

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ
ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (NO_3^-) ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΜΕΣΑ
ΣΕ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pd-Cu

ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Μάιος 2013



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής (Πρόεδρος)
- 2) Δρ. Κωνσταντίνα Π. Καπνίση-Χριστοδούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια (Εσωτερικό Μέλος)
- 3) Δρ. Άγγελος Μ. Ευσταθίου, Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
- 4) Δρ. Χρίστος Κορδούλης, Καθηγητής (Εξωτερικό Μέλος)
- 5) Δρ. Χριστίνα Παπαδοπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια (Εξωτερικό Μέλος)

ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

*Αφιερωμένο
στη σύζυγο μου Δήμα
και τις δύο μου κόρες
Φρόσω και Μαργαρίτα*

ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή υλοποιήθηκε από τον υπογράφοντα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Άγγελου Μ. Ευσταθίου (Σεπτέμβριος 2004-Μάιος 2013).

Οι μετρήσεις SEM/EDS, TEM και XPS έγιναν στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Περιβάλλοντος, IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l' Environnement de Lyon) στη Λυών της Γαλλίας υπό την επίβλεψη των ερευνητών Sylvain Miachon και Nolven Guilhaume.

Ημερομηνία: 13/05/2013

Υπογραφή.....

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Με την ολοκλήρωση αυτού του σημαντικού κομματιού της ζωής μου νιώθω έντονα την ανάγκη να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου όλους όσους ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και με βοήθησαν, ο καθένας με το δικό του τρόπο, έτσι ώστε να φέρω σε πέρας αυτή την ερευνητική εργασία.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Άγγελο Ευσταθίου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εκπόνηση αυτής της Διδακτορικής Διατριβής και για την επιστημονική καθοδήγηση που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια της συνεργασίας μας. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για το άμεσο και συνεχές ενδιαφέρον του για την όλη πορεία υλοποίησης της Διατριβής, καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση του, επαγγελματική και προσωπική.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο φίλο Κώστα Κώστα, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη βοήθεια που μου προσέφερε απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια, και για την ευγενή παραχώρησή του εργαστηρίου του για τη διεξαγωγή ορισμένων καταλυτικών πειραμάτων. Αναμφίβολα η συμβολή του ήταν καθοριστική για την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Πασχαλίδη και την Επίκουρη Καθηγήτρια Κωνσταντίνα Π. Καπνίση-Χριστοδούλου για τη συμμετοχή τους σε όλες τις μέχρι τώρα επιστημονικές μου αξιολογήσεις. Οφείλω να σταθώ στις εύστοχες τους παρατηρήσεις και υποδείξεις, αλλά και στο συνεχές ενδιαφέρον τους για την ερευνητική μου πορεία.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Χρίστο Κορδούλη και την Επίκουρη Καθηγήτρια Χριστίνα Παπαδοπούλου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών για την ευγενή αποδοχή τους και την ιδιαίτερη τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και να συνεισφέρουν με τις πολύτιμες γνώσεις τους στη βελτίωση της Διατριβής.

Ευχαριστώ τους Ερευνητές NolvenGuilhaume και SylvainMiachon του Ερευνητικού Ινστιτούτου Κατάλυσης και Περιβάλλοντος, IRCELYON της Λυών - Γαλλίας για τις μετρήσεις XPS, TEM και SEM/EDS και την καθ' όλα άψογη συνεργασία μας.

Ευχαριστώ τον Δρ. Αντώνη Χαραλαμπίδη του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος για την ευγενή παραχώρηση του εργαστηρίου του για τη διεξαγωγή των αναλύσεων ICP-AES.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης Σάββα Πέτρο, Χρίστου Σταύρη, Λάμπρου Παναγιώτα, Ολυμπίου Γιώργο, Καλαμαρά Χρίστο και Κωνσταντίνου Δόμνα για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους φίλους Πέτρο, Σταύρη, Γιώργο και Χρίστο που ήταν πάντοτε εκεί όταν τους χρειαζόμουν.

Ευχαριστώ την οικογένεια και τους φίλους μου για το συνεχές ενδιαφέρον και συμπαράσταση που επέδειξαν.

Από βάθους καρδιάς ευχαριστώ την αγαπημένη μου σύζυγο Δήμα και τα λατρευτά μου παιδιά Φρόσω και Μαργαρίτα, οι οποίες όλα αυτά τα χρόνια με υπομονήστήριζαν κάθε προσπάθεια μου και μου έδιναν δύναμη και κουράγιο για να ολοκληρώσω το σημαντικό αυτό έργο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών από τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-), τα οποία προέρχονται από τη χρήση συνθετικών λιπασμάτων, όπως και από λύματα σταθμών επεξεργασίας αστικών και ζωϊκών αποβλήτων, είναι ένα ευρέως διαδεδομένο πρόβλημα που ταλανίζει πολλές χώρες. Μεγάλες συγκεντρώσεις NO_3^- στο πόσιμο νερό μπορούν να προκαλέσουν μεθαιμογλοβιναιμία ή ακόμα και καρκίνο σε νεογέννητα και ενήλικες, αλλά και ευτροφισμό σε λίμνες και ποτάμια. Οι υφιστάμενες τεχνολογίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των NO_3^- από νερά, κατηγοριοποιούνται στις φυσικοχημικές, βιολογικές και καταλυτικές. Το κύριο μειονέκτημα των φυσικοχημικών διεργασιών είναι το γεγονός ότι δε μετατρέπουν τα NO_3^- σε πιο αβλαβείς ενώσεις, αλλά τα συσσωρεύουν και μεταφέρουν επομένως το πρόβλημα κάπου αλλού. Επιπρόσθετα, στην προσπάθεια εκλεκτικής απαλλαγής των NO_3^- επέρχεται αλλαγή στη χημική σύσταση και άλλων οργανοληπτικών ιδιοτήτων του προς επεξεργασία νερού. Το κύριο πρόβλημα των βιολογικών διεργασιών είναι το γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για μετατροπή των NO_3^- σε αβλαβείς αζωτούχες ουσίες είναι ευαίσθητοι και μπορούν να λειτουργήσουν μόνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μη μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε λύματα με χαμηλά θρεπτικά συστατικά και παρουσία τοξικών ουσιών.

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_3^- σε N_2 με χρήση H_2 εμφανίζεται να είναι μια αρκετά υποσχόμενη διεργασία για απομάκρυνση των NO_3^- από νερά (π.χ. πόσιμο, λύματα, υπόγεια) χωρίς να παρουσιάζει τα μειονεκτήματα των συμβατικών μεθόδων. Στηριζόμενοι διμεταλλικοί καταλύτες Pd-Cu σε οξείδια μετάλλων παρουσιάζονται πολύ δραστικοί ως προς την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- παρουσία H_2 ως αναγωγικού αντιδραστήριου. Παρόλα αυτά, η επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας ως προς N_2 (επιθυμητό προϊόν) και όχι ως προς NH_4^+ ή NO_2^- (μη επιθυμητά προϊόντα) παραμένει ένα κύριο πρόβλημα αλλά ταυτόχρονα και πρόκληση προς περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη και εμπορική εκμετάλλευση κατάλληλης καταλυτικής τεχνολογίας προς επίλυση του προβλήματος αυτού.

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε σύνθεση, φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και εκτεταμένη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε σύνθετα οξειδικά υποστρώματα ($\text{M}_x\text{O}_y-\text{Al}_2\text{O}_3$) ως προς την αναγωγή των νιτρικών ιόντων με χρήση H_2 ως αναγωγικού μέσου. Μελετήθηκε επίσης για πρώτη φορά η επίδραση της παρουσίας O_2 στην τροφοδοσία (αναγωγικό μέσο) στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής



ως προς N_2 στα πιο πάνω καταλυτικά συστήματα. Με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής αποδεικνύεται ότι η παρουσία O_2 (ή αέρα) στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας έχει σημαντική θετική επίδραση στην εκλεκτική αναγωγή των NO_3^- σε υδατικά μέσα για τους υπόψη στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu, ανεξάρτητα της χημικής σύστασης του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί για πρώτη φορά ότι η εκλεκτικότητα της καταλυτικής αναγωγής των NO_3^- ως προς N_2 σε υδατικά μέσα μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά 15-80 ποσοστιαίες μονάδες μετά την προσθήκη O_2 (ή αέρα) στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Σ' αυτήν την εργασία υπολογίστηκε τιμή εκλεκτικότητας ως προς N_2 ίση με 97% για πλήρη μετατροπή των NO_3^- . Η πιο πάνω τιμή είναι από τις υψηλότερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την υπόψη αντίδραση.

Στην παρούσα εργασία αποδεικνύεται ότι η χημική σύσταση του υποστρώματος επηρεάζει άμεσα, τόσο την καταλυτική ενεργότητα (αρχικός ρυθμός αντίδρασης και $X_{NO_3^-}$ (%)), όσο και την εκλεκτικότητα της υπόψη αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2} , %). Ανάμεσα σε μια σειρά υποστρωμάτων που μελετήθηκαν, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2 ($S_{N_2}=94-97\%$) σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έγινε επίσης μελέτη της κινητικής (εύρεση τάξης αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα) των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$. Η χαμηλή τάξη αντίδρασης ως προς τα NO_3^- που βρέθηκε υποδεικνύει ότι αυτά προσροφούνται ισχυρά στην ενεργό διμεταλλική φάση Pd/Cu, οδηγώντας σε μια σχετικά μεγάλη επιφανειακή συγκέντρωση ατομικού υδρογόνου. Η υψηλή τάξη αντίδρασης ως προς το H_2 (παρουσία και απουσία αέρα) που υπολογίστηκε υποδεικνύει ότι η αντίδραση αναγωγής των NO_3^- εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του προσροφημένου H (θ_H). Το γεγονός ότι υπολογίστηκε χαμηλότερη τάξη αντίδρασης ως προς το υδρογόνο απουσία παρά παρουσία αέρα στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας υποδεικνύει ότι το οξυγόνο αντιδρά με τα προσροφημένα ατομικά είδη H στους 25 °C, με αποτέλεσμα η αναγωγή των NO_3^- να εξαρτάται περισσότερο από τη συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού H_2 . Το γεγονός αυτό εξηγεί τη βελτίωση της εκλεκτικότητας σε N_2 όταν οξυγόνο προστίθεται στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία του οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής κάλυψης των ατόμων υδρογόνου (θ_H) με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα περαιτέρω υδρογόνωσης ειδών $-NO_x$ και $-NH_x$ προς παραγωγή NH_4^+ .



Σ' αυτή την εργασία αποδεικνύεται για πρώτη φορά ότι η παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας εννοούν σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Αντίθετα, η απουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας ευνοεί την παραγωγή NO_2^- και NH_4^+ . Στην παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας η κάλυψη των ενεργών κέντρων από NO_2^- ($\theta_{NO_2^-}$) καθίσταται υψηλότερη λόγω του χαμηλότερου ρυθμού διάχυσης αυτών στο οριακό στρώμα μεταξύ της καταλυτικής επιφάνειας και του κυρίως διαλύματος μέσα στους πόρους του υποστρώματος. Το γεγονός αυτό ευνοεί την αναγωγή γειτονικών προσροφημένων NO_2^- προς παραγωγή N_2 . Επιπρόσθετα, στην περίπτωση ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς μάζας περιορίζεται η συγκέντρωση των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου (θ_H), με αποτέλεσμα η αντίδραση να μην ακολουθεί το μηχανιστικό δρόμο της υδρογόνωσης του NO_2^- που οδηγεί στο σχηματισμό NH_4^+ .

Επιπρόσθετα, στην εργασία αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα που δείχνουν την επίδραση των ακόλουθων παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά (ρυθμός, μετατροπή και εκλεκτικότητα) του στηριζόμενου καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃: (α) δραστική φάση (Pd, Cu και Pd/Cu), (β) θερμοκρασία αντίδρασης, (γ) μερική πίεση H₂, (δ) παρουσία διαφόρων ιόντων (HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, και Na⁺), και (ε) παρουσία CO₂ στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι το πρόβλημα της απενεργοποίησης του καταλύτη από την παρουσία HCO₃⁻ στο διάλυμα επιλύεται με την προσθήκη CO_{2(aq)} στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας. Η παρουσία όμως του αερίου CO₂ έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N₂, γεγονός μη επιθυμητό.

Μηχανιστικές μελέτες *in situ* DRIFTS αποδεικνύουν ότι το διοξείδιο του τιτανίου εμπλέκεται στο μηχανισμό της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων με υδρογόνο. Επίσης, η παρουσία HCO₃⁻ στο διάλυμα νιτρικών (100 mg/L) δρα ανταγωνιστικά όσον αφορά την προσρόφηση τους στα ίδια ενεργά κέντρα του καταλύτη στα οποία προσροφούνται και τα NO₃⁻ ιόντα, γεγονός που οδηγεί στην τελική απενεργοποίηση του καταλύτη.

ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ABSTRACT

The pollution of surface and underground waters with nitrate (NO_3^-) and nitrite (NO_2^-) ions resulting from the use of fertilizers, organic compost and treated wastewater, is a well-known and continuously spreading environmental problem worldwide. High concentrations of NO_3^- in potable water can cause methaimoglobinemia, various types of cancer in newborns and adults, but also eutrophication of lakes and rivers. The current technologies and processes used for the elimination of nitrates in water media can be categorized as physicochemical, biological and catalytic. The main disadvantage of physicochemical processes is the fact that nitrates are not converted into a harmless product, but instead they are concentrated as a secondary waste, and consequently, the problem is not solved but only transferred. Moreover, physicochemical processes may also cause alteration of the overall quality of treated water by removing other ions present in water. The main drawback of biological processes is the fact that the microorganisms used for the conversion of NO_3^- to nitrogen are highly sensitive and can only be used under certain control conditions. Consequently, these processes cannot be used for the treatment of low-nutrient and toxic wastewaters.

The selective catalytic reduction (SCR) of NO_3^- with hydrogen appears to be a promising solution for the elimination of nitrates in water (e.g. potable, wastewater, underground water) without the drawbacks of conventional methods. Metal oxides-supported bimetallic Pd-Cu solids were found to be highly catalytic active for the reduction of NO_3^- with hydrogen. However, the achievement of high selectivity towards N_2 (desirable product) and not NH_4^+ or NO_2^- (non desirable products) remains a major challenge and an issue of further studies towards the development of a suitable commercial catalytic de-nitrification technology.

The present Doctoral thesis concerns the synthesis, physicochemical characterization and detailed catalytic study of the behavior of bimetallic Pd-Cu catalysts supported on various mixed metal oxides ($\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$) towards the selective reduction of nitrates with hydrogen.

The effect of the presence of O_2 in the reducing feed gas stream on the catalytic activity of supported-Pd/Cu catalysts and the selectivity of the reaction towards N_2 were studied for the *first time*. The results of the present study indicate that the use of oxygen (or air) in the reducing feed gas stream (e.g. $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$) influences in a positive manner the N_2 -selectivity and N_2 -yield of reaction over the Pd-Cu supported catalysts, irrespective to the chemical composition of support. In particular, it has been shown *for the first time* that the selectivity of the catalytic reduction of NO_3^- towards N_2 can be increased by 15 to 80 percentage units,



when introducing oxygen (or air) in the reducing feed gas stream. A N_2 -selectivity of 97% at complete conversion of NO_3^- was obtained. The latter selectivity is considered among the highest values ever reported for the reaction at hand.

Moreover, it was found that the chemical composition of support affects significantly the catalytic conversion (X_{NO_3} , %), initial reaction rate and N_2 -selectivity (S_{N_2} , %) of the reduction of nitrates with hydrogen. Among several supports examined, titanium oxide (TiO_2) was found to present the highest N_2 -selectivity values; $S_{N_2}=94$ and 97% for NO_3^-/H_2 and $NO_3^-/H_2/O_2$ reactions, respectively.

The present Doctoral thesis concerned also kinetic studies (reaction orders with respect to NO_3^- , H_2 and O_2) of both the NO_3^-/H_2 and $NO_3^-/H_2/O_2$ reactions. The low reaction order with respect to NO_3^- obtained suggests that nitrate ions are strongly chemisorbed on the active bimetallic Pd-Cu phase, leading to a relatively high surface coverage. On the other hand, the high reaction order with respect to H_2 (in the presence or absence of oxygen in the feed), obtained indicates that reduction of NO_3^- strongly depends on the surface concentration of chemisorbed H species (θ_H). In the case of presence of oxygen in the feed gas stream, the latter suggests that chemisorbed oxygen partially oxidizes chemisorbed H on the catalyst's surface, making reduction of NO_3^- more dependable on the concentration of dissolved molecular hydrogen. The latter partially explains the positive effect of the presence of oxygen in the feed gas stream on the N_2 -selectivity of reaction. In particular, the presence of oxygen leads to the decrease of θ_H , minimizing the possibility of further hydrogenation of the various adsorbed intermediate $-NO_x$ and $-NH_x$ species towards the formation of NH_4^+ .

Within the framework of the present work it was shown for the *first time* that the presence of internal mass transport phenomena favors significantly the N_2 -selectivity of reaction. On the contrary, the absence of internal mass transport phenomena favors the formation of NO_2^- and NH_4^+ . In the presence of internal mass transport phenomena the coverage of NO_2^- (θ_{NO_2}) active intermediates increases due to their lower diffusion rate through the boundary layer formed between of the catalytic surface and the bulk solution (within the catalyst's pores). The latter favors the recombination of neighboring adsorbed NO_2^- species towards N_2 than NH_4^+ formation. In addition, in the presence of internal mass transport phenomena the surface coverage of adsorbed hydrogen (H-s) is significantly reduced, thus limiting the possibility for consecutive hydrogenation of adsorbed $-NO_x$ that lead to NH_4^+ formation.

The present work includes also studies concerning the effects of the following parameters on the catalytic performance (activity and selectivity) of Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 solids: (a) loading



of active phase (Pd, Cu and Pd-Cu), (b) reaction temperature, (c) partial pressure of H₂, (d) presence of various ions in the aqueous solution (HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺), and (e) presence of CO₂ in the reducing feed gas stream. It was found that catalyst's deactivation due to the presence and adsorption of HCO₃⁻ can be solved by adding CO₂ in the reducing feed gas stream. However, the presence of CO₂ leads to reduction of reaction's N₂-selectivity.

Several mechanistic *in situ* DRIFTS studies performed in the present work have proved the participation of titanium oxide (support) in the overall mechanism of the reduction of nitrates with hydrogen. It was also proved that HCO₃⁻ adsorb competitively on the same active sites as NO₃⁻, thus leading to the gradual deactivation of the catalyst.



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	1
ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	
1.1.	Πηγές Νιτρικών Ιόντων 5
1.2.	Επίδραση Νιτρικών Ιόντων στην Ανθρώπινη Υγεία και στο Περιβάλλον 7
1.2.1.	Νιτροζαμίνες σε Τροφές και Νερό 8
1.3.	Τρόποι Αντιμετώπισης της Ρύπανσης Νερών από Νιτρικά και Νιτρώδη 9
1.3.1.	Βιοαποικοδόμηση 11
1.3.2.	Φυσικοχημικές Μέθοδοι 12
1.3.3.	Καταλυτική Αναγωγή 14
1.3.3.1.	Διμεταλλικοί Στηριζόμενοι καταλύτες 14
1.3.3.2.	Τριμεταλλικοί Στηριζόμενοι Καταλύτες 27
1.3.3.3.	Μονομεταλλικοί Στηριζόμενοι Καταλύτες 28
1.3.3.4.	Ταυτόχρονη χρήση Μονομεταλλικού και Διμεταλλικού Καταλύτη 31
1.4.	Κινητική Ανάλυση – Πιθανοί Μηχανισμοί 32
1.5.	Επίδραση Φόρτισης Μετάλλων 56
1.6.	Επίδραση pH 60
1.7.	Επίδραση CO ₂ στην Τροφοδοσία 63
1.8.	Επίδραση Σκληρότητας και Είδους του Άλατος 64
1.9.	Επίδραση Ογκομετρικής Ροής Υδρογόνου 66
1.10.	Επίδραση Θερμοκρασίας Αναγωγής του Καταλύτη 67
	<i>Βιβλιογραφία</i> 70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	
2.1.	Καταλυτικό Φαινόμενο 77
2.2.	Μεταλλικοί Στηριζόμενοι Καταλύτες 78
2.2.1.	Γενικά 78
2.2.2.	Δραστικές φάσεις 80



2.2.3.	Καταλυτικοί Φορείς	82
2.3.	Αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (Strong Metal Support Interaction, SMSI)	84
2.4.	Χημική Προσρόφηση Αερίου σε Στερεά Επιφάνεια	88
2.4.1.	Γενικά	88
2.4.2.	Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Υδρογόνου	93
2.4.3.	Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Οξυγόνου	95
2.5.	Spillover Υδρογόνου σε Στερεά Επιφάνεια	97
2.6.	Spillover Οξυγόνου σε Στερεά Επιφάνεια	101
2.7.	Προσρόφηση NO_3^- πάνω στην επιφάνεια ενός μεταλλοξειδίου (M_xO_y)	102
2.8.	Σύνθεση Στηριγμένων Μεταλλικών Καταλυτών	103
2.8.1.	Εναπόθεση Καταλυτικού Επιστρώματος (Washcoat)	103
2.8.2.	Υγρός Εμποτισμός	104
2.9.	Επίδραση Φαινομένων Μεταφοράς Μάζας στην Υγρή και Στερεά Φάση στον Καταλυτικό Ρυθμό	108
2.10.	Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καταλυτών	110
	<i>Βιβλιογραφία</i>	127

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1.	Εισαγωγή	133
3.2.	Σύνθεση Στηριζόμενων Μεταλλικών Καταλυτών	133
3.3.	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών	136
3.3.1.	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)	136
3.3.1.1.	Μεθοδολογία Προετοιμασίας Δειγμάτων	136
3.3.1.2.	Μεθοδολογία Προσδιορισμού Συγκέντρωσης Μετάλλων και Μεταλλοξειδίων των Καταλυτών	137
3.3.2.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Φασματοσκοπία Σκεδαζόμενης Ενέργειας (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Analysis, SEM-EDS)	138



3.3.3.	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	139
3.3.4.	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)	140
3.3.5.	Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας Β.Ε.Τ. και Κατανομής Μεγέθους Πόρων Στερεού	140
3.3.6.	Τεχνική Εκλεκτικής Χημικής Προσρόφησης Υδρογόνου (Temperature-Programmed Desorption, TPD) Ακολουθούμενη από Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση	141
3.3.7.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	142
3.3.8.	Φασματοσκοπία διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS).	142
3.4.	Καταλυτικές Μετρήσεις	145
3.4.1.	Διάταξη Εκτέλεσης Καταλυτικών Πειραμάτων	145
3.4.2.	Πειραματική διαδικασία	147
	<i>Βιβλιογραφία</i>	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ		
4.1.	Εισαγωγή	153
4.2.	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)	153
4.3.	Προσδιορισμός Υφής Στερεών Καταλυτών	154
4.4.	Αποτελέσματα Φωτοηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Ακτίνων-X (XPS)	155
4.5.	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H ₂ (TPD-H ₂)	163
4.6.	Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	168
4.7.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	171
4.8.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Σκεδαζόμενης Ενέργειας (SEM-EDX)	172
	<i>Βιβλιογραφία</i>	175



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ NO_3^- **ΜΕ ΧΡΗΣΗ H_2**

5.1.	Εισαγωγή	177
5.2.	Επίδραση Χημικής Σύστασης Υποστρώματος	177
5.3.	Επίδραση Παρουσίας O_2 στο Αναγωγικό Αέριο Μίγμα Τροφοδοσίας	180
5.4.	Επίδραση Φόρτισης Pd	185
5.5.	Επίδραση Φόρτισης Cu	188
5.6.	Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης	189
5.7.	Επίδραση Μερικής Πίεσης H_2	191
5.8.	Επίδραση Εσωτερικών Φαινομένων Μεταφοράς Μάζας στη Καταλυτική Συμπεριφορά	192
5.9.	Επίδραση Διαφόρων Ανιόντων στο Διάλυμα	194
5.10.	Επίδραση CO_2 στο Αναγωγικό Ρεύμα Τροφοδοσίας	203
	<i>Βιβλιογραφία</i>	209

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ NO_3^- ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

6.1.	Εισαγωγή	213
6.2.	Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Αναγωγής NO_3^- με Υδρογόνο	213
6.3.	Κινητικές-Μηχανιστικές Μελέτες της Αντίδρασης Αναγωγής NO_3^- με Υδρογόνο σε Στηριζόμενους Καταλύτες Pd-Cu με βάση τη Βιβλιογραφία	217
	<i>Βιβλιογραφία</i>	232

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ**ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ**

7.1.	Μηχανιστική Μελέτη H_2 -SCR των NO_3^- με χρήση <i>in situ</i> DRIFTS	235
7.2.	Ταυτοποίηση Χημικής Δομής Ενδιάμεσων Ειδών $-\text{NO}_x$ και $-\text{NH}_x$ σε Συνθήκες Αντίδρασης (NO_3^-/H_2)	235
7.2.1.	Δραστικότητα Προσροφημένων Ειδών Αζώτου που Σχηματίζονται Κατά την Αντίδραση NO_3^-/H_2 ως προς το H_2	238



7.3.	Διερεύνηση του λόγου Απενεργοποίησης του Καταλύτη Pd-Cu/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ από την παρουσία HCO ₃ ⁻ με χρήση της τεχνικής DRIFTS	255
	<i>Βιβλιογραφία</i>	262
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	265



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Μορφή διμεταλλικού καταλύτη κατάλληλου για αναγωγή των νιτρικών σε υδατικά συστήματα. Me: μέταλλο (π.χ., Cu), PdMe = κράμα Pd και Me.

Σχήμα 1.2. Επίδραση των διαφόρων μετάλλων-ενεργοποιητών του στηριζόμενου καταλύτη Pd στην ικανότητα μετατροπής των NO_3^- και στη σχηματιζόμενη ποσότητα NH_4^+ [56].

Σχήμα 1.3. Ρυθμός απομάκρυνσης NO_2^- (mg/min.g_m) και ποσότητες NH_4^+ (ppm) που παράγονται σε διάφορους στηριζόμενους καταλύτες: 5% Pd/Al₂O₃, 5% Pt/C, 5% Ru/Al₂O₃, 2% Ir/Al₂O₃ και 2% Rh/Al₂O₃ [56].

Σχήμα 1.4. Εξάρτηση της αναγωγής των νιτρικών με H₂ σε σχέση με το χρόνο επαφής (W/F) στον καταλύτη 5 % κ.β. Pd/3 % κ.β. Cu/AC: (○) NO_3^- , (●) NO_2^- , (Δ) N₂, και (□) NH₃. Συνθήκες αντίδρασης: w=0.05–1.0 g, T=333 K, [NO₃⁻]=200 ppm, $F_{\text{NO}_3^-}=0.04-0.43 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$, $P_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}$, $F_{\text{H}_2}=3.5 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ [59].

Σχήμα 1.5. Αρχικός ρυθμός απονίτρωσης και τελικές ποσότητες αμμωνίας που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αναγωγής των νιτρικών (a) και νιτρωδών (b) σε καταλύτες Pd-Cu/GFC με διαφορετικό λόγο Pd/Cu. Συνθήκες αντίδρασης: T=25°C, pH=6.5 [103].

Σχήμα 1.6. Αρχή της διεργασίας αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε στηριζόμενους καταλύτες σε μεμβράνες (υπό μορφή σωληνίσκου).

Σχήμα 1.7. Προφίλ της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- (100 ppm) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης στους 25°C. Κλειστά σύμβολα: ελεγχόμενο pH με HCl, ανοιχτά σύμβολα: ελεγχόμενο pH με CO₂ [83].

Σχήμα 1.8. Επίδραση του βαθμού μετατροπής των νιτρικών ιόντων στο pH, στη συγκέντρωση των παραγόμενων NO_2^- και NH_4^+ , και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Καταλύτης: 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: T=293K, $p_{\text{H}_2} = 0.09\text{bar}$, $P_{\text{tot}}=1.0 \text{ bar}$, N=450 rpm, $C_{\text{κατ.}}=0.15\text{g/l}$, $d_p=25\mu\text{m}$, $C_{\text{NO}_3^-}^0 = 200\text{mg/l}$ [140].

Σχήμα 1.9: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην καταλυτική μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε σταθερή μερική πίεση υδρογόνου [140].

Σχήμα 1.10: Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στην καταλυτική μετατροπή των νιτρικών ιόντων στον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ [140].

Σχήμα 1.11. Επίδραση της συγκέντρωσης (mg/L) του καταλύτη στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων [140].



Σχήμα 1.12. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων στον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ [29].

Σχήμα 1.13. Γενικευμένος μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood (L-H) [141].

Σχήμα 1.14. Έλεγχος ορθότητας του προτεινόμενου κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood με βάση τα αποτελέσματα των Pintar et al. [140].

Σχήμα 1.15. Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στο γινόμενο $k^* \cdot (K_{H_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{1/2}$ [140].

Σχήμα 1.16. Επίδραση της θερμοκρασίας στις σταθερές $K_{NO_3^-}$ και $k_{sr,app}$ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση σε διμεταλλικό καταλύτη Pd/Cu [140].

Σχήμα 1.17. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (c_{cat} , mg/L) στο γινόμενο $k_{sr,app} \cdot c_{cat}$ [140].

Σχήμα 1.18. Προφίλ συγκεντρώσεων νιτρικών, νιτρωδών, αμμωνιακών ιόντων, και pH που έχουν ληφθεί κατά την καταλυτική αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων στο διμεταλλικό καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC. (α) απουσία CO₂, (β) παρουσία CO₂ σε ημι-αυτόκλειστο αντιδραστήρα. (ο) NO₃⁻, (●) NO₂⁻, (□) NH₄⁺, (◇) pH. Συνθήκες αντίδρασης: w=0.5 g, T=333 K, [NO₃⁻]=200 ppm, V=300 mL, p(H₂)=0.5 atm, F(H₂)=500 mmol.h⁻¹, p(CO₂)=0.5 atm, F(CO₂)=500 mmol.h⁻¹ [142].

Σχήμα 1.19. Επίδραση του χρόνου επαφής (W/F) στη μετατροπή των NO₃⁻ (ο) και NO₂⁻ (●) στον καταλύτη 5%κ.β.Pd-0.6%κ.βCu/AC. Συνθήκες αντίδρασης: w=0.5g, T=333K, [NO₃⁻]=200ppm, F(NO₃⁻)=0.13-0.43 mmol.h⁻¹, [NO₂⁻]=150ppm, F(NO₂⁻)=0.08-0.27 mmol.h⁻¹, p(H₂)=1 atm, F(H₂)=3.5 mmol.h⁻¹ [142].

Σχήμα 1.20. Επίδραση pH (κλειστά σύμβολα) και συγκεντρώσεων NO₃⁻ και NO₂⁻ (ανοιχτά σύμβολα) στο ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻ (O,●) και NO₂⁻ (Δ,▲) στον καταλύτη 5 %κ.β. Pd-0.6 %κ.β Cu/AC. Συνθήκες αντίδρασης: w=0.025-0.1g, T=333 K, [NO₃⁻]=40-200 ppm, F(NO₃⁻)=0.05-0.43 mmol.h⁻¹, [NO₂⁻]=30-150 ppm, F(NO₂⁻)= 0.03-0.27 mmol.h⁻¹, p(H₂)=0.1-1 atm, F(H₂)=0.35-3.5 mmol.h⁻¹ [142].

Σχήμα 1.21. Επίδραση της συγκέντρωσης NO₂⁻ (O,●) και μερικής πίεσης H₂ (Δ,▲) στο ρυθμό σχηματισμού N₂ (ανοιχτά σύμβολα) και NH₄⁺ (κλειστά σύμβολα) κατά την αντίδραση αναγωγής των NO₂⁻ σε καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC. Συνθήκες αντίδρασης: w=0.05-0.1g, T=333 K, [NO₂⁻]=30-150 ppm, F(NO₂⁻)=0.03-0.27 mmol.h⁻¹, p(H₂)=0.1-1 atm, F(H₂)=0.35-3.5 mmol.h⁻¹ [142].



Σχήμα 1.22. Ισόθερμες προσρόφησης NO_3^- (●), και NO_2^- (○) που λήφθηκαν στον καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β. Cu/AC. Συνθήκες προσρόφησης: $w=0.1$ g, $[\text{NO}_3^-]^0$ ή $[\text{NO}_2^-]^0=0.645-6.45$ mmol dm⁻³, $V=10$ cm³, $T=298$ K, $\text{pH}=5$ [142].

Σχήμα 1.23. Επίδραση pH στην ποσότητα NO_3^- (A) και NO_2^- (B) που μπορεί να προσροφηθεί. AC (●), 5% κ.β. Pd/AC (○), 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β. Cu/AC (Δ). (▲) Διαφορά προσροφημένης ποσότητας μεταξύ καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β. Cu/AC και AC. Συνθήκες προσρόφησης: $w=0.1$ g, $[\text{NO}_3^-]^0$ ή $[\text{NO}_2^-]^0=6.45$ mmol dm⁻³, $V=10$ cm³, $T=298$ K [142].

Σχήμα 1.24: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικό καταλύτη.

Σχήμα 1.25: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων προσρόφησης και αναγωγής των N-ειδών στην επιφάνεια μονομεταλλικού και διμεταλλικού καταλύτη. Me: μέταλλο, N: ανηγμένες N-ενώσεις.

Σχήμα 1.26: Σχηματική απεικόνιση της προσρόφησης και αντίδρασης φορμικού οξέος (α) και υδρογόνου (β) σε μονομεταλλική και διμεταλλική καταλυτική επιφάνεια. Me: μέταλλο, N: ανηγμένες N-ενώσεις.

Σχήμα 1.27. Διάσπαση νιτρικών ιόντων σε διάφορες κρυσταλλογραφικές επιφάνειες Pd και Pd-Cu: (a) 5 %κ.β. Pd, (b) 5 %κ.β. Pd-0.6 %κ.β. Cu, (c) 5 %κ.β. Pd-3 %κ.β. Cu [59].

Σχήμα 1.28: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των στερεών: (A) Cu/Mg/Al hydrotalcite, (B) Pd-Cu/Mg/Al hydrotalcite μετά από πύρωση, (C) Pd-Cu/Mg/Al hydrotalcite μετά από αναγωγή, (D) Pd-Cu/Mg/Al hydrotalcite μετά από επαφή με διάλυμα νιτρικών [81].

Σχήμα 1.29: Φάσμα υπερύθρου (IR) του πυρωμένου καταλύτη Pd-Cu/Mg/Al σε επαφή με διάλυμα νιτρικών (-) και μετά από επαφή με νερό (...) [81].

Σχήμα 1.30: Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 σε στηριζόμενο καταλύτη Pd-Cu στον υδροταλσίτη Cu/Mg/Al [81].

Σχήμα 1.31: Φάσματα υπερύθρου (IR) του στερεού καταλύτη Pd-Cu/Mg/Al μετά από διάφορους χρόνους αντίδρασης [81].

Σχήμα 1.32. Σχηματικό διάγραμμα αναγωγής NO_3^- και NO_2^- με τη χρήση διμεταλλικού καταλύτη Pt (Me-Pt) ή Pd (Me-Pd) [92, 118, 140, 144].

Σχήμα 1.33: Ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου στον οξειδοαναγωγικό κύκλο Cu [82].

Σχήμα 1.34. Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής NO_3^- στον καταλύτη Pd/CeO₂ [131].



Σχήμα 1.35. Ρυθμός μετατροπής NO_3^- ως προς το λόγο Pd/Cu στους καταλύτες Pd/ Al_2O_3 , Cu/ Al_2O_3 και Pd-Cu/ Al_2O_3 . Συνθήκες αντίδρασης: $T=298\text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=1\text{ bar}$, $[\text{NO}_3^-]=50\text{ mg/l}$, $\text{pH}=6.0$ [64].

Σχήμα 1.36. Επίδραση του λόγου Pd:Cu στην μετατροπή των νιτρικών σε στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/ TiO_2 (Pd+Cu=3 %κ.β.) [75].

Σχήμα 1.37. Επίδραση της συνολικής φόρτισης μετάλλων (Pd και Cu) στη μετατροπή των νιτρικών σε καταλύτες Pd-Cu/ TiO_2 (Pd:Cu=2:1 mol/mol) [75].

Σχήμα 1.38. Επίδραση της φόρτισης χαλκού στη μετατροπή των νιτρικών και στην απόδοση των προϊόντων που παράγονται με χρήση H_2 σε καταλύτες 5% κ.β. Pd/x% κ.β. Cu/AC: (○) NO_3^- , (●) NO_2^- , (Δ) N_2 , και (□) NH_3 . Συνθήκες αντίδρασης: $w=1.0\text{ g}$, $T=333\text{ K}$, $[\text{NO}_3^-]=200\text{ ppm}$ (NaNO_3 , $0.13\text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$) $P_{\text{H}_2}=1\text{ atm}$ ($3.5\text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$) [59].

Σχήμα 1.39: Ικανότητα απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων σε συνάρτηση με το pH χρησιμοποιώντας υδρογόνο ή φορμικό οξύ ως αναγωγικό. Καταλύτης: 5%Pd/1.25%Sn/ Al_2O_3 (●), 5%Pd/1%In/ Al_2O_3 (○) [12].

Σχήμα 1.40. Επίδραση pH στην αρχική ταχύτητα απομάκρυνσης των νιτρικών, στη μέγιστη συγκέντρωση νιτρικών, και στις τελικές συγκεντρώσεις αμμωνιακών ιόντων που λήφθηκαν στον καταλύτη Pd-Cu/GFC. Συνθήκες αντίδρασης: $w=5.5\text{g}$, $T=25^\circ\text{C}$ [103].

Σχήμα 1.41. Σχηματική απεικόνιση της μικροσκοπικής δομής των στηριζόμενων καταλυτών που μελετήθηκαν από τους Roveda et al. [105]. Οι καρβοξυλικές ομάδες ελέγχουν το pH στην περιοχή γύρω από το ενεργό κέντρο.

Σχήμα 1.42. Σχηματική απεικόνιση ενός πόρου του καταλύτη και των φαινομένων που σχετίζονται με την αναγωγή των νιτρικών.

Σχήμα 1.43. Επίδραση της ογκομετρικής ροής υδρογόνου στη μετατροπή των νιτρικών, στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 και στις συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO_2^- και NH_4^+ σε καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 (Pd:Cu=2:1 mol/mol, Pd+Cu=3 %κ.β.) [75].

Σχήμα 2.1. (α) Προφίλ δυναμικής ενέργειας σε σχέση με τη πρόοδο μιας ομογενούς ή ετερογενούς αντίδρασης. (β) Διάγραμμα Arrhenius για ομογενή ή ετερογενή αντίδραση [2].

Σχήμα 2.2. Σχηματική απεικόνιση ενός στηριζόμενου καταλύτη.

Σχήμα 2.3. Γραφική απεικόνιση επιφάνειας σωματιδίου δραστικής φάσης σε μεγέθυνση (1: κενά, 2: επιπλέον άτομα, 3: ταράτσες, 4: σκαλοπάτι, 5: εσοχές).

Σχήμα 2.4. Δομικές μεταβολές της αλούμινας με την θερμοκρασία [10].



Σχήμα 2.5. Αναγωγή υποστρώματος TiO_2 από ατομικά προσροφημένο υδρογόνο στο μέταλλο μετά από αναγωγή με υδρογόνο σε υψηλή θερμοκρασία στο σύστημα M/TiO_2 .

Σχήμα 2.6. Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής NO_3^- στον καταλύτη Pd/CeO_2 [7].

Σχήμα 2.7. Δύο πιθανοί μηχανισμοί καταλυτικής αντίδρασης: Langmuir-Hinshelwood (αριστερά) και Eley-Rideal (δεξιά).

Σχήμα 2.8. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας για (I) διασπαστική χημική, και (II) φυσική προσρόφηση αερίου A_2 .

Σχήμα 2.9. Πέντε διαφορετικά είδη ισόθερων προσρόφησης σε στερεή επιφάνεια.

Σχήμα 2.10. Διάγραμμα μοριακών τροχιακών για το σύστημα μετάλλου- H_2 για την περίπτωση της διασπαστικής χημικής προσρόφησης H_2 .

Σχήμα 2.11. Σχηματικό διάγραμμα τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά τη διασπαστική προσρόφηση οξυγόνου: (α) on-top, και (β) γεφυρωτά.

Σχήμα 2.12. Σχηματική απεικόνιση φαινομένου spillover H_2 .

Σχήμα 2.13. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου spillover H_2 στο TiO_2 . Το φαινόμενο περιορίζεται γύρω στην επιφάνεια του κρυσταλλίτη Pt [75].

Σχήμα 2.14. Η διφασική περιοχή μεταξύ φορέα υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH.

Σχήμα 2.15. Πειραματική διάταξη παρασκευής στηριζόμενων καταλυτών με υγρό εμποτισμό.

Σχήμα 2.16: Επιφανειακή δομή α) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και β) TiO_2 .

Σχήμα 2.17. Απεικόνιση του φαινομένου διάχυσης υδρογόνου στην υγρή (r_0) και στερεά φάση (r_1), όπως επίσης και των NO_3^- από την εξωτερική επιφάνεια του πορώδους σωματιδίου του καταλύτη προς τα εσωτερικά ενεργά του κέντρα (r_3).

Σχήμα 2.18. Σχηματικό διάγραμμα ενός κελίου Drifts: M_1 , M_2 , M_4 , και M_5 : επίπεδοι καθρέπτες, M_3 : ελλειψοειδές κάτοπτρο [91].

Σχήμα 2.19. Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD) από την επιφάνεια στερεού [2]. A: εκροφούμενο είδος, M: ενεργό κέντρο, E_{A-M} : ενέργεια δεσμού, T_M : θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού εκρόφησης.

Σχήμα 2.20. Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 (TPD) σε μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη.

Σχήμα 2.21. Μετατόπιση φάσματος TPD μετά από επαναπροσρόφηση του αερίου εκρόφησης.

Σχήμα 2.22. Φάσματα TPD όπου $F_{\text{total}(2)} > F_{\text{total}(1)}$ ($E_1 = E_2$, όπου E: εμβασή κάτω από την καμπύλη εκρόφησης).



Σχήμα 2.23. Φάσματα TPD όπου $\beta_2 > \beta_1$ ($E_1 = E_2$, όπου E: εμβαδό κάτω από την καμπύλη εκρόφησης).

Σχήμα 2.24. Φάσματα TPD όπου $\theta_1 > \theta_2$.

Σχήμα 2.25. Φάσματα TPD για κινητική εκρόφησης 1^{ης} και 2^{ης} τάξης.

Σχήμα 2.26. Πειραματική ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου στην επιφάνεια ενός στερεού στη θερμοκρασία υγροποίησης N₂ (77.4 K) [10].

Σχήμα 2.27. Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο.

Σχήμα 2.28. Διαγραμματική αναπαράσταση τυπικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-X. 1) Κύκλος περιθλασιμέτρου, 2) Κλίμακα γωνιακής θέσης ανιχνευτή, 3) Ανιχνευτής, 4) Ευθυγραμμιστές, 5) Πηγή ακτίνων-X, 6) Δείγμα.

Σχήμα 3.1. Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃. Επικάλυψη σφαιριδίων γ-Al₂O₃ (α) και εναπόθεση μετάλλων Pd ή Cu σε μικτά μεταλλοξειδία με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (β).

Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή μηχανιστικών πειραμάτων DRIFTS.

Σχήμα 3.3: Σύστημα αντιδραστήρα-μηχανισμού ανάδευσης όπου: (α) Μηχανισμός ανάδευσης, (β) έξοδος αερίων προϊόντων, (γ) είσοδος αερίου μίγματος τροφοδοσίας, (δ) θερμοστοιχεία (thermocouples), (ε) καλάθι Mahoney-Robinson, και (ζ) είσοδος υγρού.

Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. (A₁, A₂, A₃, A₄) Μετρητές ροής αερίων, (B) μετρητής θερμοκρασίας μεταλλικού περιβλήματος (hot box), (Γ) μετρητής θερμοκρασία διαλύματος εσωτερικά του αντιδραστήρα, (Δ) μετρητής ανάδευσης - στροφές ανά λεπτό, (E) μετρητής πίεσης, (Z) μετρητής ροής υγρού, (H) συσκευή ρύθμισης διαφορικής πίεσης, (Θ) μετρητής όγκου του διαλύματος, (1) χειροκίνητη βαλβίδα αερίων, (2) σύστημα ελέγχου ροής μάζας (mass flow control), (3) βαλβίδα ελέγχου ροής (check valve), (4) θάλαμος ανάμιξης αερίων (distributor blender), (5) PLC IB31, (6) φούρνος-θερμαινόμενο μεταλλικό περίβλημα (hot box), (7) θερμοστοιχείο διαλύματος (thermocouple), (8) θερμοστοιχείο μεταλλικού περιβλήματος (thermocouple of hot box), (9) μηχανισμός ανάδευσης, (10) μανομετρική βαλβίδα ελέγχου αντίστροφης ροής (back pressure), (11) συσκευή ρύθμισης της πίεσης του υγρού (damper), (12) περισταλτική αντλία, (13) τετράπορτη βαλβίδα (14) μικρομετρική βαλβίδα ελέγχου της πίεσης, (15) έξοδος αερίων προϊόντων, (16) τρίπορτη βαλβίδα, (17) χειροκίνητη βαλβίδα εξόδου υγρού για τη ρύθμιση της διαφορικής πίεσης, (18) έξοδος υγρού.

Σχήμα 3.5. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή καταλυτικών πειραμάτων σε αντιδραστήρα CSTR.



Σχήμα 4.1. Φάσμα XPS του Pd 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 330-350 eV στον οξειδωμένο (500°C, 2h) καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃.

Σχήμα 4.2. Φάσμα XPS Pd 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 332-343 eV στον ανηγμένο (300°C, 2h) καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃.

Σχήμα 4.3. Φάσμα XPS Cu 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 925-965 eV στον οξειδωμένο (500°C, 2h) καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃.

Σχήμα 4.4. Φάσμα XPS Cu 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 920-960 eV στον ανηγμένο (500°C, 2h) καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃.

Σχήμα 4.5. Φάσμα XPS Ti 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 450-470 eV στον καταλύτη Pd-Cu/CrO_x-Al₂O₃.

Σχήμα 4.6. Φάσμα XPS Cr 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 570-590 eV στον καταλύτη Pd-Cu/CrO_x-Al₂O₃.

Σχήμα 4.7. Φάσμα XPS Mn 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 635-660 eV στον καταλύτη Pd-Cu/MnO_x-Al₂O₃.

Σχήμα 4.8. Φάσμα XPS Ce 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 870-920 eV στον καταλύτη Pd-Cu/CeO_x-Al₂O₃.

Σχήμα 4.9. Φάσμα XPS Y 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 150-166 eV στον καταλύτη Pd-Cu/Y₂O₃-Al₂O₃.

Σχήμα 4.10. Φάσμα XPS Sr 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 130-140 eV στον καταλύτη Pd-Cu/SrO-Al₂O₃.

Σχήμα 4.11. Φάσματα εκρόφησης H₂ που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.92%κ.β.Pd/γ-Al₂O₃ (α), 0.9%κ.β.Pd-0.3%κ.β.Cu/γ-Al₂O₃ (β) και 0.8%κ.β.Pd-0.4κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ (γ). Στο Σχήμα (δ) παρουσιάζονται τα φάσματα και για τους τρεις καταλύτες για σκοπούς σύγκρισης.

Σχήμα 4.12. Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν στα στερεά γ-Al₂O₃ (μετά από πύρωση στους 500°C) (α), TiO₂-Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500°C (β), 0.8%Pd-0.4%Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500°C και πριν από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (γ), 0.8%Pd-0.4%Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500°C, αναγωγή στους 300°C, και αντίδραση NO₃⁻/H₂ (δ), και 0.9%Pd-0.3%Cu/Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500°C, αναγωγή στους 300°C, και αντίδραση NO₃⁻/H₂ (ε).

Σχήμα 4.13. Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν στα στερεά γ-Al₂O₃ (α), Pd-Cu/Al₂O₃ (β), Pd-Cu/MnO_x-Al₂O₃ (γ), Pd-Cu/SrO-Al₂O₃ (δ), Pd-Cu/CeO₂-Al₂O₃ (ε), Pd-Cu/Y₂O₃-Al₂O₃ (ζ), και Pd-Cu/CrO_x-Al₂O₃ (η) μετά από πύρωση στους 500°C.

Σχήμα 4.14. Φωτογραφίες TEM που λήφθηκαν από τον καταλύτη 0.8%Pd-0.4%Cu/γ-Al₂O₃.

Σχήμα 4.15. Φωτογραφία SEM που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Σχήμα 4.16. Φωτογραφία SEM που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Σχήμα 4.17. Φωτογραφία SEM που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.



Σχήμα 5.1. Συγκεντρώσεις NO_3^- (α), NH_4^+ (β) και NO_2^- (γ) στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (πρόοδος αντίδρασης) που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu στηριζόμενο σε διάφορα μεταλλοξείδια με χρήση καθαρού H_2 (1 atm) ως αναγωγικού. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $P_t = 1 \text{ atm}$, H_2 : 100%, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

Σχήμα 5.2. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα αναγωγής NO_3^- που λήφθηκαν σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια μετά από 2h αντίδραση. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-] = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $P_t = 1 \text{ atm}$, H_2 : 100%, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

Σχήμα 5.3. Συγκεντρώσεις NO_3^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για διαφορετικές συστάσεις αέριας τροφοδοσίας (x vol% H_2 - (100-x) vol% αέρας = 70, 80, 90, 100). Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$.

Σχήμα 5.4. Συγκεντρώσεις NO_3^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.77%κ.β.Pd-0.37%κ.β.Cu/4.85%κ.β.TiO₂-Al₂O₃.

Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$. Αναγωγικές συνθήκες: H_2 (1 atm) ή 20 vol% αέρας/80 vol% H_2 ή 20 vol%He/80 vol% H_2 , $P = 1 \text{ atm}$.

Σχήμα 5.5. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- που λήφθηκαν στους διμεταλλικούς καταλύτες x % κ.β. Pd-0.5 % κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 15 (α) και 90 min (β) αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$, Τροφοδοσία: 80 vol% H_2 /20 vol% αέρας.

Σχήμα 5.6. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τους διμεταλλικούς καταλύτες 0.1%κ.β. Pd-x%κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 90 min αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-] = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$, τροφοδοσία: 80 vol% H_2 /20 vol%αέρας.

Σχήμα 5.7. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- (ίδιος βαθμός μετατροπής NO_3^-) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pd-0.5 %κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-50°C. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25, 40, 50^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$, τροφοδοσία: 100 vol% H_2 .

Σχήμα 5.8. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τον



καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 2 h αντίδρασης σε διαφορετικές μερικές πιέσεις H₂. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰=100 mg/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2 g, τροφοδοσία: 100 vol%H₂ ή 80vol%H₂/20vol%He ή 50vol%H₂/50vol%He, P_t=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.9. (α) Προφίλ μετατροπής NO₃⁻ σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ υπό μορφή σφαιριδίων (d=2-3 mm) και σκόνης (d<0.14 mm). (β) Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO₃⁻, βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ υπό μορφή σφαιριδίων (d=2-3 mm) και σκόνης (d<0.14 mm) μετά από 2 h αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰=100 mg/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2 g, τροφοδοσία: 100 vol%H₂, P_t=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.10. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO₃⁻, βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (0.15 mm<d_p<0.21 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία διαφορετικών ποσοτήτων SO₄²⁻. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=100 mg/L, [SO₄²⁻]: 0.0-0.01 mol/L, T=25°C, W_{κατ}=0.5g, αναγωγικές συνθήκες: 100 vol% H₂, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.11. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO₃⁻, βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ για το διμεταλλικό καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (0.15mm>d_p<0.21mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων Cl⁻ στο διάλυμα. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=100 mg/L, [Cl⁻]: 0.0-0.012 mol/L, T=25°C, W_{κατ}=0.5g, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H₂, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.12. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO₃⁻, βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (2 mm<d_p<3 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό H₂, όταν στο διάλυμα της αντίδρασης υπάρχουν μόνο NO₃⁻ (χρήση HNO₃⁻ ή NaNO₃⁻) και NO₃⁻ μαζί με Cl⁻ (χρήση HCl ή NaCl). Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=100 mg/L, [Cl⁻]: 0.0-0.006 mol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2g, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H₂, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.13. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO₃⁻, βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ για τον



καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (2 mm<d_p<3 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό H₂, όταν στο διάλυμα της αντίδρασης υπήρχαν μόνο NO₃⁻ (χρήση HNO₃⁻ ή NaNO₃⁻) και NO₃⁻ μαζί με SO₄²⁻ (χρήση H₂SO₄ ή Na₂SO₄). Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=100 mg/L, [SO₄²⁻]: 0.0-0.002 mol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2g, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H₂, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.14. (α) Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO₃⁻, βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻, και (β) προφίλ μετατροπής NO₃⁻ σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης, για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (spheres, d=2-3 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία και απουσία HCO₃⁻. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=100 mg/L, [HCO₃⁻]: 0 και 3.33 mmol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2 g, αναγωγικές συνθήκες: 100% H₂, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.15. Προφίλ μετατροπής NO₃⁻ που λήφθηκαν στο διμεταλλικό καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (spheres, d_p=2-3mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία (μετά από 90 min αντίδρασης) και απουσία HCO₃⁻. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=100 mg/L (HNO₃ ή NaNO₃), [HCO₃⁻]: 0 και 1.64 mmol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2g, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H₂, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.16. Μείωση της επιφανειακής κάλυψης των NO₂⁻ (θNO₂) λόγω της προσρόφησης άλλων ιόντων στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz.

Σχήμα 5.17. Συγκεντρώσεις NO₃⁻, NO₂⁻ και NH₄⁺ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]₀ =100 mg/L, [CO_{2(aq)}]₀ =3.33 mmol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2 g, pH=6.5-9.8. Αναγωγικές συνθήκες: 10% CO₂/70% H₂/20% αέρα, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.18. Συγκεντρώσεις NO₃⁻, NO₂⁻ και NH₄⁺ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]₀ =100 mg/L, [HCO₃⁻]₀ =3.33 mmol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2 g, pH=5.5-8.0. Αναγωγικές συνθήκες: 10% CO₂/70% H₂/20% αέρα, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.19. Συγκεντρώσεις NO₃⁻, NO₂⁻ και NH₄⁺ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]₀ =100 mg/L, [CO_{2(aq)}]₀ =1.64 mmol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2 g, pH= 5.6-6.1. Αναγωγικές συνθήκες: 10% CO₂/70% H₂/20% αέρα, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Σχήμα 5.20. Συγκεντρώσεις NO₃⁻, NO₂⁻ και NH₄⁺ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης:



$[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{HCO}_3^-]_0 = 3.33 \text{ mmol/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{cat}}=4.2 \text{ g}$, $\text{pH}= 7.1-8.7$. Αναγωγικές συνθήκες: 20% αέρα/80% H_2 , $P=1 \text{ atm}$, $Q=100 \text{ NmL/min}$.

Σχήμα 5.21. Συγκεντρώσεις NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ με χρήση αναγωγικού αερίου τροφοδοσίας 10% CO₂/90% H₂ (α), και 10% CO₂/70% H₂/20% αέρα (β). Συνθήκες

Σχήμα 6.1. Εξάρτηση του λογαρίθμου του αρχικού ρυθμού (κινητικού) μετατροπής των NO_3^- από το λογάριθμο της αρχικής συγκέντρωσης $[\text{NO}_3^-]^0$ στην περιοχή 50 - 300 mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Σχήμα 6.2. Εξάρτηση του λογαρίθμου του αρχικού ρυθμού (κινητικού) της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- ως προς το λογάριθμο της μερικής πίεσης του υδρογόνου, απουσία αέρα (α) και παρουσία αέρα (20 vol%) (β). Περιοχή μερικής πίεσης υδρογόνου: 0.1 - 1 bar, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{NO}_3^-]^0 = 100 \text{ mg/L}$.

Σχήμα 6.3. Σχηματισμός N_2 μέσω NO^* και N_2O , όπου * προσροφημένο είδος [32].

Σχήμα 6.4. Σχηματισμός N_2 διαμέσου NO^* και NH^* , όπου * προσροφημένο είδος [26].

Σχήμα 6.5. Σχηματισμός N_2 μέσω NO^* και N^* , όπου * προσροφημένο είδος [7, 27, 28, 32-34].

Σχήμα 6.6. Σχηματισμός NH_3 μετά από συνεχόμενη προσθήκη υδρογόνου (H^*) στο NO^* [26].

Σχήμα 6.7. Έλεγχος ορθότητας του προτεινόμενου κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood με βάση τα αποτελέσματα των Pintar et al. [5].

Σχήμα 6.8. Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στο γινόμενο $k^* \cdot (K_{\text{H}_2})^{1/2} \cdot (P_{\text{H}_2})^{1/2}$ [5].

Σχήμα 6.9. Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων για τον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ [5].

Σχήμα 6.10. Επίδραση της θερμοκρασίας στις σταθερές $K_{\text{NO}_3^-}$ και $k_{\text{sr,app}}$ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση σε διμεταλλικό καταλύτη Pd/Cu [5].

Σχήμα 6.11. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (c_{cat} , mg/L) στο γινόμενο $k_{\text{sr,app}} \cdot c_{\text{cat}}$ [5].

Σχήμα 7.1. Αποσυνέλιξη τυπικού φάσματος DRIFTS που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2 στους 25°C σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu.

Σχήμα 7.2. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν *in situ* υπό ροή H_2 (50 NmL/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-200°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 45 min αντίδρασης με H_2 στον αντιδραστήρα semi-batch/CSTR.



Σχήμα 7.3. Φάσμα DRIFTS που λήφθηκε *in situ* στους 25°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻ (100 ppm NO₃⁻ στο διάλυμα) για 1 h.

Σχήμα 7.4. Ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου στον οξειδοαναγωγικό κύκλο Cu [31].

Σχήμα 7.5. Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής NO₃⁻ για τον καταλύτη Pd/CeO₂ [33].

Σχήμα 7.6. Προτεινόμενος μηχανισμός των NO₃⁻ και NO₂⁻ σε μονομεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη Pd/TiO₂ [2].

Σχήμα 7.7. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν *in situ* μετά από ροή H₂ (50 mL/min) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (0-60 min) στους 25°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 45 min αντίδρασης NO₃⁻/H₂.

Σχήμα 7.8. Αποσυνέλιξη του φάσματος DRIFTS του Σχήματος 7.7 στην περιοχή 1450-1300 cm⁻¹ που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 45 min αντίδρασης NO₃⁻ με H₂ στον αντιδραστήρα semi-batch/CSTR.

Σχήμα 7.9. Προσρόφηση NO₃⁻ στο Cu και μηχανιστικά βήματα προς παραγωγή N₂ και NH₄⁺

Σχήμα 7.10. Προσρόφηση NO₃⁻ στις κενές θέσεις οξυγόνου του TiO₂ και μηχανιστικά βήματα προς παραγωγή N₂.

Σχήμα 7.11. Προσρόφηση NO₃⁻ στο μεταλλοκατιόν του TiO₂ και μηχανιστικά βήματα προς παραγωγή N₂.

Σχήμα 7.12. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση HCO₃⁻.

Σχήμα 7.13. Αποσυνέλιξη του φάσματος DRIFTS του Σχήματος 7.12 (T=20°C in Ar) στην περιοχή 1800-1300 cm⁻¹ που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻ σε αντιδραστήρα CSTR.

Σχήμα 7.14. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻.

Σχήμα 7.15. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻ ακολουθούμενη από προσρόφηση HCO₃⁻.

Σχήμα 7.16. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση HCO₃⁻ ακολουθούμενη από προσρόφηση NO₃⁻.

Σχήμα 7.17. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους 20 °C υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻, ανθρακικών ή ανθρακικών μαζί με νιτρικών.



ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Ανόργανες ενώσεις και οξειδωτικές βαθμίδες του N [4].

Πίνακας 1.2. Επίδραση της φύσης του υποστρώματος και του pH διαλύματος στην καταλυτική αναγωγή νιτρικών ειδών σε στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu [59].

Πίνακας 1.3. Αναλυτικά χαρακτηριστικά των καταλυτών που παρασκευάστηκαν από τους Roveda et al. [105].

Πίνακας 1.4. Ενεργότητα καταλυτών και συγκέντρωση αμμωνίας που παράγεται κατά την αναγωγή (χρήση H₂) 100 ppm νιτρικών ιόντων σε υδατικό διάλυμα [105].

Πίνακας 1.5. Επίδραση της φόρτισης Sn στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των στηριζόμενων καταλυτών Pd-Sn σε ακρυλική ρητίνη [105].

Πίνακας 1.6. Ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd-Cu (CR) και Pd-Cu (IMP) ως προς την αναγωγή των νιτρικών ιόντων με χρήση H₂ [95].

Πίνακας 1.7. Καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών στηριζόμενων σε διάφορα υποστρώματα ως προς την αναγωγή NO₃⁻ στο νερό.

Πίνακας 1.8. Ενεργότητες, και εκλεκτικότητες ως προς N₂ και NH₄⁺ που έχουν ληφθεί από τους δι και τριμεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους σε SiO₂ μετά από 99% και 97.5% μετατροπή NO₂⁻ και NO₃⁻, αντίστοιχα.

Πίνακας 1.9. Αναλυτικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων και των στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu [83].

Πίνακας 1.10. Αποτελέσματα καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων (100ppm NO₃⁻) σε στηριζόμενους καταλύτες Pd και Pd-Cu [83].

Πίνακας 1.11. Πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν από τους Pintar et al [140].

Πίνακας 1.12. Ανάλυση ατομικού αζώτου στον καταλύτη Pd-Cu/Mg/Al μετά από διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης [31].

Πίνακας 1.13. Καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Pd/Al₂O₃ και Pd-Cu/Al₂O₃ [64].

Πίνακας 1.14. Επίδραση της φόρτισης Sn (% κ.β.) στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα στηριζόμενων καταλυτών Pd-Sn σε ακρυλική ρητίνη [105].

Πίνακας 1.15. Επίδραση της φόρτισης των μετάλλων Cu, Pd, και Pt στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε NH₄⁺ στηριζόμενων καταλυτών σε Al₂O₃ [82].

Πίνακας 1.16. Επίδραση της αναγέννησης των όξινων ομάδων (με HCl) στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών 9, 2, 6 και 4 σύμφωνα με τον Πίνακα 1.3 [105].



Πίνακας 1.17. Επίδραση της ροής υδρογόνου στη μετατροπή των NO_3^- και στη συγκέντρωση των παραγόμενων NH_4^+ (0.8 g διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu και 0.6 g μονομεταλλικού καταλύτη Pd) [56].

Πίνακας 1.18. Επίδραση της θερμοκρασίας αναγωγής του καταλύτη στο μέγεθος των κρυσταλλιτών Pd, την ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pd/ SnO_2 ως προς N_2 [83].

Πίνακας 2.1. Εξισώσεις διαφορετικών ειδών ισοθέρμων προσρόφησης [11, 12].

Πίνακας 3.1. Πρόδρομες ενώσεις μεταλλοξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών.

Πίνακας 3.2. Μήκη κύματος και κατώτερα όρια ανιχνευσιμότητας των υπό μελέτη στοιχείων [4].

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

Πίνακας 4.1. Φορτίσεις (% κ.β.) Pd, Cu και μεταλλοξειδίων (MO_x) όπως προσδιορίστηκαν με την τεχνική ICP-AES.

Πίνακας 4.2. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας, BET (m^2/g) και του μεγέθους των πόρων (nm) των στερεών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ. Δ.

Πίνακας 4.3. Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS) σε οξειδωμένους (500°C , 20% $\text{O}_2/80\%$ He) και ανηγμένους (300°C , 100% H_2) καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια (M_xO_y).

Πίνακας 4.4. Επιφανειακές ατομικές συγκεντρώσεις (atom-%) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS) σε οξειδωμένους (500°C , 20% $\text{O}_2/80\%$ He) και ανηγμένους (300°C , 100% H_2) καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια (M_xO_y).

Πίνακας 4.5. Επιφανειακές ατομικές αναλογίες που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS) σε οξειδωμένους (500°C , 20% $\text{O}_2/80\%$ He) και ανηγμένους (300°C , 100% H_2) καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια (M_xO_y).

Πίνακας 4.6. Μέγεθος κρυστάλλων μεταλλοξειδίων M_xO_y εναποτιθέμενων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ όπως υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherer.

Πίνακας 4.7. Ακτινική κατανομή Pd, Ti, Cu και Al όπως βρέθηκε με SEM-EDS.

Πίνακας 5.1. Συγκεντρώσεις (ppm) NO_3^- και παραγόμενων NH_4^+ και NO_2^- για τους καταλύτες Pd-Cu/υπόστρωμα για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας αναγωγικού αερίου.

Πίνακας 6.1. Μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης NO_3^-/H_2 που χρησιμοποίησαν οι Fan et al. [9] για την εξαγωγή των κινητικών ρυθμών.



Πίνακας 6.2. Χημικές ισορροπίες που ισχύουν στο διάλυμα της αντίδρασης.

Πίνακας 7.1. Είδη και περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd-Cu) καταλυτών στηριζόμενων σε μεταλλοξείδια.

Πίνακας 7.2. Είδη και περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd/Cu) καταλυτών στηριζόμενων σε μεταλλοξείδια.



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

A	Προεκθετικός παράγοντας
AES	Auger Electron Spectroscopy
Asym	Ασύμμετρη δόνηση
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
D	Διασπορά
d	Μέγεθος σωματιδίων
DFT	Density Functional Theory
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
E _a	Ενέργεια ενεργοποίησης
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
et al.	et alii (and others)
h	Σταθερά Planck (6.626×10^{-34} J.s)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
IR	Infrared
K _{eq}	Σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας
KM	Kubelka-Munk units
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
MS	Mass Spectroscopy
n _A	Αριθμός mols του είδους A
P _i	Μερική πίεση αερίου i
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r _i	Ρυθμός παραγωγής προϊόντος i
R _∞	Ανακλαστικότητα δείγματος άπειρου πάχους
S ή s	Ενεργό καταλυτικό κέντρο
S _A	Εκλεκτικότητα ως προς το είδος A
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMSI	Strong Metal Support Interactions
SSITKA	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis



sym	Συμμετρική Δόνηση
T	Θερμοκρασία
t	Χρόνος
TEM	Transmission Electron Microscopy
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
T_{\max}	Μέγιστη Θερμοκρασία
TOF	Turn Over Frequency
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPR	Temperature Programmed Reduction
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction
X_A	Μετατροπή του είδους A
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
ΔG°	Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs
ΔS°	Διαφορά εντροπίας της αντίδρασης
$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$	Διαφορά ενθαλπίας της αντίδρασης
ε	Συντελεστές απορρόφησης
θ_i	Επιφανειακή κάλυψη είδους i
λ	Μήκος κύματος

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η πρωτοτυπία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής έγκειται στο γεγονός ότι *για πρώτη φορά* γίνεται προσθήκη οξυγόνου (αέρα) στο αναγωγικό αέριο ρεύμα της ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε υδατικά μέσα. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση της παρουσίας οξυγόνου (αέρα) στην τροφοδοσία (αναγωγικό μέσο) στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αναγωγής των νιτρικών ιόντων προς N_2 σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε σύνθετα οξειδικά υποστρώματα ($M_xO_y-Al_2O_3$).

Για πρώτη φορά μελετάται η αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε σύνθετα οξειδικά υποστρώματα ($M_xO_y-Al_2O_3$) με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά των υπό μελέτη στερεών.

Πρωτοτυπία αποτελεί επίσης το γεγονός ότι *για πρώτη φορά* γίνεται χρήση στερεών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε σύνθετα οξειδικά υποστρώματα ($M_xO_y-Al_2O_3$) μορφοποιημένων σε σχήμα σφαιριδίων ($d=2-3$ mm) για μελέτη της πιο πάνω αντίδρασης.

Για πρώτη φορά μελετάται συστηματικά η επίδραση των ακόλουθων παραγόντων στην καταλυτική συμπεριφορά (αρχικός ρυθμός αντίδρασης, μετατροπή και εκλεκτικότητα) του στηριζόμενου διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$: (α) θερμοκρασία αντίδρασης, (β) μερική πίεση υδρογόνου, (γ) παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, (γ) φόρτιση Pd και Cu, (δ) παρουσία διαφόρων ιόντων (Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , και Na^+), και (δ) παρουσία CO_2 στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας.

Πρωτοτυπία αποτελεί επίσης το γεγονός ότι *για πρώτη φορά* μελετάται με τη βοήθεια *ex situ DRIFTS* ο λόγος απενεργοποίησης του στερεού καταλύτη Pd-Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$ από την παρουσία HCO_3^- στο υπό μελέτη διάλυμα νιτρικών ιόντων (100 mg/L).



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναφέρεται στη μελέτη της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με H_2 παρουσία και απουσία O_2 στο αναγωγικό ρεύμα της τροφοδοσίας σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/ M_xO_y - Al_2O_3 . Αναλυτικά, οι στόχοι που επιτεύχθηκαν είναι οι εξής:

1. Σύνθεση και ενδεδειγμένος φυσικοχημικός χαρακτηρισμός μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd-Cu) στηριζόμενων καταλυτών με σκοπό το συσχετισμό των ιδιοτήτων τους (π.χ. ειδική επιφάνεια, διασπορά μετάλλου, μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου, μορφολογία επιφάνειας, κ.ο.κ) με την καταλυτική τους ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς τις αντιδράσεις NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Το τελευταίο πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών BET, ICP-AES, TPD- H_2 , XPS, SEM/EDS, TEM και XRD.
2. Μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας (αρχικός ρυθμός αντίδρασης, XNO_3^- (%)) και εκλεκτικότητας των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς N_2 (SN_2 , %) διμεταλλικών (Pd-Cu) στηριζόμενων καταλυτών σε σύνθετα οξειδικά υποστρώματα M_xO_y - Al_2O_3 (M_xO_y : Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , και SrO) σε αντιδραστήρα semi-batch/CSTR.
3. Αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς του στερεού το οποίο παρουσίασε την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2 (0.5 % κ.β. -Pd- 0.5% κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3) σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης: χημική σύσταση αέριου μίγματος της αντίδρασης (70-100% κ.ό. $\text{H}_2/2.1$ -6.3% κ.ό. O_2), μερική πίεση υδρογόνου, θερμοκρασία αντίδρασης, παρουσία CO_2 στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας, μέγεθος σωματιδίων στερεού καταλύτη, παρουσία διαφόρων ιόντων (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , και Na^+) στην υγρή φάση.
4. Εκτενέστερη διερεύνηση της συμμετοχής του υποστρώματος του πιο πάνω στερεού στο μηχανισμό της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 . Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν με τη βοήθεια *ex situ* DRIFTS η χημική δομή των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών της αντίδρασης NO_3^-/H_2 (αντιδραστήρας CSTR, 25°C), και με τη βοήθεια *in situ* DRIFTS η δραστηριότητα ως προς το υδρογόνο των προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών $-\text{NO}_x$ και $-\text{NH}_x$ που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση NO_3^-/H_2 (αντιδραστήρας CSTR, 25°C).
5. Διερεύνηση με τη βοήθεια *ex situ* DRIFTS εγγενών αιτιών απενεργοποίησης του στερεού καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 από την παρουσία HCO_3^- .
6. Διερεύνηση επίλυσης του προβλήματος απενεργοποίησης του καταλύτη από την παρουσία HCO_3^- (προσθήκη αέριου CO_2 στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας).



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1. Πηγές Νιτρικών Ιόντων

Τα τελευταία χρόνια η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια νερά, τα οποία αποτελούν την κύρια πηγή πόσιμου νερού, έχει αυξηθεί σημαντικά σε ολόκληρο τον κόσμο [1-5]. Η συνεχώς αυξανόμενη γεωργική δραστηριότητα σε παγκόσμια κλίμακα έχει κάνει τη χρήση των λιπασμάτων ως την κύρια πηγή νιτρικών ιόντων, όπου το 22% των υπόγειων νερών των αγροτικών περιοχών της Ευρώπης περιέχει συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων υψηλότερες των μέγιστων επιτρεπτών ορίων (50 mg/L) [5]. Σε έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την περίοδο 2004-2007 αναφέρεται ότι από τα υπόγεια ύδατα των χωρών της Ε.Ε. που βρίσκονται υπό παρακολούθηση, το 15% παρουσίασε συγκεντρώσεις NO_3^- υψηλότερες των 50 mg/L, και το 19% από 25 μέχρι 50 mg/L [6]. Στην ίδια έκθεση αναφέρεται επίσης ότι το 3% των γλυκών επιφανειακών υδάτων, που βρίσκονται υπό παρακολούθηση, παρουσίασαν συγκεντρώσεις NO_3^- μεγαλύτερες από 50 mg/L. Η έκθεση της Κύπρου προς την Ευρωπαϊκή Επιτροπή αναφέρει επίσης ότι το 65% των υπόγειων υδάτων της Κύπρου που βρίσκονται υπό παρακολούθηση παρουσιάζουν συγκεντρώσεις NO_3^- μικρότερες από 10 mg/L, το 22% μεταξύ 10 και 25 mg/L, το 10% 25-50 mg/L, και το 3% μεγαλύτερο από 50 mg/L. Αξίζει να αναφερθεί επίσης ότι στην Κύπρο κάθε χρόνο ένας αριθμός κοινοτήτων αναγκάζονται να κλείσουν τις πηγές από τις οποίες αντλούν πόσιμο νερό. Για παράδειγμα, το 2012 η πηγή από την οποία αντλεί πόσιμο νερό η κοινότητα Τραχωνίου στη Λεμεσό παρουσίασε υψηλές τιμές NO_3^- (γύρω στα 60 mg/L), με αποτέλεσμα να αναγκαστεί να αναμιγνύει το πόσιμο νερό που αντλεί από δικές της διατρήσεις με το πόσιμο νερό που προέρχεται από το σταθμό επεξεργασίας του νερού που αντλείται από τον υδατοφράχτη Άλασσας (σε αναλογία 1:1). Το πιο πάνω γεγονός έχει επιφέρει μεγάλο οικονομικό πλήγμα στους κατοίκους της κοινότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κοινότητα Τραχωνίου περιβάλλεται από μεγάλες εκτάσεις εσπεριδοειδών, και η αλόγιστη χρήση των λιπασμάτων από τους γεωργούς έχει επιφέρει αυτό το αρνητικό αποτέλεσμα.

Η εντατική καλλιέργεια της γης ακόμη και χωρίς τη χρήση λιπασμάτων ή ζωϊκής κοπριάς διευκολύνει την οξείδωση του ανηγμένου φυσικού αζώτου, που βρίσκεται σε αποσυντιθέμενη οργανική ύλη στο έδαφος, σε νιτρικά ιόντα, ιδιαίτερα παρουσία υγρασίας και αέρα [4]. Τα οικιακά λύματα, η ατμοσφαιρική εναπόθεση των αέριων αζωτούχων ενώσεων (π.χ., NO_x), όπως και η εναπόθεση ζωϊκής κοπριάς στο έδαφος έχουν συμβάλει στην αύξηση της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα. Επιπλέον, μεγάλη απόρριψη υδατικών



λυμάτων πλούσιων σε νιτρικά ιόντα προέρχεται από τους σταθμούς επεξεργασίας αστικών και ζωικών αποβλήτων (π.χ., χοιροστάσια, βουστάσια, βιομηχανίες αλλαντικών) και από βιομηχανίες κατασκευής εκρηκτικών, καθαριστικών σπιτιού, φαρμάκων και πλαστικών [4, 5]. Επίσης, τα εκπλύματα γεωργικών εκτάσεων, λόγω των βρόχινων νερών, καταλήγουν στους φυσικούς αποδέκτες ύδατος (π.χ., λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) με αποτέλεσμα να ρυπαίνονται και αυτά με νιτρικά ιόντα. Περίσσεια νιτρικών ιόντων σε απόβλητα που καταλήγουν στις θάλασσες και λίμνες προκαλούν μια υπέρμετρη αύξηση των φυκιών τα οποία ρυπαίνουν και αυτά τα νερά κατά την αποικοδόμησή τους [1, 7].

Στα φυσικά νερά το στοιχειακό άζωτο συναντάται συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις στη δομή ανόργανων ή οργανικών ενώσεων με διαφορετικό αριθμό οξείδωσης. Το N παίρνει τη χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (-3) στο μόριο της αμμωνίας (NH_3) ή το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+), και την υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (+5) στα νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Οι πιο σημαντικές ενώσεις του N σε υδατικά διαλύματα είναι τα νιτρώδη και νιτρικά ιόντα. Οι συνηθέστερες ανόργανες ενώσεις του N στη φύση και ο αριθμός οξείδωσης τους δίνονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Ανόργανες ενώσεις και οξειδωτικές βαθμίδες του N [4].

Βαθμός οξείδωσης N	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Υδατικό διάλυμα/άλατα	NH_4^+				NO_2^-		NO_3^-
	$\text{NH}_{3\text{aq}}$						
Αέρια φάση	NH_3	N_2	N_2O	NO		NO_2	

Οι διεργασίες νίτρωσης (NH_3 και NH_4^+ οξειδώνονται σε NO_3^-) και απονίτρωσης (NO_3^- και NO_2^- ανάγονται σε μοριακό N_2) είναι πολύ σημαντικές στα εδάφη και στα φυσικά νερά. Σε αερόβιες συνθήκες, όπως στην επιφάνεια των λιμνών, το άζωτο εμφανίζεται στην πλήρη οξειδωμένη του μορφή (νιτρικά), ενώ σε αναερόβιες συνθήκες, όπως ο πυθμένας σε στρωματοποιημένες λίμνες, το άζωτο συναντάται στην πιο ανηγμένη του μορφή (αμμωνία και αμμωνιακό ιόν).

Τα νιτρώδη ιόντα συναντώνται σε αναερόβιες συνθήκες, π.χ., σε υγρά εδάφη τα οποία δεν είναι τόσο αναγωγικά ώστε να μετατρέψουν όλο το άζωτο σε αμμωνία. Τα περισσότερα φυτά μπορούν να απορροφήσουν το άζωτο μόνο υπό τη μορφή νιτρικών. Για το λόγο αυτό, η



αμμωνία και τα αμμωνιακά ιόντα που χρησιμοποιούνται στα λιπάσματα θα πρέπει πρώτα να οξειδωθούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών πριν απορροφηθούν από τα φυτά.

1.2. Επίδραση Νιτρικών Ιόντων στην Ανθρώπινη Υγεία και στο Περιβάλλον

Στα επιφανειακά νερά και ιδίως στις λίμνες και στους κλειστούς κόλπους, η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων αζωτούχων αλλά και φωσφορικών ενώσεων, με τη συνδρομή και της ηλιακής ακτινοβολίας, ενισχύει συχνά σε υπερβολικό βαθμό την ανάπτυξη υδρόβιας βλάστησης και φυτικών μικροοργανισμών (φυτοπλακτόν) στο νερό, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό το *φαινόμενο του ευτροφισμού*. Στις συνέπειες του ευτροφισμού περιλαμβάνονται η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στα βαθύτερα στρώματα του νερού, η δημιουργία τοξινών που σκοτώνουν τα ψάρια, η παραγωγή ενώσεων που προσδίδουν δυσάρεστη οσμή στο νερό, και η εν γένει διαταραχή της οικολογικής ισορροπίας [6, 7]. Αξίζει να αναφερθεί ότι το 33% των σταθμών παρακολούθησης της Ε.Ε. σε ποτάμια και λίμνες όπως επίσης και σε ορισμένα παράκτια ύδατα παρουσιάζει σημεία ευτροφισμού [6].

Στα υπόγεια ύδατα η νιτρο-ρύπανση εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή αθροιστικής συσσώρευσης NO_3^- , τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις φθάνουν σε επίπεδα που είναι απαγορευτικά για τη χρήση του νερού για σκοπούς ύδρευσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υδροφορείς σε μικρό βάθος εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- από τους βαθύτερους. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις NO_3^- εντοπίζονται συνήθως σε βάθος 5-15 m από την επιφάνεια της γης.

Μεγάλες συγκεντρώσεις νιτρικών στο πόσιμο νερό μπορούν να προκαλέσουν μεθαιμογλοβιναιμία σε νεογέννητα, καθώς και σε ενήλικες λόγω της έλλειψης ενός ειδικού ενζύμου για τη διάσπαση τους [7, 8]. Η διεργασία που λαμβάνει χώρα στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η ακόλουθη. Βακτήρια, π.χ. σε μη αποστειρωμένο μπιμπερό ή στο στομάχι βρεφών, ανάγουν μερικά από τα NO_3^- σε NO_2^- σύμφωνα με την Εξ. (1.1).



Τα νιτρώδη που προκύπτουν (Εξ. 1.1) δεσμεύουν και οξειδώνουν την αιμογλοβίνη του αίματος με αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν την πρόσληψη και μεταφορά οξυγόνου στα κύτταρα. Σ' όλους σχεδόν τους ενήλικες, η αιμογλοβίνη που έχει οξειδωθεί ανάγεται και τα νιτρώδη οξειδώνονται σε νιτρικά, κάτι που δε συμβαίνει στα βρέφη. Η εμφάνιση της μεθαιμογλοβιναιμίας ή το «σύνδρομο των κυανών βρεφών» είναι σπάνιο στις ανεπτυγμένες

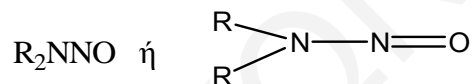
χώρες, εμφανίζεται όμως σε μερικές αναπτυσσόμενες χώρες και κυρίως στις υποανάπτυκτες [8].

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρικών στο πόσιμο νερό πιθανό να προκαλούν καρκίνο του στομάχου [7, 8] και non-Hodgkin's lymphoma [9]. Εντούτοις, πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δεν μπόρεσαν να αποδείξουν μια θετική και στατιστικά εμπεριστατωμένη συσχέτιση ανάμεσα στα επίπεδα νιτρικών στο πόσιμο νερό και στην εμφάνιση καρκίνου του στομάχου [8].

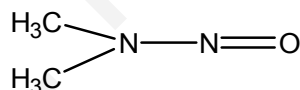
1.2.1. Νιτροζαμίνες σε Τροφές και Νερό

Τα νιτρικά ιόντα που περιέχονται στις τροφές και στο πόσιμο νερό μετατρέπονται στο στομάχι σε νιτρώδη ιόντα, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με αμίνες που βρίσκονται στον ανθρώπινο οργανισμό, σχηματίζοντας τις N-νιτροζαμίνες, ενώσεις που βρέθηκαν να προκαλούν διαβήτη και καρκίνο [7, 8].

Οι N-νιτροζαμίνες είναι αμίνες στις οποίες δύο οργανικές ομάδες και μία ομάδα $-N=O$ συνδέονται με ένα κεντρικό άτομο αζώτου, όπως φαίνεται πιο κάτω:



Εάν η ομάδα R είναι η μεθυλ-ομάδα, τότε προκύπτει η ένωση N-νιτροζοδιμεθυλαμίνη (NDMA).



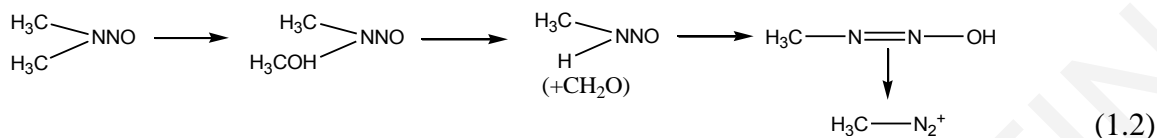
NDMA

Η ένωση αυτή σχηματίζεται στο στομάχι και είναι δυνατό να υπάρχει σε τρόφιμα, ποτά (π.χ., κασέρια, τηγανιτό bacon, καπνιστό ή ταριχευμένο κρέας, ψάρι και μπύρα) και στο πόσιμο νερό. Η οργανική αυτή ένωση είναι διαλυτή στο νερό (4 g/l) καθώς και σε οργανικούς διαλύτες και αναφέρεται ως καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό [4]. Η NDMA είναι δυνατό να προκαλέσει μεθυλίωση ενός αζώτου ή οξυγόνου του DNA και να μεταβάλει έτσι τον κώδικα σύνθεσης πρωτεϊνών στα κύτταρα.

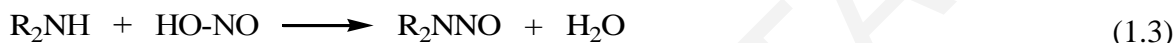
Η μεθυλίωση του DNA δεν γίνεται από την ίδια την NDMA αλλά από ένα μεταβολιτή της. Αρχικά, άτομο υδρογόνου μιας μεθυλ-ομάδας αντικαθίσταται από υδροξύλιο. Η ομάδα $-CH_2OH$ που δημιουργείται μετατρέπεται σε φορμαλδεΰδη (CH_2O), ελευθερώνοντας έτσι ένα υδρογόνο που προστίθεται στο άζωτο. Το υδρογόνο εύκολα μετατοπίζεται στο οξυγόνο της



ομάδας NNO, σχηματίζοντας $\text{CH}_3\text{-N=N-OH}$, η οποία χάνει ένα υδροξύλιο για να σχηματισθεί η ρίζα $\text{CH}_3\text{-N}_2^-$ η οποία εύκολα μεθυλιώνει μόρια συμπεριλαμβανομένου και του DNA με απώλεια μοριακού αζώτου (Εξ. 1.2).



Οι N-νιτροζοδιαλκυλαμίνες σχηματίζονται σε όξινο υδατικό περιβάλλον (κυρίως σε $\text{pH}=3$), τόσο στη φύση όσο και στον ανθρώπινο οργανισμό από το συνδυασμό μιας αμίνης του τύπου R_2NH με ένα νιτρώδες ιόν ή νιτρώδες οξύ (Εξ. 1.3):



Η ανώτατη επιτρεπτή τιμή NDMA που καθορίστηκε στο πόσιμο νερό του Καναδά είναι 9 ppt, συγκέντρωση που αντιστοιχεί σ' ένα κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου 1 στις 100.000. Αντίθετα, στις ΗΠΑ το αντίστοιχο ανώτατο όριο είναι 0.68 ppt, συγκέντρωση που αντιστοιχεί σ' ένα κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου 1 στο 1.000.000. Η τιμή όμως 0.68 ppt βρίσκεται σημαντικά κάτω από το όριο ανίχνευσης της ένωσης αυτής με όλες τις τεχνικές που είναι διαθέσιμες σήμερα (όριο ανίχνευσης ~ 5 ppt).

1.3. Τρόποι Αντιμετώπισης της Ρύπανσης Νερών από Νιτρικά και Νιτρώδη

Η λήψη μέτρων για το πρόβλημα της ρύπανσης από νιτρικά ιόντα κατέστη αναγκαία σε παγκόσμιο επίπεδο λόγω της σοβαρότητας του προβλήματος. Η Ευρωπαϊκή Ένωση αναγνωρίζοντας την επικινδυνότητα των ενώσεων του αζώτου έχει ορίσει ως ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις στα ύδατα όσον αφορά τα NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ , τα 50 (προτείνει 25 mg/L για μακροχρόνια πόση νερού), 0.1 και 0.5 mg/L, αντίστοιχα, και έχει θεσπίσει αυστηρές νομοθεσίες για την πρόληψη του φαινομένου, τις οποίες τα κράτη-μέλη οφείλουν να ακολουθούν πιστά [6]. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organisation, WHO) έχει ορίσει ως ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό για τα NO_3^- 50 mg/L, και για τα NO_2^- 3 και 0.2 mg/L (για έκθεση μικρού και μεγάλου χρονικού διαστήματος, αντίστοιχα) [6, 10]. Ο αρμόδιος οργανισμός προστασίας του περιβάλλοντος στις ΗΠΑ (Environmental Protection Agency, EPA) έχει ορίσει ως ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό για τα NO_2^- το 1 mg/L (NO_2^- -N) ή τα 3 mg/L (NO_2^-), και για

τα NO_3^- τα 10 mg/L (NO_3^- -N) ή 44 mg/L (NO_3^-) [10]. Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 91/676/ΕΟΚ θέλει να προστατέψει τα ύδατα από τη ρύπανση που προκαλείται άμεσα ή έμμεσα από NO_3^- ιόντα γεωργικής προέλευσης. Βάση της οδηγίας αυτής, όλα τα κράτη-μέλη οφείλουν:

α) Να αναλύουν τα επίπεδα συγκέντρωσης των νιτρικών ενώσεων των υδάτων τους και να τα αναφέρουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση,

β) Να καθορίσουν εδάφη των οποίων τα ύδατα απορρέουν σε υδάτινους αποδέκτες που υφίστανται ρύπανση ή ενδέχεται να υποστούν, και

γ) Να καταρτίσουν κώδικες ορθών πρακτικών για τους γεωργούς και να αναπτυχθούν ειδικά προγράμματα δράσης. Για παράδειγμα, υπόδειξη περιόδων που θα απαγορεύεται η χρήση χημικών λιπασμάτων και κοπριάς, σωστών τρόπων φύλαξης της κοπριάς και της ποσότητας των λιπασμάτων που πρέπει να χρησιμοποιούν ανά εκτάριο γης.

Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 91/271/ΕΟΚ που αφορά την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, καθορίζει τα ανώτατα όρια συγκέντρωσης ολικού αζώτου σε επεξεργασμένα αστικά λύματα τελικής φάσης (10-15 mg/L) ανάλογα με τον τελικό φυσικό αποδέκτη. Οι εκθέσεις των κρατών-μελών της Ε.Ε. για την περίοδο 2004-2007 καταδεικνύουν ότι τα πιο πάνω προληπτικά μέτρα έχουν επιφέρει θετικά αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση των NO_3^- στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα.

Παρ' όλα αυτά, το πρόβλημα υφίσταται με αποτέλεσμα το 15% των υπόγειων υδάτων που βρίσκονται υπό παρακολούθηση στην Ε.Ε. να έχει συγκεντρώσεις NO_3^- υψηλότερες των 50 mg/L, ενώ το 19% 25-50 mg/L [6]. Επομένως, η ανάγκη για επεξεργασία των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων και του πόσιμου νερού, με σκοπό τη μείωση των NO_3^- είναι μεγάλη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [11, 12], οι διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από νιτρικά και νιτρώδη ιόντα σε υδατικά μέσα είναι οι εξής:

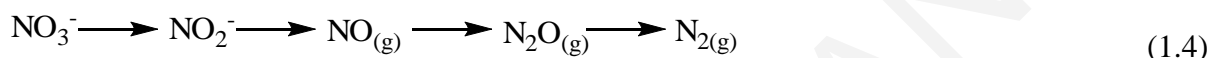
α) Βιοαποικοδόμηση, και

β) Φυτικοχημικές μέθοδοι: (i) ιονανταλλαγή, (ii) αντίστροφη όσμωση, (iii) προσρόφιση σε πορώδη στερεά υλικά, (iv) χημική αναγωγή, και (v) εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (σε άζωτο) παρουσία αναγωγικού σώματος.



1.3.1. Βιοαποικοδόμηση

Η μέθοδος της βιοαποικοδόμησης χρησιμοποιεί ορισμένα βακτήρια για την αναγωγή των NO_3^- . Συγκεκριμένα, τα βακτήρια αυτά χρησιμοποιούν NO_3^- ιόντα ως τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων για την αναπνοή τους κάτω από αναερόβιες συνθήκες [13]. Διάφορα ένζυμα ανάγουν τα NO_3^- ιόντα σε αέριο N_2 μετά από μια σειρά διαδοχικών αντιδράσεων. Κατά τις αντιδράσεις αυτές σχηματίζονται διάφορα ενδιάμεσα είδη αζώτου, όπως φαίνεται στην Εξ. (1.4) [3]:



Τα βακτήρια παίρνουν την ενέργεια τους από την οξείδωση τόσο οργανικών ενώσεων (π.χ., αιθανόλη [14], μεθανόλη [15] και οξικό οξύ [16]) όσο και ανόργανων ενώσεων (π.χ., υδρογόνο και ενώσεις θείου, σιδήρου και μαγγάνιου [5, 17-19]). Τα βακτήρια που χρησιμοποιούν οργανικό άνθρακα για να πάρουν ενέργεια, ταυτόχρονα παίρνουν και τον άνθρακα που χρειάζονται για την κατασκευή του κυτταρικού τους τοιχώματος (ετεροτροφισμός), ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιούν ανόργανο άνθρακα (π.χ., διοξείδιο του άνθρακα και όξινα ανθρακικά) για να κατασκευάσουν το κυτταρικό τους τοίχωμα (αυτοτροφισμός). Τα βακτήρια προτιμούν να οξειδώνονται οι οργανικές ουσίες (δότες ηλεκτρονίων) από το οξυγόνο (δέκτης ηλεκτρονίων) παρά από τα νιτρικά ιόντα, αφού με αυτόν τον τρόπο παίρνουν περισσότερη ενέργεια. Επομένως, για να μπορούν να αναχθούν τα NO_3^- ιόντα με τη βοήθεια των βακτηρίων πρέπει να επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (παρουσία μικρής ή καθόλου ποσότητας οξυγόνου) [20].

Η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική αλλά και πολύ ευαίσθητη με αρκετά μειονεκτήματα. Κατ' αρχάς, παρουσιάζεται ως μια πιο αργή διαδικασία και παρουσιάζει χαμηλούς ρυθμούς απονίτρωσης σε σχέση με τις φυσικοχημικές μεθόδους: ιονανταλλαγή, διαχωρισμός με μεμβράνες, προσρόφηση σε προσροφητικά υλικά, χημική αναγωγή και εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (σε άζωτο) παρουσία αναγωγικού σώματος [21, 22]. Επιπλέον, η λάσπη που παράγεται πρέπει να ταφεί κάπου αλλού ή να καεί με αποτέλεσμα να ανεβαίνει το συνολικό κόστος της διαδικασίας [23]. Επιπρόσθετα, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι πολύ ευαίσθητοι στις μεταβολές των συνθηκών της διεργασίας. Συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί χρειάζονται και θρεπτικά συστατικά για το μεταβολισμό τους, επομένως η απουσία τους θα σταματήσει ή θα περιορίσει την ανάπτυξη των βακτηρίων,



και επομένως την απονίτρωση. Το pH επηρεάζει σημαντικά την απονίτρωση. Σε τιμές pH μικρότερες του 5.5 και μεγαλύτερες του 8, η απονίτρωση περιορίζεται [24]. Η θερμοκρασία επηρεάζει επίσης την απονίτρωση. Οι καταλληλότερες θερμοκρασίες για την απονίτρωση είναι μεταξύ 25 και 35°C [19]. Υψηλές τιμές σκληρότητας του νερού επηρεάζουν επίσης αρνητικά την απονίτρωση [25]. Η απονίτρωση μπορεί να παρεμποδιστεί και από την παρουσία βαρέων μετάλλων και μικροβιοκτόνων [26, 27]. Η συγκέντρωση των NO_3^- ελέγχει το ρυθμό της απονίτρωσης, όπου σε περίσσεια συγκέντρωσης NO_3^- επηρεάζεται η διαδικασία απονίτρωσης παρεμποδίζοντας την παραγωγή N_2 και ευνοώντας την παραγωγή N_2O [28]. Οι σχετικές συγκεντρώσεις NO_3^- και οργανικού άνθρακα καθορίζουν κατά πόσο τα NO_3^- θα αναχθούν σε N_2 ή NH_4^+ .

