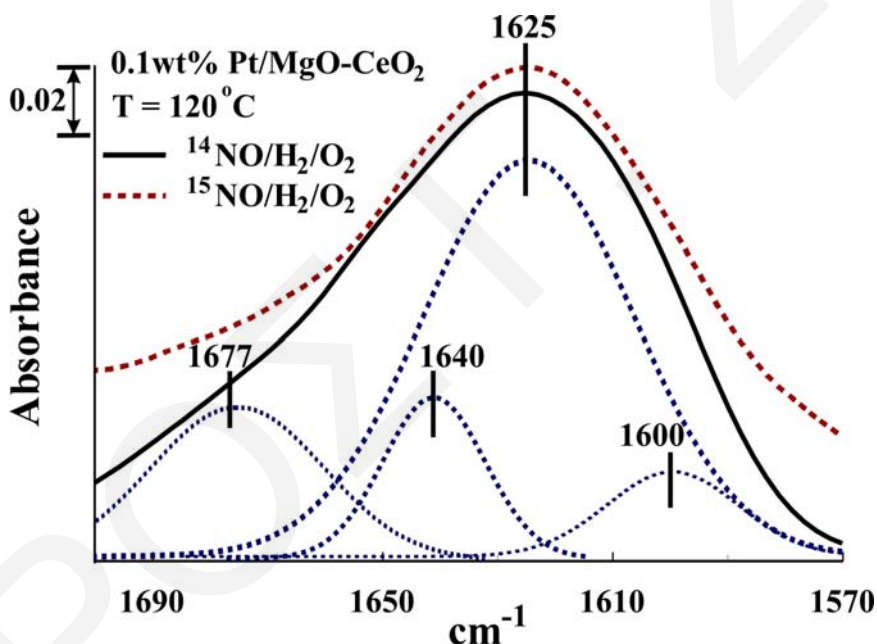
Στο Σχήμα 5.58 παρουσιάζεται το φάσμα IR που καταγράφηκε στην περιοχή 1570-1710 cm⁻¹ για την αντίδραση H₂-SCR στους 120°C υπό μη ισοτοπική (—) και ισοτοπική

τροφοδοσία (---). Παρουσιάζονται επίσης οι τέσσερις κορυφές που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη και την προσομοίωση (curve fitting) του φάσματος που καταγράφηκε υπό ροή τροφοδοσίας ¹⁴NO/H₂/O₂ (1677, 1640, 1625 και 1600 cm⁻¹). Η κύρια κορυφή στα 1625 cm⁻¹ σύμφωνα με τον Πίνακα 5.12 μπορεί να αποδοθεί είτε σε γεφυρωτό είδος NO είτε σε μονοδοντικό γεφυρωτό νιτρικό είδος το οποίο σχηματίζεται στον Pt. Η κορυφή που παρατηρείται στα 1640 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική της δόνησης κάμψης του προσροφημένου μορίου του H₂O αλλά και του γεφυρωτού NO. Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.12 η κορυφή στα 1677 cm⁻¹ οφείλεται σε γεφυρωτό NO που σχηματίζεται στον Pt, ενώ η κορυφή στα 1600 cm⁻¹ αποδίδεται είτε σε γεφυρωτό είτε σε νιτρικό είδος στον Pt. Οι τελευταίες τρεις κορυφές (1677, 1640 και 1600 cm⁻¹) αποδεικνύουν την ετερογένεια που παρατηρείται στην επιφάνεια του Pt.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κάτω από ισοτοπική ροή τροφοδοσίας (¹⁵NO/H₂/O₂) δεν παρατηρείται μετατόπιση σε χαμηλότερους κυματαριθμούς των κορυφών που φαίνονται στο Σχήμα 5.58. Έτσι, ανεξάρτητα από την αβεβαιότητα του ακριβούς προσδιορισμού της φύσης των ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του Pt, τα είδη αυτά δεν συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης προς παραγωγή N₂ αφού παραμένουν μη ενεργά. Παρόλα αυτά, δεν αποκλείεται η πιθανότητα μια μικρή συγκέντρωση προσροφημένων ειδών NO_x στον Pt να δίνει μη μετρήσιμη ισοτοπική μετατόπιση και να συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης H₂-SCR. Ακόμα και στην περίπτωση αυτή, δεν αλλάζει η γενική εικόνα που προκύπτει από τα αποτελέσματα των πειραμάτων SSITKA-DRIFTS και SSITKA-MS. Δηλαδή, τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x σχηματίζονται κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του φορέα κοντά στη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος. Τα είδη που παρατηρούνται στην περιοχή 1570-1710 cm⁻¹ στους 120°C εμφανίζονται και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (300°C). Ωστόσο, και στη θερμοκρασία αυτή παραμένουν μη ενεργά αφού στο φάσμα IR δεν παρατηρείται καμία ισοτοπική μετατόπιση.

Παρόμοια με τα προηγούμενα πειράματα SSITKA-DRIFTS που έχουν περιγραφεί πιο πάνω έχουν διεξαχθεί σε άλλες θερμοκρασίες αντίδρασης (140 [20], 150 και 200°C). Αφού διενεργήθηκε η κατάλληλη αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) των φασμάτων που καταγράφηκαν (όπως στα Σχήματα 5.55 και 5.56), προέκυψαν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα τα οποία περιγράφουν την καταλυτική συμπεριφορά του

στερεού 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-300°C (βλέπε Κεφ. 5.3.3). Στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-200°C τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια, και συγκεκριμένα στο υπόστρωμα, είναι τα εξής: διδοντικό ή μονοδοντικό νιτρικό (bidentate or monodentate nitrate) το οποίο σχηματίζεται στο MgO, και νιτρόσυλο (nitrosyl, NO⁺) που προσροφείται με νιτρικά NO₃⁻ σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας του CeO₂. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (T=200-300°C) τα διδοντικά ή μονοδοντικά νιτρικά ενδιάμεσα είδη καθίστανται μη ενεργά, σε αντίθεση με τα νιτρόσυλο NO⁺ που προσροφούνται με νιτρικά NO₃⁻ σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου στο CeO₂ τα οποία εξακολουθούν να είναι ενεργά στη συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Το νέο ενεργό είδος το οποίο παρατηρείται μόνο στις υψηλές θερμοκρασίες είναι το χηλικό νιτρόδες (NO₂⁻).

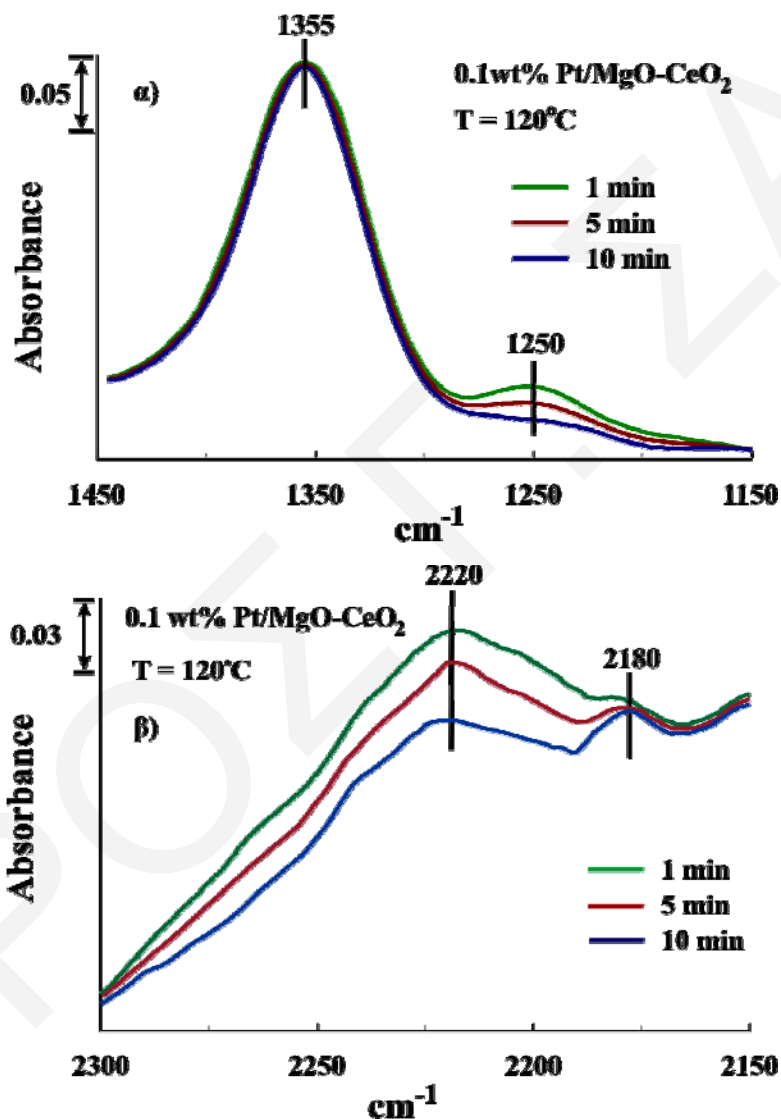


Σχήμα 5.58: Αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) του φάσματος SSITKA-DRIFTS που καταγράφηκε στους 120°C για την αντίδραση H₂-SCR στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στην περιοχή 1720-1570 cm⁻¹.

5.7.1.2 Δραστηκότητα Προσροφημένων Ειδών NO_x που Σχηματίζονται Κατά την Αντίδραση H₂-SCR ως προς το H₂

Στο Σχήμα 5.59 παρουσιάζονται φάσματα IR στις περιοχές 1450-1150 cm⁻¹ και 2300-2150 cm⁻¹ που καταγράφηκαν κατά την διάρκεια ισοθερμοκρασιακής δυναμικής

αντίδρασης με H₂ (H₂-isothermal transient reaction) των προσροφημένων ειδών NO_x. Η αντίδραση με H₂ διεξήχθη μετά από αντίδραση H₂-SCR στους 120°C για 30 min. Τα φάσματα DRIFTS λαμβάνονταν κάθε 1 min υπό τη ροή του αέριου μίγματος 10%H₂/He. Τα πειράματα αυτά σχεδιάστηκαν με σκοπό να αποκαλύψουν κατά πόσο τα ενεργά προσροφημένα είδη NO_x που ταυτοποιήθηκαν στην προηγούμενη υποενότητα (Σχήματα 5.55 και 5.57) ανάγονται μερικώς ή στο σύνολό τους από το H₂.



Σχήμα 5.59: Φάσματα in situ DRIFTS που λήφθηκαν στις περιοχές 1450-1150 cm⁻¹ (α) και 2300-2150 cm⁻¹ (β) κατά την ισοθερμοκρασιακή δυναμική αντίδραση με H₂, που ακολούθησε την αντίδραση H₂-SCR του NO στους 120°C. Παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα που λήφθηκαν μετά από 1, 5 και 10 min αντίδρασης με το H₂ (10%H₂/He).

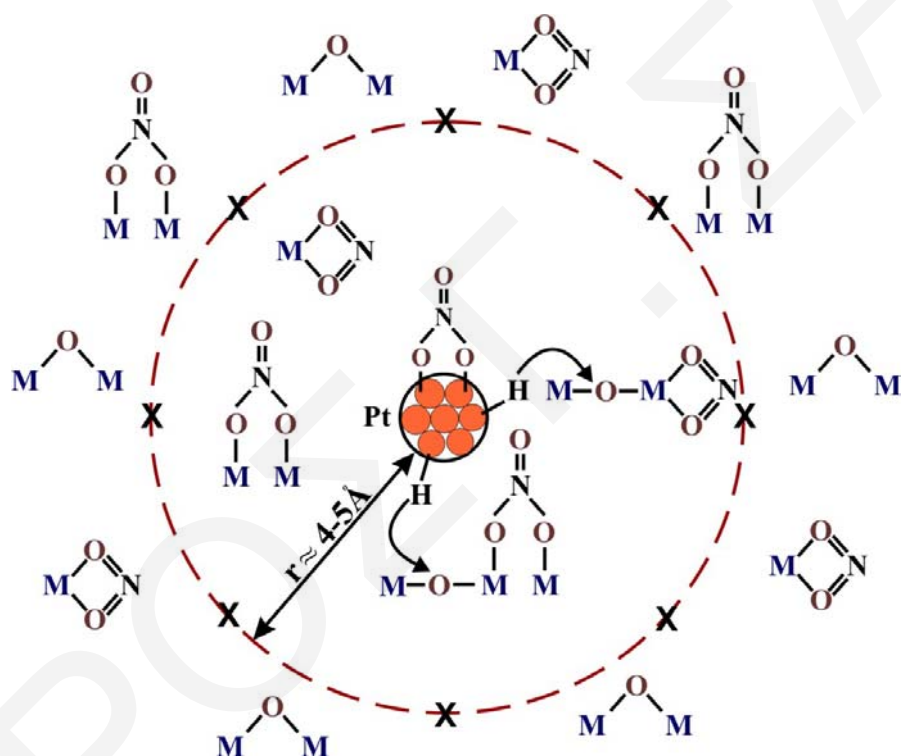
Στην περίπτωση του μονοδοντικού ή διδοντικού νιτρικού ενδιάμεσου είδους που σχηματίζεται στο MgO (Σχήμα 5.59α κορυφή 1250 cm⁻¹), μετά από 10 min αντίδρασης με το αέριο μίγμα τροφοδοσίας 10%H₂/He, και μετά από αποσυνέλιξη και προσομοίωση (curve fitting) των φασμάτων που καταγράφηκαν, βρέθηκε ότι με περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης το εμβαδόν των κορυφών των ενεργών ειδών δεν μειώνεται.

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και στην περίπτωση αντίδρασης του νιτρόσυλο ιόντος NO⁺ που προσροφείται με νιτρικά NO₃⁻ σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας του CeO₂ (Σχήμα 5.59β, κορυφή 2220 cm⁻¹). Από την άλλη, στο φάσμα του Σχήματος 5.59α φαίνεται ξεκάθαρα ότι η κορυφή απορρόφησης 1355 cm⁻¹ δεν μεταβάλλεται κάτω από συνθήκες ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης με 10%H₂/He στους 120°C. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 5.55α όπου η κορυφή 1370 cm⁻¹ αποδίδεται σε μη ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x αφού δεν δίνει ισοτοπική μετατόπιση.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα πειράματα του Σχήματος 5.59 είναι αρκετά διαφωτιστικά αφού αποκαλύπτουν ότι μόνο ένα μέρος των ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά την αντίδραση NO/H₂/O₂ είναι ενεργά και αντιδρούν με H₂ προς παραγωγή του τελικού προϊόντος που είναι κατά κύριο λόγο το N₂ και το H₂O [4, 22, 37]. Το γεγονός αυτό παρουσιάζεται και στο Σχήμα 5.55α όπου στην περίπτωση του μονοδοντικού ή διδοντικού νιτρικού ενδιάμεσου είδους (1250 cm⁻¹) η μία (συνεχόμενη μπλε γραμμή) δεν παρουσιάζει ισοτοπική μετατόπιση μετά την εναλλαγή του αέριου ρεύματος τροφοδοσίας από ¹⁴NO/H₂/O₂ σε ¹⁵NO/H₂/O₂, ενώ η άλλη (διακεκομμένη μπλε γραμμή) μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματριθμούς (1210 cm⁻¹). Η επεξήγηση των αποτελεσμάτων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι ο μοναδικός πιθανός σχηματισμός για αναγωγή των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια Pt-φορέα εξαρτάται άμεσα από τη δυνατότητα της διάχυσης ατομικού υδρογόνου από τους κρυσταλλίτες Pt προς το υπόστρωμα [20]. Τα άτομα υδρογόνου που διαχέονται προφανώς δεν μπορούν να προσεγγίσουν τα προσροφημένα ενδιάμεσα είδη NO_x που βρίσκονται πέραν από κάποια απόσταση από τη διεπιφάνεια Pt-φορέα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.60.

Με βάση την υπολογισθείσα τιμή της συγκέντρωσης (μmol/g) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x από πειράματα SSITKA-MS (Κεφ. 5.7.2.1), το μέσο μέγεθος των

κρυσταλλιτών Pt (1.3 nm), με την υπόθεση ότι η γεωμετρία των νανοσωματιδίων Pt είναι ημισφαιρική, τον μέσο αριθμό των δεσμών M-O ανά nm² (με βάση κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα MgO και CeO₂), και θεωρώντας ότι για κάθε ζεύγος επιφανειακού M-O (όπου M = Ce⁴⁺, Mg²⁺) αντιστοιχεί ένα ενεργό ενδιάμεσο είδος προσροφημένου NO_x, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ακτίνας της περιοχής γύρω από κάθε νανοσωματίδιο Pt πέραν από την οποία τα είδη NO_x που σχηματίζονται είναι μη ενεργά (μη πρόσβαση ατομικού H). Έχει υπολογισθεί ότι κατά μέσο όρο τα ενεργά είδη NO_x (13.5 μmol/g, Πίνακας 5.12) σχηματίζονται σε απόσταση ακτίνας 4-5 Å γύρω από κάθε νανοσωματίδιο Pt (Σχήμα 5.60).



Σχήμα 5.60: Περιορισμός της επιφανειακής διάχυσης ατομικού υδρογόνου (διακεκομμένος κόκκινος κύκλος) από τη διεπιφάνεια κρυσταλλιτών Pt στα μεταλλοξειδία MgO και CeO₂ (M-O-M). Τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x βρίσκονται εντός της περιοχής τα όρια της οποίας καθορίζονται από τον διακεκομμένο κύκλο και βρίσκονται στην εμβέλεια διάχυσης του ατομικού H. Τα ενδιάμεσα προσροφημένα είδη NO_x που βρίσκονται πέραν του καθορισμένου κυκλικού τμήματος χαρακτηρίζονται ως μη ενεργά αφού το ατομικά προσροφημένο H δεν μπορεί να τα πλησιάσει και να τα ανάξει.

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες που αφορούν στην επιφανειακή διάχυση H σε MgO, Pd, και στη διεπιφάνεια Pd-MgO [38] έχει βρεθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης ατομικού H στο Pd είναι περίπου 4 kcal/mol, ενώ ενεργειακά ευνοείται η δημιουργία δεσμού με τα ιόντα O²⁻ που διαχέεται στην επιφάνεια του MgO. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν σημαντικά τα συμπεράσματα που εξάγονται από τις μηχανιστικές μελέτες της παρούσας Δ.Δ.

Οι Martin και Duprez [39] μελέτησαν την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου δευτερίου (D₂) και H (υδροξυλομάδων) σε MgO και CeO₂ καθώς και σε άλλα υποστρώματα μεταλλοξειδίων με υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης του επιφανειακού ατομικού υδρογόνου (mobility). Μελέτησαν επίσης την διάχυση του H από κρυσταλλίτες Rh προς το υπόστρωμα μεταλλοξειδίων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο συντελεστής ατομικής διάχυσης του ατομικού υδρογόνου στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων MgO και CeO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 75-200°C ήταν σημαντικά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο που παρατηρήθηκε στην περίπτωση μεταλλοξειδίων με ήπια οξύτητα κατά Brønsted, όπως τα οξείδια Al₂O₃ και ZrO₂. Στην περίπτωση των MgO και CeO₂ η διάχυση του ατομικού υδρογόνου προς την επιφάνεια είναι εφικτή χωρίς να είναι προαπαιτούμενη η διάσπαση του δεσμού επιφανειακών υδροξυλομάδων στην επιφάνεια στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-400°C [39]. Στην περίπτωση των οξειδίων Al₂O₃ και ZrO₂ η διάχυση του H συμβαίνει με δύο τρόπους: (α) με τη δημιουργία ενδιάμεσων επιφανειακών ομάδων -OH₂, και (β) με μετακίνηση υδρογόνου (hydrogen jump) ανάλογα με το βαθμό υδροξυλίωσης της επιφάνειας του μεταλλοξειδίου [39].