Το κύριο μειονέκτημα στην περίπτωση της ετερότροφης απονίτρωσης είναι η ενδεχόμενη βακτηριακή επιμόλυνση του νερού και η πιθανή παραμονή οργανικού άνθρακα [17]. Άλλο σημαντικό μειονέκτημα είναι το γεγονός ότι ο ρυθμός απονίτρωσης εξαρτάται από την ποσότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) [29-31]. Οι ανόργανες ενώσεις θείου και σιδήρου που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση της αυτότροφης απονίτρωσης δημιουργούν μερικά προβλήματα στη διαδικασία. Συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιούνται οι ενώσεις θείου εκτός από το γεγονός ότι παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό παράγονται και θειϊκά ιόντα [13], με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το pH και να επηρεάζεται αρνητικά η διαδικασία [32-34]. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ενώσεις σιδήρου για να αναπτυχθούν τα μικρόβια, είναι αναγκαία η παρουσία μικρής ποσότητας οξυγόνου [19]. Επιπλέον, η διεργασία για να αρχίσει να λειτουργεί ικανοποιητικά χρειάζεται συγκεκριμένο χρόνο όπου παράγονται αμμωνιακά ιόντα ως παραπροϊόν.

1.3.2. Φυσικοχημικές μέθοδοι

Στις φυσικοχημικές μεθόδους ανήκουν οι ακόλουθες διεργασίες: (i) ιονανταλλαγή [35-38], (ii) αντίστροφη όσμωση [39], (iii) προσρόφηση σε προσροφητικά υλικά [7], (iv) ηλεκτροδιάλυση [40, 41], (v) χημική αναγωγή [42], και (vi) εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (σε άζωτο) παρουσία αναγωγικού σώματος [23, 43, 44]. Η μέθοδος της ιονανταλλαγής, της αντίστροφης όσμωσης και της ηλεκτροδιάλυσης παρουσιάζονται ως πολύ δαπανηρές [41], ενώ δεν εξαλείφουν το πρόβλημα των ρύπων, αφού το συσσωρεύουν και το μεταφέρουν κάπου αλλού [45]. Με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής το προς επεξεργασία νερό περνά διαμέσου μιας ιονανταλλακτικής ρητίνης, μέσα στην οποία τα νιτρικά ιόντα ανταλλάσσονται



με όξινα ανθρακικά ή ιόντα χλωρίου. Το κύριο μειονέκτημα της ιονανταλλαγής είναι το γεγονός ότι το προς επεξεργασία νερό επιβαρύνεται με ιόντα χλωρίου [35]. Επίσης, η άλμη που παράγεται κατά την αναγέννηση της ιονανταλλακτικής ρητίνης χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το λειτουργικό κόστος της διεργασίας. Με τη μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης το προς επεξεργασία νερό περνά με πίεση (300-1500 psi) διαμέσου ημι-περατών μεμβρανών, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται τα νιτρικά και διάφορα άλλα ιόντα [2]. Στην περίπτωση της ηλεκτροδιάλυσης εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο με αποτέλεσμα τα ανεπιθύμητα ιόντα (π.χ., νιτρικά) να μεταφέρονται διαμέσου των μεμβρανών από ένα αραιό προς ένα συμπυκνωμένο διάλυμα με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Ένα σύστημα ηλεκτροδιάλυσης απαιτεί παροχή πεπιεσμένου νερού (50-75 psi), εκλεκτικές ημι-περατές μεμβράνες και παροχή ηλεκτρικού ρεύματος [2]. Η προσρόφηση σε στερεά υλικά επίσης δεν είναι μόνιμη λύση, αφού συσσωρεύει και μεταφέρει το πρόβλημα κάπου αλλού. Επιπρόσθετα, η αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων, η παρουσία άλλων ανταγωνιστικών ιόντων, το pH του προς επεξεργασία νερού, και το γεγονός ότι ένα προσροφητικό υλικό μπορεί να δουλεύει ικανοποιητικά σε εργαστηριακό επίπεδο αλλά να μην αποδίδει ικανοποιητικά σε πραγματικές συνθήκες, κάνουν την επιλογή του κατάλληλου προσροφητικού υλικού δύσκολη υπόθεση [7]. Οι ερευνητικές εργασίες που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία σε σχέση με την τελευταία μέθοδο είναι πολύ περιορισμένες. Με τη μέθοδο της χημικής αναγωγής [46] γίνεται χρήση κυρίως στοιχειακού σιδήρου [47-50], αργιλίου [51] και μαγνησίου [42]. Σε όξινα υδατικά διαλύματα, ο Fe^0 και το Mg^0 οξειδώνεται σε Fe^{2+} και Mg^{2+} , αντίστοιχα, και τα NO_3^- ανάγονται σε NH_4^+ ή $\text{N}_{2(g)}$ [42, 52]. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 10.5, το Al^0 επίσης ανάγει τα NO_3^- σε NH_4^+ ενώ το ίδιο οξειδώνεται σε Al^{3+} [51]. Η χρήση σκόνης Al^0 παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα μερικά από τα οποία είναι τα εξής: (i) απαιτούνται μεγάλες ποσότητες μετάλλων και μεγάλος χρόνος αντίδρασης, (ii) η επιφάνεια των μετάλλων απενεργοποιείται λόγω της κατακάθισης υδροξειδίων, (iii) χαμηλή απόδοση, όπου και τα άλατα του αργιλίου που σχηματίζονται πιθανόν να επηρεάζουν αρνητικά την ανθρώπινη υγεία [51].

Η πιο υποσχόμενη και συνεχώς αναπτυσσόμενη μέθοδος απομάκρυνσης των νιτρικών και νιτρικών ιόντων από υδατικά συστήματα είναι η *καταλυτική αναγωγή* τους. Με την μέθοδο αυτή τα νιτρικά και τα νιτρικά ανάγονται εκλεκτικά σε αέριο άζωτο με τη βοήθεια ενός αναγωγικού αντιδραστήριου, συνήθως υδρογόνου. Η μέθοδος αυτή βρίσκεται υπό έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία τριάντα χρόνια. Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι

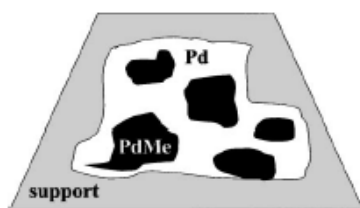


μόνο στις περιπτώσεις όπου το καταλυτικό σύστημα οδηγεί σε παραπροϊόντα (NH_4^+ και NO_2^-) τα οποία βεβαίως είναι ανεπιθύμητα. Επομένως, απώτερος σκοπός είναι η εύρεση κατάλληλου καταλύτη και κατάλληλων συνθηκών αναγωγής έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλος ρυθμός αναγωγής και υψηλή εκλεκτικότητα σε άζωτο σε συνθήκες *θερμοκρασίας περιβάλλοντος και χαμηλής πίεσης*.

1.3.3. Καταλυτική Αναγωγή

1.3.3.1. Διμεταλλικοί καταλύτες

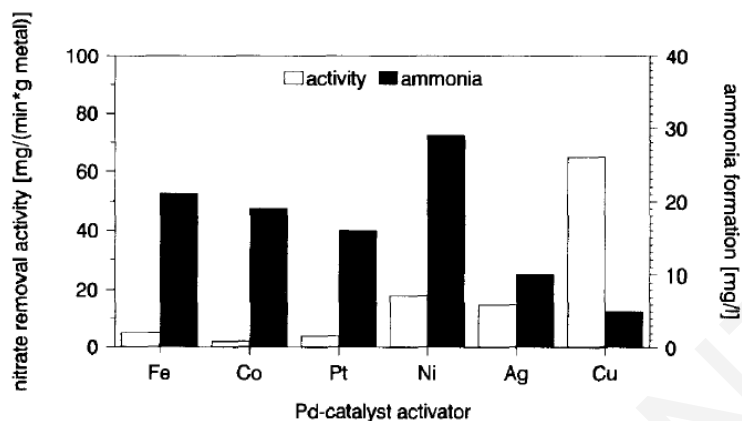
Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, με τη καταλυτική μέθοδο ανάγονται τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα σε αέριο άζωτο με τη βοήθεια ενός στερεού πορώδους υλικού και ενός αναγωγικού αντιδραστηρίου (π.χ., H_2). Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρικής πίεσης και δεν παράγει οποιαδήποτε “λάσπη”, η οποία θα πρέπει να τύχει περαιτέρω επεξεργασίας, όπως συμβαίνει με όλες τις άλλες μεθόδους. Η αναγωγή των νιτρικών σε υδατικά διαλύματα με τη χρήση υδρογόνου σε στερεό καταλύτη περιγράφηκε αρχικά το 1989 από τους Vorlop et al. [53-56]. Στην πρώτη τους δημοσίευση [54] περιγράφεται το πώς αφαιρούνται αποτελεσματικά τα NO_3^- από το νερό και καταδεικνύεται η αναγκαιότητα ενός διμεταλλικού συστήματος για την εκλεκτική αναγωγή των NO_3^- . Το διμεταλλικό αυτό σύστημα αποτελείται από ένα πολύτιμο μέταλλο (Pt ή Pd) και ένα μέταλλο-ενεργοποιητή (π.χ., Cu, Ni, Sn, In, Ag), του οποίου ο κύριος ρόλος είναι να καταλύσει την *αντίδραση αναγωγής των NO_3^- σε NO_2^-* . Από πειράματα σε *στηριζόμενους διμεταλλικούς καταλύτες (supported bimetallic catalysts) Pd-Cu/Al₂O₃* έχει βρεθεί [12, 54, 56, 57] ότι τα νιτρικά υδρογονώνονται ευκολότερα σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu. Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται σχηματικά ένας τέτοιος διμεταλλικός καταλύτης.



Σχήμα 1.1: Μορφή διμεταλλικού καταλύτη κατάλληλου για αναγωγή των νιτρικών σε υδατικά συστήματα. Me: μέταλλο (π.χ., Cu), PdMe = κράμα Pd και Me.

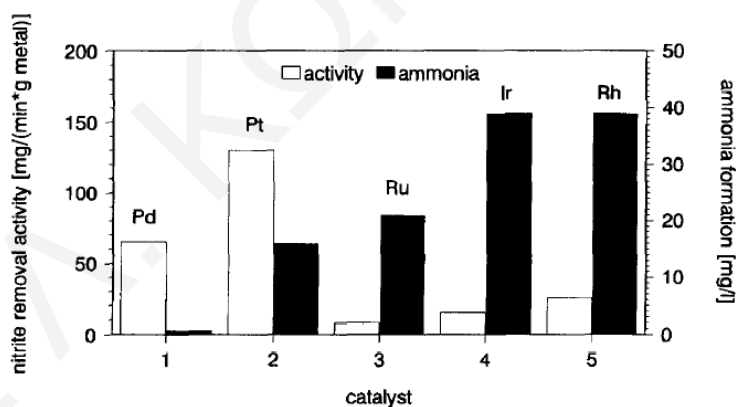
Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η επίδραση των διαφόρων μετάλλων-ενεργοποιητών του στηριζόμενου καταλύτη Pd στην ικανότητα μετατροπής των NO_3^- και στη σχηματιζόμενη

ποσότητα NH_4^+ [56].



Σχήμα 1.2. Επίδραση των διαφόρων μετάλλων-ενεργοποιητών του στηριζόμενου καταλύτη Pd στην ικανότητα μετατροπής των NO_3^- και στη σχηματιζόμενη ποσότητα NH_4^+ [56].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, ο καταλύτης Pd-Cu παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή νιτρικών ιόντων και τη μικρότερη παραγωγή NH_3 . Τα νιτρώδη και τα υπόλοιπα ενδιάμεσα της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- μπορούν επίσης να αναχθούν και από μονομεταλλικούς καταλύτες (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3. Ρυθμός απομάκρυνσης NO_2^- ($\text{mg}/\text{min}\cdot\text{g}_\text{M}$) και ποσότητες NH_4^+ (ppm) που παράγονται σε διάφορους στηριζόμενους καταλύτες: 5% Pd/ Al_2O_3 , 5% Pt/C, 5% Ru/ Al_2O_3 , 2% Ir/ Al_2O_3 και 2% Rh/ Al_2O_3 . [56].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 οι καλύτεροι καταλύτες για την αναγωγή των νιτρωδών ιόντων είναι ο Pt και το Pd. Ο Pt παρουσιάζει υψηλότερη μετατροπή NO_2^- αλλά υψηλότερη παραγωγή NH_3 από το Pd. Από το 1989 μέχρι σήμερα ο συνδυασμός Pd-Cu έχει μελετηθεί σε υποστρώματα από διάφορα είδη άνθρακα [58-62], αλλά και σε διάφορα μεταλλοξείδια όπως: Al_2O_3 [11, 63-71], SiO_2 [56, 59, 71], Nb_2O_5 [70], ZrO_2 [71-74], TiO_2 [71, 74-78], CeO_2 [71],

ζεόλιθοι [79, 80], και υδροταλσίτες [81]. Η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- αποδίδεται κυρίως στην παρουσία ενός δεύτερου μετάλλου, το οποίο λειτουργεί ως υποκινητής της αντίδρασης (π.χ. Cu) [82]. Τα NO_3^- ανάγονται σε NO_2^- στο μεταλλικό Cu^0 ακολουθώντας μια οξειδοαναγωγική αντίδραση (redox reaction) η οποία οδηγεί στην οξείδωση των ειδών Cu. Στη συνέχεια, ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου είναι να ενεργοποιήσει το υδρογόνο (διάσπαση του H_2 και spill-over) επιτρέποντας την αναγωγή του χαλκού. Τα ενδιάμεσα NO_2^- είδη με τη σειρά τους ανάγονται είτε στην επιφάνεια του Cu^0 είτε στο ευγενές μέταλλο [82].

Το κύριο μειονέκτημα της καταλυτικής αναγωγής των NO_3^- είναι η παραγωγή NH_4^+ . Η παραγωγή NH_4^+ οφείλεται κυρίως στην *αύξηση του pH του διαλύματος* που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η αύξηση του pH οφείλεται στα OH^- που παράγονται κατά την αντίδραση (Εξ. (1.5)).



Αρκετές έρευνες έχουν γίνει διατηρώντας σταθερό το pH του διαλύματος της αντίδρασης με προσθήκη HCl στο διάλυμα, ή με προσθήκη CO_2 στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Η δεύτερη περίπτωση έχει διερευνηθεί περισσότερο σε σχέση με την πρώτη [11, 83]. Άλλοι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει το φορμικό οξύ ως αναγωγικό μέσω αντί του αερίου H_2 [84, 85]. Το φορμικό οξύ διασπάται στο διάλυμα σε CO_2 και H_2 . Οι πιο πάνω μεθοδολογίες είναι ικανές να κρατήσουν σταθερό το pH του διαλύματος και επομένως να μειώσουν το ρυθμό παραγωγής NH_4^+ . Παρ' όλα αυτά δεν είναι ικανές να ελέγξουν την μεταβολή του pH η οποία αναπόφευκτα συμβαίνει μέσα στους πόρους του οξειδικού υποστρώματος, ειδικότερα σ' αυτά που περιέχουν μικροπόρους. Όπως είναι γνωστό, τα σωματίδια μετάλλου τα οποία περιέχουν τα ενεργά κέντρα της καταλυτικής αναγωγής των NO_3^- βρίσκονται μέσα στους πόρους του υποστρώματος.

Εκτός από το συνδυασμό Pd-Cu έχουν μελετηθεί και άλλοι συνδυασμοί ευγενούς μετάλλου-μέταλλου [56, 62, 86-89]. Γενικά, το Pd παρουσιάζει καλύτερη ενεργότητα ως προς την μετατροπή των NO_3^- , και καλύτερη εκλεκτικότητα ως προς N_2 [89, 90] από το Pt. Επίσης, οι καταλύτες Sn (μέταλλο-ενεργοποιητής) παρουσιάζουν καλύτερη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε σχέση με άλλα μέταλλα-ενεργοποιητές [91, 92].

Η αναλογία των μετάλλων διαδραματίζει μεγάλο ρόλο στη συμπεριφορά του καταλύτη. Οι Gauthard et al. [87] έχουν βρει ότι η ενεργότητα του καταλύτη Pd/ Al_2O_3 ως προς την μετατροπή των NO_3^- περνά διαμέσου ενός μέγιστου σε αναλογία Cu/Pd, κοντά στη τιμή 0.5, συμφωνώντας με τα αποτελέσματα των Horold et al. [56]. Οι συγγραφείς αυτοί [56] έχουν

επιτύχει μετατροπή 100 ppm νιτρικών σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα με ταυτόχρονη χρήση καταλυτών Pd-Cu/SiO₂ και Pd/SiO₂, χωρίς να υπερβούν τα επιτρεπτά όρια της αμμωνίας στο πόσιμο νερό (0.5 ppm). Σε πιο πρόσφατες εργασίες, έχει βρεθεί ότι οι καταλύτες παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση σε μεγαλύτερες αναλογίες Cu/Pd, 1.0-1.7 [60, 90, 93]. Η μείωση της ποσότητας του πολύτιμου μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διασποράς του μετάλλου, με αποτέλεσμα την αύξηση των επιφανειακών ενεργών κέντρων. Όσον αφορά το Pt, έχει βρεθεί [94] ότι ο καταλύτης Pt-Cu/Al₂O₃ παρουσιάζει μέγιστη ενεργότητα σε αναλογία Cu/Pt ίση με 1.0 (1% κ.β. Pt). Φυσικά, τόσο η μέθοδος που εφαρμόζεται για την παρασκευή του καταλύτη [95] όσο και το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της καταλληλότερης αναλογίας.

Η μέθοδος παρασκευής των διμεταλλικών καταλυτών και οι θερμοκρασίες οξείδωσης και αναγωγής τους επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων και των διαφόρων υποστρωμάτων [67, 75, 96-98], και αυτές με τη σειρά τους επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά των διμεταλλικών καταλυτών [67, 82, 96]. Είναι σημαντικό τα πολύτιμα μέταλλα να βρίσκονται σε επαφή με τα μέταλλα-ενισχυτές για να επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση των τελευταίων σε χαμηλές βαθμίδες οξείδωσης. Αυτή η σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με διάχυση (spill-over) του υδρογόνου (μετά από διασπαστική προσρόφηση) από το πολύτιμο μέταλλο στο μέταλλο-ενισχυτή. Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει το γεγονός αν είναι αναγκαίος ή μη ο σχηματισμός κράματος μεταξύ των μετάλλων (metal alloy). Οι Deganello et al. [99] έχουν παρατηρήσει ότι σε στηριζόμενους διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂ μειώνεται παρουσία κραμάτων μετάλλων. Οι Sa et al. [67] έχουν παρατηρήσει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής του διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu/Al₂O₃ σχηματίζονται κράματα Pd-Cu, με αποτέλεσμα να μειώνεται επίσης η εκλεκτικότητα της καταλυτικής αναγωγής ως προς N₂. Επίσης, οι Soares et al. [97] παρατήρησαν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και αναγωγής του καταλύτη σχηματίζονται κράματα με αποτέλεσμα την ελάττωση της ενεργότητας του καταλύτη και της εκλεκτικότητας ως προς N₂. Παρόμοια αποτελέσματα πάρθηκαν και με άλλους διμεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους σε άλλα υποστρώματα, όπως: ZrO₂, SnO₂, TiO₂ και ενεργό άνθρακα [59, 75, 83]. Για τους πιο πάνω λόγους, τα δύο μέταλλα πρέπει να βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο κοντά το ένα με το άλλο χωρίς να σχηματίζουν κράμα [67, 82]. Επίσης, η θερμοκρασία οξείδωσης και αναγωγής του καταλύτη πρέπει να είναι όσο πιο χαμηλή γίνεται για να αποφεύγεται ο σχηματισμός κράματος.



Οι διμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες σε ενεργό άνθρακα (active carbon, AC) παρουσιάζουν υψηλότερες εκλεκτικότητες ως προς N_2 σε σχέση με αυτούς που είναι στηριζόμενοι σε SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ή Al_2O_3 . Το πιο πάνω γεγονός οφείλεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα και στην ικανότητα της να επιτυγχάνει καλύτερη διασπορά μετάλλων [59, 61, 100, 101]. Οι Yoshinaga et al. [59] μελέτησαν την ενεργότητα διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu σε διάφορα υποστρώματα (ενεργός άνθρακας, $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , και ZrO_2) ως προς την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών σε N_2 (H_2 ως αναγωγικό). Οι καταλύτες Pd-Cu παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας πρόδρομα άλατα $PdCl_2$ και $Cu(NO)_3$. Στην περίπτωση που το υπόστρωμα ήταν ενεργός άνθρακας, οι φορτίσεις Pd και Cu κυμαίνονταν από 0.0 έως 5.0 και 0.0 έως 3.0 % κ.β., αντίστοιχα. Στα υπόλοιπα υποστρώματα η φόρτιση Pd ήταν 5.0 % κ.β. και του Cu 0.6 % κ.β. Επιπρόσθετα, μελετήθηκαν και οι μονομεταλλικοί καταλύτες 5 % κ.β. Pd/AC και 3 % κ.β. Cu/AC. Η αναγωγή των νιτρικών με H_2 έγινε σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής υγρού/αερίου σε $T=333$ K. Το υδατικό διάλυμα περιείχε αρχική ποσότητα νιτρικών ή νιτρωδών 200 ppm. Τα νιτρικά προέρχονταν από τη χρήση $NaNO_3$ ή HNO_3 , και το pH ήταν 5.4 και 2.3, αντίστοιχα. Τα νιτρώδη προέρχονταν από τη χρήση $NaNO_2$ και το pH ήταν 5.4. Ο Πίνακας 1.2 παρουσιάζει την επίδραση της φύσης του υποστρώματος και του pH στη αναγωγή των NO_3^- μετά από 6 h αντίδρασης σε στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu.

Πίνακας 1.2. Επίδραση της φύσης του υποστρώματος και του pH διαλύματος στην καταλυτική αναγωγή νιτρικών ειδών σε στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu [59].

Catalyst ^a	Surface area (m ² g ⁻¹)	pH ^b		Conversion ^c (%)	Selectivity ^d (%)				Dissolved amount ^e (%)	
		Inlet	Outlet		N ₂	NO ₂ ⁻	NH ₃	N ₂ O	Pd	Cu
Pd-Cu/SiO ₂	278	5.4	10.0	95.5	11.6	11.2	77.2	0.0	3.94	10.6
Pd-Cu/Al ₂ O ₃	100	5.4	—	45.7	56.9	30.5	4.7	7.9	0.01	6.3
Pd-Cu/ZrO ₂	68	5.4	11.1	84.5	40.4	14.6	45.0	0.0	1.37 ^f	26.0 ^f
Pd-Cu/AC	1155	5.4	11.2	97.1	78.3	0.3	21.4	0.0	0.00	0.1 ^g
Pd-Cu/Al ₂ O ₃	100	2.3	3.5	56.9	45.4	0.0	54.6	0.0	0.00 ^h	30.7 ^h
Pd-Cu/AC	1155	2.3	—	99.9	86.8	0.1	13.1	0.0	0.01	0.1 ^g

^a 5.0 % κ.β. Pd/0.6 % κ.β. Cu (Pd/Cu = 5/1).

^b pH=5.4 και 2.3 για $NaNO_3$ και HNO_3 , αντίστοιχα.

^c Συνθήκες αντίδρασης: $[NO_3^-]=200$ ppm (3.22 mmol · dm⁻³, 39 cm³ · h⁻¹) $P_{H_2}=1$ atm (84 cm³ · h⁻¹), w=1.0 g, T=333 K, χρόνος αντίδρασης=6 h.

^d Ως βάση τα άτομα N.

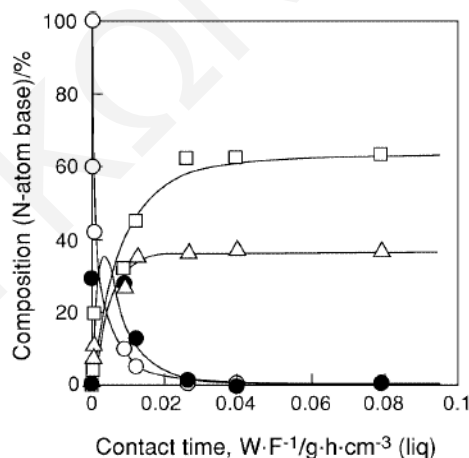
^eπόσοστό μετάλλου που ανιχνεύεται στο διάλυμα στην έξοδο του αντιδραστήρα σε σχέση με αυτό που βρίσκεται αρχικά στον καταλύτη.

^fΜόνο στο αρχικό στάδιο (1 h), όπου παρατηρείται διάλυση των μετάλλων.

^gΜε το πειραματικό λάθος.

^h3.7% Al διαλύθηκε.

Στον Πίνακα 1.2 φαίνονται επίσης οι ποσότητες Pd και Cu που εισέρχονται στην υγρή φάση από το στερεό καταλύτη. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο ενεργός άνθρακας (activated carbon, AC) παρουσιάζει υψηλά ποσοστά μετατροπής των νιτρικών και σχετικά μεγάλη εκλεκτικότητα σε N_2 (78.3%). Οι διαλυμένες ποσότητες Pd και Cu στην περίπτωση που ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα είναι αμελητέες. Στην περίπτωση των άλλων υποστρωμάτων παρατηρείται διάλυση σημαντικών ποσοτήτων Pd και Cu. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση της αλουμίνας εκτός από τα μέταλλα Pd και Cu παρατηρείται και μερική διάλυση της. Η πορεία της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στον καταλύτη 5 % κ.β. Pd-3 % κ.β. Cu/AC παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Εξάρτηση της αναγωγής των νιτρικών με H_2 σε σχέση με το χρόνο επαφής (W/F) στον καταλύτη 5 % κ.β. Pd/3 % κ.β. Cu/AC: (○) NO_3^- , (●) NO_2^- , (Δ) N_2 , και (□) NH_3 . Συνθήκες αντίδρασης: $w=0.05-1.0$ g, $T=333$ K, $[NO_3^-]=200$ ppm, $F_{NO_3}=0.04-0.43$ mmol \cdot h⁻¹, $P_{H_2}=1$ atm, $F_{H_2}=3.5$ mmol \cdot h⁻¹ [59].

Οι Matatov-Meytal et al. [61] μελέτησαν την αναγωγή νιτρικών ιόντων χρησιμοποιώντας διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu σε υπόστρωμα από ενεργό άνθρακα υπό μορφή πλεκτού (ACC). Οι ερευνητές επέλεξαν αυτόν τον τύπο υποστρώματος γιατί παρουσιάζει μεγάλη

ειδική επιφάνεια ($\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$), και επιπλέον, η μορφολογική του δομή άρει τους περιορισμούς διάχυσης που παρουσιάζουν αρκετά άλλα υποστρώματα. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα από γυαλί υπό τη μορφή πλεκτού (glass fibers clothe (GFC)) και GFC επικαλυμμένα με Al_2O_3 ή SnO_2 . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Matatov-Meytal et al. [61], ο καταλύτης 0.6 % κ.β. Cu-2 % κ.β. Pd/ACC παρουσιάζει υψηλά ποσοστά εκλεκτικής μετατροπής των νιτρικών σε N_2 ($\text{SN}_2=92\%$). Το πιο πάνω γεγονός οφείλεται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια του ACC και στις ιοντικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στη διεπιφάνεια νερού-στερεού. Επειδή το pH του διαλύματος των NO_3^- είναι χαμηλότερο από το pzc (σημείο μηδενικού φορτίου στην επιφάνεια του στερεού) του Pd-Cu/ACC (pzc=8.3), η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά με αποτέλεσμα να έλκονται τα ιόντα NO_3^- . Το γεγονός αυτό δεν συμβαίνει με τους καταλύτες που έχουν ως υπόστρωμα μεταλλοξείδια.

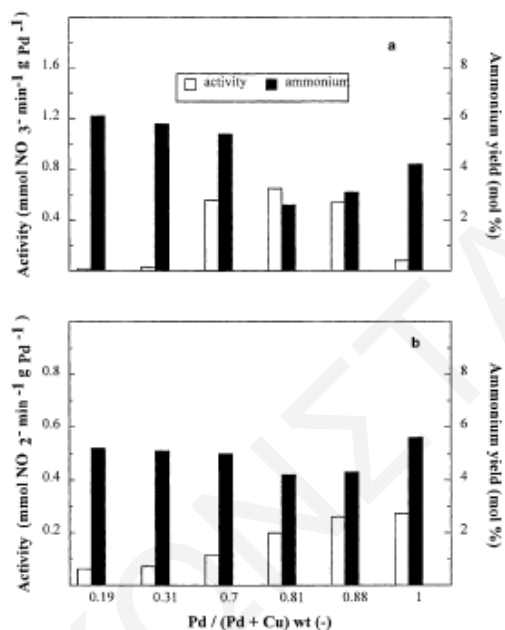
Πιο κάτω παρουσιάζονται επιλεκτικά μελέτες διαφόρων ερευνητών ως προς την αναγωγή των NO_3^- με τη χρήση διμεταλλικών καταλυτών στηριζόμενων σε διάφορα υποστρώματα εκτός του άνθρακα.

Οι Matatov-Meytal et al. [102] μελέτησαν την αναγωγή νιτρικών και νιτρωδών χρησιμοποιώντας στηριζόμενο καταλύτη Pd σε ίνες γυαλιού (glass fibers). Το συγκεκριμένο υπόστρωμα είχε επιλεγεί με σκοπό να άρει τους περιορισμούς διάχυσης που παρουσιάζουν τα άλλα υποστρώματα. Τα πειράματα που έγιναν σε ημι-διαλείποντος έργου αντιδραστήρα (semi-batch reactor vessel) έδειξαν ότι ο πιο πάνω καταλύτης είναι κατάλληλος για την αναγωγή των νιτρωδών αλλά ακατάλληλος για την αναγωγή των νιτρικών. Η ενεργότητα του ως προς την αναγωγή των νιτρωδών ήταν συγκρίσιμη με αυτή των κοινών στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη ήταν ανεξάρτητη της δομής του αλλά ήταν σημαντικά εξαρτώμενη των συνθηκών αντίδρασης (π.χ., pH, μερική πίεση H_2 , ταχύτητα ανάδευσης). Οι Matatov-Meytal et al. [103] μελέτησαν επίσης την αναγωγή των νιτρικών χρησιμοποιώντας διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu σε υπόστρωμα από ίνες γυαλιού υπό τη μορφή πλεκτού (glass fibers clothe, GFC). Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας διάλυμα αμμωνίας (pH=10) που περιείχε μίγμα ανθρακικού παλλαδίου και ανθρακικού χαλκού. Για να αυξήσουν την ειδική επιφάνεια του υποστρώματος, τοποθέτησαν το τελευταίο σε διάλυμα HCl (1N). Το HCl διαλύει όλες τις ενώσεις που αποτελούν το γυαλί εκτός από το SiO_2 . Τα καταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου συνεχούς



ανάδευσης. Τα νιτρικά και νιτρώδη διαλύματα ετοιμάστηκαν χρησιμοποιώντας NaNO_3 και NaNO_2 . Οι αρχικές συγκεντρώσεις των νιτρικών/νιτρωδών ήταν 100 mg/L . Ως αναγωγικό χρησιμοποιήθηκε αέριο H_2 . Το pH του διαλύματος διατηρήθηκε σταθερό με προσθήκη HCl .

Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η ενεργότητα των καταλυτών εκφρασμένη ανά μονάδα μάζας καταλύτη ($r_1, \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) και ανά μονάδα μάζας Pd ($R_1, \text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$).



Σχήμα 1.5. Αρχικός ρυθμός απονίτρωσης και τελικές ποσότητες αμμωνίας που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αναγωγής των νιτρικών (a) και νιτρωδών (b) σε καταλύτες Pd-Cu/GFC με διαφορετικό λόγο Pd/Cu. Συνθήκες αντίδρασης: $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.5$ [103].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5a, ο καταλύτης Pd-Cu/GFC παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή NO_3^- και τη χαμηλότερη παραγωγή NH_3 για λόγο Pd/(Pd+Cu) ίσο με 0.81. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5b, ο καταλύτης Pd-Cu/GFC παρουσιάζει την χαμηλότερη παραγωγή NH_3 και σχετικά υψηλή μετατροπή NO_2^- για λόγο Pd/(Pd+Cu) ίσο με 0.81

Οι Pintar et al. [104] διεξήγαγαν καταλυτικά πειράματα απονίτρωσης σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (bubble-column και trickle-bed reactors) υπό σταθερή θερμοκρασία (298 K) και πίεση (1 atm). Χρησιμοποιήθηκαν διμεταλλικοί καταλύτες Pd-Cu με διαφορετική αναλογία μετάλλων και Al_2O_3 ως υπόστρωμα. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Pd και Cu κυμαίνονταν στην περιοχή 0.1-1.0 % κ.β. και 0.03-0.3 % κ.β., αντίστοιχα. Ως αραιωτικό μέσο υδρογόνου στην τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε CO_2 . Στον αντιδραστήρα bubble-column βρέθηκε ότι ο ρυθμός απονίτρωσης ρυθμιζόταν κυρίως από το ρυθμό διάχυσης του

υδρογόνου από την αέρια στην υγρή φάση. Στις δοθείσες συνθήκες που έγινε η αντίδραση μόνο 1-10% του διμεταλλικού καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αποτελεσματικά εκμεταλλεύσιμος λόγω μη πλήρους διαβροχής. Στον αντιδραστήρα trickle-bed παρατηρήθηκαν μικρότεροι ρυθμοί απονίτρωσης και αυτό βρέθηκε να οφείλεται στη μη ομοιόμορφη κατανομή της υγρής φάσης στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, εφόσον η εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη διαβρεχόταν μόνο μερικώς στις συνθήκες του πειράματος. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 βρέθηκε να είναι πολύ χαμηλή.

Οι Gauthard et al. [87] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών $Pt/\gamma-Al_2O_3$ και $Pd/\gamma-Al_2O_3$ οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας δεύτερου μετάλλου (Cu ή Ag ή Au) στην καταλυτική ενεργότητα των πιο πάνω στερεών. Οι καταλύτες αυτοί μελετήθηκαν σε ημι-αυτόκλειστο αντιδραστήρα υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 10 ή 25°C. Οι ερευνητές κατέληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα και παρατηρήσεις [87]:

α) Οι διμεταλλικοί καταλύτες που προκύπτουν με εναπόθεση ενός δεύτερου μετάλλου (Cu, Ag, Au) σε μονομεταλλικό καταλύτη $Pd/\gamma-Al_2O_3$ ή $Pt/\gamma-Al_2O_3$, χαρακτηρίζονται από υψηλές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου, όπως αποδείχτηκε από μελέτες FTIR, TEM, TPR και EDX.

β) Η προσθήκη Cu οδηγεί σε ομογενή καταλύτη με ομοιόμορφο μέγεθος σωματιδίων, στον οποίο ο Cu εντοπίζεται στα επίπεδα μέρη του μεταλλικού σωματιδίου. Αντίθετα, ο Ag τοποθετείται τυχαία σε όλα τα σημεία της επιφάνειας του καταλύτη.

γ) Η προσθήκη Au στο μονομεταλλικό καταλύτη οδηγεί σε ανενεργό διμεταλλικό καταλύτη (δημιουργία κράματος Pt+Au).

δ) Ο Ag μπορεί να θεωρηθεί καλός ενισχυτής (promoter) για την υπόψη αντίδραση, όπου σχηματίζει διμεταλλικό καταλύτη με ίδια ενεργότητα με αυτή του αντίστοιχου διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu.

Οι Roveda et al. [105] ανέπτυξαν και μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα διαφόρων καταλυτών Pd-Sn στηριζόμενων σε ακρυλική ρητίνη. Ο Πίνακας 1.3 παρουσιάζει τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.



Πίνακας 1.3. Αναλυτικά χαρακτηριστικά των καταλυτών που παρασκευάστηκαν από τους Roveda et al. [105].

Sample #	Sn (%) found (theor.)	Pd (%) found (theor.)	Reduction temp. (°C)	Regeneration
1	1.0 (1)	4.2 (5)	50	no
2	1.8 (2)	5.1 (5)	50	no
3	2.0 (2)	4.9 (5)	50	no
4	3.2 (5)	4.7 (5)	50	no
5	3.1 (5)	4.7 (5)	25	yes
6	3.1 (5)	4.7 (5)	50	yes
7	3.1 (5)	4.7 (5)	100	yes
8	1.8 (2)	5.1 (5)	25	no
9	1.8 (2)	5.1 (5)	50	yes

Τα καταλυτικά αποτελέσματα που λήφθηκαν στους πιο πάνω καταλύτες παρουσιάζονται συγκριτικά στους Πίνακες 1.4 και 1.5. Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 1.4 παρουσιάζει την ενεργότητα των καταλυτών και την ποσότητα της αμμωνίας που σχηματίζεται σε κάθε περίπτωση. Στον Πίνακα 1.5 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης Sn στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd-Sn/ρητίνη.

Πίνακας 1.4. Ενεργότητα καταλυτών και συγκέντρωση αμμωνίας που παράγεται κατά την αναγωγή (χρήση H₂) 100 ppm νιτρικών ιόντων σε υδατικό διάλυμα [105].

Sample #	Sn%	Reduction temp. (°C)	Activity (100 × h ⁻¹)	Ammonia (ppm)
5	3.1	25	3.3	7.5
6	3.1	50	4.3	7.7
7	3.1	100	1.7	7.5
8	1.8	25	4.5	13
2	1.8	50	4.1	12

Πίνακας 1.5. Επίδραση της φόρτισης Sn στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των στηριζομένων καταλυτών Pd-Sn σε ακρυλική ρητίνη [105].

Sample #	Sn (%)	Activity (100 × h ⁻¹)	Ammonia (ppm)
1	1.0	2.2	13
2	1.8	4.1	12
3	2.0	5.0	13
4	3.2	5.2	11

Οι πιο πάνω ερευνητές παρατήρησαν επίσης ότι ανεξάρτητα με τη θερμοκρασία αναγωγής του καταλύτη παράγονται κράματα Pd-Sn τα οποία είναι υπεύθυνα για την αναγωγή των νιτρικών.

Οι Chollier et al. [106] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών Pd-Sn και Pd-Cu στηριζομένων σε Al_2O_3 ή ZrO_2 ως προς την αντίδραση αναγωγής των νιτρικών με H_2 . Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι επιδράσεις της μεθόδου σύνθεσης του καταλύτη, της χημικής σύστασης του υποστρώματος, της φύσης των προδρόμων ενώσεων και της αναλογίας μεταξύ των μετάλλων στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές XPS, χημειορρόφηση CO , TPD/TPR και DRIFTS. Οι ερευνητές κατέληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα και παρατηρήσεις:

α) Οι μετρήσεις XPS έδειξαν ότι οι καταλύτες Pd-Cu που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (Co-precipitation method) δεν είναι σταθεροί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών σε υδατικό διάλυμα, σε αντίθεση με αυτούς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel.

β) Σε όλες τις μεθόδους σύνθεσης των καταλυτών (συγκαταβύθιση, sol gel, υγρός εμποτισμός) η ενεργότητα των καταλυτών και ο σχηματισμός των ενδιάμεσων νιτρωδών ιόντων εξαρτάται από το λόγο Pd:Cu.

γ) Μεγαλύτερη ενεργότητα και χαμηλότερη παραγωγή νιτρωδών ιόντων (υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2) παρατηρείται σε ατομικές αναλογίες Pd/Cu μεγαλύτερες από 1.

δ) Οι μικροί κρυσταλλίτες Pd ευνοούν την αναγωγή των νιτρωδών σε N_2 .

ε) Οι στηριζόμενοι καταλύτες Pd-Cu σε ZrO_2 είναι πιο ενεργοί και εκλεκτικοί σε N_2 από τους στηριζόμενους καταλύτες Pd-Sn. Ο Sn ευνοεί το σχηματισμό αμμωνίας και επομένως οδηγεί σε χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 .

Ο Lecloux [107] κάνει μια ανασκόπηση των διαφόρων σταδίων που λαμβάνουν χώρα κατά την αναγωγή των νιτρικών σε πόσιμο νερό. Συγκεκριμένα, μελέτησε την καταλυτική συμπεριφορά διαφόρων στηριζομένων καταλυτών Pd και Pd-Cu ως προς την υπόψη αντίδραση σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Ακολούθως, χρησιμοποίησε τον καλύτερο καταλύτη υπό αυτές τις συνθήκες (Pd-Cu/ γ - Al_2O_3) σε συνεχή αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Στις συνθήκες αυτές ο καταλύτης έδειξε ικανοποιητική σταθερότητα, ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Ο ρυθμός αναγωγής των νιτρικών βρέθηκε να είναι $8 \text{ mg NO}_3^-/\text{g}_{\text{cat}}\text{h}$, όπου 90% των νιτρικών μετατρέπονταν σε νιτρώδη, και το υπόλοιπο 10% σε αμμωνιακά ιόντα. Επιπλέον, μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά του καλύτερου καταλύτη (Pd/ γ - Al_2O_3) σε συνεχή αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Παρατηρήθηκαν τιμές $S_{\text{N}_2}=90\%$ και ρυθμός μετατροπής των νιτρικών ίσος με $45 \text{ mg NO}_2^-/\text{g}_{\text{cat}}\text{h}$. Ακολούθως μελέτησε τους δύο πιο πάνω καταλύτες σε πιλοτική μονάδα με συνεχή ροή νερού και αναγωγικού αερίου μίγματος



(H₂/CO₂). Μετά από μερικές βδομάδες παρατηρήθηκε ανάπτυξη διάφορων αυτότροφων βακτηρίων και απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω των διαφόρων συστατικών του νερού (Ca, Mg, (SO₄)²⁻ και (PO₄)³⁻) που βρέθηκαν στην επιφάνεια των χρησιμοποιημένων καταλυτών. Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από την εργασία του Lecloux [107] είναι τα ακόλουθα:

- Η ενσωμάτωση Mg ή Ti στο gel της Al₂O₃ κατά τη σύνθεση της όπως και η ωρίμανση του gel σε νερό, οδηγεί σε καλύτερη αντοχή του καταλύτη σε μηχανικό στρες και υδρόλυση, καθώς και σε αύξηση της ενεργότητας και εκλεκτικότητάς του.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη θερμική κατεργασία του υποστρώματος επιδρά θετικά στην αντοχή του σε μηχανικό στρες και σε υδρόλυση, αλλά οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και της εκλεκτικότητας των στηριζομένων καταλυτών.

Οι Sa et al. [95] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu που παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους. Ο πρώτος καταλύτης παρασκευάστηκε με εναπόθεση Cu σε καταλύτη Pd/γ-Al₂O₃ (CR), ενώ ο δεύτερος με συν-εναπόθεση (co-impregnation) Pd και Cu με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (impregnation, IMP). Οι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο/slurry θερμομετρημένο αντιδραστήρα χωρητικότητας 1 L. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα που περιείχε αρχική συγκέντρωση NO₃⁻ ίση με 100 ppm, και αέριο μίγμα H₂ και CO₂ με ροή 90 και 100 ml/min, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 1.6 παρουσιάζεται η ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd-Cu (CR) και Pd-Cu (IMP).

Πίνακας 1.6. Ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd-Cu (CR) και Pd-Cu (IMP) ως προς την αναγωγή των νιτρικών ιόντων με χρήση H₂ [95].

Catalyst	Activity for nitrate reduction (mol/(min g _{cat}))	[NO ₂ ⁻]/ppm in the end of the kinetic run	[NH ₄ ⁺]/ppm in the end of the kinetic run	Selectivity towards N ₂ (mol %)
Pd Com	0.1 × 10 ⁻⁵	0.08	3.78	78
Pd-Cu CR0.6	7.8 × 10 ⁻⁵	0.00	5.99	79
Pd-Cu CR1.2	6.6 × 10 ⁻⁵	0.00	6.29	78
Pd-Cu CR1.7	5.7 × 10 ⁻⁵	0.00	5.65	81
Pd-Cu CR2.4	3.9 × 10 ⁻⁵	2.74	2.54	88
Pd-Cu IMP	5.2 × 10 ⁻⁵	0.00	6.80	77

Οι Sa et al. [95] κατάληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- α) Η ενεργότητα των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με την 1^η μέθοδο (CR) αυξάνει με μείωση της φόρτισης χαλκού.

β) Η ενεργότητα του καταλύτη Pd-Cu (CR0.6) ήταν υψηλότερη από αυτήν του Pd-Cu (IMP) με ίδιο λόγο Pd/Cu.

γ) Οι μονομεταλλικοί καταλύτες Pd παρουσιάζουν χαμηλό ρυθμό αναγωγής νιτρικών ιόντων. Η παρουσία χαλκού ή άλλου μετάλλου είναι αναγκαία για την αύξηση του ρυθμού αναγωγής των νιτρικών σε νιτρώδη.

δ) Οι μονομεταλλικοί καταλύτες Cu είναι ενεργοί μόνο στα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Η γρήγορη οξειδωση του χαλκού οδηγεί στην πλήρη απενεργοποίηση του καταλύτη. Το Pd είναι αναγκαίο για τη σταθεροποίηση του χαλκού στη χαμηλή οξειδωτική του βαθμίδα.

ε) Τα ενεργά κέντρα υπεύθυνα για το σχηματισμό αμμωνιακών ιόντων είναι τα απομονωμένα (όχι σε επαφή άτομα Cu) επιφανειακά άτομα Pd.

στ) Ένας κατάλληλος καταλύτης για την υπόψη διεργασία θα πρέπει να περιέχει διμεταλλικά σωματίδια Pd-Cu και όσο το δυνατό λιγότερο αριθμό απομονωμένων ατόμων Pd.

Στον Πίνακα 1.7 παρουσιάζεται συνοπτικά η συμπεριφορά διάφορων διμεταλλικών καταλυτών που έχουν μελετηθεί, με παρόμοια αναλογία μετάλλων.

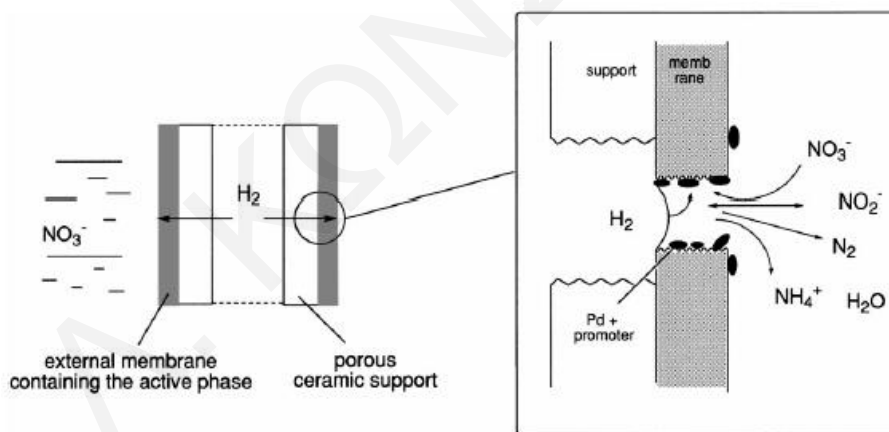
Πίνακας 1.7. Καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών στηριζόμενων σε διάφορα υποστρώματα ως προς την αναγωγή NO_3^- στο νερό.

Υπόστρωμα	Μέταλλα	Μετατροπή NO_3^- (%)	Εκλεκτικότητα N_2 (%)	Βιβλιογραφία
Al_2O_3	Pt,Pd,Ru-Cu,Sn, In	>95%	>70%	[54, 56, 63, 82, 86-89, 91, 108-112]
Ενεργός Άνθρακας	Pt, Pd-Cu	>90%	>90%	[59-62, 90, 93, 97, 98, 100-102]
TiO_2	Pd-Cu	>80%	>75%	[75, 77, 78, 113]
Υδροταλσίτες	Pd-Cu	>95%	>70%	[81, 114-116]
SiO_2	Pd-Sn,Cu	>90%	>90%	[84, 117]

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μελέτες της καταλυτικής συμπεριφοράς στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu ή Pd-Sn σε ανόργανες μεμβράνες ως προς την αναγωγή των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων [74, 118-120]. Συγκεκριμένα, με διάφορες μεθόδους (sol-gel, υγρό εμποτισμό, metalorganic chemical vapor deposition, MOCV) γίνεται εναπόθεση της καταλυτικής φάσης μέσα στους πόρους της μεμβράνης. Έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα μεμβράνες υπό



μορφή σωληνίσκων (π.χ. Al_2O_3) με στόχο την επίτευξη καλύτερης επαφής των τριών φάσεων (υγρής, στερεάς και αέριας) και αύξησης της ενεργότητας του καταλύτη. Επιπλέον, οι μεμβράνες αυτές έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να ρυθμίζουν τη διάχυση του H_2 μέσα στους πόρους, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η αρχή της διεργασίας αναγωγής των νιτρικών όντων σε στηριζόμενο καταλύτη σε μεμβράνη (υπό μορφή σωληνίσκου). Το κυριότερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν οι στηριζόμενοι καταλύτες σε μεμβράνες είναι η *απαίτηση υψηλών πιέσεων*, γεγονός μη επιθυμητό για τη βιομηχανία. Σημειώνεται ότι, μέχρι στιγμής, η χρήση των πιο πάνω καταλυτών δεν έχει οδηγήσει στην επίτευξη καλύτερης ενεργότητας και εκλεκτικότητας ως προς N_2 σε σχέση με τους αντίστοιχους τυπικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu σε σφαιρικά σωματίδια. Η μελέτη των “καταλυτικών μεμβρανών” (catalytic membrane reactors) βρίσκεται ακόμα στο αρχικό της στάδιο, ενώ οι προσπάθειες συνεχίζονται με σκοπό τη βελτίωση της δομής και την εφαρμοσιμότητα τους σε χαμηλότερες πιέσεις.



Σχήμα 1.6. Αρχή της διεργασίας αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε στηριζόμενους καταλύτες σε μεμβράνες (υπό μορφή σωληνίσκου).

1.3.3.2. Τριμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες

Οι Garron et al. [121] μελέτησαν την αναγωγή NO_3^- με τη χρήση τριμεταλλικών καταλυτών Pd-Sn-Au στηριζόμενων σε Al_2O_3 και SiO_2 . Η χρήση Au στο διμεταλλικό καταλυτικό σύστημα Pd-Sn έγινε γιατί αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι η προσθήκη Au σε μεταλλικούς καταλύτες Pd στηριζόμενους σε Al_2O_3 , SiO_2 και άνθρακα αυξάνει την ενεργότητα και μερικές φορές και την εκλεκτικότητα διαφόρων αντιδράσεων [122-129]. Η βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς οφείλεται στην αλλαγή των ηλεκτρονιακών

ιδιοτήτων Pd λόγω του σχηματισμού κράματος και στη μείωση των εδρών Pd (111) λόγω της αλλαγής της γεωμετρίας των σωματιδίων Pd. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης μεταλλικών σωματιδίων Pd⁰. Τα αποτελέσματα των Garron et al. [121] έχουν δείξει ότι πράγματι η προσθήκη Au στο διμεταλλικό σύστημα Pd-Sn βελτιώνει την ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς N₂ του καταλύτη. Με τη χρήση του τριμεταλλικού καταλύτη 5%κ.β.Pd-1.5%κ.β.Sn-3%κ.β.Au/Al₂O₃ έχει ληφθεί εκλεκτικότητα ως προς N₂ ίση με 97.5%, ενώ με τον αντίστοιχο διμεταλλικό καταλύτη (απουσία Au) ίση με 93.2%. Η εκλεκτικότητα αυτή πιθανό να είναι η καλύτερη τιμή εκλεκτικότητας που έχει αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 1.8 παρουσιάζονται οι ενεργότητες και εκλεκτικότητες ως προς N₂ και NH₄⁺ που έχουν ληφθεί από τους δι- και τρι-μεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους σε SiO₂ με επίτευξη μετατροπής ίσης με 99% και 97.5% ως προς το NO₂⁻ και NO₃⁻, αντίστοιχα.

Πίνακας 1.8. Ενεργότητες, και εκλεκτικότητες ως προς N₂ και NH₄⁺ που έχουν ληφθεί από τους δι και τριμεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους σε SiO₂ μετά από 99% και 97.5% μετατροπή NO₂⁻ και NO₃⁻, αντίστοιχα.

Catalysts	Nitrite reduction			Nitrate reduction		
	Activity (mmol .min ⁻¹ g _{catal} ⁻¹)	Selectivity in N ₂ (%)	Ammonium (ppm)	Activity (mmol min ⁻¹ g _{catal} ⁻¹)	Selectivity in N ₂ (%)	Ammonium (ppm)
Pd5Sn1.5S	0.334	>99.7	>0.09	0.034	93.2	1.47
Pd5Sn1.5Au1S	0.308	99.0	0.29	0.040	96.8	0.79
Pd5Sn1.5Au2S	0.492	99.2	0.23	0.031	95.6	0.95
Pd5Sn1.5Au3S	0.308	98.9	0.32	0.046	97.5	0.54

1.3.3.3. Μονομεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες

Στην αρχή του Κεφ. 1 έχει αναφερθεί ότι διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι οι μονομεταλλικοί καταλύτες (π.χ., Pd/Al₂O₃) είναι ανενεργοί ως προς την αναγωγή των NO₃⁻. Γι' αυτό είναι αναγκαία η χρησιμοποίηση ενός διμεταλλικού καταλύτη (π.χ., Pd-Cu/Al₂O₃). Παρ' όλα αυτά, πρόσφατα έχει αναφερθεί [83, 130-132] ότι μονομεταλλικοί καταλύτες στηριζόμενοι σε οξειδικά υποστρώματα με οξειδοαναγωγικές ιδιότητες (π.χ., CeO₂, SnO₂) μπορούν να καταλύσουν την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻. Οι Epron et al. [131] έχουν μελετήσει την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ με τη χρήση Pd στηριζόμενου σε CeO₂. Η CeO₂ επιλέγηκε ως υπόστρωμα γιατί είναι ευρέως γνωστό ότι χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα σε πολλές αντιδράσεις βιομηχανικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος [133]. Τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι ο μονομεταλλικός καταλύτης Pd/CeO₂ παρουσιάζει μεγάλη

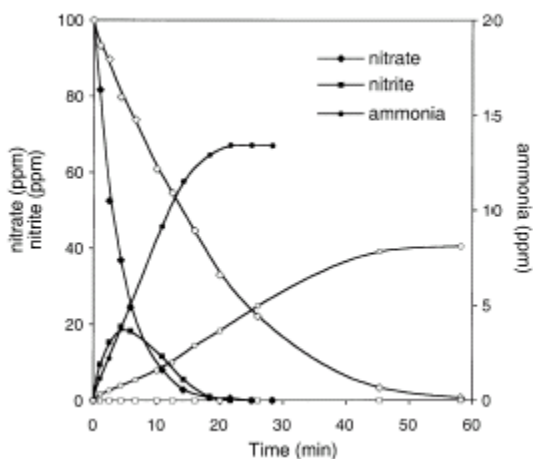


ενεργότητα ως προς την αναγωγή των NO_3^- ($33 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) αλλά χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 ($S_{\text{NH}_4^+}=80\%$). Η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων NH_4^+ οφείλεται στην αύξηση του pH που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναγωγής και των ενδιάμεσων NO_2^- (λόγω παραγωγής OH^-). Η συμμετοχή του υποστρώματος στην αντίδραση αναγωγής των NO_3^- διαφάνηκε πλήρως με τη προσθήκη CO_2 στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Με τη χρήση αναγωγικού αερίου μίγματος H_2/CO_2 έχειδειχθεί ότι ο καταλύτης Pd/CeO_2 απενεργοποιείται πλήρως και αυτό οφείλεται στην κάλυψη των ενεργών θέσεων της CeO_2 από ανθρακικά είδη. Λόγω των πιο πάνω, οι Epron et al. [131] υπέθεσαν ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου στο CeO_2 , που σχηματίζονται κατά την αναγωγή του καταλύτη, πιθανόν να αλληλεπιδρούν με άτομα O των NO_3^- . Οι Epron και οι συνεργάτες του σταμάτησαν αργότερα τις έρευνες με το καταλύτη Pd/CeO_2 λόγω του γεγονότος ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νερά που περιέχουν CO_3^{2-} και HCO_3^- , και ασχολήθηκαν με διμεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους σε CeO_2 [134]. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών έχουν δείξει ότι ο διμεταλλικός καταλύτης $\text{Pd-Sn}/\text{CeO}_2$ δεν απενεργοποιείται όταν προστεθεί CO_2 στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας και ταυτόχρονα παρουσιάζει καλύτερη ενεργότητα στην αναγωγή των NO_3^- και μικρότερη εκλεκτικότητα ως προς NH_4^+ σε σχέση με τον αντίστοιχο καταλύτη Pd/CeO_2 . Οι Gavagnin et al. [83] μελέτησαν την αναγωγή των νιτρικών σε καταλύτες Pd και Pd-Cu στηριζόμενους σε ZrO_2 ή SnO_2 οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού από υδατικά διαλύματα των PdCl_2 και CuCl_2 . Στον Πίνακα 1.9 παρουσιάζονται τα αναλυτικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των οξειδικών υποστρωμάτων και καταλυτών που προέκυψαν από την εργασία των Gavagnin et al. [83].

Πίνακας 1.9. Αναλυτικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων και των στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu [83].

Sample	Calcination (reduction) temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Pd (%)	Cu (%)	BET surface area (m^2/g)	BJH average pore diameter (\AA)
ZrO_2	550	–	–	77.5	114
SnO_2	550	–	–	15.0	98
$\text{Pd-Cu}/\text{ZrO}_2$	500 (130)	4.9	1.5	79.7	110
$\text{Pd-Cu}/\text{SnO}_2$	500 (130)	5.0	1.5	17.5	95
Pd/SnO_2	500 (130)	5.0	–	17.5	95

Το Σχήμα 1.7 παρουσιάζει το προφίλ της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Pd-Cu}/\text{ZrO}_2$ στους 25°C , ενώ στον Πίνακα 1.10 παρουσιάζονται αναλυτικά τα καταλυτικά αποτελέσματα που λήφθηκαν.



Σχήμα 1.7. Προφίλ της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- (100 ppm) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης στους 25°C . Κλειστά σύμβολα: ελεγχόμενο pH με HCl, ανοιχτά σύμβολα: ελεγχόμενο pH με CO_2 [83].

Πίνακας 1.10. Αποτελέσματα καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων (100 ppm NO_3^-) σε στηριζόμενους καταλύτες Pd και Pd-Cu [83].

Catalyst	pH control	Initial rate (ppm/min)	Final time (min)	NO_2^- maximum (ppm)	Final NH_3 (ppm)
Pd-Cu/ZrO ₂	HCl	14.3	21	19.4	13.4
	CO ₂	3.33	57	0.3	8.1
Pd-Cu/SnO ₂	HCl	0.33	430	10.9	12.4
	CO ₂	2.0	83	1.8	6.0
Pd/SnO ₂	HCl	5.26	70	2.8	12.1
	CO ₂	1.05	190	0.5	4.0

Συνθήκες αντίδρασης: $w=0.57$ g/l, $[\text{NO}_3^-]=100$ mg/l, $T=25$ °C.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.10, ο μονομεταλλικός καταλύτης Pd στηριζόμενος σε SnO₂ παρουσιάζει χαμηλότερη εκλεκτικότητα ως προς NH_4^+ σε σχέση με τους διμεταλλικούς καταλύτες που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τους Gavagnin et al. [83], κατά την αναγωγή του καταλύτη το SnO₂ ανάγεται μερικώς προς μεταλλικό Sn⁰. Επίσης, οι κενές θέσεις οξυγόνου του υποστρώματος που σχηματίζονται κατά την αναγωγή είναι δυνατό να αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των γειτονικών ατόμων Sn, τα οποία με την σειρά τους αλληλεπιδρούν με τα άτομα Pd. Αυτός είναι πιθανότατα ο λόγος που ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα ως προς την αναγωγή των νιτρικών σε σχέση με άλλους μονομεταλλικούς καταλύτες Pd.

Οι Guo et al. [135] μελέτησαν την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- με τη χρήση Pd/SnO₂ και Pd/TiO₂-SnO₂. Η προσθήκη TiO₂ στο SnO₂ έγινε έτσι ώστε να παρεμποδιστούν φαινόμενα συσσωμάτωσης κατά το σχηματισμό του SnO₂. Οι Liu et al. [136] έχουν βρει ότι



όταν γίνεται προσθήκη TiO_2 στο SnO_2 παρεμποδίζονται τα φαινόμενα συσσωμάτωσης και επιπλέον αυξάνονται οι κενές θέσεις οξυγόνου (λόγω της αλληλεπίδρασης του SnO_2 με το TiO_2). Οι Mei et al. [137] βασισμένοι σε φάσματα XRD των στερεών καταλυτών Pd/SnO και Pd/ TiO_2 -SnO ισχυρίζονται ότι ιόντα Ti^{4+} αντικαθιστούν ιόντα Sn^{2+} με αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικής σταθεράς πλέγματος του SnO και τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου (αντιστάθμιση φορτίου). Επίσης, οι Guo et al. [135] αναφέρουν ότι η αναγωγική ικανότητα της ζώνης αγωγιμότητας του SnO είναι πιο ασθενής απ' αυτής της TiO_2 , αλλά η οξειδωτική ικανότητα της ζώνης σθένους του SnO είναι ισχυρότερη από αυτής του TiO_2 . Για τον πιο πάνω λόγο, ηλεκτρόνια διαχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας από το TiO_2 στο SnO και κενές θέσεις ηλεκτρονίων (electron holes) διαχέονται στη ζώνη σθένους από το SnO στο TiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο μονομεταλλικός καταλύτης στηριζόμενος σε σύνθετα μεταλλοξειδία να παρουσιάζει διαφορετική οξειδοαναγωγική ικανότητα από αυτόν που είναι στηριγμένος σε απλό μεταλλοξείδιο. Τα αποτελέσματα των Guo et al. [135] έδειξαν ότι η προσθήκη TiO_2 στο SnO παρεμποδίζει τα φαινόμενα συσσωμάτωσης του SnO. Επιπλέον, ο μονομεταλλικός καταλύτης Pd στηριζόμενος στο σύνθετο μεταλλοξείδιο παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργότητα στην αναγωγή των NO_3^- και μικρότερη εκλεκτικότητα ως προς NH_4^+ . Η συγκέντρωση του τελευταίου βρέθηκε να μειώνεται από 13 σε 5.2 mg/L.

1.3.3.4. Ταυτόχρονη χρήση μονομεταλλικού και διμεταλλικού καταλύτη

Οι Horold et al. [56] έχουν παρατηρήσει ότι τα NO_2^- (ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης αναγωγής NO_3^-) ανάγονται εκλεκτικά προς N_2 ($\text{SN}_2=99\%$) με τη χρήση μονομεταλλικού καταλύτη Pd/ Al_2O_3 και γι' αυτόν το λόγο έχουν χρησιμοποιήσει ταυτόχρονα το διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3 με σκοπό τη βελτίωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 . Πράγματι, με αυτό τον τρόπο έχουν καταφέρει τη μείωση της παραγόμενης ποσότητας NH_4^+ (ανεπιθύμητο προϊόν της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^-) από 5.1 mg/L σε 2.1 mg/L. Επίσης, οι ίδιοι ερευνητές [56] έχουν επιτύχει τη μετατροπή 100 ppm νιτρικών σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα με ταυτόχρονη χρήση καταλυτών Pd-Cu/ SiO_2 και Pd/ SiO_2 χωρίς να υπερβούν τα επιτρεπτά όρια παρουσίας αμμωνίας στο πόσιμο νερό (0.5 ppm). Αυτό έχει επιτευχθεί με τη χρήση πολύ χαμηλού ρυθμού ροής H_2 (0.2 mL/min). Σε υψηλότερους ρυθμούς ροής H_2 έχουν παραχθεί μεγαλύτερες ποσότητες NH_4^+ (1.66-3.2 mg/L). Επομένως, ο ρυθμός ροής του αναγωγικού αερίου επηρεάζει σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Αυξάνοντας το ρυθμό ροής του αναγωγικού αερίου έχει βρεθεί να μειώνεται η



εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Οι Pintar et al. [138] με το ίδιο σκεπτικό έχουν μελετήσει την αντίδραση αναγωγής NO_3^- με ταυτόχρονη χρήση διμεταλλικού Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 και μονομεταλλικού Pd/ γ - Al_2O_3 καταλύτη. Οι δύο καταλύτες είχαν τοποθετηθεί σε δύο ξεχωριστούς αντιδραστήρες. Στον πρώτο αντιδραστήρα που περιείχε τον διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 τα NO_3^- ανάγονταν εκλεκτικά σε NO_2^- σε υψηλές τιμές pH, και ακολούθως τα παραγόμενα NO_2^- ανάγονταν εκλεκτικά σε N_2 στο δεύτερο αντιδραστήρα, που περιείχε το μονομεταλλικό καταλύτη Pd/ γ - Al_2O_3 σε χαμηλές τιμές pH. Τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι στο πρώτο στάδιο της διεργασίας το 97% των NO_3^- μετατρέπονται σε NO_2^- και το υπόλοιπο 3% σε NH_4^+ . Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι η μετατροπή των NO_3^- σε NO_2^- είχε ευνοηθεί με εφαρμογή υψηλότερων μερικών πιέσεων υδρογόνου. Επιπλέον, ο διμεταλλικός καταλύτης Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 παρουσίασε την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά όταν η αναγωγή του, κατά το στάδιο επεξεργασίας, γινόταν στους 773 K. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου (αναγωγή NO_2^- σε N_2) είχαν παραχθεί πολύ μικρές ποσότητες NH_4^+ (<0.5 mg/L). Συγκρίνοντας τη διεργασία των δύο σταδίων με τη διεργασία του ενός σταδίου, η πρώτη διεργασία βρέθηκε να παράγει πολύ μικρότερες ποσότητες NH_4^+ . Παρ' όλα αυτά, η ποσότητα των 2.5-3mg/L NH_4^+ που είχαν παραχθεί από την πιο πάνω διεργασία των δύο σταδίων είναι κατά πολύ υψηλότερη από το μέγιστο επιτρεπτό όριο που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (0.5 mg/L). Επίσης, οι Wang et al. [101] έχουν επιτύχει 98% εκλεκτικότητα ως προς N_2 και 2% ως προς NH_4^+ ($X_{NO_3^-} = 95\%$) μετά από ταυτόχρονη χρήση διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu/AC και μονομεταλλικού καταλύτη Pd/AC.

1.4. Κινητική Ανάλυση – Πιθανοί Μηχανισμοί

Η χημική κινητική ασχολείται με τη μελέτη του ρυθμού χημικών αντιδράσεων και με το πώς αυτή επηρεάζεται από παράγοντες, όπως: συγκέντρωση, θερμοκρασία, πίεση, pH, ιονική ισχύς του διαλύματος, διηλεκτρική σταθερά, κ.α. [139]. Η συστηματική μελέτη της επίδρασης αυτών των παραγόντων μπορεί να δώσει πληροφορίες για το μηχανισμό των διαφόρων επιμέρους χημικών διεργασιών. Αξιόλογες πληροφορίες για τους διάφορους μηχανισμούς των αντιδράσεων είναι δυνατό να προκύψουν και από κινητικές μελέτες προσδιορισμού των ενδιάμεσων ειδών μιας αντίδρασης με τη βοήθεια ισοτόπων και χρήσης διαφόρων φασματοσκοπικών τεχνικών [140].

Οι Pintar et al. [141] έχουν παρουσιάσει σε εργασία τους εκτενή κινητικά δεδομένα για την καταλυτική υδρογόνωση των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων σε καταλύτες Pd και Pd-Cu



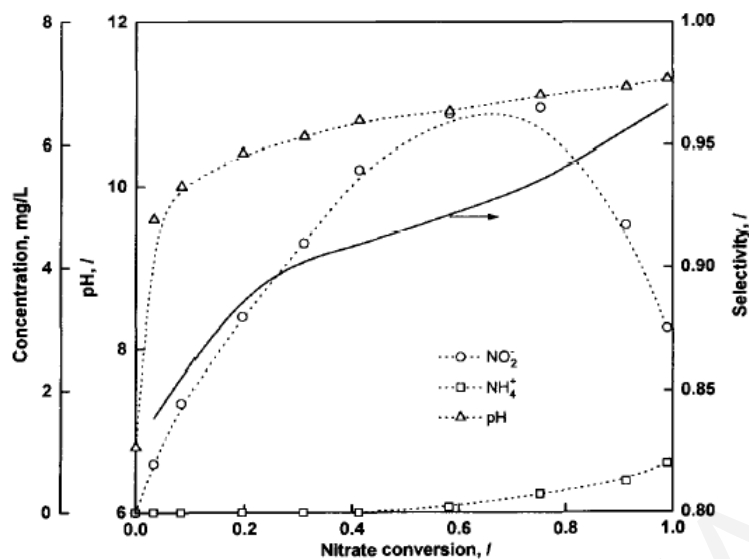
στηριζόμενους σε Al_2O_3 . Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο διμεταλλικός καταλύτης 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στον Πίνακα 1.11 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στις κινητικές μελέτες.

Πίνακας 1.11. Πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν από τους Pintar et al. [141].

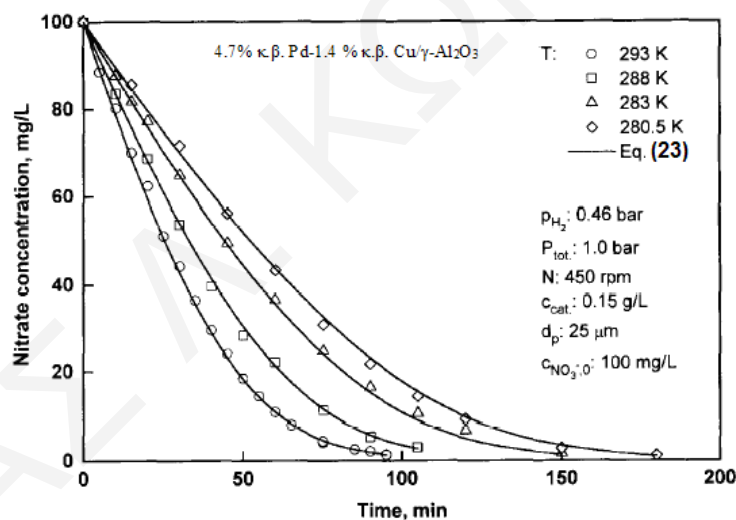
Reaction temperature, K	280.5–293
Hydrogen partial pressure, bar	0–0.46
Total operating pressure, bar	1.0
Catalyst concentration, g/l	0–0.15
Average catalyst particle diameter, μm	25
Initial nitrate concentration, mg/l	50–200
Stirrer speed, rpm	400–500
Gas flow rate, ml_n/min	200–400
Reaction volume, l	2.0

Στο Σχήμα 1.8 παρουσιάζονται τα προφίλ των συγκεντρώσεων NO_2^- και NH_4^+ που έχουν ληφθεί κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8, τα νιτρώδη ιόντα είναι το κύριο ενδιαμέσο είδος, ενώ τα αμμωνιακά ιόντα είναι το τελικό προϊόν μιας παράλληλης αντίδρασης. Το pH του υδατικού διαλύματος αυξάνει απότομα στην αρχή της αντίδρασης, δηλαδή σε χαμηλές μετατροπές νιτρικών, ενώ σε υψηλότερες μετατροπές αυξάνει ελαφρώς. Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 αυξάνει σταδιακά με τη μετατροπή των νιτρικών ιόντων. Σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες η εκλεκτικότητα σε N_2 βρέθηκε να παίρνει την τιμή 97% σε πλήρη μετατροπή των νιτρικών.

Το Σχήμα 1.9 παρουσιάζει την επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων στον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 όταν η μερική πίεση του υδρογόνου διατηρείται σταθερή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9, με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ρυθμός μετατροπής των νιτρικών ιόντων όπως θα αναμενόταν απουσία έντονων φαινομένων μεταφοράς μάζας.

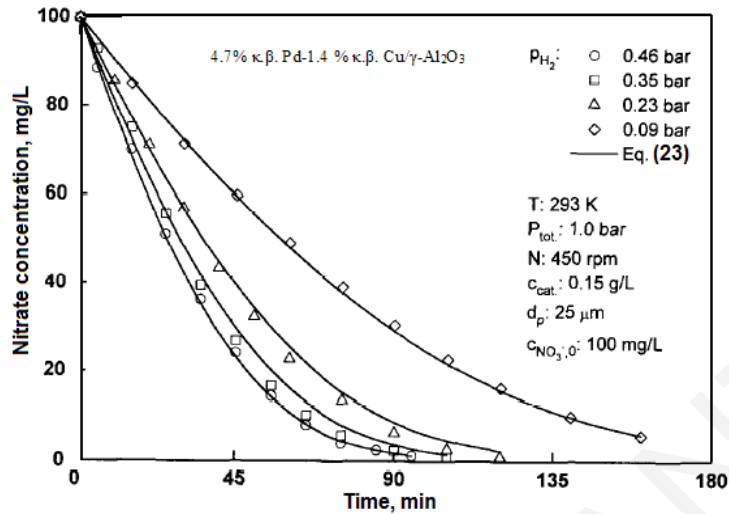


Σχήμα 1.8. Επίδραση του βαθμού μετατροπής των νιτρικών ιόντων στο pH, στη συγκέντρωση των παραγόμενων NO_2^- και NH_4^+ , και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Καταλύτης: 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 . Πειραματικές συνθήκες: $T=293\text{K}$, $p_{\text{H}_2} = 0.09\text{bar}$, $P_{\text{tot}}=1.0\text{bar}$, $N=450\text{rpm}$, $C_{\text{κατ.}}=0.15\text{g/l}$, $d_p=25\mu\text{m}$, $C_{\text{NO}_3^-}^o = 200\text{mg/l}$ [141].



Σχήμα 1.9: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην καταλυτική μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε σταθερή μερική πίεση υδρογόνου [141].

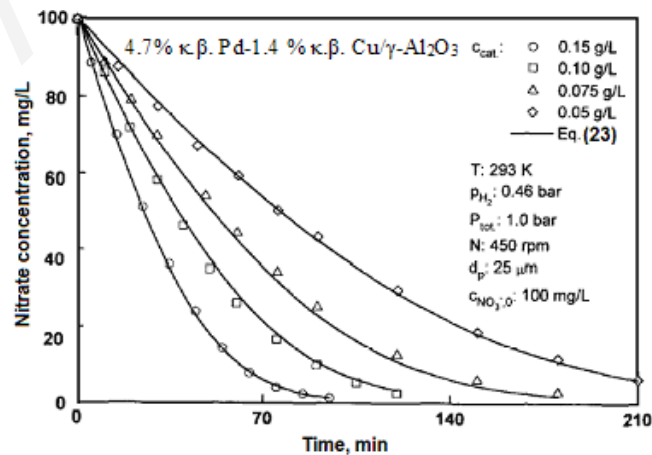
Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων στον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 σε σταθερή θερμοκρασία αντίδρασης ($T=293\text{K}$) [141].



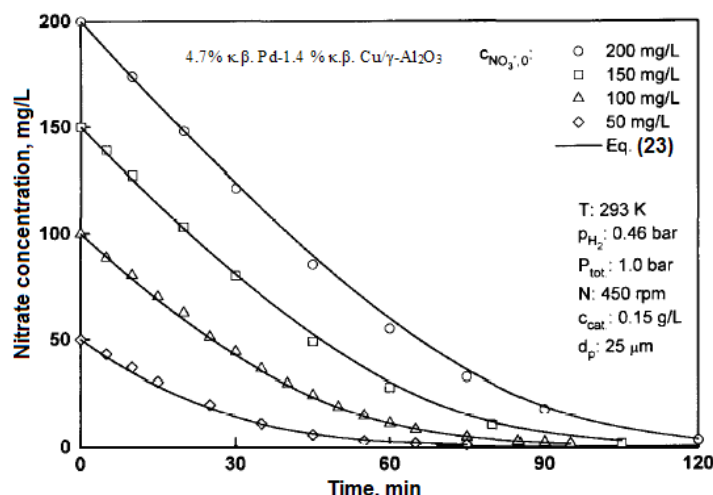
Σχήμα 1.10: Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στην καταλυτική μετατροπή των νιτρικών ιόντων στον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ [141].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10, με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός μετατροπής των νιτρικών ιόντων και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου αυξάνεται η διαλυτότητα και η διάχυση του υδρογόνου στο νερό με αποτέλεσμα να φθάνει μεγαλύτερη ποσότητα H₂ στα ενεργά κέντρα όπου γίνεται η αντίδραση αναγωγής.

Τα Σχήματα 1.11 και 1.12 παρουσιάζουν την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη και της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων, αντίστοιχα, στην καταλυτική μετατροπή των νιτρικών ιόντων [141].

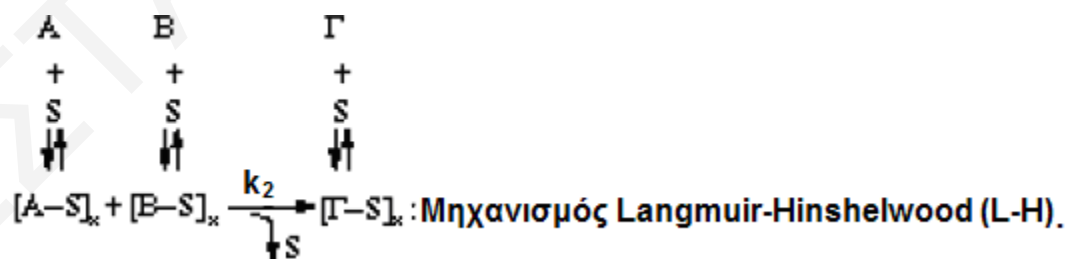


Σχήμα 1.11. Επίδραση της συγκέντρωσης (g/L) του καταλύτη στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων [141].



Σχήμα 1.12. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων στον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ [141].

Από την παραγοντοποίηση των καμπύλων (Σχ. 1.11 και 1.12) εξάγεται η επίδραση της συγκέντρωσης των NO₃⁻ στο ρυθμό μετατροπής τους και η τάξη της αντίδρασης αναγωγής. Τα αποτελέσματα των Pintar et al. [141] έχουν δείξει ότι η αντίδραση είναι *πρώτης τάξης* σε χαμηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ και *μηδενικής τάξης* για υψηλότερες συγκεντρώσεις NO₃⁻. Τα πιο πάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι τα νιτρικά ιόντα προσροφούνται στα καταλυτικά κέντρα με μηχανισμό Langmuir. Οι Pintar et al. [141] απέδειξαν σε παλαιότερες εργασίες τους ότι το υδρογόνο προσροφάται αποκλειστικά στα επιφανειακά άτομα Pd και ακολούθως διαχέεται (spillover effect) στην επιφάνεια του μεταλλικού χαλκού. Οι ερευνητές έχοντας σκοπό να αναπτύξουν κινητικό μοντέλο που να περιγράφει σωστά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων επέλεξαν την κινητική εξίσωση Langmuir-Hinshelwood με την υπόθεση ότι τα νιτρικά ιόντα και το υδρογόνο (μοριακή ή διασπαστική προσρόφηση) προσροφούνται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα, και ότι ακολούθως, τα προσροφημένα αυτά είδη αντιδρούν *μη αντιστρεπτά* στην επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα 1.13. Γενικευμένος μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood (L-H) [142].

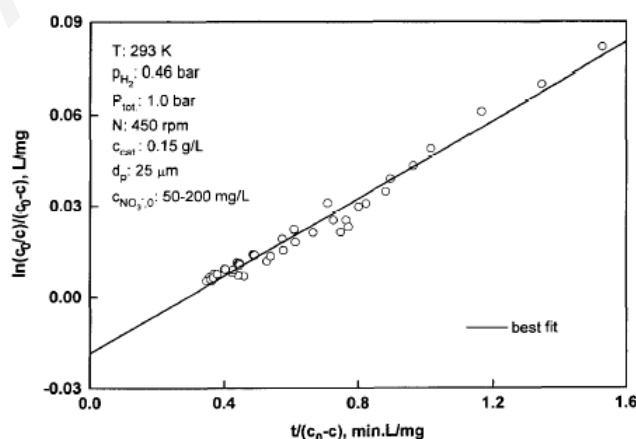
Σύμφωνα με το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood (Σχήμα 1.13), και τα δύο αντιδρώντα μόρια προσροφούνται σε δύο γειτονικές θέσεις σχηματίζοντας ασταθή ενδιάμεσα $[A-S]_x$ και $[B-S]_x$, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν σχηματίζοντας το $[Γ-S]_x$, ενώ αποδεσμεύεται το ένα από τα δύο ενεργά κέντρα. Ακολουθεί η διάσπαση του ασταθούς ενδιάμεσου $[Γ-S]_x$, η εκρόφιση του προϊόντος $Γ$ και η αποδέσμευση και του δεύτερου ενεργού κέντρου. Σύμφωνα με το μηχανισμό L-H, ο ρυθμός αναγωγής των νιτρικών ιόντων ανά μονάδα μάζας καταλύτη δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [141]:

$$(-r_{NO_3^-}) = -\frac{dc_{NO_3^-}}{dt \cdot c_{cat.}} = \frac{k^* \cdot K_{H_2}^n \cdot K_{NO_3^-} \cdot c_{NO_3^-} \cdot p_{H_2}^n}{(1 + K_{NO_3^-} \cdot c_{NO_3^-}) \cdot (1 + K_{H_2}^n \cdot p_{H_2}^n)} \quad (1.6)$$

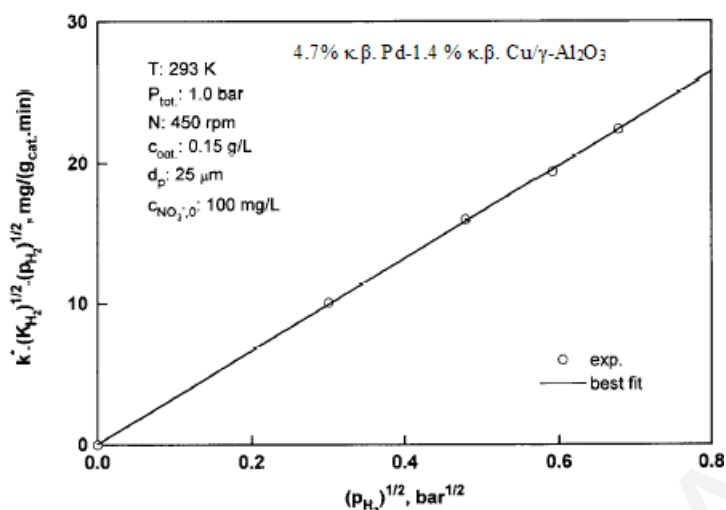
Η Εξ. (1.6) μετά από ολοκλήρωση για $t=0$, $C_{NO_3^-} = C_{NO_3^-}^0$ και σταθερή p_{H_2} δίνει:

$$\frac{\ln \frac{c_{NO_3^-}^0}{c_{NO_3^-}}}{c_{NO_3^-}^0 - c_{NO_3^-}} + K_{NO_3^-} = k^* \cdot \frac{K_{H_2}^n}{1 + K_{H_2}^n \cdot p_{H_2}^n} \cdot K_{NO_3^-} \cdot c_{cat.} \cdot p_{H_2}^n \cdot \frac{t}{c_{NO_3^-}^0 - c_{NO_3^-}} \quad (1.7)$$

Στις πιο πάνω εξισώσεις το k^* εξαρτάται από τη συνολική συγκέντρωση των ενεργών ειδών και παραμένει σταθερό για το φαινόμενο ρυθμό της αντίδρασης. Οι Pintar et al. [141] έλεγξαν την ορθότητα της Εξ. 1.7 με πειραματικά αποτελέσματα όπως περιγράφονται στο Σχήμα 1.14. Η ορθότητα της πιο πάνω εξίσωσης φαίνεται στο Σχήμα 1.14 μέσω της πολύ καλής προσομοίωσης που λήφθηκε. Η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στο k^* παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.15.



Σχήμα 1.14. Έλεγχος ορθότητας του προτεινόμενου κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood με βάση τα αποτελέσματα των Pintar et al. [141].



Σχήμα 1.15. Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στο γινόμενο $k^* \cdot (K_{H_2})^{1/2} \cdot (P_{H_2})^{1/2}$ [141].

Οι τιμές του k^* σε διάφορες τιμές μερικής πίεσης έχουν υπολογιστεί από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.10. Το Σχήμα 1.15 υποδεικνύει ότι απουσία υδρογόνου η μετατροπή των νιτρικών ιόντων είναι μηδενική. Επίσης, από το Σχήμα 1.15 φαίνεται καθαρά η γραμμική εξάρτηση του $k^* \cdot (K_{H_2})^{1/2} \cdot (P_{H_2})^{1/2}$ από τη $(P_{H_2})^{1/2}$. Το πιο πάνω γεγονός υποδεικνύει ότι η τάξη της αντίδρασης ως προς το H_2 είναι $1/2$ ($n=1/2$).

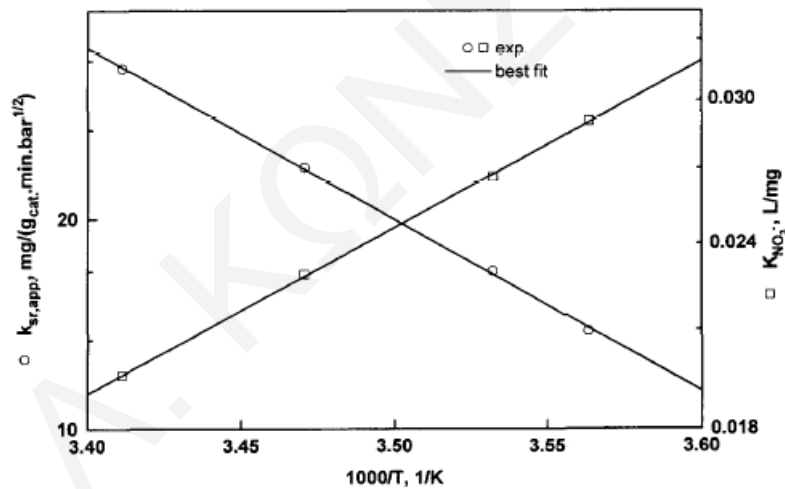
Λαμβάνοντας υπόψη το τελευταίο αποτέλεσμα, οι ερευνητές [141] συμπέραναν ότι το υδρογόνο προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια Pd. Με βάση τα αποτελέσματα της πιο πάνω κινητικής ανάλυσης, συμπεραίνεται ότι η μοριακή προσρόφηση NO_3^- και η διασπαστική προσρόφηση H_2 σε διαφορετικά ενεργά κέντρα είναι δύο στοιχειώδη βήματα του μηχανιστικού δρόμου της αντίδρασης. Το Σχήμα 1.15 υποδεικνύει επίσης ότι η σταθερά προσρόφησης του υδρογόνου σε συνθήκες ισορροπίας (K_{H_2}) αναμένεται να έχει πολύ χαμηλές τιμές. Για τον πιο πάνω λόγο, η τιμή του γινομένου $K_{H_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{1/2}$ μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, και έτσι η Εξ. (1.7) απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{\ln \frac{c_{NO_3^-} }{c_{NO_3^-} }}{c_{NO_3^-} - c_{NO_3^-} } + K_{NO_3^-} = k_{sr,app} \cdot K_{NO_3^-} \cdot c_{cat} \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{t}{c_{NO_3^-} - c_{NO_3^-} } \quad (1.8)$$

όπου, $k_{sr,app} = k^* \cdot K_{H_2}^{1/2}$ [mg/(g_cat.min.bar^{1/2})].

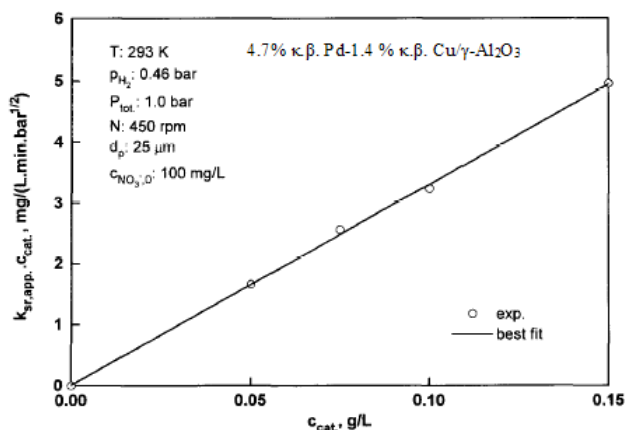
Ακολουθώντας, οι ερευνητές [141] με βάση την Εξ. (1.7) έχουν υπολογίσει την εξάρτηση των σταθερών $K_{NO_3^-}$ και $k_{sr,app}$ από τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.16, οι δύο τελευταίες σταθερές είναι ανεξάρτητες των εξωτερικών και εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας.

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 1.16 προκύπτει ότι η θερμότητα προσρόφησης (ΔH_a°) των νιτρικών ιόντων κατά τη διεργασία της καταλυτικής αναγωγής των ιδίων σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd/Cu είναι 22 kJ/mol, ενώ η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) για την προσρόφηση βρέθηκε να είναι 47 kJ/mol. Η χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης επιβεβαιώνει τη μεγάλη ικανότητα και δραστηριότητα που παρουσιάζουν οι διμεταλλικοί καταλύτες ως προς την προσρόφηση και αναγωγή των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση.



Σχήμα 1.16. Επίδραση της θερμοκρασίας στις σταθερές $K_{NO_3^-}$ και $k_{sr,app}$ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση σε διμεταλλικό καταλύτη Pd/Cu [141].

Το Σχήμα 1.17 παρουσιάζει την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο γινόμενο $k_{sr,app} \cdot C_{cat}$.



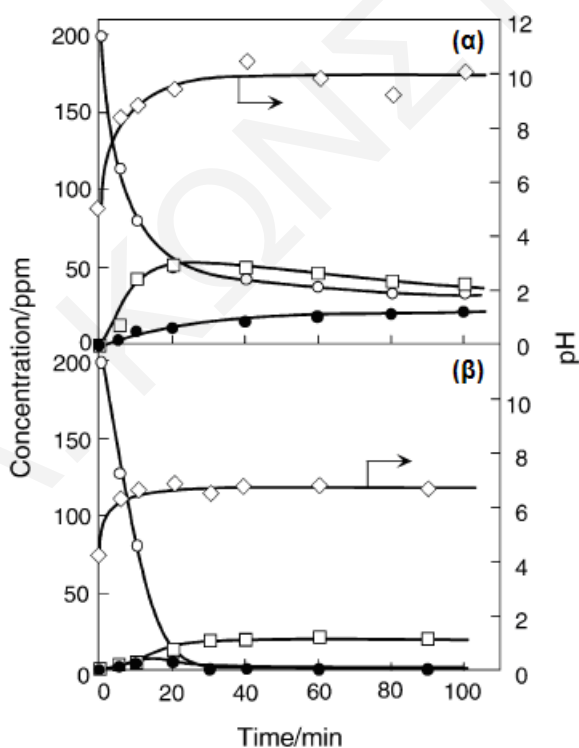
Σχήμα 1.17. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (c_{cat} , mg/L) στο γινόμενο $k_{sr,app} \cdot c_{cat}$. [141].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.17, το γινόμενο $k_{sr,app} \cdot c_{cat}$ αυξάνει γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η $k_{sr,app}$ δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Συνήθως, οι καταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος σε τριφασικούς αντιδραστήρες εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του καταλύτη και κυρίως όταν υφίσταται ετερογενής-ομογενής μηχανισμός ελευθέρων ριζών. Είναι γενικά γνωστό ότι οι αντιδράσεις που ακολουθούν μηχανισμό ελευθέρων ριζών επηρεάζονται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος, τη μάζα του καταλύτη, και τον όγκο της υγρής φάσης στον αντιδραστήρα. Επομένως, θα μπορούσε να πει κανείς ότι η αντίδραση καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση *δεν ακολουθεί μηχανισμό ελευθέρων ριζών*.

Βάση του γεγονότος ότι το πρώτο στάδιο αναγωγής των νιτρικών ιόντων εκφράζεται απόλυτα από μια απλή κινητική εξίσωση, συμπεραίνεται ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα (NO₂) και τα τελικά προϊόντα (NH₄⁺) δεν επηρεάζουν την κινητική της υπόψη αντίδρασης. Η κινητική ανάλυση των Pintar et al. [141] οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η καταλυτική αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd/Cu ακολουθεί τέτοιο μηχανισμό όπου ηλεκτρόνια μεταφέρονται μεταξύ των αντιδρώντων ειδών που βρίσκονται προσροφημένα σε διαφορετικά ενεργά κέντρα. Το μηχανιστικό βήμα που ελέγχει το ρυθμό της αντίδρασης φαίνεται να είναι η αντίδραση μεταξύ των δύο προσροφημένων ειδών.

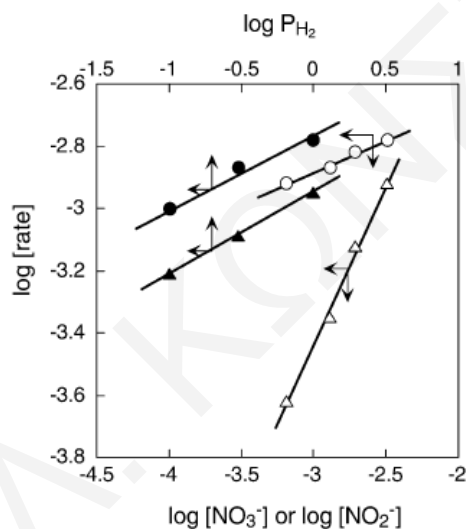
Οι Mikami et al. [143] διεξήγαγαν κινητικές μελέτες και μελέτες προσρόφησης για την καταλυτική αντίδραση αναγωγής των νιτρικών και νιτρωδών στην υγρή φάση σε στηριζόμενους διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu σε ενεργό άνθρακα. Στο Σχήμα 1.18

παρουσιάζονται τα προφίλ των συγκεντρώσεων των νιτρικών, νιτρωδών και αμμωνιακών ιόντων, καθώς επίσης και το προφίλ του pH που έχουν ληφθεί στον καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β. Cu/AC. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.18α, αρχικά ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγάλος, ενώ μετά τα πρώτα 10 min μειώνεται σημαντικά, όπου μετά από 100 min αντίδρασης παραμένουν στο διάλυμα 40 ppm NO_3^- . Ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης βρέθηκε να είναι $6.9 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$. Το pH του διαλύματος αυξάνεται στα αρχικά στάδια της αντίδρασης (~20 min) από 4.7 σε 10. Αντίθετα, στην περίπτωση που έχει γίνει χρήση CO_2 , τα NO_3^- απομακρύνονται πλήρως μετά από 30 min αντίδρασης. Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 επίσης αυξάνει. Ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης βρέθηκε να είναι $6.8 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$. Άλλη σημαντική διαφορά που έχει παρατηρηθεί είναι το γεγονός ότι στη δεύτερη περίπτωση δεν έχουν παραχθεί NO_2^- .