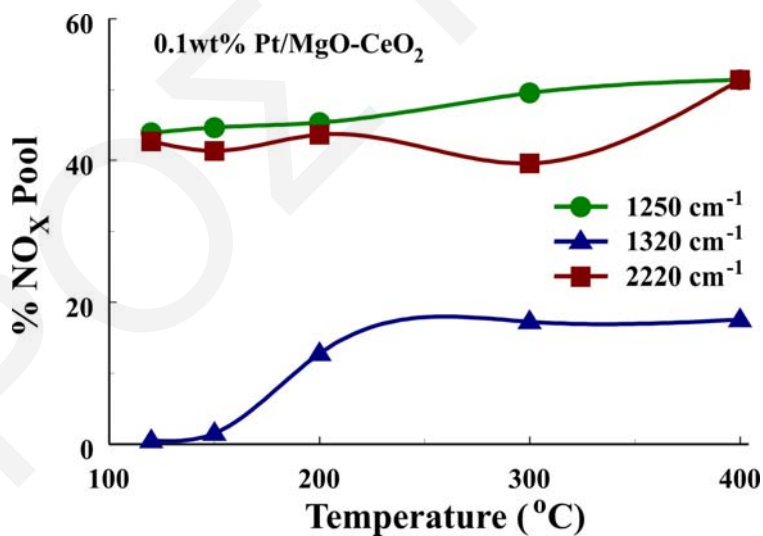
Για την περίπτωση της αντίδρασης H₂-SCR στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ προτείνεται ότι στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (T<200°C) η διάχυση του ατομικού υδρογόνου στην επιφάνεια των MgO και CeO₂ πραγματοποιείται με τον μηχανισμό που περιγράφηκε για τα οξείδια Al₂O₃ και ZrO₂. Είναι προφανές ότι λόγω της παρουσίας σημαντικής συγκέντρωσης προσροφημένων ειδών NO_x στην επιφάνεια του υποστρώματος τόσο σε επιφανειακά ιόντα μετάλλων όσο και σε ιόντα οξυγόνου, η διάχυση του H στην επιφάνεια του φορέα καθίσταται ενεργειακά αρκετά δύσκολη πέραν από συγκεκριμένη απόσταση από τους κρυσταλλίτες Pt (Σχήμα 5.60).

Η ποσοστιαία αναλογία των ενδιάμεσων ενεργών ειδών NO_x (Σχήματα 5.55 και 5.57) τα οποία αντιδρούν με H στην περίπτωση του ισοθερμοκρασιακού δυναμικού

πειράματος DRIFTS που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.59 μπορεί να υπολογιστεί από το λόγο του εμβαδού της συγκεκριμένης κορυφής απορρόφησης που αποδίδεται σε συγκεκριμένο είδος NO_x μετά από 10 min αντίδρασης (t=10 min) με 10%H₂/He προς το αντίστοιχο εμβαδό πριν από την αντίδραση με το H₂ (t=0) σύμφωνα με την πιο κάτω σχέση:

$$\%NO_x = \text{Area (t=10 min)} / \text{Area (H}_2\text{-SCR)} \quad (5.1)$$

Στο Σχήμα 5.61 παρουσιάζεται το ποσοστό NO_x (%NO_x pool) το οποίο αντιδρά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με 10%H₂/He (t=10 min) μετά από 30 min H₂-SCR αντίδρασης στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-400°C στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.61 το ποσοστό των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x (μονοδοντικά ή διδοντικά νιτρικά (1250 cm⁻¹) και nitrosyl NO⁺ που προσροφούνται με nitrate NO₃⁻ σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας του CeO₂ 2220 cm⁻¹), μεταβάλλεται ελαφρά με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Αντίθετα, τα χηλικά νιτρικά ενδιάμεσα είδη παρουσιάζονται ενεργά σε θερμοκρασίες πέραν των 200°C και η συγκέντρωση των προσβάσιμων αυτών NO_x από το H παραμένει πρακτικά σταθερή στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C.



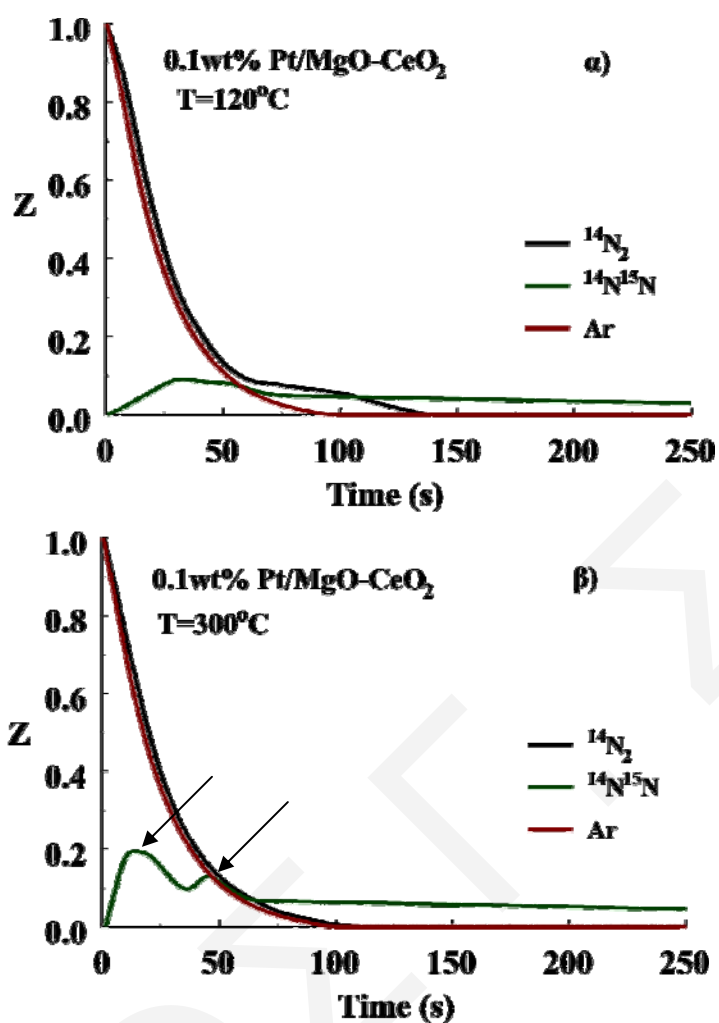
Σχήμα 5.61: Ποσοστό είδους NO_x (διδοντικό νιτρικό (— 1250 cm⁻¹), χηλικό νιτρώδες (— 1320 cm⁻¹) και νιτροσυλό NO⁺ που προσροφούνται με νιτρικά NO₃⁻ σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας CeO₂ (— 2220 cm⁻¹)) το οποίο αντιδρά με το αέριο μίγμα 10%H₂/He σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης NO/H₂/O₂ στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα πειράματα SSITKA-MS που θα περιγραφούν στη συνέχεια, όπου η συγκέντρωση (μmol/g) όλων των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που οδηγούν στη δημιουργία N₂ υπολογίστηκαν με ακρίβεια.

5.7.2 Δυναμικές Μελέτες Φασματοσκοπίας Μάζας

5.7.2.1 Πειράματα SSITKA – Μέτρηση Συγκέντρωσης Ενεργών Ειδών NO_x της Αντίδρασης H₂-SCR

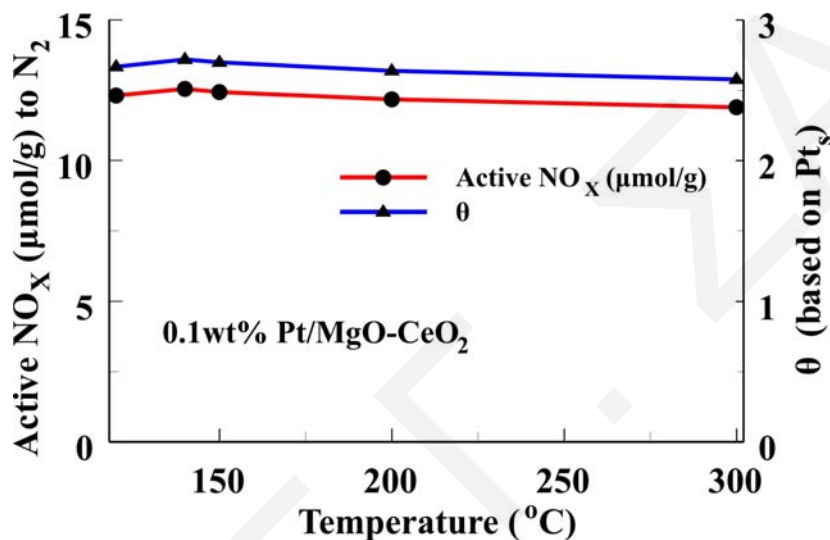
Ο ακριβής προσδιορισμός της επιφανειακής συγκέντρωσης (μmol/g) και επιφανειακής κάλυψης θ (με βάση τον αριθμό των επιφανειακών ατόμων Pt) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x της αντίδρασης H₂-SCR στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-300°C υπολογίστηκαν με τη βοήθεια πειραμάτων SSITKA-Mass Spectrometry [20, 40]. Στα Σχήματα 5.62α και 5.62β παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης των αερίων ¹⁴N₂ και ¹⁴N¹⁵N τα οποία καταγράφηκαν μετά την εναλλαγή της αέριας τροφοδοσίας από ¹⁴NO/H₂/O₂/Ar/He (T, 30min) σε ¹⁵NO/H₂/O₂He (T, t) στους 120 και 300°C, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα πιο κάτω σχήματα εκφράζονται με βάση την αδιάστατη συγκέντρωση Z όπως αυτή περιγράφηκε στο Κεφ. 2.9.1.2. Το είδος που παρατηρείται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι το ¹⁴N¹⁵N αφού η συγκέντρωση του ¹⁴N₂ που παράγεται είναι πάρα πολύ μικρή (Σχήματα 5.62α και 5.62β). Η συγκέντρωση (μmol/g) των αερίων ¹⁴N₂ και ¹⁴N¹⁵N που παράγονται προκύπτει με βάση το εμβαδό των καμπύλων δυναμικής απόκρισης των αερίων αυτών σε σχέση με την αντίστοιχη καμπύλη του Ar [40]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από T=120°C σε T=300°C παρατηρείται η δημιουργία δύο κορυφών στην καμπύλη δυναμικής απόκρισης του ¹⁴N¹⁵N. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζει τη διαφορετική κινητική που ακολουθείται για την αναγωγή των δύο ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x τα οποία ταυτοποιήθηκαν με τη βοήθεια των πειραμάτων SSITKA-DRIFTS και τα οποία έχουν περιγραφεί στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Στους 120°C ο ρυθμός παραγωγής ¹⁴N¹⁵N παρουσιάζει μόνο ένα μέγιστο σε t_m=35 s (Σχήμα 5.62α), ενώ στους 300°C τα μέγιστα εμφανίζονται σε t_m¹=19 s και t_m²=45 s (Σχήμα 5.62β). Η δημιουργία δύο μεγίστων στην καμπύλη δυναμικής απόκρισης του αερίου ¹⁴N¹⁵N παρατηρείται και στη θερμοκρασία αντίδρασης T=200°C σε t_m¹=23 s και t_m²=54 s.



Σχήμα 5.62: Καμπύλες δυναμικής απόκρισης των αερίων ¹⁴N₂, ¹⁴N¹⁵N και Ar που λαμβάνονται από πειράματα SSITKA-MS (¹⁴NO/H₂/O₂/Ar/He → ¹⁵NO/H₂/O₂/He) στο στερεό 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στους 120°C (α) και 300°C (β).

Στο Σχήμα 5.63 παρουσιάζονται αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ενεργών ειδών NO_x καθώς και της επιφανειακής κάλυψης (θ) σε σχέση με τη θερμοκρασία που λήφθηκαν για το στερεό καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂. Η επιφανειακή κάλυψη αναφέρεται στο λόγο της συγκέντρωσης των NO_x (μmol/g) προς τα επιφανειακά άτομα Pt (μmol Pt/g). Στην περίπτωση όπου το θ λαμβάνει τιμές *μεγαλύτερες της μονάδας* τότε αυτό καταδεικνύει ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x δεν μπορούν να βρίσκονται όλα στην επιφάνεια του Pt. Στην περίπτωση του υπό μελέτη καταλυτικού συστήματος έχει δειχθεί από πειράματα SSITKA-DRIFTS (Κεφ. 5.7.1.1) ότι όλα τα

ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος και όχι του Pt, και συγκεκριμένα σε μικρή περιοχή από τη διεπιφάνεια φορέα-Pt (βλέπε Σχήμα 5.60). Στο Σχήμα 5.63 φαίνεται ξεκάθαρα ότι στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-300°C η κάλυψη θ λαμβάνει τιμές μεταξύ 2.3-2.7 (θ>1) με μέγιστη τιμή στους 140°C. Οι τιμές θ που υπολογίστηκαν σε κάθε θερμοκρασία δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ενεργών ειδών NO_x να είναι πρακτικά σταθερή σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.63: Συγκέντρωση (μmol/g) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό N₂ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR για τον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

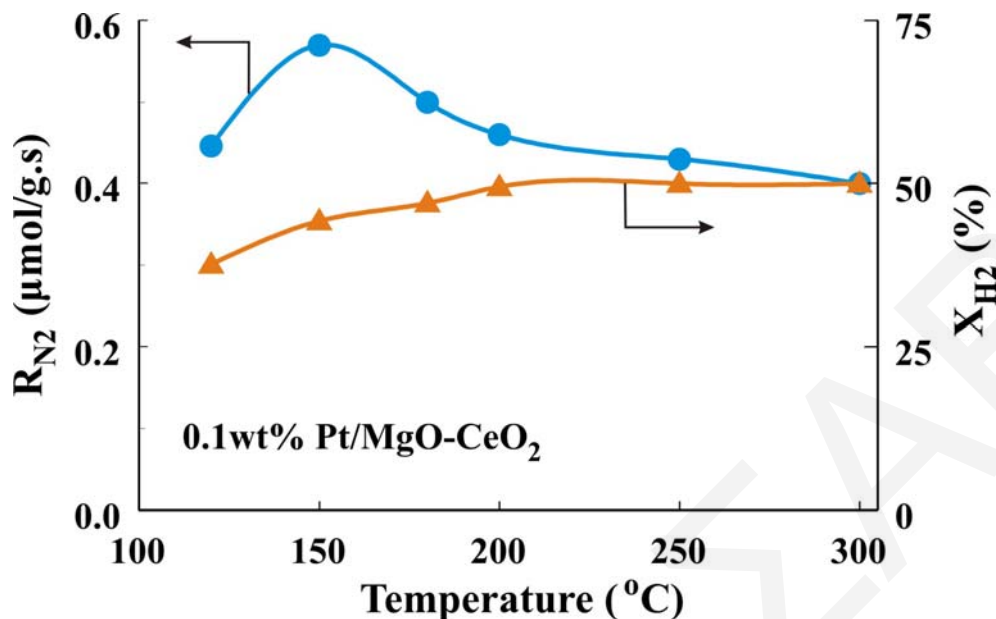
Το τελευταίο αποτέλεσμα δεν εξηγεί τη μορφή της καμπύλης της δραστηριότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης (X_{NO} (%) vs T) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.24. Η εμφάνιση μεγίστου στη μετατροπή του NO έχει να κάνει με την καύση του H₂ σε θερμοκρασίες πέραν των 150°C [3, 22] καθώς και με τη μερική οξείδωση των κρυσταλλιτών Pt σε συνθήκες αντίδρασης H₂-SCR για T>120°C όπως έχει αποδειχθεί από μελέτες XPS που διεξήχθησαν σε στερεούς καταλύτες 0.5%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ [19]. Ως αποτέλεσμα των τελευταίων παρατηρήσεων, η κάλυψη της επιφάνειας του Pt με ατομικό υδρογόνο (θ_H) μειώνεται, με παράλληλη μείωση του ρυθμού διάχυσης του H από τους κρυσταλλίτες της δραστηρικής φάσης προς τη διεπιφάνεια Pt-φορέα με συνέπεια τη μείωση του ρυθμού αναγωγής των ειδών NO_x. Όπως έχει αποδειχθεί και σε

προηγούμενες μελέτες [20], τα ενεργά είδη NO_x στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-300°C σε συνθήκες αντίδρασης H₂-SCR στο στερεό καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ βρίσκονται στο μικτό οξειδικό υπόστρωμα MgO και CeO₂ και γειτνιάζουν με τη διεπιφάνεια φορέα-Pt. Έτσι, οποιοσδήποτε παράγοντας είναι ικανός να επηρεάσει το ρυθμό διάχυσης του H από την επιφάνεια Pt προς το υπόστρωμα επηρεάζει το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης H₂-SCR.

Στο Σχήμα 5.64 παρουσιάζεται ο *εγγενής κινητικός ρυθμός* (μmol/g.s) σχηματισμού N₂ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης όπως έχει υπολογισθεί κάτω από συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state) για το μίγμα αντίδρασης ¹⁴NO/H₂/O₂ πριν την ισοτοπική εναλλαγή στο αέριο μίγμα ¹⁵NO/H₂/O₂. Στο ίδιο Σχήμα 5.64 παρουσιάζεται επίσης η μετατροπή του H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Ο κινητικός ρυθμός της αντίδρασης H₂-SCR εμφανίζει μέγιστο στους 150°C όπου στη θερμοκρασία αυτή η μετατροπή του H₂ είναι 40%. Η μορφή της καμπύλης του ρυθμού παραγωγής N₂ (*volcano-type*) είναι παρόμοια με αυτή που λαμβάνεται στην περίπτωση της X_{NO} σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης (Σχήμα 5.24). Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι οι υψηλές τιμές X_{H2} που λαμβάνονται οφείλονται στην αντίδραση του H₂ προς παραγωγή H₂O όπως φαίνεται στις πιο κάτω αντιδράσεις:



Έτσι, για παράδειγμα, στην περίπτωση όπου παρατηρείται X_{NO}=10% και με συγκέντρωση NO στο αέριο μίγμα της τροφοδοσίας (y^f_{NO}) 2.500 ppm, η αντίστοιχη μετατροπή του H₂ (y^f_{H2}=10.000 ppm) είναι μόλις 5%. Με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα Σχήματα 5.63 και 5.64 η εμφάνιση μεγίστου στο διάγραμμα του ρυθμού παραγωγής N₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης δεν μπορούν να αποδοθούν σε αύξηση της σταθεράς του ρυθμού με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης με *ταυτόχρονη μείωση* της συγκέντρωσης των ενεργών επιφανειακών ειδών NO_x που οδηγούν στην παραγωγή N₂. Είναι προφανές λοιπόν ότι κάποιοι άλλοι λόγοι που έχουν άμεση επίδραση στην κινητική της αντίδρασης είναι υπεύθυνοι για τη μορφή που λαμβάνει η καμπύλη του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Σχήμα 5.64: Ρυθμός παραγωγής N₂ ($\mu\text{mol/g}$) και μετατροπή H₂ (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης H₂-SCR (0.25%NO/1%H₂/5%O₂) σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂.