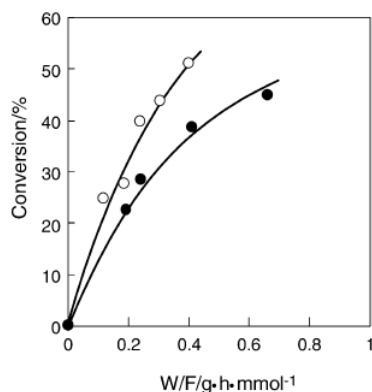


Σχήμα 1.18. Προφίλ συγκεντρώσεων νιτρικών, νιτρωδών, αμμωνιακών ιόντων, και pH που έχουν ληφθεί κατά την καταλυτική αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων στο διμεταλλικό καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β. Cu/AC. (α) απουσία CO_2 , (β) παρουσία CO_2 σε ημι-αυτόκλειστο αντιδραστήρα. (ο) NO_3^- , (•) NO_2^- , (□) NH_4^+ , (◇) pH. Συνθήκες αντίδρασης: $w=0.5 \text{ g}$, $T=333 \text{ k}$, $[\text{NO}_3^-]=200 \text{ ppm}$, $V=300 \text{ mL}$, $p(\text{H}_2)=0.5 \text{ atm}$, $F(\text{H}_2)=500 \text{ mmol.h}^{-1}$, $p(\text{CO}_2)=0.5 \text{ atm}$, $F(\text{CO}_2)=500 \text{ mmol.h}^{-1}$ [143].

Το Σχήμα 1.19 παρουσιάζει την επίδραση του χρόνου επαφής (W/F) στη μετατροπή των NO_3^- (W είναι η μάζα του καταλύτη και F η μοριακή ροή των NO_3^- ή NO_2^-). Από το Σχήμα 1.19 είναι φανερό ότι όσο αυξάνει ο χρόνος επαφής αυξάνει και το ποσοστό μετατροπής των νιτρικών ιόντων. Οι αρχικοί ρυθμοί αντίδρασης υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των πιο πάνω καμπύλων σε χαμηλούς χρόνους επαφής και βρέθηκαν να είναι ίσοι με 1.7 και 1.2 mmol h^{-1} για τα NO_3^- και NO_2^- , αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι ο ρυθμός αντίδρασης σε συνθήκες συνεχούς ροής βρέθηκε να είναι 4 φορές χαμηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό σε ημιαυτόκλειστο αντιδραστήρα. Ακολούθως, οι Mikami et al. [143] μελέτησαν την επίδραση του pH και των συγκεντρώσεων NO_3^- και NO_2^- στον ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- στον καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC. Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.20.



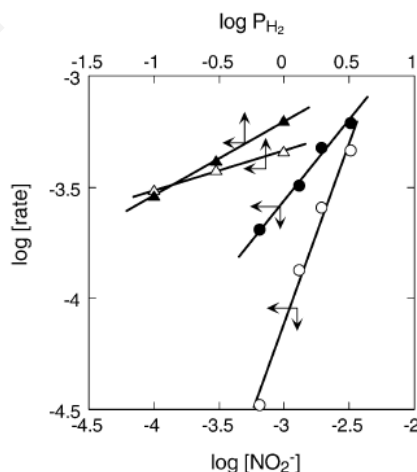
Σχήμα 1.19. Επίδραση του χρόνου επαφής (W/F) στη μετατροπή των NO_3^- (ο) και NO_2^- (•) στον καταλύτη 5%κ.β.Pd-0.6%κ.βCu/AC. Συνθήκες αντίδρασης: w=0.5g, T=333K, $[\text{NO}_3^-]=200\text{ppm}$, $F(\text{NO}_3^-)=0.13\text{-}0.43\text{ mmol.h}^{-1}$, $[\text{NO}_2^-]=150\text{ppm}$, $F(\text{NO}_2^-)=0.08\text{-}0.27\text{ mmol.h}^{-1}$, $p(\text{H}_2)=1\text{ atm}$, $F(\text{H}_2)=3.5\text{ mmol.h}^{-1}$ [143].



Σχήμα 1.20. Επίδραση pH (κλειστά σύμβολα) και συγκεντρώσεων NO_3^- και NO_2^- (ανοιχτά σύμβολα) στο ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- (O, ●) και NO_2^- (Δ , \blacktriangle) στον καταλύτη 5 % κ.β. Pd-0.6 % κ.β. Cu/AC. Συνθήκες αντίδρασης: $w=0.025-0.1\text{g}$, $T=333\text{ K}$, $[\text{NO}_3^-]=40-200\text{ ppm}$, $F(\text{NO}_3^-)=0.05-0.43\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$, $[\text{NO}_2^-]=30-150\text{ ppm}$, $F(\text{NO}_2^-)=0.03-0.27\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$, $p(\text{H}_2)=0.1-1\text{ atm}$, $F(\text{H}_2)=0.35-3.5\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ [143].

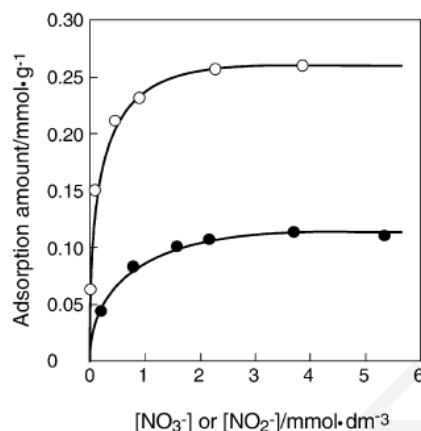
Από τις κλίσεις των πιο πάνω ευθειών βρέθηκε ότι η τάξη της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων ως προς τα NO_3^- και H_2 είναι 0.2. Αντίθετα, στην περίπτωση της αναγωγής των NO_2^- η τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO_2^- και H_2 έχει βρεθεί ίση με 1.0 και 0.3, αντίστοιχα.

Το Σχήμα 1.21 παρουσιάζει την επίδραση της συγκέντρωσης των NO_2^- και της μερικής πίεσης υδρογόνου στο ρυθμό σχηματισμού N_2 και NH_4^+ κατά την αντίδραση αναγωγής των NO_2^- σε καταλύτη 5 % κ.β. Pd-0.6 % κ.β. Cu/AC.



Σχήμα 1.21. Επίδραση της συγκέντρωσης NO_2^- (O, ●) και μερικής πίεσης H_2 (Δ , \blacktriangle) στο ρυθμό σχηματισμού N_2 (ανοιχτά σύμβολα) και NH_4^+ (κλειστά σύμβολα) κατά την αντίδραση αναγωγής των NO_2^- σε καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β. Cu/AC. Συνθήκες αντίδρασης: $w=0.05-0.1\text{g}$, $T=333\text{ K}$, $[\text{NO}_2^-]=30-150\text{ ppm}$, $F(\text{NO}_2^-)=0.03-0.27\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$, $p(\text{H}_2)=0.1-1\text{ atm}$, $F(\text{H}_2)=0.35-3.5\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ [143].

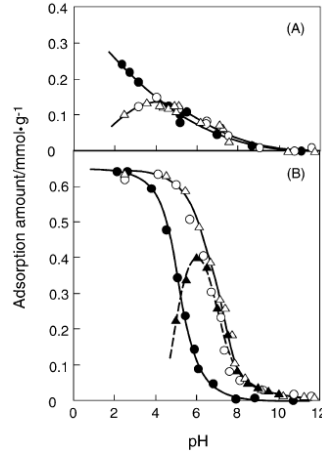
Από τις κλίσεις των πιο πάνω ευθειών βρέθηκε ότι η τάξη της αντίδρασης ως προς το H_2 για το σχηματισμό N_2 και NH_4^+ είναι 0.2 και 0.3, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με το H_2 , η τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO_2^- βρέθηκε να είναι ίση με 0.7 για το σχηματισμό NH_4^+ και 1.7 για το σχηματισμό N_2 . Στο Σχήμα 1.22 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης NO_3^- και NO_2^- που λήφθηκαν στον καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC.



Σχήμα 1.22. Ισόθερμες προσρόφησης NO_3^- (●), και NO_2^- (○) που λήφθηκαν στον καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC. Συνθήκες προσρόφησης: $w=0.1$ g, $[NO_3^-]^0$ ή $[NO_2^-]^0=0.645-6.45$ mmol dm⁻³, $V=10$ cm³, $T=298$ K, $pH=5$ [143].

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.22, η μέγιστη ποσότητα NO_3^- και NO_2^- που μπορεί να προσροφηθεί σε 1 g καταλύτη (5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC) είναι 0.11 και 0.26 mmol, αντίστοιχα, για συγκεντρώσεις NO_3^- ή NO_2^- μεγαλύτερες των 2 mmol dm⁻³. Στο Σχήμα 1.23, παρουσιάζεται η επίδραση του pH στις ποσότητες των NO_3^- και NO_2^- που μπορούν να προσροφηθούν ανά g AC για τα στερεά 5% κ.β. Pd/AC και 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.23, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις ποσότητες NO_3^- που προσροφούνται μεταξύ των στερεών Pd/AC, Pd-Cu/AC και AC σε $pH>4$. Αντίθετα, στην περίπτωση των NO_2^- μεγαλύτερες ποσότητες προσροφούνται στα στερεά Pd/AC και Pd-Cu/AC απ' ότι στον AC. Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι με αύξηση του pH ελαττώνεται η ποσότητα NO_2^- που μπορεί να προσροφηθεί στα πιο πάνω στερεά.



Σχήμα 1.23. Επίδραση pH στην ποσότητα NO_3^- (A) και NO_2^- (B) που μπορεί να προσροφηθεί. AC (●), 5% κ.β. Pd/AC (○), 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC (△). (▲) Διαφορά προσροφημένης ποσότητας μεταξύ καταλύτη 5% κ.β. Pd-0.6% κ.β Cu/AC και AC. Συνθήκες προσρόφησης: $w=0.1$ g, $[\text{NO}_3^-]^0$ ή $[\text{NO}_2^-]^0=6.45$ mmol dm⁻³, $V=10$ cm³, $T=298$ K [143].

Βάσει της πιο πάνω κινητικής μελέτης, οι εξισώσεις του ρυθμού αναγωγής των NO_3^- και NO_2^- μπορούν να εκφραστούν ως ακολούθως:

$$\text{rate}(\text{NO}_3^-) = k_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]^{0.2} P_{\text{H}_2}^{0.2} \quad (1.9)$$

$$\text{rate}(\text{NO}_2^-) = k_{\text{NO}_2^-} [\text{NO}_2^-]^{1.0} P_{\text{H}_2}^{0.3} \quad (1.10)$$

Η χαμηλή τάξη της αντίδρασης ως προς το H_2 υποδεικνύει ότι η διασπαστική προσρόφηση του H_2 είναι ένα πολύ γρήγορο βήμα. Επομένως, είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι το H_2 προσροφάται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα απ' αυτά των NO_3^- και NO_2^- . Η χαμηλή τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO_3^- που βρέθηκε υποδεικνύει ότι τα NO_3^- προσροφούνται ισχυρά στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, και ότι η κάλυψη των ενεργών κέντρων είναι πολύ μεγάλη. Αντίθετα, η τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO_2^- είναι 1.0, υποδεικνύοντας ότι τα NO_3^- και NO_2^- προσροφούνται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα, και τα NO_2^- προσροφούνται ασθενώς. Όπως φαίνεται επίσης στο Σχήμα 1.23, οι ποσότητες των προσροφημένων NO_3^- και NO_2^- στα προαναφερθέντα στερεά διαφέρουν και αυτό πιθανότατα να οφείλεται και στο γεγονός ότι προσροφούνται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα. Είναι λογικό επίσης να θεωρηθεί ότι τα NO_3^- και NO_2^- ανάγονται στα ενεργά κέντρα Pd-Cu και Pd, αντίστοιχα, με βάση προαναφερθέντα βιβλιογραφικά δεδομένα [12, 54, 56, 57].

Η υψηλή τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO_2^- μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα των ενεργών κέντρων σε NO_2^- . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.23, η ποσότητα NO_2^- που προσροφάται μειώνεται σημαντικά σε υψηλά pH (>7), υποδεικνύοντας ότι τα OH^- εμποδίζουν την προσρόφηση NO_2^- στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.18, το pH κατά την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- αυξάνει και παίρνει τιμές pH~10.0. Τα πιο πάνω εξηγούνται με βάση τις παρακάτω Εξς. (1.11) και (1.12):



Επομένως, η ποσότητα NO_2^- που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι μικρή και λόγω αυτού η τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO_2^- είναι μεγάλη (~1.0).

Οι Mikami et al. [143] λόγω της επίδρασης της συγκέντρωσης NO_2^- στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 έχουν προτείνει ότι το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα για το σχηματισμό N_2 και NH_3 είναι ο ανασυνδιασμός και η υδρογόνωση των επιφανειακών ατόμων N. Ο Lecloux [107] σε άρθρο ανασκόπησης των διαφόρων σταδίων της καταλυτικής διεργασίας αναγωγής NO_3^- στην υγρή φάση έχει συνοψίσει κινητικά αποτελέσματα διαφόρων ερευνητών που έχουν ληφθεί σε δύο διαφορετικούς καταλύτες Pd-Cu (μέγεθος σωματιδίων < 35 μm). Η κινητική εξίσωση που έχει προκύψει είναι η ακόλουθη:

$$r = \frac{k(C_{\text{NO}_3^-})^{n_1} \cdot (P_{\text{H}_2})^{n_2}}{1 + k_1 C_{\text{NO}_2^-} C_{\text{NH}_4^+}} \quad (1.13)$$

Η παράμετρος n_1 παίρνει τιμές γύρω στο 0.6, ενώ η παράμετρος n_2 γύρω στο 0.34 για αναλογία Pd/Cu ίση με 4/1, και γύρω στο 0.6 για αναλογία Pd/Cu ίση με 1/1. Η πιο πάνω κινητική μελέτη έχει οδηγήσει στα ακόλουθα συμπεράσματα:

α) Ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- παρεμποδίζεται από τα παραγόμενα NO_2^- και NH_4^+ . Το παρεμποδιστικό αυτό φαινόμενο είναι μεγαλύτερο για τα NO_2^- .

β) Η αύξηση της μερικής πίεσης H_2 έχει θετική επίδραση τόσο στην ενεργότητα όσο και στην εκλεκτικότητα του καταλύτη ως προς την παραγωγή N_2 .

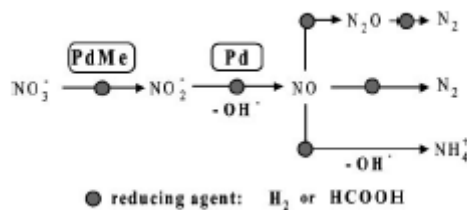
γ) Μικρή μείωση του pH από τιμές 6.5 σε 6.1 αυξάνει την εκλεκτικότητα σε N_2 .

δ) Ο καταλύτης με αναλογία Pd/Cu ίση με 1/1 βρέθηκε να είναι ο πιο ενεργός και εκλεκτικός ως προς την παραγωγή N_2 .

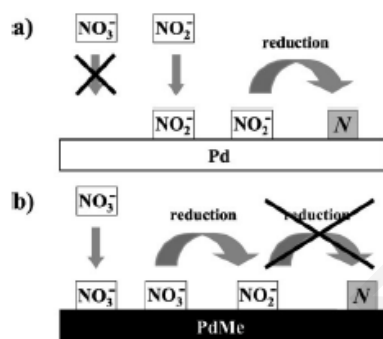


Πρόσφατη μελέτη των Fan et al. [144] παρουσιάζει ένα απλό κινητικό μοντέλο ικανό να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 . Το μοντέλο στηρίχτηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα και απέδωσε με ακρίβεια την καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu και Pd-Sn σε $\gamma-Al_2O_3$. Το μοντέλο αυτό επιτρέπει τη λεπτομερή ανάλυση της επιφάνειας σε διάφορα είδη, και τη μελέτη της επίδρασης της δομής του καταλύτη (αναλογία των μετάλλων) και των συνθηκών λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με χρήση του συγκεκριμένου μοντέλου, οι ιδανικότερες συνθήκες που προτείνονται για την υπόψη αντίδραση είναι: (α) χαμηλές τιμές μερικής πίεσης H_2 και θερμοκρασίας, (β) υψηλή αρχική συγκέντρωση NO_3^- για μέγιστη εκλεκτικότητα σε N_2 , και (γ) χαμηλή φόρτιση Pd ως προς το Cu ή Sn για μειωμένη παραγωγή NH_4^+ . Η προσομοίωση του μοντέλου σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες έδειξε ότι η ύπαρξη έντονων φαινομένων μεταφοράς μάζας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα προσροφημένα επιφανειακά είδη NO και NH, ευνοώντας την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 .

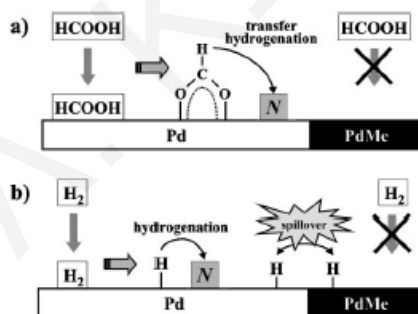
Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο υποκεφάλαιο, τα νιτρικά ιόντα ανάγονται ευκολότερα σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu (Σχήμα 1.1). Αντίθετα, τα νιτρώδη και τα ενδιάμεσα είδη που προκύπτουν από αυτά μπορούν να αναχθούν και από μονομεταλλικούς καταλύτες (Σχήμα 1.3). Αυτό συμβαίνει γιατί τα νιτρικά ιόντα δεν προσροφούνται στους μονομεταλλικούς καταλύτες (π.χ., στηριζόμενοι καταλύτες Pd) αλλά μόνο σε διμεταλλικούς καταλύτες (π.χ., διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu). Τα νιτρικά προσροφούνται στην επιφάνεια του διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu και ακολούθως ανάγονται με τη βοήθεια ενός αναγωγικού αντιδραστηρίου (π.χ., υδρογόνο ή φορμικό οξύ) σε νιτρώδη ιόντα. Ακολούθως, τα νιτρώδη επειδή δεν προσροφούνται στην επιφάνεια των διμεταλλικών καταλυτών εκροφούνται και προσροφούνται σε γειτονική επιφάνεια μονομεταλλικού (Pd) καταλύτη. Τέλος, τα νιτρώδη ανάγονται σε αέριο άζωτο (N_2). Η πιο πάνω διεργασία παρουσιάζεται διαγραμματικά στα Σχήματα 1.24 – 1.26.



Σχήμα 1.24: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε διμεταλλικό καταλύτη.

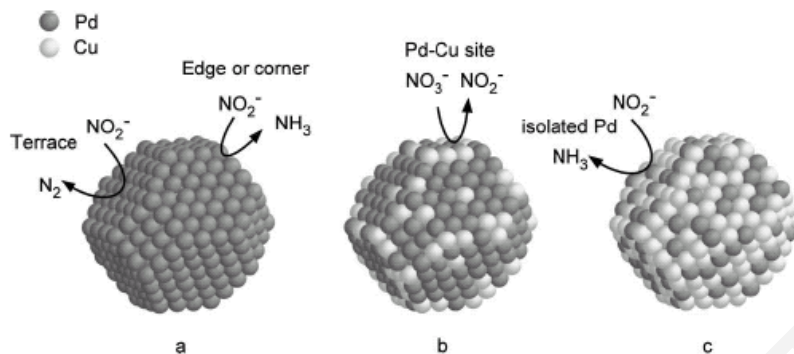


Σχήμα 1.25: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων προσρόφησης και αναγωγής των N-ειδών στην επιφάνεια μονομεταλλικού και διμεταλλικού καταλύτη. Me: μέταλλο, N: ανηγμένες N-ενώσεις.



Σχήμα 1.26: Σχηματική απεικόνιση της προσρόφησης και αντίδρασης φορμικού οξέος (α) και υδρογόνου (β) σε μονομεταλλική και διμεταλλική καταλυτική επιφάνεια. Me: μέταλλο, N: ανηγμένες N-ενώσεις.

Στο Σχήμα 1.27 παρουσιάζεται διαγραμματικά η αντίδραση διάσπασης των νιτρικών ιόντων σε διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα των σωματιδίων Pd και Pd-Cu [59].

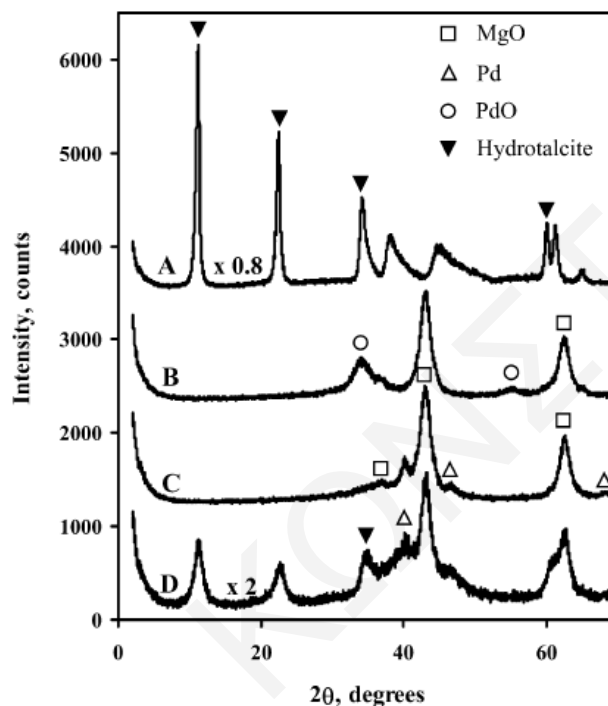


Σχήμα 1.27. Διάσπαση νιτρικών ιόντων σε διάφορες κρυσταλλογραφικές επιφάνειες Pd και Pd-Cu: (a) 5 %κ.β. Pd, (b) 5 %κ.β. Pd–0.6 %κ.β. Cu, (c) 5 %κ.β. Pd–3 %κ.β. Cu [59].

Τα NO_3^- ιόντα τα οποία προσροφούνται σε σημεία όπου το Pd και ο Cu βρίσκονται σε επαφή, ανάγονται προς NO_2^- . Τα NO_2^- που προσροφούνται σε άτομα Pd, τα οποία είναι τοποθετημένα σε επίπεδη επιφάνεια του κρυσταλλίτη ανάγονται σε N_2 . Αντίθετα, τα NO_2^- ιόντα που προσροφούνται σε απομονωμένα επιφανειακά άτομα Pd, ή σε επιφανειακά άτομα Pd τα οποία είναι τοποθετημένα σε ακμή ή γωνία του κρυσταλλίτη, ανάγονται σε NH_3 . Οι Palomares et al. [81] μελέτησαν την επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών στην υγρή φάση σε στηριζόμενο καταλύτη Pd σε υδροταλσίτη (hydrotalcite) Cu/Mg/Al. Το φάσμα ακτίνων-X που λήφθηκε στο δείγμα πριν την πύρωση δείχνει την παρουσία καλά κρυσταλλωμένης φάσης υδροταλσίτη. Μετά από εμποτισμό με το Pd, και διαδοχική πύρωση (Σχήμα 1.28 B) σχηματίζονται μικτές οξειδικές φάσεις με κορυφές περίθλασης στα 37.0 , 43.1 και 62.9° . Επιπρόσθετα, η παρουσία κορυφών περίθλασης στα 34.0 και 54.9° υποδεικνύει το σχηματισμό PdO. Μετά από αναγωγή του Pd-Cu/Mg/Al με υδρογόνο στους 773K , οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στο PdO εξαφανίζονται και εμφανίζονται νέες κορυφές στα 40.0 , 46.5 και 68.0° , απόδειξη του σχηματισμού μεταλλικού Pd 0 (Σχήμα 1.28 C). Σε αντίθεση με το Pd, ο Cu δεν εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα XRD, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο χαλκός παρουσιάζει υψηλή διασπορά (μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών). Στους διμεταλλικούς καταλύτες Cu-Pd παρατηρείται μετακίνηση της κορυφής που οφείλεται στο Pd κατά 0.3° προς υψηλότερες τιμές 2θ σε σχέση με τον μονομεταλλικό καταλύτη Pd. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό κράματος Pd-Cu.

Στο Σχήμα 1.28 D φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο καταλύτης επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση (κορυφές στις 11.2 , 22.5 , 34.4 και 60.2°) μετά από επαφή με διάλυμα νιτρικών.

Αυτή αναμένεται να είναι και η πραγματική κατάσταση του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης. Η αναγέννηση της φάσης του υδροταλσίτη αποδίδεται στην παρουσία νιτρικών που αντισταθμίζουν τα θετικά ιόντα στην επιφάνεια του στερεού. Αυτό αποδεικνύεται μετά από μετρήσεις της ποσότητας του περιεχομένου αζώτου στο αναγεννημένο δείγμα με στοιχειακή ανάλυση (Πίνακας 1.12, χρόνος αντίδρασης = 0 min).



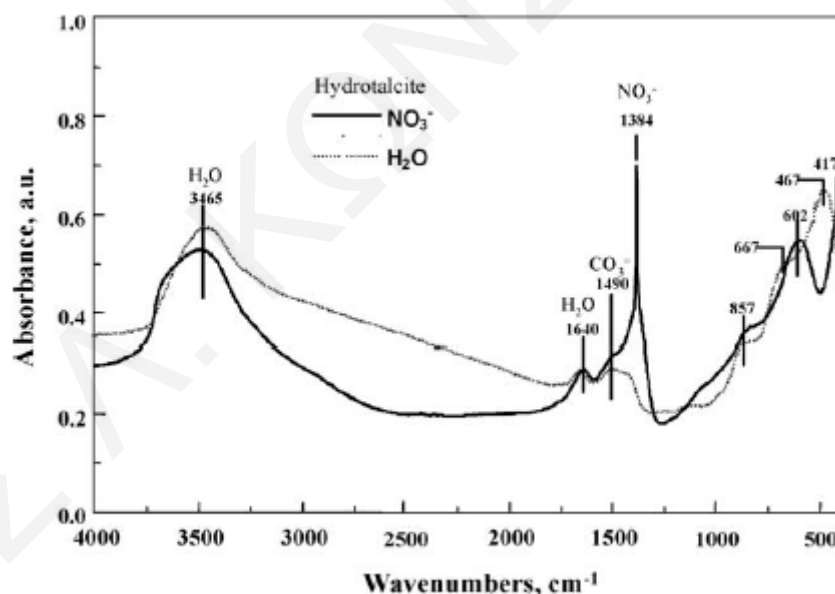
Σχήμα 1.28: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των στερεών: (A) Cu/Mg/Al hydrotalcite, (B) Pd-Cu/Mg/Al hydrotalcite μετά από πύρωση, (C) Pd-Cu/Mg/Al hydrotalcite μετά από αναγωγή, (D) Pd-Cu/Mg/Al hydrotalcite μετά από επαφή με διάλυμα νιτρικών [81].

Πίνακας 1.12. Ανάλυση ατομικού αζώτου στον καταλύτη Pd-Cu/Mg/Al μετά από διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης [31].

Time of reaction (min)	0	10	40	50	100	200
Content of N (%)	0.50	0.50	0.44	0.27	0.19	0.03

Επιπρόσθετα, η παρουσία των νιτρικών στον υδροταλσίτη επιβεβαιώνεται και από την ισχυρή απορρόφηση στα 1384 cm^{-1} στο φάσμα υπερόθρου (Σχήμα 1.29). Το πιο πάνω αποτέλεσμα μπορεί να εξηγηθεί με βάση το φαινόμενο μνήμης (memory effect) του υδροταλσίτη. Ο τελευταίος όταν ενυδατωθεί αποκτά θετικό φορτίο στα στρώματα της δομής

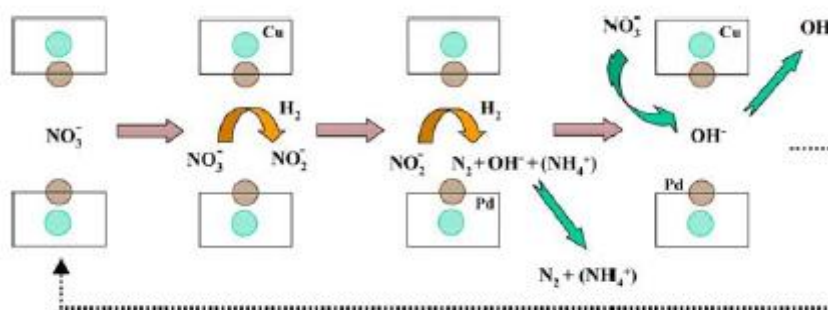
του, αναγκάζοντας τα νιτρικά ιόντα να τοποθετηθούν ενδιάμεσα των επιπέδων, αντισταθμίζοντας έτσι το θετικό φορτίο. Παρόλο που η ειδική επιφάνεια του αναγεννημένου υδροταλσίτη είναι πολύ μικρή, τα νιτρικά ιόντα έλκονται από ιονικές δυνάμεις και οδηγούνται ανάμεσα στα μοριακά επίπεδα. Λόγω αυτού, τα νιτρικά ανάγονται σε νιτρώδη από ενεργά γειτονικά καταλυτικά κέντρα Pd/Cu. Εφόσον το πρώτο στάδιο αναγωγής δεν περιλαμβάνει μεταβολή του φορτίου των ιόντων, που βρίσκονται στα ενδιάμεσα κενά της δομής του καταλύτη, τα νιτρώδη που σχηματίζονται παραμένουν στα ενδιάμεσα κενά έτσι ώστε να αντισταθμίζουν το θετικό φορτίο του υδροταλσίτη, με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η αναγωγή τους σε άζωτο. Κατά την διάρκεια της πιο πάνω αντίδρασης, η ηλεκτρο-ουδετερότητα του συστήματος διατηρείται σταθερή από τα OH^- που παράγονται. Αυτό μπορεί να ισοσταθμίσει το φορτίο του υδροταλσίτη όταν παράγεται N_2 , ή σε μικρότερη έκταση NH_3 , με αποτέλεσμα τα προϊόντα να απελευθερώνονται εύκολα στο διάλυμα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την αύξηση του pH που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της πιο πάνω αντίδρασης (pH από 10.6 σε 11.2).



Σχήμα 1.29: Φάσμα υπερόθρου (IR) του πυρωμένου καταλύτη Pd-Cu/Mg/Al σε επαφή με διάλυμα νιτρικών (-) και μετά από επαφή με νερό (...) [81].

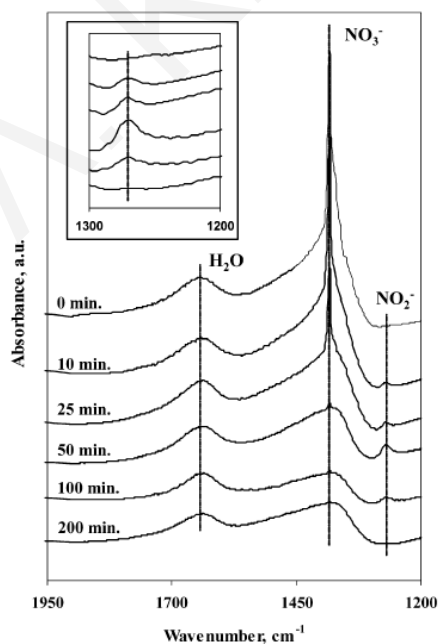
Η πιο πάνω καταλυτική συμπεριφορά μειώνει τα προβλήματα που σχετίζονται με τη δυσκολία διάχυσης των προϊόντων και αντιδρώντων, η οποία επιδρά στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Τα OH^- μπορούν να αντικατασταθούν από NO_3^- στην παρουσία περίσσειας NO_3^-

και έτσι ξεκινά ένας νέος κύκλος αντιδράσεων. Η πιο πάνω διεργασία παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.30.



Σχήμα 1.30: Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H_2 σε στηριζόμενο καταλύτη Pd-Cu στον υδροταλσίτη Cu/Mg/Al [81].

Για έλεγχο της ορθότητας του τελευταίου μηχανισμού, οι Palomares et al. [81] διεξήγαγαν πειράματα χαρακτηρισμού του καταλύτη (*ex-situ*) μετά από διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Ο καταλύτης χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία IR και με στοιχειακή ανάλυση αζώτου. Το Σχήμα 1.31 παρουσιάζει φάσματα υπερώθρου που λήφθηκαν στον πιο πάνω καταλύτη μετά από διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.



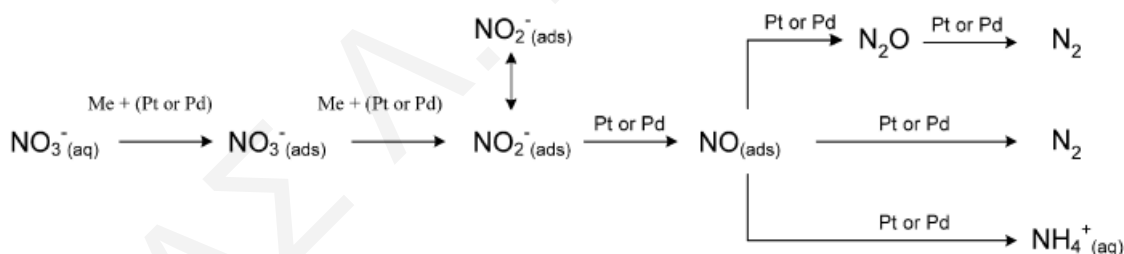
Σχήμα 1.31: Φάσματα υπερώθρου (IR) του στερεού καταλύτη Pd-Cu/Mg/Al μετά από διάφορους χρόνους αντίδρασης [81].

Το δείγμα πριν την αντίδραση ($t=0$ min) παρουσιάζει δύο απορροφήσεις, στα 1633 και 1384 cm^{-1} που οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των μορίων του νερού και στην ασύμμετρη δόνηση τάσης των δεσμών N-O των νιτρικών ιόντων, αντίστοιχα. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, η ένταση της κορυφής στα 1384 cm^{-1} που οφείλεται στα νιτρικά, μειώνεται, ενώ εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 1268 cm^{-1} που οφείλεται στα νιτρώδη ιόντα. Η απορρόφηση που οφείλεται στα νιτρικά χάνεται μετά από 50 min αντίδρασης, χρόνος που αντιστοιχεί σε 100% μετατροπή των νιτρικών. Από την άλλη, η κορυφή που οφείλεται στα νιτρώδη (1268 cm^{-1}) φθάνει στη μέγιστη τιμή της στα 50 min και μετά μειώνεται, όπου μετά από 100 min αντίδρασης εξαφανίζεται. Τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε καλή συμφωνία με την ποσότητα του αζώτου που βρέθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (Πίνακας 1.12), όπως υπολογίστηκε μετά από στοιχειακή ανάλυση. Με βάση τα πιο πάνω, είναι εμφανές ότι αρχικά τα νιτρικά ιόντα προσροφούνται στον υδροταλσίτη μέχρι να επέλθει ηλεκτρική ουδετερότητα της επιφάνειάς του. Το περιεχόμενο άζωτο στον καταλύτη είναι σταθερό μέχρι η συγκέντρωση των νιτρικών στο διάλυμα να μειωθεί σημαντικά (π.χ., μετά από 40 min). Ακολούθως, το ποσό του περιεχόμενου αζώτου στα δείγματα μειώνεται, αφού τα αρνητικά φορτισμένα νιτρικά ιόντα είναι πλέον πολύ λίγα για να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο των στρωμάτων του υδροταλσίτη. Παρ' όλα αυτά, όσο τα νιτρώδη βρίσκονται στο διάλυμα, η ποσότητα του αζώτου που περιέχεται στον καταλύτη δε μηδενίζεται παρά μόνο μετά το τέλος της αντίδρασης, όπου και επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή των νιτρικών και νιτρωδών σε αέριο άζωτο. Εφόσον η παρουσία των κατιόντων ή μη φορτισμένων μορίων στα ενδιάμεσα κενά του υδροταλσίτη δεν είναι επιθυμητή, το άζωτο ή η αμμωνία που παράγεται απελευθερώνονται εύκολα στο διάλυμα λόγω των ιοντικών αλληλεπιδράσεων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη στοιχειακή ανάλυση που έγινε στον καταλύτη και η οποία έδειξε ότι δεν υπήρχαν ίχνη αζώτου μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Αρκετοί ερευνητές ισχυρίζονται ότι η αναγωγή του προσροφημένου στην επιφάνεια ευγενούς μετάλλου (π.χ., Pt) μονοξειδίου του αζώτου NO_{ads} αποτελεί το καθοριστικό βήμα για την εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- και NO_2^- (Σχ. 1.32) [92, 118, 141, 145]. Συγκεκριμένα, Οι Sa et al. [146] μετά από *in situ* μελέτη του καταλύτη Pd/TiO₂ με FTIR έχουν βρει ότι τα NO_3^- αντιδρούν πιο εύκολα από τα NO_2^- και αυτά με τη σειρά τους πιο εύκολα από τα NO. Επίσης έχουν βρει ότι τα NO_3^- και τα NO_2^- προσροφούνται στις όξινες θέσεις κατά Lewis, μετά από ανταλλαγή με τα επιφανειακά υδροξύλια, και ανάγονται από τη μερικώς

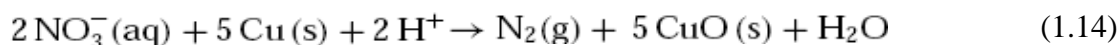


ανηγμένη TiO_2 (Ti_4O_7) και από το Pd. Επιπλέον, ισχυρίζονται ότι η επιφανειακή συγκέντρωση των ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση καθορίζει την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Συγκεκριμένα, υψηλές συγκεντρώσεις NO_2^- οδηγούν στο σχηματισμό N_2 και N_2O , ενώ χαμηλές συγκεντρώσεις προσροφημένου NO οδηγούν στο σχηματισμό NH_4^+ . Τα αποτελέσματα των Sa et al. [146] επιβεβαιώθηκαν και από τους Ebbesen et al. [147-149], οι οποίοι μελέτησαν την *in-situ* αναγωγή των νιτρωδών ιόντων σε μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd/ Al_2O_3 με τη χρήση ATR-IR (Attenuated Total Reflection-Infrared). Έπειτα από προσρόφηση NO_2^- στο στερεό Pd/ Al_2O_3 παρουσία H_2 παρατηρήθηκε σχηματισμός προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών NO_{-s} , NH_{2-s} και $\text{NH}_4^+_{-s}$ στην επιφάνεια Pd. Η διαδοχική αναγωγή του NO_{-s} με H_2 οδήγησε στο σχηματισμό N_2 , ενώ η αναγωγή του NH_{2-s} με H_2 σε NH_4^+ . Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός N_2 επήλθε έμμεσα από το σχηματισμό προσροφημένων ειδών NO_{-s} η διάσπαση των οποίων οδήγησε σε προσροφημένα είδη N_2O_{-s} , τα οποία ανάχθηκαν εκλεκτικά σε N_2 από το προσροφημένο ατομικό H_s στο Pd. Από την άλλη, ο σχηματισμός NH_4^+ είναι το αποτέλεσμα μιας επαναλαμβανόμενης αναγωγής του NO_2^- με H_2 η οποία οδηγεί στο σχηματισμό διαφορετικών προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών (π.χ., $\text{HNO}_2^-_{-s}$, HNO_{-s} , $\text{NH}_2^-_{-s}$). Η αντίδραση αυτή απαιτεί υψηλή συγκέντρωση προσροφημένων ατόμων υδρογόνου. Στο Σχήμα 1.32 περιγράφεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης [146-148] όπου τα τελικά προϊόντα (N_2 και NH_4^+) σχηματίζονται μέσω δύο παράλληλων αντιδράσεων αναγωγής με H_2 .

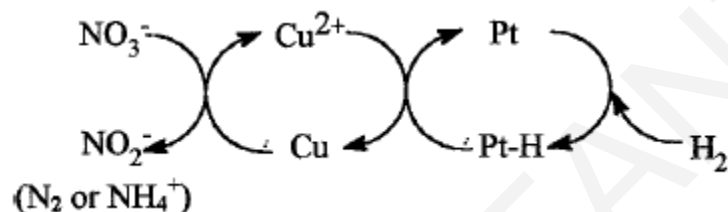


Σχήμα 1.32. Σχηματικό διάγραμμα αναγωγής NO_3^- και NO_2^- με τη χρήση διμεταλλικού καταλύτη Pt (Me-Pt) ή Pd (Me-Pd) [92, 118, 141, 145].

Οι Epron et al. [82] ανέφεραν ότι οι μονομεταλλικοί καταλύτες Pt είναι ανενεργοί ως προς την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- , ενώ οι μονομεταλλικοί καταλύτες Cu μπορούν και ανάγουν τα NO_3^- (Εξ. 1.14) αλλά απενεργοποιούνται γρήγορα.

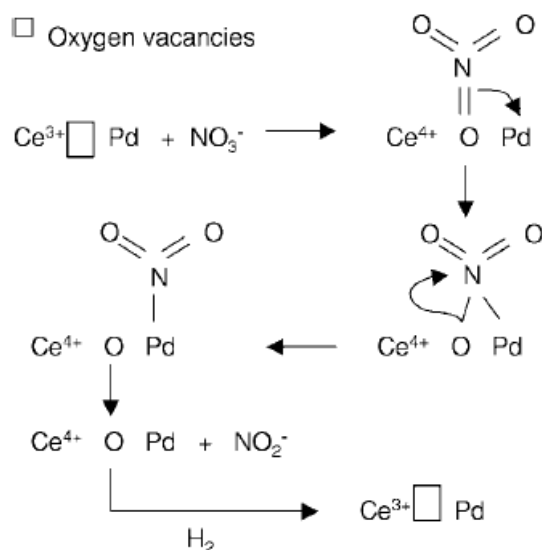


Για τον πιο πάνω λόγο, οι Epron et al. [82] υποθέτουν ότι το πρώτο στάδιο στην αναγωγή NO_3^- είναι πιθανόν η οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ Cu^0 και NO_3^- , όπου παράγονται τα ενδιάμεσα είδη NO_2^- ή απ' ευθείας N_2 και NH_4^+ με οξείδωση του Cu σε Cu^{2+} . Επομένως, ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου είναι να ενεργοποιεί (διασπά) το μοριακό υδρογόνο σε ατομικό H , επιτρέποντας έτσι την αναγωγή του Cu^{2+} σύμφωνα με το ακόλουθο Σχήμα 1.33:



Σχήμα 1.33: Ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου στον οξειδοαναγωγικό κύκλο Cu [82].

Τα ενδιάμεσα είδη NO_2^- με τη σειρά τους ανάγονται είτε στην επιφάνεια του Cu^0 είτε στο ευγενές μέταλλο. Οι Epron et al. [131] αναφέρουν επίσης ότι ο στηριζόμενος μονομεταλλικός καταλύτης Pd σε CeO_2 είναι ενεργός ως προς την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- , γεγονός το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα όσα έχουν προαναφερθεί. Το πιο πάνω γεγονός οδηγεί στην υπόθεση ότι το υπόστρωμα (CeO_2) λαμβάνει έμμεσα μέρος στην αντίδραση αναγωγής των NO_3^- . Ο μηχανισμός που προτείνεται από τους πιο πάνω ερευνητές είναι παρόμοιος με τον τελευταίο μηχανισμό που έχει προαναφερθεί και έχει προταθεί από τους ίδιους [82]. Η μόνη διαφορά είναι το γεγονός ότι την θέση του Cu την παίρνει το Ce . Έχει βρεθεί με πειράματα H_2 -TPR ότι το CeO_2 κατά την προκατεργασία του με H_2 σε υψηλές θερμοκρασίες ανάγεται μερικώς σε Ce_2O_3 ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) με ταυτόχρονο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου. Με βάση τα πιο πάνω, έχει προταθεί ο μηχανισμός του Σχήματος 1.34:



Σχήμα 1.34. Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής NO_3^- στον καταλύτη Pd/CeO₂ [131].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.34, η αναγωγή των νιτρικών γίνεται μέσω της αλληλεπίδρασης των ατόμων O και N των NO_3^- με τις κενές θέσεις οξυγόνου και ατόμου Pd, αντίστοιχα. Τα NO_2^- που σχηματίζονται ακολούθως ανάγονται από το H₂ στους μεταλλικούς κρυσταλλίτες Pd. Οι Sa et al. [130] προτείνουν τον εξής μηχανισμό για την αναγωγή των NO_3^- με τη χρήση μονομεταλλικού καταλύτη Pd/TiO₂:

(α) Τα NO_3^- προσροφούνται στις κενές θέσεις οξυγόνου του TiO₂. Αυτές οι θέσεις βρίσκονται σε επαφή με τα σωματίδια Pd.

(β) Η αναγωγή των NO_3^- γίνεται ακολούθως από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα κέντρα Ti³⁺ τα οποία δημιουργούνται από τα φυσικά προσροφημένα υδρογόνα (β-hydride). Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στην αναγωγή των NO_3^- μεταφέρονται πρώτα από το υπόστρωμα στο Pd και από το Pd στα NO_3^- (SMSI), ή μπορούν να μεταφερθούν απ' ευθείας από το υπόστρωμα.

1.5. Επίδραση Φόρτισης Μετάλλων

Οι Pinitich et al. [64] μελέτησαν την επίδραση της φόρτισης μετάλλου στην καταλυτική αναγωγή NO_3^- σε καταλύτες Pd-Cu/γ-Al₂O₃. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας διαλύματα νιτρικού χαλκού και παλλαδίου. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι καταλύτες 4.1 %κ.β. Pd/Al₂O₃ και 1.7 %κ.β. Cu/Al₂O₃. Στους διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu/Al₂O₃ η φόρτιση του Pd ήταν 5 %κ.β. και του Cu 1.0-7.0 %κ.β. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 1.13 [64].

Πίνακας 1.13. Καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Pd/Al₂O₃ και Pd-Cu/Al₂O₃ [64].

Atomic ratio of metals in catalyst	X _{NO₃⁻} = 25%		X _{NO₃⁻} = 50%		X _{NO₃⁻} = 75%		X _{NO₃⁻} = 90%		X _{NO₃⁻} = 95%	
	S _{NO₃⁻} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{NO₃⁻} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{NO₃⁻} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{NO₃⁻} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{NO₃⁻} (%)	S _{NH₄⁺} (%)
Pd	0	29.0	0	66.0	0	68.0	0	81.0	0	87.0
Pd:Cu = 1:0.33	23.2	11.6	12.5	21.0	5.2	25.0	1.6	31.8	0.9	32.3
Pd:Cu = 1:0.8	22.3	8.6	18.2	10.3	14.0	19.5	7.1	23.9	5.0	24.8
Pd:Cu = 1:2.25	38.0	10.3	43.2	13.4	31.0	17.0	22.9	21.8	17.8	24.3

Συνθήκες αντίδρασης: T= 298 K, P= 1 bar, [NO₃⁻]= 200 mg/l, pH=6.0.

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την εργασία των Pinitich et al. [64] είναι τα ακόλουθα:

α) Ο καταλύτης Pd/γ-Al₂O₃ επιδεικνύει χαμηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N₂.

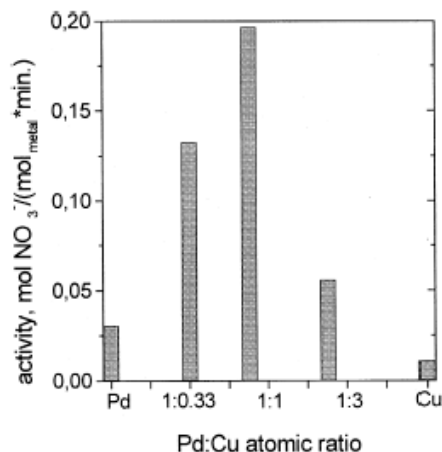
β) Ο Cu μόνος του ως καταλύτης είναι ανενεργός. Μαζί όμως με το Pd παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και επίσης ελαττώνει την ποσότητα της αμμωνίας που παράγεται (αύξηση εκλεκτικότητας ως προς N₂).

γ) Το στερεό 5%Pd-4%Cu/γ-Al₂O₃ παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες που μελετήθηκαν.

Έχει βρεθεί ότι ο Cu με το Pd σχηματίζουν κράμα, όπου στη φάση αυτή βρίσκονται τα ενεργά κέντρα αναγωγής των νιτρικών [64]. Στην περίπτωση των NO₂⁻ ο Cu δρα απλά ως μέσο διασποράς του Pd, εφόσον το τελευταίο είναι η μόνη ενεργή φάση. Το Σχήμα 1.35 συγκρίνει επίσης την ενεργότητα (ρυθμός μετατροπής NO₃⁻) των καταλυτών που μελετήθηκαν από τους Pinitich et al. [64] σε σχέση με τον ατομικό λόγο Pd/Cu. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.35, το Pd και ο Cu από μόνα τους παρουσιάζουν χαμηλή ενεργότητα ως προς τη μετατροπή των NO₃⁻, ενώ όταν βρίσκονται μαζί παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα. Συγκεκριμένα, βρέθηκε να παρουσιάζουν μέγιστη ενεργότητα σε αναλογία Pd/Cu ίση με 1.0/0.8.

Στον Πίνακα 1.14 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης Sn στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd-Sn/ρητίνη [105]. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.14, με αύξηση της φόρτισης Sn επιτυγχάνεται αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη χωρίς να αυξάνεται η παραγόμενη ποσότητα NH₄⁺.



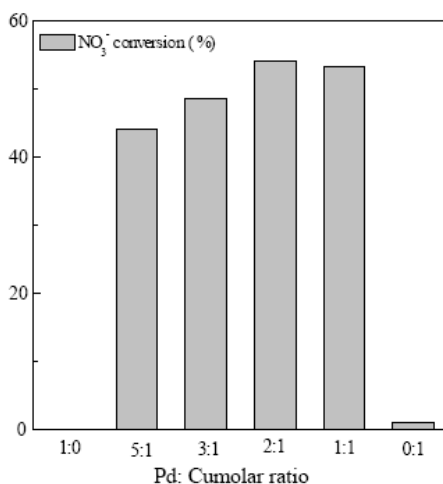


Σχήμα 1.35. Ρυθμός μετατροπής NO₃⁻ ως προς το λόγο Pd/Cu στους καταλύτες Pd/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ και Pd-Cu/Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: T=298 K, P_{H₂}=1 bar, [NO₃⁻]=50 mg/l, pH=6.0 [64].

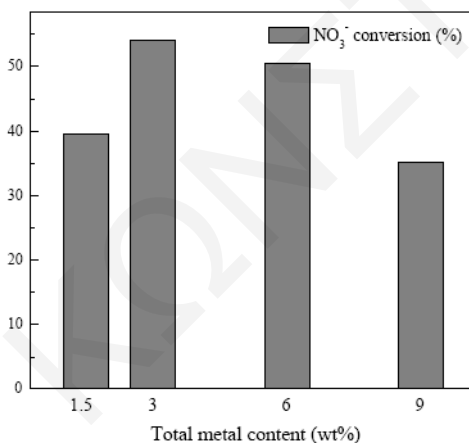
Πίνακας 1.14. Επίδραση της φόρτισης Sn (% κ.β.) στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα στηριζομένων καταλυτών Pd-Sn σε ακρυλική ρητίνη [105].

Sample #	Sn (%)	Activity (100 × h ⁻¹)	Ammonia (ppm)
1	1.0	2.2	13
2	1.8	4.1	12
3	2.0	5.0	13
4	3.2	5.2	11

Στα Σχήματα 1.36 και 1.37 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου Pd/Cu και της συνολικής φόρτισης μετάλλων, αντίστοιχα, τόσο στο ποσοστό μετατροπής των NO₃⁻ και NO₂⁻ όσο και στην παραγωγή NH₄⁺ [75]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.36, καθώς μειώνεται ο λόγος Pd:Cu η μετατροπή των NO₃⁻ αυξάνει και φθάνει σε μέγιστο για λόγο Pd:Cu ίσο με 2:1. Στο Σχήμα 1.37 φαίνεται καθαρά ότι με αύξηση της συνολικής φόρτισης μετάλλων (Pd και Cu) επιτυγχάνεται μέγιστο στη μετατροπή των NO₃⁻ για συνολική φόρτιση ίση με 3%κ.β. Στο Σχήμα 1.38 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης του χαλκού στη μετατροπή των νιτρικών και στο είδος των προϊόντων που παράγονται σε καταλύτες Pd-Cu/AC [59]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.38, υπάρχει μέγιστη παραγωγή N₂ για συγκέντρωση Cu ίση με 0.6 %κ.β.



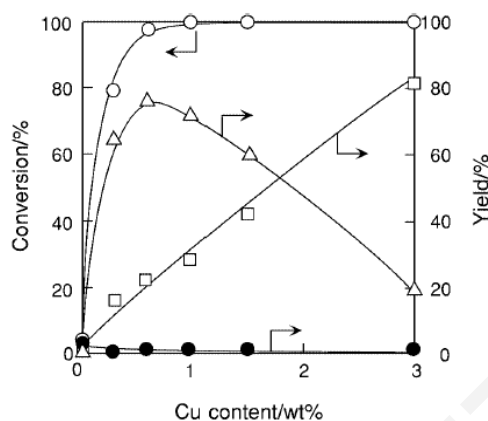
Σχήμα 1.36. Επίδραση του λόγου Pd:Cu στην μετατροπή των νιτρικών σε στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu/TiO₂ (Pd+Cu=3 %κ.β.) [75].



Σχήμα 1.37. Επίδραση της συνολικής φόρτισης μετάλλων (Pd και Cu) στη μετατροπή των νιτρικών σε καταλύτες Pd-Cu/TiO₂ (Pd:Cu=2:1 mol/mol) [75].

Στο Πίνακα 1.15 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης των μετάλλων Cu, Pd και Pt στην ενεργότητα του στηριζόμενου καταλύτη σε γ -Al₂O₃ και στην εκλεκτικότητα σε NH₄⁺ [82]. Γενικά, μπορεί να λεχθεί ότι η προσθήκη χαλκού στο καταλυτικό σύστημα είναι επιζήμια ως προς την αναγωγή των νιτρικών, εφόσον μειώνει την ενεργότητα του καταλύτη και αυξάνει την παραγωγή αμμωνιακών ιόντων [99]. Παρολ' αυτά, οι μονομεταλλικοί καταλύτες Pd είναι ανενεργοί ως προς την αναγωγή των νιτρικών. Για την επίτευξη ικανοποιητικής αναγωγής χρειάζεται απαραίτητα η προσθήκη χαλκού. Αυξάνοντας τη φόρτιση χαλκού στο καταλυτικό σύστημα παρατηρείται αύξηση της ενεργότητας με δημιουργία μεγίστου. Είναι γνωστό ότι για να αναχθούν πλήρως τα νιτρικά σε αέριο άζωτο

απαιτείται η παρουσία ελεύθερων κέντρων Pd. Παρ' όλα αυτά, με αύξηση της φόρτισης Cu αυξάνεται το ποσοστό επικάλυψης των κρυσταλλιτών Pd από κρυσταλλίτες Cu με αποτέλεσμα τα νιτρώδη που παράγονται από τη διμεταλλική φάση Pd-Cu να μη μπορούν να αναχθούν πλήρως από γειτονικούς κρυσταλλίτες Pd.



Σχήμα 1.38. Επίδραση της φόρτισης χαλκού στη μετατροπή των νιτρικών και στην απόδοση των προϊόντων που παράγονται με χρήση H_2 σε καταλύτες 5% κ.β. Pd/x% κ.β. Cu/AC: (○) NO_3^- , (●) NO_2^- , (Δ) N_2 , και (□) NH_3 . Συνθήκες αντίδρασης: $w=1.0$ g, $T=333$ K, $[NO_3^-]=200$ ppm ($NaNO_3$, 0.13 mmol \cdot h $^{-1}$) $P_{H_2}=1$ atm (3.5 mmol \cdot h $^{-1}$) [59].

Πίνακας 1.15. Επίδραση της φόρτισης των μετάλλων Cu, Pd, και Pt στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε NH_4^+ στηριζόμενων καταλυτών σε Al_2O_3 [82].

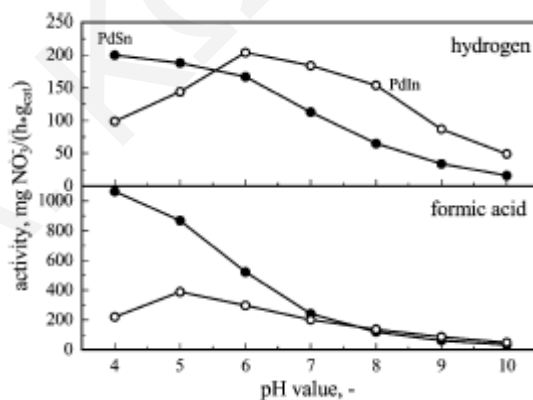
Cu (wt.%)	Pd or Pt (wt.%)	Cu / Pd or Pt (atomic ratio)	Activity ^a for nitrate reduction, (mol/min \cdot g _{cat})	Selectivity (% of NH_4^+) for nitrate reduction
● Pd-based catalysts				
3.9	1.7	4	2×10^{-5}	—
1	1.7	1	4×10^{-5}	4
0.7	1.7	0.71	5×10^{-5}	2
0.5	1.7	0.5	8×10^{-5}	1
0.4	1.7	0.4	7×10^{-5}	1
● Pt-based catalysts				
1	3	1	9×10^{-5}	4
0.5	3	0.5	3×10^{-5}	1

1.6. Επίδραση pH

Η φύση των προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη εξαρτάται σημαντικά από το pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, σε χαμηλό pH προσροφούνται κυρίως αναγωγικά

(υδρογονομένα) είδη, ενώ σε υψηλό pH προσροφούνται υδροξύλια ή οξειδωμένα είδη. Δηλαδή, ο καταλύτης είναι πιο ανηγμένος σε χαμηλό pH και πιο οξειδωμένος σε υψηλό pH [150, 151]. Εφόσον τα νιτρικά πρέπει να προσροφηθούν πριν να αναχθούν, σε χαμηλό pH παρατηρείται ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων νιτρικών και της ανηγμένης ή θετικά φορτισμένης επιφάνειας. Το φαινόμενο αυτό διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τη φύση του στηριζόμενου μετάλλου (Sn, In, Cu). Ο χαλκός είναι περισσότερο ευγενές μέταλλο και έτσι φορτίζεται αρνητικά σε υψηλότερες τιμές pH σε σχέση με τα μέταλλα Sn και In. Πράγματι, οι Prusse et al. [12] βρήκαν ότι ο διμεταλλικός καταλύτης Pd-Cu είναι πιο ενεργός σε pH γύρω στο 9. Η πιο πάνω τιμή του pH είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή των καταλυτών Pd-Sn και Pd-In.

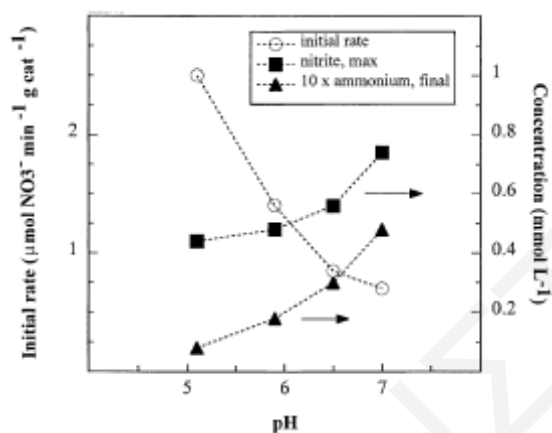
Σε υψηλά pH παρατηρείται πτώση της ενεργότητας του καταλύτη (Σχήμα 1.39), επειδή κάτω από αυτές τις συνθήκες τα ενεργά κέντρα του καταλύτη καλύπτονται από ισχυρά προσροφημένα οξυγονωμένα είδη (π.χ., OH, OH⁻, O²⁻). Αυτά τα προσροφημένα είδη είναι συνήθως αρνητικά φορτισμένα, με αποτέλεσμα να απωθούν τα επίσης αρνητικά φορτισμένα νιτρικά ιόντα και τελικά να μην επιτρέπουν την προσρόφιση τους στην επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα 1.39: Ικανότητα απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων σε συνάρτηση με το pH χρησιμοποιώντας υδρογόνο ή φορμικό οξύ ως αναγωγικό. Καταλύτης: 5%Pd/1.25%Sn/Al₂O₃(●), 5%Pd/1%In/Al₂O₃(○) [12].

Η λεπτομερής ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων των Pintar et al. [11] επιβεβαιώνει ότι η αποτελεσματικότητα των διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu επηρεάζεται από το ρυθμό διάχυσης των OH⁻ από το στρώμα Helmholtz προς τα ενεργά κέντρα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα υδροξύλια αυξάνουν το pH γύρω από τα ενεργά κέντρα, με αποτέλεσμα να

ελαττώνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 . Ο διμεταλλικός καταλύτης Pd-Cu παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό νιτρικού χαλκού και νιτρικού παλλαδίου σε $\gamma-Al_2O_3$ (μέση διάμετρο σωματιδίων 25 μm , μέση διάμετρος πόρων 10-26 μm). Οι φορτίσεις των μετάλλων Pd και Cu ήταν 4.7 και 1.4 % κ.β., αντίστοιχα. Στο Σχήμα 1.40 φαίνεται η επίδραση του pH στην αρχική ταχύτητα απομάκρυνσης των νιτρικών στον καταλύτη Pd-Cu/GFC [103].



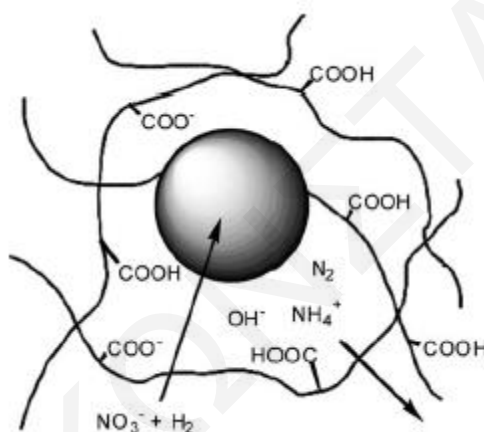
Σχήμα 1.40. Επίδραση pH στην αρχική ταχύτητα απομάκρυνσης των νιτρικών, στη μέγιστη συγκέντρωση νιτρώδων, και στις τελικές συγκεντρώσεις αμμωνιακών ιόντων που λήφθηκαν στον καταλύτη Pd-Cu/GFC. Συνθήκες αντίδρασης: $w=5.5g$, $T=25^\circ C$ [103].

Οι Yoshinaga et al. [59] μελέτησαν την ενεργότητα διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu σε διάφορα υποστρώματα (ενεργός άνθρακας, $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2). Παρατήρησαν ότι όταν χρησιμοποιείται HNO_3 ($pH=2.3$) αντί $NaNO_3$ ($pH=5.4$) ως πηγή NO_3^- , η ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd-Cu/AC και Pd-Cu/ Al_2O_3 αυξάνεται (Πίνακας 1.2). Οι Roveda et al. [105] σημειώνουν ότι ο έλεγχος του pH στην περιοχή γύρω από τα ενεργά καταλυτικά κέντρα είναι αναγκαίος για την επίτευξη χαμηλού ποσοστού σχηματιζόμενων αμμωνιακών ιόντων (υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2). Για τον πιο πάνω λόγο χρησιμοποίησαν ακρυλική ρητίνη ως υπόστρωμα για τα μέταλλα Pd και Cu. Η ακρυλική ρητίνη είναι οργανικό πολυμερές που φέρει καρβοξυλικές ομάδες. Οι όξινες καρβοξυλικές ομάδες μπορούν να διατηρούν χαμηλό pH στην περιοχή των ενεργών κέντρων, εξουδετερώνοντας τα OH^- που παράγονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 . Στον Πίνακα 1.16 παρουσιάζεται η επίδραση της αναγέννησης των όξινων ομάδων (με HCl) στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών που μελετήθηκαν σύμφωνα με τον Πίνακα 1.7 [105].

Πίνακας 1.16. Επίδραση της αναγέννησης των όξινων ομάδων (με HCl) στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών 9, 2, 6 και 4 σύμφωνα με τον Πίνακα 1.3 [105].

Sample #	Regeneration	Activity ($100 \times \text{h}^{-1}$)	Ammonia (ppm)
9	yes	3.8	7.1
2	no	4.1	12
6	yes	4.3	7.7
4	no	5.2	11

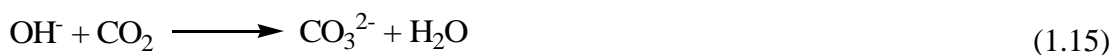
Το Σχήμα 1.41 παρουσιάζει διαγραμματικά απλοποιημένη μικροσκοπική δομή των στηριζόμενων καταλυτών που παρασκευάστηκαν από τους Roveda et al. [105].



Σχήμα 1.41. Σχηματική απεικόνιση της μικροσκοπικής δομής των στηριζόμενων καταλυτών που μελετήθηκαν από τους Roveda et al. [105]. Οι καρβοξυλικές ομάδες ελέγχουν το pH στην περιοχή γύρω από το ενεργό κέντρο.

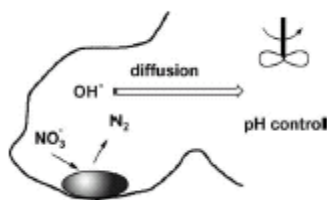
1.7. Επίδραση CO_2 στην τροφοδοσία

Οι Pintar et al. [11] όταν στα καταλυτικά πειράματα τους (καταλύτης: 4.7% Pd-1.4% Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) χρησιμοποιήθηκε ως αραιωτικό μέσο του υδρογόνου της τροφοδοσίας το CO_2 , παρατηρήθηκαν μεγαλύτεροι ρυθμοί αναγωγής των νιτρικών ιόντων. Αυτό βρέθηκε να οφείλεται στο γεγονός ότι το CO_2 εξουδετερώνει τα OH^- που σχηματίζονται κατά την αντίδραση (Εξ. 1.15) διατηρώντας το pH σταθερό και σε χαμηλά επίπεδα.



Οι Gavagnin et al. [83] μελέτησαν την αναγωγή των νιτρικών σε καταλύτες Pd και Pd-Cu στηριζόμενους σε ZrO_2 ή SnO_2 . Παρατήρησαν ότι παράγεται περισσότερη αμμωνία σε υψηλότερα pH διαλύματος (Σχήμα 1.7 και Πίνακας 1.10). Αυτό εξηγείται ως ακολούθως.

Κατά την αναγωγή των νιτρικών παράγονται OH^- με αποτέλεσμα να αυξάνεται το pH μέσα στους πόρους του υποστρώματος. Η ανάδευση δεν μπορεί να ομαλοποιήσει το pH μέσα στους πόρους λόγω φαινομένων διάχυσης. Παρουσία όμως CO_2 μπορούν να εξουδετερωθούν τα OH^- , να μειωθεί το pH, και ταυτόχρονα να αυξηθεί η εκλεκτικότητα σε άζωτο. Επίσης, η χαμηλή πορωσιμότητα του SnO_2 (μεγάλο άνοιγμα πόρων) ευνοεί τη διάχυση ιόντων στο εσωτερικό των πόρων. Στο πιο κάτω διάγραμμα (Σχήμα 1.42) φαίνεται σχηματική απεικόνιση ενός πόρου του καταλύτη και τα φαινόμενα που σχετίζονται με την αναγωγή των νιτρικών.



Σχήμα 1.42. Σχηματική απεικόνιση ενός πόρου του καταλύτη και των φαινομένων που σχετίζονται με την αναγωγή των νιτρικών.

Οι Gao et al. [75] παρατήρησαν ότι παρουσία CO_2 βελτιώνεται σημαντικά η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 αλλά η ενεργότητα των καταλυτών Pd-Cu/ Al_2O_3 και Pd-Cu/ TiO_2 πρακτικά μένει αμετάβλητη.

1.8. Επίδραση Σκληρότητας και Είδους του Άλατος

Οι Pintar et al. [11] μελέτησαν την επίδραση της σκληρότητας και του είδους του άλατος στην εκλεκτικότητα και στο ρυθμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων με τη χρήση διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu. Διεξήχθησαν πειράματα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων σε ισόθερμο ημι-αυτόκλειστο “slurry” αντιδραστήρα. Μετά από χρησιμοποίηση διαφόρων αλάτων ως πηγή νιτρικών, βρέθηκε ότι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης αναγωγής τους αυξάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, και ότι αλλάζει αναλογικά με το δυναμικό ιονισμού του κατιόντος (counter ion) που είναι παρόν στο υδατικό διάλυμα. Η προσωρινή σκληρότητα του πόσιμου νερού δεν βρέθηκε να επιδεικνύει κανένα παρεμποδιστικό παράγοντα στην εκλεκτικότητα και στην έκταση της απομάκρυνσης των νιτρικών. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αισθητή μείωση της ταχύτητας απονίτρωσης παρουσία όξινων ανθρακικών ιόντων. Αυτό οφείλεται στην όμοια δομή των νιτρικών και των όξινων ανθρακικών ιόντων γεγονός που οδηγεί στην ανταγωνιστική προσρόφηση τους στα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν σε άλλη εργασία των Pintar et al. [104] (καταλύτης Pd-Cu/Al₂O₃), στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης, ήταν αρκετά ικανοποιητικά, αφού τα νιτρικά μετά από κάποιο χρόνο αντίδρασης εξαλείφονταν ενώ τα αμμωνιακά ιόντα που παράγονταν δεν ξεπερνούσαν το επιτρεπτό όριο. Όταν όμως γινόταν χρήση κανονικού πόσιμου νερού η εκλεκτικότητα και η ενεργότητα των καταλυτών μειωνόταν αισθητά. Οι Pintar et al. [104] εισηγήθηκαν ότι αυτό οφείλεται στην προσωρινή σκληρότητα του νερού εφόσον ο συνολικός οργανικός άνθρακας του πόσιμου νερού ήταν πρακτικά αμελητέος.

Οι Mataton et al. [103] χρησιμοποιώντας ως πηγή νιτρικών διάφορα νιτρικά άλατα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενεργότητα του καταλύτη Pd/Cu-GFC αυξάνεται ως ακολούθως:



Βρέθηκε ότι παρουσία κατιόντων με φορτίο +2 παραγόταν περισσότερο από διπλάσια ποσότητα αμμωνιακών ιόντων. Επίσης, βρέθηκε ότι τα θειϊκά και χλωριούχα ιόντα δεν επηρεάζουν την ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη. Αντίθετα, τα όξινα ανθρακικά ιόντα μειώνουν τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd/Cu-GFC.

Οι Charpin et al. [152, 153] μελέτησαν την επίδραση των Cl⁻ και SO₄²⁻ στην καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Cu-Pd/Al₂O₃ και In-Pd/Al₂O₃. Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν έχουν δείξει ότι τα Cl⁻ σε μικρές συγκεντρώσεις (50 mg/L) μειώνουν την ενεργότητα του καταλύτη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις (1000 mg/L) μειώνουν την εκλεκτικότητα ως προς N₂ όπως επίσης και την ενεργότητα. Επιπλέον, τα Cl⁻ σε υψηλές ποσότητες προκαλούν διάλυση του Cu κατά την αντίδραση. Τα SO₄²⁻ κατά την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ μετατρέπονται σε SO₃²⁻ και HS⁻. Τα τελευταία είδη προσροφούνται στο Cu, In και Pd με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η αναγωγή των NO₃⁻. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι τα HCO₃⁻ μειώνουν το ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻ [11, 99, 104].

Όλες οι μέχρι τώρα μελέτες της αναγωγής των NO₃⁻ και NO₂⁻ με τη χρήση στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών διεξάγονταν σε απιονισμένο νερό, αφού πρώτα γινόταν προσθήκη των αντίστοιχων αλάτων ή οξέων τους. Τα τελευταία περίπου 5 χρόνια μερικές μελέτες διεξάγονται σε φυσικά νερά κάτω από πραγματικές συνθήκες [154-157]. Όπως είναι γνωστό, οι καταλύτες συμπεριφέρονται διαφορετικά σε πραγματικές συνθήκες. Τα διάφορα ιόντα που βρίσκονται στα φυσικά νερά επιδρούν στην καταλυτική συμπεριφορά των στερεών. Οι Wang et al. [154] μελέτησαν την αναγωγή των NO₃⁻ με τη χρήση διμεταλλικού καταλύτη Cu-Pd/AC

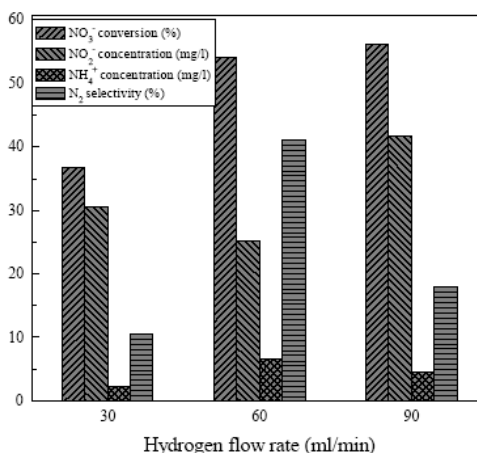


σε φυσικό νερό. Ο καταλύτης αυτός σε αποσταγμένο νερό παρουσίασε υψηλή ενεργότητα αναγωγής των NO_3^- και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 (98%). Όμως, τα οργανικά είδη που βρίσκονταν στο φυσικό νερό απενεργοποίησαν αναντίστρεπτα τον καταλύτη. Μετά την αφαίρεση των διαφόρων οργανικών ειδών με οζονόλυση, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι τα Cl^- που βρίσκονταν στο φυσικό νερό επίσης ελάττωναν την ενεργότητα του καταλύτη και την εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Ο καταλύτης όμως αυτή τη φορά μπορούσε να αναγεννηθεί. Σύμφωνα με τους Wang et al. [154] τα SO_4^{2-} και τα κατιόντα Mg^{2+} , Ca^{2+} και K^+ επιδρούσαν λίγο ή καθόλου στην καταλυτική συμπεριφορά του διμεταλλικού καταλύτη Cu-Pd/AC. Κατά την καταλυτική αναγωγή των NO_3^- στο φυσικό νερό σχηματίστηκαν υψηλότερες ποσότητες NH_4^+ από τα ανώτατα επιτρεπτά επίπεδα (0.5 mg/L). Οι Palomares et. al. [155] μελέτησαν την αντίδραση αναγωγής NO_3^- σε διάφορα φυσικά νερά με τη χρήση διμεταλλικών καταλυτών (Sn ή Cu)-Pd/ Al_2O_3 . Τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι οι καταλύτες αυτοί σε φυσικά νερά με χαμηλή αγωγιμότητα παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα αναγωγής των NO_3^- , αλλά χαμηλή εκλεκτικότητα σε N_2 . Αντίθετα, σε φυσικά νερά με υψηλή αγωγιμότητα έχει παρατηρηθεί γρήγορη απενεργοποίηση του καταλύτη. Η απενεργοποίηση αυτή αποδίδεται στην επικάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από άλατα ασβεστίου και στην δηλητηρίαση των ενεργών κέντρων Pd από τις διάφορες θειούχες ενώσεις που βρίσκονται στο φυσικό νερό. Οι Franch et al. [157] με βάση τα αποτελέσματα που έλαβαν από φάσματα XPS αποδίδουν την απενεργοποίηση των καταλυτών Sn-Pd/ Al_2O_3 στην μη αντιστρεπτή οξείδωση μερικών ενεργών κέντρων Pd-Sn, χωρίς να αποκλείουν και την απενεργοποίηση λόγω της κατακάθισης διαφόρων ιόντων που βρίσκονται στα φυσικά νερά στην επιφάνεια του καταλύτη.

1.9. Επίδραση Ογκομετρικής Ροής Υδρογόνου

Στο Σχήμα 1.43 παρουσιάζεται η επίδραση της ογκομετρικής ροής υδρογόνου στη μετατροπή των νιτρικών, στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 και στις συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO_2^- και NH_4^+ σε καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 [75].





Σχήμα 1.43. Επίδραση της ογκομετρικής ροής υδρογόνου στη μετατροπή των νιτρικών, στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ και στις συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO₂⁻ και NH₄⁺ σε καταλύτη Pd-Cu/TiO₂ (Pd:Cu=2:1 mol/mol, Pd+Cu=3 %κ.β.) [75].

Στον Πίνακα 1.17 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής υδρογόνου στο ρυθμό μετατροπής των NO₃⁻ και στη συγκέντρωση των παραγόμενων NH₄⁺. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.17 και στο Σχήμα 1.43, η μείωση της ογκομετρικής ροής υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της παραγόμενης αμμωνίας. Όμως, παρατηρείται ταυτόχρονα μείωση στο ρυθμό μετατροπής των NO₃⁻.

Πίνακας 1.17. Επίδραση της ροής υδρογόνου στη μετατροπή των NO₃⁻ και στη συγκέντρωση των παραγόμενων NH₄⁺ (0.8 g διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu και 0.6 g μονομεταλλικού καταλύτη Pd) [56].

hydrogen flow rate [ml/min]	nitrate removal activity [mg/(min*g cat)]	ammonia [mg/l]
0.2	0.05	0.48
1	0.24	1.66
5	0.49	2.36
10	0.62	2.70
50	1.08	3.00
100	1.28	3.20

1.10. Επίδραση Θερμοκρασίας Αναγωγής του Καταλύτη

Ο Πίνακας 1.18 παρουσιάζει την επίδραση της θερμοκρασίας αναγωγής του καταλύτη στο μέγεθος των κρυσταλλιτών Pd, την ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pd/SnO₂ ως προς N₂.

Πίνακας 1.18. Επίδραση της θερμοκρασίας αναγωγής του καταλύτη στο μέγεθος των κρυσταλλιτών Pd, την ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pd/SnO₂ ως προς N₂ [83].

Catalyst	Reduction temperature (°C)	Pd particle size (Å)	Initial rate (ppm/min)	Final time (min)	Final NH ₃ (ppm)	NH ₃ at 25 ppm NO ₃ ⁻ (ppm)
Pd/SnO ₂ 130	130	118	1.05	190	4.0	1.7
Pd/SnO ₂ 90	90	85	1.16	130	5.1	1.5
Pd/SnO ₂ 50	50	70	5.9	35	4.0	0.5
Pd/SnO ₂ 25	25	49	6.0	27	3.0	0.5

Συνθήκες αντίδρασης: w=0.57g/l, [NO₃]=100 mg/l, T=25°C, Q=120 ml/min.

Έχει βρεθεί ότι χαμηλή θερμοκρασία αναγωγής του καταλύτη καθίσταται σημαντικός παράγοντας έτσι ώστε να έχει ο καταλύτης υψηλή ενεργότητα, υψηλή εκλεκτικότητα και μικρά σωματίδια Pd. Οι Gao et al. [75] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε γ-Al₂O₃ και TiO₂ οι οποίοι ανάχθηκαν με χημική μέθοδο χρησιμοποιώντας KBrH₄. Με τη μέθοδο αυτή αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται σε άλλες μεθόδους αναγωγής καταλυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής διασποράς και ειδικής επιφάνειας των μετάλλων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα εξής τρία υποστρώματα: γ-Al₂O₃ (μετά από πύρωση ψεύδο-βοεμίτη στους 773 K), εμπορικό TiO₂ (P25), και TiO₂ που παρασκευάστηκε με μέθοδο sol-gel και πυρώθηκε στους 873 K. Οι καταλύτες μελετήθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα (100 mL) εφοδιασμένο με ηλεκτρομαγνητικό αναδευτήρα και θερμοστάτη. Το τελικό συμπέρασμα που εξάγεται από την εργασία των Gao et al. [75] είναι ότι ο διμεταλλικός καταλύτης Pd-Cu/TiO₂ που κατά την προκατεργασία του ανάχθηκε με χημικό τρόπο παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα ως προς την αναγωγή των νιτρικών (54%) σε σχέση με το διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂ που ανάχθηκε με αέριο H₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (29%). Η μεγαλύτερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N₂ επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το TiO₂ (P25) με φόρτιση (Pd+Cu) 3%κ.β. και ατομική αναλογία (Pd:Cu)=2.

Οι Soares et al. [97] μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας αναγωγής και οξείδωσης των διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu/AC και Pd-Cu/AC στην αναγωγή των NO₃⁻ με H₂. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενεργότητα όλων των καταλυτών ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης και αναγωγής. Σε μεγάλες θερμοκρασίες αναγωγής και οξείδωσης σχηματίζονται μεγαλύτερα σωματίδια μετάλλων και/ή κράματα μετάλλων. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αναγωγής και οξείδωσης λαμβάνονται καλύτερες εκλεκτικότητες ως προς N₂.



Σύμφωνα με τους Soares et al. [97] η βέλτιστη θερμοκρασία οξείδωσης και αναγωγής του καταλύτη είναι 200 και 100°C, αντίστοιχα.



Βιβλιογραφία

- [1] P.F. Hudak, J. Hydrol. 228 (2000) 37.
- [2] A. Kapoor, T. Viraraghavan, J. Environ. Eng. 123 (1997) 371.
- [3] L.W. Canter, "Nitrates in Groundwater", CRC Press, Boca Raton, FL 1997.
- [4] Θ. Κουϊμτζή, Κ. Φυτιάνου, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, "Χημεία Περιβάλλοντος", University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1998.
- [5] K.A. Karanasios, I.A. Vasiliadou, S. Pavlou, D.V. Vayenas, J. Hazard. Mater. 180 (2010) 20.
- [6] Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την Νιτρορίπανση- Ευropa:
<http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/nitrates/el.pdf>.
- [7] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Chem. Eng. J. 168 (2011) 493.
- [8] Θ. Κουϊμτζή, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, "Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος", University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1994.
- [9] M.F. Dahab, Y.W. Lee, I. Bogardi, Water Sci. Technol. 30 (1994) 45.
- [10] H. Yang, H. Cheng, Sep. Purif. Technol. 56 (2007) 392.
- [11] A. Pintar, M. vetinc, J. Levec, J. Catal. 174 (1998) 72.
- [12] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, J. Mol. Catal. A: Chem. 173 (2001) 313.
- [13] M.I.M. Soares, Water Air Soil Poll. 123 (2000) 183.
- [14] Ş. Aslan, Process Biochem. 40 (2005) 417.
- [15] E. Wąsik, J. Bohdziewicz, M. Błaszczuk, Process Biochem. 37 (2001) 57.
- [16] J.-J. Her, J.-S. Huang, Bioresource Technol. 54 (1995) 45.
- [17] V. Matějů, S. Čížinská, J. Krejčí, T. Janoch, Enzyme Microb. Tech. 14 (1992) 170.
- [18] C. Della Rocca, V. Belgiorno, S. Meriç, Desalination 204 (2007) 46.
- [19] M.O. Rivett, S.R. Buss, P. Morgan, J.W.N. Smith, C.D. Bemment, Water Res. 42 (2008) 4215.
- [20] S.F. Korom, Water Resour. Res. 28 (1992) 1657.
- [21] S. Ghafari, M. Hasan, M.K. Aroua, Bioresource Technol. 99 (2008) 3965.
- [22] K.M. Hiscock, J.W. Lloyd, D.N. Lerner, Water Res. 25 (1991) 1099.
- [23] N. Barrabés, J. Sá, Appl. Catal. B: Environ. 104 (2011) 1.
- [24] C.M. Rust, C.M. Aelion, J.R.V. Flora, Water Res. 34 (2000) 1447.
- [25] A.R. Dinçer, F. Kargi, Environ. Technol. 20 (1999) 1147.
- [26] W.J. Hunter, J. Contam. Hydrol. 66 (2003) 79.



- [27] F. Sáez, C. Pozo, M.A. Gómez, B. Rodelas, J. González-López, *Environ. Toxicol. Chem.* 22 (2003) 1993.
- [28] A.M. Blackmer, J.M. Bremner, *Soil Biol. Biochem.* 10 (1978) 187.
- [29] R.C. Starr, R.W. Gillham, *Ground Water* 31 (1993) 934.
- [30] P.-A. Jacinthe, P.M. Groffman, A.J. Gold, *J. Environ. Qual.* 27 (1998) 156.
- [31] K.J. Devito, D. Fitzgerald, A.R. Hill, *J. Environ. Qual.* 29 (2000) 1075.
- [32] L.H. Liu, A. Koenig, *Process Biochem.* 37 (2002) 885.
- [33] H.S. Moon, K.H. Ahn, S. Lee, K. Nam, J.Y. Kim, *Environ. Pollut.* 129 (2004) 499.
- [34] H. Wang, J. Qu, *Water Res.* 37 (2003) 3767.
- [35] B.-U. Bae, Y.-H. Jung, W.-W. Han, H.-S. Shin, *Water Res.* 36 (2002) 3330.
- [36] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, *Chem. Eng. J.* 125 (2006) 111.
- [37] M. Dore, P. Simon, A. Deguin, J. Victot, *Water Res.* 20 (1986) 221.
- [38] S. Samatya, N. Kabay, Ü. Yüksel, M. Arda, M. Yüksel, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1206.
- [39] J.J. Schoeman, A. Steyn, *Desalination* 155 (2003) 15.
- [40] J.W. Peel, K.J. Reddy, B.P. Sullivan, J.M. Bowen, *Water Res.* 37 (2003) 2512.
- [41] F. Hell, J. Lahnsteiner, H. Frischherz, G. Baumgartner, *Desalination* 117 (1998) 173.
- [42] M. Kumar, S. Chakraborty, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 112.
- [43] C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2006) 950.
- [44] C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 151 (2010) 190.
- [45] M. Shrimali, K.P. Singh, *Environ. Pollut.* 112 (2001) 351.
- [46] J.C. Fanning, *Coord. Chem. Rev.* 199 (2000) 159.
- [47] Y.H. Huang, T.C. Zhang, *Water Res.* 38 (2004) 2631.
- [48] Y.H. Huang, T.C. Zhang, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 604.
- [49] Y.-M. Chen, C.-W. Li, S.-S. Chen, *Chemosphere* 59 (2005) 753.
- [50] J. Kielemoes, P. De Boever, W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 663.
- [51] G.K. Luk, W.C. Au-Yeung, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 441.
- [52] G.C.C. Yang, H.-L. Lee, *Water Res.* 39 (2005) 884.
- [53] K.-D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, G. Strauss, *Eur. Patent DE 3830850 A1* (1988).
- [54] K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836.
- [55] K.-D. Vorlop, S. Hörold, K. Pohlandt, *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992) 82.
- [56] S. Hörold, K.D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today* 17 (1993) 21.



- [57] M. Hähnlein, U. Prüsse, S. Hörold, K.-D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997) 90.
- [58] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Catal. Lett.* 126 (2008) 253.
- [59] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, *J. Catal.* 207 (2002) 37.
- [60] N. Barrabés, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 77.
- [61] U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Catal. Today* 102-103 (2005) 121.
- [62] L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43.
- [63] J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, V. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* 206 (2001) 113.
- [64] O.M. Ilinitch, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 237.
- [65] G. Strukul, F. Pinna, M. Marella, L. Meregalli, M. Tomaselli, *Catal. Today* 27 (1996) 209.
- [66] K. Sun, J. Liu, N.K. Nag, N.D. Browning, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12239.
- [67] J. Sá, S. Gross, H. Vinek, *Appl. Catal. A: Gen.* 294 (2005) 226.
- [68] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, Z. Vallušová, H. Vinek, B. Corain, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 264 (2007) 93.
- [69] C.M. Mendez, H. Olivero, D.E. Damiani, M.A. Volpe, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 156.
- [70] M.P. Maia, M.A. Rodrigues, F.B. Passos, *Catal. Today* 123 (2007) 171.
- [71] K. Wada, T. Hirata, S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *Catal. Today* 185 (2012) 81.
- [72] M.J. Chollier-Brym, R. Gavagnin, G. Strukul, M. Marella, M. Tomaselli, P. Ruiz, *Catal. Today* 75 (2002) 49.
- [73] Z. Xu, L. Chen, Y. Shao, D. Yin, S. Zheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 8356.
- [74] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today* 55 (2000) 139.
- [75] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 341.
- [76] W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, Z. Liu, N. Guan, *Catal. Lett.* 91 (2003) 25.
- [77] W. Gao, J. Chen, X. Guan, R. Jin, F. Zhang, N. Guan, *Catal. Today* 93-95 (2004) 333.



- [78] F. Zhang, S. Miao, Y. Yang, X. Zhang, J. Chen, N. Guan, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7665.
- [79] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 34 (2005) 678.
- [80] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 31.
- [81] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma, *J. Catal.* 221 (2004) 62.
- [82] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309.
- [83] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 91.
- [84] A. Garron, F. Epron, *Water Res.* 39 (2005) 3073.
- [85] U. Prüsse, M. Kröger, K.D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997) 87.
- [86] S. Horold, T. Tacke, K.D. Vorlop, *Environ. Technol.* 14 (1993) 931.
- [87] F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *J. Catal.* 220 (2003) 182.
- [88] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catal. Lett.* 91 (2003) 69.
- [89] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 60.
- [90] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7183.
- [91] J. Sá, D. Gasparovicova, K. Hayek, E. Halwax, J.A. Anderson, H. Vinek, *Catal. Lett.* 105 (2005) 209.
- [92] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79.
- [93] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 441.
- [94] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309.
- [95] J. Sá, H. Vinek, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 247.
- [96] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *Appl. Catal. A: Gen.* 237 (2002) 253.
- [97] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereira, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 78.
- [98] U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1137.
- [99] F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 265.
- [100] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Catal. Lett.* 139 (2010) 97.
- [101] Y. Wang, T. Kasuga, I. Mikami, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 36 (2007) 994.
- [102] Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, M. Sheintuch, *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 127.
- [103] Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 233.



- [104] A. Pintar, J. Batista, *Catal. Today* 53 (1999) 35.
- [105] A. Roveda, A. Benedetti, F. Pinna, G. Strukul, *Inorganica Chimica Acta* 349 (2003) 203.
- [106] M.J. Chollier-Brym, R. Gavagnin, G. Strukul, M. Marella, M. Tomaselli, P. Ruiz, *Catal. Today* 75 (2002) 49.
- [107] A.J. Lecloux, *Catal. Today* 53 (1999) 23.
- [108] J. Batista, A. Pintar, J.P. Gomilšek, A. Kodre, F. Bornette, *Appl. Catal. A: Gen.* 217 (2001) 55.
- [109] J. Batista, A. Pintar, M. Čeh, *Catal. Lett.* 43 (1997) 79.
- [110] T. Tacke, K.-D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 65 (1993) 1500.
- [111] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, *Water Sci. Technol.* 37 (1998) 177.
- [112] J. Wärna, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula, *Chem. Ing. Tech.* 49 (1994) 5763.
- [113] N. Wehbe, M. Jaafar, C. Guillard, J.M. Herrmann, S. Miachon, E. Puzenat, N. Guilhaume, *Appl. Catal. A: Gen.* 368 (2009) 1.
- [114] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 3.
- [115] Y. Wang, J. Qu, H. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272 (2007) 31.
- [116] D.J. Wan, H.J. Liu, X. Zhao, J.H. Qu, S.H. Xiao, Y.N. Hou, *J. Colloid Interf. Sci.* 332 (2009).
- [117] A. Garron, K. Lázár, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 57.
- [118] K. Daub, G. Emig, M.J. Chollier, M. Callant, R. Dittmeyer, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1577.
- [119] K. Daub, V.K. Wunder, R. Dittmeyer, *Catal. Today* 67 (2001) 257.
- [120] G. Centi, R. Dittmeyer, S. Perathoner, M. Reif, *Catal. Today* 79–80 (2003) 139.
- [121] A. Garron, K. Lázár, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 240.
- [122] M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczyk, Z. Karpiński, *J. Catal.* 195 (2000) 304.
- [123] M. Bonarowska, J. Pielaszek, V.A. Semikolenov, Z. Karpiński, *J. Catal.* 209 (2002) 528.
- [124] B.J. Joice, J.J. Rooney, P.B. Wells, G.R. Wilson, *Discuss. Faraday Soc.* 41 (1966) 223.
- [125] H. Miura, *Catal. Today* 28 (1996) 215.
- [126] A.C. Krauth, G.H. Bernstein, E.E. Wolf, *Catal. Lett.* 45 (1997) 177.
- [127] A. Sárkány, A. Horváth, A. Beck, *Appl. Catal. A: Gen.* 229 (2002) 117.
- [128] B. Pawelec, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, R.M. Navarro, S. Thomas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 275 (2004) 127.



- [129] L. Piccolo, A. Piednoir, J.C. Bertolini, *Surf. Sci.* 592 (2005) 169.
- [130] J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J.A. Anderson, H. Vinek, *J. Catal.* 234 (2005) 282.
- [131] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *J. Catal.* 206 (2002) 363.
- [132] M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 161.
- [133] D. Duprez, *J. Chim. Phys.* 92 (1995) 1952.
- [134] A. Devadas, S. Vasudevan, F. Epron, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1412.
- [135] Y.-n. Guo, J.-h. Cheng, Y.-y. Hu, D.-h. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* 125 (2012) 21.
- [136] Z. Liu, J. Ma, X. Yang, *Chin. J. Catal.* 25 (2004) 302.
- [137] C. Mei, S. Zhong, *Chin. J. Chem. Phys.* 18 (2005) 821.
- [138] A. Pintar, J. Batista, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 387.
- [139] Α. Παπουτσης, "Ειδικά Κεφάλαια Χημικής Κινητικής (σημειώσεις)", Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2003.
- [140] Α. Ευσταθίου, "Σημειώσεις Μαθήματος ΧΗΜ 670", Πανεπιστήμιο Κύπρου 2005.
- [141] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiwachi, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 81.
- [142] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, "Καταλυτικές Επιφάνειες", Πάτρα 2003.
- [143] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 79.
- [144] X. Fan, C. Franch, E. Palomares, A.A. Lapkin, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 458.
- [145] J. Daum, K.D. Vorlop, *Chemical Engineering and Technology* 22 (1999) 199.
- [146] J. Sá, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 409.
- [147] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 256 (2008) 15.
- [148] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2503.
- [149] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *Langmuir* 24 (2008) 869.
- [150] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* 19 (1994) 247.
- [151] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* 24 (1995) 143.
- [152] B.P. Chaplin, E. Roundy, K.A. Guy, J.R. Shapley, C.I. Werth, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3075.
- [153] B.P. Chaplin, J.R. Shapley, C.J. Werth, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5491.
- [154] Y. Wang, Y. Sakamoto, Y. Kamiya, *Appl. Catal. A: Gen.* 361 (2009) 123.
- [155] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal. Today* 149 (2010) 348.
- [156] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal. Today* 172 (2011) 90.



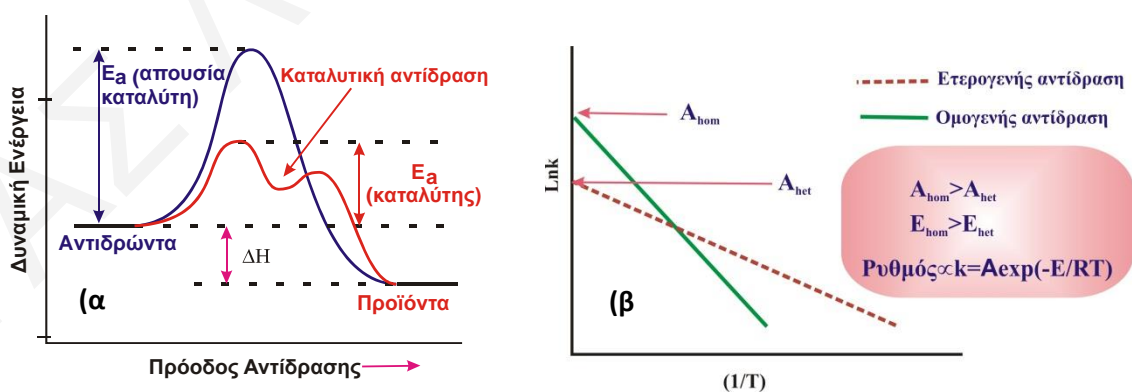
- [157] C. Franch, E. Rodríguez-Castellón, Á. Reyes-Carmona, A.E. Palomares, Appl. Catal. A: Gen. 425–426 (2012) 145.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Καταλυτικό Φαινόμενο

Ο όρος “Ετερογενής Κατάλυση” αναφέρεται στον κλάδο των φυσικών επιστημών που μελετά στερεά υλικά ως προς τις καταλυτικές τους ιδιότητες σε ετερογενή συστήματα. *Κατάλυση* είναι το φαινόμενο εκείνο κατά το οποίο χημικές ουσίες (*καταλύτες*) μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης (κατά κανόνα τον αυξάνουν), χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλλουν τη χημική θερμοδυναμική της αντίδρασης κάτω από οιοσδήποτε πειραματικές συνθήκες [1-3]. Επομένως, ένας καταλύτης αλλάζει την κινητική αλλά όχι τη θερμοδυναμική της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή η χημική ισορροπία καθορίζεται από τις ελεύθερες ενέργειες προϊόντων και αντιδρώντων, κάτω από τις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση, και δεν εξαρτάται από την πορεία που ακολουθεί η αντίδραση για να φθάσει στην ισορροπία. Ο ρόλος λοιπόν του καταλύτη είναι να αλλάξει την ενεργειακή πορεία που ακολουθεί η αντίδραση για να φθάσει στην ισορροπία (αντιστρεπτή αντίδραση). Παρέχει δηλαδή ένα διαφορετικό μονοπάτι διεξαγωγής της αντίδρασης για την παραγωγή των προϊόντων από τα αντιδρώντα *χαμηλότερης* ενέργειας (ενεργειακού κόστους) από ότι εάν η αντίδραση γινόταν απουσία του καταλύτη (ομογενής αντίδραση), επιτρέποντας έτσι η αντίδραση να συμβεί γρηγορότερα (Σχήμα 2.1α). Επομένως, ο καταλύτης απλά *επιταχύνει το ρυθμό με τον οποίο η αντίδραση φτάνει σε χημική ισορροπία* λόγω της μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) του αργού βήματος της αντίδρασης σε σχέση με την ομογενή αντίδραση, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1α [2].



Σχήμα 2.1. (α) Προφίλ δυναμικής ενέργειας σε σχέση με τη πρόοδο μιας ομογενούς ή ετερογενούς αντίδρασης. (β) Διάγραμμα Arrhenius για ομογενή ή ετερογενή αντίδραση [2].

Στο Σχήμα 2.1β παρουσιάζεται διαγραμματικά η σχέση Arrhenius ($\ln k$ vs. $1/T$), όπου η ενέργεια ενεργοποίησης για την ετερογενή καταλυτική αντίδραση (E_{het}) είναι πάντα μικρότερη από την αντίστοιχη της ομογενούς αντίδρασης (E_{hom}). Όμως, ο προεκθετικός παράγοντας μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος από αυτό της ομογενούς αντίδρασης, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης.

2.2. Μεταλλικοί Στηριζόμενοι Καταλύτες

2.2.1. Γενικά

Οι στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες (*supported metal catalysts*) αποτελούνται από την καταλυτικά ενεργό φάση (μέταλλο) και τον φορέα (*support*) (Σχήμα 2.2) [4]. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης, όπως Pt, Rh, Pd, Ni κ.ά., και αυτό γιατί διαθέτουν στην εξωτερική τους στοιβάδα μερικώς κατειλημμένα d-τροχιακά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιούν σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις είτε παίρνοντας είτε δίνοντας ηλεκτρόνια [3]. Ο φορέας είναι ένα πορώδες υλικό με ειδική επιφάνεια συνήθως $> 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Συνήθως, ως φορείς χρησιμοποιούνται διάφορα μεταλλοξείδια, αρκετές φορές όμως προτιμούνται μεταλλοξείδια με ημιαγώγιμες ιδιότητες, όπως είναι το TiO_2 και το CeO_2 (n-type semiconductor), τα οποία μπορούν να συμμετέχουν και αυτά παράλληλα με τα μέταλλα στις καταλυτικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας που διαθέτουν [4-9]. Αυτό πολλές φορές οδηγεί στη δημιουργία μιας δι-λειτουργικής κατάλυσης (bifunctional catalysis) η οποία μπορεί να οδηγεί σε μεγαλύτερους ρυθμούς σε σχέση με την περίπτωση μη συμμετοχής του φορέα στο καταλυτικό φαινόμενο.



Σχήμα 2.2. Σχηματική απεικόνιση ενός στηριζόμενου καταλύτη.

Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για την αξιολόγηση ενός καταλύτη είναι τα εξής [3]:

α) Καταλυτική δραστηριότητα: η ικανότητα του καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης. Ως μέτρο καταλυτικής δραστηριότητας χρησιμοποιείται συχνά η όρος *μετατροπή* και δίνεται από την Εξ. (2.1) στην περίπτωση μιας καταλυτικής αντίδρασης που διεξάγεται σε ένα αυτόκλειστο (batch reactor).

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (2.1)$$

όπου, n_{A0} και n_A ο αριθμός των mol του αντιδρώντος A σε χρόνο $t=0$ και $t=t$, αντίστοιχα. Ανάλογες εξισώσεις μετατροπής X_A δίνονται για άλλους τύπους αντιδραστήρα (π.χ. αντιδραστήρες ροής PFR και CSTR) [1-3].

Επειδή ο ρυθμός της αντίδρασης (mols A/time) εξαρτάται από την ποσότητα του χρησιμοποιημένου καταλύτη, χρησιμοποιείται ο όρος *ειδική καταλυτική δραστηριότητα* (specific catalytic rate) ο οποίος εκφράζει συνήθως το ρυθμό ανά μονάδα μάζας (ή όγκου) του στερεού καταλύτη, υποθέτοντας ότι ο αριθμός των δραστικών θέσεων είναι ανάλογος της μάζας (Εξ. 2.2). Αυτό υποθέτει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης δεν εξαρτάται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας (κινητικός ρυθμός), και ότι ο καταλύτης εμφανίζει ομοιογένεια στην σύσταση του μετά από τη σύνθεσή του.

$$r_{μαζ} = \frac{1}{\text{μάζα καταλύτη}} \cdot \frac{d(n_i - n_i^0)}{v_i dt} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.2)$$

όπου, $r_{μαζ}$ ο ρυθμός ανά μονάδα μάζας του στερεού καταλύτη,

$\frac{d(n_i - n_i^0)}{dt}$ ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης (mol_i/time), και

v_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής ο οποίος παίρνει αρνητικές τιμές όταν το i είναι αντιδρών και θετικές όταν το i είναι προϊόν.

β) Εκλεκτικότητα: Για την περίπτωση που η αντίδραση διεξάγεται σε αυτόκλειστο δοχείο, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ορίζεται ως ο λόγος των mols ενός επιθυμητού προϊόντος που παράγεται προς τον αριθμό των mols της αντιδρώσας ουσίας τα οποία μετατρέπονται (καταναλώνονται). Η εκλεκτικότητα εξαρτάται συνήθως από την θερμοκρασία, πίεση, σύσταση των αντιδρώντων, βαθμό μετατροπής της αντίδρασης, και φυσικά από τη χημική σύσταση του καταλύτη. Για το λόγο αυτό η εκλεκτικότητα ως προς κάποιο προϊόν είναι απαραίτητο να αναφέρεται σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και βαθμό μετατροπής της αντίδρασης. Λαμβάνοντας υπόψη την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- με χρήση H_2 η οποία μελετήθηκε στη παρούσα Διδακτορική Διατριβή, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το επιθυμητό προϊόν, N_2 , δίνεται από την Εξ. (2.3).

$$S_{N_2} (\%) = \frac{\text{mol} N_2 \text{ που παράγονται}}{\text{mol} \text{NO}_3^- \text{ που καταναλώνονται}} \times 100 \quad (2.3)$$



γ) Σταθερότητα: ορίζεται ως η μεταβολή της δραστηριότητας και εκλεκτικότητας του καταλύτη με το χρόνο αντίδρασης η οποία επέρχεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση τροφοδοσίας).

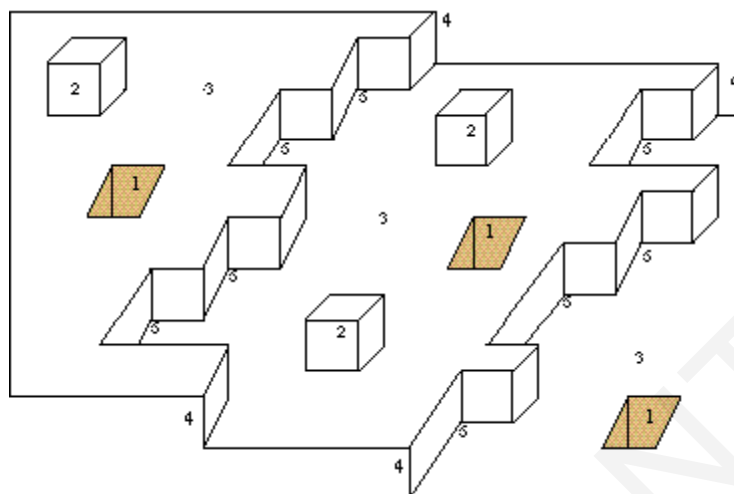
δ) Μηχανική αντοχή: ορίζεται ως η αντίσταση του καταλύτη σε φαινόμενα τριβής κατά την επαφή του με το προϊόν της αντίδρασης (αέριο/υγρό) σε υψηλές ταχύτητες ή πιέσεις.

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

2.2.2. Δραστικές φάσεις

Στην ετερογενή κατάλυση η καταλυτική δράση εκδηλώνεται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών και μάλιστα σε ορισμένες θέσεις της επιφάνειας, που ονομάζονται *ενεργά κέντρα* ή δραστικές θέσεις (active sites), των οποίων η συγκέντρωση και πολύ περισσότερο η “φύση” δύσκολα προσδιορίζονται κάτω από συνθήκες αντίδρασης. Ο αριθμός των δραστικών θέσεων που εμφανίζει ένας καταλύτης ανά μονάδα μάζας (g) είναι ανάλογος του εμβαδού της επιφάνειας του ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης όλες οι στερεές επιφάνειες παρουσιάζουν *ετερογένεια*, αφού οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δραστικών θέσεων παίρνουν τιμές που εξαρτώνται από τις ιδιότητες των γειτονικών θέσεων στην επιφάνεια (π.χ., αριθμός ένταξης). Για παράδειγμα, σε ένα κρυσταλλίτη μέταλλο τα επιφανειακά άτομα σε συγκεκριμένες θέσεις, όπως κρυσταλλικές ατέλειες ή κρυσταλλογραφικές έδρες, έχουν διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες αφού η ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες καθίστανται διαφορετικές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιφάνεια των μικροκρυσταλλιτών να παρουσιάζει *κενά* (vacancies), *επιπλέον άτομα* (adatoms), και σε πολλές περιπτώσεις *πολλαπλά επίπεδα* (terraces) που διαφέρουν κατά ένα ατομικό *επίπεδο* (step) και τα οποία δεν αναπτύσσονται ομοιόμορφα, αλλά δημιουργούν *εσοχές* (kinks) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3 [2, 10].





Σχήμα 2.3. Γραφική απεικόνιση επιφάνειας σωματιδίου δραστικής φάσης σε μεγέθυνση (1: κενά, 2: επιπλέον άτομα, 3: ταράτσες, 4: σκαλοπάτι, 5: εσοχές).

Η *ετερογένεια* μιας καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να χαρακτηριστεί σε κάποιο βαθμό με διάφορες μεθόδους, μια από τις οποίες είναι η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης μετά από εκλεκτική χημική προσρόφηση [11]. Ο Taylor [12] εισήγαγε για πρώτη φορά την ιδέα ότι μια αντίδραση μπορεί να λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια ενός καταλύτη (ενεργά κέντρα), όπου τα κέντρα ενός καταλύτη που είναι ενεργά για μια αντίδραση μπορεί να μην είναι ενεργά για μια άλλη αντίδραση. Η ακριβής σύσταση και χημική δομή των ενεργών κέντρων μιας καταλυτικής επιφάνειας κάτω από *συνθήκες αντίδρασης* είναι συνήθως πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί. Σε κάποιες περιπτώσεις το ενεργό κέντρο μπορεί να είναι μια ομάδα γειτονικών ατόμων (clusters) στην επιφάνεια του καταλύτη ή ένα άτομο της επιφάνειας με διαφορετικό αριθμό ένταξης. Ο καταλύτης υπόκειται συχνά σε *αναδιάταξη* της επιφάνειας του (surface reconstruction) κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα την αλλαγή της συγκέντρωσης και της φύσης των ενεργών του κέντρων. Η μεταβολή τόσο της μορφολογίας όσο και της γεωμετρικής δομής μιας καταλυτικής επιφάνειας (surface reconstruction) είναι δυνατό να επηρεάσει τη φύση των ενεργών κέντρων ενός καταλύτη, είτε λόγω μεταβολής του αριθμού ένταξης των επιφανειακών του ατόμων, είτε λόγω δημιουργίας νέων θέσεων προσρόφησης ή επιφανειακής αντίδρασης [2].

2.2.3. Καταλυτικοί Φορείς

Στην ετερογενή κατάλυση, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιούνται συνήθως πολύτιμα μέταλλα (π.χ. Au, Pt, Pd κ.τ.λ.). Τα μέταλλα αυτά επειδή είναι πολύ ακριβά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από μόνα τους για να επιτευχθεί μια ικανοποιητική επιφάνεια (αριθμός ενεργών κέντρων) αντίδρασης. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί μεγάλη δραστική επιφάνεια είναι να διαμορφωθεί η δραστική φάση σε πολύ μικρά σωματίδια (μικρο-κρυσταλλίτες) τα οποία να εναποτεθούν σε κάποιο *πορώδες* υπόστρωμα. Το ιδανικό αποτέλεσμα θα ήταν το κάθε μεταλλικό σωματίδιο να είχε ατομικές διαστάσεις (ατομική διασπορά). Όμως όταν η διάμετρος των σωματιδίων της δραστικής μεταλλικής φάσης καθίσταται μικρότερη από ~ 5 nm, αυτά συσσωματώνονται πολύ εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικής επιφάνειας του καταλύτη. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης (*sintering*) επιταχύνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το μισό περίπου της θερμοκρασίας τήξης της δραστικής φάσης (θερμοκρασία Tammann) [10]. Σε σταθερή θερμοκρασία, η συσσωμάτωση διευκολύνεται όταν τα σωματίδια της δραστικής φάσης δεν είναι ισομεγέθη, καθώς τα μικρότερα τείνουν να προσκολληθούν στα μεγαλύτερα. Για να παρεμποδιστεί η συσσωμάτωση των μικρών σωματιδίων μιας δραστικής φάσης, η τελευταία διασπείρεται στην επιφάνεια ενός άλλου υλικού, το οποίο ονομάζεται *καταλυτικός φορέας* ή *υπόστρωμα* (*catalytic carrier* ή *support*) και παρεμποδίζεται με τη χρήση κάποιας άλλης φάσης στερεού (προωθητής/σταθεροποιητής δομής) η οποία και αυτή διασπείρεται στο υπόστρωμα. Η χρήση ή όχι σταθεροποιητή δομής εξαρτάται και από τις ιδιότητες μετάλλου/υποστρώματος (π.χ. επιφανειακή ενέργεια, επιφανειακή τάση). Με τον τρόπο αυτό δυσχεραίνεται η επαφή μεταξύ των σωματιδίων της δραστικής φάσης, άρα και η συσσωμάτωσή τους [10]. Η εναπόθεση της δραστικής φάσης (σε ποσοστά που κυμαίνονται συνήθως από 0.1 έως και 20 % κ.β. του τελικού καταλύτη) στην επιφάνεια του πορώδους φορέα, εκτός του ότι παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών της μπορεί να προσδώσει στον τελικό καταλύτη και επιθυμητές μορφολογικές ιδιότητες.

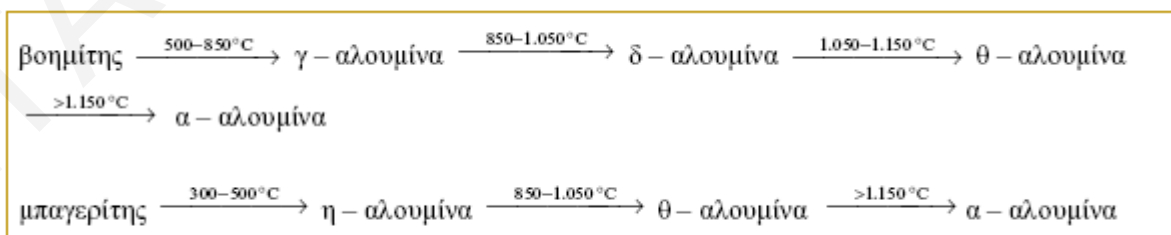
Οι καταλυτικοί φορείς είναι πορώδη στερεά, συνήθως οξειδία (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, La₂O₃, ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι, κ.α.) τα οποία παρουσιάζουν:

- Πολύ μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας (ειδική επιφάνεια – specific surface area, m².g⁻¹). Αυτή μπορεί να κυμαίνεται, για κάθε υλικό, μέσα σε αρκετά μεγάλα όρια ανάλογα με τη μέθοδο χημικής σύνθεσης του και την τελική θερμική προκατεργασία του.



- Συγκεκριμένο όγκο πόρων ανά μονάδα μάζας (ειδικός όγκος πόρων - specific pore volume, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), ο οποίος σχετίζεται με συγκεκριμένο μέγεθος ή κατανομή μεγέθους πόρων. Τα μεγέθη αυτά επηρεάζονται επίσης από τη μέθοδο παρασκευής του στερεού.
- Υψηλή χημική σταθερότητα, ώστε να μην αλλοιώνονται όταν βρεθούν στο περιβάλλον της αντίδρασης.
- Υψηλή μηχανική αντοχή, ώστε να μη θρυμματίζονται: α) σε υψηλές πιέσεις αντίδρασης, β) κάτω από το βάρος της ίδιας της καταλυτικής κλίνης, όταν βρεθούν στο κάτω μέρος της, γ) εξαιτίας των τριβών που ασκεί το αντιδρών αέριο/υγρό ρεύμα κατά τη διέλευσή του μέσα από την καταλυτική κλίνη, δ) εξαιτίας των τριβών μεταξύ των τεμαχιδίων του καταλύτη στη περίπτωση που χρησιμοποιούνται ρευστοποιημένες καταλυτικές κλίνες.
- Υψηλή υδροθερμική αντοχή, ώστε να μην αλλοιώνονται όταν υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και συγκέντρωσης H_2O (προϊόν της αντίδρασης ή της τροφοδοσίας).
- Καλές ιδιότητες εναπόθεσης της δραστικής φάσης, έτσι ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της (π.χ. επιφανειακή τάση).

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή ως καταλυτικός φορέας χρησιμοποιήθηκαν σφαιρίδια $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η αλουμίνα είναι σήμερα ένας από τους πιο κοινούς εμπορικούς καταλυτικούς φορείς. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι αλουμίνας οι οποίοι έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή, ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων και επιφανειακή οξύτητα. Οι ιδιότητες της αλουμίνας εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής της, την καθαρότητά της και τη θερμική της κατεργασία [10]. Στο Σχήμα 2.4 φαίνονται οι αλλαγές που υφίσταται το μονο-ένυδρο οξειδίο του αργιλίου (βοημίτης) και το αντίστοιχο τρι-ένυδρο οξειδίο (μπαγερίτης), μετά από θέρμανση τους σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 2.4. Δομικές μεταβολές της αλούμινας με την θερμοκρασία [10].

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή χρησιμοποιήθηκαν επίσης σφαιρίδια $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ επικαλυμμένα με τιτάνια (TiO_2). Η τιτάνια είναι ένας από τους σημαντικότερους φορείς

καταλυτών που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον έλεγχο της υγρής/αέριας ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, έχει ημιαγωγικές ιδιότητες, αρκετές φορές λαμβάνει μέρος στις καταλυτικές αντιδράσεις, και παρουσιάζει επίσης αντίσταση στο σχηματισμό θεικών ενώσεων [10]. Στη φύση συναντώνται τρεις κρυσταλλικές δομές τιτάνιας: ανατάσης, ρουτήλο και μπρουκίτης [10]. Οι δύο πρώτες δομές παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από καταλυτικής άποψης. Ο ανατάσης χρησιμοποιείται ως φορέας βαναδικών καταλυτών για την εκλεκτική αναγωγή οξειδίων του αζώτου (NO_x) ($50\text{-}80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, θερμικά σταθερός μέχρι και τους 500°C) και ευρέως στη φωτοκατάλυση για διάσπαση/μετατροπή υγρών ρύπων. Η δομή του ρουτηλίου έχει μικρή ειδική επιφάνεια ($<10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) και σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500°C .

2.3. Αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (Strong Metal Support Interaction, SMSI)

Ο όρος SMSI εισήχθη για πρώτη φορά από τους Tauster et al. [13, 14] για να επεξηγήσει το γεγονός ότι ευγενή μέταλλα όπως Pd και Pt στηριζόμενα σε τιτάνια παρουσίαζαν μειωμένη προσροφητική ικανότητα ως προς το H_2 και το CO , όταν αυτά προηγουμένως υπόκειντο σε αναγωγή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700°C σε σχέση με αναγωγή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και χωρίς να παρατηρείται αλλαγή στο μέγεθος των κρυστάλλων τους. Από τότε έχουν δημοσιευτεί αρκετές εργασίες που αφορούν το φαινόμενο SMSI [15-20]. Η παρουσία του φαινομένου αυτού έχει βρεθεί να μειώνει την καταλυτική ενεργότητα για αντιδράσεις υδρογονόλυσης, ισομερισμού και υδρογόνωσης υδρογονανθράκων, ενώ αντίθετα να αυξάνει την καταλυτική ενεργότητα ως προς τις αντιδράσεις υδρογόνωσης του CO και καρβονυλικών δεσμών [21, 22]. Είναι γενικά γνωστό ότι το υπόστρωμα επηρεάζει τις καταλυτικές ιδιότητες των ευγενών μετάλλων (στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες) και συγκεκριμένα, αυξάνει την ενεργότητα τους (όξινα υποστρώματα) [23-25] και μειώνει αυτή σε αλκαλικά υποστρώματα [26]. Επιπλέον, τα ευγενή μέταλλα είναι πιο ανθεκτικά σε δηλητηρίαση από θειούχες ενώσεις όταν αυτά είναι στηριγμένα σε όξινα υποστρώματα παρά σε βασικά υποστρώματα [27-29]. Αυτές οι αλλαγές στις καταλυτικές ιδιότητες οφείλονται σε αλλαγές του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος των σωματιδίων των μετάλλων και προκαλούνται από την αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος [23-26]. Οι μεταβολές στη συχνότητα δόνησης [30] και η αλλαγή από γραμμικό σε γεφυρωτό δεσμό προσροφημένων μορίων CO [26] υποδηλώνουν ότι τα μέταλλα είναι φτωχά σε δεσμικά ηλεκτρόνια σε όξινα υποστρώματα και πλούσια σε αλκαλικά υποστρώματα. Ομοίως, μεταβολές στην οξειδωτική τους κατάσταση



(μεταβολή στην ενέργεια δεσμού (binding energy) σε φάσματα XPS) [25, 31] οφείλονται στο γεγονός ότι τα όξινα υποστρώματα έλκουν ηλεκτρόνια από το μέταλλο, ενώ τα αλκαλικά δίνουν ηλεκτρονιακό φορτίο στα μέταλλα. Αυτή η αλλαγή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα δεσμικά τροχιακά των μετάλλων οδηγεί σε αλλαγή των καταλυτικών και φασματοσκοπικών ιδιοτήτων των μετάλλων.

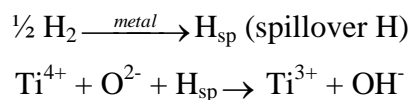
Αρκετές δημοσιεύσεις [17, 18, 24] μελέτησαν το φαινόμενο SMSI βασισμένες σε ηλεκτρονικά μοντέλα τα οποία υπολογίζουν το ηλεκτρονιακό φορτίο των ιόντων οξυγόνου του υποστρώματος. Ένα μοντέλο προτείνει ότι υπάρχει μερική μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου μεταξύ του ευγενές μετάλλου και του οξυγόνου του υποστρώματος [17, 24]. Όξινα υποστρώματα έλκουν ηλεκτρονιακό φορτίο από τα μέταλλα, με αποτέλεσμα τα τελευταία να είναι φτωχά σε ηλεκτρόνια. Οι Ramaker et al. [17] έχουν κάνει πειραματικές και θεωρητικές μελέτες EXAFS σε στηριζόμενους καταλύτες Pt σε διάφορα οξειδικά υποστρώματα για να βρουν κατά πόσο το οξυγόνο του κάθε υποστρώματος επηρεάζει το ηλεκτρονιακό φορτίο που εντοπίζεται στον Pt. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι τα ατομικά δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά $6s$ του Pt αλληλεπιδρούν με τα ατομικά τροχιακά $2p_z$ του οξυγόνου, και συγκεκριμένα όταν το οξυγόνο του υποστρώματος είναι πλούσιο σε ηλεκτρόνια παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από τα ατομικά τροχιακά $2p_z$ του οξυγόνου στο $6s$ αντιδεσμικό τροχιακό του Pt. Αντίθετα, όταν το οξυγόνο του υποστρώματος είναι φτωχό σε ηλεκτρόνια μεταφέρεται ηλεκτρονιακό φορτίο από το $6s$ ατομικό τροχιακό του Pt στο $2p_z$ τροχιακό του οξυγόνου. Σ' αυτή την αλλαγή του ηλεκτρονιακού φορτίου του μετάλλου οφείλεται κατά μέρος και η αλλαγή στην καταλυτική συμπεριφορά μετάλλων στηριζόμενων σε διαφορετικά οξειδικά υποστρώματα. Οι Koningsberger et al. [18] πάλι με μελέτες EXAFS βρήκαν ότι ο Pt αλληλεπιδρά με το οξυγόνο του υποστρώματος με δυνάμεις Coulomb, και συγκεκριμένα, όταν αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου του υποστρώματος αυξάνεται και το δυναμικό ιονισμού του Pt. Αυτή η αλλαγή της ενέργειας δεσμού των δεσμικών τροχιακών Pt έχει βρεθεί να επηρεάζει τις προσροφητικές, καταλυτικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες σωματιδίων Pt.

Ένα εναλλακτικό μοντέλο [25, 32] προτείνει ότι πρωτόνια (H^+) του υποστρώματος αλληλεπιδρούν με τα ευγενή μέταλλα με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμού μετάλλου-πρωτονίου. Τα πρωτόνια εντοπίζονται πάνω στο μέταλλο και έλκουν ηλεκτρόνια από τα άτομα της επιφάνειας. Ως πηγή πρωτονίων σε ένα οξειδικό υπόστρωμα θεωρείται αυτή των υδροξυλομάδων ($-OH$).



Τέλος, ένα τρίτο θεωρητικό μοντέλο προτείνει ότι μέταλλα του υποστρώματος τα οποία είναι ισχυρά θετικά φορτισμένα έλκουν ηλεκτρόνια από μέταλλα μικρών κρυσταλλιτών που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από αυτά, με αποτέλεσμα άτομα μετάλλου που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος να είναι πλούσια σε ηλεκτρόνια, ενώ άτομα μετάλλου που βρίσκονται στο πάνω μέρος του κρυσταλλίτη να είναι φτωχά σε ηλεκτρόνια [33, 34]. Τα τελευταία είναι αυτά που κυρίως συνεισφέρουν στη καταλυτική δραστηριότητα (μεγάλη συγκέντρωση) χωρίς να αποκλείεται η συνεισφορά και των ατόμων μετάλλου στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, αφού τα τελευταία μπορεί να παρουσιάζουν αυξημένη δραστηριότητα (site reactivity).

Το φαινόμενο SMSI παρουσιάζεται και στην περίπτωση που υπάρχουν γεωμετρικές αλληλεπιδράσεις [15]. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της καταλυτικής και χημειοροφητικής ικανότητας αποδίδεται σε γεωμετρική παρεμπόδιση των μεταλλικών κρυσταλλιτών από ανηγμένα είδη της μορφής TiO_x . Το "κλασσικό" φαινόμενο SMSI εμφανίζεται όταν ο φορέας είναι μεταλλοξείδιο και το οποίο μπορεί να αναχθεί, και έχει παρατηρηθεί εκτός από την περίπτωση του TiO_2 και σε άλλα οξείδια, όπως Ta_2O_5 [19, 35] και Nb_2O_5 [36]. Το φαινόμενο *spillover* υδρογόνου θεωρείται αναγκαίο για τη δημιουργία της κατάστασης SMSI. Το μέταλλο (Pt, Rh, Pd) του στηριζόμενου καταλύτη οδηγεί στην αναγωγή του οξειδίου μέσω μηχανισμού *spillover* ατομικού υδρογόνου κατά τη διάρκεια της αναγωγής του καταλύτη με χρήση H_2 . Το βήμα αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.15. Ο σχηματισμός των ενώσεων TiO_x ($x < 2$) ακολουθείται από διάχυση τους κατά τη διάρκεια της αναγωγής σε υψηλή θερμοκρασία προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και στα μεταλλικά σωματίδια. Η οξειδωση του στηριζόμενου καταλύτη που επιτελείται μετά την αναγωγή έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό TiO_2 και την απελευθέρωση της μεταλλικής επιφάνειας από τα είδη TiO_x [15], δηλαδή το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό.



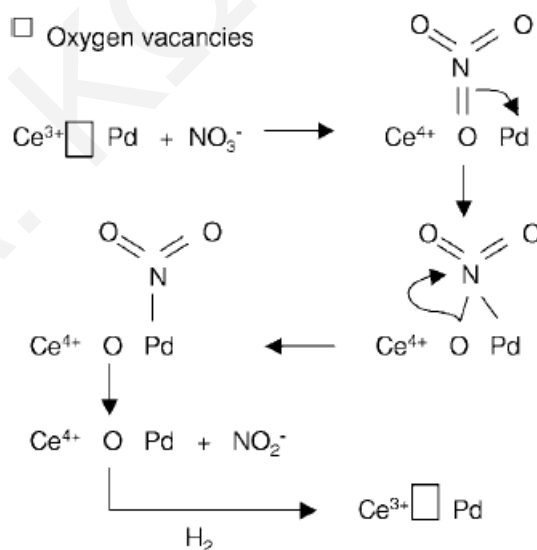
Σχήμα 2.5. Αναγωγή υποστρώματος TiO_2 από ατομικά προσροφημένο υδρογόνο στο μέταλλο μετά από αναγωγή με υδρογόνο σε υψηλή θερμοκρασία στο σύστημα M/ TiO_2 .

Η διάχυση ανηγμένων ειδών του υποστρώματος προς τη μεταλλική φάση μπορεί να συνοδεύεται ταυτόχρονα από την αλληλεπίδραση μετάλλου-Ti, η οποία δεν έχει τα χαρακτηριστικά δεσμού σε μεταλλικές ενώσεις, εξαιτίας της παρουσίας οξυγόνου, το οποίο



προσδίδει κατιονικό χαρακτήρα στο Ti και στο μέταλλο της ομάδας VIII. Για το λόγο αυτό, φαινόμενα του τύπου που παρατηρούνται σε επιφάνειες μεταλλικών ενώσεων και τα οποία τροποποιούν τις χημικές ιδιότητες των μετάλλων δεν μπορούν να αγνοηθούν και πιθανά επηρεάζουν σημαντικά τις καταλυτικές ιδιότητες [15].

Το φαινόμενο SMSI παρουσιάζεται και στην περίπτωση που το υπόστρωμα λαμβάνει μέρος στην αντίδραση. Οι Tsubaki et al. [37] μελετώντας την αντίδραση παραγωγής μεθανόλης μέσω της υδρογόνωσης του CO₂ με χρήση καταλύτη Pd/CeO₂ βρήκαν ότι το CeO₂ όταν ανάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζονται είδη Ce₂O₃ (Ce³⁺) τα οποία λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση αναγωγής του CO₂ σε CO μέσω μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής στην οποία τα ίδια μετατρέπονται σε CeO₂. Οι Epron et al. [7] μελετώντας την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ με τη χρήση στηριζόμενου καταλύτη Pd/CeO₂ υποθέτουν ότι το υπόστρωμα (CeO₂) λαμβάνει έμμεσα μέρος στην αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻. Μετά από πειράματα H₂-TPR παρατήρησαν ότι το CeO₂ κατά την προκατεργασία του με H₂ σε υψηλές θερμοκρασίες ανάγεται μερικώς σε Ce₂O₃ (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) με ταυτόχρονο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου. Με βάση τα πιο πάνω έχει προταθεί ο μηχανισμός του Σχήματος 2.6:



Σχήμα 2.6. Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής NO₃⁻ στον καταλύτη Pd/CeO₂ [7].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6, η αναγωγή των νιτρικών γίνεται μέσω της αλληλεπίδρασης των ατόμων O και N του NO₃⁻ με τις κενές θέσεις οξυγόνου και του ατόμου Pd, αντίστοιχα. Το NO₂⁻ που σχηματίζεται ακολούθως ανάγεται από το H₂ παρουσία του Pd. Ομοίως, οι Sa et al. [6] προτείνουν τον εξής μηχανισμό για την αναγωγή των NO₃⁻ με τη χρήση Pd/TiO₂:

(α) Το NO_3^- ιόν προσροφάται στις κενές θέσεις οξυγόνου του TiO_2 . Αυτές οι θέσεις βρίσκονται σε επαφή με τους κρυσταλλίτες Pd.

(β) Η αναγωγή του NO_3^- γίνεται ακολούθως από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα κέντρα Ti^{3+} τα οποία δημιουργούνται από προσροφημένα είδη υδρογόνου (β -hydride). Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στην αναγωγή του NO_3^- μεταφέρονται πρώτα από το υπόστρωμα στο Pd και από το Pd στο NO_3^- (SMSI), ή μπορούν να μεταφερθούν απ' ευθείας από το υπόστρωμα.

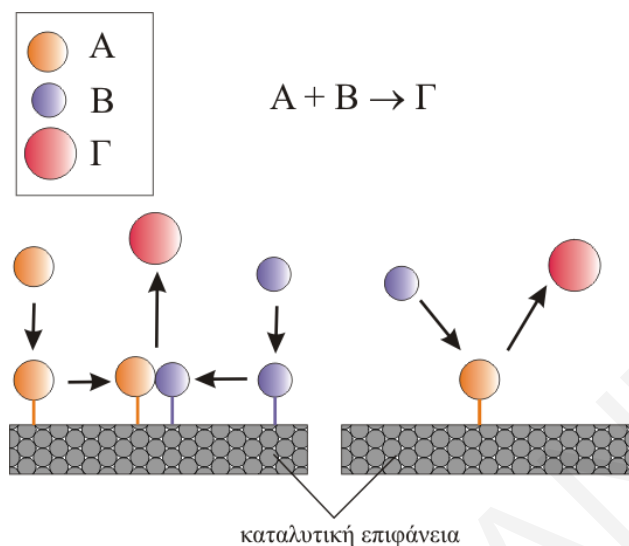
Τέλος, παρατηρούνται και έμμεσα φαινόμενα SMSI [38], όπως είναι η προσρόφιση στο φορέα ενώσεων παρεμποδιστών/δηλητηρίων του μετάλλου, η επίδραση του φορέα στη μορφολογία και την κρυσταλλική δομή του μετάλλου, η δράση του φορέα ως εφεδρική αποθήκη προσρόφισης αντιδρώντων, και το φαινόμενο διάχυσης (*spillover*) προσροφημένων ειδών από το μέταλλο στο φορέα.

2.4. Χημική Προσρόφιση Αερίου σε Στερεά Επιφάνεια

2.4.1. Γενικά

Σε όλες τις καταλυτικές διεργασίες ένα τουλάχιστο από τα αντιδρώντα (στην υγρή ή αέρια φάση) πρέπει να προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη [2]. Η ποσότητα ενός αερίου που προσροφάται στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται τόσο από τη φύση, την παρασκευή και την κατεργασία του προσροφητή, όσο και από την πίεση και τη θερμοκρασία του αερίου προσρόφισης [2]. Στην αντίδραση μετατροπής των αερίων A και B στο προϊόν Γ (Σχήμα 2.7) διακρίνονται δύο πιθανοί μηχανισμοί. Στον πρώτο μηχανισμό και τα δύο αέρια αντιδρώντα προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, όπου λαμβάνει χώρα επιφανειακή αντίδραση με αναδιοργάνωση των ατόμων των προσροφημένων μοριακών ειδών A και B (*Langmuir-Hinshelwood mechanism*) [10]. Στο δεύτερο μηχανισμό, ένα μόνο από τα αέρια αντιδρώντα προσροφάται, και η αντίδραση επιτυγχάνεται μετά από την αλληλεπίδραση του άλλου αντιδρώντος από την αέρια φάση στο χημειοροφημένο δεύτερο είδος αντιδρώντος (*Eley-Rideal mechanism*).





Σχήμα 2.7. Δύο πιθανοί μηχανισμοί καταλυτικής αντίδρασης: Langmuir-Hinshelwood (αριστερά) και Eley-Rideal (δεξιά).

Η προσρόφηση είναι σχεδόν πάντοτε εξώθερμη, και στις πλείστες περιπτώσεις αντιστρεπτή διεργασία σε $T \geq 25^\circ\text{C}$. Το τελευταίο διαπιστώνεται πειραματικά και ερμηνεύεται θεωρητικά από την Εξ. (2.4) [2]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.4)$$

όπου: ΔG° η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (kcal/mol) μεταξύ προσροφημένης και αέριας φάσης,

ΔH° η μεταβολή της ενθαλπίας (kcal/mol), και

ΔS° η μεταβολή της εντροπίας (kcal/mol.K).

Η μεταβολή της εντροπίας είναι αρνητική, αφού κατά τη μετάβαση της ουσίας από την αέρια στην προσροφημένη κατάσταση μειώνονται οι βαθμοί ελευθερίας της ουσίας. Έτσι, ο όρος $-T\Delta S^\circ$ γίνεται θετικός, με αποτέλεσμα να χρειάζεται το ΔH° να είναι αρνητικό για να καταστεί το ΔG° αρνητικό (η χημική προσρόφηση είναι ένα αυθόρμητο φαινόμενο). Σε ελάχιστες περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί και ενδόθερμες προσροφήσεις που ερμηνεύονται με την ύπαρξη ενδιάμεσης αντίδρασης [2].

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρουσιάζεται σε κάθε περίπτωση που μια καθαρή επιφάνεια έρχεται σε επαφή με ένα αέριο. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας. Ανάλογα με την ισχύ της αλληλεπίδρασης, οι διεργασίες προσρόφησης μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες: τη φυσική και τη χημική προσρόφηση [2, 10].

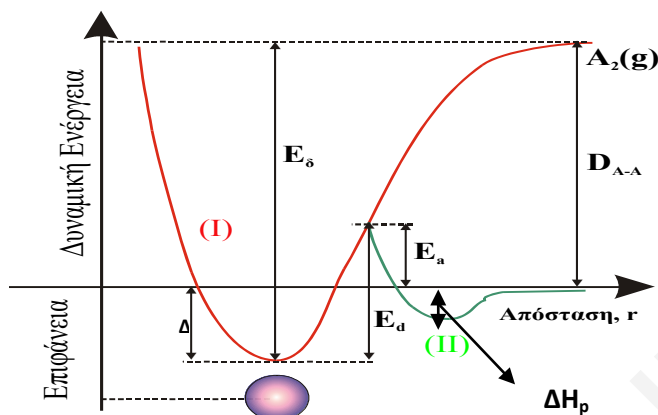


Η φυσική προσρόφηση αποδίδεται σε ασθενείς δυνάμεις αλληλεπίδρασης, όπως δυνάμεις Van der Waals, δυνάμεις διπόλου-διπόλου και δεσμούς υδρογόνου, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ αερίου και στερεής επιφάνειας. Είναι μια διαδικασία στην οποία εκλύονται ποσά θερμότητας της τάξης 8-40 kJ/mol, δηλαδή της ίδιας τάξης μεγέθους με τις θερμότητες υγροποίησης του αερίου προσρόφησης. Ο αριθμός των καλυπτόμενων στρωμάτων στην επιφάνεια του στερεού σε αυτό το είδος της φυσικής προσρόφησης μπορεί να είναι πάρα πολύ μεγάλος. Τα μόρια επίσης δεν ενεργοποιούνται καθόλου ή ενεργοποιούνται πολύ λίγο. Η φυσική προσρόφηση είναι επίσης μια μη εξειδικευμένη διεργασία. Το μέγεθός της εξαρτάται από την ικανότητα που έχουν τα μόρια που πρόκειται να προσροφηθούν να υγροποιηθούν, και είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών. Δεν συνδέεται με κάποια ενέργεια ενεργοποίησης, και συνεπώς η διεργασία χαρακτηρίζεται από μεγάλες ταχύτητες ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες [2, 10].

Από την άλλη, η *χημική* προσρόφηση αποδίδεται σε δυνάμεις χημικού δεσμού και είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ετερογενή κατάλυση. Υπεύθυνη για τη χημική προσρόφηση είναι η ύπαρξη ακορεστότητας στα επιφανειακά άτομα του στερεού, λόγω της έλλειψης γειτονικών ατόμων πάνω από το επίπεδο της επιφάνειας. Για το λόγο αυτό, τα επιφανειακά άτομα έχουν συχνά ασύζευκτα ηλεκτρόνια ή κενά δεσμικά τροχιακά κατάλληλα για το σχηματισμό χημικού δεσμού. Η εκλυόμενη θερμότητα είναι της τάξης των 40-800 kJ/mol, δηλαδή της τάξης των θερμοτήτων των χημικών αντιδράσεων. Ο αριθμός των καλυπτόμενων στρωμάτων στην επιφάνεια του στερεού είναι *το πολύ ένα μονομοριακό στρώμα*. Τα μόρια υφίστανται ενεργειακές αλλά και χημικές μεταβολές με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστητικότητάς τους. Επίσης, η χημειορόφηση μπορεί να είναι και *ενεργοποιημένη*. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα ποσό ενέργειας απαραίτητο για να οδηγήσει το μόριο από την αέρια στην προσροφημένη κατάσταση και το οποίο ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορόφησης, E_{ads} [2].

Το φαινόμενο της προσρόφησης ενός αερίου σε μια στερεή επιφάνεια μπορεί να αποδοθεί με τη βοήθεια του διαγράμματος Lennard-Jones (Σχήμα 2.8). Το διάγραμμα αυτό παριστάνει τη δυναμική ενέργεια του συστήματος σαν συνάρτηση της απόστασης μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας. Οι καμπύλες (I) και (II) απεικονίζουν τη δυναμική ενέργεια για *χημική* και *φυσική* προσρόφηση, αντίστοιχα.





Σχήμα 2.8. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας για (I) διασπαστική χημική, και (II) φυσική προσρόφηση αερίου A_2 .

Το σημείο μηδέν για τη δυναμική ενέργεια εκφράζει το γεγονός ότι τα αλληλεπιδρώντα είδη βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους, όπου πρακτικά δεν υφίσταται καμιά αλληλεπίδραση. Το ελάχιστο της καμπύλης (I) ισούται με την ενθαλπία της χημειορόφησης, ΔH_C , ενώ το ελάχιστο της καμπύλης (II) ισούται με την ενθαλπία της φυσικής προσρόφησης, ΔH_P . Το γεγονός ότι η καμπύλη (I) παίρνει θετικές τιμές για μεγάλες αποστάσεις σημαίνει ακριβώς ότι το χημικά προσροφημένο διατομικό αέριο A_2 δεν έχει υποστεί διάσπαση (ενέργεια χημικού δεσμού D_{A-A}). Το ελάχιστο της καμπύλης (I) παρουσιάζεται σε μικρότερες αποστάσεις από αυτό της καμπύλης (II). Αυτό συμβαίνει επειδή η επικάλυψη των τροχιακών λόγω χημικού δεσμού φέρνει τους πυρήνες πιο κοντά από ότι οι κατά πολύ λιγότερο ισχυρές δυνάμεις υπεύθυνες για φυσική προσρόφηση. Η μετάβαση από τη φυσική στη χημική προσρόφηση συμβαίνει στο σημείο τομής των δύο καμπύλων. Η δυναμική ενέργεια στο σημείο αυτό παριστάνει την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) που απαιτείται για τη μετάβαση αυτή. Η διεργασία της *εκρόφησης* ενός προσροφημένου είδους σε στερεή επιφάνεια, αντίθετα, είναι πάντοτε *ενεργοποιημένη*, και η ενέργεια ενεργοποίησης (E_d) δίνεται από την Εξ. (2.5):

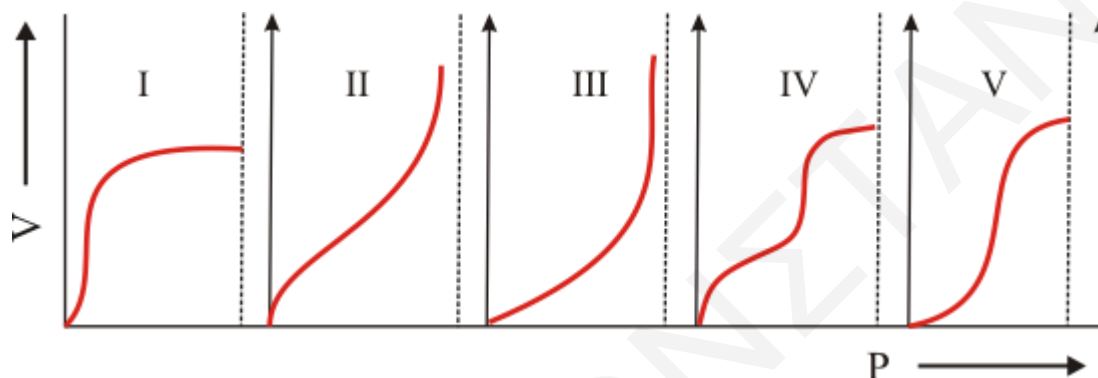
$$E_a = E_d - \Delta H_C \quad (2.5)$$

Πειραματικά αποδεικνύεται ότι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας προσρόφησης. Η ποσότητα του φυσικά προσροφημένου αερίου ελαττώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας σε σχέση με αυτή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία συμπίκνωσης του αερίου. Αν αυξηθεί περαιτέρω η θερμοκρασία, η χημικά



προσροφημένη ποσότητα αρχίζει να γίνεται σημαντική, ενώ για συνήθεις χρονικές περιόδους προσρόφησης περνά από μέγιστο. Σε υψηλές θερμοκρασίες η ταχύτητα της διεργασίας χημικής προσρόφησης είναι σημαντική.

Μία ισόθερμος δείχνει πως εξαρτάται η ποσότητα του προσροφημένου μορίου από την μερική πίεση του αερίου σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία. Μετά από μελέτες παρατηρήθηκαν και έχουν ταξινομηθεί διάφορα είδη ισοθέρμων (Σχήμα 2.9 και Πίνακας 2.1) [10].



Σχήμα 2.9. Πέντε διαφορετικά είδη ισοθέρμων προσρόφησης σε στερεή επιφάνεια.

Πίνακας 2.1. Εξισώσεις διαφορετικών ειδών ισοθέρμων προσρόφησης [11, 12].

Όνομα Ισοθέρμου	Εξίσωση	Καταλληλότητα
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{bp}{1+bp}$	Χημειορόφηση και φυσική προσρόφηση
Henry	$V = k'p$	Χημειορόφηση και φυσική προσρόφηση για μικρές καλύψεις
Freundlich	$V = kp^{1/n}$ ($n > 1$)	Χημειορόφηση και φυσική προσρόφηση για μικρές καλύψεις
Temkin	$\frac{V}{V_m} = \theta = A \ln Bp$	Χημειορόφηση

BET	$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_o}$	Για πολλά στρώματα προσροφημένου είδους/ φυσική προσρόφηση
Polanyi	$\varepsilon = RT \ln(p_o / p)$	Φυσική προσρόφηση
Dubinin-Radushkevich	$\ln x = \ln(W_o \rho) - D[\ln(p_o / p)]^2$	Για πολλά στρώματα προσροφημένου είδους σε μικροπορώδη υλικά
DKR	$x = x_m \exp(-B\varepsilon^2)$	Φυσική προσρόφηση
Virial	$\frac{p}{RT} = x(1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots)$	Για πολλά στρώματα προσροφημένου είδους σε μικροπορώδη υλικά

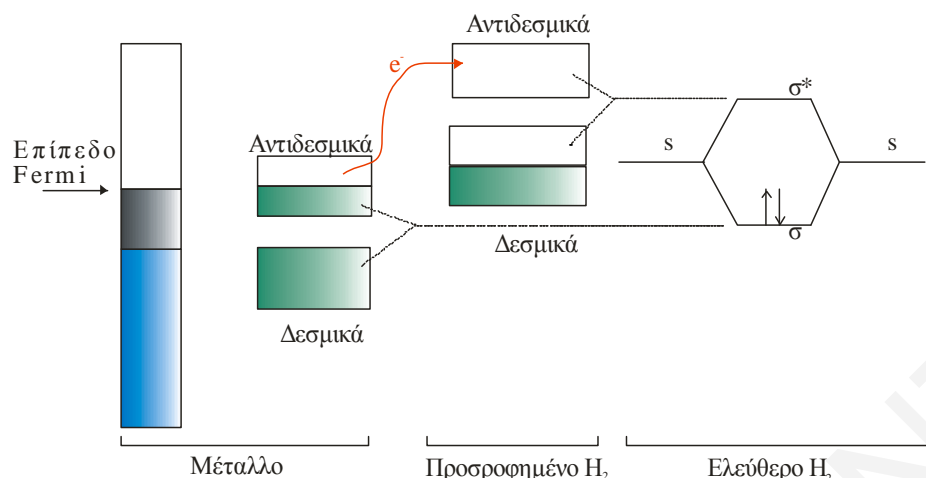
2.4.2. Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Υδρογόνου

Η χημειορόφηση H_2 σε μια μεταλλική επιφάνεια μπορεί να μελετηθεί με τη θεωρία μοριακών τροχιακών. Το H_2 διαθέτει δύο μοριακά τροχιακά: το υψηλότερο σε ενέργεια κατειλημμένο τροχιακό (*HOMO*) και το χαμηλότερο σε ενέργεια μη κατειλημμένο τροχιακό (*LUMO*). Μια απλή απεικόνιση της διεργασίας της χημικής προσρόφησης H_2 σε μία μεταλλική επιφάνεια μέσω της θεωρίας μοριακών τροχιακών δίνεται στο Σχήμα 2.10.

Όταν το μόριο του H_2 έρθει σε επαφή με το μέταλλο το ενεργειακό επίπεδο των αντιδεσμικών του τροχιακών είναι πολύ κοντά στο ενεργειακό επίπεδο Fermi του μετάλλου, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται ηλεκτρονιακό φορτίο από το μέταλλο προς τα αντιδεσμικά τροχιακά του H_2 . Αυτό οδηγεί σε εξασθένηση του δεσμού $H \dots H$, ενώ παράλληλα σχηματίζεται δεσμός μεταξύ της επιφάνειας και των ατόμων H .

Είναι γνωστό ότι το H_2 προσροφάται διασπαστικά στα περισσότερα μέταλλα μετάπτωσης [39-44]. Η προσρόφηση αυτή μπορεί να είναι ενεργοποιημένη ή μη, ανάλογα με το είδος του μετάλλου. Υπάρχουν πολλές αναφορές στη βιβλιογραφία ως προς τη διασπαστική χημική προσρόφηση H_2 σε πλήθος μετάλλων, όπως: Pt [39, 45], Pd [46-48], Ni [49, 50], Cu [51, 52], Ru [53], Mg, Ti, La [54] και άλλα. Στην περίπτωση των μετάλλων Ti, Ni, La, Pt και Pd το ενεργειακό φράγμα για τη διασπαστική προσρόφηση του H_2 είναι αμελητέο, σε αντίθεση με το Mg.





Σχήμα 2.10. Διάγραμμα μοριακών τροχιακών για το σύστημα μετάλλου- H_2 για την περίπτωση της διασπαστικής χημικής προσρόφησης H_2 .

Για τη διασπαστική προσρόφηση H_2 σε 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 (1σ και $1\sigma^*$) αλληλο-επικαλύπτονται με τα ηλεκτρόνια s της επιφάνειας. Έτσι, στην περίπτωση όπου τα ηλεκτρόνια σθένους του επιφανειακού ατόμου είναι πλήρως κατειλημμένα, το σ ηλεκτρόνιο του H_2 απωθείται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργειακού φράγματος. Καθώς το H_2 πλησιάζει περισσότερο την επιφάνεια παρατηρείται μετακίνηση φορτίου από το 1σ τροχιακό του H_2 στο d τροχιακό του μετάλλου, με ταυτόχρονη μετακίνηση φορτίου από το d τροχιακό του μετάλλου στο αντιδεσμικό τροχιακό ($1\sigma^*$) του H_2 (back-donation). Με αυτό τον τρόπο ενισχύεται η διασπαστική προσρόφηση του H_2 στην επιφάνεια του μετάλλου. Η διάταξη των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων Mg, Ti, Ni, Pd και La είναι $2p^63s^2$, $4s^23d^2$, $4s^23d^8$, $5s^04d^{10}$ και $6s^25d^2$, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του Mg τα s και p τροχιακά είναι πλήρως κατειλημμένα και χωρίς d τροχιακά, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υψηλό ενεργειακό φράγμα. Στις περιπτώσεις των Ti και La το s τροχιακό είναι πλήρως κατειλημμένο και το d μερικώς, με αποτέλεσμα το ενεργειακό φράγμα να είναι αμελητέο. Το s τροχιακό του Ni είναι πλήρως κατειλημμένο και το d σχεδόν πλήρες, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται πολύ μικρό ενεργειακό φράγμα. Το ίδιο ενεργειακό φράγμα εμφανίζεται και στο Pd το οποίο έχει πλήρως κατειλημμένο d τροχιακό και άδειο s [54].

Η διασπαστική χημική προσρόφηση H_2 σε μια στερεή επιφάνεια, και κατά συνέπεια η επιφανειακή του κάλυψη (θ), εξαρτάται από την πίεση (P) και τη θερμοκρασία (T).



Με βάση την Εξ. (2.6), ο ρυθμός προσρόφησης (R_a) και ο ρυθμός εκρόφησης (R_d) εκφράζονται ως εξής:

$$R_a = k_a P_{\text{H}_2} (1-\theta)^2 \quad (2.7)$$

$$R_d = k_d \theta^2 \quad (2.8)$$

Σε χημική θερμοδυναμική ισορροπία ($R_a = R_d$):

$$k_a P_{\text{H}_2} (1-\theta)^2 = k_d \theta^2 \Rightarrow \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^2 = \frac{k_a}{k_d} P_{\text{H}_2} \Rightarrow$$

$$\theta = \frac{\sqrt{K P_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{K P_{\text{H}_2}}} \quad (2.9)$$

$$\text{Δεδομένου ότι: } K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right)$$

$$\ln\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right]^2 = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) + \ln P_{\text{H}_2} \quad (2.10)$$

Η σχέση 2.10 περιγράφει την εξάρτηση της επιφανειακής κάλυψης (θ) του ατομικού προσροφημένου H από τη μερική πίεση H_2 και τη θερμοκρασία T, υποθέτοντας ότι $\Delta H^\circ \neq f(\theta)$ και $\Delta S^\circ \neq f(\theta)$.

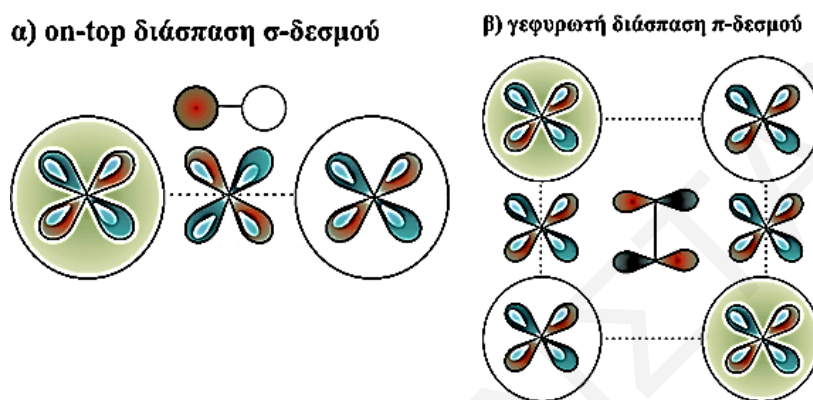
2.4.3. Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Οξυγόνου

Είναι γνωστό ότι το οξυγόνο προσροφάται διασπαστικά στις επιφάνειες των περισσοτέρων μετάλλων μετάπτωσης [55-57]. Το οξυγόνο βρέθηκε ότι διασπάται ευκολότερα σε μέταλλα τα οποία δεν έχουν ημιπλήρη d τροχιακά ή δεν έχουν καθόλου d τροχιακά. Για την επεξήγηση του μηχανισμού της on-top διασπαστικής χημειορόφησης οξυγόνου δίνεται το διάγραμμα του Σχήματος 2.11(α), το οποίο περιγράφει τα τροχιακά που βρίσκονται στην επιφάνεια του μετάλλου και τα οποία συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού με άτομα οξυγόνου [55-57].

Τα άτομα του μετάλλου που 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. Το τροχιακό 4s του on-top ατόμου του μετάλλου μπορεί να αποκλειστεί για λόγους συμμετρίας. Επομένως, η συνεισφορά του συγκεκριμένου ατόμου του μετάλλου είναι μόνο μέσω του 3d τροχιακού. Από την άλλη, τα γειτονικά άτομα μπορούν να συνεισφέρουν τόσο μέσω των 3d



τροχιακών όσο και μέσω των 4s τροχιακών. Δεδομένου ότι η διάχυση των 3d τροχιακών είναι πολύ μικρότερη από αυτή των 4s τροχιακών, γίνεται σαφές ότι η συνεισφορά των 4s είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των 3d τροχιακών. Στην περίπτωση της γεφυρωτής διάσπασης οξυγόνου (Σχ. 2.11β), τα 3d τροχιακά του μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δεσμών με άτομα O. Από την άλλη, τα 4s τροχιακά των γεφυρωμένων ατόμων μετάλλου δεν συνεισφέρουν, αφού είναι αντισυμμετρικά με το $2p^*$ τροχιακό του οξυγόνου [55-59].



Σχήμα 2.11. Σχηματικό διάγραμμα τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά τη διασπαστική προσρόφηση οξυγόνου: (α) on-top, και (β) γεφυρωτά.

Για το Pd έχει αναφερθεί ο σχηματισμός τουλάχιστον τριών διαφορετικών καταστάσεων χημειοροφημένου οξυγόνου μαζί με μια πιθανή μορφή που περιλαμβάνει είδη μοριακά προσροφημένου οξυγόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες [60]. Στα διάφορα είδη οξυγόνου σε επιφάνειες Pd αναφέρονται: (i) το υποεπιφανειακό οξυγόνο στο Pd (110), (ii) το χημειοροφημένο επιφανειακό ατομικό οξυγόνο το οποίο βρίσκεται σε μια ενδιάμεση κατάσταση Pd και PdO σε επιφάνειες Pd(110) και Pd(111), (iii) το οξυγόνο που οδηγεί στο σχηματισμό PdO, και (iv) αυτό που οδηγεί στο σχηματισμό ενός πολύ σταθερού οξειδίου [60]. Σε θερμοκρασία δωματίου έχει αναφερθεί διασπαστική προσρόφηση οξυγόνου σε επιφάνειες Pd(111) και Pd(100) με ενέργεια προσρόφησης 55 kcal/mol. Έκθεση σε οξυγόνο σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες 200-700°C οδηγεί σε διάχυση του οξυγόνου στον κυρίως όγκο του Pd και σχηματισμό υπο-επιφανειακού είδους, το οποίο θεωρείται ότι είναι μεταβατικό στάδιο για το σχηματισμό PdO. Ο σχηματισμός PdO έχει παρατηρηθεί σε υψηλές πιέσεις οξυγόνου (0.1 MPa) και στη θερμοκρασιακή περιοχή 500-600°C. Η εκρόφηση χημειοροφημένου οξυγόνου παρατηρήθηκε σε δύο στάδια στις θερμοκρασιακές περιοχές 150-200 και 450-500°C. Στην ενδιάμεση περιοχή εντοπίστηκε οξειδωμένη φάση PdO_x



($0.4 < x < 0.7$). Τέλος, πλήρης διάσπαση του PdO παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 700°C με ταυτόχρονη εκρόφηση μοριακού οξυγόνου [61, 62].

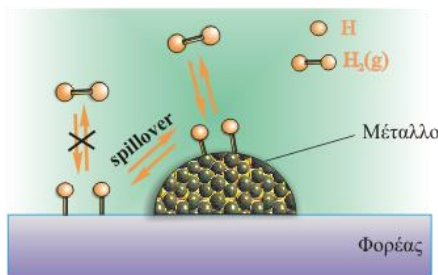
2.5. Spillover Υδρογόνου σε Στερεά Επιφάνεια

Ο όρος “spillover” δόθηκε για πρώτη φορά από τους Boudart et al. [63] και αναφέρεται στη μεταφορά ενός ενεργού είδους, το οποίο προσροφάται ή σχηματίζεται σε μια πρώτη στερεή φάση, προς μια δεύτερη στερεή φάση όπου δε προσροφάται ή σχηματίζεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες [64-66].

Το 1964 ο Khoobiar [67] παρατήρησε ότι το WO_3 ανάγεται από το H_2 όταν είναι σε επαφή με το Pt. Συγκεκριμένα, στην εργασία του αναφέρει ότι το H_2 προσροφάται διασπαστικά στο Pt και ακολούθως διαχέεται στην επιφάνεια του WO_3 με αποτέλεσμα το τελευταίο να ανάγεται σε WO_{3-x} και το κίτρινο χρώμα του να μετατρέπεται σε μπλε. Το 1963 οι Sinfelt et al. [68] αναφέρουν ότι το αιθένιο μπορεί να υδρογονωθεί μέσω spillover ατόμων υδρογόνου από τη στερεή φάση Pt/ SiO_2 σε αυτή του Al_2O_3 σε επαφή. Το 1971 οι Rajonk et al. [69] έκαναν την επόμενη ανακάλυψη η οποία ενδυνάμωσε την ιδέα του spillover. Βρήκαν ότι υποστρώματα όπως το Al_2O_3 ή το SiO_2 όταν είναι σε επαφή με μεταλλικό στηριγμένο καταλύτη και τύχουν επεξεργασίας με H_2 για μερικές ώρες σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να υδρογονώσουν το αιθένιο και βενζόλιο. Το πιο πάνω γεγονός αποδόθηκε στο spillover ατόμων υδρογόνου, που δημιουργήθηκαν στο μεταλλικό στηριγμένο καταλύτη κατά το στάδιο της αναγωγής, προς το υπόστρωμα (Al_2O_3 ή SiO_2). Από τότε το φαινόμενο spillover τράβηξε το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών οι οποίοι προσπαθούν να το εξηγήσουν αλλά και να το χρησιμοποιήσουν ως μέθοδο υδρογόνωσης.

Στην ετερογενή κατάλυση δίνεται σημασία στο φαινόμενο spillover ενεργών καταλυτικών ειδών. Στην περίπτωση που υπάρχει spillover υδρογόνου, το υδρογόνο πρώτα χημειοροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια των ευγενών μετάλλων και ακολούθως διαχέεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του φαινομένου spillover H_2 .





Σχήμα 2.12. Σχηματική απεικόνιση φαινομένου spillover H_2 .

Οι Boudart et al. [70, 71] σε εργασία τους αποδεικνύουν ότι για να αναχθεί το WO_3 δεν αρκεί μόνο η παρουσία της διασπαστικής προσρόφησης μοριακού υδρογόνου σε άτομα υδρογόνου αλλά και η παρουσία μιας βάσης, όπως είναι το νερό ή μια αλκοόλη. Αυτό το απέδωσαν στο γεγονός ότι τα άτομα υδρογόνου όταν είναι σε επαφή με το WO_3 μετατρέπονται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια ανάγουν τα κατιόντα W^{6+} σε W^{5+} , ενώ παράλληλα τα πρωτόνια παρουσία νερού μετατρέπονται σε H_3O^+ τα οποία διαχέονται γρήγορα μέσω δεσμών υδρογόνου. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να αναχθούν γρήγορα και κατιόντα W^{6+} τα οποία δεν είναι σε άμεση επαφή με επιφάνεια Pt.

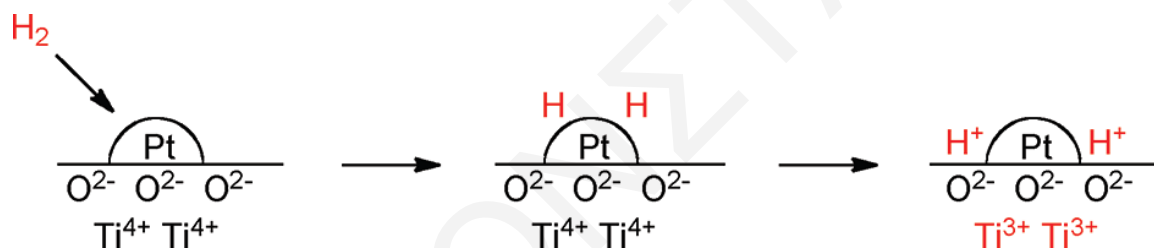
Πρόσφατοι υπολογισμοί DFT (Density Functional Theory) spillover υδρογόνου στο στερεό Pt/MoO₃ επιβεβαιώνουν ότι τα άτομα υδρογόνου δεν μπορούν να διαχέονται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ τα πρωτόνια (H^+) και τα ηλεκτρόνια μπορούν [72, 73]. Το MoO₃ ανάγεται σε H_xMoO_3 και αυτό αποδεικνύει τη μεγάλη κινητικότητα που έχουν τα πρωτόνια μέσω δεσμών υδρογόνου. Η ενέργεια που χρειάζονται τα πρωτόνια για να μεταφερθούν από μια πλειάδα 6 ατόμων Pt (Pt_6) προς την επιφάνεια (010) του MoO₃ είναι μόνο 36 kJ/mol [72]. Η ανάλυση φορτίου έδειξε ότι τα ηλεκτρόνια των ατόμων υδρογόνου μετακινούνται προς τα άτομα Mo τα οποία βρίσκονται δίπλα σε δεσμούς O-H. Με αυτό τον τρόπο το υδρογόνο μετατρέπεται σε ζεύγος πρωτονίου και ηλεκτρονίου το οποίο ακολούθως έλκεται από ένα ακραίο ανιόν O^{2-} . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά του στο ακραίο οξυγόνο και ακολούθως τη διάχυση του σε άλλα άτομα οξυγόνου. Η ενέργεια ενεργοποίησης γι' αυτήν την διάχυση είναι πολύ μικρή (30-60 kJ/mol). Η διάχυση των πρωτονίων στην κυρίως μάζα του MoO₃ είναι ευκολότερη απ' ότι στην επιφάνεια με ενέργειες ενεργοποίησης στην περιοχή 6-12 kJ/mol [73].

Οι Triwahyono et al. [74] μελέτησαν την κινητική της προσρόφησης H_2 στα στερεά MoO₃ και Pt/MoO₃. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι το στερεό Pt/MoO₃ προσροφά 200 φορές περισσότερο H_2 απ' ότι το στερεό MoO₃. Το στερεό Pt/MoO₃ μετά από 2h στους 200°C



απορρόφησε μεγάλη ποσότητα υδρογόνου που αντιστοιχούσε σε αναλογία $H/Pt = 2.5$. Αυτή η μεγάλη αναλογία H/Pt (μεγαλύτερη από ένα) υποδεικνύει ότι το υδρογόνο (υπό μορφή πρωτονίου και ηλεκτρονίου) μεταφέρεται από το ευγενές μέταλλο στο υπόστρωμα με μηχανισμό spillover, όπου ακολούθως διαχέεται στο υπόλοιπο υπόστρωμα. Το πιο πάνω γεγονός οδηγεί στην αναγωγή του υποστρώματος προς H_xMoO_3 . Η θερμότητα προσρόφησης του υδρογόνου στο στηριγμένο καταλύτη Pt/MoO_3 είναι 18 kJ/mol και η διάχυση του υδρογόνου στο υπόστρωμα αποτέλεσε το στάδιο που ήλεγχε το ρυθμό της προσρόφησης.

Η έκταση της αναγωγής ενός μεταλλοξειδίου εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Επίσης, μπορεί να επηρεάζεται από το είδος του κρυσταλλικού πλέγματος του υποστρώματος και να περιορίζεται γύρω από το ευγενές μέταλλο. Το τελευταίο παρατηρήθηκε στο στηριγμένο καταλύτη Pt/TiO_2 (Σχήμα 2.12) [75].



Σχήμα 2.13. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου spillover H_2 στο TiO_2 . Το φαινόμενο περιορίζεται γύρω στην επιφάνεια του κρυσταλλίτη Pt [75].

Γενικά το υδρογόνο με μηχανισμό spillover μπορεί να ανάξει πλήρως ή μερικώς ένα αναγωγίμο υπόστρωμα M_xO_y . Αρχικά ανάγεται το M^+ που βρίσκεται σε επαφή με το ευγενές μέταλλο προς $M^{(n-1)+}$ και ακολούθως ανάγεται όλη η επιφάνεια του και η κυρίως μάζα του υποστρώματος. Τα πιο πάνω έχουν αποδειχτεί με υπολογισμούς [72, 73]. Τα ηλεκτρόνια κινούνται από το $M^{(n-1)+}$ στο γειτονικό $M^{(n+)}$ και την ίδια στιγμή το πρωτόνιο κινείται προς το ανιόν O^{2-} , το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το M^+ . Όταν η αναγωγή μετακινηθεί μακριά από τη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, το οξειδωμένο πλέον μέταλλο που βρίσκεται στην περιφέρεια του μεταλλικού κρυσταλλίτη μπορεί να αναχθεί ξανά από άλλο άτομο υδρογόνου με αποτέλεσμα να ανάγονται όλο και περισσότερα M^+ . Αυτή η μεταφορά πρωτονίου και ηλεκτρονίου μπορεί να γίνεται επανειλημμένως με τελικό αποτέλεσμα την πλήρη αναγωγή του υποστρώματος.

Ένα αναγώγιμο υπόστρωμα για να αναχθεί με μηχανισμό spillover H_2 δεν είναι απαραίτητο να υπάρχει επάνω στην επιφάνεια του εναποθεθειμένο κάποιο ευγενές μέταλλο, απλά αρκεί να είναι σε επαφή μ' αυτό [76]. Αντίθετα, στα μη αναγώγιμα υποστρώματα δεν μπορεί να επιτευχθεί η μετατροπή των ατόμων υδρογόνου σε πρωτόνιο και ηλεκτρόνιο και η σταθεροποίηση των τελευταίων, με αποτέλεσμα το φαινόμενο spillover να μη μπορεί να επιτευχθεί. Παρ' όλα αυτά, μερικοί ερευνητές ισχυρίζονται ότι το φαινόμενο αυτό μπορεί να υπάρξει και σε μη αναγώγιμα υποστρώματα [77-80]. Αυτό βασίστηκε στο γεγονός ότι σε πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής τα υδρογόνα των υδροξυλομάδων (O-H) της επιφάνειας του υποστρώματος ανταλλάσσονται με άτομα δευτερίου (D). Συγκεκριμένα, σε φάσματα IR των στηριγμένων καταλυτών Rh/Al₂O₃ [79, 80] και Pt/SiO₂ [80] παρατηρήθηκε η εξαφάνιση των απορροφήσεων που οφείλονται σε δεσμούς O-H και η εμφάνιση απορροφήσεων που οφείλονται σε δεσμούς O-D. Παρ' όλα αυτά, το spillover των ατόμων υδρογόνου σε μη αναγώγιμα υποστρώματα δεν είναι ενεργειακά επιτρεπτό. Για να γίνει το spillover υδρογόνου απαιτείται η διάσπαση του δεσμού M-H. Η ισχύς του δεσμού M-H είναι μεγαλύτερη από το 1/2 της ενέργειας που απαιτείται για να επιτευχθεί η διασπαστική προσρόφηση υδρογόνου ($436/2=218$ kJ/mol), διαφορετικά, το H_2 δεν θα προσροφόταν διασπαστικά στην επιφάνεια του μετάλλου [71]. Επειδή τα άτομα υδρογόνου δε σχηματίζουν δεσμούς με επιφανειακά άτομα του υποστρώματος που είναι κορεσμένα σε δεσμούς, η μεταφορά των ατόμων D στο υπόστρωμα και η εναλλαγή τους με H των υδροξυλομάδων της επιφάνειας έχει υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης (260 kJ/mol). Το spillover θα γινόταν εφικτό μόνο αν τα άτομα D μετατρέπονταν σε πρωτόνια με ταυτόχρονη αναγωγή του μετάλλου του υποστρώματος. Το μέταλλο όμως του υποστρώματος, στην περίπτωση που το υπόστρωμα δεν είναι αναγώγιμο, δεν μπορεί να αναχθεί, και γι' αυτό δεν μπορεί να γίνει εφικτό το φαινόμενο spillover. Ο Della Betta et al. [81] ισχυρίζονται ότι η ισοτοπική εναλλαγή H-D των υδροξυλομάδων του υποστρώματος μπορεί να επιτευχθεί αλλά όχι μέσω του φαινομένου spillover. Συγκεκριμένα, ισχυρίζονται ότι η ισοτοπική εναλλαγή γίνεται ως εξής. Πρώτον, άτομα D που είναι ενωμένα με ένα ευγενές μέταλλο ανταλλάσσονται με άτομα H μιας ομάδας O-H του υποστρώματος που βρίσκεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Τα μόρια του νερού επιταχύνουν το στάδιο αυτό. Ακολούθως, τα άτομα D ως D_3O^+ διαχέονται σ' όλο το υπόστρωμα με εναλλαγή OH/OD μεταξύ των ομάδων OD που βρίσκονται γύρω από τον κρυσταλλίτη του ευγενούς μετάλλου και των ομάδων OH του υποστρώματος.



Αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές καταλυτικές αντιδράσεις στηρίζονται σε spillover Η από ένα ευγενές μέταλλο σε ένα άλλο μέταλλο, π.χ. Cu. Σημαντικό παράδειγμα είναι η καταλυτική αναγωγή των NO_3^- σε στηριζόμενους διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu. Τα NO_3^- ανάγονται σε NO_2^- στο μεταλλικό Cu^0 ακολουθώντας μια οξειδοαναγωγική αντίδραση (redox reaction) η οποία οδηγεί στην οξείδωση των ειδών Cu. Στη συνέχεια, ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου είναι να ενεργοποιήσει το υδρογόνο (διάσπαση H_2 και spillover) επιτρέποντας την αναγωγή του χαλκού. Τα ενδιάμεσα NO_2^- είδη με τη σειρά τους ανάγονται είτε στην επιφάνεια του Cu^0 είτε στο ευγενές μέταλλο [4].

2.6. Spillover Οξυγόνου σε Στερεά Επιφάνεια

Το φαινόμενο spillover οξυγόνου ενδιαφέρει σημαντικά γιατί λαμβάνει μέρος σε αρκετές οξειδωτικές αντιδράσεις. Επίσης, σημαντικό είναι το γεγονός ότι ο άνθρακας που εναποτίθεται στην επιφάνεια των καταλυτών αντιδρά πιο εύκολα μέσω spillover οξυγόνου [82]. Ο άνθρακας είναι παραπροϊόν πολλών οργανικών καταλυτικών αντιδράσεων και εναποτίθεται στους καταλύτες με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή τους. Όπως και το H_2 έτσι και το O_2 προσροφάται διασπαστικά σε ευγενή μέταλλα και ακολούθως με μηχανισμό spillover μεταφέρεται στο υπόστρωμα (στηριζόμενοι καταλύτες). Τα ιόντα υδρογόνου είναι πιο ευκίνητα από αυτά του οξυγόνου και γι' αυτό διαχέονται πιο εύκολα στις επιφάνειες των οξειδικών υποστρωμάτων [83].

Η μέθοδος της ισοτοπικής εναλλαγής είναι χρήσιμη για την απόδειξη του φαινομένου spillover οξυγόνου. Ο Duprez et al. [84] με ισοτοπική εναλλαγή $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ σε μεταλλικούς καταλύτες στηριζόμενους σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ έχουν βρει ότι το μέταλλο είναι απαραίτητο για να επιτραπεί η ισοτοπική αυτή εναλλαγή, και ότι ο ρυθμός αυτής εξαρτάται από το είδος του μετάλλου. Το Rh παρουσιάζεται ως το πιο ενεργό μέταλλο και επιτρέπει την ισοτοπική αυτή εναλλαγή σε αντίθεση με το Pd ($T > 673 \text{ K}$) [85]. Η επιφανειακή κάλυψη -OH στον καταλύτη Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ επηρεάζει την ισοτοπική εναλλαγή οξυγόνου. Το στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της ισοτοπικής εναλλαγής εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία μικρότερη από 593 K η ενέργεια ενεργοποίησης για την εναλλαγή $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ είναι 50-70 kJ/mol και η προσρόφηση-εκρόφηση του οξυγόνου στο Rh αποτελεί το στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της εναλλαγής. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 593 K η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται στα 19-22 kJ/mol και η διεργασία της διάχυσης οξυγόνου στο υπόστρωμα αποτελεί το αργό βήμα που ελέγχει το συνολικό ρυθμό της εναλλαγής οξυγόνου. Αντίθετα, στους στηριζόμενους καταλύτες Pt το

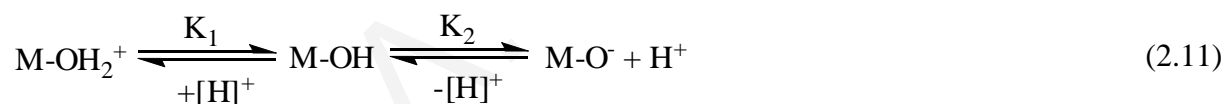


στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της εναλλαγής είναι αυτό της προσρόφησης/εκρόφησης οξυγόνου [85].

Εναλλαγή οξυγόνου έχει παρατηρηθεί και σε καταλύτες Rh στηριζόμενους σε SiO_2 , ZrO_2 και CeO_2 [86]. Ο Nakamura et al. [87] δεν παρατήρησαν καμία ισοτοπική εναλλαγή οξυγόνου στο στερεό SiO_2 σε αντίθεση με το στερεό Rh/SiO_2 , όπου για το λόγο αυτό υπέθεσαν ότι η ισοτοπική εναλλαγή οξυγόνου στον καταλύτη Rh/SiO_2 γίνεται μέσω spillover. Σε αντίδραση οξείδωσης του CH_4 στους 873 K παρατηρήθηκε η ενσωμάτωση στα προϊόντα του ισότοπου ^{18}O το οποίο προήλθε από το πλεγματικό οξυγόνο του SiO_2 [86]. Στην παρουσία Pd το πλεγματικό οξυγόνο του Mn_2O_3 αφαιρείται εύκολα και σε χαμηλές θερμοκρασίες και γι' αυτό το λόγο ο καταλύτης $\text{Pd/Mn}_2\text{O}_3$ είναι πιο ενεργός από τον $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ σε αντιδράσεις οξείδωσης του CO [88].

2.7. Προσρόφηση NO_3^- πάνω στην επιφάνεια ενός μεταλλοξειδίου (M_xO_y)

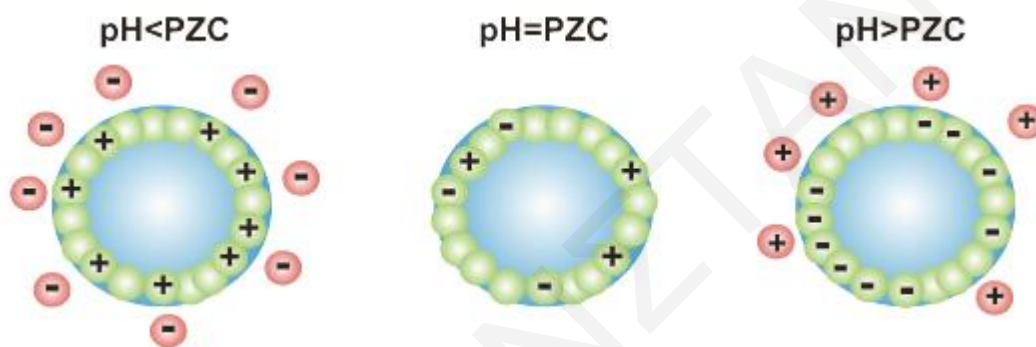
Όταν ένα μεταλλοξείδιο η επιφάνεια του οποίου συνίσταται από μεταλλοκατιόντα και ανιόντα οξυγόνου εμβαπτιστεί σε ένα υδατικό διάλυμα, καλύπτεται με υδροξυλομάδες που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μορίων H_2O με τα παραπάνω M^{n+} κατιόντα ή ανιόντα O^{2-} . Η πιο κάτω εξίσωση 2.11 (μοντέλο μιας θέσης και δύο σταθερών) περιγράφει την ισορροπία που καθορίζει το φορτίο σε μια οξειδική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα [10, 89]



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. Σε κάποια τιμή pH του διαλύματος των νιτρικών, τα θετικά φορτία θα είναι ίσα με τα αρνητικά φορτία στην επιφάνεια του φορέα. Στο pH αυτό, το οποίο ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pzc), η επιφάνεια του φορέα εμφανίζεται ηλεκτρικά ουδέτερη. Σε τιμές pH πάνω από το pzc η επιφάνεια του μεταλλοξειδίου είναι αρνητικά φορτισμένη, ενώ σε τιμές pH κάτω από το pzc είναι θετικά φορτισμένη. Τα ιόντα που συγκεντρώνονται επιλεκτικά για να αντισταθμίσουν το φορτίο της επιφάνειας ονομάζονται αντισταθμιστικά ιόντα, έτσι και στις τρεις περιπτώσεις το συνολικό φορτίο του συστήματος φορέα-διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Στο Σχήμα



2.14 παρουσιάζεται η διφασική περιοχή που δημιουργείται μεταξύ ενός σφαιρικού τεμαχιδίου του οξειδικού υποστρώματος και του υδατικού διαλύματος που το περιβάλλει σε τρεις περιοχές pH. Γενικά, η τιμή του pzc είναι χαρακτηριστική για ένα οξείδιο και σχετίζεται με την οξύτητα ή τη βασικότητα της επιφάνειάς του. Όταν ένα οξείδιο έχει την τάση να αποδεσμεύει πρωτόνια στο διάλυμα, τότε χρειάζεται ένα όξινο διάλυμα (με υψηλή συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου) για να προκαλέσει εξισορρόπηση των θετικών και αρνητικών ομάδων. Επομένως, μια όξινη επιφάνεια χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή τιμή pzc. Αντίθετα, μια βασική επιφάνεια συνδέεται με σχετικά υψηλή τιμή pzc.



Σχήμα 2.14. Η διφασική περιοχή μεταξύ φορέα υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH.

Σύμφωνα με τα πιο πάνω τα νιτρικά ιόντα επειδή είναι αρνητικά φορτισμένα θα προσροφούνται σε θετικά φορτισμένες θέσεις της οξειδικής επιφάνειας ($M-OH_2^+$) με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Τα νιτρικά ιόντα προσροφούνται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε χαμηλές τιμές pH, απ' ό,τι σε υψηλές τιμές, γιατί σ' αυτές τις τιμές pH είναι αυξημένες οι θετικά φορτισμένες θέσεις ($M-OH_2^+$).

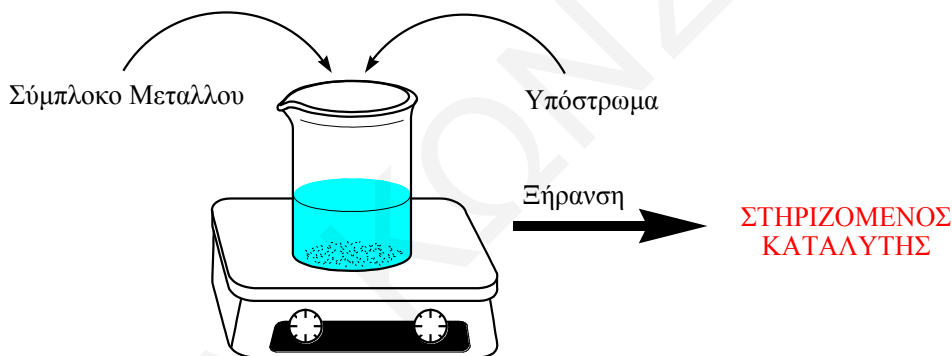
2.8. Σύνθεση Στηριγμένων Μεταλλικών Καταλυτών

2.8.1. Εναπόθεση Καταλυτικού Επιστρώματος (Washcoat)

Η εναπόθεση του καταλυτικού επιστρώματος στα εσωτερικά τοιχώματα των καναλιών ενός στερεού κεραμικού υποστρώματος ή ενός πορώδους μεταλλοξειδίου, όπως π.χ. σφαιρίδια $\gamma-Al_2O_3$, μπορεί να επιτευχθεί με την *τεχνική της εμβάπτισης* σε υδατικό διάλυμα που περιέχει την επιθυμητή συγκέντρωση του πρόδρομου άλατος. Για παράδειγμα, αν πρέπει να επικαλυφθούν σφαιρίδια $\gamma-Al_2O_3$ με TiO_2 εμβαπτίζονται αυτά σε διάλυμα πρόδρομου άλατος Ti, π.χ. ισοπροποξείδιο του τιτανίου.

2.8.2. Υγρός Εμποτισμός

Η παρασκευή γενικότερα των στηριζόμενων καταλυτών ακολουθεί μια σειρά διεργασιών με πιο βασική αυτή του εμποτισμού (*impregnation*). Εμποτισμός καλείται η διεργασία εκείνη κατά την οποία ο φορέας (υπόστρωμα) εμβαπτίζεται σ' ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο. Σε περιπτώσεις όπου η συγκόλληση των μικροτεμαχιδίων δεν καθίσταται σημαντική (εξαρτάται από την φύση του φορέα), εφαρμόζεται η μέθοδος του υγρού εμποτισμού. Ποσότητα πρόδρομης ένωσης της καταλυτικής φάσης διαλύεται σε ποσότητα διαλύτη πολύ μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπει ο όγκος των πόρων του στερεού πορώδους φορέα. Ακολουθεί η εμβάπτιση του φορέα στο διάλυμα και η βραδεία εξάτμιση του διαλύτη με σύγχρονη ανάδευση [10]. Στη διάρκεια του υγρού εμποτισμού η πρόδρομη ένωση μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα με διάχυση λόγω της ύπαρξης τριχοειδών δυνάμεων [2]. Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη παρασκευής στηριζόμενων καταλυτών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.



Σχήμα 2.15. Πειραματική διάταξη παρασκευής στηριζόμενων καταλυτών με υγρό εμποτισμό.

Όταν δεν αναπτύσσονται ειδικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο φορέα και την πρόδρομη ένωση, που θα προκαλούσαν εναπόθεση (*deposition*) των ενεργών ιόντων κατά την διάρκεια της εμβάπτισης μέσω προσρόφησης, τότε μιλούμε για απλό υγρό εμποτισμό. Η εναπόθεση των ενεργών ιόντων γίνεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, η οποία γίνεται συνήθως με απλή εξάτμιση του διαλύματος που βρίσκεται στους πόρους του φορέα και περιέχει την πρόδρομη ένωση, όπου το διάλυμα καθίσταται συνεχώς πυκνότερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση μιας φάσης που περιέχει τα ενεργά ιόντα και την εναπόθεση της στην επιφάνεια του φορέα. Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού η μεταφορά της πρόδρομης ένωσης στο πορώδες του υποστρώματος γίνεται με δύο μηχανισμούς [2]:

(i) Όταν τα πορώδη τεμαχίδια εμβαπτιστούν στο διάλυμα εμποτισμού η υγρή φάση κάτω από την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων κινείται προς το εσωτερικό των πόρων. Η κινούσα δύναμη της διεργασίας, δηλαδή η τριχοειδής πίεση P_{cap} , δίνεται από την Εξ. (2.12) [2]:

$$P_{cap} = 2\gamma\cos\theta/R \quad (2.12)$$

όπου: γ η επιφανειακή τάση ($N.m^{-1}$), θ η γωνία ύγρανσης, και R η ακτίνα κυλινδρικού πόρου (cm). Ο χρόνος που απαιτείται για να γεμίσει ένας κυλινδρικός πόρος είναι σχετικά μικρός (λίγα λεπτά), και δίνεται από την Εξ. (2.13) [2]:

$$t_c = 16\mu_L R_o/R \quad (2.13)$$

όπου: μ_L το ιξώδες της υγρής φάσης ($kg.m^{-1}.s^{-1}$), και R_o το μήκος του κυλινδρικού πόρου (cm). Με τον μηχανισμό αυτό επιτυγχάνεται ομοιογενής κατανομή της δραστικής φάσης.

(ii) Κατά μήκος της ακτίνας ενός σφαιρικού τεμαχιδίου φορέα παρατηρείται μια βαθμιαία αύξηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης, και αυτό επειδή τα μόρια του διαλύτη (συνήθως νερό) κινούνται γρηγορότερα από αυτά της πρόδρομης ένωσης. Στην περίπτωση αυτή, για να επιτευχθεί πλήρης και ομοιογενής κατανομή, γίνεται μεταφορά της πρόδρομης ένωσης και με διεργασίες διάχυσης. Ο χρόνος t_d που απαιτείται για να γίνει η μεταφορά αυτή είναι σχετικά μεγάλος (συνήθως μερικές ώρες) και δίδεται από την Εξ. (2.14) [2]:

$$t_d = 2R_o [1+P]\beta/D_L * V_p \quad (2.14)$$

όπου: R_o η ακτίνα κυλινδρικού τεμαχιδίου (cm), β ο συντελεστής λαβυρινθότητας, D_L ο συντελεστής διάχυσης των ενεργών ιόντων στο διάλυμα (cm^2/g), και V_p το ειδικό πορώδες του φορέα (cm^3/g). Επομένως, στην περίπτωση του απλού εμποτισμού μπορεί να επιτευχθεί ομοιογενής κατανομή σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα. Η κατανομή αυτή αφορά την υγρή φάση, δηλαδή την σύσταση του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους. Δεν έχει σχέση με την κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην επιφάνεια του φορέα. Η τελευταία επιτυγχάνεται στο στάδιο της ξήρανσης στο οποίο γίνεται η εναπόθεση.

Οι πιο σημαντικές μεταβλητές της διεργασίας υγρού εμποτισμού είναι [2, 10]:

(i) *Θερμοκρασία*. Με αύξηση της θερμοκρασίας εμποτισμού αυξάνει η διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης και λύνεται σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα της εναπόθεσης δυσδιάλυτων αλάτων. Επιπλέον, αυξάνοντας τη θερμοκρασία εμποτισμού μειώνεται το ιξώδες του διαλύματος και επιταχύνεται η μεταφορά του διαλύματος στους πόρους του φορέα (αύξηση του ρυθμού διάχυσης στην υγρή φάση).

(ii) *Είδος χρησιμοποιούμενου διαλύτη*. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία είναι το νερό. Σε ειδικές όμως περιπτώσεις όταν η πρόδρομη ένωση δεν διαλύεται



στο νερό, ή όταν υπάρχει αλληλεπίδραση του φορέα με το νερό, χρησιμοποιούνται εναλλακτικά οργανικοί διαλύτες [10].

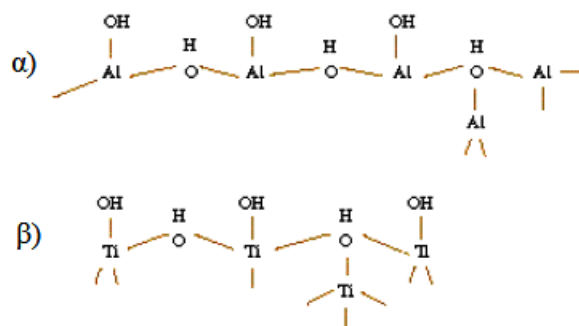
(iii) *Το είδος και η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης.* Αυτές οι δύο παράμετροι είναι πολύ σημαντικές για τον καθορισμό της καταλυτικής συμπεριφοράς της ενεργού στηριζόμενης φάσης. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι στον φορέα εναποτίθεται πάντοτε η πρόδρομη ένωση η οποία περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο και όχι η ενεργός φάση. Ο καθορισμός του είδους της πρόδρομης ένωσης έχει να κάνει με το στάδιο της πύρωσης, αφού είναι επιθυμητό η χρήση χαμηλότερης θερμοκρασίας για να προστατεύεται η υφή και η δομή του παρασκευαζόμενου καταλύτη, όπως επίσης και η αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων μεταξύ του φορέα και της ενεργού φάσης. Επομένως επιλέγεται πρόδρομη ένωση η οποία να διασπάται θερμικά σε όσο το δυνατό χαμηλότερη θερμοκρασία. Η ποσότητα του ενεργού καταλυτικού στοιχείου που εναποτίθεται σε μια δοσμένη ποσότητα φορέα επηρεάζει επίσης αποφασιστικά τη φύση της στηριζόμενης φάσης. Για παράδειγμα, σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλου οδηγεί συνήθως σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και επομένως μείωση της διασποράς του μετάλλου [2].