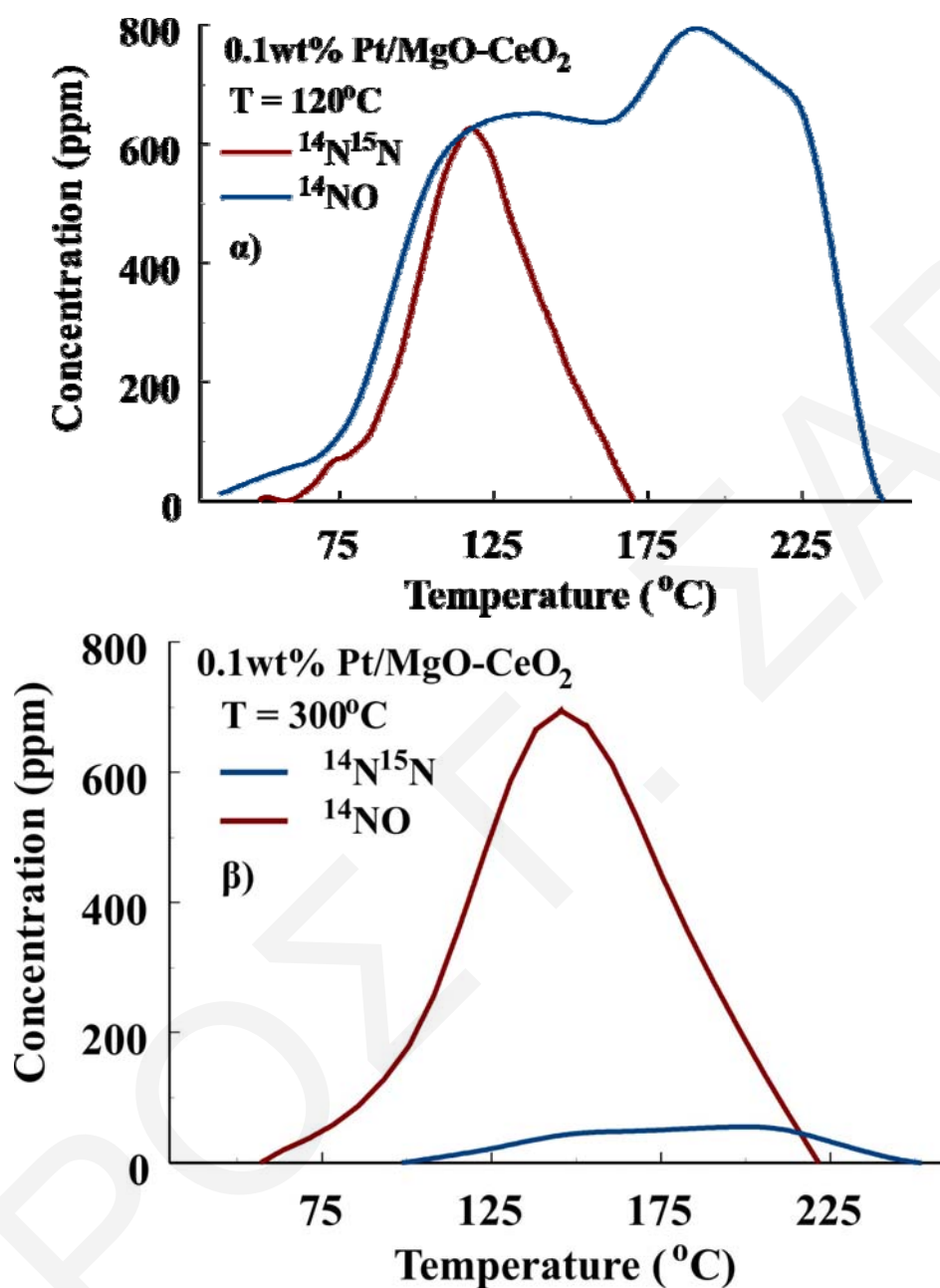
Όπως έχει συζητηθεί προηγουμένως, η επιφανειακή διάχυση του ατομικά προσροφημένου H στο Pt προς τη διεπιφάνεια Pt-φορέα θεωρείται ένα πολύ σημαντικό βήμα της αντίδρασης H₂-SCR για τον στερεό καταλύτη Pt/MgO-CeO₂. Το φράγμα ενέργειας για την επιφανειακή διάχυση εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη άλλων προσροφημένων ειδών καθώς και από την ηλεκτρονιακή δομή των επιφανειακών ατόμων Pt σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης (H₂-SCR). Ακόμα, ο ρυθμός της επιφανειακής διάχυσης αναμένεται να είναι ανάλογος των ατόμων H που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών Pt. Στο καταλυτικό σύστημα Pt/MgO-CeO₂ μπορεί να θεωρηθεί ότι η εμφάνιση μεγίστου στο προφίλ της μετατροπής του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης οφείλεται στη σταθερότητα των δεσμών Pt-O που σχηματίζονται σε θερμοκρασίες πέραν των 160°C παρουσία μικρής συγκέντρωσης H₂ στην αέρια φάση [4, 22]. Από την άλλη, όταν η συγκέντρωση του H₂ στην αέρια φάση είναι σημαντική, ο ρυθμός της αντίδρασης εμφανίζει μέγιστο στη θερμοκρασία T=160°C ενώ εμφανίζει παρόμοιες τιμές στους 120 και 300°C (βλέπε Σχήμα 5.64). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η αναγωγή των επιφανειακών ειδών PtO_x σε θερμοκρασίες

μεγαλύτερες των 150°C δεν μπορεί να θεωρηθεί ως το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης, επιτρέποντας έτσι την διασπαστική προσρόφηση του H₂ και τη διάχυση ατομικού H στο υπόστρωμα. Έχει αναφερθεί [41] ότι η οξείδωση του NO προς NO₂ σε καταλύτη Pt/Al₂O₃ συμβαίνει σε μεγάλους κρυσταλλίτες Pt όπου μετρήθηκε αύξηση του ρυθμού παραγωγής N₂O με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt από 2.4 σε 7.0 nm. Η εξήγηση που δόθηκε από τους ερευνητές είναι ότι οι χαμηλοί ρυθμοί οξείδωσης του NO που παρατηρήθηκαν οφείλονται στους ισχυρούς δεσμούς Pt-O που παρατηρούνται σε μικρούς κρυσταλλίτες Pt. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το N₂O αποτελεί ένα σημαντικό ενδιάμεσο είδος για την υπό μελέτη αντίδραση [20], η ισχύς των δεσμών Pt-O ανάλογα με τη θερμοκρασία αντίδρασης αποτελεί μία ακόμη σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τόσο τη X_{NO} όσο και το R_{N2}.

5.7.2.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Αντίδραση με Υδρογόνο (H₂-TPSR) Μετά Από H₂-SCR και Ισοτοπική Εναλλαγή με ¹⁵N₂O

Στο Σχήμα 5.65 παρουσιάζονται καμπύλες δυναμικής απόκρισης των αερίων ειδών ¹⁴NO και ¹⁴N¹⁵N τα οποία λαμβάνονται κατά την αντίδραση H₂-TPSR (10%H₂/He) στο καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στον Πίνακα 3.1 (Πείραμα Β, Κεφ. 3.2.6). Στην περίπτωση αντίδρασης H₂-SCR στους 120°C (Σχήμα 5.65α) εμφανίζεται μία ευρεία καμπύλη δυναμικής απόκρισης ¹⁴NO η οποία αποτελείται από δύο διακριτές κορυφές στη θερμοκρασιακή περιοχή 50-250°C. Η κορυφή της καμπύλης ¹⁴N¹⁵N εμφανίζεται στους 115°C και εμφανίζει όμοιο στους 75°C. Μια πρώτη αναφορά στο σχηματισμό του αερίου ¹⁴N¹⁵N είναι ότι το τελευταίο προκύπτει από δύο γειτονικά προσροφημένα είδη NO_x που σχηματίζονται κατά την αντίδραση ¹⁴NO/H₂/O₂, όπου μόνο ένα εκ' των οποίων ανταλλάσσεται με ¹⁵NO κατά την ισοτοπική εναλλαγή της τροφοδοσίας. Τα δύο αυτά προσροφημένα είδη στη συνέχεια ανάγονται συζευκτικά με αποτέλεσμα να προκύπτει το είδος ¹⁴N¹⁵N [20]. Συγκεκριμένα, τα είδη που συμμετέχουν στο μηχανισμό παραγωγής ¹⁴N¹⁵N είναι τα ιόντα νιτροσουλίου (NO⁺) και νιτρικά (NO₃⁻) τα οποία προσροφούνται σε γειτονικές θέσεις μεταλλοκατιόντος και ανιόντος οξυγόνου στην επιφάνεια του CeO₂, όπως έχει δειχθεί στα πειράματα SSITKA-DRIFTS που περιγράφηκαν στο υποκεφάλαιο 5.7.1.1. Από αυτά, μόνο το είδος νιτροσουλίου δύναται να αντικατασταθεί από ¹⁵NO σε αντίθεση

με τα νιτρικά τα οποία παραμένουν χωρίς να ανταλλάσσονται (Σχήμα 5.56). Μία επιπλέον εξήγηση για το σχηματισμό του αερίου ¹⁴N¹⁵N θα ήταν μέσω του μηχανισμού διάχυσης των εναλλάξιμων ειδών NO_x (¹⁵NO) σε σημεία όπου υπάρχουν μη εναλλάξιμα είδη (¹⁴NO_x) κατά τη διάρκεια της διεργασίας H₂-TPSR τα οποία αντιδρούν συζευκτικά προς παραγωγή ¹⁴N¹⁵N και H₂O. Η τελευταία εξήγηση είναι δύσκολο να υιοθετηθεί κι αυτό γιατί τα δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x δεν βρίσκονται στην ίδια στερεή επιφάνεια (βλέπε SSITKA-DRIFTS, Κεφ. 5.7.1.1). Έχει αποδειχθεί [20] ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x γειτνιάζουν της διεπιφάνειας Pt-φορέα (MgO και CeO₂). Έτσι, η διάχυση ενός ενεργού είδους NO_x το οποίο βρίσκεται προσροφημένο στο MgO ή CeO₂ προς το δεύτερο ενεργό είδος NO_x, είναι λιγότερο πιθανή από την αντίδραση δύο γειτονικών ειδών NO_x στο ίδιο μεταλλοξείδιο (Σχήμα 5.56). Με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στους 300°C οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης που λαμβάνονται για τα ¹⁴N¹⁵N και ¹⁴NO είδη διαφοροποιούνται όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.65β. Η μορφή της καμπύλης δυναμικής απόκρισης του αερίου ¹⁴N¹⁵N είναι παρόμοια με αυτήν στους 120°C (Σχήμα 5.65α) με το μέγιστο να εμφανίζεται μετατοπισμένο σε υψηλότερη θερμοκρασία (T_M=140°C) και την ποσότητα του αερίου ¹⁴N¹⁵N που παράγεται να είναι διπλάσια (6.6 μmol/g στους 300°C έναντι 3.2 μmol/g στους 120°C). Συγκρίνοντας τα Σχήματα 5.65α και β γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι οι ποσότητες των ¹⁴N¹⁵N και ¹⁴NO που παράγονται επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR. Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με το ότι η χημική δομή ενός από τα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x που προκύπτουν από την αντίδραση H₂-SCR και σχηματίζεται στο MgO αλλάζει από μονοδοντικό ή διδοντικό νιτρικό (NO₃⁻) σε χηλικό νιτρώδες (NO₂⁻) με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 120°C στους 300°C (SSITKA-DRIFTS, Κεφ. 5.7.1.1).



Σχήμα 5.65: Καμπύλες δυναμικής απόκρισης ^{14}NO (g) και $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (g) που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης με 10%H₂/He στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στις θερμοκρασίες 120°C (α) και 300°C (β) σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία: $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (T, 30 min) → $^{15}\text{NO}/\text{He}$ (T, 10 min) → γρήγορη ψύξη στους 25°C → He (25°C, 15 min) → 10%H₂/He (TPSR).

Στον Πίνακα 5.13 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις (μmol/g) των ειδών ¹⁴N¹⁵N και ¹⁴NO που παράγονται κατά την αντίδραση H₂-TPSR συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης H₂-SCR. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.13 φαίνεται ξεκάθαρα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης η ποσότητα του παραγόμενου ¹⁴N¹⁵N είδους αυξάνεται μονοτονικά, ενώ αντίθετα αυτή του μη εναλλάξιμου είδους ¹⁴NO μειώνεται. Από την άλλη, η συνολική συγκέντρωση των NO_x μεταβάλλεται ελαφρά με τη θερμοκρασία αντίδρασης, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα πειράματα SSITKA-MS (Σχήμα 5.63).

Όλα τα χαρακτηριστικά που περιγράφηκαν πιο πάνω είναι σε συμφωνία με τις διαφορές που παρατηρούνται στη δομή των ενεργών ειδών NO_x με τη θερμοκρασία αντίδρασης H₂-SCR με αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορών στη θερμική σταθερότητα και κινητική αναγωγής τους.

Πίνακας 5.13: Ποσότητες (μmol/g) των ειδών που περιέχουν N και εκροφούνται κατά τη διάρκεια του πειραματικού σταδίου H₂-TPSR σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία: ¹⁴NO/H₂/O₂/He (30 min, T) → ¹⁵NO/He (15 min, T) → γρήγορη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου υπό ¹⁵NO/He → He (10 min) → 10%H₂/He (TPSR).

T (°C)	¹⁴ NO (μmol/g)	¹⁴ N ¹⁵ N (μmol/g)	Total NO _x (μmol/g)
120	7.8	3.2	14.2
150	6.8	3.8	14.4
200	3.3	4.9	13.1
300	0.7	6.6	13.9
400	0.2	6.7	13.2

Βιβλιογραφία:

- [1] G. Avgouropoulos, Th. Ioannides, *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 155.
- [2] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi and A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [3] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.N. Stathopoulos, V.C. Belesi, P.J. Pomonis and A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [4] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 55.
- [5] 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, to be published (21 May 2008).
- [6] C.C. Hwang, T.H. Huang, J.S. Tsai, C. S. Lin, C.H. Peng, *Mat. Sci. Eng. B* 132 (2006) 229.
- [7] J. Haber, “Surface Properties and Catalysis by Non-Metals” (Eds. J.P. Bonnelle, B. Delmon, E. Derouane), Reidel, Dordrecht, 1983.
- [8] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, “Handbook of Heterogeneous Catalysis”, Vol. 2.
- [9] J.A. Mejias, A.J. Berry, K. Refson, D.G. Fraser *Chem., Phys. Lett.* 314 (1999) 558.
- [10] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, Th. Ioannides, *Catal. Commun.* 6 (2005) 497.
- [11] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, Th. Ioannides, *Catal. Commun.* 5 (2004) 231.
- [12] W.L. Huang, M.C. Tseng, J.R. Lee, X.Y. Chen, *Inorg. Chim. Acta* 349 (5) (2003) 97.
- [13] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, “Concepts of Modern Catalysis and Kinetics”, WILEY-VCH, 183 (2005).
- [14] R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi, *Mat. Res. Bull.* 36 (2001) 2711.
- [15] P.O. Thevenin, A. Alcade, L.J. Pettersson, S.G. Jaras, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 215 (2003) 78.
- [16] J.T. Miller, B.L. Meyers, F.S. Modica, G.S. Lane, M. Vaarkamp and D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 143 (1993) 395.
- [17] Α.Σ. Λυκουργιώτη, “Παρασκευή Στηριζόμενων Καταλυτών”, Πανεπιστήμιο Πατρών (2001).
- [18] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R.P. Verneker, *Comb. and Flame* 40 (1981) 71.

- [19] C.N. Costa, Ph.D. thesis, University of Cyprus (2003).
- [20] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3010.
- [21] T. Anastasiadou, Ph.D. thesis, University of Cyprus (2006).
- [22] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 240.
- [23] B. Klingenberg, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 19.
- [24] K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 42 (2000) 71.
- [25] J. Müslehiddinoğlu, M.A. Vannice, *J. Catal.* 217 (2003) 442.
- [26] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2620.
- [27] K. Hajiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, D. Klissurski, *Langmuir* 10 (1994) 464.
- [28] S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *J. Catal.* 192 (2000) 29.
- [29] J.W. London, A.T. Bell, *J. Catal.* 31 (1973) 32.
- [30] A. Bourane, O. Dulaurent, S. Salasc, C. Sarda, C. Bouly, D. Bianchi, *J. Catal.* 204 (2001) 77.
- [31] B.A. Morrow, R.A. McFarlane, L.E. Moran, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 77.
- [32] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 9929.
- [33] B.C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, New York (1996).
- [34] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 4th Ed., Wiley, New York, 1986.
- [35] M. Machida, S. Ikeda, *J. Catal.* 227 (2004) 53.
- [36] W.F. Schneider, K.C. Hass, M. Miletic, J.L. Gland, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7405.
- [37] M. Miletic, J.L. Gland, K.C. Hass, W.F. Schneider, *Surf. Sci.* 546 (2003) 75.
- [38] W.M. Bartczak, J. Stawowska, *Mater. Sci.-Poland* 24 (2006) 421.
- [39] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4428.
- [40] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.
- [41] S.S. Mulla, N. Chen, L. Cumarantunge, G.E. Blau, D.Y. Zemlyanov, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 241 (2006) 389.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4 της παρούσας Δ.Δ. και τα οποία αφορούν την παραγωγή καθαρού H_2 από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου με τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών Ni σε υποστρώματα νανοσωληνίσκων άνθρακα, οδηγούν στα πιο κάτω συμπεράσματα:

- Η καινοτομία της χρήσης νανοσωληνίων άνθρακα ως υποστρώματος για την εναπόθεση 0.5%κ.β. Ni οδήγησε στο σχηματισμό ενός πολλά υποσχόμενου καταλύτη για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή καθαρού υδρογόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση σε υδρογόνο του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros-B1-a (296 mols/g_{Ni}) αντιστοιχεί στην υψηλότερη τιμή που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία όσον αφορά στην καταλυτική διάσπαση του αιθυλενίου αλλά και του μεθανίου στους 400°C.
- Η φύση της πρόδρομης ένωσης Ni επιδρά σε σημαντικό βαθμό στην ενεργότητα των καταλυτικών συστημάτων Ni/CNTs. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη χρήση Ni(acac)₂·4H₂O ως πρόδρομης ένωσης εμφανίζουν τη μέγιστη καταλυτική ενεργότητα για τη διάσπαση του αιθυλενίου.
- Η σύσταση του υποστρώματος των CNTs επιδρά στην ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος 0.3%κ.β. Ni/CNTs για την μετατροπή αιθυλενίου σε H_2 .
- Η φόρτιση Ni στο καταλυτικό σύστημα Ni/Ros-B1-a έχει σημαντική επίδραση στην μετατροπή του αιθυλενίου σε υδρογόνο. Ως βέλτιστη φόρτιση αναφέρεται η τιμή 0.5%κ.β. Ni.
- Με κατάλληλη κατεργασία του απενεργοποιημένου καταλυτικού συστήματος 0.5%κ.β. Ni/Ros-B1-a ανακτάται σε μεγάλο βαθμό η αρχική του ενεργότητα. Μετά και τον έκτο κύκλο αντίδρασης-αναγέννησης (με 20%O₂/He στους 400°C) βρέθηκε ότι ο υπόψη καταλύτης 0.5%κ.β. Ni/Ros-B1-a εξακολουθεί να εμφανίζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα με σταθερή παραγωγή υδρογόνου.
- Η μεγάλη απόδοση του καταλύτη 0.5%κ.β. Ni/Ros-B1-a σε υδρογόνο οφείλεται εκτός από την υψηλή αρχική του καταλυτική ενεργότητα και στη διατήρηση μεγάλης ενεργότητας με το χρόνο αντίδρασης. Κύριος λόγος της τελικής απενεργοποίησης

του καταλύτη είναι η εναπόθεση άνθρακα στην ενεργό επιφάνειά του Ni, σύμφωνα με μετρήσεις TEM.