(iv) *Χρόνος εμποτισμού.* Ο χρόνος αυτός καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Αύξηση του χρόνου εμποτισμού οδηγεί σε περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην υγρή φάση. Στη βιομηχανία ο χρόνος εμποτισμού είναι σχετικά μικρός σε συνεχείς διεργασίες διότι αυτός καθορίζεται από οικονομικές παραμέτρους και από το γεγονός ότι η εναπόθεση της καταλυτικής φάσης πρέπει να γίνει στο εξωτερικό μέρος του τεμαχιδίου (5-10 mm) του φορέα [10].

(v) *Το pH του διαλύματος εμποτισμού.* Στη μέθοδο του υγρού εμποτισμού υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην πρόδρομη ένωση και στην επιφάνεια του φορέα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οδηγούν στην εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης κατά το στάδιο του εμποτισμού, με τρόπο όμως εντελώς διαφορετικό από το στάδιο της καθίζησης. Πιο κάτω αναφέρονται οι αλληλεπιδράσεις αυτές.

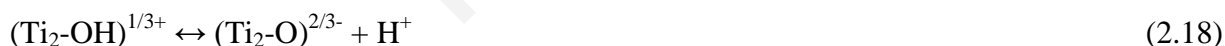
Όταν η επιφάνεια ενός μεταλλοξειδίου, το οποίο συνίσταται από κατιόντα μετάλλου και ανιόντα οξυγόνου, εμβαπτισθεί σε ένα υδατικό διάλυμα, η επιφάνεια του καλύπτεται με υδροξυλομάδες που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μορίων H_2O με τα κατιόντα μετάλλου ή ανιόντα O^{2-} , όπως για παράδειγμα η περίπτωση της $\gamma-Al_2O_3$ και TiO_2 (Σχήμα 2.16) [10].





Σχήμα 2.16: Επιφανειακή δομή α) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και β) TiO_2 .

Σε κάποια τιμή pH του διαλύματος εμποτισμού, στην επιφάνεια του φορέα τα θετικά φορτία θα είναι ίσα με τα αρνητικά φορτία. Στο pH αυτό το οποίο ονομάζεται *σημείο μηδενικού φορτίου* (point of zero charge, pzc), η επιφάνεια του φορέα εμφανίζεται ηλεκτρικά ουδέτερη. Σε τιμές pH πάνω από το pzc η επιφάνεια της γ -αλουμίνας και TiO_2 είναι αρνητικά φορτισμένη, ενώ σε τιμές pH κάτω από το pzc είναι θετικά φορτισμένη. Η τιμή pzc για τη γ -αλουμίνα είναι γύρω στο 8–9, ενώ για το TiO_2 γύρω στο 6 [10]. Οι πιο κάτω χημικές εξισώσεις ερμηνεύουν τα όσα έχουν αναφερθεί πιο πάνω.



Γενικά η τιμή του pzc είναι χαρακτηριστική για ένα οξείδιο και σχετίζεται με την οξύτητα ή τη βασικότητα της επιφάνειάς του. Όταν ένα οξείδιο έχει την τάση να αποδεσμεύει πρωτόνια στο διάλυμα, τότε χρειάζεται ένα όξινο διάλυμα (με υψηλή συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου) για να προκαλέσει εξισορρόπηση των θετικών και αρνητικών ομάδων. Επομένως, μια όξινη επιφάνεια χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή τιμή pzc. Αντίθετα, μια βασική επιφάνεια συνδέεται με σχετικά υψηλή τιμή pzc [2]. Στην παρούσα Δ. Δ. για την εναπόθεση του Pd στην επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή του TiO_2 χρησιμοποιήθηκε νιτρικό παλλάδιο, ως πρόδρομο άλας παλλαδίου, και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε να είναι μεγαλύτερο από το 7 για την $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και πάνω από το 6 για την TiO_2 . Η επιφάνεια των οξειδικών φορέων φορτίζεται αρνητικά όταν το pH του διαλύματος είναι πάνω από το pzc αυτών, και γι' αυτό

επιτυγχάνεται η έλξη και η προσρόφηση του θετικά φορτισμένου Pd^{2+} (μέσω της σφαίρας ενυδάτωσης του) κατά τη διάρκεια του υγρού εμποτισμού.

2.9. Επίδραση Φαινομένων Μεταφοράς Μάζας στην Υγρή και Στερεά Φάση στον Καταλυτικό Ρυθμό

Στην περίπτωση της καταλυτικής αναγωγής NO_3^- (υγρή φάση), τα αντιδρώντα H_2 (αναγωγικό) και NO_3^- θα πρέπει να διαχυθούν κατ' αρχάς από την υγρή φάση προς τα ενεργά καταλυτικά κέντρα του στερεού καταλύτη, ο οποίος βρίσκεται διεσπαρμένος στην υγρή φάση υπό μορφή σωματιδίων. Οι ρυθμοί των διεργασιών διάχυσης θα πρέπει να ελαχιστοποιηθούν, δηλαδή ο ρυθμός της αντίδρασης, r_2 να είναι πολύ μικρότερος από τους ρυθμούς διάχυσης του υδρογόνου, r_0 (εξωτερική διάχυση) και r_1 (εσωτερική διάχυση) και των NO_3^- , r_3 (Σχήμα 2.17). Αν r_0 ή/και $r_1 \ll r_2$, τότε ο ρυθμός της αντίδρασης που υπολογίζεται δεν αντιστοιχεί στον πραγματικό καταλυτικό ρυθμό, αλλά στο ρυθμό διάχυσης του υδρογόνου στην υγρή ή στερεά φάση. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση που ο ρυθμός διάχυσης (r_3) των NO_3^- στη στερεά φάση (πορώδης δομή) είναι μικρότερος από το ρυθμό της αντίδρασης (r_2). Οι ρυθμοί διάχυσης εξαρτώνται μη γραμμικά από τη διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ δύο σημείων του ετερογενούς συστήματος (Εξς. 2.20-2.22):

$$r_0 = k_L \cdot A \cdot (C_o - C_1) \quad [\text{mols/s}] \quad (2.20)$$

$$r_1 = -D_{eff} \frac{dC}{dX} \quad [\text{mols/cm}^2 \cdot \text{s}] \quad (2.21)$$

$$r_3 = -D'_{eff} \frac{dC}{dX} \quad [\text{mols/cm}^2 \cdot \text{s}] \quad (2.22)$$

όπου,

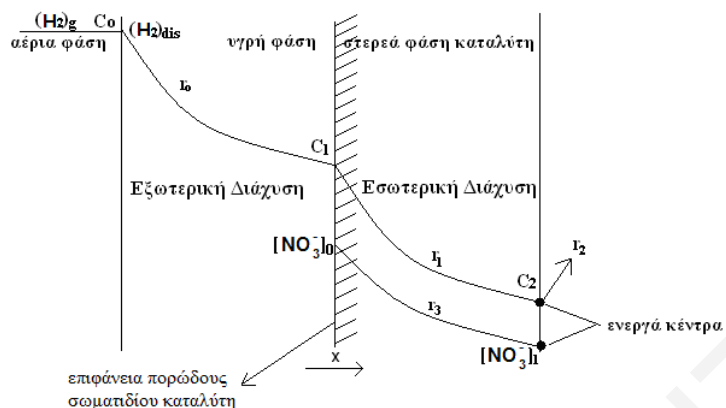
k_L ο συντελεστής μεταφοράς μάζας (cm/s) του υδρογόνου στο νερό,

C_o και C_1 η συγκέντρωση του υδρογόνου κοντά στην επιφάνεια της υγρής φάσης και του καταλύτη (οριακό στρώμα), αντίστοιχα,

D_{eff} και D'_{eff} ο συντελεστής διάχυσης (cm^2/s) του υδρογόνου και των νιτρικών ιόντων, αντίστοιχα, μέσα στο πορώδες του στερεού, και

A η διεπιφάνεια (cm^2) μεταξύ του υγρού και στερεού καταλύτη.





Σχήμα 2.17. Απεικόνιση του φαινομένου διάχυσης υδρογόνου στην υγρή (r_0) και στερεά φάση (r_1), όπως επίσης και των NO_3^- από την εξωτερική επιφάνεια του πορώδους σωματιδίου του καταλύτη προς τα εσωτερικά ενεργά του κέντρα (r_3).

Ο Lecloux [90] βασισμένος σε κινητικές μελέτες άλλων ερευνητών αναφέρει ότι τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας είναι σημαντικά και πρέπει απαραίτητα να λαμβάνονται υπόψη. Βιομηχανικοί καταλύτες με μέγεθος σωματιδίων μεγαλύτερο από 300 μm (0.3 mm) παρουσιάζουν σε όλες τις περιπτώσεις σημαντικά φαινόμενα εξωτερικής και εσωτερικής μεταφοράς μάζας, όπου ο παράγοντας αποτελεσματικότητας ($\bar{\eta}$) παίρνει τιμή μικρότερη από 0.1. Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας ($\bar{\eta}$) δίνεται από την (Εξ. 2.23):

$$\bar{\eta} = \frac{r_p(C_s, T_s)}{r_i(C_b, T_b)} \quad (2.23)$$

όπου,

r_p ο παρατηρούμενος (πειραματικός) ρυθμός (παρουσία εσωτερικών και εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας),

r_i ο εγγενής καταλυτικός ρυθμός (απουσία φαινομένων μεταφοράς μάζας),

C_s και T_s η συγκέντρωση του αντιδρώντος και η θερμοκρασία στο καταλυτικό κέντρο, αντίστοιχα, και

C_b και T_b η συγκέντρωση του αντιδρώντος και η θερμοκρασία στην υδατική φάση, μακριά από την επιφάνεια του καταλύτη (bulk), αντίστοιχα.

Ο $\bar{\eta}$ παίρνει τιμές από 0 έως 1 [10, 91]. Αν δεν υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ο $\bar{\eta}$ τείνει στο 1, ενώ αν υπάρχουν έντονα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ο $\bar{\eta}$ τείνει στο μηδέν.

Καταλύτες που έχουν μέγεθος σωματιδίων μεγαλύτερο από 100 μm (0.1 mm) παρουσιάζουν έντονα εσωτερικά και εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ακόμη και όταν



το πάχος του στρώματος της ενεργούς φάσης περιορίζεται στα 35 μm . Στην πιο πάνω περίπτωση ο \bar{n} παίρνει τιμές γύρω στο 0.85 [90]. Στην περίπτωση της καταλυτικής αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- με H_2 , φαινόμενα μεταφοράς μάζας παρουσιάζουν στις πλείστες φορές τα NO_3^- και όχι το H_2 . Πρέπει να τονιστεί ότι τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας επηρεάζουν σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 , αφού αυξάνει το χρόνο παραμονής των NO_2^- στα καταλυτικά κέντρα, με αποτέλεσμα να ανάγονται πλήρως σε NH_4^+ .

Από τα πιο πάνω φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας επηρεάζουν σημαντικά το ρυθμό και την εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν μιας ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης. Επομένως, κρίνεται αναγκαίο τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας να λαμβάνονται σημαντικά υπόψη κατά την αξιολόγηση της δραστηριότητας ενός καταλύτη. Το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου πρέπει να είναι όσο μικρότερο γίνεται, και το στρώμα της ενεργούς φάσης να είναι όσο το δυνατό μικρότερο (egg-shell catalysts).

2.10. Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καταλυτών

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ. Δ. και οι οποίες είναι διαθέσιμες στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου. Οι τεχνικές αυτές είναι οι ακόλουθες:

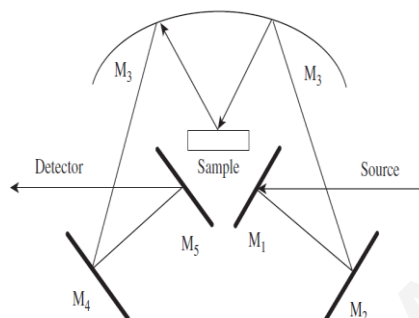
- (i) Τεχνική Διάχυτης Ανάκλασης Υπερύθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)
- (ii) Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης Αερίου (Temperature Programmed Desorption, TPD)
- (iii) Τεχνική Προσδιορισμού Υφής Πορωδών Στερεών (Μέθοδος BET)
- (iv) Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

(i) Τεχνική DRIFTS

Υλικά που παρουσιάζουν μικρό συντελεστή απορρόφησης αλλά ικανότητα ισχυρής ανάκλασης της ακτινοβολίας υπερύθρου (IR) λόγω πολλαπλών ανακλάσεων στην επιφάνεια τους μελετώνται με χρήση της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy). Η τεχνική είναι γνωστή ως DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), όπου η προσπίπτουσα δέσμη ακτινοβολίας IR κατευθύνεται με



ελλειψοειδές κάτοπτρο στο στερεό δείγμα σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης υπό ευρεία στερεά γωνία, ανακλάται από την επιφάνεια του υλικού, τυχόν κατοπτρική συνεισφορά αποκόπτεται, και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από δεύτερο ελλειψοειδές κάτοπτρο και αναλύεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.18 [92].



Σχήμα 2.18 Σχηματικό διάγραμμα ενός κελίου Drifts: M_1 , M_2 , M_4 , και M_5 : επίπεδοι καθρέπτες, M_3 : ελλειψοειδές κάτοπτρο [92].

Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η ευκολία συλλογής δεδομένων από δείγματα σε μορφή σκόνης ή με ανώμαλη εξωτερική επιφάνεια, καθώς και η υψηλή ευαισθησία [93]. Το πιο πάνω γεγονός καθιστά δυνατή τη χρήση της τεχνικής DRIFTS σε ένα μεγαλύτερο φάσμα δειγμάτων σε σχέση με την τεχνική διέλευσης FTIR (transmission mode). Επιπλέον, το γεγονός ότι η τεχνική DRIFTS δεν απαιτεί τη χρήση δισκίων, επιτρέπει τη χρήση της σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης (*in situ*), δηλαδή σε συνθήκες όπου ο καταλύτης έχει τη μορφή σκόνης (απουσία ισχυρών φαινομένων μεταφοράς μάζας) όπως ακριβώς κατά τη διεξαγωγή καταλυτικών μετρήσεων σε ένα χημικό μικρο-αντιδραστήρα [93]. Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνική DRIFTS έναντι της τεχνικής FTIR με διαπερατότητα είναι το οικονομικό κόστος [94]. Θα μπορούσε επίσης να αναφερθεί η μεγαλύτερη δυσκολία ποσοτικοποίησης του σήματος (absorbance units) το οποίο λαμβάνεται με την τεχνική DRIFTS σε σχέση με τη τεχνική FTIR διέλευσης για διαφορετικά στερεά δείγματα [94].

Το μετρούμενο σήμα στην τεχνική DRIFTS σχετίζεται με το συντελεστή μοριακής απορρόφησης του υλικού k (molecular absorber) και το συντελεστή σκέδασης s μέσω της συνάρτησης *Kubelka-Munk*, $KM(R_\infty)$ [95]:

$$KM = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty = k/s \quad (2.24)$$

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

Ο συντελεστής απορρόφησης k ορίζεται ως εξής:

$$k = 2.303a.c \quad (2.25)$$

όπου, a η απορροφητικότητα (absorptivity) του χημικού είδους, και c η συγκέντρωση του χημικού είδους. Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις έχουμε:

$$KM = 2.303ac/s \quad (2.26)$$

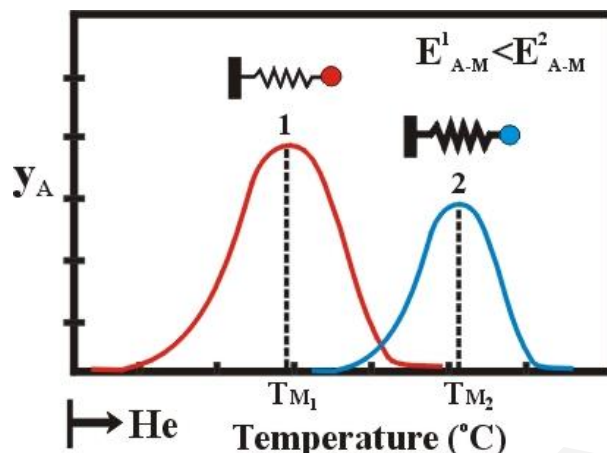
Στην πράξη το R_∞ αντικαθίσταται από το λόγο $R(\text{sample})/R(\text{standard})$, όπου $R(\text{sample})$ και $R(\text{standard})$ είναι τα φάσματα DRIFTS του δείγματος και του υλικού αναφοράς, αντίστοιχα. Ως δείγμα αναφοράς επιλέγεται υλικό που δεν απορροφά στο IR (π.χ. KBr).

Από την Εξ. (2.26) προκύπτει ότι ποσοτικές συγκρίσεις μεταξύ φασμάτων (π.χ. εφαρμογές του νόμου Beer-Lambert) είναι δυνατές μόνο εάν αυτά αντιστοιχούν σε δείγματα παρόμοιας φύσης και κοκκομετρίας, ώστε ο συντελεστής s να μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το γεγονός μέτρησης της επιφανειακής συγκέντρωσης συγκεκριμένου προσροφημένου είδους (ολοκλήρωση κορυφής IR) με το χρόνο αντίδρασης, όπου η αναφορά γίνεται ακριβώς στο ίδιο δείγμα και χημικό είδος [96].

(ii) Τεχνική Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης (TPD) Αερίου

Η θερμοκρασία στην οποία εκροφάται ή αντιδρά ένα προσροφημένο είδος από μια επιφάνεια ενός θερμαινόμενου στερεού αντικατοπτρίζει την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου είδους-επιφάνειας. Στην περίπτωση της εκρόφησης ενός προσροφημένου μοριακού είδους από μια στερεή καταλυτική επιφάνεια, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία εκρόφησης τόσο ισχυρότερος είναι ο χημικός δεσμός. Τυπικό φάσμα εκρόφησης αερίου A φαίνεται στο Σχήμα 2.19, όπου y_A είναι το μοριακό κλάσμα του εκροφούμενου αερίου και T η θερμοκρασία του στερεού. Η θέση του μεγίστου της κορυφής εκρόφησης (T_M) καθορίζει και την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ του μοριακού είδους A και του ενεργού κέντρου M της στερεής επιφάνειας.





Σχήμα 2.19. Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD) από την επιφάνεια στερεού [2]. A: εκροφούμενο είδος, M: ενεργό κέντρο, E_{A-M} : ενέργεια δεσμού, T_M : θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού εκρόφησης.

Αυτή η σημαντική πληροφορία της γνώσης της ισχύος του χημικού δεσμού προσροφημένου είδους-στερεάς επιφάνειας είναι ο λόγος για τον οποίο οι θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές εκρόφησης, ανεξάρτητα αν η εκρόφηση των προσροφημένων ειδών παρακολουθείται με καταγραφή της συγκέντρωσης τους (π.χ. χρήση φασματογράφου μάζας) ή με άμεση παρακολούθηση της επιφανειακής τους συγκέντρωσης (π.χ. χρήση FTIR/DRIFTS, Raman, XPS), έγιναν τόσο δημοφιλείς για τον χαρακτηρισμό των επιφανειακών ιδιοτήτων καταλυτών και άλλων στερεών προσροφητικών υλικών [2].

Η προσρόφηση ενός αερίου σε μια στερεή επιφάνεια είναι σχεδόν πάντα μια εξώθερμη διεργασία με αποτέλεσμα να μην ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας. Ακριβώς το αντίθετο συμβαίνει για την εκρόφηση. Θεωρώντας την επαναπροσρόφηση αμελητέα, ο ρυθμός εκρόφησης (R_{des}) εκφράζεται ως εξής [2, 97]:

$$R_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = k_{des} \theta^n = A_d \theta^n e^{-\frac{E_{des}}{RT}} \quad (2.27)$$

όπου, θ η επιφανειακή κάλυψη, k_{des} η κινητική σταθερά εκρόφησης, n η τάξη της εκρόφησης, A_d ο προεκθετικός παράγοντας, και T η θερμοκρασία του στερεού σε χρόνο t ($T = T_0 + \beta t$, T_{a_0} η αρχική θερμοκρασία, και β ο ρυθμός ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) αύξησης της θερμοκρασίας).

Η μέτρηση της θερμοκρασίας εμφάνισης μεγίστου (T_{max}) στο ρυθμό εκρόφησης ενός είδους κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD επιτρέπει τον υπολογισμό της θερμότητας προσρόφησης (ΔH_{ads}°) του είδους αυτού για σχηματισμό του αντίστοιχου προσροφημένου είδους, όπως αναλύεται πιο κάτω [97, 98].

$$\ln\left(\frac{T_{\max}^2}{\beta}\right) = \left(\frac{E_{\text{des}}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{E_{\text{des}}WH_s}{2RA_d}\right) \quad (2.28)$$

$$|\Delta H_{\text{ads}}^0| = E_{\text{des}} - E_{\text{ads}} \quad (\Delta H_{\text{ads}}^0 < 0) \quad (2.29)$$

όπου, W η μάζα του καταλύτη (g), και H_s τα mol ενεργών κέντρων προσρόφησης ανά g καταλύτη.

Από την κλίση του γραφήματος $2\ln T_{\max} - \ln \beta = f(1/T_{\max})$ μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_{des}), και από την αποτέμνουσα ο προεκθετικός παράγοντας (A_d). Κατ' αυτόν τον τρόπο μπορεί εύκολα να υπολογιστεί και η κινητική σταθερά (K_{des}) της εκρόφησης σύμφωνα με την εξίσωση 2.30:

$$k_{\text{des}} = A_d e^{\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right)} \quad (2.30)$$

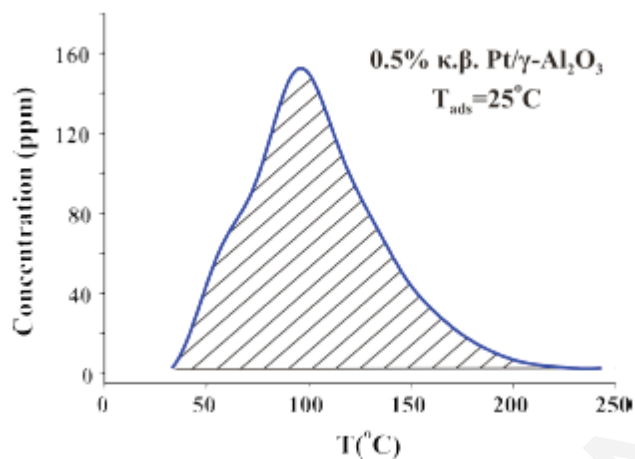
Η εξίσωση 2.29 δίνει τη σχέση μεταξύ ενέργειας ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_{des}) και προσρόφησης (E_{ads}) και της θερμότητας προσρόφησης (ΔH_{ads}^0) ενός είδους. Εάν η ενέργεια ενεργοποίησης της χημικής προσρόφησης είναι ίση με το μηδέν, τότε η θερμότητα προσρόφησης θα ισούται με την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση. Εάν όμως η προσρόφηση είναι ενεργοποιημένη διεργασία, τότε η ενέργεια E_{des} αποτελεί ένα άνω φράγμα για τη θερμότητα προσρόφησης [2, 97].

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 επίσης ποσοτικές πληροφορίες σημαντικών κινητικών παραμέτρων.

- *Εύρεση Διασποράς Μεταλλικής Ενεργού Φάσης*

Στο Σχήμα 2.20 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 που λήφθηκε από καταλύτη Pt/ γ - Al_2O_3 μετά από προσρόφηση υδρογόνου στους 25°C.





Σχήμα 2.20. Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 (TPD) σε μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη.

Με ποσοτικοποίηση του εκροφούμενου αερίου μπορεί να υπολογιστεί η διασπορά της μεταλλικής φάσης (D , *dispersion*), η οποία ορίζεται ως εξής[2]:

$$D(\%) = \frac{M_s}{M_{total}} \times 100 \quad (2.31)$$

όπου, M_s ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου ανά g καταλύτη ($\text{mol } M_s \cdot \text{g}^{-1}$), και M_{total} ο συνολικός αριθμός ατόμων μετάλλων ανά g καταλύτη ($\text{mol } M_{total} \cdot \text{g}^{-1}$).

Με ολοκλήρωση όλων των κορυφών του φάσματος εκρόφησης ($\int y_A dt$), και ανάλογα με τη στοιχειομετρία της προσρόφησης, υπολογίζεται ο αριθμός (M_s) των επιφανειακών ατόμων του μετάλλου (Εξ. 2.32). Για παράδειγμα, σε ένα πείραμα εκρόφησης H_2 η αναλογία μετάλλου προς $\text{mol } H_2$ είναι 2:1, ενώ σε ένα πείραμα εκρόφησης CO η αναλογία είναι 1:1.

$$M_s = \frac{n F_{total}}{W} \int y_A dt \quad (2.32)$$

όπου, n η στοιχειομετρία της προσρόφησης, F_{total} η μοριακή ροή του φέροντος αερίου ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), y_A το μοριακό κλάσμα του εκροφούμενου είδους στην αέρια φάση, και W η μάζα (g) του στερεού στο πείραμα TPD.

- *Εύρεση Μέσου Μεγέθους Κρυσταλλιτών Μεταλλικής φάσης*

Στους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες η δραστική φάση εμφανίζεται σε μικροκρυσταλλική μορφή με μέγεθος κρυσταλλιτών μεταξύ 1-15 nm, όπου η διασπορά της στο πορώδες υπόστρωμα είναι άμεσα συνυφασμένη με το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου [2]. Γνωρίζοντας τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος (Εξ. 2.31) και υποθέτοντας συγκεκριμένο σχήμα κρυσταλλιτών (π.χ., σφαιρικό, κύβο-

οκταεδρικό), μπορεί στην περίπτωση κρυσταλλιτών σφαιρικού σχήματος, η επιφάνεια ενός κρυσταλλίτη (S_{crystal}) υπολογίζεται από την εξίσωση 2.33:

$$S_{\text{crystal}} = n_i^{\text{surf}} \cdot a_m = 4\pi r_c^2 \quad (2.33)$$

όπου, S_{crystal} η επιφάνεια ενός σφαιρικού κρυσταλλίτη (m^2), n_i^{surf} ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη, a_m η επιφάνεια ενός ατόμου του μετάλλου (m^2), και r_c η ακτίνα του κρυσταλλίτη (m).

Ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη μπορεί να υπολογιστεί μέσω της διασποράς από την Εξ. (2.34):

$$n_i^{\text{surf}} = n_i \cdot D \quad (2.34)$$

όπου, n_i ο ολικός αριθμός ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη, και D η διασπορά του μετάλλου (%). Ο ολικός αριθμός ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$n_i = \frac{m_{\text{crystal}}}{A \cdot W} = \frac{\rho \cdot V_{\text{crystal}}}{A \cdot W} = \frac{\rho \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3}{A \cdot W} \quad (2.35)$$

όπου $A \cdot W$ είναι το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol^{-1}), 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 2.36:

$$d_c = \frac{6A \cdot W}{\rho \cdot a_m \cdot D} \quad (2.36)$$

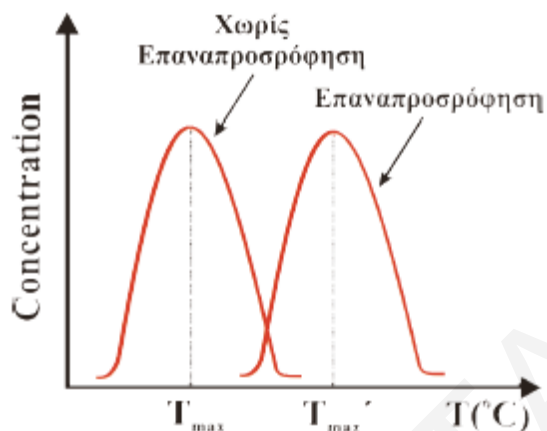
Από την τελευταία σχέση φαίνεται καθαρά η εξάρτηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών της δραστηκής φάσης από τη διασπορά καθώς και από το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιείται.

- *Παράγοντες που Επηρεάζουν το Φάσμα Εκρόφησης*

Το σχήμα και η θέση της καμπύλης εκρόφησης σε ένα πείραμα TPD επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως η διεργασία επαναπροσρόφησης, η μοριακή ροή του φέροντος αερίου, ο ρυθμός θέρμανσης, η αρχική επιφανειακή κάλυψη, η τάξη της κινητικής εκρόφησης κ.α. [2, 97].

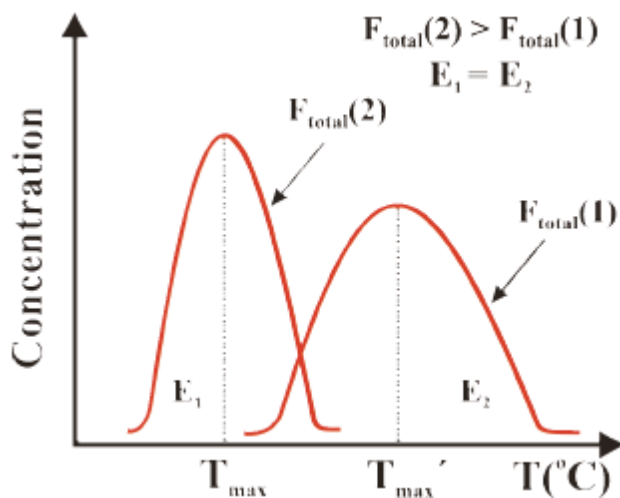


Στις περιπτώσεις όπου παρατηρείται επαναπροσρόφηση του εκροφούμενου αερίου στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τότε μετατοπίζεται το μέγιστο της παρατηρούμενης κορυφής σε υψηλότερες θερμοκρασίες (T'_{max}) όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.21.



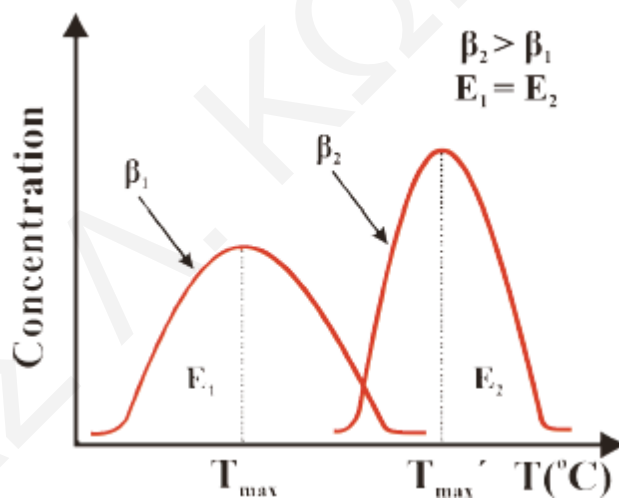
Σχήμα 2.21. Μετατόπιση φάσματος TPD μετά από επαναπροσρόφηση του αερίου εκρόφησης.

Με αύξηση της μοριακής ροής (F_{total}) του φέροντος αερίου, η μέγιστη θερμοκρασία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές και η κορυφή εμφανίζεται πιο οξεία, με την ποσότητα όμως του αερίου που εκροφάται να παραμένει αμετάβλητη (Σχήμα 2.22). Η εξήγηση οφείλεται στο ότι με αύξηση της μοριακής ροής του φέροντος αερίου μειώνεται η συγκέντρωση του αερίου στο οριακό στρώμα γύρω από τα σωματίδια του στερεού στην κλίση σωματιδίων, αφού το εκροφούμενο αέριο έξω από τα σωματίδια παρασύρεται από τη ροή του φέροντος αερίου. Επομένως, η διαφορά συγκέντρωσης του εκροφούμενου αερίου μεταξύ του εσωτερικού των σωματιδίων (πορώδες στερεό σωματίδιο) και της περιοχής γύρω από το σωματίδιο αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και ο ρυθμός διάχυσης του αερίου προς το εξωτερικό του σωματιδίου.



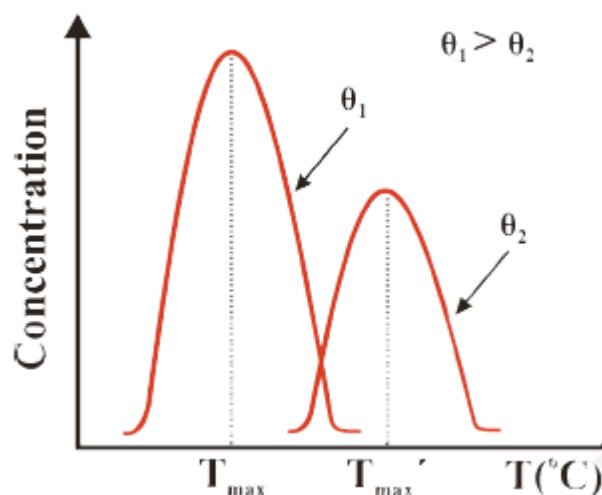
Σχήμα 2.22. Φάσματα TPD όπου $F_{\text{total}}(2) > F_{\text{total}}(1)$ ($E_1 = E_2$, όπου E: εμβαδό κάτω από την καμπύλη εκρόφησης).

Όταν υπάρχει αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, β ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) παρατηρείται μετατόπιση της μέγιστης θερμοκρασίας και η κορυφή εμφανίζεται πιο οξεία, με την ποσότητα όμως του αερίου που εκροφάται να παραμένει αμετάβλητη (Σχήμα 2.23).



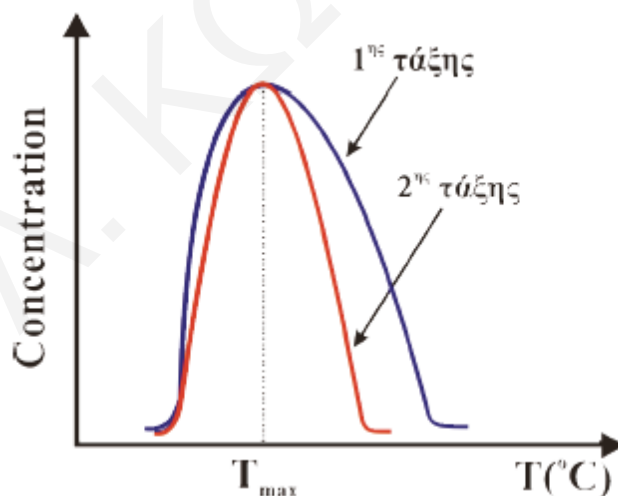
Σχήμα 2.23. Φάσματα TPD όπου $\beta_2 > \beta_1$ ($E_1 = E_2$, όπου E: εμβαδό κάτω από την καμπύλη εκρόφησης).

Καθώς η επιφανειακή κάλυψη (θ_i) μειώνεται, οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ γειτονικών προσροφημένων ειδών μειώνεται (*laterel repulsive interactions*), με αποτέλεσμα η ενέργεια δεσμού M-A να αυξάνεται και το φάσμα εκρόφησης επομένως να είναι μετατοπισμένο σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 2.24).



Σχήμα 2.24. Φάσματα TPD όπου $\theta_1 > \theta_2$.

Το σχήμα της κορυφής στα φάσματα TPD εξαρτάται άμεσα από την τάξη της κινητικής εκρόφησης του αερίου. Όταν η εκρόφηση έχει κινητική 2^{ης} τάξης, η κορυφή στο φάσμα εμφανίζεται συμμετρική ($\theta_M=0.5$), ενώ όταν είναι 1^{ης} τάξης η κορυφή είναι ασύμμετρη ($\theta_M < 0.5$) (Σχήμα 2.25).



Σχήμα 2.25. Φάσματα TPD για κινητική εκρόφησης 1^{ης} και 2^{ης} τάξης.

(iii) Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (Μέθοδος BET) Στερεών

Η ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area, SSA) ενός πορώδους στερεού ορίζεται ως η ανά μονάδα μάζας επιφάνειά του και εκφράζεται συνήθως σε τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]. Η γνώση της είναι απαραίτητη για σωστή αξιολόγηση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στην καταλυτική δραστηριότητα, όπως είναι το είδος του φορέα, το

είδος και η ποσότητα της ενεργού φάσης, ο τρόπος σύνθεσης του καταλύτη, η ύπαρξη ενισχυτών και τροποποιητών. Γνωρίζοντας την ειδική επιφάνεια είναι δυνατό να διακριθεί εάν η μεταβολή στη δραστικότητα ενός καταλύτη που προκαλεί ένας από τους παραπάνω παράγοντες οφείλεται στη πραγματική μεταβολή του μεγέθους της ειδικής επιφάνειας ή στη μεταβολή της εγγενούς ειδικής δραστικότητας ανά μονάδα επιφάνειας του καταλύτη.

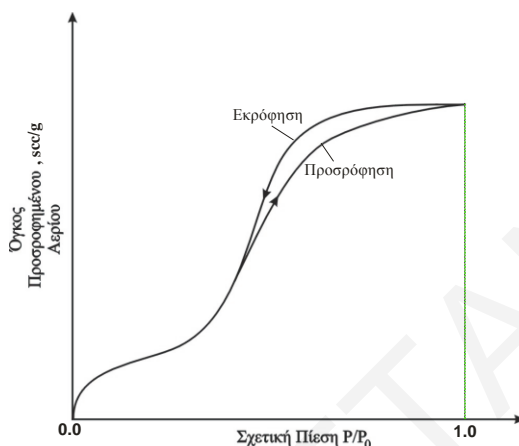
Η μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller (μέθοδος B.E.T.) και βασίζεται στο φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης κάποιου αδρανούς αερίου σε σταθερή θερμοκρασία, συνήθως αζώτου (N_2), στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) [99, 100]. Γενικά, η ποσότητα ενός προσροφημένου αερίου σε ένα στερεό εξαρτάται τόσο από τη φύση, την παρασκευή και την κατεργασία του προσροφητή, όσο και από τη φύση, τη θερμοκρασία και την πίεση του αερίου. Εάν ένα στερεό εκτεθεί σε ορισμένη πίεση αερίου, τότε θα παρατηρηθεί προσρόφηση του αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Η προσρόφηση, που αποτελεί εξώθερμη και αυθόρμητη διεργασία, διακρίνεται, ανάλογα με τον τύπο και την ένταση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο αέριο και στην επιφάνεια του προσροφητή, σε φυσική και χημική.

Κατά τη φυσική προσρόφηση (μέθοδος B.E.T.) τα προσροφημένα μόρια του αερίου συγκρατούνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη κυρίως με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Επομένως, η φυσική προσρόφηση συνδέεται με χαμηλή θερμότητα προσρόφησης και είναι μια τελείως αντιστρεπτή διεργασία. Πράγματι, μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ή μείωση της πίεσης προκαλεί εκρόφηση των φυσικά προσροφημένων μορίων. Αντίθετα, στη χημική προσρόφηση η συγκράτηση των προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του στερεού οφείλεται σε ετεροπολικούς ή ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς. Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης αποκαθίσταται συνήθως δυναμική ισορροπία μεταξύ των μορίων στην προσροφημένη και στην αέρια φάση. Ο αριθμός των μορίων, n , ενός αερίου που προσροφάται στην επιφάνεια ενός στερεού είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας για δεδομένο στερεό και αέριο, δηλαδή $n = f(T, P)$. Για δεδομένο σύστημα, ο αριθμός των προσροφημένων μορίων μπορεί να γίνει γνωστός αν διατηρήσουμε κάποια από τις δύο μεταβλητές σταθερή. Συνήθως η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, οπότε ο αριθμός των προσροφημένων μορίων, n , εξαρτάται μόνο από την πίεση. Διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή και μεταβάλλοντας την πίεση του αερίου παίρνουμε *ισοθέρμους* που περιγράφουν τη σχέση $n = f(P)$ [100].

Οι παραπάνω ισόθερμοι προσρόφησης μπορούν να παρασταθούν και ως διαγράμματα της ποσότητας του αερίου που προσροφάται σε κατάσταση ισορροπίας συναρτήσει της σχετικής



πίεσης P/P_0 του αερίου, όπου P και P_0 είναι η πίεση ισορροπίας και η τάση ατμών του αερίου, αντίστοιχα, στη θερμοκρασία του πειράματος. Η μορφή της ισοθέμου που παρατηρείται συνήθως κατά τη μελέτη της προσρόφησης αδρανών αερίων στις επιφάνειες στερεών φαίνεται στο Σχήμα 2.26.



Σχήμα 2.26. Πειραματική ισοθερμη καμπύλη προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου στην επιφάνεια ενός στερεού στη θερμοκρασία υγροποίησης N_2 (77.4 K) [10].

Με αύξηση της πίεσης παρατηρείται σημαντική αύξηση του ειδικού όγκου του προσροφημένου αερίου (scc/g). Στη συνέχεια, η κλίση της καμπύλης μειώνεται καθώς προσεγγίζεται η μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας, χωρίς όμως να μηδενίζεται, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη *πολυστρωματικής προσρόφησης*. Σε υψηλές πιέσεις αζώτου παρατηρείται απότομη αύξηση της προσρόφησης που οφείλεται αρχικά στην πολυστρωματική προσρόφηση N_2 και στη συνέχεια σε υγροποίησή του μέσα στους πόρους του στερεού [10].

Κάθε προσροφημένο μόριο αζώτου καλύπτει στην επιφάνεια του πορώδους υλικού εμβαδόν ίσο με τη διατομή του ($N_2 = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$). Υπολογίζοντας τον αριθμό των μορίων που απαιτούνται για την επίτευξη μονομοριακής κάλυψης της επιφάνειας ενός στερεού, και γνωρίζοντας το εμβαδόν της διατομής του προσροφημένου μορίου, είναι δυνατός ο υπολογισμός του εμβαδού της επιφάνειας του καταλύτη.

Οι Brunauer, Emmet και Teller κατέληξαν σε μια εξίσωση (που φέρει το όνομά τους) η οποία περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου (V) ενός αδρανούς αερίου, π.χ. N_2 , που προσροφάται ως προς την μερική πίεση (P) και τον όγκο που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη (V_m) της επιφάνειας ενός πορώδους στερεού. Η εξίσωση BET προκύπτει εξισώνοντας την ταχύτητα προσρόφησης με την ταχύτητα εκρόφησης. Η σχέση η οποία εξάγεται είναι η εξής:



$$\frac{V}{V_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{C(P/P_0)}{(1-P/P_0)[1+(C-1)P/P_0]} \quad (2.37)$$

$$\Rightarrow \frac{P/P_0}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_0} \quad (2.38)$$

Όπου, P: η πίεση N₂ πάνω από την επιφάνεια του στερεού (torr),

P₀: η τάση ατμών N₂ στη θερμοκρασία του πειράματος (~ 77 K) (torr),

V: ο όγκος N₂ που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού σε πίεση P (cm³/g),

V_m: ο όγκος N₂ που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του στερεού (cm³/g),

και C: σταθερά $\left(C = \exp \frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right)$.

Q₁ και Q₂ είναι, αντίστοιχα, η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του N₂. Οι παράμετροι R και T είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και η απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, αντίστοιχα.

Η εξίσωση B.E.T. προβλέπει γραμμική μεταβολή του αριστερού μέλους της (Εξ. 2.38) με τη σχετική πίεση (P/P₀) N₂. Πράγματι, η γραφική παράσταση του αριστερού μέρους της εξίσωσης B.E.T. έναντι του P/P₀ δίνει ευθεία στην περιοχή τιμών 0.05 ≤ P/P₀ ≤ 0.3 [10]. Από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή των αξόνων υπολογίζεται το V_m και η ειδική επιφάνεια του στερεού.

$$SSA = \frac{\sigma \cdot V_m \cdot N_A}{V_M \cdot m} \quad (2.39)$$

όπου, σ: η διατομή του μορίου αζώτου (16.2 Å²),

N_A: ο αριθμός Avogadro,

V_M: ο γραμμομοριακός όγκος προσροφημένου αερίου (cm³/g), και

m: η μάζα στερεού (g).

Η θεωρία B.E.T. είναι μια προέκταση της θεωρίας Langmuir και αφορά πολυστρωματική προσρόφηση σε πορώδη στερεά. Η εξίσωση της ισοθέρμου προσρόφησης B.E.T. βασίζεται στις παρακάτω παραδοχές:

α) Η ενέργεια της προσρόφησης/εκρόφησης είναι ίδια για όλα τα στρώματα εκτός από το πρώτο.



β) Ο αριθμός των προσροφημένων στρωμάτων τείνει στο άπειρο καθώς η πίεση P τείνει να γίνει ίση με P_0 .

γ) Οι θερμότητες προσρόφησης για όλα τα στρώματα πλην του πρώτου είναι ίσες με τη θερμότητα υγροποίησης του προσροφημένου αερίου.

Η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού απαιτεί ακριβή ζύγιση του δείγματος και προσδιορισμό του όγκου του αζώτου που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού σε διάφορες πιέσεις. Ο προσδιορισμός του όγκου του αζώτου που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού μπορεί να γίνει είτε με στατική είτε με δυναμική μέθοδο [10]. Στα πλαίσια της παρούσας Δ. Δ. έχει χρησιμοποιηθεί η δυναμική μέθοδος.

(iv) Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction Spectroscopy, XRD) αναπτύχθηκε το 1913 όπου έκτοτε πολλές γνώσεις για τη δομή των κρυσταλλικών φάσεων αποκτήθηκαν με τη βοήθειά της. Το διάγραμμα περίθλασης (Diffraction Pattern) αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα κάθε κρυσταλλικής στερεής φάσης. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-X σκόνης (powder XRD) χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθορισμό των κρυσταλλικών φάσεων που αποτελούν ένα στερεό υλικό [101]. Οι ακτίνες-X έχουν μήκος κύματος μερικών Å και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης των ατόμων στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), ενδοατομικές αποστάσεις στο πλέγμα, χημική σύσταση της στερεής φάσης, κ.α. Οι εφαρμογές της τεχνικής XRD εκτείνονται από τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων (ποιοτικό και ποσοτικό) της κύριας μάζας των υλικών (bulk phases), στον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλικών σωματιδίων, έως την παρακολούθηση και τον έλεγχο της κινητικής των μετατροπών κρυσταλλικών φάσεων στην κύρια μάζα του στερεού. Το τελευταίο αφορά την *in situ* χρήση της τεχνικής κάτω από οιαδήποτε ατμόσφαιρα αερίου [102, 103].

Η τεχνική XRD βασίζεται στο γεγονός ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X [104]. Στο Σχήμα 2.27 περιγράφεται η κύρια διεργασία της τεχνικής, όπου δέσμη ακτίνων-X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο ατομικό επίπεδο, όπου ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο ατομικό επίπεδο, κ.ο.κ [105]. Η σκέδαση της



ακτινοβολίας σε διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα οδηγεί σε φαινόμενα συμβολής όπως συμβαίνει με τα οπτικά φράγματα. Για να υπάρξει συμβολή θα πρέπει να ισχύει η παρακάτω σχέση την οποία πρότεινε ο W. Bragg:

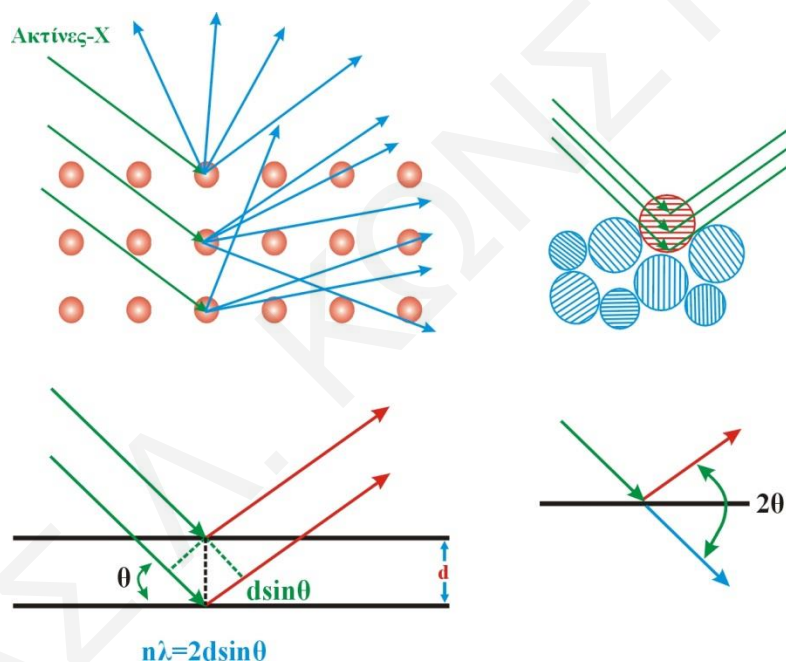
$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta \quad (2.40)$$

όπου, n : ακέραιος αριθμός (συντά τίθεται ίσος με την μονάδα),

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων-X,

d : η απόσταση μεταξύ των παράλληλων επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, και

θ : η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων X και της καθέτου στο επίπεδο του πλέγματος στην οποία συμβαίνει συμβολή των περιθλώμενων από το υλικό ακτίνων-X.



Σχήμα 2.27. Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο.

Σύμφωνα με αυτή τη σχέση, αν ακτινοβολήσουμε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό με ακτίνες-X συγκεκριμένου μήκους κύματος, οι διάφορες ομάδες παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων που συνιστούν το κρυσταλλικό πλέγμα των κρυσταλλικών ενώσεων από τις οποίες αποτελείται το δείγμα θα ικανοποιούν την εξίσωση Bragg σε διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης, θ . Επομένως, στρέφοντας το δείγμα μπορούμε να πάρουμε ένα χαρακτηριστικό γ' αυτό διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων-X (ένταση περιθλώμενων ακτίνων-X/γωνιακή

θέση 2θ). Η καταγραφή του διαγράμματος περίθλασης ενός υλικού γίνεται με ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X. Η συσκευή αυτή είναι εφοδιασμένη με μια πηγή ακτίνων-X, οι οποίες αφού περάσουν από κατάλληλο φίλτρο ώστε να καταστούν μονοχρωματικές, προσπίπτουν ως δέσμη στο δείγμα. Ένας κινητός ανιχνευτής σαρώνει μια περιοχή γωνιών και μετρά την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ , η οποία σχηματίζεται από την προσπίπτουσα και την περιθλώμενη δέσμη ακτίνων. Έτσι, με τη βοήθεια της εξίσωσης Bragg υπολογίζονται οι αποστάσεις d των επιπέδων του πλέγματος, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε στερεή κρυσταλλική φάση.

Η American Society for Testing Materials (ASTM) έχει συγκεντρώσει δεδομένα διαγραμμάτων περίθλασης των περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση τους. Σε αντίθεση με τον ποιοτικό προσδιορισμό, ο ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων σε ένα δείγμα με την τεχνική XRD, αν και εφικτός, δεν είναι άμεσος.

Το πλάτος των κορυφών περίθλασης δίνει πληροφορίες για τις διαστάσεις των κρυσταλλιτών, τα επίπεδα των οποίων ανακλούν τις ακτίνες. Οι κορυφές περίθλασης που λαμβάνονται από ένα τέλειο κρύσταλλο είναι πολύ στενές. Στην περίπτωση κρυσταλλιτών μεγέθους κάτω των 100 nm, οι κορυφές διαπλατώνονται αρκετά. Η εξάρτηση του πλάτους των κορυφών από το μέγεθος των κρυσταλλιτών δίνεται από την εξίσωση Scherrer:

$$\langle L \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2.41)$$

όπου, $\langle L \rangle$: το μέτρο της διάστασης του στερεού κρυσταλλίτη σε κάθετη διεύθυνση ως προς το επίπεδο ανάκλασης (nm),

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων - X (nm),

β : το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (degrees)

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

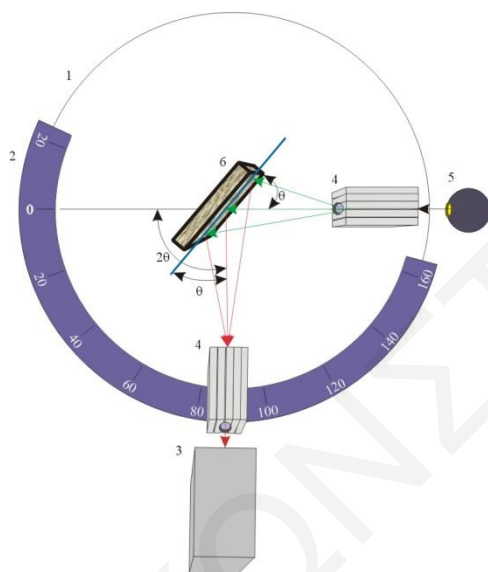
K: σταθερά (συνήθως ίση με 1) η οποία εξαρτάται από τη γεωμετρία του σωματιδίου.

Η διαπλάτυνση των γραμμών των ακτίνων-X παρέχει μια γρήγορη αλλά όχι πάντα αξιόπιστη εκτίμηση για το μέγεθος των σωματιδίων [106].

Στο Σχήμα 2.28 παρουσιάζεται η διαγραμματική απεικόνιση ενός τυπικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-X για χρήση σε δείγματα υπό μορφή σκόνης [107]. Καθώς ο



ανιχνευτής περιστρέφεται σε διάφορες γωνιακές θέσεις 2θ καταγράφει την ένταση των ακτίνων-X που περιθλώνται. Κάθε κρυσταλλική ουσία δίνει το δικό της διάγραμμα περίθλασης, αφού το κρυσταλλικό της πλέγμα χαρακτηρίζεται από μοναδικές ομάδες δικτυωτών επιπέδων με χαρακτηριστικές ενδοατομικές αποστάσεις, d . Έτσι, το διάγραμμα περίθλασης ενός στερεού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων από τις οποίες αποτελείται.



Σχήμα 2.28. Διαγραμματική αναπαράσταση τυπικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-X. 1) Κύκλος περιθλασιμέτρου, 2) Κλίμακα γωνιακής θέσης ανιχνευτή, 3) Ανιχνευτής, 4) Ευθυγραμμιστές, 5) Πηγή ακτίνων-X, 6) Δείγμα.

Βιβλιογραφία

- [1] Α.Σ. Λυκουργιώτης, Χ.Α. Κορδούλης, "Κατάλυση, Μαθήματα Προπτυχιακού Επιπέδου", Πάτρα, 2010.
- [2] Α.Μ. Ευσταθίου, "Σημειώσεις Μαθήματος ΧΗΜ 445", Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, 2005.
- [3] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, "Κατάλυση", Πάτρα, 2003.
- [4] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309.
- [5] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 91.
- [6] J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J.A. Anderson, H. Vinek, *J. Catal.* 234 (2005) 282.
- [7] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *J. Catal.* 206 (2002) 363.
- [8] M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 161.
- [9] Y.-n. Guo, J.-h. Cheng, Y.-y. Hu, D.-h. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* 125 (2012) 21.
- [10] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, "Καταλυτικές Επιφάνειες", Πάτρα 2003.
- [11] C.N. Satterfield, "Heterogeneous Catal. In Practice", McGraw-Hill, 1980.
- [12] H.S. Taylor, *Adv. Catal.* 1 (1948) 1.
- [13] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170.
- [14] S.J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.* 55 (1978) 29.
- [15] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173.
- [16] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 1.
- [17] D.E. Ramaker, J. de Graaf, J.A.R. van Veen, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 203 (2001) 7.
- [18] D.C. Koningsberger, M.K. Oudenhuijzen, D.E. Ramaker, J.T. Miller, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 317.
- [19] C. Monterra, A. Zecchina, G. Costa, *Structure and Reactivity of Surfaces* (1989) 759.
- [20] J.T. Miller, B.L. Mojet, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger, *Catal. Today* 62 (2000) 101.
- [21] P. Mériaudeau, O.H. Ellestad, M. Dufaux, C. Naccache, *J. Catal.* 75 (1982) 243.
- [22] K. Foger, *J. Catal.* 78 (1982) 406.
- [23] G. Larsen, G.L. Haller, *Catal. Lett.* 3 (1989) 103.
- [24] A. de Mallmann, D. Marthomeuf, *J. Chim. Phys.* 87 (1990) 535.
- [25] W.M.H. Sachtler, A.Y. Stakheev, *Catal. Today* 12 (1992) 283.
- [26] F.S. Modica, J.T. Miller, B.L. Meyers, D.C. Koningsberger, *Catal. Today* 21 (1994) 37.
- [27] J.T. Miller, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 162 (1996) 209.



- [28] P. Marecot, J.R. Mahoungou, J. Barbier, *Appl. Catal. A*: 101 (1993) 143.
- [29] R. Frety, P.N. Da Silva, M. Guenin, *Appl. Catal.* 57 (1990).
- [30] C. Naccache, M. Primet, M.V. Mathieu, *Adv. Chem. Ser.* 121 (1973) 66.
- [31] A.Y. Stakheev, W.M.H. Sachtler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 3703.
- [32] S.T. Homeyer, Z. Karpinski, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 123 (1990) 60.
- [33] A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6764.
- [34] E. Sanchez-Marcos, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *Chem. Phys. Lett.* 167 (1990) 399.
- [35] G.-M. Schwab, *Adv. Catal.* 27 (1979) 1.
- [36] Z. Hu, H. Nakamura, K. Kunimori, H. Asano, T. Uchijima, *J. Catal.* 112 (1988) 478.
- [37] N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Top. Catal.* 22 (2003) 325.
- [38] M. Budart, "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactors", Princeton Univ. Press, N.J. 1984.
- [39] M.K. Oudenhuijzen, J.H. Bitter, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4616.
- [40] E. Poulain, V. Bertin, S. Castillo, A. Cruz, *J. Mol. Catal. A* 116 (1997) 385.
- [41] J. Andzelm, *Surf. Sci.* 108 (1981) 561.
- [42] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Surf. Sci.* 343 (1995) 211.
- [43] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Nature* 376 (1995) 238.
- [44] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 105 (1996) 99.
- [45] K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet, *Surf. Sci.* 54 (1976) 365.
- [46] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, *Surf. Sci.* 401 (1998) 344.
- [47] H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 41 (1974) 435.
- [48] K.H. Rieder, W. Stocker, *Surf. Sci.* 148 (1984) 139.
- [49] T. Kammler, S. Wehner, J. Küppers, *Surf. Sci.* 339 (1995) 125.
- [50] G. Comsa, R. David, B.-J. Schumacher, *Surf. Sci.* 85 (1979) 45.
- [51] U. Bischler, P. Sandl, E. Bertel, T. Brunner, W. Brenig, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3603.
- [52] P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, H. Christoffersen, P.A. Taylor, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* 287–288, Part 1 (1993) 79.
- [53] C. Zupanc, A. Hornung, O. Hinrichsen, M. Muhler, *J. Catal.* 209 (2002) 501.
- [54] K. Nobuhara, H. Kasai, W.A. Diño, H. Nakanishi, *Surf. Sci.* 566–568, Part 2 (2004) 703.
- [55] A.C. Lunzt, M.D. Williams, D.S. Bethune, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4381.
- [56] A. Hodgson, A. Wight, G. Worthy, *Surf. Sci.* 319 (1994) 119.



- [57] R.H. Nibbelke, M.A.J. Campman, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, *J. Catal.* 171 (1997) 358.
- [58] F. Zaera, *Prog. Surf. Sci.* 69 (2001) 1.
- [59] P. Sjoval, P. Uvdal, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 943.
- [60] E.S. Kurkina, E.D. Tolstunova, *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 77.
- [61] H. Lieske, J. Volter, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1841.
- [62] N.M. Rodriguez, S.G. Oh, R.A. Dallabetta, R.T.K. Baker, *J. Catal.* 157 (1995) 676.
- [63] M. Boudart, M.A. Vannice, J.E.Z. Benson, *Phys. Chem. Neue Folge* 64 (1969) 171.
- [64] S.J. Khoobiar, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 411.
- [65] P.A. Sermon, G.C. Bond, *Catal. Rev.* 8 (1973) 211.
- [66] W.C. Conner, G.M. Pajonck, S.J. Teichner, *Adv. Catal.* 34 (1986) 1.
- [67] S. Khoobiar, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 411.
- [68] J.H. Sinfelt, P.J. Lucchesi, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3365.
- [69] G.M. Pajonk, S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim.* (1971) 3847.
- [70] J.E. Benson, H.W. Kohn, M. Boudart, *J. Catal.* 5 (1966) 307.
- [71] R.B. Levy, M. Boudart, *J. Catal.* 32 (1974) 304.
- [72] L. Chen, A.C. Cooper, G.P. Pez, H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1755.
- [73] X. Sha, L. Chen, A.C. Cooper, G.P. Pez, H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 11399.
- [74] S. Triwahyono, A.A. Jalil, S.N. Timmiati, N.N. Ruslan, H. Hattori, *Appl. Catal. A* 372 (2010) 103.
- [75] T. Huizinga, R. Prins, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2156
- [76] D.A. Panayotov, J.T.J. Yates, *Chem. Phys. Lett.* 436 (2007) 204.
- [77] A.F. Carley, H.A. Edwards, B. Mile, M.W. Roberts, C.C. Rowlands, S.D. Jackson, F.E. Hancock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1407.
- [78] J.L. Carter, P.J. Lucchesi, P. Cornell, D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3070.
- [79] R.R. Cavanagh, J.T. Yates, *J. Catal.* 68 (1981) 22.
- [80] T.C. Sheng, I.D. Gay, *J. Catal.* 71 (1981) 119.
- [81] R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 72 (1976) 1723.
- [82] W.C. Conner, J.L. Falconer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759.
- [83] V. Rozanov, O.V. Krylov, *Russ. Chem. Rev.* 66 (1997) 107.

- [84] D. Duprez, H. Abderrahim, S. Kacimi, J. Riviere, "Second Conference on Spillover", Leipzig, Karl Marx Universitat, 1989 127.
- [85] H. Abderrahim, D. Duprez, Stud. Surf. Sci. Catal. (1987) 359.
- [86] D. Martin, D. Duprez, Stud. Surf. Sci. Catal. 77 (1993) 201.
- [87] J. Nakamura, K. Kubushiro, Stud. Surf. Sci. Catal. 77 (1993) 373.
- [88] Y. Tsuji, S. Imamura, Stud. Surf. Sci. Catal. 77 (1993) 405.
- [89] G.D. Parfitt, Pure Appl. Chem. 48 (1976) 415.
- [90] A.J. Lecloux, Catal. Today 53 (1999) 23.
- [91] Α. Ευσταθίου, "Σημειώσεις Μαθήματος XHM 670", Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2005.
- [92] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Ed.", Wiley, 2006.
- [93] B.C. Smith, "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, New York, 1996.
- [94] N.J. Harrick, "Optical Spectroscopy: Sampling Techniques Manual", Harrick Scientific, Ossining, New York, 1987.
- [95] P. Kubelka, F.Z. Munk, Tech. Phys. 12 (1931) 593.
- [96] A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, Appl. Catal. A: 214 (2001) 193
- [97] R. Gorte, L.D. Schmidt, Appl. Surf. Sci. 3 (1979) 381.
- [98] J.M. Thomas, W.J. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, New York, 1996.
- [99] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 1967.
- [100] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [101] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), Vol. 2, 1997.
- [102] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. van der Pers, Chem-Eur. J. 13 (2007).
- [103] M. Otoničar, S.D. Škapin, B. Jančar, R. Ubic, D. Suvorov, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010).
- [104] Ι. Στράτης, Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης, Α. Οικονόμου, Α. Ανθεμίδης, "Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ, Σημειώσεις", Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο, 2003-2004.



- [105] Γ. Λιτσαρδάκης, "Περίθλαση Ακτίνων Χ - Σημειώσεις για το μάθημα Β3.2", Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Β' Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 2004.
- [106] J.B. Cohen, Ultramicroscopy 34 (1990) 41.
- [107] Χ.Α. Κορδούλης, "Προσδιορισμός των Συνολικών Χημικών Χαρακτηριστικών Στερεών Καταλυτών", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2001.



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή (Δ.Δ.) μελετήθηκε η αντίδραση της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής νιτρικών ιόντων με υδρογόνο παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε μικτά οξειδικά υποστρώματα (M_xO_y - Al_2O_3). Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα υλικά/αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, και περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής των καταλυτών που εξετάστηκαν. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό των υποστρωμάτων και των στηριζόμενων καταλυτών, καθώς και οι πειραματικές διατάξεις και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων και πειραμάτων χαρακτηρισμού των υπόψη στερεών καταλυτών.

3.2. Σύνθεση Στηριζόμενων Μεταλλικών Καταλυτών

Ένας από τους στόχους της παρούσας Δ.Δ. ήταν η μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες (ενεργότητα και εκλεκτικότητα) του στερεού ως προς τις αντιδράσεις NO_3^-/H_2 και $NO_3^-/H_2/O_2$. Όλες οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών Pd-Cu/ M_xO_y - Al_2O_3 πάρθηκαν από το εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (Πίνακας 3.1). Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν σφαιρίδια γ - Al_2O_3 τα οποία είχαν διάμετρο 1.8 mm (Sasol-604130) και 2-3 mm (Aldrich-414069) με στόχο την καλύτερη προσομοίωση χρήσης των στερεών αυτών σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες.

Πίνακας 3.1. Πρόδρομες ενώσεις μεταλλοξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών.

Πρόδρομες ενώσεις	Μεταλλοξείδιο, M_xO_y
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich)	CeO_2
$Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Aldrich)	MnO_2
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich)	Y_2O_3
$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (Aldrich)	TiO_2
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Fluka)	Cr_2O_3
$Sr(NO_3)_2$ (Riedel-de Haen)	SrO
$Pd(NO_3)_2$ (Aldrich)	PdO
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich)	CuO



Η διαδικασία σύνθεσης των διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων στα μικτά οξειδικά υποστρώματα M_xO_y/Al_2O_3 περιλάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

(α) Επίστρωση (επικάλυψη) των σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$ με μεταλλοξειδία (~ 4 % κ.β. M_xO_y) μέσω της τεχνικής της εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα που περιέχει την επιθυμητή συγκέντρωση του πρόδρομου άλατος. Η παρασκευή των μικτών μεταλλοξειδίων πραγματοποιήθηκε με προσθήκη ποσότητας 4 g σφαιριδίων $\gamma-Al_2O_3$ σε υδατικό διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης πρόδρομης ένωσης μεταλλοξειδίου, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση μεταλλοξειδίου στο μικτό οξειδικό φορέα, υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h (Σχήμα 3.1). Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης, με εξαίρεση το $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ όπου για την αποφυγή φαινομένων πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε ισοπροπανόλη ως διαλύτης. Ακολούθησε ξήρανση στους $120^\circ C$ για 6 h και πύρωση στους $600^\circ C$ για 4 h.

(β) Εναπόθεση της δραστικής φάσης (Pd και Cu) στο υπόστρωμα με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (βλέπε Κεφ. 2.7). Με στόχο τη μελέτη επίδρασης της φόρτισης Pd και Cu στην καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Pd-Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$, παρασκευάστηκαν οι ακόλουθοι διμεταλλικοί καταλύτες: x % κ.β. Pd-0.5 % κ.β. Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$ (όπου $x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2$), και 0.1 % κ.β. Pd-y % κ.β. Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$ (όπου $y=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$). Καταλυτικές μετρήσεις έγιναν και με χρήση του καταλύτη 0.5 % κ.β. Pd-0.5 % κ.β. Cu/ $TiO_2-Al_2O_3$.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση Pd και ακολούθως του Cu. Συνοπτικά, η διαδικασία του υγρού εμποτισμού περιλάμβανε σε πρώτο στάδιο την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αραιωμένου υδατικού διαλύματος μετάλλου (δραστική φάση) σε υδατικό διάλυμα του φορέα υπό συνεχή ανάδευση και σταθερή θερμοκρασία ($70^\circ C$) μέχρι πλήρους εξάτμισης του διαλύτη. Στη συνέχεια, το δείγμα αφέθηκε για ξήρανση στους $120^\circ C$ για 12 h και ακολούθως πυρώθηκε παρουσία αέρα στους $500^\circ C$ για 4 h. Αναλυτικά, ποσότητα (4g) μικτού οξειδικού υποστρώματος ($M_xO_y-Al_2O_3$) τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού εις το οποίο προστέθηκε σε συγκεκριμένες αναλογίες υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου $Pd(NO_3)_2$ ή $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ υπό συνεχή ανάδευση προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση του μετάλλου στο τελικό προϊόν. Ακολούθησε εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους $70^\circ C$ υπό συνεχή ανάδευση. Η σταδιακή εξάτμιση (4-6 h) του διαλύματος αποσκοπούσε στη μείωση του όγκου του διαλύματος στους πόρους του υποστρώματος και κατά συνέπεια στην αύξηση της



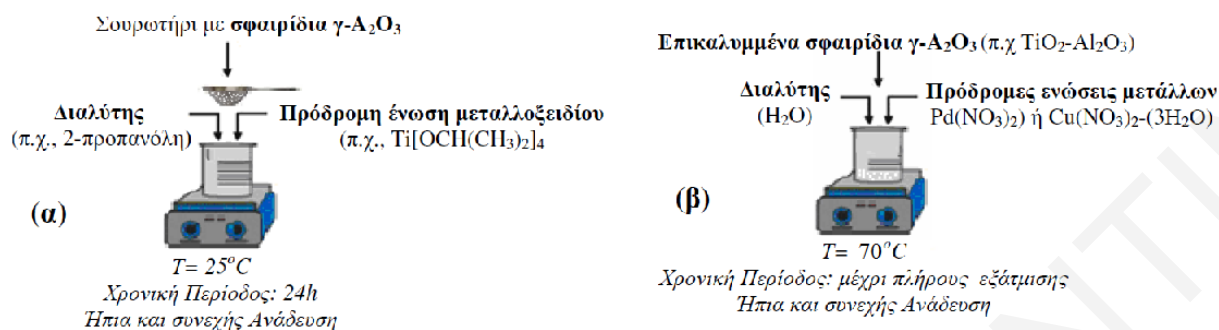
συγκέντρωσης της μεταλλικής φάσης Pd (ή Cu) στα εσωτερικά τοιχώματα του υποστρώματος ενεργοποιώντας την έναρξη της κρυστάλλωσης των μετάλλων στην εσωτερική επιφάνεια του υποστρώματος. Το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της εξάτμισης διατηρήθηκε πάνω από 7 (pH = ~ 10) με προσθήκη στάγδην διαλύματος αμμωνίας, ούτως ώστε τα ανιόντα οξυγόνου της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ να μένουν ελεύθερα (όχι πρωτονιομένα) και έτσι να μπορούν να δεσμεύουν τα ιόντα Pd^+ (ή Cu^+) των νιτρικών πρόδρομων αλάτων $\text{Pd}(\text{NO}_3)_3$ ή $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ακολούθησε ήπια ξήρανση του καταλύτη στους 120°C για 12 h (overnight) προκειμένου να σχηματιστούν κρυσταλλίτες της πρόδρομης ένωσης $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ στην επιφάνεια του υποστρώματος. Κατά τη διάρκεια του υγρού εμποτισμού ο κυρίαρχος μηχανισμός εναπόθεσης του δραστικού στοιχείου είναι η *μη ελεγχόμενη καθίζηση* στο εσωτερικό των πόρων του υποστρώματος. Η σύνθεση ολοκληρώνεται με πύρωση του καταλύτη στους 500°C για 4 h. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο της πύρωσης (οξειδωση του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες) δύνανται να είναι οι εξής [1]:

- Διάσπαση των νιτρικών αλάτων και σχηματισμός οξειδίου του μετάλλου (PdO/CuO). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της δομής των κρυσταλλιτών μετάλλου ως οξειδίων και αποφυγή συσσωμάτωσης τους κατά την αποθήκευση του καταλύτη για μελλοντική χρήση.
- Απομάκρυνση ορισμένων στοιχείων που εισάγονται κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του καταλύτη με το σχηματισμό πτητικών ενώσεων (π.χ. NO_2 , CO_2 , NH_3).
- Διάσπαση του ιοντικού συμπλόκου της πρόδρομης ένωσης, αντιδράσεις εναλλαγής υποκαταστατών ανάμεσα στις επιφανειακές ομάδες (OH , O^{2-}) και ένωση των υποκαταστατών με τα ιόντα του μετάλλου του οξειδικού υποστρώματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ πρόδρομης ένωσης και φορέα.
- Απομάκρυνση ανθρακούχων ενώσεων/ακαθαρσιών που πιθανόν να εισήχθησαν στον καταλύτη κατά την παρασκευή του.
- Συσσωμάτωση του σχηματιζόμενου οξειδίου του μετάλλου (ανεπιθύμητη διεργασία).

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για την εναπόθεση του Cu στο μονομεταλλικό καταλύτη $\text{Pd}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση νιτρικού άλατος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Πριν από κάθε μελέτη χαρακτηρισμού και καταλυτικής συμπεριφοράς των προαναφερθέντων στερεών ακολουθείται *in situ* προκατεργασία του στερεού στον μικρο-αντιδραστήρα παρουσία 20 vol% $\text{O}_2/80$ vol% He (500°C , 2h) ακολουθημένη από αναγωγή παρουσία 100%



H₂ (300°C, 2h) για το σχηματισμό κρυσταλλιτών μετάλλων Pd⁰ και Cu⁰. Η όλη διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu/ $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$. Επικάλυψη σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (α) και εναπόθεση μετάλλων Pd ή Cu σε μικτά μεταλλοξείδια με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (β).

3.3. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών

3.3.1. Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)

Η φασματομετρία ICP-AES χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συνολικής φόρτισης (% κ.β.) των μετάλλων και μεταλλοξειδίων τα οποία εναποτέθηκαν στην επιφάνεια των σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα τύπου ICPS-7500 (Shimadzu) [2]. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος.

3.3.1.1. Μεθοδολογία Προετοιμασίας Δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε με διαλυτοποίηση τους χρησιμοποιώντας ισχυρά οξέα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια: HF (40% v/v), HNO₃ (65% v/v), HCl (37% v/v) και απεσταγμένο νερό. Το νιτρικό και το υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή βασιλικού νερού (HNO₃:HCl, 4:1 v/v). Η διαδικασία της διαλυτοποίησης των στερεών καταλυτών είχε ως εξής. Καλά κονιοποιημένο δείγμα στερεού καταλύτη μάζας ίσης με 100 mg τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Στη φιάλη προστέθηκαν 4 ml βασιλικού νερού και 1 ml HF και ακολούθως η φιάλη συνδέθηκε με αποστακτήρα/ψυκτήρα και τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο που υποστηριζόταν από υπερήχους, όπου και θερμάνθηκε για 2 h στους 80°C. Στη συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το προκύπτον διάλυμα, αφού προηγουμένως διηθήθηκε, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπό μελέτη στοιχείων.

3.3.1.2. Μεθοδολογία Προσδιορισμού Συγκέντρωσης Μετάλλων και Μεταλλοξειδίων των Καταλυτών

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων Pd, Cu, Ce, Mn, Y, Sr, Cr και Ti χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα πρότυπα διαλύματα ICP/AES (ICP-AES Calibration Standards, Ultra Scientific). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα πολυστοιχειακά ή μονοστοιχειακά πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 1000 mg/L ως προς κάθε αναλύτη:

- Πολυστοιχειακό πρότυπο διάλυμα ICP που περιείχε τους ακόλουθους 23 αναλύτες: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl και Zn.
- Μονοστοιχειακά πρότυπα διαλύματα: Ce, Ti, Y, και Pd.

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα μήκη κύματος (nm) των γραμμών εκπομπής που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. για τον προσδιορισμό κάθε στοιχείου. Η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος έγινε ανάμεσα σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος με βάση τη μεγαλύτερη ευαισθησία (ένταση) της γραμμής εκπομπής, και το γεγονός ότι οι γραμμές εκπομπής πρέπει να είναι ελεύθερες από φασματικές αλληλεπιδράσεις [3].

Για τη βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου ICP-AES και τον ακριβή προσδιορισμό των Pd, Cu, Ce, Mn, Y, Sr, Cr και Ti χρησιμοποιήθηκαν επτά πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 5, και 10 ppm. Επιπλέον, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα που περιείχε την ίδια περιεκτικότητα σε HF, HNO₃ και HCl με αυτή των διαλυμάτων των δειγμάτων, το οποίο αποτέλεσε το τυφλό διάλυμα (blank). Στα πρότυπα διαλύματα προστέθηκαν επίσης κατάλληλες ποσότητες HF, HNO₃ και HCl για την αποφυγή τυχόν αλληλεπιδράσεων που οφείλονται σε διαφορετική μήτρα των προτύπων και υπό ανάλυση διαλυμάτων. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (Πίνακας 3.2). Η ανάλυση των προτύπων διαλυμάτων και των υπό ανάλυση δειγμάτων βασίστηκε σε τρεις μετρήσεις, ενώ ως τελική συγκέντρωση κάθε στοιχείου στο διάλυμα λήφθηκε ο μέσος όρος των τριών αυτών μετρήσεων. Οι συγκεντρώσεις των αναλυτών μετατράπηκαν από ppm (mg/L παρασκευασθέντος διαλύματος) σε % κ.β. καταλύτη.



Πίνακας 3.2. Μήκη κύματος και κατώτερα όρια ανιχνευσιμότητας των υπό μελέτη στοιχείων [4].

Στοιχείο	Μήκος κύματος (nm)	Κατώτερο όριο ανιχνευσιμότητας (ppb)
Sr	267.716	0.06
Y	224.306	0.3
Ti	334.941	0.5
Cr	267.716	2
Mn	257.610	0.4
Pd	340.458	3
Cu	327.396	0.4
Ce	413.380	5

3.3.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Φασματοσκοπία Σκεδαζόμενης Ενέργειας (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Analysis, SEM-EDS)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί σήμερα ένα σημαντικό εργαλείο για την άμεση μελέτη της δομής και της χημείας πολύπλοκων καταλυτικών συστημάτων, από το μικροσκοπικό μέχρι και το ατομικό επίπεδο [5, 6]. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι ότι ο ερευνητής μπορεί να ελέγξει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου παρασκευής στερεών καταλυτών με την άμεση παρατήρηση των σωματιδίων της καταλυτικής φάσης. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να προσδιοριστεί η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, το μέσο μέγεθος και η μορφολογία τους.

Η φασματοσκοπία SEM-EDS χρησιμοποιήθηκε για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας της σύστασης των διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών 1%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/5%κ.β. TiO₂-Al₂O₃. Οι αναλύσεις SEM-EDS πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Hitachi S-3000N) συνδυασμένου με αναλυτή ακτίνων-X σκεδαζόμενης ενέργειας (INCAx-sight model, Oxford Instruments) [7]. Η ανάλυση και ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του εξωτερικού στρώματος της επίστρωσης (washcoat) έγινε σε διάφορες αποστάσεις από την επιφάνεια του στερεού. Η ανάλυση κάθε δείγματος



επαναλήφθηκε τρεις φορές σε διαφορετικές περιοχές της επίστρωσης. Οι δύο πρώτες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε πολύ κοντινές περιοχές, ενώ η τελευταία σχετικά μακριά από τις προηγούμενες. Ως τελική τιμή ατομικού λόγου για το καθένα από τα υπό μελέτη στοιχεία ως προς το Al λήφθηκε ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων των προσδιορισθέντων ατομικών λόγων. Η καταγραφή εικόνων SEM και φασμάτων EDS που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Περιβάλλοντος, IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l' Environnement de Lyon) στη Λυών της Γαλλίας.

3.3.3. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*)

Η Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ατομικής σύστασης της επιφάνειας των στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃ (M_xO_y: CeO₂, Y₂O₃, MnO₂, SrO, Cr₂O₃, TiO₂) και της οξειδωτικής κατάστασης των ατόμων της επιφάνειας των στερεών. Τα φάσματα XPS καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρονικό φασματογράφο τύπου VG Escalab 200 R, εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων και πηγή ακτίνων-X MgKα (1253.6 eV) [7, 8]. Οι αναλύσεις έγιναν σε οξειδωμένους και ανηγμένους καταλύτες μετά από *in situ* οξείδωση (20 vol% O₂/80 vol% He, 500°C) και αναγωγή (100 vol% H₂, 300°C), αντίστοιχα. Έγινε σάρωση μιας συγκεκριμένης περιοχής του φάσματος XPS αρκετές φορές για τη λήψη ικανοποιητικού λόγου σήματος/θορύβου (signal/noise ratio). Οι καταγραφόμενες τιμές της ενέργειας σύνδεσης (Binding Energy, BE) αναφέρονται ως προς την κορυφή C 1s (284.6 eV) που χρησιμοποιήθηκε σαν εσωτερικό πρότυπο. Τα εμβαδά των κορυφών υπολογίστηκαν με αποσυνέλιξη των πειραματικών φασμάτων και προσομοίωση χρησιμοποιώντας καμπύλες Gaussian/Lorentzian μετά από αφαίρεση του υποβάθρου με χρήση της συνάρτησης Shirley [9]. Οι επιφανειακοί ατομικοί λόγοι υπολογίστηκαν με βάση τους λόγους των εμβαδών που κανονικοποιήθηκαν με τη χρήση των αντίστοιχων ατομικών παραγόντων ευαισθησίας [10]. Η καταγραφή των φασμάτων XP που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Περιβάλλοντος, IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l' Environnement de Lyon) στη Λυών της Γαλλίας.



3.3.4. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃ (M_xO_y: CeO₂, Y₂O₃, MnO₂, SrO, Cr₂O₃, TiO₂). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο Shimadzu 6000 Series με πηγή ακτινοβολίας CuKα (λ=1.5418 Å) [11]. Πριν από την ανάλυση τα δείγματα λειοτριβήθηκαν ώστε να ληφθεί σκόνη με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 200 mesh. Η μελέτη της δομής των στερεών έγινε στην περιοχή 10-80° 2θ με ταχύτητα σάρωσης 2°/min. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών των υπό μελέτη στερεών έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος “Crystallografica Search-Match” καθώς και με αναφορά στη βιβλιογραφία σε μελέτες XRD αντίστοιχων στερεών δειγμάτων. Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε επίσης για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους \bar{d} των κρυσταλλιτών των οξειδικών φάσεων. Το μέγεθος \bar{d} των κρυσταλλιτών συνδέεται με το πλάτος β (στο μέσο του μέγιστου ύψους της κορυφής) των αντίστοιχων κορυφών περίθλασης στο περιθλασόγραμμα του υλικού, μέσω της σχέσης Scherrer (Εξ. 2.41) [12]:

3.3.5. Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας B.E.T. και Κατανομής Μεγέθους Πόρων Στερεού

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας των υπό μελέτη στερεών και της κατανομής του μεγέθους των πόρων σε αυτά πραγματοποιήθηκε μέσω ισόθερων προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους 77 K χρησιμοποιώντας το σύστημα Micromeritics Gemini III Surface Area and Pore Size Analyzer [13]. Πριν από κάθε μέτρηση τα δείγματα απαερώθηκαν στους 200°C για 2 h. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας B.E.T. πραγματοποιήθηκε σε 7 μερικές πιέσεις (P/P⁰) αζώτου στην περιοχή 0.05-0.35, περιοχή πιέσεων P/P⁰ όπου ισχύει η γραμμικότητα της εξίσωσης B.E.T. [14]. Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων των στερεών προέκυψαν από τις ισόθερες προσρόφησης-εκρόφησης (40 σημεία στην περιοχή P/P⁰ από 0.0-1.0) με βάση τη μέθοδο BJH [15] χρησιμοποιώντας την εξίσωση Halsey [16]:

$$t = a \left[\frac{-b}{\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right]^c \quad (3.1)$$

όπου, a=3.540, b=5.0, και c=0.333.



3.3.6. Τεχνική Εκλεκτικής Χημικής Προσρόφησης Υδρογόνου Ακολουθούμενη από Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση (Temperature-Programmed Desorption, TPD)

Η τεχνική της εκλεκτικής χημικής προσρόφησης υδρογόνου ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διασποράς και του μέσου μεγέθους (nm) των κρυσταλλιτών Pd σε στηριζόμενους καταλύτες. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν ίση με 0.5 g και η συνολική ροή 30 NmL/min. Με τη βοήθεια φασματογράφου μάζας παρακολουθείται και καταγράφεται ο μαζικός αριθμός $m/z=2$ που αντιστοιχεί στο H_2^+ . Η τεχνική αυτή μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την ετερογένεια της μεταλλικής επιφάνειας ή για την ύπαρξη χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη τεχνική πρέπει να διεξάγεται υπό ειδικές συνθήκες λόγω διαφόρων φαινομένων τα οποία πιθανόν να λαμβάνουν χώρα και μπορεί να οδηγήσουν σε εσφαλμένες μετρήσεις. Τέτοια φαινόμενα είναι τα φαινόμενα ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου - υποστρώματος (SMSI) [17, 18] και το φαινόμενο spillover υδρογόνου [19, 20]. Για την αποφυγή των προαναφερθέντων φαινομένων ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο, το οποίο έχει ως εξής:

TPD H₂	20% O ₂ /He (500°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → H ₂ (1 atm, 300°C, 2h) → He (500°C, 30 min) → ψύξη υπό He (25°C) → 1.03% H ₂ /He (25°C, 30 min) → He (25°C, 30 min) → TPD υπό ροή He μέχρι τους 800°C.
--------------------------	--

Τα συγκεκριμένα στάδια προς αποφυγή μέτρησης spillover υδρογόνου ήταν η προκατεργασία του στερεού υπό ροή He στους 500°C μετά την αναγωγή, και η χρήση μίγματος προσρόφησης χαμηλής συγκέντρωσης σε υδρογόνο.

Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε για να παρακολουθείται και να καταγράφεται ο μαζικός αριθμός $m/z=2$ ήταν τύπου Omnistar Balzers, Quadstar 422 και περιελάμβανε ως αναλυτή τετραπολικό φίλτρο μαζών (Quadrupole Mass Filter) και ως ανιχνευτή ιόντων πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM) [21]. Μετά την ανάλυση και ανίχνευση του σήματος H_2^+ τα δεδομένα καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Για την ποσοτικοποίηση του λαμβανομένου σήματος (μΑ) χρησιμοποιήθηκε βαθμονομημένο αέριο μίγμα 1% H₂/He ($\pm 2\%$).

3.3.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) εξετάστηκαν φρέσκοι και χρησιμοποιημένοι στηριζόμενοι καταλύτες (μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2). Πριν την λήψη των εικόνων TEM, οι καταλύτες λειοτριβήθηκαν και ανάχθηκαν στους 300°C με καθαρό υδρογόνο. Για τη λήψη εικόνων TEM απαιτήθηκε σωστή προετοιμασία του στερεού ως ακολούθως. Αρχικά, παρασκευάστηκε αιώρημα του στερεού καταλύτη υπό μορφή σκόνης σε απόλυτη μεθανόλη (5 mg καταλύτη/1 ml CH_3OH). Στη συνέχεια, το αιώρημα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 1 h για την ομογενοποίηση του. Ακολούθως, σταγόνες από το αιώρημα μεταφέρθηκαν με μικρο-πιπέττα σε ειδικό χάλκινο πλέγμα (coated copper grid) όπου αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι πλήρους εξάτμισης του διαλύτη. Η εξέταση του δείγματος έγινε με τη χρήση μικροσκοπίου TEM τύπου JEOL 1010 με τάση λειτουργίας 80 kV. Η καταγραφή εικόνων TEM που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Περιβάλλοντος, IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l' Environnement de Lyon) στη Λυόν της Γαλλίας.

3.3.8. Φασματοσκοπία διάχυτης Ανάκλασης Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS).

Η *in situ* φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας (DRIFTS) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της χημικής δομής και θερμικής σταθερότητας προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η δομή των προσροφημένων N-ειδών, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO_3^-/H_2 [22-24], καθώς και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης.

- *Πειραματική διαδικασία*

Λήφθηκαν φάσματα κατά την εκρόφηση/επιφανειακή αντίδραση N-ειδών τα οποία σχηματίστηκαν κατά το στάδιο της αντίδρασης αναγωγής στις υπόψη καταλυτικές επιφάνειες σε σχέση με τον χρόνο και τη θερμοκρασία εκρόφησης, αντλώντας πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα και δραστικότητα της δομής των προσροφημένων αυτών ειδών. Συγκεκριμένα, μετά από προσρόφηση NO_3^- από υδατικό διάλυμα ή αντίδραση NO_3^-/H_2 σε ημιαυτόκλειστο αντιδραστήρα CSTR, και παραμονή του στερεού καταλύτη για περίπου 26 h σε ξηραντήρα (desiccator) για την απομάκρυνση της υγρασίας, οι στερεοί καταλύτες



τοποθετήθηκαν στο κελί DRIFTS, όπου υπό ροή καθαρού H_2 ή He λαμβάνονταν φάσματα DRIFTS.

Επίσης, έγινε μελέτη της χημικής δομής και σταθερότητας των HCO_3^- που προσροφούνται στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃. Η πιο πάνω μελέτη έγινε γιατί στην παρούσα Δ.Δ. έχει βρεθεί ότι τα HCO_3^- απενεργοποιούν τον καταλύτη. Συγκεκριμένα, έγινε προσρόφηση NO_3^- και HCO_3^- και ακολούθως λήφθηκαν φάσματα DRIFTS για να βρεθεί κατά πόσο τα HCO_3^- προσροφούνται σε ενεργά κέντρα τα οποία είναι υπεύθυνα για την προσρόφηση και αναγωγή των NO_3^- . Για τις φασματοσκοπικές μελέτες χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο FTIR (Perkin Elmer-Spectrum 100) με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} , εφοδιασμένο με κελί/αντιδραστήρα (Praying Mantis™ Diffuse Reflectance Attachment, Harrick Scientific). Το κελί/αντιδραστήρα DRIFTS διέθετε παράθυρα ZnSe. Το καταλυτικό δείγμα σε μορφή σκόνης αραιωνόταν με KBr (1:1, ~ 40 mg) και η ροή του αερίου (H_2 ή He) που διερχόταν του κελιού ήταν 50 NmL/min. Τα φάσματα καταγράφηκαν με ρυθμό 1 scan/sec στην περιοχή 800-2200 cm^{-1} , όπου το τελικό φάσμα που προκύπτει αποτελεί το μέσο όρο λήψης 40 φασμάτων. Με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού (Perkin-Elmer) έγινε δυνατή η επεξεργασία των φασμάτων αφού πρώτα αφαιρέθηκε το φάσμα υποβάθρου για το κάθε υπό εξέταση στερεό το οποίο λαμβανόταν υπό ροή H_2 ή He σε ίδια θερμοκρασία με το αντίστοιχο φάσμα, και αφού προηγουμένως ο καταλύτης αναγόταν στους 300°C με H_2 . Έτσι, τα φάσματα που παρουσιάζονται αντανακλούν *μόνο την προσροφημένη φάση* στο στερεό. Τα πειραματικά στάδια της ανάλυσης DRIFTS που ακολουθήθηκαν περιγράφονται ως εξής:

(i) ως προς το χρόνο αντίδρασης υπό ροή H_2

H_2 (50 NmL/min) → καταγραφή φασμάτων DRIFTS στα 0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 min στους 25°C.

(ii) ως προς τη θερμοκρασία αντίδρασης υπό ροή H_2

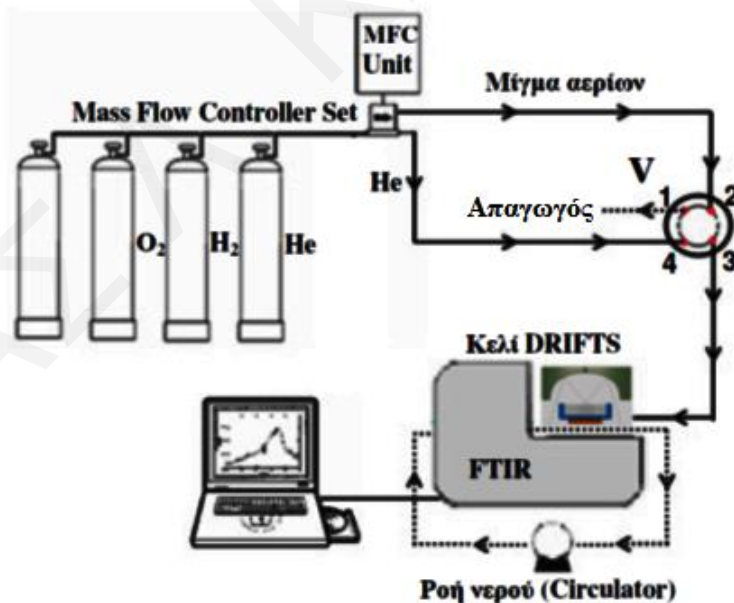
H_2 (50 NmL/min) → καταγραφή φασμάτων DRIFTS στους 25, 40, 60, 150, 200, και 300°C → ψύξη υπό ροή H_2 και καταγραφή φασμάτων υποβάθρου στους 300, 200, 150, 60, 40, και 25°C.

- *Πειραματική Συσκευή*

Η πειραματική διάταξη της συσκευής ροής αερίων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων DRIFTS περιγράφεται στο Σχήμα 3.2. Η πειραματική συσκευή αποτελείται από ένα σύστημα ελέγχου και μέτρησης ροής αερίων, το οποίο περιλαμβάνει βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (MFC) για την *in situ* παρασκευή αερίου μίγματος συγκεκριμένης σύστασης, συσκευή FTIR με κελί DRIFTS, σύστημα συνεχούς ροής νερού για ψύξη του



κελιού, και H/Y για τη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων. Τα αέρια παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και η ροή τους ρυθμίζεται από ρυθμιστές ροής μάζας που προσφέρουν ακριβή και σταθερή ροή. Στην έξοδο των ρυθμιστών και πριν τη μίξη των αερίων υπάρχουν βαλβίδες ελέγχου οι οποίες εμποδίζουν την αναστροφή της ροής. Το αδρανές αέριο (He) και το αέριο μίγμα που παρασκευάζεται από βαλβίδες MFC κατευθύνεται σε μια εξάπορτη χρωματογραφική βαλβίδα. Όταν η χρωματογραφική βαλβίδα V1 περιστραφεί, τότε ενώνονται οι δίοδοι 1→2 και 3→4. Το αέριο μίγμα εξερχόμενο από τη συσκευή ελέγχου του αερίου μίγματος κατευθύνεται στο κελί διάχυτης ανάκλασης (βλέπε Κεφάλαιο 2.8), ενώ το αδρανές αέριο περνά στον απαγωγό. Η επιλογή ενός άλλου αερίου μίγματος επιτυγχάνεται με μια δεύτερη περιστροφή της βαλβίδας, οπότε ενώνονται οι δίοδοι 1→4 και 2→3. Στην περίπτωση αυτή το μίγμα του αερίου προσρόφησης κατευθύνεται στον απαγωγό, ενώ το αδρανές αέριο καταλήγει στο κελί DRIFTS διατηρώντας τον καταλύτη στην επιθυμητή κατάσταση (αποφυγή οξείδωσης). Για αποφυγή υπερθέρμανσης και καταστροφής των παραθύρων του κελιού DRIFTS υπάρχει συνεχής ροή νερού με την βοήθεια συστήματος ψύξης και κυκλοφορίας νερού μέσω περισταλτικής αντλίας. Μετά από σάρωση του δείγματος τα φάσματα αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y) όπου με τη βοήθεια εξειδικευμένου προγράμματος γίνεται περαιτέρω ανάλυση του ληφθέντος φάσματος.