- Η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος 0.5%κ.β. Ni/CNTs φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της καταλυτικής του ενεργότητας. Αυτό επιτυγχάνεται με τον καθορισμό της επιφανειακής δομής και μορφολογίας των κρυσταλλιτών νικελίου στην επιφάνεια του υποστρώματος, καθώς και με την ηλεκτρονική αλληλεπίδραση υποστρώματος - μετάλλου.
- Η διαδικασία αναγέννησης του καταλύτη Ni/CNTs με 20%O₂/He στους 400°C οδηγεί στην παραγωγή καθαρού CO₂ σε αντίθεση με τη χρήση υδρατμών όπου παρατηρείται και η δημιουργία CO.
- Από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου στο καταλυτικό σύστημα Ni/Ros1-B1-a στους 400°C βρέθηκε ο σχηματισμός νέων νανοσωληνίσκων άνθρακα οι οποίοι διαφέρουν στις φυσικές τους ιδιότητες από τους νανοσωληνίσκους που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα. Ο σχηματισμός CNTs από την καταλυτική διάσπαση κάποιου υδρογονάνθρακα στους 400°C, όπως η περίπτωση του C₂H₄ στην παρούσα Δ.Δ., δεν έχει αναφερθεί προηγούμενα στη βιβλιογραφία.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 5 και αφορούν την καταλυτική διάσπαση του NO παρουσία O₂ με τη χρήση H₂ (H₂-SCR) προκύπτουν τα πιο κάτω συμπεράσματα:

- Η μέθοδος σύνθεσης του μικτού οξειδικού υποστρώματος MgO-CeO₂ επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ενεργότητα του στηριζόμενου σε αυτό Pt. Ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε (100-500°C) συγκρινόμενος με τον καταλύτη ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μηχανικής ανάμιξης εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ ή της μεθόδου sol-gel (A.M. Efsthathiou et al., US patent: 7, 105, 137 B2 (2006)).
- Ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων αλάτων Mg και Ce, απουσία διαλύτη και με κατά βάρος λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6, παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική

συμπεριφορά από όλους τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει πολύ υψηλή μετατροπή NO ($X_{NO}=85-98\%$) και εκλεκτικότητα ως προς N_2 ($S_{N_2}>85\%$) στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C.

- Οι καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας χρησιμοποιώντας οργανομεταλλικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα συγκρινόμενοι με τους καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας νιτρικά πρόδρομα άλατα Mg και Ce.
- Το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας επηρεάζει την ενεργότητα των στηριζομένων καταλυτών Pt. Χρησιμοποιώντας EtOH ως διαλύτη παρουσιάζεται μικρή βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών σε σχέση με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας H₂O ως διαλύτη, σε αντίθεση με την περίπτωση μη χρήσης διαλύτη, όπου παρατηρήθηκε πολύ υψηλότερη ενεργότητα και μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας.
- Η επίδραση του κατά βάρους λόγου Mg:Ce:Urea στη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα των στηριζομένων καταλυτών Pt.
- Το μέγεθος των κρυσταλλιτών (primary crystals) του CeO₂ και MgO βρέθηκε να επηρεάζεται από τις παραμέτρους σύνθεσης με τη μέθοδο της ουρίας. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας την ποσότητα της ουρίας παρατηρείται μέγιστο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών MgO και CeO₂ στο στερεό με λόγο Mg:Ce:Urea = 1:1:6.
- Έχει δειχθεί ότι η αντίδραση NO/H₂/O₂ (H₂-SCR) είναι δομικά ευαίσθητη (structure sensitive) αφού η δραστηριότητα των στηριζομένων καταλυτών Pt που χρησιμοποιούνται εξαρτάται από το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών (primary crystals) του φορέα.
- Ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ το υπόστρωμα του οποίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6, απουσία διαλύτη) αποτελείται από δύο φάσεις: μια μέσο-πορώδη MgO, και μια μικρο-πορώδη CeO₂ (μετρήσεις φυσικής προσρόφησης N₂).

- Από μετρήσεις H₂-TPD που λήφθηκαν τη μεγαλύτερη διασπορά παρουσιάζει ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ουρίας (Mg:Ce:Urea = 1:1:6) απουσία διαλύτη.
- Ο κατά βάρος λόγος Mg:Ce:Urea κατά την εφαρμογή σύνθεσης του υποστρώματος MgO-CeO₂ με τη μέθοδο της ουρίας επηρεάζει τις χημειοροφητικές ιδιότητες του Pt ως προς το H₂ στο καταλυτικό σύστημα Pt/MgO-CeO₂.
- Η προσθήκη μικρής ποσότητας Pd (0.05%κ.β.) στον καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ βελτιώνει την S_{N2} του στερεού ως προς την αντίδραση H₂-SCR στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C.
- Η χρησιμοποίηση μικροκρυσταλλικού (d_{XRD}≈5 nm) εμπορικού MgO κατά τη σύνθεση του υποστρώματος MgO-CeO₂ βρέθηκε να βελτιώνει σημαντικά τόσο την μετατροπή του NO όσο και την εκλεκτικότητα ως προς N₂ του καταλύτη 0.1%κ.β. Pt/MgO-CeO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C, σε σχέση με τη χρήση πολύ μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλιτών MgO (d_{XRD}=44 nm).
- Η χρήση 0.7-1%H₂ στην τροφοδοσία NO/H₂/O₂ βρέθηκε δεν επηρεάζει την S_{N2} της αντίδρασης H₂-SCR των στερεών καταλυτών Pt/MgO-CeO₂.
- Οι συνθήκες εμφάνισης του στερεού Pt/MgO-CeO₂ υπό μορφή αιωρήματος σε κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη επηρεάζουν τη δραστηριότητα X_{NO} (%) του προκύπτοντος μονολιθικού καταλύτη ενώ δεν επηρεάζουν την S_{N2} (%) του.
- Η δημιουργία washcoat (~25%κ.β.) από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε κορδιερίτη είναι εφικτή. Έχει βρεθεί ότι η ταχύτητα-χώρου αντιδραστήρα (2.000-40.000 h⁻¹) δεν επηρεάζει σημαντικά την υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα του μονολιθικού καταλύτη στη περιοχή 100-250°C.
- Η παρουσία 5%H₂O και 10%CO₂ στην τροφοδοσία δεν επηρεάζει την X_{NO} (%) και S_{N2} (%) της αντίδρασης H₂-SCR στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C στον μονολιθικό καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.
- Η εφαρμογή μονολιθικού καταλυτικού μετατροπέα Pt/MgO-CeO₂ (1.5 L) για την de-NO_x επεξεργασία του καυσαερίου αμολέβητα (0.5 MWe) στις εγκαταστάσεις του ηλεκτροπαραγωγού σταθμού της Αρχής Ηλεκτρισμού Κύπρου στο Βασιλικό με την τεχνολογία H₂-SCR στέφθηκε με απόλυτη επιτυχία, αφού η δραστηριότητα του καταλύτη διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα (X_{NO}>80% για T=130-160°C).

- Ο μηχανισμός της αντίδρασης H_2 -SCR προς παραγωγή N_2 στην θερμοκρασιακή περιοχή $120-300^\circ C$ βρέθηκε να περνά μέσα από δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x . Το ένα δημιουργείται κοντά στη διεπιφάνεια Pt-CeO₂ και αποδίδεται σε είδη νιτροσυλοιδίωντων (NO^+) τα οποία σχηματίζονται μαζί με νιτρικά (NO_3^-) σε γειτονικά κέντρα μετάλλου-οξυγόνου της επιφάνειας του CeO₂. Το δεύτερο είδος δημιουργείται κοντά στη διεπιφάνεια Pt-MgO. Η χημική δομή του τελευταίου είδους βρέθηκε ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία αντίδρασης H_2 -SCR. Σε $T < 200^\circ C$ το είδος αυτό αντιστοιχεί σε διδοντικό ή μονοδοντικό νιτρικό (NO_3^-), ενώ για $T > 200^\circ C$ το δραστικό ενδιάμεσο είδος είναι το χηλικό νιτρώδες (NO_2^-). Οι σημαντικές αυτές μηχανιστικές πληροφορίες ήταν αποτέλεσμα μιας σειράς πειραμάτων SSITKA-DRIFTS με προσεκτική αποσυνέλιξη και προσομοίωση των φασμάτων που λήφθηκαν.
- Η συγκέντρωση ($\mu mol/g$) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x που οδηγούν στο σχηματισμό N_2 εξαρτώνται από τη θερμοκρασία αντίδρασης ($120-300^\circ C$), ενώ η αντίστοιχη κάλυψη θ είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της μονάδας ($\theta_{NO_x} = 2.4-2.6$).
- Η επιφανειακή διάχυση ειδών H στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ περιορίζεται σε ακτίνα 4-5 Å γύρω από τους κρυσταλλίτες Pt κατά την αντίδραση H_2 -SCR. Το γεγονός αυτό εξηγεί γιατί μέρος των ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια MgO και CeO₂ κατά την αντίδραση H_2 -SCR είναι μη ενεργά και δεν συμμετέχουν στο μηχανισμό παραγωγής N_2 (spectator species).

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για επέκταση της ερευνητικής αυτής εργασίας θα μπορούσαν να αναφερθούν τα εξής:

- Σύνθεση υποστρώματος με μηχανική ανάμιξη μικροκρυσταλλικών ($d_{XRD} < 10$ nm) εμπορικών οξειδίων MgO και CeO₂ και εμποτισμός αυτού με Pt (0.1%κ.β.) και Pt-Pd (0.1%κ.β. και 0.05%κ.β. αντίστοιχα). Πραγματοποίηση καταλυτικών δοκιμών ως προς την αντίδραση H₂-SCR σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.
- Περεταίρω μηχανιστικές μελέτες με τη χρήση των τεχνικών SSITKA-DRIFTS και SSITKA-MS των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ουρίας (δι-μεταλλικών και μονομεταλλικών) καθώς και των καταλυτών που προκύπτουν από την μέθοδο σύνθεσης του υποστρώματος με μηχανική ανάμιξη εμπορικών μικροκρυσταλλικών MgO και CeO₂. Στόχος η εύρεση συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης (μmol/g, θ) των ενεργών ειδών NO_x της αντίδρασης H₂-SCR και του μεγέθους των κρυσταλλιτών (primary crystal size) του υποστρώματος (MgO και CeO₂).
- Μελέτη εφαρμογής του καλύτερου καταλύτη H₂-SCR σε μονόλιθο και δοκιμή του σε βιομηχανικές συνθήκες καυσαερίου.
- Χαρακτηρισμός των νέων νανοσωληνίσκων άνθρακα που προκύπτουν από την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου σε Ni/CNTs στους 400°C με τεχνικές χαρακτηρισμού Raman.