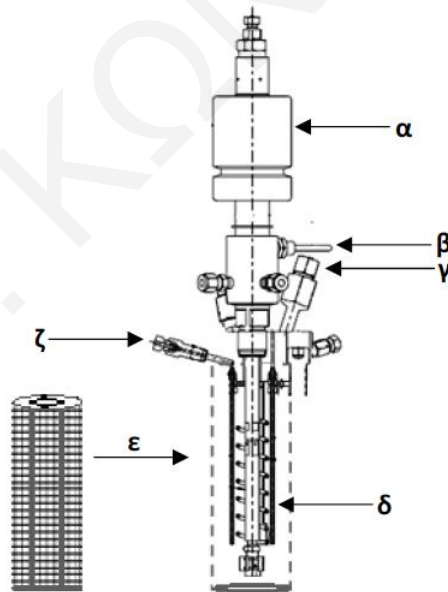


Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή μηχανιστικών πειραμάτων DRIFTS.

3.4. Καταλυτικές Μετρήσεις

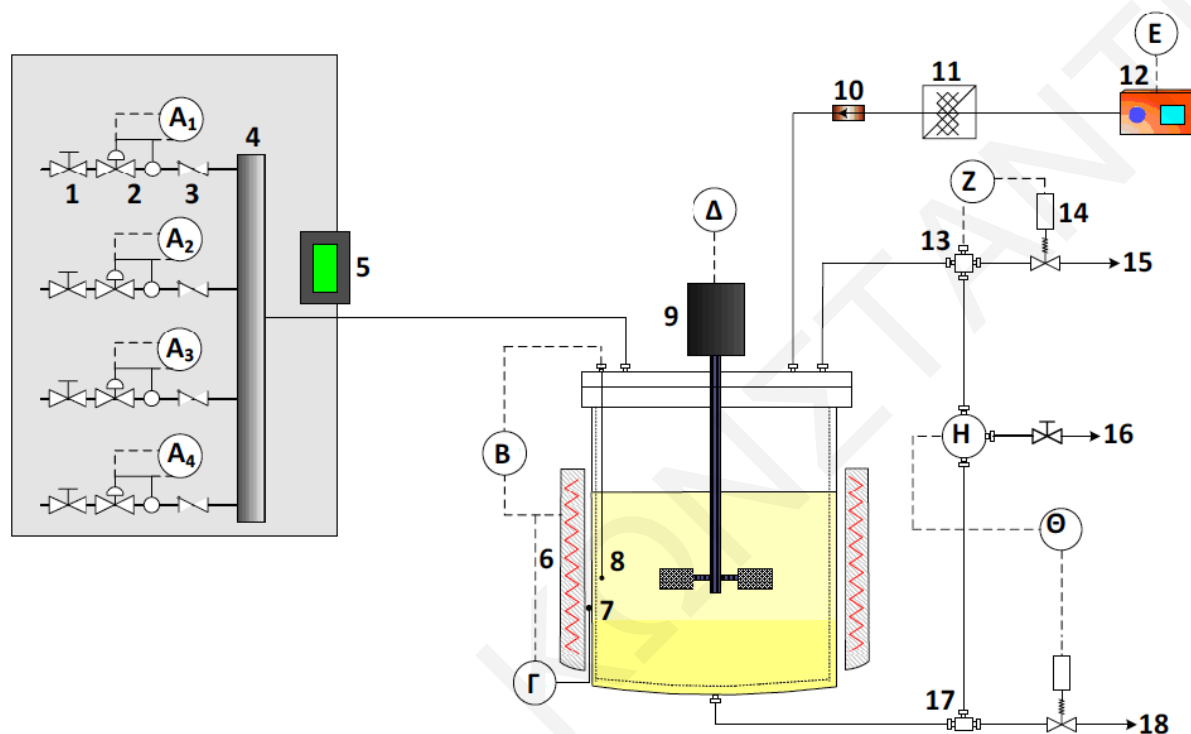
3.4.1. Διάταξη Εκτέλεσης Καταλυτικών Πειραμάτων

Για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας ειδικά σχεδιασμένος αντιδραστήρας συνεχούς μίξης (Continuous Stirred Batch Reactor, CSTR) εξοπλισμένος με καλάθι τύπου Mahoney-Robinson (Autoclave Engineers, U.S.A., και PID Eng & Tech, Spain), ικανός να μεγιστοποιεί την επιφάνεια επαφής των τριών φάσεων (υγρής, αέριας και στερεής) και να ελαχιστοποιεί τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Όλα τα καταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε αυτόκλειστες συνθήκες (ως προς τα υγρά και τα στερεά). Το αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας (H_2 , H_2/He ή H_2/O_2) ήταν υπό συνεχή ροή σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας ($T = 25^\circ C$) και πίεσης ($P = 1 \text{ atm}$). Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τα καταλυτικά πειράματα περιγράφεται στο Σχήμα 3.3. Η συσκευή αποτελείται από τον αντιδραστήρα, το σύστημα ρύθμισης των αερίων και την περισταλτική αντλία μεταφοράς διαλύματος NO_3^- συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Η μάζα της καταλυτικής κλίνης που χρησιμοποιήθηκε για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ήταν 4.0 g υπό μορφή σφαιριδίων διαμέτρου 1.8 ή 2-3 mm.



Σχήμα 3.3: Σύστημα αντιδραστήρα-μηχανισμού ανάδευσης όπου: (α) Μηχανισμός ανάδευσης, (β) έξοδος αερίων προϊόντων, (γ) είσοδος αερίου μίγματος τροφοδοσίας, (δ) θερμοστοιχεία (thermocouples), (ε) καλάθι Mahoney-Robinson, και (ζ) είσοδος υγρού.

Τα σφαιρίδια του καταλύτη τοποθετήθηκαν σε ένα ειδικά σχεδιασμένο καλάθι τύπου Mahoney-Robinson από μεταλλικό πλέγμα, το οποίο επέτρεπε τη ροή του υγρού δια μέσου των σφαιριδίων. Το καλάθι τοποθετήθηκε σε ένα μεταλλικό αντιδραστήρα τύπου CSTR χωρητικότητας 200 mL. Ο αντιδραστήρας περιελάμβανε επίσης σημεία εισόδου και εξόδου των αερίων και του διαλύματος, μηχανισμό ανάδευσης, και ανιχνευτές θερμοκρασίας και πίεσης (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων. (A₁, A₂, A₃, A₄) Μετρητές ροής αερίων, (B) μετρητής θερμοκρασίας μεταλλικού περιβλήματος (hot box), (Γ) μετρητής θερμοκρασία διαλύματος εσωτερικά του αντιδραστήρα, (Δ) μετρητής ανάδευσης - στροφές ανά λεπτό, (E) μετρητής πίεσης, (Z) μετρητής ροής υγρού, (H) συσκευή ρύθμισης διαφορικής πίεσης, (Θ) μετρητής όγκου του διαλύματος, (1) χειροκίνητη βαλβίδα αερίων, (2) σύστημα ελέγχου ροής μάζας (mass flow control), (3) βαλβίδα ελέγχου ροής (check valve), (4) θάλαμος ανάμιξης αερίων (distributor blender), (5) PLC IB31, (6) φούρνος-θερμαινόμενο μεταλλικό περίβλημα (hot box), (7) θερμοστοιχείο διαλύματος (thermocouple), (8) θερμοστοιχείο μεταλλικού περιβλήματος (thermocouple of hot box), (9) μηχανισμός ανάδευσης, (10) μανομετρική βαλβίδα ελέγχου αντίστροφης ροής (back pressure), (11) συσκευή ρύθμισης της πίεσης του υγρού (damper), (12) περισταλτική αντλία, (13) τετράπορτη βαλβίδα (14) μικρομετρική βαλβίδα ελέγχου της πίεσης, (15) έξοδος αερίων προϊόντων, (16) τρίπορτη βαλβίδα, (17) χειροκίνητη βαλβίδα εξόδου υγρού για τη ρύθμιση της διαφορικής πίεσης, (18) έξοδος υγρού.

Όλα τα μέρη της συσκευής εσωκλείονταν σε θερμαινόμενο μεταλλικό περίβλημα (hot box) όπου η θερμοκρασία ρυθμιζόταν ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος. Ένα



σύστημα ελέγχου και μέτρησης της ροής των αερίων το οποίο περιλάμβανε τέσσερις βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής και ενός θαλάμου ανάμειξης (mixing chamber) χρησιμοποιήθηκε για την *in situ* προετοιμασία αερίου μίγματος συγκεκριμένης σύστασης (καλή ανάμιξη των αερίων και σχηματισμός ομοιογενούς αερίου μίγματος). Η σύσταση και η συνολική ροή της αέριας τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων της παρούσας Δ.Δ. ήταν 100% H₂, ή 80% H₂/20% αέρα και 100 mL/min. Μια περισταλτική αντλία χρησιμοποιήθηκε για τη μεταφορά του διαλύματος των NO₃⁻ μέσα στον αντιδραστήρα.

3.4.2. Πειραματική διαδικασία

Σ' ένα τυπικό πείραμα προζυγισμένη ποσότητα σφαιριδίων καταλύτη ($W_{\text{κατ.}} = 4\text{g}$) εισαγόταν στον αντιδραστήρα. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε αρχικά την προκατεργασία του στερεού δείγματος και ακολούθως την καταλυτική αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων. Και οι δυο διεργασίες διεξήχθησαν εντός του αντιδραστήρα (*in situ*). Η προκατεργασία των στερεών καταλυτών περιλάμβανε αρχικά την οξείδωση του καταλύτη με τη χρήση αερίου μίγματος 20%O₂/He στους 500°C για 2 h με συνολική ροή στον αντιδραστήρα 100 mL/min (οξείδωση), και ακολούθως την αναγωγή του καταλύτη (μετατροπή του M⁺ σε M⁰) με H₂ (1.5 atm) στους 300°C για 2 h με συνολική ροή 100 mL/min. Ακολουθούσε μείωση της θερμοκρασίας στους 25°C και εισαγωγή στον αντιδραστήρα 180 mL όγκου διαλύματος NO₃⁻ (100 mg/L) υπό συνεχή ροή He (100 mL/min). Με την ολοκλήρωση της προετοιμασίας παρασκευής της τροφοδοσίας της αντίδρασης (H₂ ή H₂/O₂) αυτή στη συνέχεια διοχετευόταν στην είσοδο του αντιδραστήρα. Δείγματα λαμβάνονταν ανά τακτά διαστήματα (0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 min).

Η ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης στην υγρή φάση γινόταν με χρήση φασματοφωτομέτρου ορατού-υπεριώδους (UV, Thermo Electron Corporation, Helios-β) με τη βοήθεια κατάλληλων αντιδραστηρίων (Merck kits). Συγκεκριμένα, αναλύονταν οι συγκεντρώσεις των NO₃⁻, NO₂⁻, και NH₄⁺ μετά από κατάλληλες βαθμονομήσεις του φασματοφωτομέτρου. Ακολούθως αναφέρονται οι αρχές των μεθόδων ανάλυσης των πιο πάνω ιόντων.

Νιτρικά NO₃⁻¹

Σε όξινο διάλυμα θειικού και φωσφορικού οξέος τα νιτρικά ιόντα αντιδρούν με τη 2,6-διμεθυλοφαινόλη και σχηματίζουν την 4-νίτρο-2,6-διμεθυλοφαινόλη. Η τελευταία ένωση έχει



χρώμα πορτοκαλί και προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά. Τα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου είναι από 0.45 μέχρι 110.0 mg/l και το σχετικό σφάλμα $\pm 1.5\%$.

Νιτρώδη NO_2^{-1}

Σε όξινο διάλυμα τα νιτρώδη ιόντα αντιδρούν με σουλφανλικό οξύ και σχηματίζουν διαζωνιακό άλας, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με διυδροχλωρίδιο N-(1-ναφθυλ)αιθυλενοδιαμίνης και σχηματίζει μια σύμπλοκη ένωση αζώτου που έχει ερυθρό-ιώδες χρώμα. Η τελευταία ένωση προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά. Τα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου είναι από 0.07 μέχρι 3.28 mg/l και το σχετικό σφάλμα $\pm 1.5\%$.

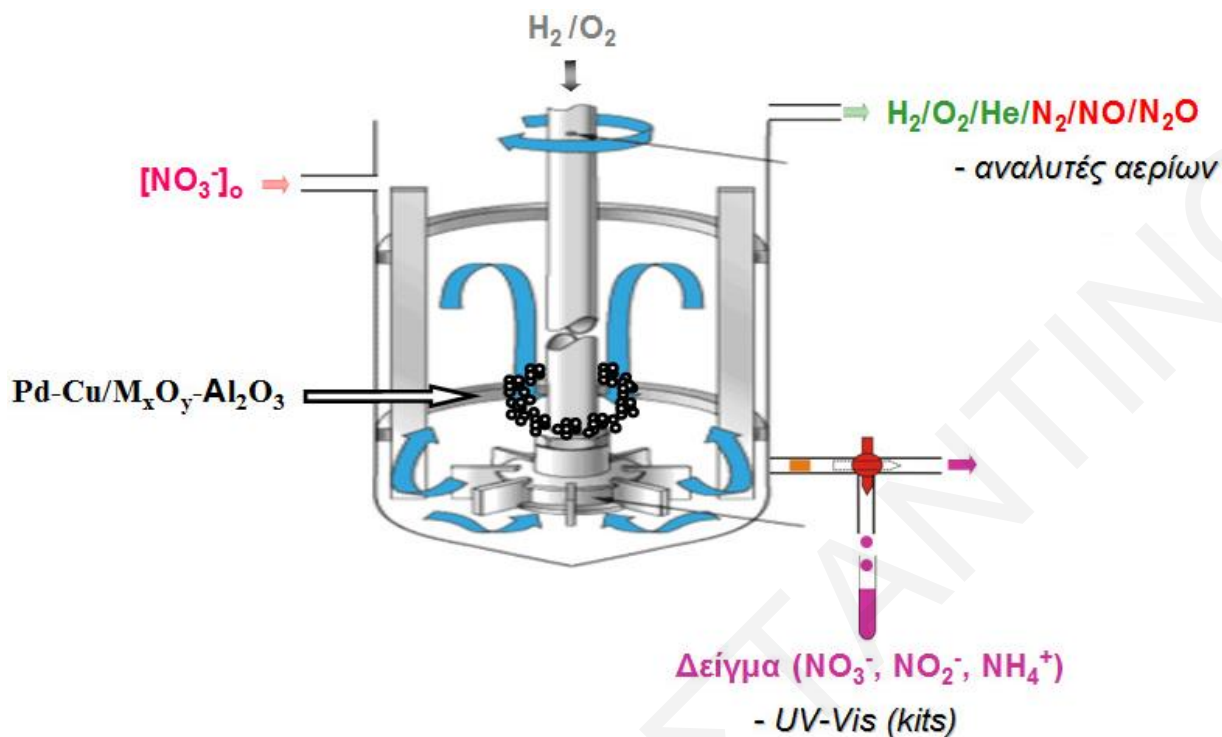
Αμμωνιακά NH_4^+

Το αμμωνιακό άζωτο (NH_4-N) βρίσκεται εν μέρει υπό τη μορφή αμμωνιακών ιόντων και εν μέρει ως αμμωνία. Μεταξύ των δύο αυτών μορφών επιτυγχάνεται μια ισορροπία εξαρτημένη από το pH. Σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα το αμμωνιακό άζωτο παρουσιάζεται σχεδόν ολοκληρωτικά ως αμμωνία η οποία αντιδρά με υποχλωριώδες οξύ και σχηματίζει μονοχλωραμίνη. Αυτή με τη σειρά της αντιδρά με θυμόλη και σχηματίζει ένα κυανό παράγωγο ινδοφαινόλης, το οποίο προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά. Τα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου είναι από 0.06 μέχρι 3.86 mg/l και το σχετικό σφάλμα $\pm 1.7\%$.

Τα αέρια NO και N_2O που πιθανόν να παράγονταν κατά την αντίδραση αναλύονταν με αέριους αναλυτές (Thermo Scientific (model 42i-HL) και Teledyne (model 7600), αντίστοιχα). Ισοζύγια μάζας χρησιμοποιήθηκαν για τον έμμεσο προσδιορισμό της συγκέντρωσης N_2 (Σχήμα 3.5).

Στον Πίνακα 3.3 παρατίθενται οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων.





Σχήμα 3.5. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή καταλυτικών πειραμάτων σε αντιδραστήρα CSTR.

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

Παράμετρος	Τιμή
Μάζα καταλύτη, g	4
Θερμοκρασία αντίδρασης, °C	25
Ολική πίεση, atm	1.1
Όγκος διαλύματος, mL	180
Ανάδευση, rpm	700
*Ροή υδρογόνου (H_2), mL/min	80
*Ροή οξυγόνου (O_2), mL/min	20
*Αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων, mg/L	100
pH	2.7 -10

*υπό μελέτη παράμετροι/μεταβλητές.

Βιβλιογραφία

- [1] J.P. Bournonville, J.P. Frank, G. Martino, Proc. Int. Congr. Catal. 3rd, 81 (1983).
- [2] Shimadzu Sequential Type Plasma Emission Spectrometer ICP-7500 Instruction Manual, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan, 1996.
- [3] T.J. Manning, W.R. Crow, "The Chemical Educator: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry", Vol. 2, No 1, Springer-Verlag, New York, 1997.
- [4] Ι. Στράτης, Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης, Α. Οικονόμου, Α. Ανθεμίδης, "Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ, Σημειώσεις", Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο, 2003-2004.
- [5] P.L. Gai, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5 (2001) 371.
- [6] D. Brandon, W.D. Kaplan, "Microstructural Characterization of Materials-Scanning Electron Microscopy", John Wiley & Sons, 2008.
- [7] F. Cabello Galisteo, R. Mariscal, M. López Granados, J.L.G. Fierro, P. Brettes, O. Salas, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 3844.
- [8] C. Larese, F.C. Galisteo, M.L. Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M. Furió, R.F. Ruiz, Appl. Catal. B: Environ. 40 (2003) 305.
- [9] D.A. Shirley, Phys. Rev. B55/12 (1972) 4709.
- [10] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Surf. Interf. Anal. 3 (1981) 211.
- [11] "Shimadzu X-Ray Diffraction 6000 Series Instruction Manual", Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan, 2003.
- [12] P. Sherrer, Goett. Nachr. 2 (1918) 98.
- [13] Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyzer, Operator's Manual, V5.01, 2001.
- [14] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [15] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [16] G. Halsey, J. Chem. Phys. 16 (1948) 931.
- [17] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 170.
- [18] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. López Cartes, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, Catal. Today 77 (2003) 385.
- [19] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Stud. Surf. Sci. Catal. 138 (2001) 1.
- [20] F.C. Gennari, C. Neyertz, G. Meyer, P. Fornaciero, M. Graziani, J. Alloys Comp. 404 (2005) 317.



- [21] Balzers Quadstar 422 User's Guide Manual V6.0, 1996.
- [22] A. Davydov, "Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces", Wiley, UK, 2003.
- [23] J. Kauppinen, J. Partanen, "Fourier Transforms in Spectroscopy", Wiley-VCH, Berlin, 2001.
- [24] B.C. Smith, "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, New York, 1996.



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

4.1. Εισαγωγή

Σ' αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού διμεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών (Pd-Cu) με σκοπό τον προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων:

- της συνολικής φόρτισης των μετάλλων (Pd και Cu) και μεταλλοξειδίων (M_xO_y) στην επιφάνεια των σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (χρήση ICP-AES)
- της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων των στερεών καταλυτών (BET)
- της υφής και της μορφολογίας της επιφάνειας των στερεών καταλυτών (χρήση SEM) και της σύστασης επιλεγμένων περιοχών της επιφάνειας (χρήση EDS)
- της διασπορά και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pd (χρήση TEM)
- της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pd (τεχνική H_2 -TPD)
- της ατομικής σύστασης της επιφάνειας των στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών και της οξειδωτικής κατάστασης των ατόμων της επιφάνειας τους (χρήση XPS), και
- των κρυσταλλικών φάσεων των στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών (χρήση XRD).

4.2. Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της συνολικής φόρτισης (% κ.β.) των μετάλλων και μεταλλοξειδίων στην επιφάνεια των σφαιριδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1, οι φορτίσεις Pd βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 0.5-0.9 % κ.β., ενώ οι φορτίσεις Cu στο 0.35 %κ.β. σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν. Επιπρόσθετα, οι φορτίσεις των μεταλλοξειδίων στα σφαιρίδια της γ -αλούμινας βρέθηκαν να κυμαίνονται στην περιοχή 3-9 % κ.β.

Από τα στοιχεία του Πίνακα 4.1 προκύπτει ότι οι φορτίσεις των μετάλλων που μετρήθηκαν με την τεχνική ICP-AES διαφέρουν από τις αντίστοιχες ονομαστικές τιμές (1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/5% κ.β. $M_xO_y\text{-Al}_2\text{O}_3$). Το γεγονός αυτό οφείλεται στη διαδικασία του υγρού εμποτισμού που ακολουθήθηκε, όπου κύρια λόγω του ότι χρησιμοποιήθηκαν σφαιρίδια $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_p=2\text{-}3\text{mm}$) και λόγω της παρατεταμένης παραμονής τους στο διάλυμα εμποτισμού,



μέρος της επιφάνειας τους διαβρώνεται με αποτέλεσμα να αποκολλάται και να καταβυθίζεται στον πυθμένα του ποτηριού ζέσεως.

Πίνακας 4.1. Φορτίσεις (% κ.β.) Pd, Cu και μεταλλοξειδίων (MO_x) όπως προσδιορίστηκαν με την τεχνική ICP-AES.

Καταλύτης	Φόρτιση (% κ.β.)			Pd/(Pd+Cu) (% ατομική αναλογία)
	Pd	Cu	MO_x	
Pd-Cu/ γ - Al_2O_3	0.92	0.32	-	63.2
Pd-Cu/ Mn_2O_3 - Al_2O_3	0.50	0.34	4.5	46.8
Pd-Cu/ CeO_2 - Al_2O_3	0.75	0.36	8.9	55.4
Pd-Cu/ SrO - Al_2O_3	0.64	0.35	4.5	52.2
Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3	0.77	0.37	4.9	55.4
Pd-Cu/ Cr_2O_3 - Al_2O_3	0.75	0.37	2.9	54.8
Pd-Cu/ Y_2O_3 - Al_2O_3	0.61	0.35	3.5	51.0

4.3. Προσδιορισμός Υφής Στερεών Καταλυτών

Η μέθοδος B.E.T. χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας (m^2/g), καθώς και του μεγέθους των πόρων διαφόρων στερεών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2, ο καταλύτης Pd-Cu στηριζόμενος σε γ - Al_2O_3 παρουσίασε ειδική επιφάνεια ίση με $172 m^2/g$, ενώ οι υπόλοιποι καταλύτες στηριζόμενοι σε M_xO_y - Al_2O_3 τιμές που κυμαίνονται στην περιοχή 176 - $212 m^2/g$.

Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η ειδική επιφάνεια των σφαιριδίων γ - Al_2O_3 αυξήθηκε ελαφρώς μετά από επικάλυψη τους με κάποιο μεταλλοξείδιο (M_xO_y). Η μικρή αύξηση που παρατηρήθηκε σε κάποια στερεά βρίσκεται όμως μέσα στο πειραματικό σφάλμα της μέτρησης ($\pm 5\%$). Η μέση διάμετρος των πόρων, d_p (nm) βρέθηκε να κυμαίνεται στην περιοχή 7.5 - $9.2 nm$.

Πίνακας 4.2. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας, BET (m^2/g) και του μεγέθους των πόρων (nm) των στερεών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ. Δ.

Catalyst	B.E.T. (m^2/g)	Mean Pore Size, d_p (nm)
Pd-Cu/ γ - Al_2O_3	172	8.7
Pd-Cu/ Mn_2O_3 - Al_2O_3	176	9.2
Pd-Cu/ CeO_2 - Al_2O_3	180	7.7
Pd-Cu/ SrO - Al_2O_3	212	7.5
Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3	181	7.6
Pd-Cu/ Cr_2O_3 - Al_2O_3	189	8.2
Pd-Cu/ Y_2O_3 - Al_2O_3	187	8.4

4.4. Αποτελέσματα Φωτοηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Ακτίνων-X (XPS)

Στους Πίνακες 4.3, 4.4, και 4.5 παρουσιάζονται οι ενέργειες σύνδεσης (binding energies, eV), οι επιφανειακές ατομικές συγκεντρώσεις (%), και οι ατομικές αναλογίες, αντίστοιχα, που μετρήθηκαν με την τεχνική φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων-X (XPS) σε οξειδωμένους και ανηγμένους καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα οξειδικά υποστρώματα. Στα Σχήματα 4.1-4.10 παρουσιάζονται μερικά από τα φάσματα XPS που έχουν ληφθεί στους πιο πάνω καταλύτες.

Πίνακας 4.3. Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS) σε οξειδωμένους (500°C , 20% O_2 /80% He) και ανηγμένους (300°C , 100% H_2) καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια (M_xO_y).

Καταλύτες	Pd3d5/2	Cu2p3/2	Ti2p3/2	Cr2p3/2	Mn2p3/2	Ce3d5/2	Y3d5/2	Sr3d5/2
Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 oxidised	336.5	932.6	458.5					
Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 reduced	334.6	931.9	458.5					
Pd-Cu/ Al_2O_3 oxidised	337.3	933.0						
Pd-Cu/ Al_2O_3 reduced	335.4	932.2						
Pd-Cu/ CrO_x - Al_2O_3 oxidised	337.4	933.3		578.1				
Pd-Cu/ CrO_x - Al_2O_3 reduced	335.3	932.5		577.3				
Pd-Cu/ MnO_x - Al_2O_3 oxidised	337.1	932.9			642.0			
Pd-Cu/ MnO_x - Al_2O_3 reduced	335.2	932.4			641.4			
Pd-Cu/ CeO_2 - Al_2O_3 oxidised	337.1	933.0				882.4		
Pd-Cu/ CeO_2 - Al_2O_3 reduced	335.4	932.4				882.5		
Pd-Cu/ Y_2O_3 - Al_2O_3 oxidised	337.2	932.6					158.0	
Pd-Cu/ Y_2O_3 - Al_2O_3 reduced	335.4	932.4					157.9	
Pd-Cu/ SrO - Al_2O_3 oxidised	336.7	932.7						133.8
Pd-Cu/ SrO - Al_2O_3 reduced	335.0	932.3						133.9



Πίνακας 4.4. Επιφανειακές ατομικές συγκεντρώσεις (atom-%) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS) σε οξειδωμένους (500°C, 20% O₂/80% He) και ανηγμένους (300°C, 100% H₂) καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια (M_xO_y).

% Άτομα	Pd	Cu	Ti	Al	Cr	Mn	Ce	Y	Sr
Pd-Cu / TiO ₂ – Al ₂ O ₃ oxidised	0.06	0.23	1.8	29.8					
Pd-Cu / TiO ₂ – Al ₂ O ₃ reduced	0.06	0.13	1.8	31.1					
Pd-Cu / Al ₂ O ₃ oxidised	0.08	0.25		36.6					
Pd-Cu / Al ₂ O ₃ reduced	0.05	0.08		34.0					
Pd-Cu / CrO _x – Al ₂ O ₃ oxidised	0.05	0.24		31.7	1.7				
Pd-Cu / CrO _x – Al ₂ O ₃ reduced	0.04	0.11		33.8	1.4				
Pd-Cu / MnO _x – Al ₂ O ₃ oxidised	0.05	0.22		29.4		1.1			
Pd-Cu / MnO _x – Al ₂ O ₃ reduced	0.04	0.17		32.4		1.4			
Pd-Cu / CeO ₂ – Al ₂ O ₃ oxidised	0.06	0.18		33.2			0.7		
Pd-Cu / CeO ₂ – Al ₂ O ₃ reduced	0.07	0.19		34.2			0.8		
Pd-Cu / Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ oxidised	0.06	0.23		31.2				1.0	
Pd-Cu / Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ reduced	0.06	0.17		34.9				1.1	
Pd-Cu / SrO – Al ₂ O ₃ oxidised	0.03	0.11		30.0					1.1
Pd-Cu / SrO – Al ₂ O ₃ reduced	0.04	0.09		34.2					1.3

Πίνακας 4.5. Επιφανειακές ατομικές αναλογίες που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS) σε οξειδωμένους (500°C, 20% O₂/80% He) και ανηγμένους (300°C, 100% H₂) καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια (M_xO_y).

Atomic ratios	Pd/Cu	Pd/Al	Cu/Al	Ti/Al	Cr/Al	Mn/Al	Ce/Al	Y/Al	Sr/Al
Pd-Cu / TiO ₂ – Al ₂ O ₃ oxidised	0.261	0.002	0.008	0.060					
Pd-Cu / TiO ₂ – Al ₂ O ₃ reduced	0.462	0.002	0.004	0.058					
Pd-Cu / Al ₂ O ₃ oxidised	0.320	0.002	0.007						
Pd-Cu / Al ₂ O ₃ reduced	0.625	0.001	0.002						
Pd-Cu / CrO _x – Al ₂ O ₃ oxidised	0.208	0.002	0.008		0.054				
Pd-Cu / CrO _x – Al ₂ O ₃ reduced	0.364	0.001	0.003		0.041				
Pd-Cu / MnO _x – Al ₂ O ₃ oxidised	0.227	0.002	0.007			0.037			
Pd-Cu / MnO _x – Al ₂ O ₃ reduced	0.235	0.001	0.005			0.043			
Pd-Cu / CeO ₂ – Al ₂ O ₃ oxidised	0.333	0.002	0.005				0.021		
Pd-Cu / CeO ₂ – Al ₂ O ₃ reduced	0.368	0.002	0.006				0.023		
Pd-Cu / Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ oxidised	0.261	0.002	0.007					0.032	
Pd-Cu / Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ reduced	0.353	0.002	0.005					0.032	
Pd-Cu / SrO – Al ₂ O ₃ oxidised	0.273	0.001	0.004						0.037
Pd-Cu / SrO – Al ₂ O ₃ reduced	0.444	0.001	0.003						0.038

Με βάση τα φάσματα XPS (Σχήματα 4.1-4.10) και τα αποτελέσματα που δίνονται στους Πίνακες 4.3-4.5, είναι δυνατό να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

(α) Η κορυφή XP του Pd εμφανίζεται στα 337 ± 0.5 eV για τους οξειδωμένους καταλύτες (Σχήμα 4.1) και στα 335 ± 0.4 eV (Σχήμα 4.2) για τους ανηγμένους καταλύτες. Η τελευταία τιμή αντιστοιχεί σε αυτή του Pd σε μεταλλική μορφή (Pd^0) [1-3]. Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Pd 3d_{5/2} στα 337 ± 0.5 eV αποδίδεται στο Pd σε οξειδωτική κατάσταση ίση με 2+ ή σε άτομο Pd σε περιβάλλον οξυγόνου (π.χ. PdO) [2-5].

(β) Η κορυφή XP του Cu εμφανίζεται στα 933 ± 0.4 eV στα φάσματα των οξειδωμένων καταλυτών (Σχήμα 4.3) και στα 932 ± 0.3 eV στα φάσματα των ανηγμένων καταλυτών (Σχήμα 4.4). Η τελευταία τιμή αντιστοιχεί σε αυτή του Cu σε μεταλλική μορφή (Cu^0) [1, 3]. Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Cu 2p_{3/2} στα 333 ± 0.4 eV αποδίδεται στο Cu σε οξειδωτική κατάσταση ίση με 2+ (CuO) [1, 3].

(γ) Η κορυφή XP του Pd 3d_{5/2} στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ παρουσιάζεται κατά 0.8 eV χαμηλότερα απ' ό,τι στον καταλύτη Pd-Cu/Al₂O₃. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το TiO₂ αλληλεπιδρά με τους κρυσταλλίτες Pd, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελευθερώνονται πιο εύκολα τα 3d ηλεκτρόνια του Pd.

(δ) Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Ti 2p_{3/2} στα 458.5 eV (Σχήμα 4.5) αποδίδεται στο Ti σε οξειδωτική κατάσταση ίση με 4+ (TiO₂) [6, 7].

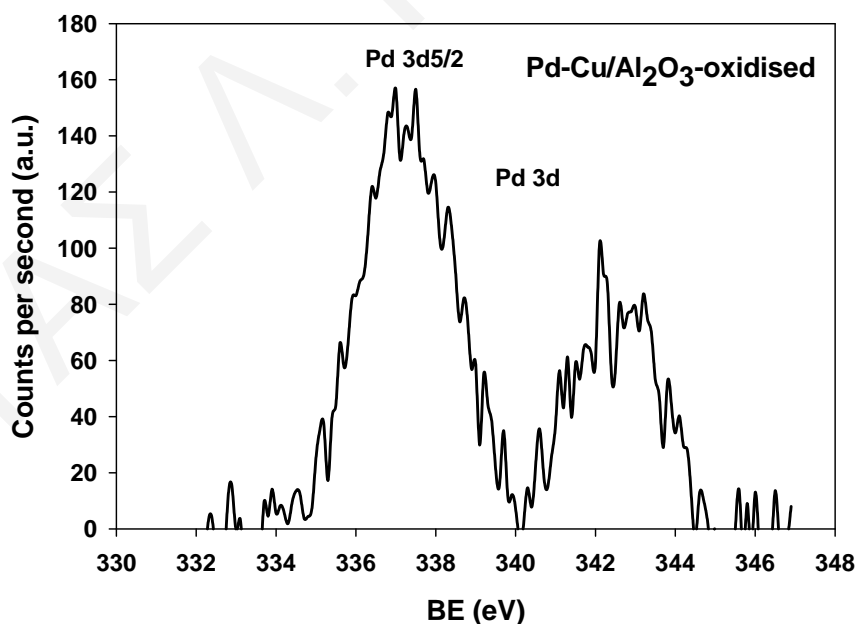
(ε) Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Cr 2p_{3/2} στα 577.6 ± 0.4 eV αποδίδεται στο Cr σε οξειδωτική κατάσταση ίση με 3+ (Cr₂O₃) και 6+ (CrO₃). Οι κορυφές αυτές είναι ασυμμετρικές και μπορούν να αποσυνελιχθούν σε δύο κορυφές, οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστο στα 576.3 και 579 eV (Σχήμα 4.6) και αποδίδονται στα Cr³⁺ και Cr⁶⁺ [8, 9].

(στ) Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Mn 2p_{3/2} στα 642.0 eV με βάση τη βιβλιογραφία [10, 11] αποδίδεται στο Mn σε οξειδωτική κατάσταση ίση με 4+ (MnO₂), αλλά δεν μπορεί να αποκλειστεί η παρουσία ειδών Mn³⁺ (Mn₂O₃) (Σχήμα 4.7).

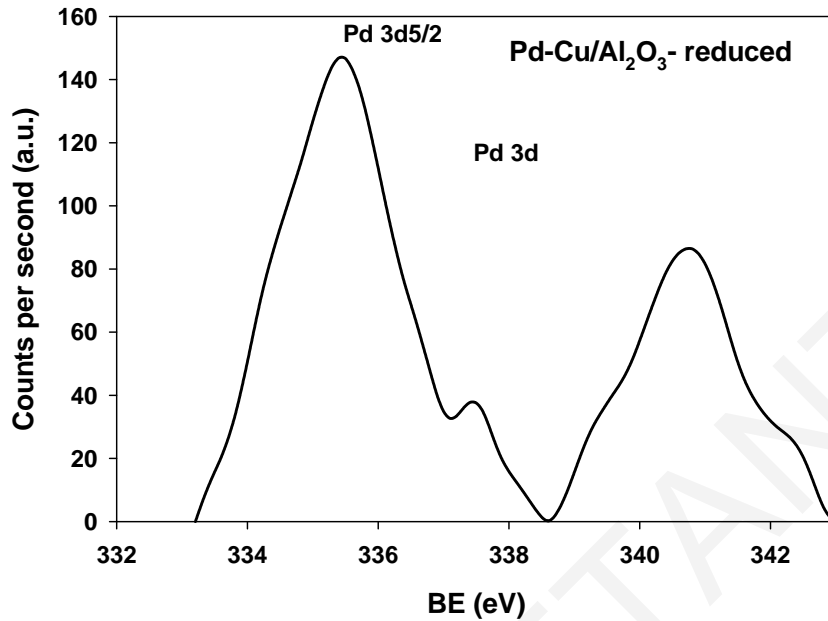
(ζ) Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8, το φάσμα XPS του Ce 3d αποτελείται από αρκετές δορυφορικές κορυφές (satellites) λόγω των φαινομένων shake-up, shake-off και πολλαπλού διαχωρισμού (multiple splitting) που σχετίζονται με την παρουσία δύο διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων Ce (Ce³⁺ και Ce⁴⁺) [12-14]. Οι έντονες δορυφορικές κορυφές στα 884.2 και 904.6 eV αποδίδονται στο Ce³⁺, ενώ η πιο μικρή δορυφορική κορυφή στα 915.5 eV στο Ce⁴⁺.



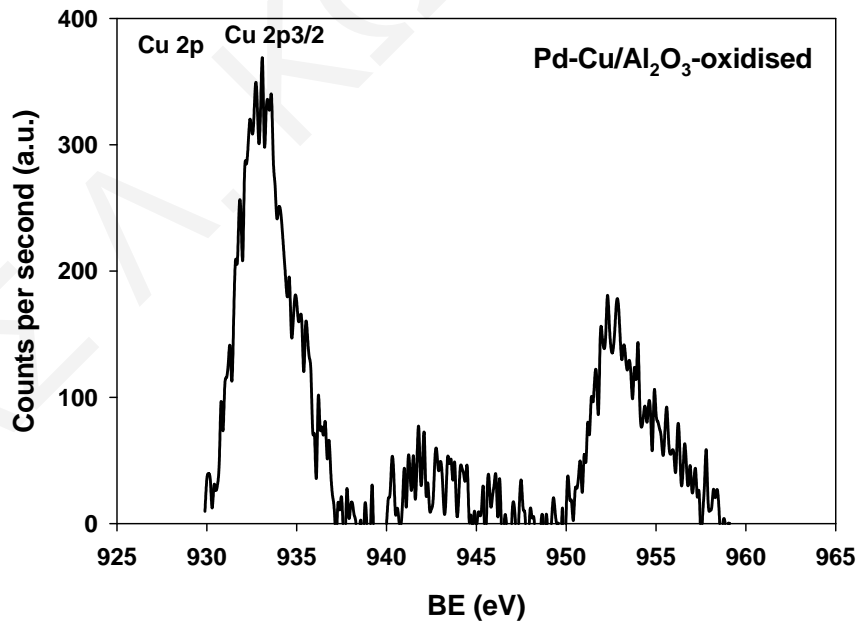
- (η) Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Y 3d5/2 στα 158 eV (Σχήμα 4.9) αποδίδεται στο Y σε οξειδωτική κατάσταση ίση με +3 (Y₂O₃) [15].
- (θ) Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Sr 3d5/2 στα 133.8 eV (Σχήμα 4.10) αποδίδεται στο Sr σε οξειδωτική κατάσταση ίση με +2 (SrO) [16].
- (ι) Οι ατομικές συγκεντρώσεις Cu στους ανηγμένους καταλύτες παρουσιάζονται μικρότερες απ' ότι στους αντίστοιχους οξειδωμένους (Πίνακας 4.4). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι κορυφές XP του Cu στο φάσμα XPS είναι πολύ μικρές και είναι δύσκολη η αποσυνέλιξη τους.
- (κ) Οι ατομικές αναλογίες Pd/Cu κυμαίνονται από 0.208 μέχρι 0.333. Αν θεωρούσε κανείς ότι τα άτομα Pd και Cu είχαν πλήρη διασπορά, και ότι τα άτομα επικάθονταν στην επιφάνεια του στερεού ως άτομα και όχι ως κρυσταλλίτες, ο λόγος αυτός έπρεπε να είναι γύρω στο 0.9-1.2. Το γεγονός ότι βρέθηκε πολύ μικρότερη τιμή για το λόγο Pd/Cu υποδεικνύει ότι αρκετά άτομα Cu επικάθησαν πάνω στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών Pd. Το γεγονός αυτό είναι απόδειξη ότι σχηματίστηκαν διμεταλλικοί κρυσταλλίτες Pd-Cu οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την αναγωγή των NO₃⁻.
- (λ) Τα αποτελέσματα των Πινάκων 4.4 και 4.5 υποδεικνύουν ότι η επίστρωση (επικάλυψη) των σφαιριδίων γ-Al₂O₃ με μεταλλοξειδία (M_xO_y), μέσω της τεχνικής του υγρού εμποτισμού ήταν επιτυχής.



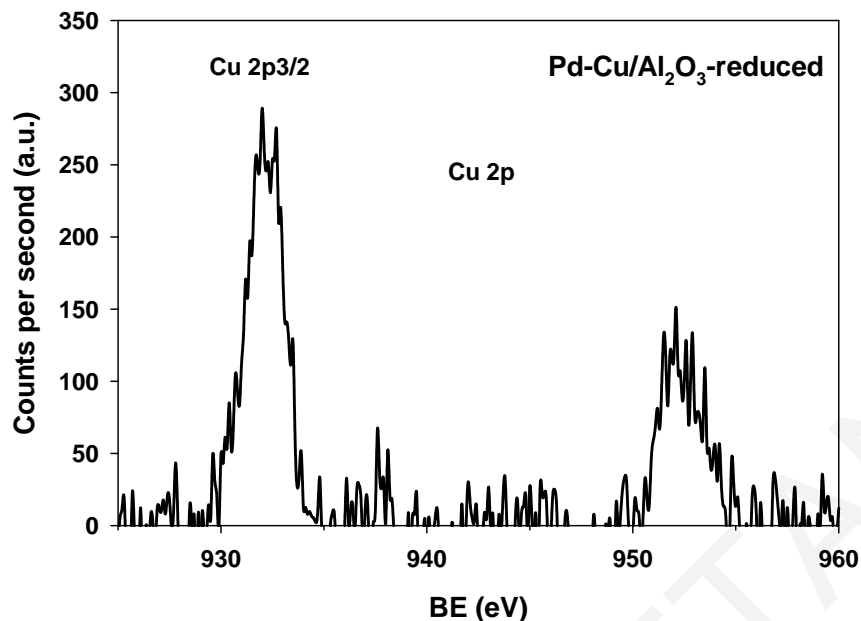
Σχήμα 4.1. Φάσμα XPS του Pd 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 330-350 eV στον οξειδωμένο (500 °C, 2 h) καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃.



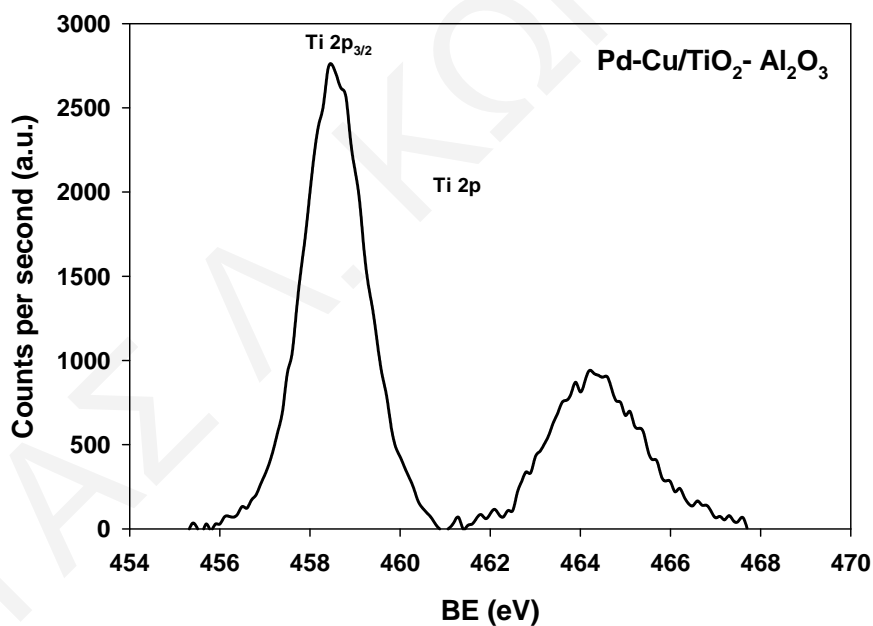
Σχήμα 4.2. Φάσμα XPS Pd 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 332-343 eV στον ανηγμένο (300 °C, 2 h) καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.



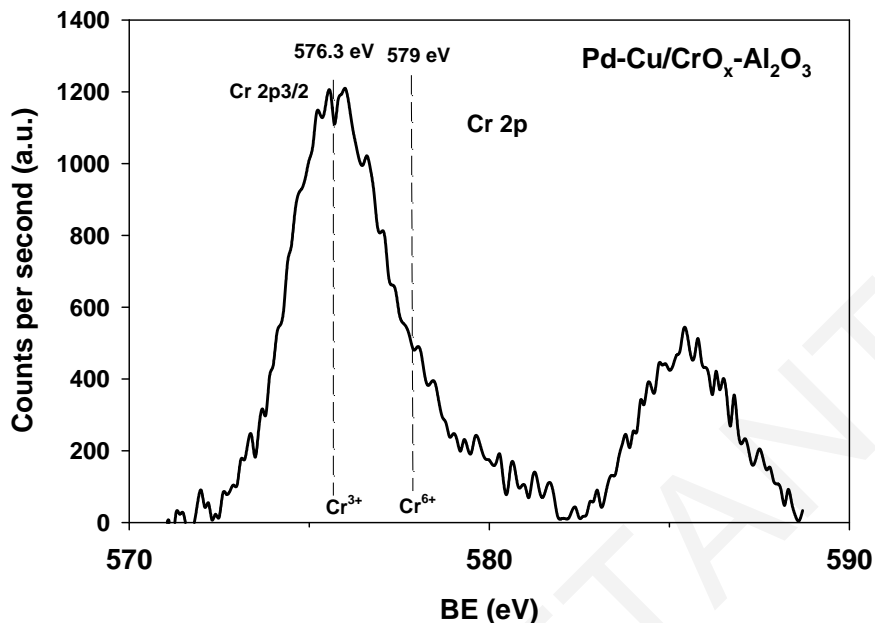
Σχήμα 4.3. Φάσμα XPS Cu 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 925-965 eV στον οξειδωμένο (500 °C, 2 h) καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.



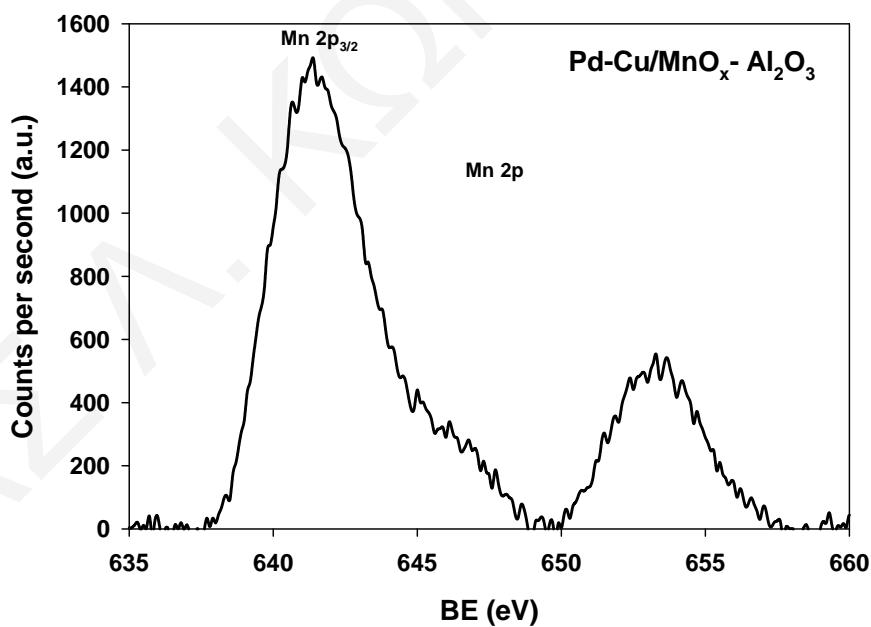
Σχήμα 4.4. Φάσμα XPS Cu 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 920-960 eV στον ανηγμένο (500 °C, 2 h) καταλύτη Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.



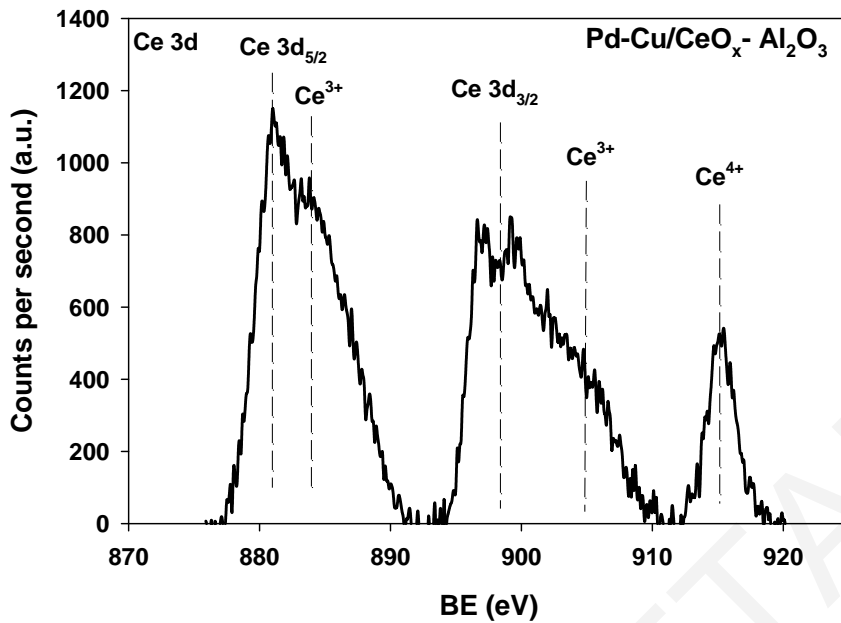
Σχήμα 4.5. Φάσμα XPS Ti 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 450-470 eV στον καταλύτη Pd-Cu/CrO_x-Al₂O₃.



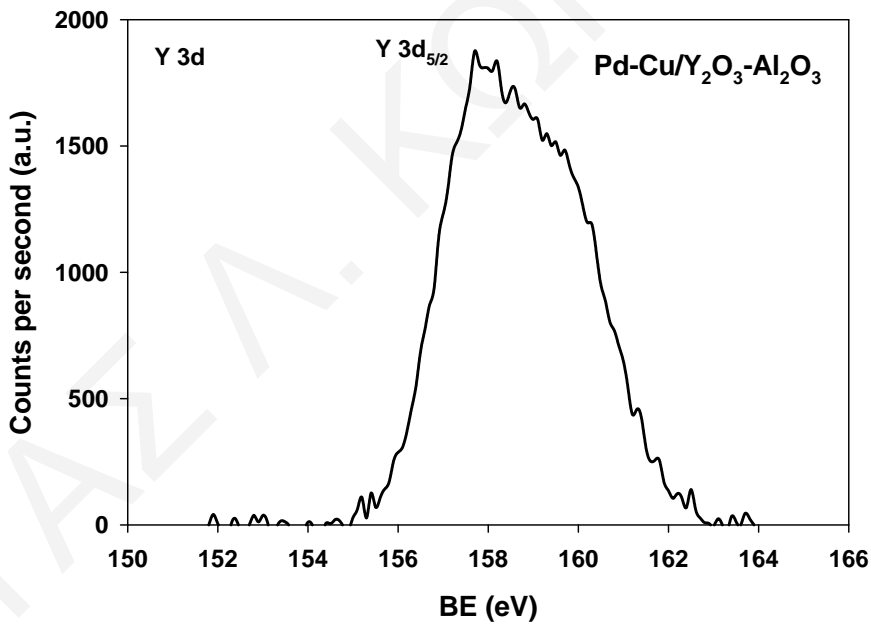
Σχήμα 4.6. Φάσμα XPS Cr 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 570-590 eV στον καταλύτη Pd-Cu/CrO_x-Al₂O₃.



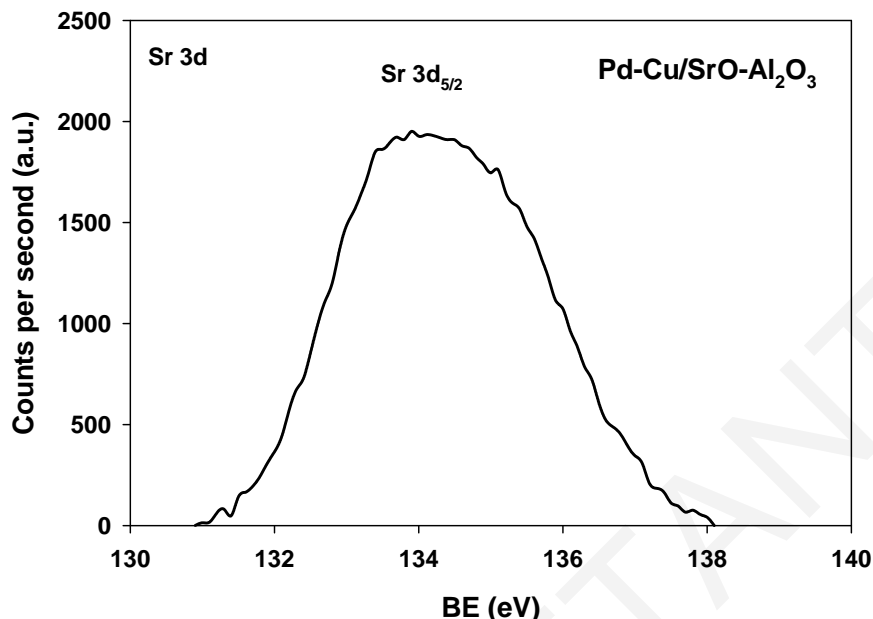
Σχήμα 4.7. Φάσμα XPS Mn 2p που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 635-660 eV στον καταλύτη Pd-Cu/MnO_x-Al₂O₃.



Σχήμα 4.8. Φάσμα XPS Ce 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 870-920 eV στον καταλύτη Pd-Cu/CeO_x-Al₂O₃.



Σχήμα 4.9. Φάσμα XPS Y 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 150-166 eV στον καταλύτη Pd-Cu/Y₂O₃-Al₂O₃.

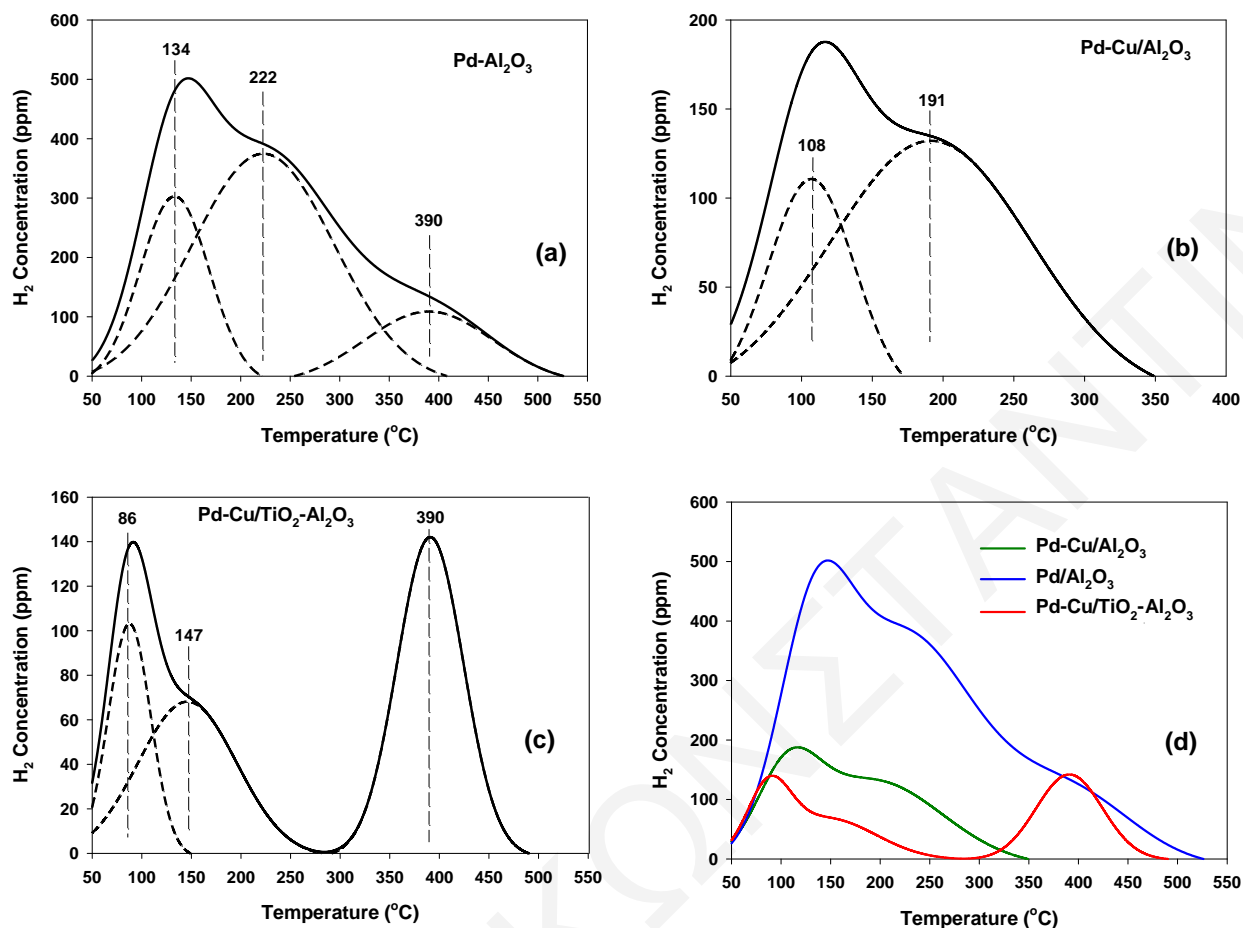


Σχήμα 4.10. Φάσμα XPS Sr 3d που λαμβάνεται στην περιοχή ενεργειών σύνδεσης 130-140 eV στον καταλύτη Pd-Cu/SrO-Al₂O₃.

4.5. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H₂ (TPD-H₂)

Η τεχνική της προσρόφησης αερίου H₂ σε μια στερεή επιφάνεια ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (βλέπε Κεφ. 2.8) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ετερογένειας της επιφάνειας (αριθμό και είδος επιφανειακών ενεργών κέντρων), για τη μελέτη της ισχύς του χημικού δεσμού μεταξύ του προσροφημένου είδους και της στερεής επιφάνειας, για την εύρεση της διασποράς του μετάλλου, καθώς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες. Η τεχνική TPD-H₂ εφαρμόστηκε στους καταλύτες Pd/γ-Al₂O₃, Pd-Cu/γ-Al₂O₃, και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται φάσματα εκρόφησης H₂ που λήφθηκαν από τους καταλύτες 0.92%κ.β.Pd/γ-Al₂O₃ (Σχ. 4.11a), 0.77%κ.β.Pd-0.32%κ.β.Cu/γ-Al₂O₃ (Σχ. 4.11b) και 0.77%κ.β.Pd-0.37κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (Σχ. 4.11c) μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C. Στο Σχήμα 4.11d παρουσιάζονται όλα τα φάσματα μαζί για σκοπούς σύγκρισης.



Σχήμα 4.11. Φάσματα εκρόφησης H₂ που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.92%κ.β.Pd/γ-Al₂O₃ (a), 0.9%κ.β.Pd-0.3%κ.β.Cu/γ-Al₂O₃ (b) και 0.8%κ.β.Pd-0.4κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ (c). Στο Σχήμα (d) παρουσιάζονται τα φάσματα και για τους τρεις καταλύτες για σκοπούς σύγκρισης.

Τα φάσματα TPD-H₂ λήφθηκαν μετά από προκατεργασία του στερεού με το μίγμα προσρόφησης 1vol%H₂/He, όπου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [17] αποφεύγεται ο σχηματισμός υδριδίων Pd (PdH_x) και ελαχιστοποιείται το φαινόμενο spillover υδρογόνου.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11a, κατά την εκρόφηση του H₂ υπό ροή He από τον καταλύτη 0.9%κ.β.Pd/γ-Al₂O₃ παρατηρήθηκαν τρεις διακριτές κορυφές: 134, 222 και 390 °C (μετά από αποσυνέλιξη του φάσματος) που αντιστοιχούν σε τρία διαφορετικά χημειοροφημένα είδη Pd-H. Η πρώτη και δεύτερη κορυφή (134 και 222 °C) αντιστοιχούν σε είδη ατομικού υδρογόνου χημειοροφημένου σε κρυσταλλίτες Pd (Pd-H) με διαφορετική ισχύ δεσμού, ενώ η κορυφή που εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες εκρόφησης (390°C) αντιστοιχεί σε ατομικό H το οποίο έχει προσροφηθεί στο υπόστρωμα γ-Al₂O₃ και εκροφάται από το Pd μέσω μηχανισμού back-spillover [18]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [19], οι

στηριζόμενοι καταλύτες Pd σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αποτελούν παραδείγματα καταλυτικών συστημάτων όπου το φαινόμενο *spillover* μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά ο ρυθμός του αυξάνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες προσρόφησης μεγαλύτερες των 200°C . Κατά το στάδιο της προσρόφησης γίνεται διάχυση υδρογόνου από το Pd στο υπόστρωμα και στη συνέχεια αυτό εκροφάται κατά το στάδιο TPD μέσω του μηχανισμού *back-spillover*. Η ποσότητα H_2 που διαχέεται στο υπόστρωμα εξαρτάται ισχυρά από τη δομή του οξειδικού φορέα [19].

Στο φάσμα TPD- H_2 του καταλύτη Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Σχήμα 4.11b) παρατηρούνται δύο κορυφές στους 108 και 191°C . Αυτές οι δύο κορυφές, όπως και στην περίπτωση του κατάλυτη Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικά χημειοροφημένα είδη Pd-H. Στη δεύτερη κορυφή δεν μπορεί να αποκλεισθεί το γεγονός μια πολύ μικρή ποσότητα H_2 να προέρχεται από το υπόστρωμα μέσω του μηχανισμού *back-spillover*. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11d, η προσθήκη Cu στον καταλύτη Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ οδήγησε στη μείωση της έντασης των κορυφών του φάσματος εκρόφησης και μετατόπιση τους προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το πρώτο μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι μικρο-κρυσταλλίτες Cu εναποτίθενται σε μεγάλο βαθμό πάνω στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών Pd (βλέπε Κεφ. 4.8) με αποτέλεσμα να μειώνεται η επιφανειακή κάλυψη θ_{H} . Όσο αφορά το δεύτερο, έχει αναφερθεί ότι αύξηση της επιφανειακής κάλυψης θ_{H} οδηγεί σε μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής εκρόφησης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες [20]. Στα παρόντα φάσματα όμως παρατηρήθηκε το αντίθετο. Έχει βρεθεί από άλλους ερευνητές ότι η προσθήκη κάποιου άλλου μετάλλου στον καταλύτη, όπως Cs [21] ή Li [22] οδηγεί σε μετατόπιση του μεγίστου των κορυφών εκρόφησης υδρογόνου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου μάλιστα ισχυρίζονται ότι η προσθήκη αυτού του μετάλλου οδηγεί στη ελάττωση της ισχύς του δεσμού Pd-H. Επομένως, κάτι ανάλογο μπορεί να ισχυριστεί κανείς και στην παρούσα περίπτωση, δηλαδή, η παρουσία Cu στον καταλύτη Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ οδηγεί στη μείωση της ισχύς του δεσμού Pd-H με αποτέλεσμα να μετατοπίζονται τα μέγιστα των κορυφών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στο φάσμα TPD- H_2 του καταλύτη Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Σχήμα 4.11c) παρατηρούνται δύο κορυφές (μετά από αποσυνέλιξη) στους 86 και 147°C που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικά χημειοροφημένα είδη Pd-H. Επίσης, στο φάσμα αυτό παρατηρείται και μια τρίτη κορυφή στους 390°C η οποία αντιστοιχεί σε H_2 που εκροφάται από το Pd με μηχανισμό *back-spillover* από το υπόστρωμα [21]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11d, η προσθήκη TiO_2 στον καταλύτη Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ οδήγησε στη μείωση της έντασης των δύο κορυφών του φάσματος εκρόφησης



υδρογόνου και μετατόπιση τους προς χαμηλότερες θερμοκρασίες εκρόφησης (108 και 191°C). Το πρώτο μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα SMSI που πιθανόν παρουσιάζει το TiO_2 . Αξίζει να σημειωθεί ότι ο όρος SMSI εισήχθη για πρώτη φορά από τους Tauster et al. [23, 24] για να εξηγήσει το γεγονός ότι ευγενή μέταλλα όπως το Pd και το Pt στηριζόμενα σε τιτάνια παρουσίασαν μειωμένη προσροφητική ικανότητα ως προς το H_2 και το CO όταν αυτά προηγουμένως είχαν αναχθεί σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με την περίπτωση αναγωγής τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και χωρίς να παρατηρείται αλλαγή στο μέγεθος των κρυστάλλων τους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [25], το φαινόμενο SMSI παρουσιάζεται και στην περίπτωση που υπάρχουν γεωμετρικές αλληλεπιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της χημειοροφητικής ικανότητας αποδίδεται σε γεωμετρική παρεμπόδιση των μεταλλικών κρυσταλλιτών από ανηγμένα είδη της μορφής TiO_x . Το "κλασσικό" φαινόμενο SMSI εμφανίζεται όταν ο φορέας είναι μεταλλοξείδιο που μπορεί να αναχθεί και έχει παρατηρηθεί εκτός από την περίπτωση του TiO_2 και σε άλλα οξειδία όπως Ta_2O_5 [26, 27] και Nb_2O_5 [28]. Το φαινόμενο *spillover* υδρογόνου θεωρείται αναγκαίο για τη δημιουργία της κατάστασης SMSI. Το μέταλλο του καταλύτη (Pt, Rh, Pd) καταλύει την αντίδραση αναγωγής του οξειδίου μέσω μηχανισμού *spillover* ατομικού υδρογόνου κατά τη διάρκεια της αναγωγής του καταλύτη με H_2 . Ο σχηματισμός των ενώσεων TiO_x ($x < 2$) ακολουθείται από διάχυση αυτών, κατά τη διάρκεια της αναγωγής σε υψηλή θερμοκρασία, προς τα μεταλλικά σωματίδια. Όπως προαναφέρθηκε, η προσθήκη TiO_2 στον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 οδήγησε και στη μετατόπιση των δύο κορυφών του φάσματος (108 και 191°C, Σχήμα 4.11d) προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αλληλεπίδραση που έχει το TiO_2 με τους κρυσταλλίτες Pd. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στη μείωση του δεσμού Pd-H με αποτέλεσμα τα υδρογόνα να εκροφούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [29], το TiO_2 μπορεί να ανάγεται σχηματίζοντας κενές θέσεις οξυγόνου και κατιόντα τιτανίου Ti^{3+} . Τα Ti^{3+} μπορούν να προσδίδουν ηλεκτρόνια στους κρυσταλλίτες Pd με αποτέλεσμα να μειώνεται η ισχύς του δεσμού Pd-H και να μετατοπίζονται οι κορυφές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Όπως προαναφέρθηκε, στην περίπτωση του καταλύτη που περιέχει TiO_2 παρατηρείται μια μεγάλη κορυφή στους 390°C που αντιστοιχεί σε H_2 που εκροφάται από το Pd με μηχανισμό back-spillover [21]. Αυτή η κορυφή δεν παρατηρείται στον καταλύτη Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 . Το πιο πάνω οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το TiO_2 ευνοεί το spillover H_2 περισσότερο από το οξείδιο γ - Al_2O_3 . Πράγματι, το γεγονός ότι το TiO_2 μπορεί να ανάγεται και να



σχηματίζει κενές θέσεις οξυγόνου και κατιόντα τιτανίου με αριθμό οξείδωσης $3+$ (Ti^{3+}) ευνοεί το φαινόμενο spillover και τη διάχυση των ειδών H στην επιφάνεια του. Γενικά το υδρογόνο με μηχανισμό spillover μπορεί να ανάξει πλήρως ή μερικώς ένα αναγωγίμο υπόστρωμα M_xO_y (π.χ. TiO_2). Αρχικά ανάγεται το M^+ , που βρίσκεται σε επαφή με το ευγενές μέταλλο, προς $\text{M}^{(n-1)+}$ και ακολούθως μπορεί να αναχθεί όλη η επιφάνεια του και η κυρίως μάζα του. Το πιο πάνω έχει αποδειχτεί με υπολογισμούς [30, 31]. Τα ηλεκτρόνια κινούνται από το $\text{M}^{(n-1)+}$ στο γειτονικό $\text{M}^{(n+)}$ και την ίδια στιγμή το πρωτόνιο (H_3O^+) κινείται προς το ανιόν O^{2-} , το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το M^+ . Όταν η αναγωγή μετακινηθεί μακριά από την διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος το οξειδωμένο πλέον μέταλλο, που βρίσκεται στην περιφέρεια του μεταλλικού κρυσταλλίτη, μπορεί να αναχθεί ξανά από άλλο άτομο υδρογόνου με αποτέλεσμα να ανάγονται όλο και περισσότερα M^+ . Αυτή η μεταφορά πρωτονίου και ηλεκτρονίου μπορεί να γίνεται επανειλημμένως με αποτέλεσμα να ανάγεται όλο το οξειδικό υπόστρωμα. Τα πιο πάνω δικαιολογούν το γεγονός ότι το TiO_2 προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου απ' ό,τι το οξείδιο $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες.

Το γεγονός ότι ο καταλύτης Pd-Cu στηριζόμενος σε $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει χαμηλότερη χημειοροφητική ικανότητα σε σχέση με αυτόν που είναι στηριζόμενος σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να δώσει και κάποια εξήγηση στο γεγονός ότι ο πρώτος καταλύτης παρουσιάζει χαμηλότερο ρυθμό αναγωγής NO_3^- και υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε σχέση με το δεύτερο (βλέπε Κεφ. 5.2) Το γεγονός ότι μειώνεται ο ρυθμός αναγωγής των NO_3^- μπορεί να δικαιολογηθεί από τη μειωμένη επιφανειακή κάλυψη (θ_{H}) που παρουσιάζει ο πρώτος σε σχέση με το δεύτερο καταλύτη. Το γεγονός ότι ο πρώτος καταλύτης παρουσιάζει υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2 και χαμηλότερη σε NH_4^+ σε σχέση με το δεύτερο καταλύτη αυτό πιθανόν να οφείλεται και πάλι στην επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου (θ_{H}). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [32-34], υψηλές επιφανειακές καλύψεις υδρογόνου (θ_{H}) οδηγούν σε υπερυδρογόνωση των NO_3^- με αποτέλεσμα να μετατρέπονται σε NH_4^+ . Επιπρόσθετα, σε χαμηλές επιφανειακές καλύψεις υδρογόνου (θ_{H}) είναι πιο πιθανόν να βρεθούν δύο ατομικά N (προέρχονται από την αναγωγή των NO_3^- , βλέπε Κεφ. 1.4) προσροφημένα σε δύο γειτονικά ενεργά κέντρα με αποτέλεσμα το σχηματισμό N_2 . Τα πιο πάνω εξηγούν το γεγονός ότι ο καταλύτης Pd-Cu στηριζόμενος σε $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει χαμηλότερο ρυθμό μετατροπής NO_3^- και χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε NH_4^+ .

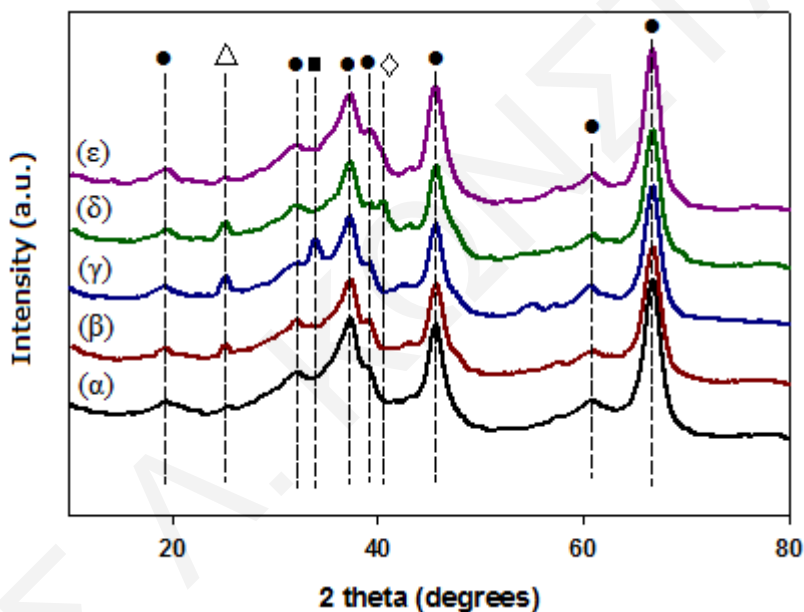
Τέλος, με βάση τις δύο κορυφές (134 και 222°C, Σχήμα 4.11a) έχουν υπολογιστεί η διασπορά του μετάλλου (D, %) και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών μετάλλου (d_{Pd} , nm)



στον καταλύτη 0.9% κ.β. Pd/ γ -Al₂O₃, όπου βρέθηκαν να παίρνουν τις τιμές 24.5% και 4.5 nm, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι έχει επιτευχθεί μια σχετικά καλή διασπορά Pd με σχηματισμό σχετικά μικρών κρυσταλλιτών Pd.

4.6. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν στα στερεά γ -Al₂O₃ (μετά από πύρωση στους 500°C) (α), TiO₂-Al₂O₃ (μετά από πύρωση στους 500°C) (β), 0.8%Pd-0.4%Cu/TiO₂-Al₂O₃ (μετά από πύρωση στους 500°C και πριν από αντίδραση NO₃⁻/H₂) (γ), 0.8%Pd-0.4%Cu/TiO₂-Al₂O₃ (μετά από πύρωση στους 500°C, αναγωγή στους 300°C, και αντίδραση NO₃⁻/H₂) (δ), και 0.9%Pd-0.3%Cu/Al₂O₃ (μετά από πύρωση στους 500°C, αναγωγή στους 300°C, και αντίδραση NO₃⁻/H₂) (ε).



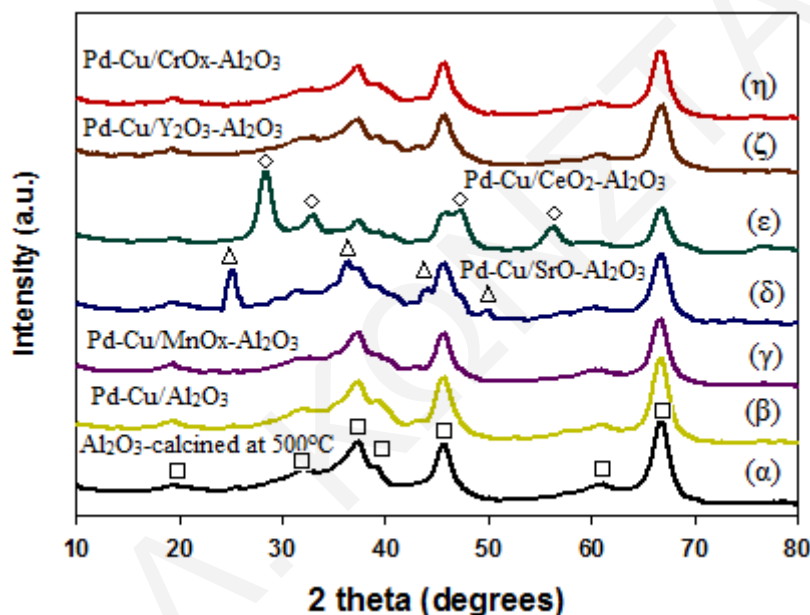
Σχήμα 4.12. Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν στα στερεά γ -Al₂O₃ (μετά από πύρωση στους 500°C) (α), TiO₂-Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500 °C (β), 0.8 % κ.β. Pd-0.4 % κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500 °C και πριν από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (γ), 0.8 % κ.β. Pd-0.4 % κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500 °C, αναγωγή στους 300 °C, και αντίδραση NO₃⁻/H₂ (δ), και 0.9 % κ.β. Pd-0.3 % κ.β. Cu/Al₂O₃ μετά από πύρωση στους 500 °C, αναγωγή στους 300 °C, και αντίδραση NO₃⁻/H₂ (ε).

Οι κορυφές περίθλασης που σχηματίζονται σε $2\theta = 19.8, 31.9$ (220), 37.5 (311), 39.1 (222), 45.7 (400), 61.2 (511), και 66.9° (440) αποδίδονται αποκλειστικά στη φάση της γ -Al₂O₃

(●) [35-37]. Όταν εναποτίθεται TiO_2 στην επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ οι εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μειώνονται (Σχήμα 4.12 β) και αυτό υποδεικνύει ότι μέρος της επιφάνειας της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ έχει επικαλυφθεί από TiO_2 . Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 4.12 (β)-(δ) φαίνεται καθαρά ο σχηματισμός μιας νέας κορυφής σε $2\theta = 25.2^\circ$ (Δ) η οποία αποδίδεται στη κρυσταλλική φάση του ανατάση (TiO_2) (101) [38]. Στην περίπτωση του καταλύτη Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ο οποίος οξειδώθηκε στους 500°C (Σχήμα 4.12γ) παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός μιας νέας κορυφής σε $2\theta = 33.7^\circ$ (\blacksquare) που αποδίδεται στο PdO [37]. Όταν ο πιο πάνω καταλύτης αναχθεί στους 300°C , η πιο πάνω κορυφή εξαφανίζεται και εμφανίζεται μια καινούρια κορυφή σε $2\theta = 40.5^\circ$ (\diamond). Αυτή η καινούρια κορυφή πιθανόν να αποδίδεται στο Pd° [39, 40]. Οι Sa et al. [37] αναφέρουν ότι στα φάσματα περίθλασης XRD που λήφθηκαν σε καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3 δεν παρατήρησαν κορυφή που να αποδίδεται στο μεταλλικό Pd, αλλά παρατήρησαν κορυφή σε $2\theta = 33.7^\circ$ η οποία αποδίδεται στο PdO μετά από οξείδωση του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες. Με τη χρήση της εξίσωσης Scherer (Εξ. 2.41) υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων PdO και βρέθηκε ίσο με 6 nm.

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν στα στερεά $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (μετά από πύρωση στους 500°C) (α), Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (β), Pd-Cu/ $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ (γ), Pd-Cu/ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ (δ), Pd-Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ε), Pd-Cu/ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ζ), και Pd-Cu/ $\text{CrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ (η). Οι πιο πάνω στηριζόμενοι διμεταλλικοί καταλύτες πρώτα οξειδώθηκαν στους 500°C με αέριο μίγμα 20 vol % O_2 -80 vol% He, ανάχθηκαν στους 300°C με καθαρό H_2 , και μετά έλαβαν μέρος στην αντίδραση NO_3^-/H_2 όπου ακολούθως έγινε η λήψη των φασμάτων XRD. Οι κορυφές περίθλασης που σχηματίζονται σε $2\theta = 19.8, 31.9$ (220), 37.5 (311), 39.1 (222), 45.7 (400), 61.2 (511) και 66.9° (440) αποδίδονται σε κρυσταλλικές φάσεις του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (\square) [35-37]. Στο φάσμα περίθλασης XRD του καταλύτη Pd-Cu/ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ (Σχήμα 4.13δ) παρατηρούνται τέσσερις καινούριες κορυφές σε $2\theta = 25, 36.4, 44,$ και 50° (Δ) οι οποίες αποδίδονται στη φάση του SrO [41]. Στο φάσμα περίθλασης XRD του καταλύτη Pd-Cu/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Σχήμα 4.13ε) παρατηρούνται επίσης τέσσερις καινούριες κορυφές σε $2\theta = 28.5$ (111), 33 (200), 47.4 (220), και 56.4° (311) (\diamond) και οι οποίες αποδίδονται στο CeO_2 [42, 43]. Στα φάσματα περίθλασης XRD των διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu στηριζόμενων σε $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ δεν παρατηρούνται καινούριες κορυφές που να αποδίδονται στα MnO_x , CrO_x και Y_2O_3 , αντίστοιχα. Αυτό υποδεικνύει ότι τα πιο πάνω οξείδια πιθανόν να είναι άμορφα ή να έχουν σχηματιστεί μικροί κρύσταλλοι οι οποίοι δεν ανιχνεύονται με τη μέθοδο XRD ($d < 4.0$ nm). Αξίζει να αναφερθεί ότι σε όλους τους

καταλύτες μειώνονται οι εντάσεις των κορυφών που αποδίδονται στο γ - Al_2O_3 (Σχήμα 4.13α). Αυτό υποδεικνύει ότι μέρος της επιφάνειας του γ - Al_2O_3 έχει επικαλυφθεί επιτυχώς από τα αντίστοιχα μεταλλοξειδία (M_xO_y). Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι δεν έχουν παρατηρηθεί κορυφές που αποδίδονται στο Pd και Cu και αυτό υποδεικνύει την καλή διασπορά του Pd και Cu στην επιφάνεια του αντίστοιχου υποστρώματος και το σχηματισμό μικρών κρυσταλλίτων Pd και Cu. Το πιο πάνω γεγονός ήταν ίσως αναμενόμενο γιατί οι φορτίσεις Pd και Cu ήταν χαμηλές (<1% κ.β.). Με τη χρήση της εξίσωσης Scherer (Εξ. 2.41) υπολογίστηκαν τα μεγέθη των κρυστάλλων CeO_2 , SrO, και TiO_2 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.



Σχήμα 4.13. Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν στα στερεά γ - Al_2O_3 (α), Pd-Cu/ Al_2O_3 (β), Pd-Cu/ MnO_x - Al_2O_3 (γ), Pd-Cu/ SrO - Al_2O_3 (δ), Pd-Cu/ CeO_2 - Al_2O_3 (ε), Pd-Cu/ Y_2O_3 - Al_2O_3 (ζ), και Pd-Cu/ CrO_x - Al_2O_3 (η) μετά από πύρωση στους 500 °C.

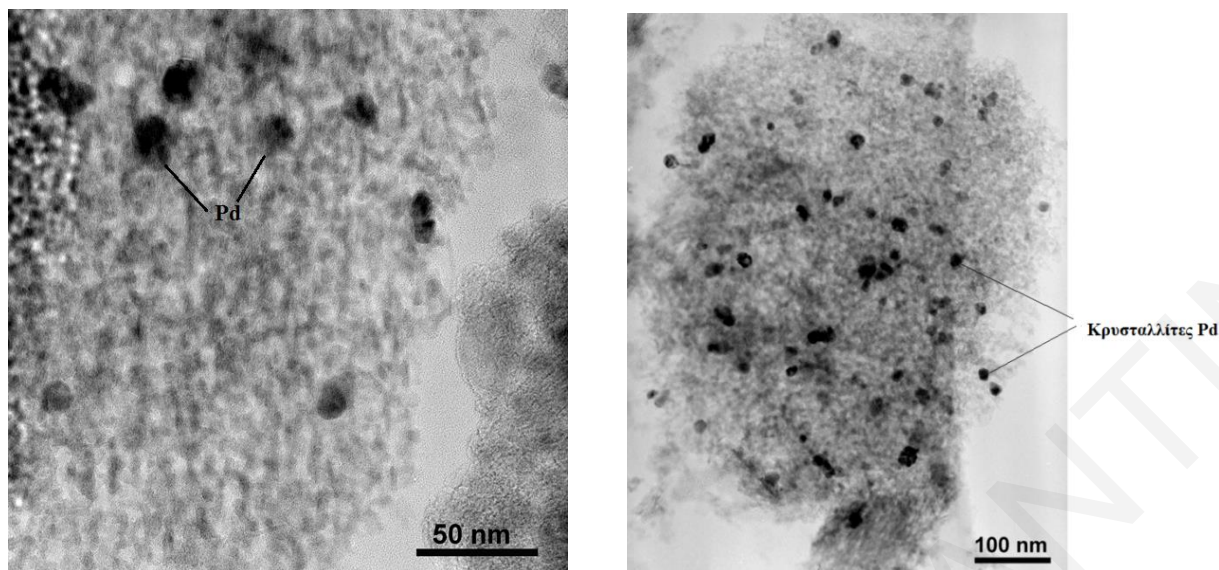
Πίνακας 4.6. Μέγεθος κρυστάλλων μεταλλοξειδίων M_xO_y εναποτιθέμενων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ όπως υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherer.

Μεταλλοξείδιο	Μέγεθος κρυστάλλων, d (nm)
TiO ₂	9.6
SrO	28.5
CeO ₂	5.8

4.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) εξετάστηκαν φρέσκοι και χρησιμοποιημένοι (μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2) στηριζόμενοι καταλύτες Pd-Cu/ M_xO_y -Al₂O₃ (όπου $M_xO_y = \text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{MnO}_x, \text{CrO}_x, \text{Y}_2\text{O}_3$ και SrO). Πριν τη λήψη των εικόνων TEM οι καταλύτες υπό μορφή λεπτόκοκκης σκόνης ανάχθηκαν στους 300 °C με υδρογόνο. Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζονται φωτογραφίες TEM που λήφθηκαν από τον καταλύτη 0.9%Pd-0.4%Cu/Al₂O₃. Οι φωτογραφίες TEM δείχνουν κρυσταλλίτες Pd με μέσο μέγεθος ~ 10 nm. Ένας μικρός αριθμός κρυσταλλιτών Pd με μέγεθος ~ 50 nm αλλά και ένας μεγάλος αριθμός με μέγεθος ~ 5 nm έχουν παρατηρηθεί. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα TEM η μέθοδος TPD-H₂ έδειξε ότι οι κρυσταλλίτες Pd έχουν μέσο μέγεθος ~ 4.5 nm. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι με την τεχνική TEM που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν δυνατό να ανιχνευθούν κρυσταλλίτες μετάλλου με μέγεθος μικρότερο από 5 nm. Οι κρυσταλλίτες Cu δεν διακρίνονται στις εικόνες TEM λόγω τις μικρής φόρτισης (0.4% κ.β.) και της μικρής αντίθεσης που παρουσιάζουν με τα υπόψη οξειδικά υποστρώματα. Παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pd έχουν ληφθεί και για τους άλλους στηριζόμενους διμεταλλικούς καταλύτες 0.9%Pd-0.4%Cu.

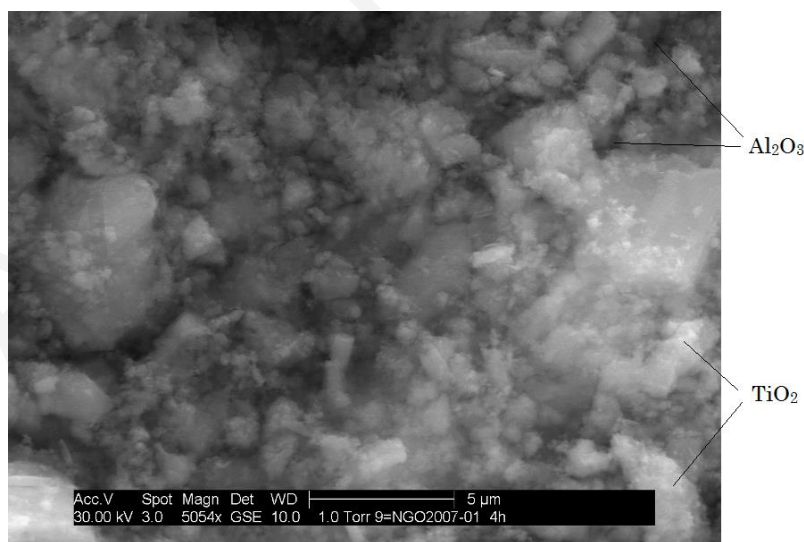
Οι φωτογραφίες TEM των χρησιμοποιημένων καταλυτών (μετά από αντίδραση NO_3^-/H_2) έδειξαν πως η διασπορά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pd δεν επηρεάστηκε από την αντίδραση NO_3^-/H_2 .



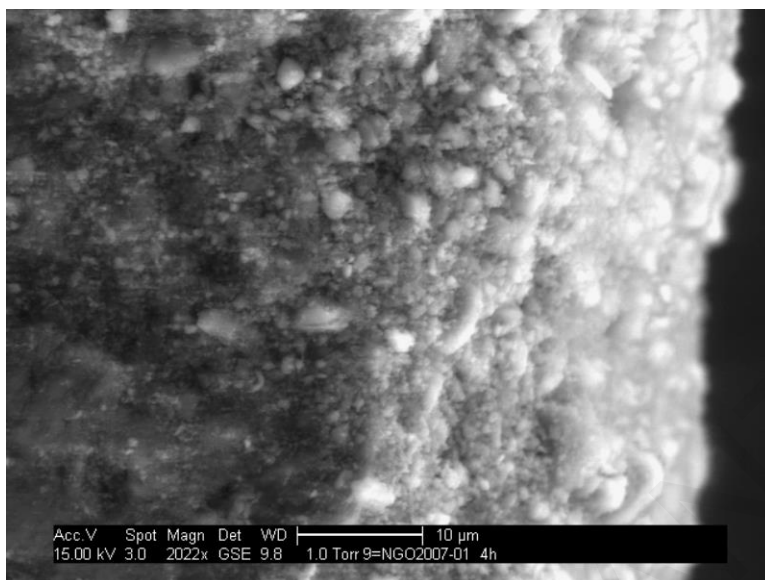
Σχήμα 4.14. Φωτογραφίες TEM που λήφθηκαν από τον καταλύτη 0.8%Pd-0.4%Cu/ γ -Al₂O₃.

4.8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Σκεδαζόμενης Ενέργειας (SEM-EDS)

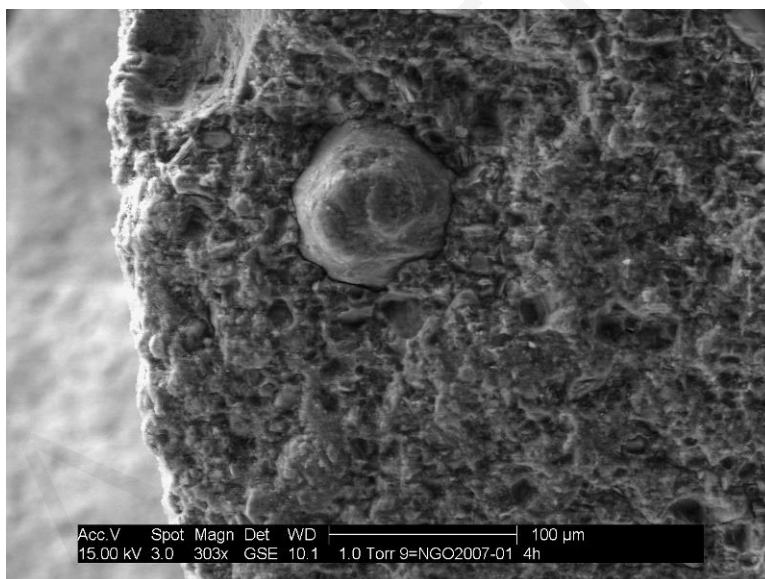
Με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης λήφθηκαν φωτογραφίες των στηριζομένων καταλυτών Pd-Cu/M_xO_y-Al₂O₃ (όπου M_xO_y= TiO₂, CeO₂, MnO_x, CrO_x, Y₂O₃ και SrO). Οι φωτογραφίες SEM έδειξαν ότι τα μεταλλοξείδια εναποτέθηκαν ομοιόμορφα στην επιφάνεια του γ -Al₂O₃. Στο Σχήμα 4.15-4.16 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM που λήφθηκαν από τον στηριζόμενο καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.



Σχήμα 4.15. Φωτογραφία SEM που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.



Σχήμα 4.16. Φωτογραφία SEM που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.



Σχήμα 4.17. Φωτογραφία SEM που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Στο Σχήμα 4.17 φαίνεται καθαρά η πορώδης δομή του στερεού TiO₂-Al₂O₃. Τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας SEM-EDS έδειξαν ότι τα μέταλλα Pd και Cu εναποτίθενται στην επιφάνεια των σφαιριδίων γ-αλούμινας υπό μορφή *egg-shell*. Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται η ακτινική κατανομή (depth profile) των Pd, Ti, Cu και Al που λήφθηκε σε σφαιρίδιο του καταλύτη 0.8% κ.β. Pd- 0.4% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Οι ακτινικές κατανομές Pd και Cu υποδεικνύουν ότι το μεγαλύτερο μέρος του Cu έχει εναποτεθεί στους κρυσταλλίτες Pd, οι οποίοι εναποτέθηκαν κατά το πρώτο στάδιο του υγρού εμποτισμού. Το πιο πάνω γεγονός υποδεικνύει ότι η διαδικασία δύο σταδίων που ακολουθήθηκε στον υγρό εμποτισμό έχει

οδηγήσει στο σχηματισμό διμεταλλικών κρυσταλλιτών Pd-Cu σε άμεση επαφή, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό για το φαινόμενο της καταλυτικής συνέργειας των δύο αυτών φάσεων στην υπόψη αντίδραση.

Πίνακας 4.7. Ακτινική κατανομή Pd, Ti, Cu και Al όπως βρέθηκε με SEM-EDS.

Απόσταση από την επιφάνεια, μm	Pd at.%	Ti at.%	Cu at.%	Al at.%
0	0.39	7.80	3.57	25.72
5	0.54	7.47	1.78	36.02
10	0.58	5.54	1.32	39.14
15	0.37	3.62	1.03	37.58
20	0.28	3.37	0.67	33.72
25	0.39	4.63	0.90	31.45
30	0.46	5.54	1.04	29.94
35	0.48	5.95	0.92	30.35
40	0.58	9.81	1.69	34.42
45	0.61	6.45	1.21	37.97
50	0.42	4.22	0.73	37.07
70	0.38	3.60	0.62	35.55
90	0.36	2.94	0.36	35.62
110	0.26	2.74	0.27	36.21
130	0.19	2.12	0.19	36.30
150	0.17	1.99	0.13	36.40
200	0.16	2.33	0.20	36.85
250	0.25	2.39	0.28	37.96
300	0.18	1.82	0.16	37.58
350	0.17	2.15	0.20	39.34
400	0.12	1.88	0.12	39.39
450	0.15	1.57	0.19	39.73
500	0.18	1.53	0.26	38.38
550	0.10	1.08	0.09	37.78
600	0.08	1.23	0.00	37.25
650	0.14	1.51	0.00	40.90
700	0.10	1.12	0.22	41.16
750	0.06	0.98	0.18	39.48
950	0.09	0.56	0.15	38.22
1150	0.05	0.36	0.08	38.90
1350	0.10	0.30	0.22	40.30
1550	0.00	0.41	0.00	41.85

Βιβλιογραφία

- [1] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 341.
- [2] J. Sá, S. Gross, H. Vinek, *Appl. Catal. A: Gen.* 294 (2005) 226.
- [3] J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, V. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* 206 (2001) 113.
- [4] G. Corro, O. Vázquez-Cuchillo, F. Banuelos, J.L.G. Fierro, M. Azomoza, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1977.
- [5] J.K. Lampert, M.S. Kazi, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 211.
- [6] N.J. Price, J.B. Reitz, R.J. Madix, E.I. Solomon, *J. Electron Spectrosc.* 98–99 (1999) 257.
- [7] B.M. Reddy, B. Chowdhury, P.G. Smirniotis, *Appl. Catal. A: Gen.* 211 (2001) 19.
- [8] J.M. Rao, A. Sivaprasad, P.S. Rao, B. Narsaiah, S.N. Reddy, V. Vijayakumar, S.V. Manorama, K.L. Krishna, K. Srinivas, K.R. Krishnan, S. Badrinarayanan, *J. Catal.* 184 (1999) 105.
- [9] J. Sainio, M. Aronniemi, O. Pakarinen, K. Kauraala, S. Airaksinen, O. Krause, J. Lahtinen, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1076.
- [10] M. Ferrandon, J. Carnö, S. Järås, E. Björnbohm, *Appl. Catal. A: Gen.* 180 (1999) 141.
- [11] L. Baggetto, N.J. Dudney, G.M. Veith, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 135.
- [12] C. Battistoni, V. Cantelli, M. Debenedetti, S. Kačiulis, G. Mattogno, A. Napoli, *Appl. Surf. Sci.* 144–145 (1999) 390.
- [13] P.O. Thevenin, A. Alcalde, L.J. Pettersson, S.G. Järås, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 215 (2003) 78.
- [14] S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 135.
- [15] D.-M. Kim, Y.-S. Oh, S. Kim, H.-T. Kim, D.-S. Lim, S.-M. Lee, *Thin Solid Films* 519 (2011) 6698.
- [16] H. Van Doveren, J.A.T.H. Verhoeven, *J. Electron Spectrosc.* 21 (1980) 265.
- [17] J.M. Gatica, R.T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, J. KaEpar, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1191.
- [18] K. Foger, J.R. Anderson, *Appl. Surf. Sci.* 2 (1979) 335.
- [19] C. Constescu, C. Sivaraj, J.A. Schwarz, *Appl. Catal.* 74 (1991) 95.
- [20] K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet, *Surf. Sci.* 54 (1976) 365.
- [21] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 267 (2009) 57.



- [22] A.M. Kazi, B. Chen, J.G. Goodwin, G. Marcelin, N. Rodriguez, T.K. Baker, *J. Catal.* 157 (1995) 1.
- [23] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170.
- [24] S.J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.* 55 (1978) 29.
- [25] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173.
- [26] C. Monterra, A. Zecchina, G. Costa, *Structure and Reactivity of Surfaces* (1989) 759.
- [27] G.-M. Schwab, *Adv. Catal.* 27 (1979) 1.
- [28] Z. Hu, H. Nakamura, K. Kunimori, H. Asano, T. Uchijima, *J. Catal.* 112 (1988) 478.
- [29] V.V. Gorodetskii, A.A. Sametova, A.V. Matveev, V.M. Tapilin, *Catal. Today* 144 (2009) 219.
- [30] L. Chen, A.C. Cooper, G.P. Pez, H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1755.
- [31] X. Sha, L. Chen, A.C. Cooper, G.P. Pez, H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 11399.
- [32] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 256 (2008) 15.
- [33] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2503.
- [34] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *Langmuir* 24 (2008) 869.
- [35] P.W. Park, J.S. Ledford, *Langmuir* 13 (1997) 2726.
- [36] X. Wang, G.-R. Han, *Microelectron. Eng.* 66 (2003) 166.
- [37] J. Sá, H. Vinek, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 247.
- [38] I. Djerdj, A.M. Tonejc, *J. Alloy Compd.* 413 (2006) 159.
- [39] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, *J. Phys. Chem. C* 113 (2008) 290.
- [40] K.A. Guy, H. Xu, J.C. Yang, C.J. Werth, J.R. Shapley, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8177.
- [41] S.S. Bhoware, M.S. Maubane, A. Shaikjee, I. Beas, A. Ziegler, N.J. Coville, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2347.
- [42] N.M. Deraz, *Ceram. Int.* 38 (2012) 747.
- [43] W.-P. Dow, Y.-P. Wang, T.-J. Huang, *Appl. Catal. A: Gen.* 190 (2000) 25.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ NO_3^- ΜΕ ΧΡΗΣΗ H_2

5.1. Εισαγωγή

Σ' αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της καταλυτικής συμπεριφοράς (μετατροπή και εκλεκτικότητα) διαφόρων στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu ως προς την αντίδραση της αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε υδατικά μέσα με τη χρήση υδρογόνου (αναγωγικό) - αντίδραση NO_3^-/H_2 , όπως επίσης και με τη χρήση μίγματος H_2/O_2 - αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση: (α) της χημικής σύστασης του υποστρώματος, (β) της παρουσίας O_2 στο αναγωγικό μέσο της τροφοδοσίας, (γ) της φόρτισης Pd και Cu, (δ) της θερμοκρασίας αντίδρασης, (ε) της μερικής πίεσης H_2 , (στ) των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, και (ζ) της παρουσίας διαφόρων ιόντων στην υγρή φάση στην καταλυτική συμπεριφορά (μετατροπή και εκλεκτικότητα) των υπό μελέτη στερεών.

5.2. Επίδραση Χημικής Σύστασης Υποστρώματος

Διάφορα μικτά οξειδία μετάλλων του τύπου $\text{M}_x\text{O}_y - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ spheres}} = 2-3 \text{ mm}$, $\text{M}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2, \text{MnO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$ και SrO) χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την εναπόθεση Pd-Cu και το προκύπτον καταλυτικό σύστημα μελετήθηκε ως προς την αντίδραση NO_3^-/H_2 σε *αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου* (Semi-Batch Reactor, SBR). Όλες οι καταλυτικές μετρήσεις διεξήχθησαν κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $P_t = 1 \text{ atm}$, H_2 : 100%, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1 και 5.2 και στον Πίνακα 5.1. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NO_3^- (Σχ. 5.1α), NH_4^+ (Σχ. 5.1β) και NO_2^- (Σχ. 5.1γ) στην υδατική φάση ως προς το χρόνο αντίδρασης (πρόοδος αντίδρασης) για τον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu στηριζόμενο στα πιο πάνω προαναφερθέντα μεταλλοξειδία. Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζονται ο ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής των NO_3^- , ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- , και η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης μετά από 2 h συνεχούς αντίδρασης στους προαναφερθέντες στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu.



Τα προφίλ μετατροπής των NO_3^- , παραγωγής NH_4^+ και NO_2^- , ο ολοκληρωτικός ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής, και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με τη χημική σύσταση του υποστρώματος (Σχ. 5.1 και 5.2). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1, η συγκέντρωση των παραγόμενων NH_4^+ (Σχ. 5.1β) αυξάνει συνεχώς με την πρόοδο της αντίδρασης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το TiO_2 ως υπόστρωμα παρατηρείται πολύ μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των παραγόμενων NH_4^+ μετά από 1h αντίδρασης. Η συγκέντρωση των παραγόμενων NO_2^- (Σχ.5.1γ) αρχικά αυξάνει παρουσιάζοντας μέγιστο, και ακολούθως μειώνεται με την πρόοδο της αντίδρασης. Στην περίπτωση των TiO_2 και Y_2O_3 η συγκέντρωση των NO_2^- φαίνεται να μη παίρνει τη μέγιστη τιμή στη περίοδο 2h αντίδρασης. Τα οξειδικά υποστρώματα CeO_2 , SrO και MnO_2 εμφανίζονται ως τα καλύτερα υποστρώματα με βάση το βαθμό μετατροπής NO_3^- (>95%). Αντίθετα, τα ίδια υποστρώματα παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς NH_4^+ (χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2), γεγονός μη επιθυμητό. Ο καταλύτης Pd-Cu στηριζόμενος σε MnO_2 παρουσίασε τον υψηλότερο ειδικό ρυθμό μετατροπής NO_3^- (0.98 $\mu\text{mol/s.g}_M$), αλλά την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε NH_4^+ (60.8%). Ο ειδικός ρυθμός αναφέρεται στη συνολική ποσότητα Pd και Cu (M) που έχει χρησιμοποιηθεί στους υπόψη καταλύτες.

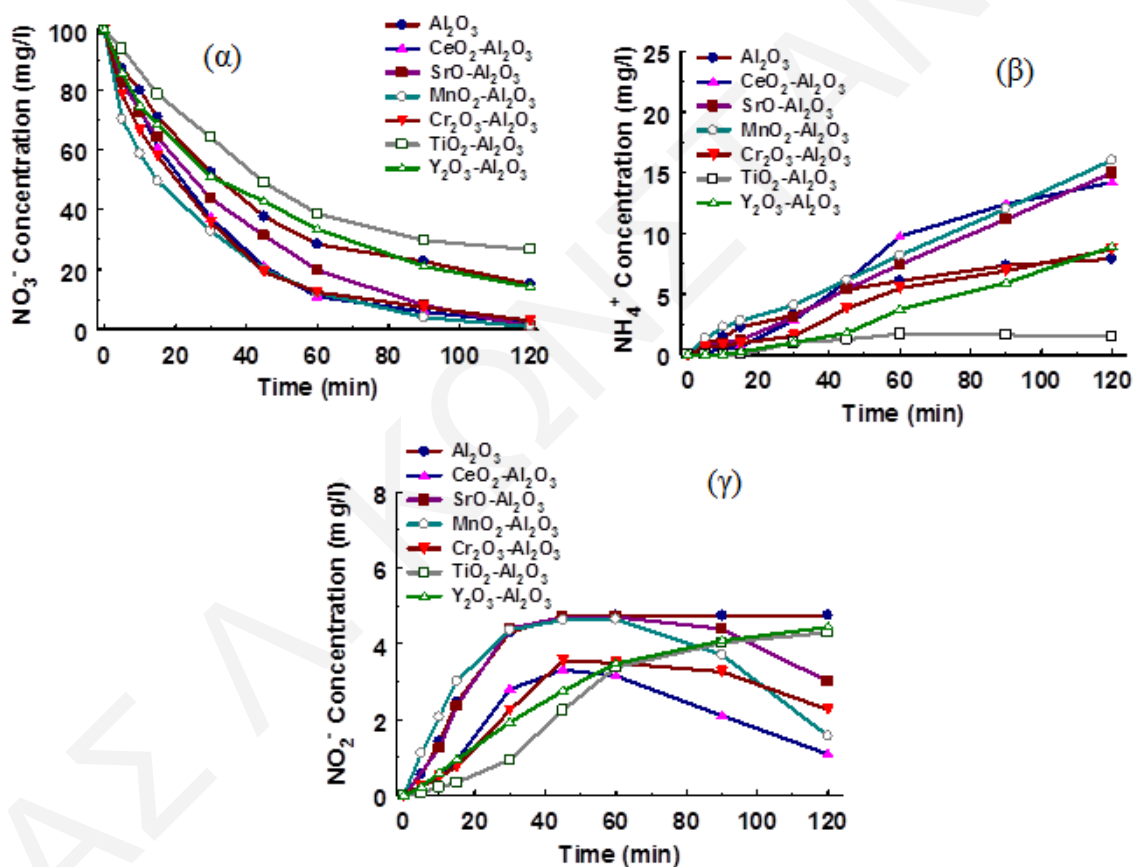
Ο καταλύτης Pd-Cu στηριζόμενος σε TiO_2 παρουσίασε τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε NH_4^+ (7.9%) και την υψηλότερη σε N_2 (83.2%), τιμή σημαντικά καλύτερη απ' αυτή που λήφθηκε σε όλους τους υπόλοιπους καταλύτες. Ο ίδιος καταλύτης παρουσίασε το χαμηλότερο ειδικό ρυθμό και βαθμό μετατροπής NO_3^- αλλά την υψηλότερη εκλεκτικότητα (94%) για $X_{\text{NO}_3} = 100.0$. Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα, ο καταλύτης 1%Pd-0.5%Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 επιλέχθηκε για τη μελέτη διαφόρων άλλων παραμέτρων που επηρεάζουν την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- (βλέπε Κεφ. 5.1).

Το TiO_2 χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα διμεταλλικών [1-3] και μονομεταλλικών [4, 5] καταλυτών από αρκετούς ερευνητές για τη μελέτη της αντίδρασης NO_3^-/H_2 . Το TiO_2 παρουσιάζει σχετικά υψηλή συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) - ημιαγωγός τύπου n [6]. Το ενεργειακό χάσμα του υλικού κυμαίνεται στην περιοχή 3.0-3.4 eV [7]. Το TiO_2 αλληλεπιδρά ισχυρά με τα ευγενή μέταλλα (SMSI, βλέπε Κεφ. 2.3) με αποτέλεσμα να επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά των μετάλλων. Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι η επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να συμμετέχει στην προσρόφηση και αναγωγή των NO_3^- προς NO_2^- (πρώτο στάδιο της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^-). Οι Sa et al. [5] προτείνουν τον εξής μηχανισμό για την αναγωγή των NO_3^- με χρήση Pd/ TiO_2 :

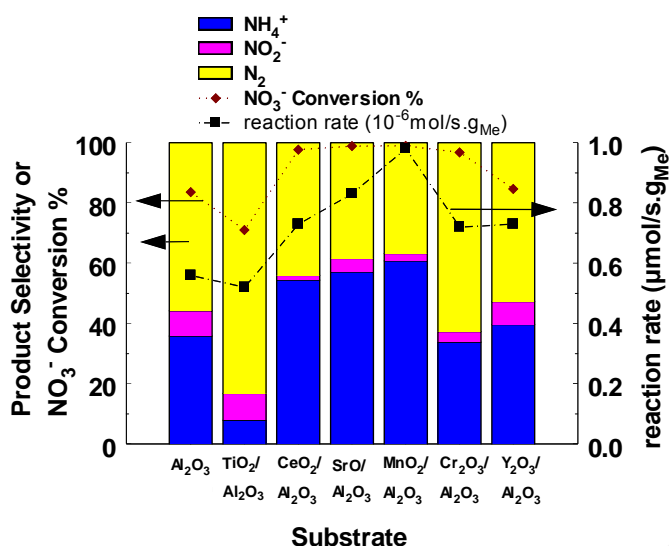


(α) Τα NO_3^- ιόντα προσροφούνται αρχικά στις κενές θέσεις οξυγόνου του TiO_2 . Αυτές οι θέσεις βρίσκονται σε επαφή με τα σωματίδια Pd (διεπιφάνεια Pd- TiO_2).

(β) Η αναγωγή των NO_3^- γίνεται ακολούθως με τη βοήθεια ηλεκτρονίων που βρίσκονται εντοπισμένα στα κέντρα Ti^{3+} τα οποία δημιουργούνται από προσροφημένα υδρογόνα (β -hydride). Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στην αναγωγή των NO_3^- μεταφέρονται από το υπόστρωμα στο Pd και από το Pd στα NO_3^- , ή μπορούν να μεταφερθούν απ' ευθείας από το υπόστρωμα.



Σχήμα 5.1. Συγκεντρώσεις NO_3^- (α), NH_4^+ (β) και NO_2^- (γ) στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (πρόοδος αντίδρασης) που λήφθηκαν στον καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu στηριζόμενο σε διάφορα μεταλλοξείδια με χρήση καθαρού H_2 (1 atm) ως αναγωγικού. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $P_t = 1 \text{ atm}$, H_2 : 100%, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.



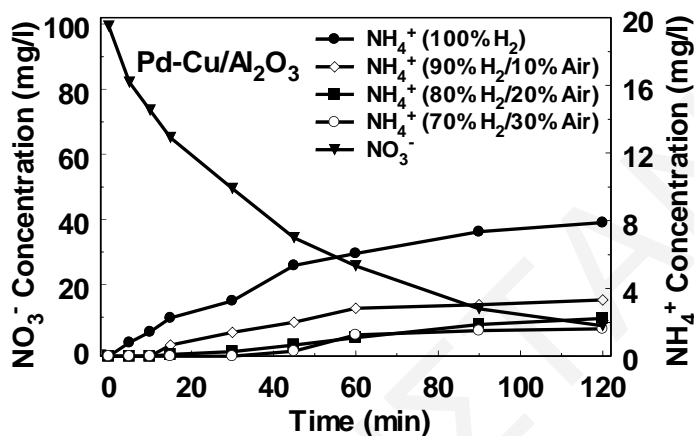
Σχήμα 5.2. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα αναγωγής NO_3^- που λήφθηκαν σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μεταλλοξείδια μετά από 2h αντίδραση. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2$ g, $P_t=1$ atm, H_2 : 100%, $Q=100$ NmL/min.

5.3. Επίδραση Παρουσίας O_2 στο Αναγωγικό Αέριο Μίγμα Τροφοδοσίας

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα προφίλ συγκεντρώσεων NO_3^- και NH_4^+ ιόντων στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης στους 25°C για τον καταλύτη 0.92%κ.β.Pd-0.32%κ.β.Cu/ γ - Al_2O_3 . Ως αναγωγικό αέριο μίγμα τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε 70, 80 και 90 vol% H_2 με το υπόλοιπο να αναφέρεται σε αέρα (π.χ. 70 vol% H_2 / 30 vol% αέρας) ή 100% H_2 . Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται 100% H_2 , το προφίλ συγκέντρωσης των NO_3^- ακολουθεί μια εκθετική πορεία ελάττωσης με το χρόνο αντίδρασης. Μετά από 30 min αντίδρασης επιτυγχάνεται μετατροπή των NO_3^- κατά 50%, ενώ μετά από 2h αντίδρασης επιτυγχάνεται μετατροπή NO_3^- μεγαλύτερη από 80%. Παρόμοια προφίλ συγκέντρωσης NO_3^- λήφθηκαν και για τις άλλες τροφοδοσίες (δεν παρουσιάζονται εδώ) υποδεικνύοντας ότι η μετατροπή των NO_3^- δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία αέρα στη περιοχή 10-30 vol% αέρα ή αντίστοιχα 2.5-7.5 vol% O_2 στην τροφοδοσία. Αντίθετα, λαμβάνεται σημαντικά διαφορετική συμπεριφορά για τα παραγόμενα αμμωνιακά ιόντα, όπου η συγκέντρωσή τους μειώνεται σημαντικά παρουσία μικρής συγκέντρωσης οξυγόνου (2.5 vol%) στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των παραγόμενων νιτρωδών ιόντων (NO_2^-). Σημειώνεται ότι δεν παρατηρήθηκε παραγωγή άλλων αζωτούχων αερίων (NO ή/και N_2O). Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2



υπολογίστηκε με βάση ισοζύγιο μάζας N, όπου τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3. Βρέθηκε ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 είναι πολύ υψηλή (89.6%) στην περίπτωση που γίνεται χρήση αέριου μίγματος H_2 /αέρα, ενώ είναι πολύ χαμηλή ($S_{\text{N}_2}=55.8\%$) στην περίπτωση που γίνεται χρήση 100% H_2 (απουσία αέρα).



Σχήμα 5.3. Συγκεντρώσεις NO_3^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για διαφορετικές συστάσεις αέριας τροφοδοσίας (x vol% H_2 - $(100-x)$ vol% αέρας = 70, 80, 90, 100). Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]^0=100$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ atm.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε επίσης η επίδραση της παρουσίας O_2 στην τροφοδοσία (αναγωγικό μέσο) στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε διάφορα μικτά μεταλλοξείδια ($\text{MO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$). Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NO_3^- , NH_4^+ και NO_2^- που λήφθηκαν μετά από 2 h συνεχούς αντίδρασης στους στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu με χρήση μιγμάτων 70-90 vol% H_2 /αέρα, όπως επίσης και 100% H_2 .

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1, σε όλα τα καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν λαμβάνεται θετική επίδραση στην μετατροπή των NO_3^- και αρνητική επίδραση στην παραγωγή NH_4^+ και NO_2^- όταν στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας υπάρχει O_2 . Συγκεκριμένα, προσθήκη μόνο 10% αέρα (2.5 vol% O_2) στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής NO_3^- , ενώ παράλληλα μειώνονται σημαντικά οι εκλεκτικότητες της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ και NO_2^- ιόντα. Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.1, το στερεό Pd-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ εμφανίζεται να είναι ο καλύτερος καταλύτης μεταξύ αυτών που μελετήθηκαν για την αναγωγή των NO_3^- με τη χρήση 100% H_2 και με

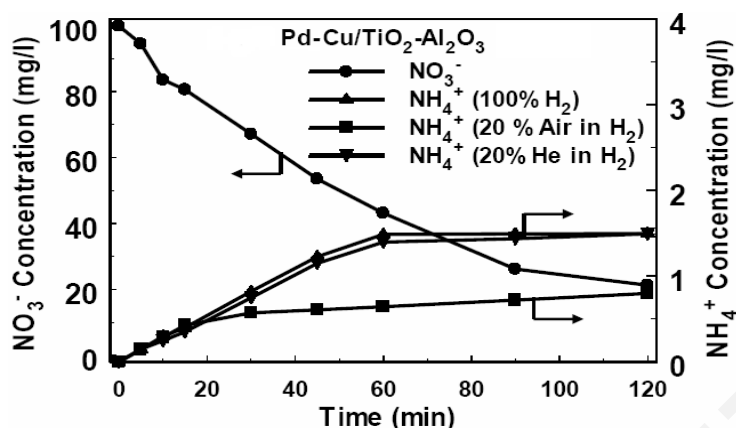
μίγμα υδρογόνου-αέρα (10-30 vol% αέρας). Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ ότι ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε NH₄⁺ συγκρινόμενος με άλλους καταλύτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την αναγωγή NO₃⁻ με H₂ [8, 9].

Πίνακας 5.1. Συγκεντρώσεις (ppm) NO₃⁻ και παραγομένων NH₄⁺ και NO₂⁻ για τους καταλύτες Pd-Cu/υπόστρωμα για διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας αναγωγικού αερίου.

Υπόστρωμα	NO ₃ ⁻ (mg/l)				NH ₄ ⁺ (mg/l)				NO ₂ ⁻ (mg/l)			
	100% H ₂	90% H ₂	80% H ₂	70% H ₂	100% %H ₂	90% H ₂	80% H ₂	70% H ₂	100% H ₂	90% H ₂	80% H ₂	70% H ₂
γ-Al ₂ O ₃	15.1	10.2	10.2	7.3	8.0	3.3	2.2	1.6	4.8	3.1	4.5	3.0
CeO ₂ -Al ₂ O ₃	2.1	2.8	4.1	2.9	14.2	11.9	7.5	8.7	1.1	1.7	1.7	1.6
SrO-Al ₂ O ₃	1.0	-	7.8	-	15.0	-	12.4	-	3.0	-	3.9	-
Mn ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	0.9	-	3.2	7.4	16.1	-	5.3	6.3	1.6	-	4.7	4.3
Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	2.9	-	4.7	-	8.7	-	6.3	-	2.3	-	3.4	-
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	26.7	-	21.3	31.2	1.5	-	0.8	1.0	4.3	-	4.6	4.5
Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	14.1	-	11.2	-	8.9	-	9.3	-	4.4	-	4.5	-

Το τελευταίο αποτέλεσμα είναι μεγάλης τεχνολογικής σημασίας, αφού η υψηλή εκλεκτικότητα ως προς NH₄⁺ ιόντα σε στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu ή σε άλλους καταλύτες παρεμποδίζει την βιομηχανική εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής.

Στο Σχήμα 5.4 φαίνεται καθαρά η αξιοσημείωτη επίδραση της παρουσίας O₂ στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂, και η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 0.77%κ.β.Pd-0.37%κ.β.Cu/4.85%κ.β.TiO₂-Al₂O₃. Στον εκλεκτικό αυτό καταλύτη λαμβάνονται σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις NH₄⁺ όταν προστίθεται 20 vol% αέρας στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Εδώ είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η λαμβανόμενη τιμή συγκέντρωσης NH₄⁺ (0.8 mg/L) είναι πολύ κοντά στο ανώτατο αποδεκτό όριο που ορίζεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση [9, 10] για το πόσιμο νερό (0.5 mg/L). Στο Σχήμα 5.4 φαίνεται καθαρά ότι τα μειωμένα επίπεδα NH₄⁺ που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO₃⁻/H₂/O₂ οφείλονται στην παρουσία του O₂ στην αντίδραση και όχι στη μείωση της μερικής πίεσης του H₂. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε 20vol%He/80vol%H₂ ως αναγωγικό αέριο τροφοδοσίας σχηματίστηκε διπλάσια συγκέντρωση NH₄⁺ σε σχέση με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε 20 vol% Air/80 vol%H₂, ενώ ο βαθμός μετατροπής των NO₃⁻ ήταν ο ίδιος και στις δύο περιπτώσεις.



Σχήμα 5.4. Συγκεντρώσεις NO_3^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.77%κ.β.Pd-0.37%κ.β.Cu/4.85%κ.β.TiO₂-Al₂O₃.

Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$. Αναγωγικές συνθήκες: H_2 (1 atm) ή 20 vol% αέρα/80 vol% H_2 ή 20 vol% He/80 vol% H_2 , $P = 1 \text{ atm}$.

Με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής μπορεί να ειπωθεί ότι η παρουσία O_2 (ή αέρα) στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας έχει σημαντικά θετική επίδραση στην εκλεκτική αναγωγή των NO_3^- σε υδατικά μέσα και γενικά στην όλη καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu, ανεξάρτητα της χημικής σύστασης του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, έχει αποδειχτεί για πρώτη φορά ότι η εκλεκτικότητα της καταλυτικής αναγωγής των NO_3^- σε υδατικά μέσα ως προς N_2 μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά 15-80 ποσοστιαίες μονάδες μετά την προσθήκη O_2 (ή αέρα) στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Σ' αυτήν την εργασία λήφθηκε τιμή εκλεκτικότητας ως προς N_2 ίση με 88.6% για 77% μετατροπή NO_3^- , ενώ για 100% μετατροπή NO_3^- λήφθηκε εκλεκτικότητα ως προς N_2 ίση με 97%. Η πιο πάνω τιμή είναι από τις υψηλότερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία γι' αυτή την αντίδραση.

Αρκετές μελέτες αναφέρονται στην επίδραση του οξυγόνου στην καταλυτική αναγωγή NO_x με H_2 (αντίδραση αερίων σε στερεό καταλύτη) [11-16]. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στη μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσης H (θ_H) λόγω της αντίδρασης του H_2 με το O_2 προς σχηματισμό H_2O , επιτρέποντας έτσι την ένωση δύο παρακείμενων προσροφημένων ατόμων N και το σχηματισμό αερίου N_2 [11, 12]. Οι Frank et al. [15] παρουσίασαν κινητικές μελέτες όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη Pt-Mo-Co/α-Al₂O₃ οι οποίες έδειξαν ότι τόσο ο ρυθμός κατανάλωσης NO όσο και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 αυξάνονταν

σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης O_2 στην τροφοδοσία, από 0.1 μέχρι 2 mol%. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού κατανάλωσης NO και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 όταν η συγκέντρωση O_2 στην τροφοδοσία αυξήθηκε στην περιοχή 2-10 mol% O_2 . Οι συγγραφείς εισηγήθηκαν ότι η ευεργετική επίδραση του οξυγόνου στην περιοχή συγκεντρώσεων 0.1-2 mol% οφείλεται στην ελάττωση της επιφανειακής συγκέντρωσης του υδρογόνου στο Pt (λόγω αντίδρασης με το οξυγόνο προς σχηματισμό H_2O), επιτρέποντας έτσι την αντίδραση δύο γειτονικά προσροφημένων ατόμων N προς σχηματισμό αερίου N_2 . Μια από τις κυριότερες διεργασίες που επηρεάζουν την παράμετρο θ_{H} είναι η αντίδραση των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου στο Pt με ενεργά είδη οξυγόνου που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [16]. Οι Silletti et al. [14] μελέτησαν το ρόλο του οξυγόνου στην αναγωγή προσροφημένων ειδών NO_x (μετά την προσρόφηση NO_2^-) με H_2 σε καταλύτη Pd/Mg-Al- O_x μέσω της Φωτοηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Ακτίνων-X (XPS). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS, η παρουσία του οξυγόνου στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική κατάσταση Pd. Επίσης, παρατηρήθηκε βελτίωση κατά 70% της ικανότητας προσρόφησης NO_2^- σε καταλύτες Pd/Mg-Al- O_x που προκατεργάστηκαν με οξυγόνο σε σχέση με ανηγμένους καταλύτες (προκατεργασία με υδρογόνο). Σύμφωνα με τους συγγραφείς πιθανοί λόγοι που οδήγησαν στο αποτέλεσμα αυτό είναι: (α) η υψηλή οξειδωτική κατάσταση του Pd, η οποία ενδεχομένως να ευνοεί την προσρόφηση NO_2^- (αλλαγές στην ισχύ δεσμού Pd- NO_2), και (β) η παρουσία οξειδωμένων ειδών Pd (Pd oxo-species) που παρέχουν επιπλέον θέσεις προσρόφησης NO_2^- [14].

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι ο ρόλος της παραμέτρου θ_{H} στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ δεν είναι μονοσήμαντος. Από τη μια κάποιος θα ανέμενε ότι αύξηση του θ_{H} θα ευνοούσε τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, αφού η παρουσία προσροφημένου υδρογόνου στο Pd είναι απαραίτητη για την διάσπαση των προσροφημένων νιτρικών ειδών. Από την άλλη όμως, μεγάλες τιμές της παραμέτρου θ_{H} φαίνεται να μην ευνοούν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, αφού πιθανόν να δυσχεραίνουν την αντίδραση δύο προσροφημένων ατόμων N προς σχηματισμό αερίου N_2 . Συνοψίζοντας, θα περίμενε κανείς ότι θα πρέπει να υπάρχει μια βέλτιστη τιμή επιφανειακής κάλυψης υδρογόνου η οποία να μεγιστοποιεί το ρυθμό μετατροπής NO_3^- , όπως επίσης και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Η εμπλοκή του οξυγόνου ως ρυθμιστή της επιφανειακής κάλυψης υδρογόνου σε διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοείται η SNH_4^+ , (%), χωρίς όμως να

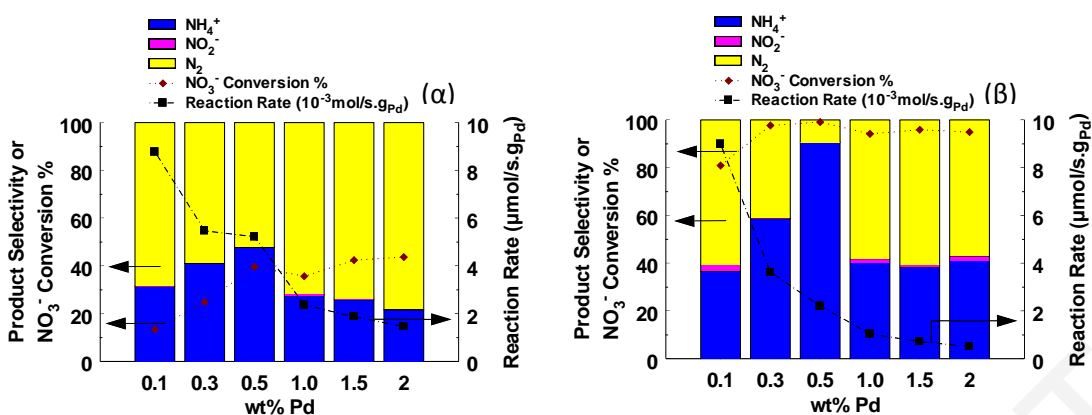


επιρεάζεται η XNO_3^- (%). Παρόμοια εξήγηση μπορεί να δοθεί και στη περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε 80 vol% H_2 /20 vol% αέρας στο ρεύμα τροφοδοσίας. Στη προκειμένη περίπτωση, η επίδραση του οξυγόνου στην καταλυτική συμπεριφορά του υπό μελέτη στερεού 0.77%κ.β. Pd-0.37%κ.β. Cu/4.85%κ.β. TiO_2 - Al_2O_3 ως προς την αντίδραση $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σχετίζεται άμεσα με την κάλυψη υδρογόνου σε θέσεις Pd-Cu στην επιφάνεια του καταλύτη. Η κάλυψη υδρογόνου, θ_{H} θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μια σημαντική κινητική παράμετρος για τον έλεγχο της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 . Η ρύθμιση της παραμέτρου θ_{H} για την επίτευξη μέγιστης εκλεκτικότητας σε N_2 μέσω της αφαίρεσης προσροφημένων ατόμων υδρογόνου από την επιφάνεια των μετάλλων Pd-Cu θα μπορούσε να διευκολυνθεί από την παρουσία ενεργών ειδών οξυγόνου στο Pd, Pd-Cu, ή ακόμα και στη επιφάνεια μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος. Η αντίδραση H_2 με το O_2 για σχηματισμό H_2O ευνοεί την ένωση δύο παρακείμενων προσροφημένων ατόμων N ή προσροφημένων ειδών NO_x προς σχηματισμό αερίου N_2 [11, 12]. Επιπλέον, μια ενδεχόμενη μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης του Pd που να σχετίζεται άμεσα με την αλλαγή της ισχύος των δεσμών διάφορων προσροφημένων ειδών στη επιφάνεια του Pd (π.χ. NO_3^- , NO_2^- και H) μπορεί να οδηγήσει στη μεταβολή διάφορων κινητικών σταθερών (k) που εμπλέκονται στο μηχανισμό της αντίδρασης $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, η υψηλή οξειδωτική κατάσταση του Pd ευνοεί το σχηματισμό NO_2^- , ενώ η ανηγμένη μορφή Pd ευνοεί το σχηματισμό NH_4^+ . Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο σχηματισμός N_2 φαίνεται να ευνοείται σε μερικώς οξειδωμένους/ανηγμένους κρυσταλλίτες Pd ή Pd/Cu. Η υψηλή οξειδωτική κατάσταση του Pd ευνοεί την προσρόφηση NO_2^- , ενώ η παρουσία οξειδωμένων ατόμων Pd ($\text{Pd}^{\text{n}+}$) παρέχουν επιπλέον θέσεις προσρόφησης NO_2^- .

5.4. Επίδραση Φόρτισης Pd

Η μελέτη της επίδρασης της φόρτισης Pd (% κ.β. Pd) στο διμεταλλικό καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 στην αντίδραση αναγωγής των NO_3^- με H_2 έγινε με σταθερή φόρτιση Cu (0.5 % κ.β.). Στα Σχήματα 5.5α και 5.5β παρουσιάζονται ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής των NO_3^- και ο βαθμός μετατροπής τους, όπως και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης που λήφθηκαν στους διμεταλλικούς καταλύτες x % κ.β. Pd-0.5 % κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από 15 και 90 min αντίδρασης (80 vol% H_2 /20 vol% αέρας). Τα σφαιρίδια γ - Al_2O_3 που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα σ' αυτή τη σειρά καταλυτών είχαν διάμετρο $d=1.7$ mm, σε σχέση με τη γ - Al_2O_3 ($d=2-3$ mm) που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα στους στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu που αναφέρθηκαν πιο πάνω.





Σχήμα 5.5. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO₃⁻, βαθμός μετατροπής NO₃⁻ και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ που λήφθηκαν στους διμεταλλικούς καταλύτες x % κ.β. Pd-0.5 % κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 15 (α) και 90 min (β) αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]⁰=100 mg/L, T=25 °C, W_{κατ}=4.2 g, P=1 atm, Q=100 NmL/min, Τροφοδοσία: 80 vol% H₂/20 vol% αέρας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5α, όσο αυξάνεται η φόρτιση Pd αυξάνεται και ο βαθμός μετατροπής των NO₃⁻ που λαμβάνεται μετά από 15 min αντίδρασης. Αντίθετα, ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός της αντίδρασης (μmol/s.g_{Pd}) μειώνεται με αύξηση της φόρτισης Pd. Με αύξηση της φόρτισης Pd από 0.1 μέχρι 0.5 % κ.β. αυξάνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺, ενώ με περαιτέρω αύξηση της φόρτισης Pd μειώνεται. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα ενδιάμεσα NO₂⁻ είδη αντιδρούν αμέσως και δίνουν N₂ ή NH₄⁺, με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται μηδαμινές συγκεντρώσεις NO₂⁻. Τα προηγούμενα ισχύουν και για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης (Σχήμα 5.5β) με τη διαφορά ότι οι καταλύτες Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ που είχαν φόρτιση 0.3 και 0.5 % κ.β. παρουσίασαν ελαφρά μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής NO₃⁻. Ο καταλύτης 0.1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ παρουσίασε τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα ως προς NH₄⁺ (36.6%).

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.5α και 5.5β με αύξηση του ποσοστού μετατροπής των NO₃⁻ αυξάνεται και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH₄⁺. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του pH της αντίδρασης (αύξηση OH⁻ που παράγονται κατά την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ και NO₂⁻ (Εξς. 5.1 και 5.2):



Το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η φόρτιση Pd αυξάνεται και ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [10, 17-23], η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- αποδίδεται αποκλειστικά στην *συνεργιστική δράση* κρυσταλλιτών Pd και Cu σε άμεση επαφή (intimate contact), ενώ η αναγωγή των NO_2^- σε NH_4^+ και N_2 στη φάση του Pd. Τα προσροφημένα στο Pd άτομα υδρογόνου ανάγουν τα NO_2^- αλλά παρουσιάζονται ανενεργά ως προς την αναγωγή των NO_3^- .

Οι μονομεταλλικοί καταλύτες Cu/ γ - Al_2O_3 αρχικά παρουσιάζουν ενεργότητα ως προς την αντίδραση NO_3^-/H_2 αλλά σύντομα απενεργοποιούνται λόγω οξειδωσης του χαλκού. Για να αναχθεί ο Cu και να είναι μετέπειτα ικανός να οδηγήσει σε αναγωγή και άλλων NO_3^- χρειάζεται η παρουσία του Pd. Οι κρυσταλλίτες Cu που βρίσκονται σε άμεση επαφή με κρυσταλλίτες Pd μπορούν να αναχθούν με μηχανισμό spill-over υδρογόνου μέσω ενός γειτονικού κρυσταλλίτη Pd [24-26]. Οι Prusse et al. [20] αναφέρουν ότι η αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- απαιτεί την ενεργοποίηση του ευγενούς μέταλλου (π.χ. Pd) από ένα δεύτερο μέταλλο “υποκινητή” (π.χ., Cu) [23, 24, 27, 28]. Στην περίπτωση των διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu, το Pd συμβάλλει στην αναγωγή των NO_3^- μέσω της διασπαστικής χημικής προσρόφησης του H_2 σε άτομα Pd, και διάχυσης του ατομικού υδρογόνου μέσω spill-over σε κρυσταλλίτες Pd σε άμεση επαφή με κρυσταλλίτες Cu [24-26]. Σύμφωνα με τους Prusse et al. [24] και Hörold et al. [18], οι διμεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες Pd-Cu αποτελούν τους πλέον κατάλληλους για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι με αύξηση της φόρτισης Pd αυξάνεται η διμεταλλική δραστική φάση Pd-Cu (διεπιφάνεια κρυσταλλιτών Pd/Cu) που είναι υπεύθυνη για την προσρόφηση και αναγωγή των NO_3^- με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό των NO_3^- που ανάγεται.

Το γεγονός ότι με αύξηση της φόρτισης Pd αρχικά παρατηρείται αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς τα NH_4^+ και ακολούθως μείωση, μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [10, 29], τα NH_4^+ σχηματίζονται σε μεμονωμένα άτομα Pd, επομένως, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι σε φορτίσεις Pd μικρότερες από 0.5 % κ.β. υπάρχουν αρκετές θέσεις μεμονωμένων ατόμων Pd οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη μεγαλύτερη παραγωγή NH_4^+ σε σχέση με μεγαλύτερες φορτίσεις. Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [8, 17, 20, 30-35], για να παραχθεί N_2 πρέπει να αντιδράσουν δύο ενδιάμεσα είδη αζώτου που είναι προσροφημένα σε γειτονικά άτομα Pd. Λαμβάνοντας υπόψη το πιο πάνω γεγονός θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι σε χαμηλές φορτίσεις Pd είναι πιο δύσκολο να έρθουν σε επαφή δύο γειτονικά ενδιάμεσα προσροφημένα είδη αζώτου (π.χ., -



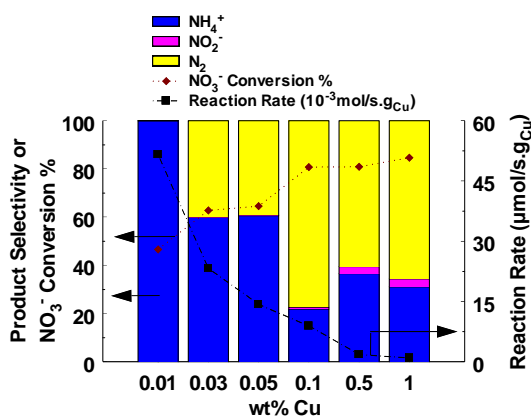
NO , $-\text{N}$, NH_x) για να αντιδράσουν και να δώσουν N_2 σε σχέση με υψηλότερες φορτίσεις Pd. Επίσης, η ποσότητα της διμεταλλικής δραστικής φάσης Pd/Cu είναι μικρότερη σε χαμηλές φορτίσεις Pd, με αποτέλεσμα να μην παράγονται αρκετά NO_2^- . Τα NO_2^- ακολουθώντας προσροφούνται σε άτομα Pd και ανάγονται σε διάφορα ενδιάμεσα είδη αζώτου. Το πιο πάνω γεγονός έχει ως αποτέλεσμα να μικραίνει η πιθανότητα των τελευταίων ειδών να βρεθούν προσροφημένα σε δύο γειτονικές θέσεις Pd προς σχηματισμό N_2 .

5.5. Επίδραση Φόρτισης Cu

Για τη μελέτη της επίδρασης της φόρτισης Cu στην αντίδραση μετατροπής των NO_3^- , η φόρτιση Pd στον καταλύτη Pd-Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 κρατήθηκε σταθερή και ίση με 0.1% κ.β. Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται ο ρυθμός αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- , ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.1%κ.β. Pd-x%κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από 90 min αντίδρασης (80 vol% H_2 /20 vol% αέρας).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6, με αύξηση της φόρτισης Cu αυξάνεται ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- , μειώνεται ο ειδικός ρυθμός αναγωγής των NO_3^- ($\mu\text{mol/s.g}_{\text{Cu}}$), και αυξάνεται η εκλεκτικότητα ως προς NH_4^+ . Εξαιρετική αποτελεί ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pd-0.1%κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 ο οποίος παρουσίασε τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε NH_4^+ (21.9%). Ο καταλύτης με φόρτιση 0.01 %κ.β. Cu παρουσίασε εκλεκτικότητα σε NH_4^+ ίση με 100%. Τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με αρκετούς ερευνητές [1, 18, 33, 36]. Συγκεκριμένα, οι Pinitch et al. [33] και Gao et al. [1] αναφέρουν ότι η βέλτιστη αναλογία Cu/Pd (w/w) είναι κοντά στο 1.0. Οι Pinitch et al. [33], Vorlop et al. [36] και Horold et al. [18] παρατήρησαν ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Pd/ Al_2O_3 παρουσιάζουν μικρή ενεργότητα ως προς την αντίδραση NO_3^-/H_2 και μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς NH_4^+ . Με την προσθήκη Cu στο στηριζόμενο καταλύτη Pd/ Al_2O_3 παρατήρησαν αύξηση στην ενεργότητα και μείωση της εκλεκτικότητας ως προς τα NH_4^+ .





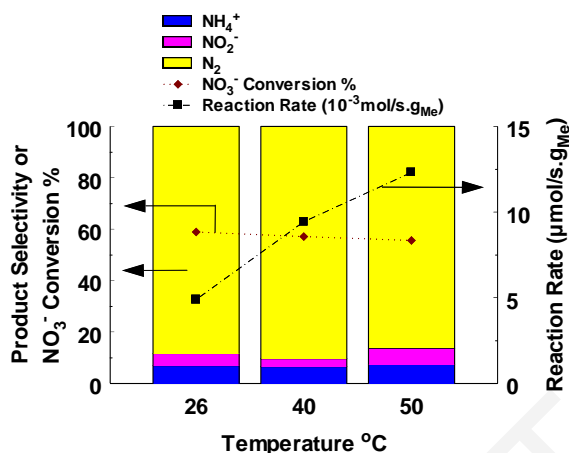
Σχήμα 5.6. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τους διμεταλλικούς καταλύτες 0.1%κ.β. Pd-x%κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 μετά από 90 min αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2$ g, $P=1$ atm, $Q=100$ NmL/min, τροφοδοσία: 80 vol% H_2 /20 vol%αέρας.

Το γεγονός ότι με αύξηση της φόρτισης Cu αυξάνεται ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι αυξάνεται η διμεταλλική φάση Pd-Cu (διεπιφάνεια μεταξύ των κρυσταλλιτών Cu και Pd) η οποία αποτελεί τη δραστική φάση για προσρόφηση και αναγωγή των NO_3^- . (βλέπε Κεφ. 5.8). Το γεγονός ότι με αύξηση της φόρτισης Cu μειώνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε NH_4^+ μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι με αύξηση της φόρτισης Cu μέσω της δραστικής διμεταλλικής φάσης Pd-Cu αυξάνεται η συγκέντρωση των NO_2^- με αποτέλεσμα η πιθανότητα να έρθουν σε επαφή δύο γειτονικά προσροφημένα NO_2^- σε άτομα Pd προς σχηματισμό N_2 να αυξάνεται [8, 17, 20, 30-35].

5.6. Επίδραση Θερμοκρασίας Αντίδρασης

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- , ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- (ίδιος βαθμός μετατροπής NO_3^-) που λήφθηκαν στο διμεταλλικό καταλύτη 0.5 %κ.β. Pd-0.5 %κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από χρήση καθαρού H_2 στη τροφοδοσία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7, για ίδιο βαθμό μετατροπής NO_3^- (αντιστοιχεί σε διαφορετικό χρόνο αντίδρασης) με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός μετατροπής των NO_3^- , ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ παραμένει περίπου σταθερή. Το αποτέλεσμα

αυτό αποτελεί ένα θετικό γεγονός από πρακτικής άποψης αφού με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά μόνο 25°C αυξάνεται σημαντικά η μετατροπή των νιτρικών διατηρώντας πολύ χαμηλές εκλεκτικότητας σε NH_4^+ και NO_2^- .



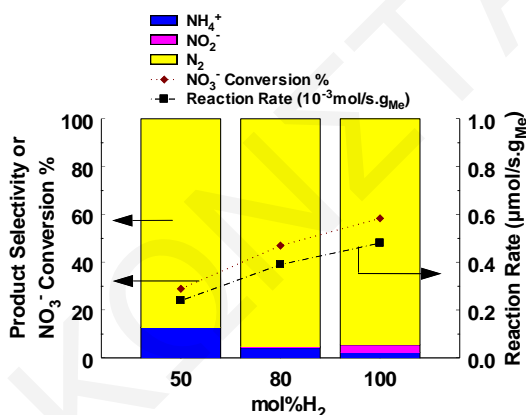
Σχήμα 5.7. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- (ίδιος βαθμός μετατροπής NO_3^-) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pd-0.5 %κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-50°C. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]^0=100 \text{ mg/L}$, $T=25, 40, 50^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2 \text{ g}$, $P=1 \text{ atm}$, $Q=100 \text{ NmL/min}$, τροφοδοσία: 100 vol% H_2 .

Τα πιο πάνω αποτελέσματα δεν βρίσκονται σε συμφωνία με τους Fan et al. [37] οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO_3^-/H_2 ως προς N_2 σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ σε αντιδραστήρα τύπου CSTR, όπου διαπίστωσαν σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Χρησιμοποιήθηκε ένα κινητικό μοντέλο προσομοίωσης των αποτελεσμάτων το οποίο βρέθηκε να περιγράφει πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας προκλήθηκε μείωση της εκλεκτικότητας σε N_2 . Το αποτέλεσμα αυτό συνδέθηκε με αλλαγές στη σύσταση της επιφάνειας του καταλύτη σε προσροφημένα ενδιάμεσα είδη που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Καμία σημαντική διαφοροποίηση στην επιφανειακή κάλυψη των προσροφημένων ειδών -NH δεν παρατηρήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η επιφανειακή κάλυψη του -NO (ενδιάμεσο είδος “κλειδί” στο σχηματισμό N_2) βρέθηκε μικρότερη στους 40°C σε σχέση με αυτή στους 25°C . Η χαμηλή επιφανειακή συγκέντρωση NO σε υψηλές θερμοκρασίες συσχετίστηκε με τη χαμηλή εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N_2 . Το γεγονός ότι τα παρόντα πειραματικά αποτελέσματα δεν βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των

Fan et al. [37] είναι ίσως προφανές ότι οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί καταλύτες στις δύο περιπτώσεις.

5.7. Επίδραση Μερικής Πίεσης H_2

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- , ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 % κ.β. Pd-0.5 % κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από αντίδραση με H_2 σε διαφορετικές μερικές πιέσεις H_2 στην περιοχή 0.5-1 bar. Η ολική πίεση του αέριου αναγωγικού μίγματος (x vol% H_2/He) ήταν σταθερή και ίση με 1 bar.



Σχήμα 5.8. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 μετά από 2 h αντίδρασης σε διαφορετικές μερικές πιέσεις H_2 . Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]^0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2$ g, τροφοδοσία: 100 vol% H_2 ή 80vol% $\text{H}_2/20$ vol%He ή 50vol% $\text{H}_2/50$ vol%He, $P_1=1$ atm, $Q=100$ NmL/min.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.8, με αύξηση της μερικής πίεσης H_2 στο αναγωγικό αέριο μίγμα τροφοδοσίας αυξάνεται ο ρυθμός μετατροπής των NO_3^- , και πιο σημαντικά μειώνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ . Τα πιο πάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα του Lecloux et al. [38] (χρήση διμεταλλικού καταλύτη Pd-Cu/ Al_2O_3). Σημαντικό είναι το γεγονός ότι με αύξηση της μερικής πίεσης H_2 αυξάνεται η συγκέντρωση των παραγόμενων NO_2^- . Λαμβάνοντας υπόψη το πιο πάνω γεγονός μπορεί να ειπωθεί ότι αύξηση της επιφανειακής κάλυψης H_2 (θH) με αύξηση της μερικής πίεσης

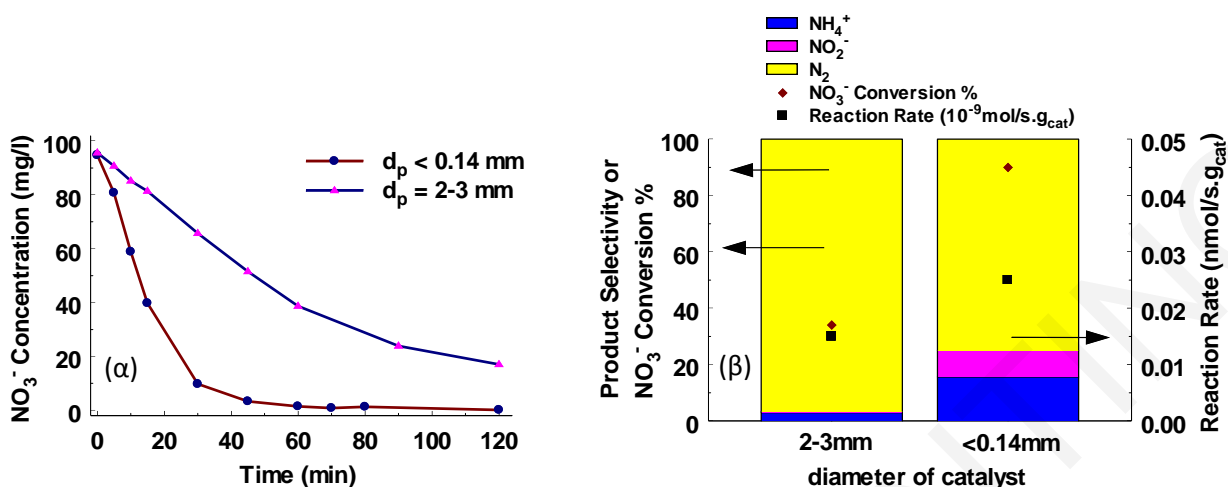
υδρογόνου (αύξηση της διαλυμένης συγκέντρωσης μοριακού υδρογόνου στο νερό) επηρεάζει περισσότερο το στάδιο αναγωγής των NO_3^- σε NO_2^- παρά το στάδιο αναγωγής των NO_2^- σε NH_4^+ . Η τάξη αντίδρασης του πρώτου σταδίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτή του δεύτερου σταδίου με αποτέλεσμα την αύξηση των NO_2^- . Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης NO_2^- (θ_{NO_2}) γεγονός που ευνοεί την αναγωγή δύο γειτονικών προσροφημένων NO_2^- προς παραγωγή N_2 [8, 17, 20, 30-35].

5.8. Επίδραση Εσωτερικών Φαινομένων Μεταφοράς Μάζας στη Καταλυτική Συμπεριφορά

Μελετήθηκε η ύπαρξη *εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας* στους καταλύτες 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ που είχαν μορφή σφαιριδίων ($d=2-3$ mm) και μορφή σκόνης ($d<0.14$ mm). Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται: (α) το προφίλ μετατροπής NO_3^- σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον υπόψη καταλύτη υπό μορφή σφαιριδίων ($d=2-3$ mm) και σκόνης ($d<0.14$ mm), και (β) ο ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- για τον υπόψη καταλύτη υπό μορφή σφαιριδίων ($d=2-3$ mm) και σκόνης ($d<0.14$ mm) μετά από 2 h αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9α, όταν ο καταλύτης έχει μορφή μεγάλων σφαιριδίων, η κατανάλωση των NO_3^- γίνεται με *μικρότερο ρυθμό* σε σχέση με την περίπτωση που ο καταλύτης έχει τη μορφή σκόνης. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει την ύπαρξη σημαντικών εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, αφού τα *εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας θεωρούνται αμελητέα* λόγω της λειτουργίας του αντιδραστήρα ως CSTR.

Με βάση την Εξίσωση 2.2 υπολογίστηκε ο *εσωτερικός παράγοντας αποτελεσματικότητας*, n_{es} και βρέθηκε ίσος με 0.26 (βλέπε Κεφ. 2.8). Να σημειωθεί ότι όταν ο n_{es} παίρνει τιμή ίση με 1.0 αυτό σημαίνει την παντελή απουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συντελεστές διάχυσης των NO_3^- και H_2 εξαρτώνται από το δαιδαλώδες (tortuosity, τ) του πορώδους στερεού και αυτό διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη.





Σχήμα 5.9. (α) Προφίλ μετατροπής NO_3^- σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ υπό μορφή σφαιριδίων ($d=2-3 \text{ mm}$) και σκόνης ($d<0.14 \text{ mm}$). (β) Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ υπό μορφή σφαιριδίων ($d=2-3 \text{ mm}$) και σκόνης ($d<0.14 \text{ mm}$) μετά από 2 h αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]^0=100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2 \text{ g}$, τροφοδοσία: 100 vol% H_2 , $P_t=1 \text{ atm}$, $Q=100 \text{ NmL/min}$.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.9β, η παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας ευνοούν σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Αντίθετα, η απουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας ευνοεί την παραγωγή υψηλών ποσοτήτων NO_2^- και NH_4^+ . Το πιο πάνω γεγονός μπορεί να εξηγηθεί ως εξής. Φασματικά δεδομένα που λήφθηκαν με *in situ* τεχνική ATR-IR κατά την αναγωγή NO_2^- με H_2 [34] με χρήση καταλύτη Pd/ γ -Al₂O₃ υποδεικνύουν ότι ο σχηματισμός N_2 προέρχεται από προσροφημένα είδη NO-s. Δύο γειτονικά είδη NO-s αντιδρούν μεταξύ τους και δίνουν προσροφημένα είδη $\text{N}_2\text{O-s}$ τα οποία ανάγονται τελικά εκλεκτικά από προσροφημένο υδρογόνο (H-s) σε αέριο άζωτο στην επιφάνεια Pd [39]. Επίσης έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [34] ότι τα NH_4^+ σχηματίζονται μετά από επαναλαμβανόμενη υδρογόνωση των NO_2^- τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια του Cu. Αυτό το μονοπάτι αντίδρασης οδηγεί στο σχηματισμό διαφόρων ενδιάμεσων ειδών (HNO_2^- -s, HNO-s , NH_2 -s) και απαιτεί υψηλές συγκεντρώσεις προσροφημένου υδρογόνου (H-s).

Με βάση τα πιο πάνω, θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι στην παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας η κάλυψη των ενεργών κέντρων από NO_2^- ($\theta_{\text{NO}_2^-}$) καθίσταται υψηλότερη λόγω του χαμηλότερου ρυθμού διάχυσης αυτών μέσα στο οριακό στρώμα μεταξύ

της καταλυτικής εσωτερικής επιφάνειας και του κυρίως διαλύματος μέσα στους πόρους του υποστρώματος. Το γεγονός αυτό ευνοεί την αναγωγή γειτονικών προσροφημένων NO_2^- προς παραγωγή N_2 . Επιπρόσθετα, στην περίπτωση ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς μάζας περιορίζεται ο αριθμός των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου (H-s), με αποτέλεσμα η αντίδραση να μην ακολουθεί το μονοπάτι της επαναλαμβανόμενης υδρογόνωσης του NO_2^- που οδηγεί στο σχηματισμό NH_4^+ . Το τελευταίο επιβεβαιώνεται και από τα κινητικά αποτελέσματα (βλέπε Κεφ. 6) τα οποία υποδεικνύουν ότι η αντίδραση αναγωγής των NO_3^- εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση H στην επιφάνεια του καταλύτη (υψηλή τάξη αντίδρασης ως προς το H_2).

Τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά γιατί σε βιομηχανική κλίμακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στερεοί καταλύτες με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σημαντικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας τα οποία ευνοούν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 και ταυτόχρονα να μειώνουν και τη πτώση πίεσης σε περίπτωση χρήσης αντιδραστήρα ροής.

5.9. Επίδραση Διαφόρων Ανιόντων στο Διάλυμα

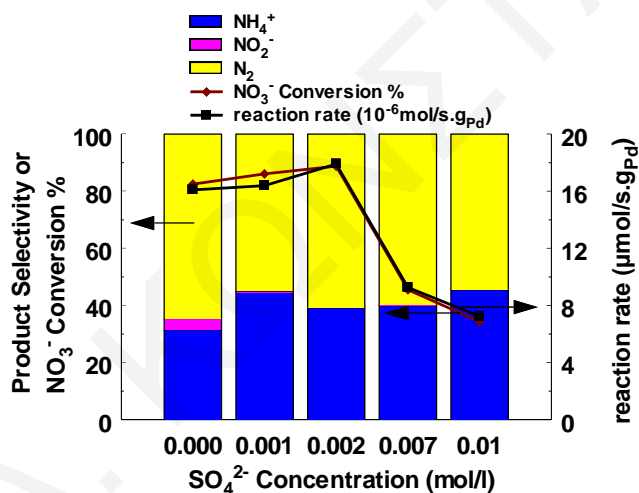
Τα Cl^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- ανιόντα βρίσκονται συχνά στο πόσιμο νερό και στα νερά επεξεργασίας λυμάτων, όπου πιθανόν να επηρεάζουν θετικά ή αρνητικά την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- παρουσία υδρογόνου ή μίγματος H_2 /αέρα. Για το λόγο αυτό κρίθηκε αναγκαία η μελέτη της επίδρασης τους στην υπόψη καταλυτική αντίδραση. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων Cl^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- . Στα Σχήματα 5.10 και 5.11 παρουσιάζονται οι ειδικοί ολοκληρωτικοί ρυθμοί αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- , οι βαθμοί μετατροπής των NO_3^- και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης που λήφθηκαν για το καταλύτη 0.5 %κ.β. Pd-0.5 %κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (0.15 mm d_p <math><0.21\text{ mm}</math>) και μετά από 2h αντίδρασης με τη χρήση 100% H_2 (1 bar) παρουσία διαφορετικών ποσοτήτων SO_4^{2-} (Σχ. 5.10) και Cl^- (Σχ. 5.11) στο διάλυμα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10, ο ρυθμός αναγωγής και ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- αυξάνεται ελαφρώς, ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N_2 δεν επηρεάζεται σημαντικά με την παρουσία συγκέντρωσης μέχρι 0.002 mol/L SO_4^{2-} (χρήση H_2SO_4). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SO_4^- παρατηρείται μεγάλη μείωση στο ρυθμό αναγωγής και στο βαθμό μετατροπής των NO_3^- . Επίσης, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+

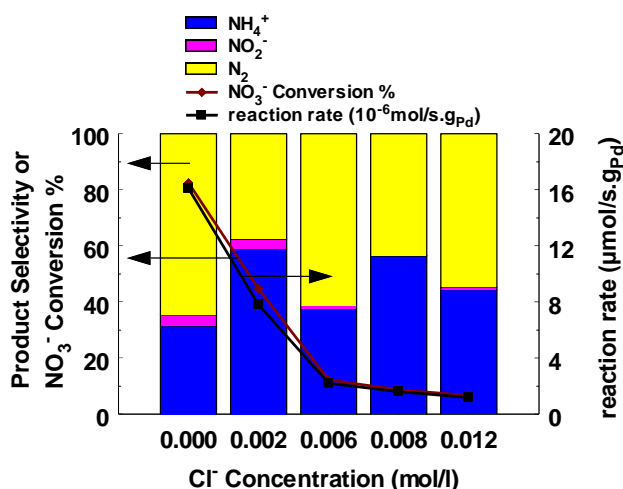


αυξάνεται σημαντικά συγκρινόμενη σε αντίστοιχους χρόνους ίσης μετατροπής των NO_3^- . Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ το γεγονός ότι με την πρόοδο της αντίδρασης ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- αυξάνει, όπως και το pH του διαλύματος, όπου σε υψηλά pH υποβοηθείται η παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων NH_4^+ . Το πιο πάνω γεγονός συμβαίνει γιατί σε υψηλές τιμές pH ισχυρά προσροφημένα οξειδωμένα είδη (π.χ., OH , OH^- , O^\ominus) καταλαμβάνουν ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να περιορίζεται πολύ η πιθανότητα συνδυασμού-ένωσης ενδιάμεσων ειδών N προς σχηματισμό N_2 [20].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11, με αύξηση της συγκέντρωσης Cl^- στο διάλυμα μειώνεται ο ρυθμός αναγωγής και ο βαθμός μετατροπής των NO_3^- , ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ αυξάνει σημαντικά.

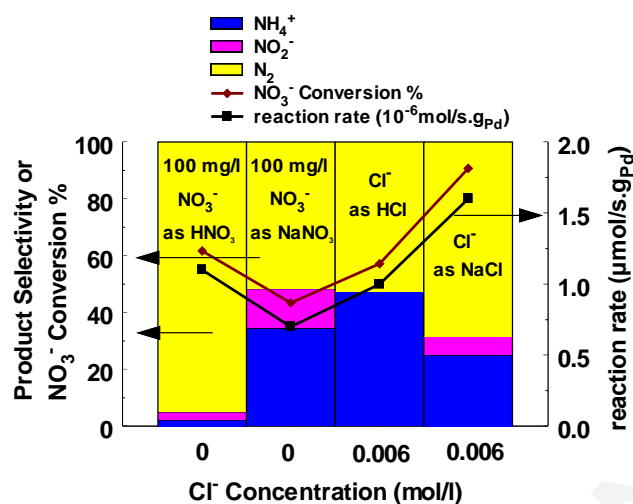


Σχήμα 5.10. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β.Cu/ γ - Al_2O_3 ($0.15 \text{ mm} < d_p < 0.21 \text{ mm}$) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία διαφορετικών ποσοτήτων SO_4^{2-} . Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=100 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}]$: 0.0-0.01 mol/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=0.5\text{g}$, αναγωγικές συνθήκες: 100 vol% H_2 , $P=1 \text{ atm}$, $Q=100 \text{ NmL/min}$.



Σχήμα 5.11. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για το διμεταλλικό καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 ($0.15\text{mm} > d_p < 0.21\text{mm}$) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων Cl^- στο διάλυμα. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=100$ mg/L, $[\text{Cl}^-]: 0.0\text{-}0.012$ mol/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=0.5\text{g}$, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H_2 , $P=1$ atm, $Q=100$ NmL/min.

Η μελέτη της επίδρασης των Cl^- και SO_4^{2-} στην καταλυτική αναγωγή των NO_3^- με χρήση H_2 που παρουσιάστηκε πιο πάνω έγινε με τη βοήθεια του καταλύτη 0.5%κ.β. Pd- 0.5%κ.β. Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 που είχε μέγεθος μεταξύ 0.15 και 0.21 mm. Η επίδραση των Cl^- και SO_4^{2-} στην υπόψη καταλυτική αντίδραση μελετήθηκε επίσης με τον ίδιο καταλύτη που είχε μορφή σφαιριδίων με διάμετρο μεταξύ 2 και 3 mm. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ξεχωριστά η επίδραση των Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ και HCO_3^- . Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται οι ειδικοί ολοκληρωτικοί ρυθμοί αναγωγής των NO_3^- , οι βαθμοί μετατροπής των NO_3^- και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης που λήφθηκαν στον υπόψη καταλύτη ($2\text{mm} < d_p < 3\text{mm}$) μετά από 2h αντίδρασης με χρήση καθαρού H_2 , όταν στο διάλυμα της αντίδρασης υπήρχαν μόνο NO_3^- (χρήση HNO_3^- ή NaNO_3^-) και NO_3^- μαζί με Cl^- (χρήση HCl ή NaCl).

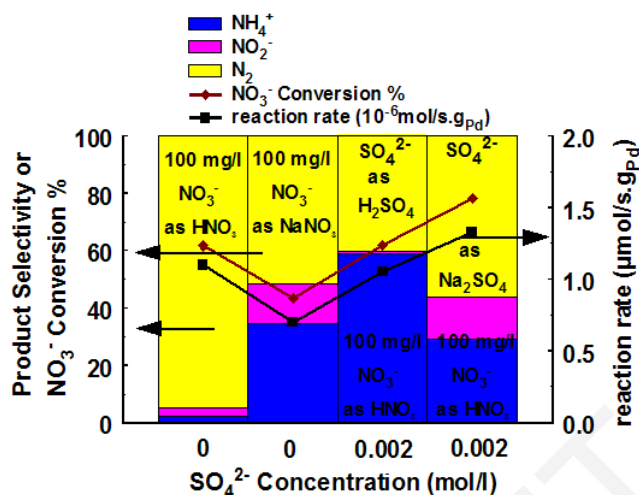


Σχήμα 5.12. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (2 mm<d_p<3 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό H₂, όταν στο διάλυμα της αντίδρασης υπάρχουν μόνο NO_3^- (χρήση HNO₃ ή NaNO₃) και NO_3^- μαζί με Cl⁻ (χρήση HCl ή NaCl). Συνθήκες αντίδρασης: [NO₃⁻]=100 mg/L, [Cl⁻]: 0.0-0.006 mol/L, T=25°C, W_{κατ}=4.2g, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H₂, P=1 atm, Q=100 NmL/min.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.12, στην περίπτωση που προστίθενται Cl⁻ στο διάλυμα της αντίδρασης η εκλεκτικότητα ως προς N₂ και ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνονται σημαντικά. Επιπλέον, όταν στο διάλυμα της αντίδρασης συνυπάρχουν Na⁺ και Cl⁻ ο ρυθμός της αντίδρασης βελτιώνεται, αλλά η εκλεκτικότητα ως προς N₂ μειώνεται.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται οι ειδικοί ολοκληρωτικοί ρυθμοί αναγωγής και οι βαθμοί μετατροπής των NO_3^- και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης που λήφθηκαν στο καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (2 mm<d_p<3 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό H₂, όταν στο διάλυμα της αντίδρασης υπήρχαν μόνο NO_3^- (χρήση HNO₃ ή NaNO₃) και NO_3^- μαζί με SO₄²⁻ (χρήση Na₂SO₄ ή H₂SO₄). Φαίνεται καθαρά ότι η παρουσία 0.002 mol/L SO₄²⁻ στο διάλυμα της αντίδρασης αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης αλλά μειώνει αισθητά την εκλεκτικότητα σε N₂. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις των Cl⁻ και SO₄²⁻ στο φυσικό νερό συνήθως είναι μικρότερες από 0.06 και 0.002 mol/L, αντίστοιχα. Επομένως, τα πιο πάνω ανιόντα αναμένεται ότι δεν θα επηρεάζουν την

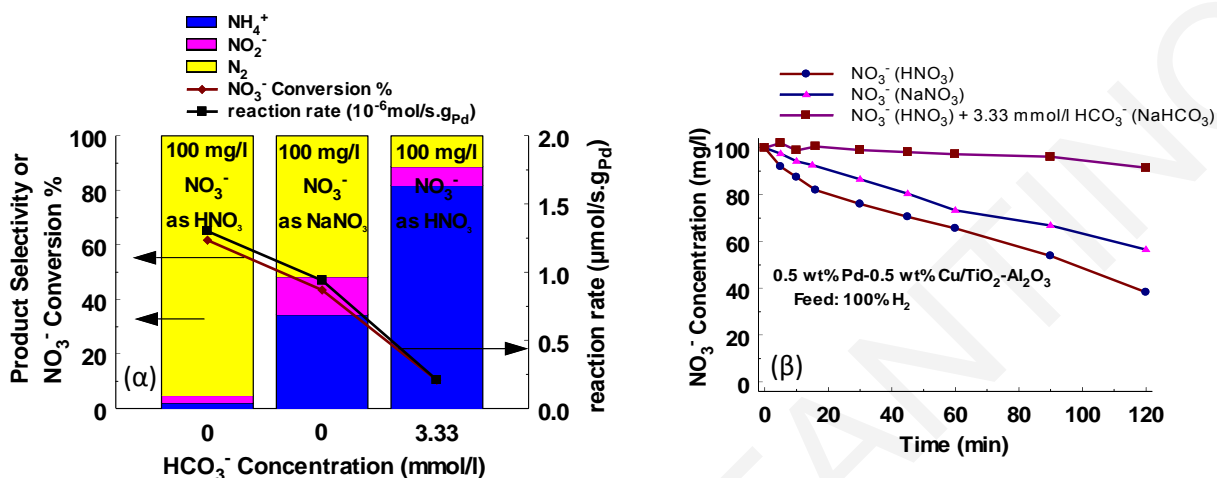
ενεργότητα του καταλύτη σε φυσικό νερό, αλλά αναμένεται να μειώνουν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων σε N_2 .



Σχήμα 5.13. Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (2 mm<d_p<3 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό H_2 , όταν στο διάλυμα της αντίδρασης υπήρχαν μόνο NO_3^- (χρήση HNO_3^- ή NaNO_3^-) και NO_3^- μαζί με SO_4^{2-} (χρήση H_2SO_4 ή Na_2SO_4). Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=100 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}]$: 0.0-0.002 mol/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2\text{g}$, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H_2 , $P=1 \text{ atm}$, $Q=100 \text{ NmL/min}$.

Στο Σχήμα 5.14α παρουσιάζονται οι ειδικοί ολοκληρωτικοί ρυθμοί αναγωγής NO_3^- , οι βαθμοί μετατροπής NO_3^- και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- παρουσία και απουσία HCO_3^- , ενώ στο Σχήμα 5.14β το προφίλ μετατροπής NO_3^- σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ (spheres, d=2-3 mm) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι τα HCO_3^- στο διάλυμα βρίσκονται πάντα σε χημική ισορροπία με τα CO_3^{2-} και το διαλυμένο $\text{CO}_2(\text{aq})$, όπου η συγκέντρωση του κάθε είδους εξαρτάται σημαντικά από το pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, σε περιοχή pH=0.0-6.5 κυρίαρχο είδος είναι το $\text{CO}_2(\text{aq})$, σε pH=7-10 κυρίαρχο είδος είναι τα HCO_3^- , και σε pH>11 κυρίαρχο είδος είναι τα CO_3^{2-} [40]. Στο διάλυμα της αντίδρασης (Σχ. 5.14) προστέθηκαν 3.33 mmol/L CO_3^{2-} (NaCO_3), και επειδή το pH κατά τη διάρκεια της αντίδρασης κυμάνθηκε από

8.5 μέχρι 9.5, κυρίαρχο είδος καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης αναμένεται να ήταν το HCO_3^- με συγκέντρωση $\sim 3.33 \text{ mmol/L}$.

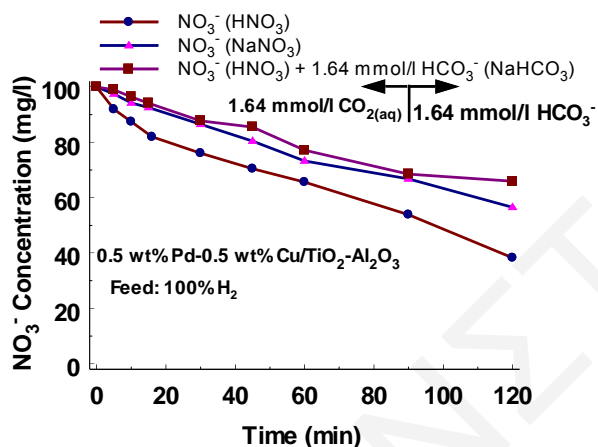


Σχήμα 5.14. (α) Ειδικός ολοκληρωτικός ρυθμός αναγωγής NO_3^- , βαθμός μετατροπής NO_3^- και εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής NO_3^- , και (β) προφίλ μετατροπής NO_3^- σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης, για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 (spheres, $d=2-3 \text{ mm}$) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία και απουσία HCO_3^- . Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=100 \text{ mg/L}$, $[\text{HCO}_3^-]$: 0 και 3.33 mmol/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2 \text{ g}$, αναγωγικές συνθήκες: 100% H_2 , $P=1 \text{ atm}$, $Q=100 \text{ NmL/min}$.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.14α και 5.14β, ο καταλύτης παρουσία HCO_3^- απενεργοποιείται σημαντικά. Επίσης, από το Σχ. 5.14α συμπεραίνεται ότι η παρουσία των HCO_3^- αυξάνει σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ .

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται το προφίλ μετατροπής των NO_3^- που λήφθηκε στο καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 (spheres, $d=2-3 \text{ mm}$) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία (μετά από 90 min αντίδρασης) και απουσία HCO_3^- . Παρά το γεγονός ότι προστέθηκαν 1.64 mmol/L HCO_3^- (100 mg/L NO_3^-), στο διάλυμα της αντίδρασης οι πραγματικές συγκεντρώσεις του κάθε είδους ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- και CO_3^{2-}) εξαρτώνται από το pH της αντίδρασης που επικρατούσε κατά τη διάρκεια προόδου της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, μέχρι τα πρώτα 90 min αντίδρασης κυρίαρχο είδος ήταν το $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ($\text{pH}<5$). Από τα 90 min και μετά το pH κυμάνθηκε σε τιμές στη περιοχή $\text{pH}=7-8$, με κυρίαρχο είδος τα HCO_3^- . Όταν κυρίαρχο είδος ήταν τα HCO_3^- παρατηρείται απενεργοποίηση του καταλύτη, ενώ στην περίπτωση του $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ παρατηρείται μόνο μια ελαφριά μείωση στο ρυθμό μετατροπής των NO_3^- . Επομένως, το σημαντικό συμπέρασμα που λαμβάνεται από τα πιο

πάνω αποτελέσματα είναι το γεγονός ότι τα HCO_3^- απενεργοποιούν τον καταλύτη και αυτό πιθανόν να οφείλεται στη σημαντική ανταγωνιστική τους δράση για προσρόφηση σε σχέση με αυτή των NO_3^- . Είναι γνωστό ότι τα NO_3^- και τα HCO_3^- έχουν όμοια γεωμετρική δομή. Συγκεκριμένα, η δομή τους είναι επίπεδη και οι γωνίες που σχηματίζουν οι δεσμοί N-O ή C-O είναι 120° . Επομένως, θα μπορούσε να υποθέσει κανείς ότι τα HCO_3^- προσροφούνται στα ίδια ενεργά κέντρα με τα NO_3^- , με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η προσρόφηση και η αναγωγή των τελευταίων.

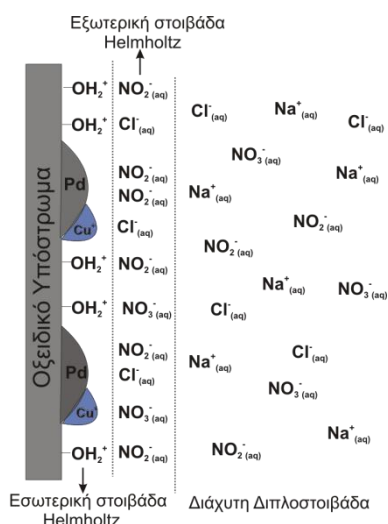


Σχήμα 5.15. Προφίλ μετατροπής NO_3^- που λήφθηκαν στο διμεταλλικό καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/ γ - Al_2O_3 (spheres, $\text{dp}=2\text{-}3\text{mm}$) μετά από 2h αντίδρασης με καθαρό υδρογόνο παρουσία (μετά από 90 min αντίδρασης) και απουσία HCO_3^- .

Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]=100\text{ mg/L}$ (HNO_3 ή NaNO_3), $[\text{HCO}_3^-]$: 0 και 1.64 mmol/L, $T=25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}}=4.2\text{g}$, αναγωγικό αντιδραστήριο: 100% H_2 , $P=1\text{ atm}$, $Q=100\text{ NmL/min}$.

Με βάση τα προαναφερθέντα αποτελέσματα της επίδρασης της παρουσίας ενός άλλου ιόντος στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με υδρογόνο, θα μπορούσε να πει κανείς ότι τα προαναφερθέντα ιόντα σε μεγάλες συγκεντρώσεις ελαττώνουν ή μηδενίζουν την ενεργότητα του καταλύτη λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης αυτών με τα NO_3^- . Το γεγονός ότι τα πιο πάνω ιόντα επιδρούν αρνητικά στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα ιόντα αυτά στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (Σχήμα 5.16) μειώνουν την επιφανειακή κάλυψη των NO_2^- (thNO_2), με αποτέλεσμα να είναι πιο δύσκολος ο σχηματισμός προσροφημένων ειδών -N ή -NO (προέρχονται από την αναγωγή των NO_2^-) σε γειτονικές θέσεις τα οποία τελικά οδηγούν στο σχηματισμό N_2 . Τα πιο πάνω αποτελέσματα που αφορούν την επίδραση των ιόντων Cl^- , SO_4^{2-} και HCO_3^- στην αναγωγή των NO_3^- συμφωνούν με αποτελέσματα άλλων ερευνητών [41-51].





Σχήμα 5.16. Μείωση της επιφανειακής κάλυψης των NO_2^- (θNO_2) λόγω της προσρόφησης άλλων ιόντων στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz.

Οι Pintar et al. [41] μελέτησαν την επίδραση της σκληρότητας και του είδους του άλατος στην εκλεκτικότητα και στο ρυθμό αναγωγής των νιτρικών ιόντων με τη χρήση διμεταλλικών καταλυτών Pd-Cu. Διεξήχθησαν πειράματα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων σε ισόθερμο ημι-αυτόκλειστο “slurry” αντιδραστήρα. Μετά από χρησιμοποίηση διαφόρων αλάτων ως πηγή νιτρικών, βρέθηκε ότι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων αυξάνεται, σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, και ότι αλλάζει αναλογικά με το δυναμικό ιονισμού του κατιόντος (counter ion) που είναι παρόν στο υδατικό διάλυμα. Η προσωρινή σκληρότητα του πόσιμου νερού δεν βρέθηκε να επιδεικνύει κανένα παρεμποδιστικό παράγοντα στην εκλεκτικότητα και στην έκταση της μετατροπής των νιτρικών. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αισθητή μείωση της ταχύτητας απονίτρωσης παρουσία όξινων ανθρακικών ιόντων. Οι πιο πάνω ερευνητές ισχυρίζονται ότι αυτό οφείλεται στην όμοια δομή των νιτρικών και των όξινων ανθρακικών ιόντων, γεγονός που οδηγεί στην ανταγωνιστική προσρόφηση τους στα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν σε άλλη εργασία των Pintar et al. [43] (καταλύτης Pd-Cu/γ- Al_2O_3), στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης, ήταν αρκετά ικανοποιητικά, αφού τα νιτρικά μετά από κάποιο χρόνο αντίδρασης εξαλείφονταν, ενώ τα αμμωνιακά ιόντα που παράγονταν δεν ξεπερνούσαν το επιτρεπτό όριο. Όταν όμως γινόταν χρήση κανονικού πόσιμου νερού η εκλεκτικότητα και ενεργότητα των καταλυτών μειωνόταν αισθητά. Οι Pintar et al. [43] εισηγήθηκαν ότι αυτό οφείλεται στην προσωρινή

σκληρότητα του νερού, εφόσον ο συνολικός οργανικός άνθρακας του πόσιμου νερού ήταν πρακτικά αμελητέος.

Οι Matatov et al. [44] χρησιμοποιώντας ως πηγή νιτρικών διάφορα νιτρικά άλατα κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενεργότητα του καταλύτη Pd/Cu-GFC αυξάνεται ως ακολούθως:



Βρέθηκε ότι παρουσία κατιόντων με φορτίο +2 παραγόταν περισσότερο από διπλάσια συγκεντρώση αμμωνιακών ιόντων. Επίσης, βρέθηκε ότι τα θειϊκά και χλωριούχα ιόντα σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν επηρεάζουν την ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη. Αντίθετα, τα όξινα ανθρακικά ιόντα μειώνουν τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd/Cu-GFC.

Οι Charpin et al. [45, 46] μελέτησαν την επίδραση των Cl^- και SO_4^{2-} στην καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Cu-Pd/ Al_2O_3 και In-Pd/ Al_2O_3 . Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν έχουν δείξει ότι τα Cl^- σε μικρές συγκεντρώσεις (~ 50 mg/L) μειώνουν την ενεργότητα του καταλύτη, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις (~ 1000 mg/L) μειώνουν ταυτόχρονα τόσο την εκλεκτικότητα ως προς N_2 όπως και την ενεργότητα του καταλύτη. Επιπλέον, η παρουσία Cl^- σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί διάλυση του Cu κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην περίπτωση των SO_4^{2-} , κατά την αντίδραση αναγωγής των NO_3^- βρέθηκε να μετατρέπονται σε SO_3^{2-} και HS^- . Τα τελευταία είδη προσροφούνται στο Cu, In και Pd με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η αναγωγή των NO_3^- [45, 46]. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει επίσης ότι τα HCO_3^- μειώνουν το ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- [41, 43, 47, 49, 50].

Όλες οι μέχρι πρόσφατα μελέτες καταλυτικής αναγωγής NO_3^- και NO_2^- ιόντων σε υδατικά μέσα με τη χρήση στηριζόμενων διμεταλλικών καταλυτών διεξάγονταν σε *απιονισμένο νερό*, αφού πρώτα γινόταν προσθήκη των αντίστοιχων αλάτων ή οξέων τους. Τα τελευταία περίπου 5 χρόνια μερικές μελέτες διεξάγονται σε φυσικά νερά κάτω από πραγματικές συνθήκες [48-51]. Τα διάφορα ιόντα που βρίσκονται στα φυσικά νερά έχουν δείξει ότι επιδρούν στην καταλυτική συμπεριφορά των στερεών. Οι Wang et al. [49] μελέτησαν την αναγωγή των NO_3^- με τη χρήση διμεταλλικού καταλύτη Cu-Pd/AC (activated carbon) σε φυσικό νερό. Ο καταλύτης αυτός σε αποσταγμένο νερό παρουσίασε υψηλή ενεργότητα αναγωγής των NO_3^- και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 (98%). Όμως, τα οργανικά είδη που βρίσκονταν στο φυσικό νερό *απενεργοποίησαν αναντίστρεπτα* τον καταλύτη. Μετά την αφαίρεση των διαφόρων οργανικών ειδών με οζονόλυση, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι τα Cl^- που



βρίσκονταν στο φυσικό νερό επίσης ελάττωναν την ενεργότητα του καταλύτη και την εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Ο καταλύτης όμως αυτή τη φορά μπορούσε να αναγεννηθεί.

Σύμφωνα με τους Wang et al. [49] τα SO_4^{2-} και κατιόντα Mg^{2+} , Ca^{2+} και K^+ επιδρούν λίγο ή καθόλου στην καταλυτική συμπεριφορά του διμεταλλικού καταλύτη Cu-Pd/AC. Κατά την καταλυτική αναγωγή των NO_3^- στο φυσικό νερό σχηματίστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις NH_4^+ από τα ανώτατα επιτρεπτά επίπεδα (0.5 mg/L). Οι Palomares et. al. [50] μελέτησαν την αντίδραση αναγωγής NO_3^- σε διάφορα φυσικά νερά με τη χρήση διμεταλλικών καταλυτών (Sn ή Cu)-Pd/ Al_2O_3 . Τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι οι καταλύτες αυτοί σε φυσικά νερά με χαμηλή αγωγιμότητα παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα αναγωγής των NO_3^- , αλλά χαμηλή εκλεκτικότητα σε N_2 . Αντίθετα, σε φυσικά νερά με υψηλή αγωγιμότητα έχει παρατηρηθεί γρήγορη απενεργοποίηση του καταλύτη. Η απενεργοποίηση αυτή αποδίδεται στην επικάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από άλατα ασβεστίου, και στην δηλητηρίαση των ενεργών κέντρων Pd από τις διάφορες θειούχες ενώσεις που βρίσκονται στο φυσικό νερό. Οι Franch et al. [51] με βάση τα αποτελέσματα που έλαβαν από φάσματα XPS αποδίδουν την απενεργοποίηση των καταλυτών Sn-Pd/ Al_2O_3 στην μη-αντιστρεπτή οξειδωση μερικών ενεργών κέντρων Pd-Sn, χωρίς να αποκλείουν και την απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω της επικάλυψης διαφόρων ιόντων που βρίσκονται στα φυσικά νερά στην επιφάνεια του καταλύτη.

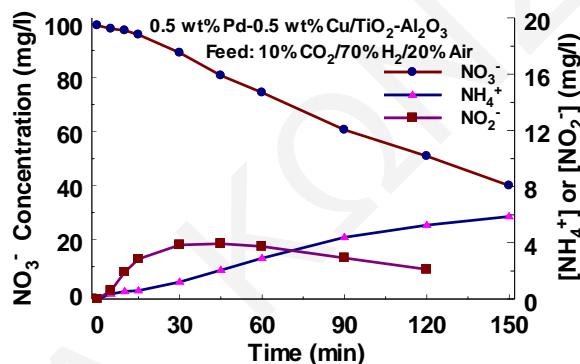
5.10. Επίδραση CO_2 στο Αναγωγικό Ρεύμα Τροφοδοσίας

Έχει αναφερθεί προηγουμένως ότι η παρουσία HCO_3^- στο διάλυμα βρίσκεται πάντα σε χημική ισορροπία με τα CO_3^{2-} και το διαλυμένο $\text{CO}_2(\text{aq})$, όπου η συγκέντρωση του κάθε είδους εξαρτάται σημαντικά από το pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, σε περιοχή pH=0.0-6.5 κυρίαρχο είδος είναι το $\text{CO}_2(\text{aq})$, σε pH=7-10 το HCO_3^- και σε pH>11 το CO_3^{2-} [40]. Με βάση τα πιο πάνω θεωρήσαμε ότι με ρύθμιση του pH του διαλύματος αντίδρασης σε τιμές κάτω από 7 θα επιτυγχάνετο η μετατροπή των HCO_3^- σε διαλυμένο $\text{CO}_2(\text{aq})$, με αποτέλεσμα το πρόβλημα των HCO_3^- να παύει να υφίσταται. Για το σκοπό αυτό έγιναν τα πιο κάτω καταλυτικά πειράματα όπου στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας προστέθηκε αέριο CO_2 .

Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική αντίδραση αναγωγής των NO_3^- παρουσία 3.33 mmol/L HCO_3^- , και ως αναγωγικό αέριο τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρας. Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζονται τα προφίλ μετατροπής των NO_3^- και των παραγόμενων NH_4^+ και NO_2^- που λαμβάνονται στον καταλύτη 0.5%κ.β.Pd-0.5%κ.β.Cu/ TiO_2 - Al_2O_3 παρουσία



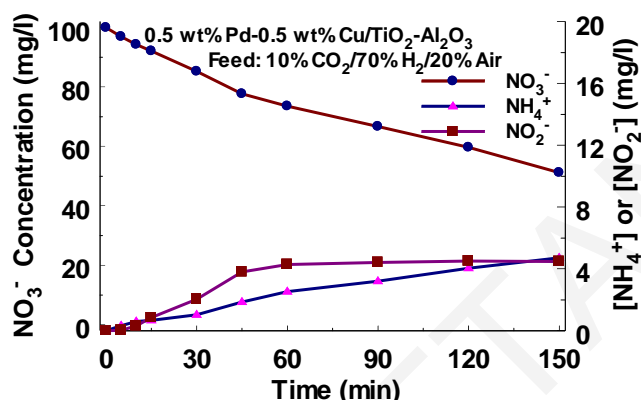
3.33 mmol/L HCO_3^- (ως NaHCO_3). Ως αναγωγικό αέριο τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρας. Στα πρώτα 15 min της αντίδρασης το pH κυμάνθηκε από 9.8 μέχρι 7. Επομένως, στα πρώτα 15 min της αντίδρασης στο διάλυμα υπήρχαν HCO_3^- και όχι CO_3^{2-} . Το πιο πάνω γεγονός επιβεβαιώνεται και από το προφίλ της συγκέντρωσης των NO_3^- (Σχήμα 5.17), όπου ο ρυθμός μετατροπής των NO_3^- είναι πολύ αργός λόγω της παρεμπόδισης από τα HCO_3^- . Μετά τα πρώτα 15 min αντίδρασης το pH μειώθηκε κάτω από την τιμή 7.0 και διατηρήθηκε στην τιμή αυτή μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Επομένως, τα HCO_3^- μετατράπηκαν σε $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ με αποτέλεσμα ο ρυθμός της αντίδρασης να αυξάνεται αισθητά (Σχήμα 5.17). Συμπερασματικά, θα μπορούσε κανείς να πει ότι με την παρουσία του CO_2 στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας ο καταλύτης παραμένει ενεργός μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Το αρνητικό στοιχείο που επιφέρει η παρουσία του CO_2 είναι το γεγονός ότι παράγονται υψηλές ποσότητες NH_4^+ (6 mg/L). Στο πιο πάνω αρνητικό γεγονός μπορεί να συμβάλλουν και τα Na^+ , γεγονός που χρήζει περαιτέρω έρευνας.



Σχήμα 5.17. Συγκεντρώσεις NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_0 = 3.33 \text{ mmol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $\text{pH} = 6.5-9.8$. Αναγωγικές συνθήκες: 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρας, $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

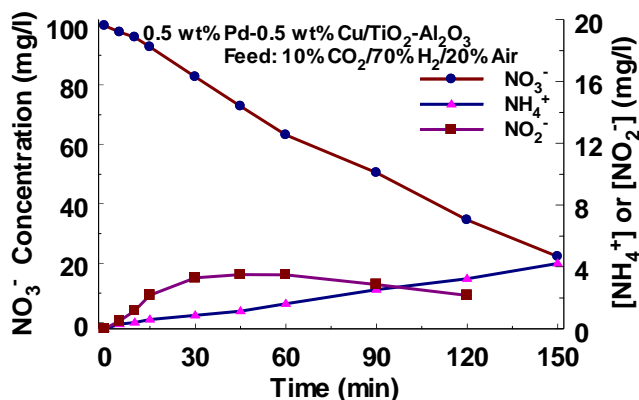
Ακολούθως μελετήθηκε η καταλυτική αντίδραση αναγωγής των NO_3^- παρουσία 3.33 mmol/L CO_3^{2-} , και ως αναγωγικό αέριο τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρας. Στο διάλυμα της αντίδρασης προστέθηκαν 3.33 mmol/L CO_3^{2-} (ως Na_2CO_3). Όμως, επειδή το pH του διαλύματος ήταν γύρω στο 9.0, στην ουσία το διάλυμα περιείχε HCO_3^- και όχι CO_3^{2-} . Με σκοπό τη μετατροπή των HCO_3^- σε $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ διαβιβάστηκε, πριν αρχίσει η αντίδραση, αέριο CO_2 (50 NmL/min) για 30 min. Πράγματι, η χρήση ροής CO_2

επέφερε την πτώση του pH από την τιμή 9.0 στη τιμή 5.5, με αποτέλεσμα τη μετατροπή των HCO_3^- σε $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.18, η πιο πάνω μεθοδολογία ήταν επιτυχής με αποτέλεσμα ο καταλύτης να παραμένει ενεργός καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Όμως, και σ' αυτή την περίπτωση παρατηρείται ότι το $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ και τα ιόντα Na^+ προκαλούν την παραγωγή αυξημένων συγκεντρώσεων NH_4^+ (4.3 mg/L).



Σχήμα 5.18. Συγκεντρώσεις NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{HCO}_3^-]_0 = 3.33 \text{ mmol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $\text{pH} = 5.5\text{-}8.0$. Αναγωγικές συνθήκες: 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρας, $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

Ακολούθως μελετήθηκε η καταλυτική αναγωγή των NO_3^- παρουσία 1.64 mmol/L HCO_3^- , και ως αναγωγικό αέριο τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρας. Στο διάλυμα της αντίδρασης προστέθηκαν 1.64 mmol/L HCO_3^- (NaHCO_3). Όμως, επειδή το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης κυμάνθηκε από 5.6 μέχρι 6.1, τα HCO_3^- μετατράπηκαν σε $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ με αποτέλεσμα ο καταλύτης να παραμένει ενεργός καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης (Σχήμα 5.19). Σημαντικό είναι το γεγονός ότι η παρουσία του CO_2 στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας δεν επέτρεψε να αυξηθεί το pH σε τιμές μεγαλύτερες του 6.0. Αν το pH ήταν μεγαλύτερο από 7.0, τότε το $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ θα μετατρεπόταν σε HCO_3^- με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη. Και σ' αυτή την περίπτωση παρατηρείται ότι το $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ και τα ιόντα Na^+ προκαλούν την παραγωγή αυξημένων ποσοτήτων NH_4^+ (4.2 mg/L).



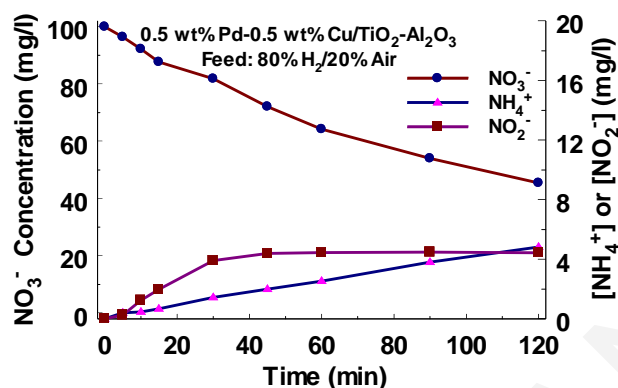
Σχήμα 5.19. Συγκεντρώσεις NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_0 = 1.64 \text{ mmol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $\text{pH} = 5.6\text{-}6.1$. Αναγωγικές συνθήκες: 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρα, $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

Ακολούθως θεωρήθηκε σωστό να μελετηθεί η αντίδραση αναγωγής των NO_3^- παρουσία $3.33 \text{ mmol/L HCO}_3^-$, αφού προηγουμένως διαβιβαστεί αέριο CO_2 (50 NmL/min) για 30 min και ακολούθως αέριο He για 10 min. Η πιο πάνω μεθοδολογία είχε ως σκοπό τη μετατροπή αρχικά των HCO_3^- σε $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ και ακολούθως τη διαφυγή των τελευταίων από το διάλυμα και τον αντιδραστήρα ως αέριο CO_2 . Επομένως, το διάλυμα της αντίδρασης στην ουσία θα περιείχε μόνο NO_3^- και Na^+ . Σ' αυτό το καταλυτικό πείραμα χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό αέριο τροφοδοσίας 20% αέρα/80% H_2 (απουσία CO_2).