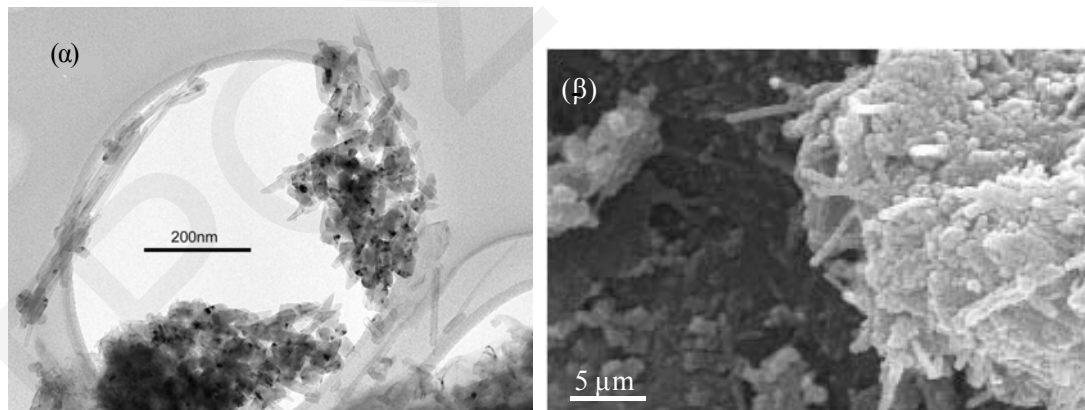
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Π.1 Στηριζόμενοι Μεταλλικοί Καταλύτες M/CNT για Διάσπαση του Αιθυλενίου προς Παραγωγή H₂

Για την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του αιθυλενίου προς παραγωγή καθαρού H₂ έχει συντεθεί μια σειρά καταλυτών με δραστική φάση το Ni, Co, Fe, Cu με φορτίσεις 0.15-10 %κ.β. σε υποστρώματα CNTs που παραχωρήθηκαν από την εταιρία Rosseter Holdings Ltd [1]. Η εταιρία εξειδικεύεται στη σύνθεση καινοτόμων CNTs με τη χρήση μιας τροποποιημένης μεθόδου παρασκευής χρήσης βολταϊκού τόξου που καλύπτεται με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας [2]. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται πιο κάτω:

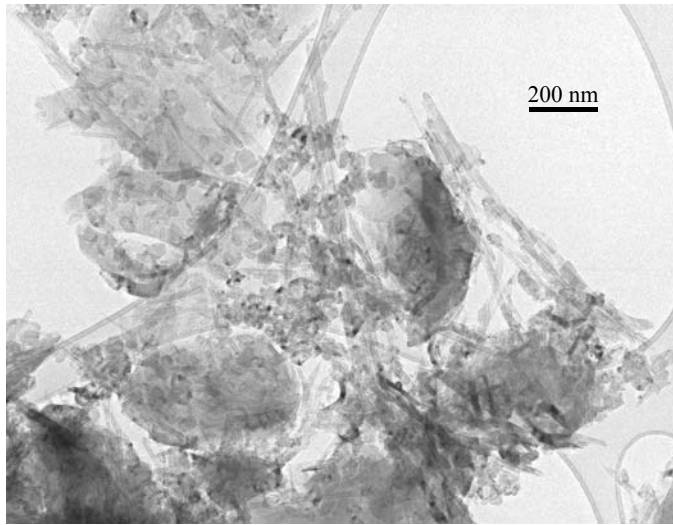
- Ros1-B1

Σύσταση: 50-60% MWNTs, 15-35% πολυέδρα νανοσωματίδια άνθρακα και το υπόλοιπο ποσοστό άμορφος άνθρακας (μονοστρωματικές επιφάνειες γραφίτη, άμορφος άνθρακας, ίχνη μονοστρωματικών νανοσωληνίσκων άνθρακα). Τα MWNTs έχουν μήκος 225 nm και εξωτερική διάμετρο 8 nm (Σχήμα Π.1). Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα Ros1-B1 περιλαμβάνει ίχνη Fe και Cu (~0.07 %κ.β.) υπό μορφή νανοσωματιδίων, ενώ διαθέτει επιφάνεια BET 6.5-10 m²/g.



Σχήμα Π.1: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) (α) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) (β) για το υλικό Ros1-B1.

- Ros1-E13

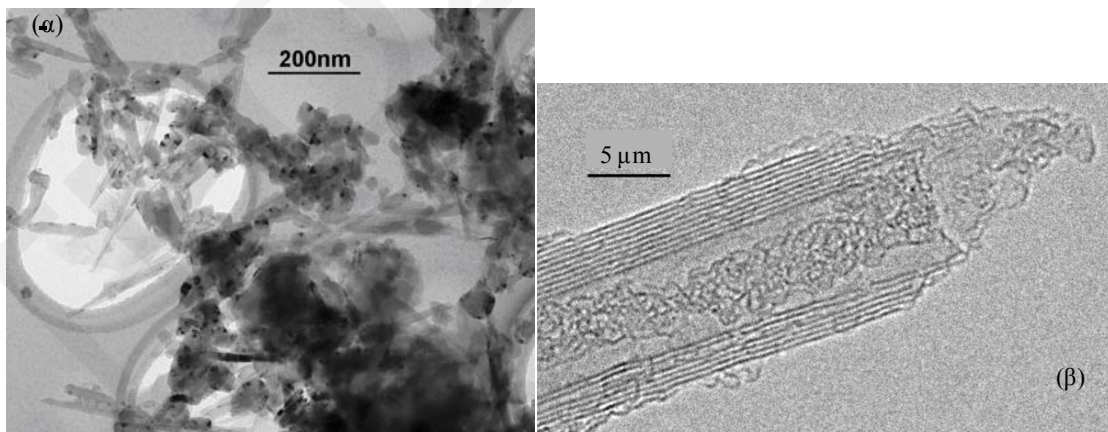


Σύσταση: 50-60% MWNTs και το υπόλοιπο ποσοστό άμορφος άνθρακας. Τα MWNTs είναι μακρύτερα και πιο πλατιά και έχουν μήκος 250 nm και εξωτερική διάμετρο 8.4 nm (Σχήμα Π.2). Περιλαμβάνει επίσης ίχνη νανοσωματιδίων Fe (~0.05 %κ.β.).

Σχήμα Π.2: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για το υλικό Ros1-E13.

- Ros1-Brox85

Το δείγμα αυτό είναι προϊόν οξείδωσης του Ros1-B1 με τους νανοσωλήνες να είναι ανοικτοί στα άκρα (Σχήμα Π.3). Λόγω της οξείδωσης τα MWNTs (~60%) είναι κοντύτερα (190 nm) και πλατύτερα από το Ros1-B1 (εξωτερική διάμετρος ~11.6 nm). Το δείγμα αυτό περιέχει ίχνη Fe (~0.05 %κ.β.) και Br (<0.05 %κ.β.).



Σχήμα Π.3: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) (α) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής απόδοσης (HR-TEM) (β) για το υλικό Ros1-Brox85.

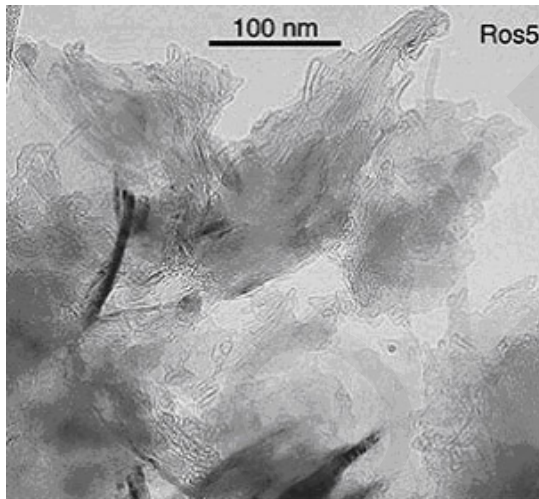
- Ros2-B2



Περιέχει σε μεγαλύτερες ποσότητες μέταλλα όπως Fe, Ni και Co (0.3%κ.β.) και αποτελείται από 50% MWNTs με μήκος 280 nm και πλάτος 12 nm.

Σχήμα Π.4: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για το υλικό Ros2-B2.

- Ros5



Σύσταση: Το υλικό αποτελείται κυρίως από άμορφο άνθρακα (Σχήμα Π.5) και αποτελεί παραπροϊόν της σύνθεσης του Ros1-B1.

Σχήμα Π.5: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για το υλικό Ros5.

- Παρασκευάστηκε επίσης μια σειρά στηριζόμενων καταλυτών σε υπόστρωμα εμπορικής SiO₂ (99.6% Aldrich) για σκοπούς σύγκρισης. Τα πρόδρομα άλατα της δραστικής φάσης που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον εμποτισμό στο υπόστρωμα ήταν νιτρικά (Ni(NO₃)₂·6H₂O - 99% Aldrich) ή οργανομεταλλικά (Ni(acac)₂·4H₂O - 99% Aldrich (Ni acetate) και Ni(C₅H₇O₂)₂ - 95% Aldrich (Ni acetylacetonate). Αντίστοιχα πρόδρομα άλατα χρησιμοποιήθηκαν και για καταλύτες με δραστική φάση Fe, Co και Cu.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

- [1] Rosseter Holdings Ltd, Limassol, Cyprus, <http://www.e-nanoscience.com/index.html>.
[2] V.A. Ryzhkov, The Method and Device for Producing Higher Fullerenes and Nanotubes, PCT/IB00/00406, 2000.