Πράγματι, με την πιο πάνω μεθοδολογία επιτεύχθηκαν τα προαναφερθέντα. Η ροή του CO_2 είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH του διαλύματος στη τιμή 5.5, με αποτέλεσμα τη μετατροπή των HCO_3^- σε διαλυμένο CO_2 ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$). Επομένως, με τη ροή He για 10 min το $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ διέφυγε από το διάλυμα και τον αντιδραστήρα ως αέριο CO_2 . Το γεγονός ότι το $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ διέφυγε από το διάλυμα και τον αντιδραστήρα επιβεβαιώθηκε από το pH του διαλύματος που κυμάνθηκε στις τιμές 7.1 μέχρι 8.7. Σε αυτές τις τιμές pH αν υπήρχε $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ θα είχε μετατραπεί σε HCO_3^- με αποτέλεσμα να είχε απενεργοποιηθεί ο καταλύτης. Κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρήθηκε (Σχήμα 5.20).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.20, η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για να επιλυθεί το πρόβλημα της αρνητικής παρουσίας των HCO_3^- ήταν επιτυχής, με αποτέλεσμα ο καταλύτης να παραμένει ενεργός καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Το μόνο αρνητικό είναι το γεγονός

ότι αυξάνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ λόγω της παρουσίας των κατιόντων Na^+ .

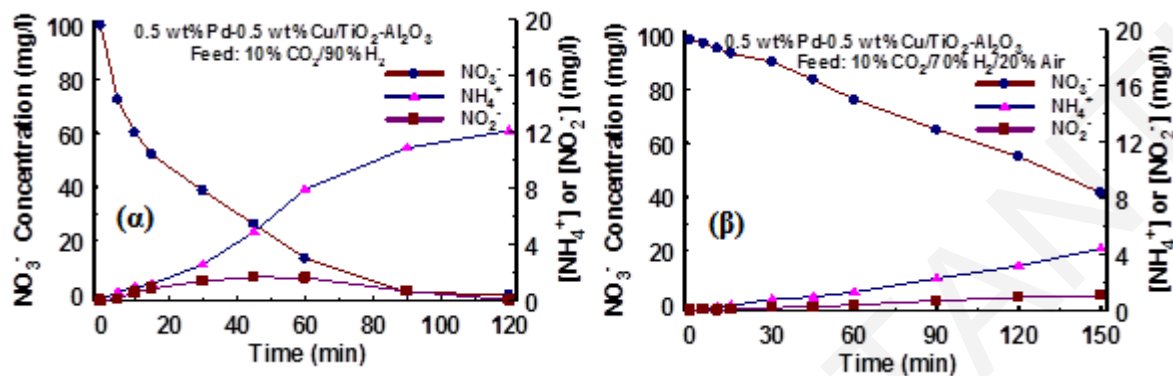


Σχήμα 5.20. Συγκεντρώσεις NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{HCO}_3^-]_0 = 3.33 \text{ mmol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{cat}} = 4.2 \text{ g}$, $\text{pH} = 7.1\text{-}8.7$. Αναγωγικές συνθήκες: 20% αέρα/80% H_2 , $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

Τέλος, θεωρήθηκε αναγκαίο να μελετηθεί η αντίδραση αναγωγής των NO_3^- απουσία κάποιου άλλου ιόντος, με αναγωγικό αέριο τροφοδοσίας 10% CO_2 /90% H_2 ή 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρα. Αυτά τα δύο καταλυτικά πειράματα είχαν ως σκοπό να μελετηθεί η επίδραση που έχει η παρουσία του CO_2 (απουσία Na^+) στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζονται τα προφίλ συγκεντρώσεων των αντιδρώντων NO_3^- και των παραγόμενων NH_4^+ και NO_2^- που λαμβάνονται για τον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ με χρήση αναγωγικού αερίου τροφοδοσίας 10% CO_2 /90% H_2 (α), και 10% CO_2 /70% H_2 /20% αέρα (β). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.21, η παρουσία του CO_2 στο αναγωγικό αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας οδήγησε στην παραγωγή σημαντικά υψηλότερων ποσοτήτων NH_4^+ (12 και 4 mg/L) σε σχέση με την περίπτωση που στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας υπάρχει μόνο αέρας και H_2 (0.8 mg/L, Σχήμα 5.4). Επομένως, ως καταληκτικό σχόλιο μπορεί να αναφερθεί ότι το πρόβλημα της απενεργοποίησης του καταλύτη από τα HCO_3^- επιλύεται με την προσθήκη $\text{CO}_{2(aq)}$ στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Η παρουσία όμως του αερίου CO_2 έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 , γεγονός μη επιθυμητό. Η περαιτέρω έρευνα για επίλυση του προβλήματος της

εκλεκτικότητας της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών παρουσία HCO_3^- παραμένει επομένως πολύ προκλητική, αφού η παρούσα εργασία έδειξε τον τρόπο επίλυσης του προβλήματος της απενεργοποίησης του καταλύτη παρουσία HCO_3^- στο προς επεξεργασία υδατικό μέσο για καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων.



Σχήμα 5.21. Συγκεντρώσεις NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ στην υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%κ.β Pd-0.5%κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ με χρήση αναγωγικού αερίου τροφοδοσίας 10% CO₂/90% H₂ (α), και 10% CO₂/70% H₂/20% αέρας (β). Συνθήκες αντίδρασης: $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W_{\text{κατ}} = 4.2 \text{ g}$, $\text{pH} = 3-5.8$, $P = 1 \text{ atm}$, $Q = 100 \text{ NmL/min}$.

Βιβλιογραφία

- [1] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 341.
- [2] K. Wada, T. Hirata, S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *Catal. Today* 185 (2012) 81.
- [3] O.S.G.P. Soares, E.O. Jardim, Á. Reyes-Carmona, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, E. Rodríguez-Castellón, J.J.M. Órfão, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereira, *J. Colloid Interf. Sci.* 369 (2012) 294.
- [4] Y.-n. Guo, J.-h. Cheng, Y.-y. Hu, D.-h. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* 125 (2012) 21.
- [5] J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J.A. Anderson, H. Vinek, *J. Catal.* 234 (2005) 282.
- [6] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, J.B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 40 (1979) 1129.
- [7] A. Bally, PhD Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1999.
- [8] G. Strukul, F. Pinna, M. Marella, L. Meregalli, M. Tomaselli, *Catal. Today* 27 (1996) 209.
- [9] A. Pintar, *Catal. Today* 77 (2003) 451.
- [10] J. Sá, H. Vinek, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 247.
- [11] R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 115.
- [12] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [13] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121–122 (1997) 273.
- [14] B.A. Silletti, R.T. Adams, S.M. Sigmon, A. Nikolopoulos, J.J. Spivey, H.H. Lamb, *Catal. Today* 114 (2006) 64.
- [15] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 45.
- [16] C.N. Costa, PhD Thesis, University of Cyprus, 2003.
- [17] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79.
- [18] S. Hörold, K.D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today* 17 (1993) 21.
- [19] M. Hähnlein, U. Prüsse, S. Hörold, K.-D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997) 90.
- [20] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 313.
- [21] J. Wärna, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula, *Chem. Ing. Tech.* 49 (1994) 5763.
- [22] J. Sá, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 409.
- [23] J. Sá, D. Gasparovicova, K. Hayek, E. Halwax, J.A. Anderson, H. Vinek, *Catal. Lett.* 105 (2005) 209.
- [24] U. Prüsse, M. Kröger, K.D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997) 87.
- [25] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catal. Lett.* 91 (2003) 69.



- [26] F. Zhang, S. Miao, Y. Yang, X. Zhang, J. Chen, N. Guan, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7665.
- [27] F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *J. Catal.* 220 (2003) 182.
- [28] L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43.
- [29] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, *J. Catal.* 207 (2002) 37.
- [30] S. Horold, T. Tacke, K.D. Vorlop, *Environ. Technol.* 14 (1993) 931.
- [31] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 81.
- [32] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 31.
- [33] O.M. Ilinitich, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 237.
- [34] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 256 (2008) 15.
- [35] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 79.
- [36] K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836.
- [37] X. Fan, C. Franch, E. Palomares, A.A. Lapkin, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 458.
- [38] A.J. Lecloux, *Catal. Today* 53 (1999) 23.
- [39] A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Catal.* 202 (2001) 387.
- [40] Ι. Πασχαλίδης, "Σημειώσεις μαθήματος ΧΗΜ 695", Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2004.
- [41] A. Pintar, M. vetinc, J. Levec, *J. Catal.* 174 (1998) 72.
- [42] Y. Wang, J. Qu, H. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272 (2007) 31.
- [43] A. Pintar, J. Batista, *Catal. Today* 53 (1999) 35.
- [44] Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 233.
- [45] B.P. Chaplin, E. Roundy, K.A. Guy, J.R. Shapley, C.I. Werth, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3075.
- [46] B.P. Chaplin, J.R. Shapley, C.J. Werth, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5491.
- [47] F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 265.
- [48] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal. Today* 172 (2011) 90.
- [49] Y. Wang, Y. Sakamoto, Y. Kamiya, *Appl. Catal. A: Gen.* 361 (2009) 123.
- [50] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal. Today* 149 (2010) 348.



- [51] C. Franch, E. Rodríguez-Castellón, Á. Reyes-Carmona, A.E. Palomares, Appl. Catal. A: Gen. 425–426 (2012) 145.



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



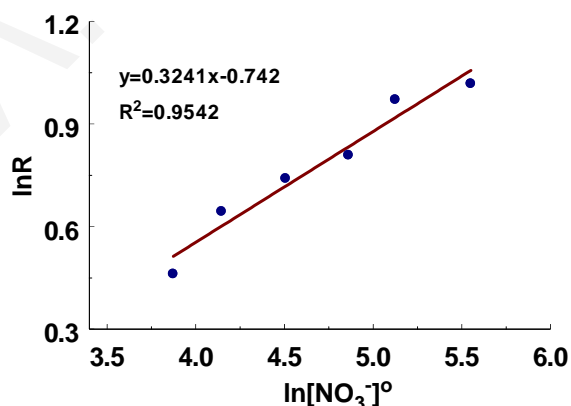
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ NO₃⁻ ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

6.1. Εισαγωγή

Μια απλή μελέτη της κινητικής μιας καταλυτικής αντίδρασης (τάξη αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα) αρκετές φορές μπορεί να δώσει πληροφορίες τις οποίες μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει για την καλύτερη κατανόηση σημαντικών παραμέτρων του μηχανισμού της αντίδρασης [1, 2]. Με βάση τα πιο πάνω, στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έγινε μελέτη της κινητικής (τάξη αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα) των αντιδράσεων NO₃⁻/H₂ και NO₃⁻/H₂/O₂.

6.2. Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Αναγωγής NO₃⁻ με Υδρογόνο

Οι κινητικές μελέτες έγιναν στον καταλύτη 0.5%κ.β. Pd-0.5%κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ (d_p<0.14mm) παρουσία και απουσία οξυγόνου (αέρας) στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Στα Σχήματα 6.1 και 6.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του αρχικού ρυθμού (κινητικού) της αντίδρασης μετατροπής των NO₃⁻ από το λογάριθμο της αρχικής συγκέντρωσης [NO₃⁻]⁰ (Σχ. 6.1) και της μερικής πίεσης του υδρογόνου παρουσία αέρα (Σχ. 6.2α) και απουσία αέρα (Σχ. 6.2β).



Σχήμα 6.1. Εξάρτηση του λογαρίθμου του αρχικού ρυθμού (κινητικού) μετατροπής των NO₃⁻ από το λογάριθμο της αρχικής συγκέντρωσης [NO₃⁻]⁰ στην περιοχή 50 - 300 mg/L, T=25°C, P_{H₂} = 1 atm.

Για την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ σε ένα αντιδραστήρα batch για το αντιδρών νιτρικό ιόν δίνεται η πιο κάτω απλοποιημένη σχέση, όπου ο ρυθμός της αντίδρασης έχει εκφρασθεί εμπειρικά, θεωρώντας x και y τις τάξεις αντίδρασης για το νιτρικό ιόν και το υδρογόνο, αντίστοιχα:

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = k[NO_3^-]^x P_{H_2}^y \quad (6.1)$$

όπου, k η φαινόμενη κινητική σταθερά, $[NO_3^-]$ η συγκέντρωση των NO₃⁻ σε συγκεκριμένο χρόνο t , και P_{H_2} η μερική πίεση του υδρογόνου. Μετά από λογαρίθμιση της πιο πάνω εξίσωσης (6.1), λαμβάνεται η πιο κάτω σχέση:

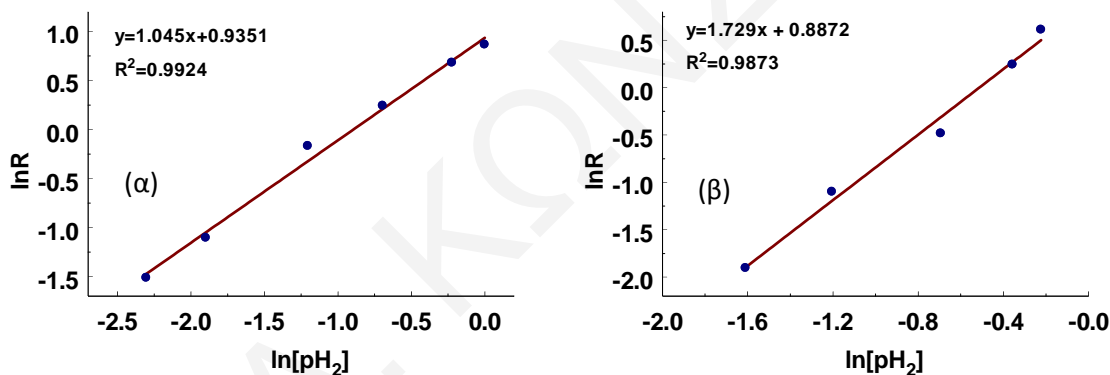
$$\ln \frac{d[NO_3^-]}{dt} = \ln k + x \ln [NO_3^-] + y \ln P_{H_2} \quad (6.2)$$

Από την πιο πάνω εξίσωση (6.2) είναι φανερό η γραμμική εξάρτηση του λογάριθμου του αρχικού ρυθμού της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻ από το λογάριθμο της αρχικής συγκέντρωσης των NO₃⁻ (Σχ. 6.1) και της μερικής πίεσης του υδρογόνου απουσία αέρα (Σχ. 6.2α) και παρουσία αέρα (Σχ. 6.2β). Επομένως, από τις κλίσεις των ευθειών που δίνονται στα Σχήματα 6.1 και 6.2α-6.2β μπορούν να βρεθούν οι τάξεις της αντίδρασης ως προς τα NO₃⁻ και ως προς το υδρογόνο, απουσία και παρουσία αέρα (20 vol%) στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα πιο πάνω η τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO₃⁻ βρέθηκε ίση με $x=0.32$ και η τάξη της αντίδρασης ως προς το H₂ παρουσία αέρα (20 vol%) και απουσία αέρα στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας ίση με $y=1.73$ και $y=1.04$, αντίστοιχα. Το πειραματικό σφάλμα στις εν λόγω κινητικές μετρήσεις υπολογίστηκε να είναι μικρότερο του 10% σε όλη την περιοχή τιμών.

Η χαμηλή τάξη αντίδρασης ως προς τα NO₃⁻ ($x=0.32$) υποδεικνύει ότι τα NO₃⁻ προσροφούνται ισχυρά στην ενεργό διμεταλλική φάση Pd-Cu οδηγώντας σε μια σχετικά μεγάλη επιφανειακή συγκέντρωση. Χαμηλή τάξη αντίδρασης ως προς τα NO₃⁻ βρέθηκε και από άλλους ερευνητές [3, 4] για τον καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃. Αντίθετα, έχει αναφερθεί [5] πρώτης τάξης αντίδραση ως προς τα NO₃⁻ για χαμηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ (< 100 mg/L) και μηδενική τάξη για υψηλές συγκεντρώσεις NO₃⁻ (> 150 mg/L) για τον καταλύτη 4.7%κ.β. Pd-1.4%κ.β. Cu/γ-Al₂O₃. Ο Lecloux [6] μελετώντας την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu (Pd/Cu=4 ή 1) βρήκαν ότι η τάξη αντίδρασης ως προς τα NO₃⁻ ήταν ίση με 0.6. Οι Mikami et al. [7] έχουν μελετήσει επίσης την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ σε καταλύτη Pd-Cu/AC (activated carbon) και έχουν βρει ότι η τάξη της αντίδρασης



ως προς τα NO_3^- και NO_2^- ήταν ίση με 0.2 και 1.0, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι η τάξη της αντίδρασης ως προς τα NO_3^- και NO_2^- είναι διαφορετική υποδηλώνει ότι τα δύο αυτά ανιόντα προσροφούνται και ανάγονται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και από μελέτες προσρόφησης που έκαναν, οι οποίες έδειξαν ότι τα NO_3^- πιθανόν να προσροφούνται σε διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu, ενώ τα NO_2^- στην επιφάνεια Pd (συμπεριλαμβανομένου και των διμεταλλικών ενεργών κέντρων Pd-Cu). Επιπρόσθετα, το γεγονός ότι οι μελέτες προσρόφησης έδειξαν ότι οι ποσότητες προσροφημένου NO_2^- είναι μικρές δικαιολογούν την υψηλή τάξη αντίδρασης που βρέθηκε. Επιπλέον, οι πιο πάνω ερευνητές παρατήρησαν ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των NO_3^- η εκλεκτικότητα σε NH_4^+ ελαττώνεται. Αυτό εξηγήθηκε από το γεγονός ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των NO_3^- αυξάνεται και η ποσότητα των προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών -NO και -N με αποτέλεσμα να είναι πιο πιθανό να βρεθούν τα πιο πάνω ενδιάμεσα είδη σε δύο γειτονικές θέσεις οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό N_2 .



Σχήμα 6.2. Εξάρτηση του λογαρίθμου του αρχικού ρυθμού (κινητικού) της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- ως προς το λογάριθμο της μερικής πίεσης του υδρογόνου, απουσία αέρα (α) και παρουσία αέρα (20 vol%) (β). Περιοχή μερικής πίεσης υδρογόνου: 0.1-1 bar, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{NO}_3^-]^0 = 100 \text{ mg/L}$.

Η υψηλή τάξη αντίδρασης ως προς το H_2 (παρουσία και απουσία αέρα) που βρέθηκε υποδεικνύει ότι η αντίδραση αναγωγής των NO_3^- εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών H (θ_{H}). Αυτά τα είδη σχηματίζονται κατά τη διασπαστική χημική προσρόφηση του υδρογόνου στην επιφάνεια του Pd. Η επιφανειακή συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών H (θ_{H}) καθορίζεται από το ρυθμό μεταφοράς του υδρογόνου από την υγρή φάση προς τη στερεά φάση, το ρυθμό προσρόφησης του υδρογόνου στη μεταλλική φάση

Pd, και το ρυθμό υδρογόνωσης (κατανάλωση H) των ενδιάμεσων ειδών NO-s και NH_x-s (βλέπε Πίνακα 6.1) [8, 9]. Με βάση τα πιο πάνω πειραματικά αποτελέσματα μπορεί να ισχυριστεί κανείς ότι ο ρυθμός διάχυσης του υδρογόνου στην υγρή φάση μέσα στους πόρους του καταλύτη είναι πιο αργός από αυτό των NO₃⁻. Οι ρυθμοί διάχυσης αυτών των δύο ειδών εξαρτώνται από το λόγο των συντελεστών διάχυσης (D_{eff}) των δύο διαχεόντων ειδών, τη συγκέντρωσή τους στο κυρίως διάλυμα, και από την κινητική της αντίδρασης υδρογόνωσης των NO₃⁻ στη διμεταλλική φάση Pd-Cu (βλέπε Πίνακα 6.1).

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα (αρχική συγκέντρωση NO₃⁻ = 16.1 x 10⁻⁴ mol/L, συγκέντρωση διαλυμένου υδρογόνου στο διάλυμα = 4 x 10⁻⁴ mol/L (1 atm H₂, 25°C)), και για τιμή του λόγου D_{H₂}/D_{NO₃⁻} (T=25°C) στο νερό περίπου ίση με 2.0 [10, 11] δεν μπορεί να αποκλειστεί το γεγονός ότι ο ρυθμός διάχυσης του υδρογόνου, μέσα στους πόρους του καταλύτη μπορεί να αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό υδρογόνωσης των NO₃⁻. Τα πιο πάνω δικαιολογούν το γεγονός ότι η τάξη της αντίδρασης ως προς το H₂ είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα.

Οι Mikami et al. [7] μελέτησαν την κινητική της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ με χρήση καταλύτη Pd-Cu/AC και βρήκαν ότι η τάξη της αντίδρασης ως προς το υδρογόνο κυμαίνεται από 0.2 μέχρι 0.3. Ο Lecloux [6] βρήκε ότι η τάξη αντίδρασης ως προς το υδρογόνο είναι γύρω στο 0.34 για αναλογία Pd/Cu ίση με 4/1, και γύρω στο 0.6 για αναλογία Pd/Cu ίση με 1/1. Οι Pintar et al. [5] βρήκαν ότι η τάξη αντίδρασης ως προς το υδρογόνο είναι ίση με 0.5. Το γεγονός ότι τα αποτελέσματα της παρούσης Δ.Δ. δεν συμφωνούν με τα αποτελέσματα των πιο πάνω ερευνητών μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική χημική σύσταση των υποστρωμάτων για εναπόθεση του Pd/Cu, και επομένως στα διαφορετικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας που αυτά παρουσιάζουν. Επίσης, η επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pd και Cu, παράμετρος η οποία καθορίζει την έκταση της διεπιφάνειας, η οποία με τη σειρά της θα καθορίζει και το ρυθμό διάχυσης του ατομικού υδρογόνου, όπως επίσης και τη συγκέντρωση ενεργών κέντρων της κάθε μεταλλικής φάσης.

Το σημαντικό γεγονός ότι βρέθηκε χαμηλότερη τάξη αντίδρασης ως προς το υδρογόνο απουσία παρά παρουσία αέρα στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας υποδεικνύει ότι το οξυγόνο του αέρα οξειδώνει μέρος από τα προσροφημένα ατομικά είδη H, με αποτέλεσμα η αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ να εξαρτάται περισσότερο από τη συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού H₂. Το πιο πάνω αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με την εξήγηση που



δόθηκε προηγουμένως (βλέπε Κεφ. 5.3) για το πώς μπορεί η παρουσία O₂ στο αναγωγικό ρεύμα τροφοδοσίας να βελτιώνει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂.

Για να εξαχθεί μια κινητική εξίσωση που να εκφράζει σωστά τον μηχανισμό της αντίδρασης και να ταυτίζεται απόλυτα με τα πειραματικά κινητικά αποτελέσματα πρέπει πρώτα να είναι γνωστά τα στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης. Πιο κάτω θα αναφερθούν σημαντικά στοιχεία του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻, και πιο συγκεκριμένα τα μηχανιστικά βήματα που οδηγούν στην παραγωγή N₂ και των διαφόρων παραπροϊόντων (NH₄⁺, N₂O και NO₂⁻), όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

6.3. Κινητικές-Μηχανιστικές Μελέτες της Αντίδρασης Αναγωγής NO₃⁻ με Υδρογόνο σε Στηριζόμενους Καταλύτες Pd-Cu με βάση τη Βιβλιογραφία

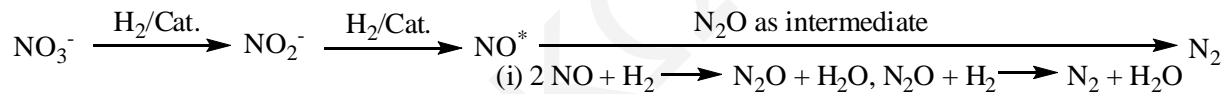
Έχει πειραματικά αποδειχτεί ότι η προσρόφηση και αναγωγή των NO₃⁻ γίνεται σε διμεταλλικά ενεργά κέντρα Pd-Cu μέσω μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ των NO₃⁻ και του μετάλλου ενισχυτή (π.χ. Cu) [12-16], όπου το μέταλλο ενισχυτής αναγεννάται μέσω της διασπαστικής προσρόφηση του H₂ στο ευγενές μέταλλο (π.χ., Pd) [17, 18]. Έχει επίσης βρεθεί ότι τα NO₂⁻ υδρογονώνονται εύκολα σε ενεργά μονομεταλλικά κέντρα ενός ευγενούς μετάλλου (κυρίως Pd) κάτω από ήπιες συνθήκες (10-25°C, και 1 atm) [5, 12, 14, 17, 19-25]. Στις περισσότερες μελέτες τα NO₂⁻ καταναλώνονται πλήρως με την ολοκλήρωση της αντίδρασης, αλλά οι ποσότητες των παραγόμενων NH₄⁺, N₂ και N₂O διαφέρουν ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα που έχει χρησιμοποιηθεί. Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός μη επιθυμητών παραπροϊόντων στην υγρή φάση (NO₂⁻ και NH₄⁺) ή στην αέρια φάση (N₂O), είναι σημαντικό να κατανοηθούν τα στάδια κλειδιά (key elementary steps) του μηχανισμού της αντίδρασης στα οποία οφείλεται ο σχηματισμός των NH₄⁺ και N₂.

Πιστεύεται ότι τα προσροφημένα είδη NO στο Pd αποτελούν το ενδιάμεσο σημαντικό βήμα στο σχηματισμό του τελικού επιθυμητού προϊόντος N₂ [4, 5, 8, 18, 19, 26]. Έχει επιβεβαιωθεί με *in situ* ATR-IR ότι το -NO σχηματίζονται στην επιφάνεια του Pd κατά την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ [8]. Στη βιβλιογραφία προτείνονται τέσσερις μηχανισμοί σχηματισμού N₂ διαμέσου του -NO:

- (i) μέσω της καταλυτικής αναγωγής του ενδιάμεσου N₂O [4, 8, 19]
- (ii) μέσω της διάσπασης των προσροφημένων ειδών -NH [5, 26]
- (iii) μέσω της σύζευξης δύο γειτονικά προσροφημένων ειδών -N [7, 18, 27, 28], και
- (iv) μέσω της αντίδρασης των προσροφημένων ειδών -N και -NO [7, 27, 28].

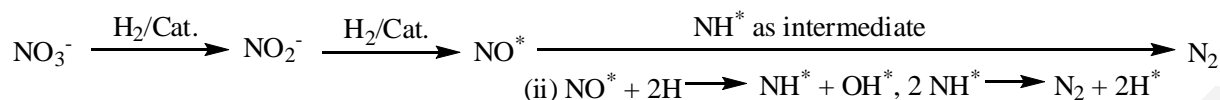


Αρχικά προτάθηκε ότι τα βήματα που οδηγούν στο σχηματισμό N₂ στην καταλυτική αναγωγή των NO₃⁻ είναι τα ίδια με την περίπτωση της βιολογικής απονίτρωσης με αυτότροφους μικροοργανισμούς [4, 19, 23]. Σ' αυτήν την υπόθεση πιστεύεται ότι τα -NO και -N₂O αποτελούν ενδιάμεσα είδη κλειδιά στο σχηματισμό N₂. Σε αρκετές περιπτώσεις κατά την καταλυτική αναγωγή των NO₃⁻ έχει ανιχνευθεί αέριο N₂O [18, 23, 24, 29, 30]. Τελευταίες μελέτες ισχυρίζονται ότι το N₂ σχηματίζεται κυρίως διαμέσου του N₂O [8], ή ότι αποτελεί παράλληλο μονοπάτι με αυτό του σχηματισμού N₂ μέσω του -NO [18, 24, 30, 31]. Έχει αποδειχτεί ότι το N₂O σχηματίζεται από την αντίδραση των επιφανειακών ειδών -NO και -N (NO-s + N-s → N₂O + 2s) [18, 27, 28]. Οι Belton et al. [32] με χρήση φασματοσκοπίας θερμικής εκρόφησης NO (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS) έχουν μελετήσει την αντίδραση μεταξύ προσροφημένων -NO και -N (σε επιφάνεια Rh) και έχουν καταλήξει ότι το μονοπάτι αντίδρασης: NO-s + N-s → N₂O → N₂ δεν ισχύει, συνεπώς, δεν υπάρχει πειραματική απόδειξη του πιο πάνω μηχανιστικού δρόμου. Επομένως, το N₂O είναι πιο πιθανόν να αποτελεί παραπροϊόν της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻ παρά ένα ενδιάμεσο προϊόν το οποίο να αποτελεί κλειδί για την παραγωγή N₂, σε αντίθεση με την αλληλουχία αντιδράσεων που παρουσιάζονται στο πιο κάτω Σχήμα 6.3:



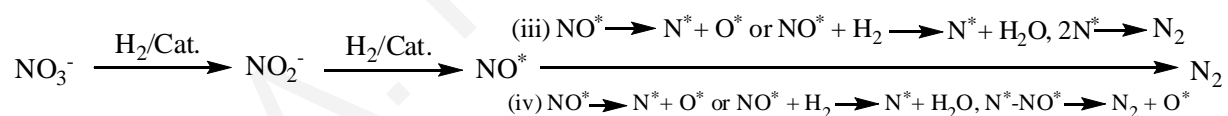
Σχήμα 6.3. Σχηματισμός N₂ μέσω NO* και N₂O, όπου * προσροφημένο είδος [32].

Στις κινητικές μελέτες των Warna et al. [26] υιοθετήθηκε ότι ο σχηματισμός N₂ προέρχεται από την επιφανειακή διάσπαση των ειδών NH*. Το πιο πάνω έγινε δεκτό και από τους Pintar et al. [5]. Στο πιο πάνω μηχανιστικό μονοπάτι της αντίδρασης πιστεύεται ότι ο σχηματισμός N₂ προέρχεται από τα προσροφημένα ενδιάμεσα είδη NO* και NH*. Αρχικά αντιδρούν τα NO* και H* σχηματίζοντας NH* στο Pd, και ακολούθως από την επιφανειακή διάσπαση των τελευταίων σχηματίζεται το N₂ (Σχήμα 6.4). Ωστόσο, μέχρι τώρα δεν έχει αποδειχθεί πειραματικά ο πιο πάνω μηχανισμός. Οι Ilinitich et al. [18] μελέτησαν την αντίδραση μεταξύ NO* και H* στο Pd με TDS (υπό συνθήκες υψηλού κενού) και τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο σχηματισμός NH* από αντίδραση προσροφημένων NO* και H* (στο Pd) είναι απίθανος.



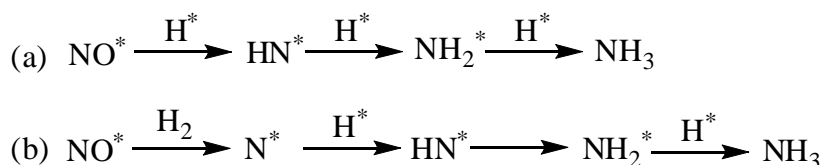
Σχήμα 6.4. Σχηματισμός N₂ διαμέσου NO* και NH*, όπου * προσροφημένο είδος [26].

Τελευταίες μελέτες της καταλυτικής αντίδρασης προσροφημένων ειδών NO* (σε ευγενές μέταλλο) με H₂ δείχνουν ότι το N₂ πιθανόν να παράγεται από την ένωση δύο ειδών N* [7, 18, 28, 32, 33] και από την αντίδραση μεταξύ των ειδών NO* και N* (Σχήμα 6.5) [7, 27, 28, 32-34]. Το N* πιστεύεται ότι σχηματίζεται είτε από τη διάσπαση του NO στο Pd (NO* → N* + O*) [18, 28] είτε από την καταλυτική αντίδραση του NO* και H₂ (NO* + H₂ → N* + H₂O) [35, 36]. Μόνο η τελευταία αντίδραση έχει αποδειχθεί με μετρήσεις υπεριώδους φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας [35] και άλλες μεθόδους [36]. Έχει βρεθεί ότι το ενεργειακό φράγμα διάσπασης (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) των NO* στο Pd είναι υψηλό (1.6 eV), με αποτέλεσμα να είναι μη επιτρεπτός ο σχηματισμός των N* [37, 38]. Επίσης, έχει βρεθεί ότι το ενεργειακό φράγμα της συνένωσης δύο N* στο Pd είναι υψηλό (135 kJ mol⁻¹ για το Rh) [27, 32, 33] και ότι ο σχηματισμός N₂ εννοείται από την αντίδραση των NO* και N* (NO* + N* → N₂ + O*) (στο Rh) [32, 33]. Επομένως, κατά την αναγωγή των NO₃⁻ σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης (25°C, P=1 atm), ο μηχανισμός (iii) ίσως να μην είναι πιθανός για το σχηματισμό N₂.



Σχήμα 6.5. Σχηματισμός N₂ μέσω NO* και N*, όπου * προσροφημένο είδος [7, 27, 28, 32-34].

Η NH₃ είναι το κύριο παραπροϊόν της καταλυτικής αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻. Οι Warnar et al. [26] προτείνουν ότι τα NH* σχηματίζονται στο Pd μέσω της αντίδρασης NO* και H* (Σχήμα 6.6a). Παρ' όλα αυτά, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι είναι δύσκολο να σχηματιστούν είδη NH* με αντίδραση των NO* και H₂ (Σχήμα 6.6a) [16, 36]. Για το λόγο αυτό ο μηχανισμός που προτείνεται για το σχηματισμό NH₃ είναι αυτός του Σχήματος 6.6b. Δηλαδή, σχηματισμός N* ως ενδιάμεσου είδους από αντίδραση του NO* και H* και ακολούθως επαναλαμβανόμενη υδρογόνωση του πρώτου σε NH₃.



Σχήμα 6.6. Σχηματισμός NH₃ μετά από συνεχόμενη προσθήκη υδρογόνου (H*) στο NO* [26].

Οι Fan et al. [9] βασισμένοι στα προαναφερθέντα μηχανιστικά βήματα εξήγαγαν την εξίσωση του ρυθμού αναγωγής των NO₃⁻ (Εξ. 6.4), όπως και τους ρυθμούς παραγωγής N₂ (Εξ. 6.16), NO₂⁻ (Εξ. 6.15) και NH₃ (Εξ. 6.17). Στον Πίνακα 6.1 φαίνονται τα μηχανιστικά βήματα που χρησιμοποίησαν για την εξαγωγή των κινητικών ρυθμών. Στην εργασία των πιο πάνω ερευνητών δεν είχε παρατηρηθεί παραγωγή N₂O, και επομένως το είδος αυτό δεν συμπεριλήφθηκε στα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Για την εξαγωγή των κινητικών ρυθμών έγιναν οι πιο κάτω υποθέσεις:

i) όσον αφορά την αναγωγή των NO₃⁻ σε διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu:

- αντίδραση οξειδοαναγωγής η οποία γίνεται μόνο σε διμεταλλικές θέσεις Pd-Cu
- προσρόφηση NO₃⁻ στα διμεταλλικά ενεργά κέντρα είναι γρήγορη και βρίσκεται σε ισοροπία
- αναγωγή του CuO σε Cu⁰ είναι γρήγορη και επιτυγχάνεται με τη μεταφορά υδρογόνου στα διμεταλλικά ενεργά κέντρα, και
- προσρόφηση H₂ στα διμεταλλικά ενεργά κέντρα είναι γρήγορη διεργασία.

ii) όσον αφορά την αναγωγή των NO₂⁻ σε μονομεταλλικές θέσεις Pd:

- NO₂⁻ επαναπροσροφούνται μόνο στην επιφάνεια Pd
- τα στάδια προσρόφησης/εκρόφησης H₂ και NO₂⁻ είναι αρκετά γρήγορα ούτως ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι οι επιφανειακές αντιδράσεις ελέγχουν το ρυθμό της αντίδρασης
- οι αντιδράσεις υδρογόνωσης είναι μη αντιστρεπτές και έχουν ίσες κινητικές σταθερές (k₁=k₂, k₅=k₆), και
- τα στάδια εκρόφησης N₂ και NH₃ είναι γρήγορα, με αποτέλεσμα οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των δύο αυτών ειδών να είναι ίσες με μηδέν.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα και για μόνιμες συνθήκες αντίδρασης, η συγκέντρωση των προσροφημένων NO₃⁻ εκφράζεται από την Εξίσωση (6.3).



$$[NO_3^{-,s}] = \frac{K_{+1}[NO_3^-][A_{bi}]}{K_{+1}[NO_3^-] + K_{-1} + k_{NO_3^-}} \quad (6.3)$$

Σύμφωνα με τις πιο πάνω υποθέσεις, η αντίδραση οξειδοαναγωγής αποτελεί το βήμα εκείνο που ελέγχει το ρυθμό αναγωγής των NO₃⁻ ($k_{NO_3^-} = K_{+1}[NO_3^-]$, $k_{NO_3^-} = K_{-1}$). Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί από την Εξίσωση (6.4):

$$r_{NO_3^-} = -k_{NO_3^-}[NO_3^{-,s}] = \frac{-k_{NO_3^-}K_{NO_3^-}[NO_3^-]}{K_{NO_3^-}[NO_3^-] + 1} [A_{bi}] \quad (6.4)$$

όπου, $[A_{bi}]$ εκφράζει την κανονικοποιημένη συγκέντρωση των ενεργών διμεταλλικών κέντρων (κανονικοποίηση με βάση 1 mol (μετάλλου). kg_{κατ.}⁻¹).

Σύμφωνα με τα στάδια αναγωγής των NO₂⁻ σε μονομεταλλικά ενεργά κέντρα Pd (Πίνακας 6.1), μπορούν να γραφούν οι πιο κάτω σχέσεις:

$$\theta_{NO_2^-} = K_{NO_2^-}[NO_2^{-,s}]\theta * \quad (6.5)$$

$$\theta_H = \sqrt{K_{H_2}[H_2^s]}\theta * \quad (6.6)$$

όπου, H_2^s και $NO_2^{-,s}$ είναι οι συγκεντρώσεις των H₂ και NO₂⁻ στην υγρή φάση κοντά στην επιφάνεια του στερεού. Η συγκέντρωση του H₂ στο κυρίως διάλυμα προσδιορίζεται από την μερική πίεση του H₂, τις σταθερές του νόμου Henry [39], και το συντελεστή μεταφοράς μάζας από την αέρια στην υγρή φάση. Σε μόνιμες συνθήκες αντίδρασης ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$r_{NO} = k_1\theta_{NO_2^-}\theta_H - k_2\theta_{NO}\theta_H - k_3\theta_{NO}\theta_N = 0 \quad (6.7)$$

$$r_N = k_2\theta_{NO}\theta_H - k_3\theta_{NO}\theta_N - k_4\theta_N\theta_H = 0 \quad (6.8)$$

$$r_{NO} = k_1\theta_{NO_2^-}\theta_H - k_2\theta_{NO}\theta_H - k_3\theta_{NO}\theta_N = 0 \quad (6.9)$$

$$r_{NH_2} = k_5\theta_{NH}\theta_H - k_6\theta_{NH_2}\theta_H = 0 \quad (6.10)$$

Οι πιο πάνω εξισώσεις μπορούν να επιλυθούν με τη βοήθεια του ισοζυγίου των μονομεταλλικών ενεργών κέντρων Pd, Εξ. (6.11):

$$\theta_H + \theta_{NO_2^-} + \theta_{NO} + \theta_N + \theta * = 1 \quad (6.11)$$

Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των αζωτούχων ενδιάμεσων ειδών μπορούν να γραφούν ως εξής:



$$\theta_N = -\frac{(b_1 + \sqrt{b_1^2 - 4a_1c_1})}{2a_1} \quad (6.12)$$

$$\theta_{NO} = -\frac{(b_2 + \sqrt{b_2^2 - 4a_2c_2})}{2a_2} \quad (6.13)$$

$$\theta_{NH} = \theta_{NH_2} = \left(\frac{k_4}{k_6}\right)\theta_N \quad (6.14)$$

όπου,

$$\alpha_1 = \frac{k_3k_4}{2k_1}, \quad \alpha_2 = -\frac{2k_1k_3}{k_4}, \quad b_1 = -\frac{k_3\theta_{NO_2^-} + k_4\theta_H}{2}, \quad b_2 = -\frac{k_1k_3\theta_{NO_2^-} - k_1k_4\theta_H}{k_4},$$

$$c_1 = \frac{k_1\theta_{NO_2^-}\theta_H}{2}, \quad \text{και } c_2 = k_1\theta_{NO_2^-}\theta_H$$

Οι ρυθμοί παραγωγής των NO₂⁻, N₂ και NH₃^s εκφράζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$r_{NO_2^-} = -r_{NO_3^-} - k_1\theta_{NO_2^-}\theta_{H_2}[A_{mo}]^2 \quad (6.15)$$

$$r_{N_2} = k_3\theta_{NO}\theta_N[A_{mo}]^2 \quad (6.16)$$

$$r_{NH_3^s} = k_4\theta_H\theta_N[A_{mo}]^2 \quad (6.17)$$

όπου, [A_{mo}]² η κανονικοποιημένη συγκέντρωση των μονομεταλλικών ενεργών κέντρων Pd.

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι χημικές ισορροπίες που ισχύουν στο διάλυμα της αντίδρασης.



Πίνακας 6.1. Μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ που χρησιμοποίησαν οι Fan et al. [9] για την εξαγωγή των κινητικών ρυθμών.

Αντιδράσεις σε διμεταλλικά ενεργά κέντρα Pd-Cu	Αντιδράσεις σε μονομεταλλικά ενεργά κέντρα Pd
$\text{NO}_3^- + \# \xrightleftharpoons[k_{\text{NO}_3^-,d}]{k_{\text{NO}_3^-,a}} \text{NO}_3^{-\#}$	$\text{H}_2^s + 2^* \xrightleftharpoons{K_{\text{H}_2}} 2\text{H}^*$
$\text{NO}_3^{-\#} \xrightarrow{k_{\text{NO}_3^-}} \text{NO}_2^{-\#}$	$\text{NO}_2^{-s} + ^* \xrightleftharpoons{K_{\text{NO}_2^-}} \text{NO}_2^{-*}$
$\text{NO}_2^{-\#} \xrightarrow{k_{\text{NO}_2^-,d}} \text{NO}_2^- + \#$	$\text{NO}_2^{-*} + \text{H}^* \xrightarrow{k_1} \text{NO}^* + \text{OH}^*$
	$\text{NO}^* + \text{H}^* \xrightarrow{k_2} \text{N}^* + \text{OH}^*$
	$\text{N}^* + \text{NO}^* \xrightarrow{k_3} \text{N}_2 + \text{O}^* + ^*$
	$\text{N}^* + \text{H}^* \xrightarrow{k_4} \text{NH}^* + ^*$
	$\text{NH}^* + \text{H}^* \xrightarrow{k_5} \text{NH}_2^* + ^*$
	$\text{NH}_2^* + \text{H}^* \xrightarrow{k_6} \text{NH}_3^* + ^*$
	$\text{NH}_3^* \xrightarrow{k_{\text{NH}_3^-,d}} \text{NH}_3 + ^*$
	$\text{O}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{OH}^* + ^*$
	$\text{OH}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2^*$



Πίνακας 6.2. Χημικές ισορροπίες που ισχύουν στο διάλυμα της αντίδρασης.

Αντίδραση	Σταθερές χημικής ισορροπίας
$\text{NH}_3^l + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_b^*} \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K_b^* [\text{mol kg}^{-1}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{\text{NH}_3^l} = \frac{K_W^*}{K_a^*}$
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_W^*} \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_W^* [\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
$\text{CO}_2^l + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{a1}^*} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_{a1}^* [\text{mol kg}^{-1}] = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2^l]}$
$\text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K_{a2}^*} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_{a2}^* [\text{mol kg}^{-1}] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$

Σύμφωνα με την υπόθεση ότι η NH₃ εκροφάται πολύ γρήγορα από τα ενεργά κέντρα Pd μπορούν να γραφούν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3^{l,o}]}{1 + [\text{NH}_3^l][\text{OH}^-]/[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{NH}_3^{l,o}]K_b^*}{[\text{OH}^-] + K_b^*} \quad (6.18)$$

$$r_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_b^*}{[\text{OH}^-] + K_b^*} r_{\text{NH}_3^{l,o}} - \frac{[\text{NH}_3^{l,o}]K_b^*}{([\text{OH}^-] + K_b^*)^2} r_{\text{OH}^-} \quad (6.19)$$

Η τιμή του pH επηρεάζεται από την πρόοδο της αντίδρασης και από το διαλυμένο CO₂^l. Ο ρυθμός παραγωγής των OH⁻ μπορεί να υπολογιστεί με βάση την ολική στοιχειομετρία των ακόλουθων αντιδράσεων:



$$r_{\text{OH}^-} = 2r_{\text{N}_2} + r_{\text{NH}_3^s} \quad (6.20)$$

Ο πιο πάνω ρυθμός (Εξ. (6.20)) ισχύει με την υπόθεση ότι η συνολική συγκέντρωση του διαλυμένου CO₂^l ([CO₂^{l,o}] = [CO₂^l] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]) παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η συγκέντρωση του διαλυμένου CO₂^l προσδιορίζεται από τη μερική πίεση του CO_{2,g} και από τις σταθερές του νόμου του Henry [39, 40]. Οι συγκεντρώσεις των CO₃²⁻ και των HCO₃⁻ μπορούν να εκφραστούν μέσω των Εξς. (6.21) και (6.22), αντίστοιχα:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a1}^* K_{a2}^* [\text{CO}_2^{l,o}]}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+](K_{a1}^* + K_{a1}^* K_{a2}^*)} \quad (6.21)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1}^* [\text{H}^+] + [\text{CO}_2^{l,o}]}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+](K_{a1}^* + K_{a1}^* K_{a2}^*)} \quad (6.22)$$



Εφαρμόζοντας την εξίσωση ηλεκτρικής ουδετερότητας (Εξ. (6.23)) για όλα τα είδη που βρίσκονται στο διάλυμα, ο ρυθμός σχηματισμού OH⁻ ($r_{OH^{-}}$) μπορεί να γραφεί συναρτήσει των K_b^* , K_w^* , K_{a1}^* , K_{a2}^* , $[CO_2^{1,0}]$, $[OH^-]$, $r_{NH_4^+}$, $r_{NO_3^-}$ και $r_{NO_2^-}$.

$$2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] + [NO_3^-] + [NO_2^-] = [H^+] + [NH_4^+] + [Na^+] \quad (6.23)$$

Η πιο πάνω μελέτη των Fan et al. [9] παρουσιάζει ένα απλό κινητικό μοντέλο ικανό να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H₂. Το μοντέλο απέδωσε με ακρίβεια την καταλυτική συμπεριφορά Pd-Cu και Pd-Sn στηριζόμενων σε γ-Al₂O₃. Το μοντέλο αυτό επιτρέπει τη λεπτομερή ανάλυση των προσροφημένων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια και τη μελέτη της επίδρασης της δομής του καταλύτη (αναλογία των μετάλλων) και των συνθηκών λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂. Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με χρήση του συγκεκριμένου μοντέλου, οι ιδανικότερες συνθήκες που προτείνονται για την υπόψη αντίδραση είναι: (α) χαμηλές τιμές μερικής πίεσης H₂ και θερμοκρασίας, (β) υψηλή αρχική συγκέντρωση NO₃⁻ για μέγιστη εκλεκτικότητα N₂, και (γ) χαμηλή φόρτιση Pd ως προς το Cu ή Sn για μειωμένη παραγωγή NH₄⁺. Η προσομοίωση του μοντέλου σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες έδειξε ότι η ύπαρξη έντονων φαινομένων μεταφοράς μάζας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα προσροφημένα επιφανειακά είδη -NO και -NH, ευνοώντας την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂. Το τελευταίο είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής (βλέπε Κεφ. 5.8), όπου βρέθηκε ότι η παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας ευνοούν σημαντικά την εκλεκτικότητα σε N₂.

Ο Lecloux [6] σε άρθρο ανασκόπησης των διαφόρων σταδίων της καταλυτικής διεργασίας αναγωγής NO₃⁻ στην υγρή φάση έχει συνοψίσει κινητικά αποτελέσματα διαφόρων ερευνητών που έχουν ληφθεί σε δύο διαφορετικούς καταλύτες Pd-Cu (μέγεθος δευτερογενών σωματιδίων < 35 μm). Η κινητική εξίσωση που έχει προκύψει είναι η ακόλουθη:

$$r = \frac{k(C_{NO_3^-})^{n_1} (P_{H_2})^{n_2}}{1 + k_1 C_{NO_2^-} C_{NH_4^+}} \quad (6.24)$$

Η τιμή του n₁ παίρνει τιμές ~ 0.6, ενώ η τιμή n₂ ~ 0.34 για αναλογία Pd/Cu ίση με 4, και τιμή ~ 0.6 για αναλογία Pd/Cu ίση με 1.0. Ο ερευνητής δεν εξηγεί λεπτομερώς στην εργασία του πως κατέληξε στην έκφραση του πιο πάνω ρυθμού. Αυτά που αναφέρει είναι τα ακόλουθα:



- (i) εφαρμόστηκε ο μηχανισμός Langmuir για την προσρόφηση και αναγωγή NO₃⁻ και NO₂⁻ στα ενεργά κέντρα Pd, Cu και Pd-Cu
- (ii) το Pd από μόνο του δεν είναι αρκετά ικανό να ανάξει τα NO₃⁻
- (iii) ο Cu δεν μπορεί να ανάξει ικανοποιητικά τα NO₂⁻ αλλά το Pd από μόνο του μπορεί
- (iv) η βέλτιστη αναλογία Cu:Pd για την επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας σε N₂ είναι ίση με 5:1
- (v) η αναγωγή των NO₃⁻ σε N₂ ακολουθεί μηχανισμό πολλαπλών σταδίων μέσω -NO₂⁻, -NO, και ατομικού αζώτου, -N. Σε κάθε στάδιο παράγονται ατομικά οξυγόνα τα οποία προσροφούνται ισχυρά στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα να μπλοκάρονται τα ενεργά κέντρα και να μειώνεται η ενεργότητα. Η παρουσία πολλών ατομικών οξυγόνων στην επιφάνεια του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ένωση γειτονικών ατόμων αζώτου (-N) προς σχηματισμό N₂. Επομένως, είναι σημαντικό να αφαιρούνται τα ατομικά οξυγόνα από την επιφάνεια του καταλύτη με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Η αύξηση της μερικής πίεσης έχει ως αποτέλεσμα να βελτιώνεται η εκλεκτικότητα σε N₂
- (vi) το ρυθμο-ρυθμιστικό (αργό) βήμα της αντίδρασης αναγωγής NO₃⁻ στα διμεταλλικά ενεργά κέντρα Pd-Cu είναι το βήμα στο οποίο αφαιρούνται τα OH⁻ από την επιφάνεια του χαλκού
- (vii) το ρυθμο-ρυθμιστικό (αργό) βήμα του σχηματισμού NH₄⁺ είναι το βήμα στο οποίο γειτονικά προσροφημένα άτομα -N και -H ενώνονται σχηματίζοντας -NH. Ο σχηματισμός του δεσμού N-H παρεμποδίζεται από μικρές ποσότητες ατομικού οξυγόνου. Επομένως, για να είναι ενεργός και εκλεκτικός ένας καταλύτης πρέπει να περιέχει κάποια ποσότητα ατομικών οξυγόνων στην επιφάνεια του.

Η κινητική μελέτη του Lecloux [6] έδειξε επίσης τα εξής:

- (i) ο ρυθμός αναγωγής των NO₃⁻ παρεμποδίζεται από τα παραγόμενα NO₂⁻ και NH₄⁺
- (ii) η αύξηση της μερικής πίεσης του H₂ αυξάνει την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη
- (iii) η μικρή μείωση του pH από 6.5 σε 6.1 βελτιώνει την εκλεκτικότητα σε N₂, και
- (iv) ο καταλύτης με αναλογία Cu:Pd ίση με 1 παρουσιάζεται ως ο πιο εκλεκτικός.

Οι Pintar et al. [5] μελέτησαν την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻ σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu και πρότειναν την πιο κάτω κινητική εξίσωση:

$$(-r_{\text{NO}_3^-}) = -\frac{dc_{\text{NO}_3^-}}{dt \cdot c_{\text{cat.}}} = \frac{k^* \cdot K_{\text{H}_2}^n \cdot K_{\text{NO}_3^-} \cdot c_{\text{NO}_3^-} \cdot p_{\text{H}_2}^n}{(1 + K_{\text{NO}_3^-} \cdot c_{\text{NO}_3^-}) \cdot (1 + K_{\text{H}_2}^n \cdot p_{\text{H}_2}^n)} \quad (6.25)$$



Για να εξαχθεί η πιο πάνω κινητική εξίσωση έγιναν οι πιο κάτω υποθέσεις:

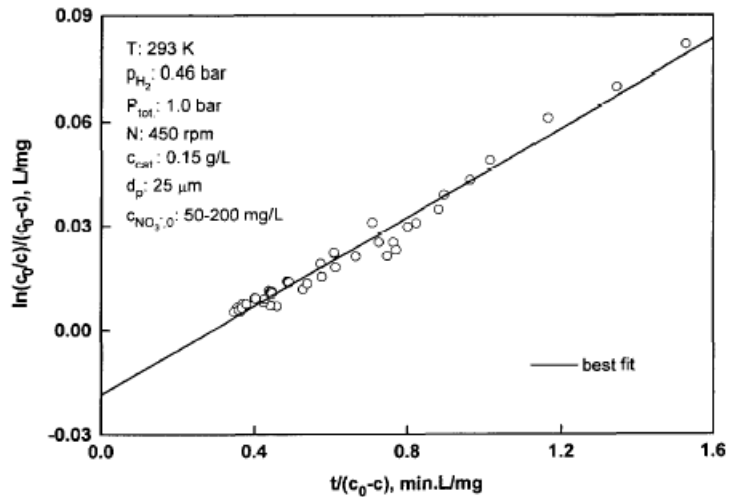
- (i) η αναγωγή των NO₃⁻ ιόντων γίνεται μέσω μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood, δηλαδή η προσρόφηση των NO₃⁻ και του H₂ (διασπαστική η μοριακή) γίνεται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα
- (ii) η ενέργεια ενεργοποίησης για τη χημειορόφηση του υδρογόνου είναι πολύ χαμηλή (12 kcal/mol) με αποτέλεσμα οι ρυθμοί χημειορόφησης και εκρόφησης αυτού να είναι υψηλοί και να βρίσκονται σε ισορροπία, και
- (iii) οι επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων ειδών είναι μη αντιστρεπτές και αποτελούν αργά βήματα της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻.

Η Εξ. (6.25) μετά από ολοκλήρωση για t=0, $C_{NO_3^-} = C_{NO_3^-}^o$ και σταθερή p_{H_2} δίνει:

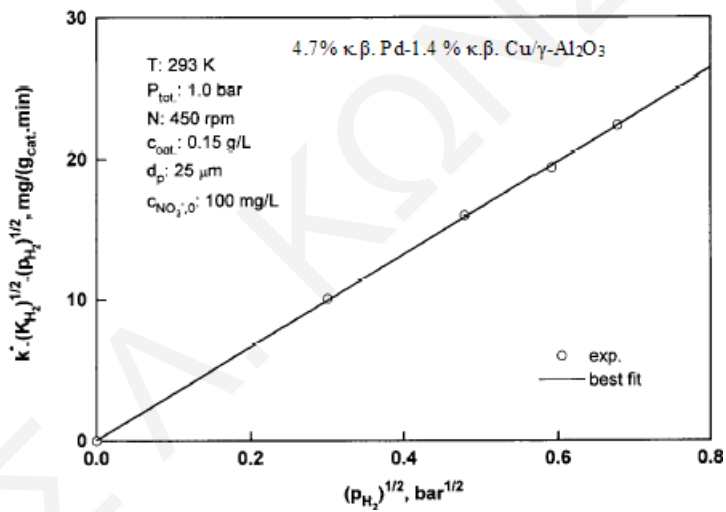
$$\frac{\ln \frac{c_{NO_3^-,0}}{c_{NO_3^-}}}{c_{NO_3^-,0} - c_{NO_3^-}} + K_{NO_3^-} = k^* \cdot \frac{K_{H_2}^n}{1 + K_{H_2}^n \cdot p_{H_2}^n} \cdot K_{NO_3^-} \cdot c_{cat} \cdot p_{H_2}^n \cdot \frac{t}{c_{NO_3^-,0} - c_{NO_3^-}} \quad (6.26)$$

Στις πιο πάνω εξισώσεις (6.25) και (6.26) το k^* εξαρτάται από τη συνολική συγκέντρωση των ενεργών ειδών και παραμένει σταθερό για το φαινόμενο ρυθμό της αντίδρασης. Οι Pintar et al. [5] έλεγξαν την ορθότητα της Εξ. (6.26) με πειραματικά αποτελέσματα όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7, όπου παρατηρείται μια πολύ καλή συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του κινητικού μοντέλου. Η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στο k^* παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.8.



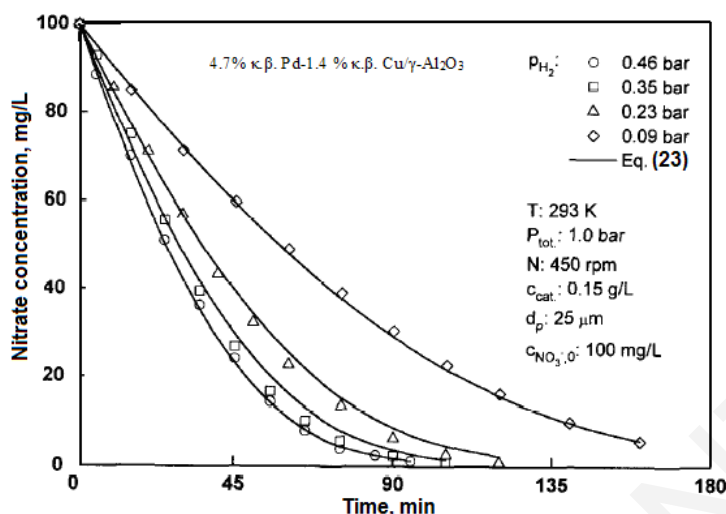


Σχήμα 6.7. Έλεγχος ορθότητας του προτεινόμενου κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood με βάση τα αποτελέσματα των Pintar et al. [5].



Σχήμα 6.8. Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στο γινόμενο $k^* \cdot (K_{H_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{1/2}$ [5].

Οι τιμές του k^* σε διάφορες τιμές μερικής πίεσης υδρογόνου έχουν υπολογιστεί από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9. Το Σχήμα 6.8 υποδεικνύει ότι απουσία υδρογόνου η μετατροπή των νιτρικών ιόντων είναι μηδενική. Επίσης, από το Σχήμα 6.8 φαίνεται καθαρά η γραμμική εξάρτηση του $k^* \cdot (K_{H_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{1/2}$ από τη $(p_{H_2})^{1/2}$. Το πιο πάνω γεγονός υποδεικνύει ότι η τάξη της αντίδρασης ως προς το H₂ είναι 0.5 (n=0.5).



Σχήμα 6.9. Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στην καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων για τον καταλύτη 4.7 %κ.β. Pd-1.4 %κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ [5].

Λαμβάνοντας υπόψη το τελευταίο αποτέλεσμα οι ερευνητές [5] συμπέραναν ότι το υδρογόνο προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια Pd. Με βάση τα αποτελέσματα της πιο πάνω κινητικής ανάλυσης, συμπεραίνεται επίσης ότι η μοριακή προσρόφηση NO₃⁻ και η διασπαστική προσρόφηση H₂ σε διαφορετικά ενεργά κέντρα είναι δύο στοιχειώδη βήματα του μηχανιστικού δρόμου της αντίδρασης. Το Σχήμα 6.8 υποδεικνύει επίσης ότι η σταθερά προσρόφησης του υδρογόνου σε συνθήκες ισορροπίας (K_{H_2}) αναμένεται να έχει πολύ χαμηλές τιμές. Για τον πιο πάνω λόγο, η τιμή του γινομένου $K_{H_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{1/2}$ μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, και έτσι η Εξ. (6.26) απλοποιείται ως εξής:

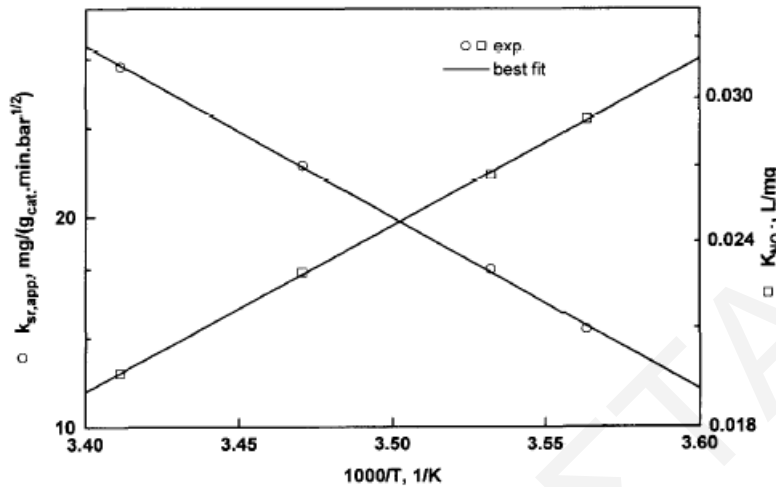
$$\frac{\ln \frac{c_{NO_3,0}}{c_{NO_3}}}{c_{NO_3,0} - c_{NO_3}} + K_{NO_3} = k_{sr,app} \cdot K_{NO_3} \cdot c_{cat} \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot \frac{t}{c_{NO_3,0} - c_{NO_3}} \quad (6.27)$$

όπου, $k_{sr,app} = k^* \cdot K_{H_2}^{1/2}$ [mg/(g_{cat}·min·bar^{1/2})].

Ακολούθως οι ερευνητές [5] με βάση την Εξ. (6.27) έχουν υπολογίσει την εξάρτηση των σταθερών K_{NO_3} και $k_{sr,app}$ από τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.10, οι δύο τελευταίες σταθερές είναι ανεξάρτητες των εξωτερικών και εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας. Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.10 προκύπτει ότι η θερμότητα προσρόφησης ($\Delta H_{\alpha}^{\circ}$) των νιτρικών ιόντων κατά τη διεργασία της καταλυτικής αναγωγής τους σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd/Cu είναι 22 kJ/mol, ενώ η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης

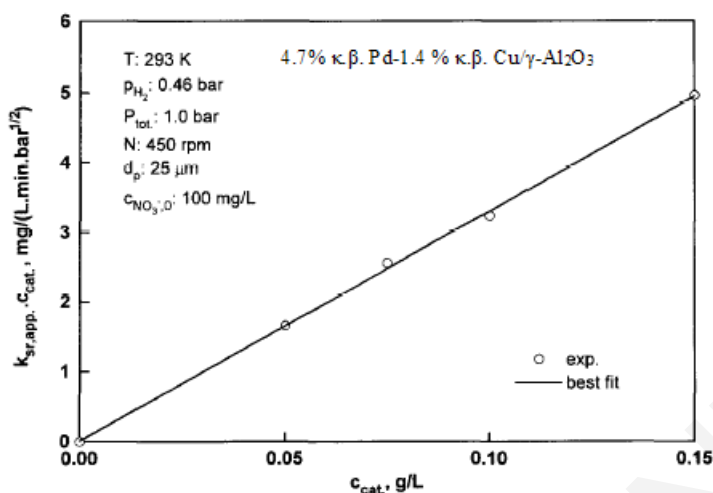


(E_a) για την προσρόφηση τους βρέθηκε να είναι ίση με 47 kJ/mol. Η χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης επιβεβαιώνει τη μεγάλη ικανότητα και δραστηριότητα που παρουσιάζουν οι διμεταλλικοί καταλύτες ως προς την προσρόφηση και αναγωγή των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση.



Σχήμα 6.10. Επίδραση της θερμοκρασίας στις σταθερές $K_{NO_3^-}$ και $k_{sr,app}$ κατά την καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση σε διμεταλλικό καταλύτη Pd/Cu [5].

Το Σχήμα 6.11 παρουσιάζει την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο γινόμενο $k_{sr,app} \cdot c_{cat}$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.11 το γινόμενο $k_{sr,app} \cdot c_{cat}$ αυξάνει γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η $k_{sr,app}$ δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Συνήθως οι καταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος σε τριφασικούς αντιδραστήρες εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του καταλύτη και κυρίως όταν υφίσταται ετερογενής-ομογενής μηχανισμός ελευθέρων ριζών. Είναι γενικά γνωστό ότι οι αντιδράσεις που ακολουθούν μηχανισμό ελευθέρων ριζών επηρεάζονται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος, τη μάζα του καταλύτη, και τον όγκο της υγρής φάσης στον αντιδραστήρα. Επομένως, θα μπορούσε να πει κανείς ότι η αντίδραση καταλυτικής αναγωγής των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση *δεν ακολουθεί μηχανισμό ελευθέρων ριζών*.



Σχήμα 6.11. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (c_{cat} , mg/L) στο γινόμενο $k_{sr,app} \cdot c_{cat}$. [5].

Βάση του γεγονότος ότι το πρώτο στάδιο αναγωγής των νιτρικών ιόντων εκφράζεται απόλυτα από μια απλή κινητική εξίσωση συμπεραίνεται ότι τα ενδιάμεσα (NO₂⁻) και τελικά προϊόντα (NH₄⁺) δεν επηρεάζουν την κινητική της υπόψη αντίδρασης. Η κινητική ανάλυση των Pintar et al. [5] οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η καταλυτική αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων στην υγρή φάση σε στηριζόμενους διμεταλλικούς καταλύτες Pd/Cu ακολουθεί τέτοιο μηχανισμό όπου ηλεκτρόνια μεταφέρονται μεταξύ των αντιδρώντων ειδών που βρίσκονται προσροφημένα σε διαφορετικά ενεργά κέντρα. Το μηχανιστικό βήμα που ελέγχει το ρυθμό της αντίδρασης φαίνεται να είναι η επιφανειακή αντίδραση μεταξύ δύο προσροφημένων ειδών.

Βιβλιογραφία

- [1] Α. Παπουτσή, "Ειδικά Κεφάλαια Χημικής Κινητικής (σημειώσεις), " Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2003.
- [2] Α. Ευσταθίου, "Σημειώσεις Μαθήματος ΧΗΜ 670", Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2005.
- [3] T. Tacke, K.-D. Vorlop, Chem. Ing. Tech. 65 (1993) 1500.
- [4] K.D. Vorlop, U. Prusse, Environmental Catalysis, Imperial College Press, London, 1999, 195.
- [5] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuichi, Appl. Catal. B: Environ. 11 (1996) 81.
- [6] A.J. Lecloux, Catal. Today 53 (1999) 23.
- [7] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 79.
- [8] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, J. Catal. 256 (2008) 15.
- [9] X. Fan, C. Franch, E. Palomares, A.A. Lapkin, Chem. Eng. J. 175 (2011) 458.
- [10] D.L. Wise, G. Houghton, Chem. Eng. Sci. 21 (1966) 999.
- [11] E. Karawacki, Rev. Sci. Instrum. 51 (6) (1980) 789.
- [12] G. Strukul, F. Pinna, M. Marella, L. Meregalli, M. Tomaselli, Catal. Today 27 (1996) 209.
- [13] J. Batista, A. Pintar, M. Čeh, Catal. Lett. 43 (1997) 79.
- [14] F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia, G. Deganello, Appl. Catal. B: Environ. 24 (2000) 265.
- [15] J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, V. Martin, Appl. Catal. A: Gen. 206 (2001) 113.
- [16] J. Batista, A. Pintar, J.P. Gomilšek, A. Kodre, F. Bornette, Appl. Catal. A: Gen. 217 (2001) 55.
- [17] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, J. Catal. 198 (2001) 309.
- [18] O.M. Ilinitich, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, J. Mol. Catal. A: Chem. 158 (2000) 237.
- [19] S. Hörold, T. Tacke, K.D. Vorlop, Environ. Technol. 14 (1993) 931.
- [20] S. Hörold, K.D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, Catal. Today 17 (1993) 21.
- [21] O.M. Ilinitich, F.P. Cuperus, L.V. Nosova, E.N. Gribov, Catal. Today 56 (2000) 137.
- [22] J. Sá, H. Vinek, Appl. Catal. B: Environ. 57 (2005) 247.
- [23] J. Daum, K.D. Vorlop, Chemical Engineering and Technology 22 (1999) 199.



- [24] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79.
- [25] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today* 55 (2000) 139.
- [26] J. Wärna, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula, *Chem. Ing. Tech.* 49 (1994) 5763.
- [27] K.I. Tanaka, M. Ikai, *Top. Catal.* 20 (2002) 25.
- [28] K. Rahkamaa, T. Salmi, R. Keiski, J. Wärnä, Y. Zhou, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1395.
- [29] J. Sá, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 409.
- [30] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 31.
- [31] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 313.
- [32] D.N. Belton, C.L. Dimaggio, S.J. Schmiegel, K.Y.S. Ng, *J. Catal.* 157 (1995) 559.
- [33] S.H. Oh, G.B. Fisher, J.E. Carpenter, D.W. Goodman, *J. Catal.* 100 (1986) 360.
- [34] T.W. Root, L.D. Schmidt, G.B. Fisher, *Surf. Sci.* 134 (1983) 30.
- [35] A. Obuchi, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Surf. Sci.* 122 (1982) 235.
- [36] I. Matsuo, J. Nakamura, H. Hirano, T. Yamada, K.I. Tanaka, K. Tamaru, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7747.
- [37] B. Hammer, *J. Catal.* 199 (2001) 171.
- [38] Z.P. Liu, P. Hu, *Top. Catal.* 28 (2004) 71.
- [39] R. Sander, *Surv. Geophys.* 20 (1999) 1.
- [40] E. Wilhelm, R. Battino, R.J. Wilcock, *Chem. Rev.* 77 (1977) 219.

ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

7.1. Μηχανιστική Μελέτη H₂-SCR των NO₃⁻ με χρήση *in situ* DRIFTS

Όπως έχει είδη αναφερθεί στο Κεφ. 2, η τεχνική DRIFTS χρησιμοποιείται ευρέως στο πεδίο της κατάλυσης για τον προσδιορισμό ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται σε μια στερεή επιφάνεια κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής αντίδρασης, όπως και το διαχωρισμό ενεργών και μη ενεργών (spectators) ενδιάμεσων ειδών με χρήση της τεχνικής SSITKA-DRIFTS και άλλων δυναμικών ισοτοπικών πειραμάτων [1]. Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή μελετήθηκαν (α) με τη βοήθεια *ex situ* DRIFTS η χημική δομή των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών τα οποία παρήχθησαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ στον καταλυτικό αντιδραστήρα CSTR, (β) με τη βοήθεια *in situ* DRIFTS η δραστηριότητα ως προς το υδρογόνο των προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών -NO_x και -NH_x που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση NO₃⁻/H₂ (καταλυτικός αντιδραστήρας CSTR), και (γ) με τη βοήθεια *ex situ* DRIFTS ο λόγος απενεργοποίησης του στερεού καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ από την παρουσία HCO₃⁻.

7.2. Ταυτοποίηση Χημικής Δομής Ενδιάμεσων Ειδών -NO_x και -NH_x σε Συνθήκες Αντίδρασης (NO₃⁻/H₂)

Προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος του υποστρώματος (π.χ., TiO₂) στην καταλυτική αναγωγή NO₃⁻ με H₂ πραγματοποιήθηκε σειρά *in situ* πειραμάτων με χρήση της τεχνικής DRIFTS. Η δραστηριότητα ως προς το υδρογόνο των ενεργών ειδών -NO_x και -NH_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών Pd-Cu/Al₂O₃ και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μελετήθηκε συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας. Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών -NO_x και -NH_x έγινε με τη βοήθεια σχετικής βιβλιογραφίας, όπου τα αποτελέσματα συνοψίζονται ως ακολούθως. Η πρώτη κύρια κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματαριθμό) που παρατηρείται στην περιοχή 2200-2000 cm⁻¹ (max ~ 2100 cm⁻¹) αντιστοιχεί σε προσροφημένα nitrosyls (NO⁺) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές και σε άλλα είδη όπως azide (N₃) στους 2130 cm⁻¹ [2]. Σε πειράματα *in situ* DRIFTS που διεξήγαγαν οι Ramis et al. [3] και Hadjiivanov et al. [4] σε καταλύτες TiO₂-V₂O₅ και TiO₂ μετά από προσρόφηση NO₂⁻ παρατηρήθηκε εμφάνιση ευρείας κορυφής στην



περιοχή 2200-2000 cm⁻¹. Σύμφωνα με τους συγγραφείς η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε προσροφημένα nitrosyls (NO⁺) σε κενές θέσεις οξυγόνου, τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης αναγωγής προσροφημένων NO₂⁻ σε -NO, καθώς και της προσρόφησης δύο μοριακών ειδών -NO₂ σε ενεργές θέσεις Ti⁴⁺-O [3-8].

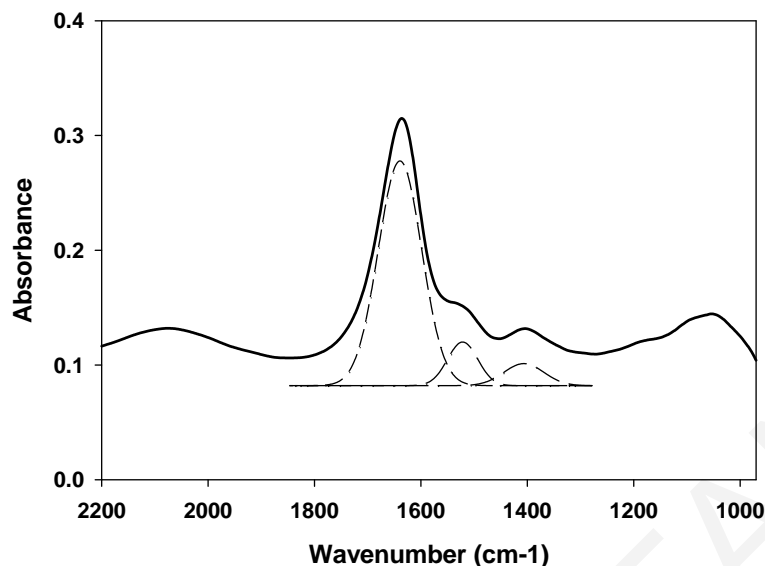
Η εμφάνιση κορυφής σε υψηλότερους κυματαριθμούς, και συγκεκριμένα στην περιοχή 2240-2212 cm⁻¹ οφείλεται στο αέριο N₂O [2, 9]. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε *in situ* πειράματα DRIFTS που διεξήγαγαν οι Sa και Anderson [2] σε καταλύτες Pd/TiO₂ μετά από προσρόφηση NO₃⁻ ακολουθούμενη από H₂-TPSR δεν παρατηρήθηκε παραγωγή N₂O. Αντίθετα, στο φάσμα που λήφθηκε μετά από προσρόφηση NO₂⁻ εμφανίστηκε κορυφή στους 2220 cm⁻¹. Το ευρύ σύμπλεγμα κορυφών που παρατηρείται στην περιοχή 1850-1350 cm⁻¹ χρήζει ιδιαίτερης σημασίας για την υπόψη αντίδραση. Προσροφημένα είδη -NO, νιτρικά, υπονιτρώδη και -NH που σχηματίζονται στο υπόστρωμα και σε θέσεις στο Pd ή/και Cu κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δίνουν απορροφήσεις στη συγκεκριμένη περιοχή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [2, 5, 8, 10-12], οι κορυφές που αντιστοιχούν σε προσροφημένο -NO στο Pd εμφανίζονται στην περιοχή 1880-1680 cm⁻¹. Η κορυφή στην περιοχή 1880-1780 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε nitrosyls (NO⁺) προσροφημένα σε Pdⁿ⁺ (κατιονική μορφή Pd) [5], η κορυφή στην περιοχή 1837-1782 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει προσροφημένο μοριακό NO σε οξειδωμένη μορφή Pd [13], η κορυφή απορρόφησης στην περιοχή 1750-1730 cm⁻¹ αποδίδεται σε NO προσροφημένο στο Pd⁰ (Pd-NO) [13], οι κορυφές στους 1744, 1720 και 1707 cm⁻¹ αντιπροσωπεύουν γραμμικά προσροφημένα είδη NO (linearly adsorbed NO) στο Pd [2, 5, 6, 10-12], η κορυφή στους 1710 cm⁻¹ σε σύμπλεγμα νιτροζύλων (dinitrosyl complex) [12, 14], η κορυφή στην περιοχή 1670-1640 cm⁻¹ (επισκιάζεται συνήθως από την κορυφή στους 1633 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί σε προσροφημένο νερό στο υπόστρωμα) καθώς και η κορυφή στους 1570 cm⁻¹ αντιπροσωπεύουν γεφυρωτά νιτρώζυλα (bridging NO⁺) στο Pd⁰ [11, 13, 14]. Η κορυφή στην περιοχή 1640-1620 cm⁻¹ οφείλεται τόσο στο προσροφημένο μοριακό νερό στο υπόστρωμα (μεταλλοξείδιο) όσο και στα διδοντικά NO₃⁻ (bidentate nitrate) στο Pd [2, 3, 5, 15, 16], ενώ η κορυφή στους 1610 cm⁻¹ οφείλεται στην ασύμμετρη παραμόρφωση (asymmetrical stretching) προσροφημένης NH₃ σε όξινες θέσεις κατά Lewis στο TiO₂ [2, 15, 17]. Η κορυφή στους 1530 cm⁻¹ οφείλεται σε διδοντικά είδη νιτρικών (bidentate nitrate) με συμμετοχή είτε του υποστρώματος είτε της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος [5]. Επίσης, διδοντικά είδη νιτρικών (bidentate nitrate) προσροφημένα σε υπόστρωμα TiO₂ έχουν αναφερθεί και στους 1550, 1472, 1435, και 1360 cm⁻¹ [2, 12, 14]. Περίπου στην ίδια περιοχή (1456, 1441 cm⁻¹)



εμφανίζεται και η κορυφή που οφείλεται σε προσροφημένα είδη NH₄⁺ σε όξινες θέσεις κατά Brønsted στο TiO₂ [2, 3, 5, 18-20]. Μονοδοντικά είδη νιτρικών (unidentate nitrates) προσροφημένα στο υπόστρωμα [3, 15, 20] και στο Pd [3] εμφανίζουν συνήθως κορυφές στους 1510 και 1470 cm⁻¹, αντίστοιχα. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1380 και 1570 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε νιτρικά ιόντα (ionic nitrates) προσροφημένα σε κατιόντα Cu [2, 17]. Η μικρή κορυφή απορρόφησης που εμφανίζεται συνήθως στους 1251 cm⁻¹ και σπανίως ξεχωρίζει από τα δύο μεγάλα συμπλέγματα κορυφών που την πλαισιώνουν οφείλεται σε διάφορα είδη νιτρωδών που έχουν προσροφηθεί στο υπόστρωμα, όπως επίσης και σε χηλικά προσροφημένα είδη νιτρωδών (chelating nitrites) που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης στο υπόστρωμα. Τα τελευταία είδη συνήθως αποτελούν ανενεργά είδη της αντίδρασης [21]. Τα NO₂⁻ δίνουν κορυφές απορρόφησης εκτός από τους 1251 cm⁻¹ και στους 1410, 1348 και 1325 cm⁻¹. Το ευρύ σύμπλεγμα κορυφών που παρατηρείται στην περιοχή 1200-1000 cm⁻¹ αποδίδεται κυρίως στην ύπαρξη προσροφημένων ειδών -NO_x και -NOH στο υπόστρωμα. Η κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή 1164-1160 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε είδη -NOH προσροφημένα σε όξινες θέσεις κατά Lewis στο TiO₂, τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO⁺ με υδρογόνο προς σχηματισμό αμμωνιακών ειδών (Ti⁴⁺-NOH) [2, 15, 17]. Η κορυφή στους 1130 cm⁻¹ οφείλεται σε προσροφημένα γεφυρωτά υπονιτρώδη είδη (bridgings nitrites) στο υπόστρωμα (Al₂O₃), ενώ η κορυφή στην περιοχή 1050 cm⁻¹ οφείλεται σε διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates) [16]. Στον Πίνακα 7.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται η χημική δομή και η αντίστοιχη τιμή απορρόφησης στην περιοχή υπερύθρου διαφόρων προσροφημένων ειδών που περιέχουν στη δομή τους N, μερικά από τα οποία παρουσιάζονται στα φάσματα DRIFTS που παρουσιάζονται στο παρόν Κεφάλαιο της Διδακτορικής Διατριβής.

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα DRIFTS που λήφθηκε από τον καταλύτη 1%Pd-0.5%Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ στους 25°C, κάτω από ροή He στους 25°C. Οι κορυφές έχουν ταυτοποιηθεί με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας (βλέπε Πίνακα 7.1). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1, η αποσυνέλιξη (deconvolution and curve fitting) του φάσματος στην περιοχή 2300-1000 cm⁻¹ οδηγεί στην εμφάνιση τριών κορυφών. Να σημειωθεί ότι η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών που οφείλονται σε διαφορετικά προσροφημένα είδη, όπως και η επιφανειακή συγκέντρωση τους επηρεάζουν την τελική μορφή του φάσματος.





Σχήμα 7.1. Αποσυνέλιξη τυπικού φάσματος DRIFTS που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ στους 25°C σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu.

7.2.1. Δραστηκότητα Προσροφημένων Ειδών Αζώτου που Σχηματίζονται Κατά την Αντίδραση NO₃⁻/H₂ ως προς το H₂

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται αποτελέσματα της χρήσης της φασματοσκοπίας *in situ* DRIFTS που αφορούν την επίδραση του χρόνου αντίδρασης (T=25°C) και της θερμοκρασίας αντίδρασης σε υδρογόνο (25-200°C) στη χημική δομή και επιφανειακή συγκέντρωση προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν N στη δομή τους και τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ (25°C, αντιδραστήρας semi-batch/CSTR) με τη χρήση των στερεών καταλυτών 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ και 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Οι σημαντικές αυτές πληροφορίες συνεισφέρουν στην καλύτερη κατανόηση των στοιχειωδών βημάτων που εμπλέκονται στον πολύπλοκο μηχανισμό της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με H₂. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (βλέπε Πίνακα 7.1), η καταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων προς τα τελικά προϊόντα (π.χ. NH₄⁺, N₂) περνάει από διάφορα ενδιάμεσα είδη που περιέχουν N στη δομή τους, η ανίχνευση (ταυτοποίηση) των οποίων δυνητικά μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερέθρου (FTIR). Λαμβανομένου του γεγονότος ότι τα καταλυτικά πειράματα διεξάγονται στην υγρή φάση, προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα λόγω της παρουσίας του νερού στο στερεό, το δείγμα πριν τοποθετηθεί στο κελί DRIFTS είχε ξηρανθεί στους 25°C για 26 h.

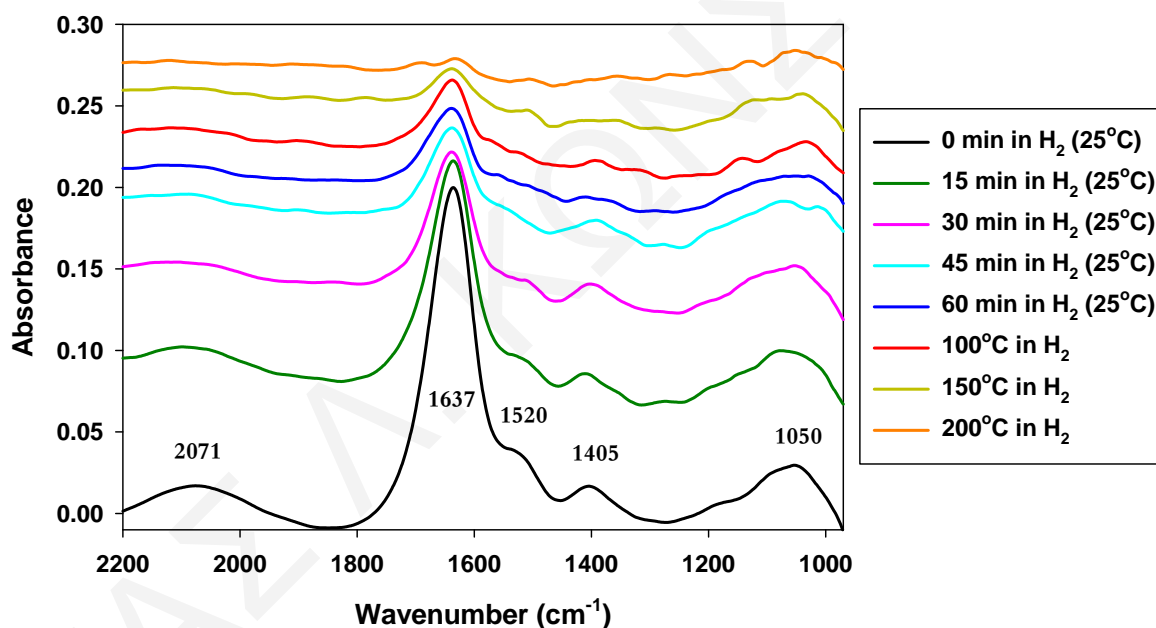
Πίνακας 7.1. Είδη και περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ειδών αζώτου που σχηματίζονται στην επιφάνεια μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd-Cu) καταλυτών στηριζόμενων σε μεταλλοξειδία.

Προσροφημένα Είδη –NO _x , –NH _x , –NOH	Κυματάρηθος (cm ⁻¹)	Βιβλιογραφία
Gas phase N ₂ O	2240-2212	[9]
Nitrosyls (NO ⁺ και NO ₂ ⁺) on metal oxide support	2200-2000	[3-8]
adsorbed water on <u>support</u> (combination stretching mode, ν ₂ +libration), N≡N stretching vibrations of azide type species (N ₃)	2130	[2]
Nitrosyls (NO ⁺) on ionic forms of Pd	1880-1780	[5]
Adsorbed NO on Pd ⁿ⁺	1837-1782	[13]
Nitrosyls (NO ⁺) on Pd	1750-1730	[13]
Linearly bound (adsorbed) NO on Pd (100)	1744,1720,1707	[2, 5, 8, 10-12]
NO on Pd ⁰	1742	[12, 14]
Dinitrosyl complex (NO ⁺)	1710	[2, 12, 14]
Bridging nitrosyls (NO ⁺) on Pd ⁰ (Pd ⁰ -NO ⁻)	1670-1640 (1655),1570	[11, 13, 14]
Bidentate nitrates and molecularly adsorbed water (bending stretching mode, ν ₂) on oxidic support	1640-1620	[2, 3, 5, 15, 16]
Symmetric deformation of NH ₃ , coordinated to exposed Lewis acid sites (Ti ⁴⁺ -NO/NOH)	1602	[2, 15, 17]
N=O stretching mode of bidentate nitrate , Ti-NO ₃ ⁻	1550	[2, 5]
Bidentate nitrates on support (Al ₂ O ₃ , TiO ₂)	1540-1530	[15, 20]
Unidentate nitrates on support	1510	[3, 15, 20]
Bidentate nitrates on support or metal-support surface	1472,1435,1360	[2, 12, 14]
Unidentate nitrates on Pd	1470	[2]
NH ₄ ⁺ on Brönsted acid sites on TiO ₂	1456,1441,1420	[2, 3, 5, 18, 19]
Asymmetric N-O stretching mode of bidentate nitrate , Ti-NO ₃ ⁻	1301(as a shoulder)	[2]
NO ₂ ⁻ on support	1410, 1330	[2]
Ionic nitrates on Cu cations	1370-1390	[2, 17]
Nitrites , Nitro NO ₂ ⁻ chelating on support	1251	[2, 21]
Coordinated nitrates on support	1200-1100,1050	[3, 15]
Asymmetric deformation of NH ₃ , coordinated to exposed Lewis acid sites (Ti ⁴⁺ -NO/NOH)	1164,1160	[2, 15, 17]
Bridging NO ₂ ⁻ on support (Al ₂ O ₃)	1130	[3, 15]



- Στηριζόμενος Καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃

Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν υπό ροή H₂ (50 NmL/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-200°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 45 min αντίδρασης με H₂ σε αντιδραστήρα CSTR. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι στα 45 min αντίδρασης NO₃⁻/H₂, όπου και αφαιρέθηκε ο καταλύτης από τον αντιδραστήρα, το διάλυμα περιείχε NO₃⁻, NO₂⁻ (ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης NO₃⁻/H₂), και NH₄⁺ (ανεπιθύμητο προϊόν). Συνεπώς, είναι αναμενόμενο στα φάσματα DRIFTS να υπάρχουν κορυφές που αποδίδονται στα πιο πάνω είδη. Επίσης, σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι για την εξαγωγή των τελικών φασμάτων DRIFTS έχει προηγηθεί αφαίρεση του αντίστοιχου φάσματος του στερεού καταλύτη (φρέσκος καταλύτης) το οποίο έχει ληφθεί κάτω από ροή H₂ στις αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες (T).



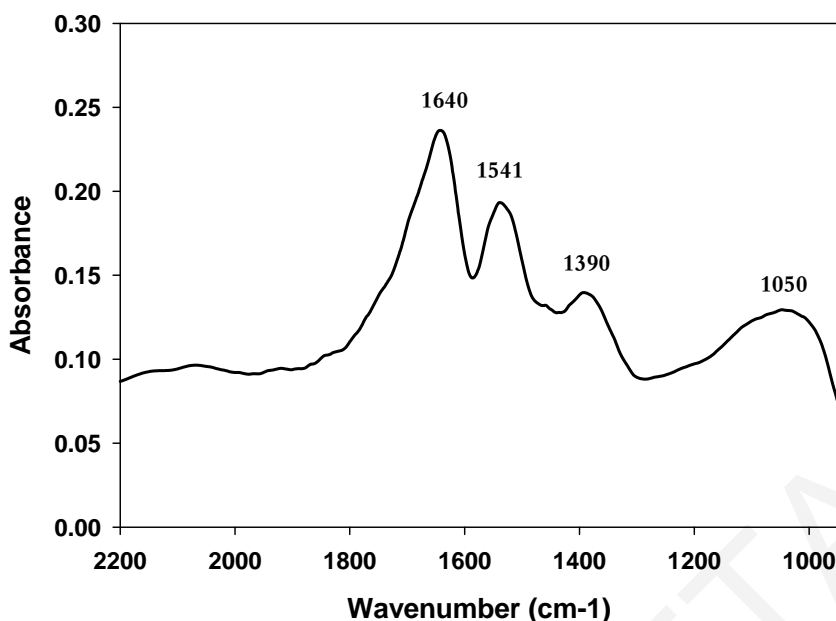
Σχήμα 7.2. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν *in situ* υπό ροή H₂ (50 NmL/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-200°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από 45 min αντίδρασης με H₂ στον αντιδραστήρα semi-batch/CSTR.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2, το φάσμα DRIFTS που λήφθηκε μόλις πριν αρχίσει η αντίδραση με υδρογόνο των NO₃⁻ παρουσιάζει πέντε ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάρημο) εμφανίζεται στους 2071 cm⁻¹

και αντιστοιχεί σε προσροφημένα NO⁺ (nitrosyls) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Μια δεύτερη έντονη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται στους 1637 cm⁻¹, η οποία οφείλεται τόσο σε προσροφημένο νερό στο υπόστρωμα όσο και σε διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrates) στο Pd. Η κορυφή που παρατηρείται στην περιοχή 1570-1470 cm⁻¹ (max. 1520 cm⁻¹) αντιπροσωπεύει μονοδοντικά (unidentate nitrates) και διδοντικά (bidentate nitrates) νιτρικά είδη προσροφημένα στο TiO₂. Η κορυφή που παρατηρείται στην περιοχή 1450-1350 cm⁻¹ (max. 1405 cm⁻¹) οφείλεται σε νιτρικά είδη προσροφημένα στο Cu και νιτρώδη είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα. Οι τελευταίες τρεις κορυφές που αναφέρθηκαν φαίνονται πιο καθαρά στο Σχήμα 7.1, όπου και έγινε αποσυνέλιξη του φάσματος που λήφθηκε. Η ευρεία κορυφή στην περιοχή 1200-970 cm⁻¹ (max. 1050 cm⁻¹) αποτελεί σύμπλεγμα κορυφών, οι οποίες στη συγκεκριμένη περίπτωση αντιπροσωπεύουν διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates) (1050 cm⁻¹), γεφυρωτών νιτρωδών (bridgings nitrites) (1130 cm⁻¹) και υπονιτρωδών (NO-NOH-Ti⁴⁺, 1150 cm⁻¹) στο υπόστρωμα. Τα τελευταία είδη είναι τα μόνα που απορροφούν σε τόσο χαμηλή συχνότητα.

Η δραστηριότητα ως προς το υδρογόνο των πιο πάνω ειδών που έχουν βρεθεί να προσροφούνται στο υπό μελέτη στερεό έχει προσδιοριστεί τόσο στους 25°C σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης (H₂-isothermal reaction), όσο και με τη θερμοκρασία αντίδρασης υπό ροή υδρογόνου (H₂-TPSR). Το εμβαδόν κάτω από τις επιμέρους κορυφές στο κάθε φάσμα αποτελεί τη μόνη διαφορά που έχει παρατηρηθεί, γεγονός που αντικατοπτρίζει τη διαφορετική επιφανειακή συγκέντρωση των αντίστοιχων προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης (δραστικά και μη δραστικά είδη). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2, η ένταση των κορυφών στη θέση απορρόφησης 2071, 1637, 1520, και 1405 cm⁻¹ παρουσιάζει σταδιακή μείωση συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, ενώ καμία αξιοσημείωτη μεταβολή δεν παρατηρείται στην κορυφή 1050 cm⁻¹. Η κορυφή στα 2071 cm⁻¹ που οφείλεται σε προσροφημένο NO⁺ (nitrosyls) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος φαίνεται να αποτελεί ένα πολύ ενεργά ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης αναγωγής των NO₃⁻ με H₂. Το πιο πάνω γεγονός έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [22-27]. Σύμφωνα με αυτή, τα NO⁺ αποτελούν σημαντικό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης NO₃⁻/H₂, όπου από την επιφανειακή κάλυψη αυτών εξαρτάται το κατά πόσο η εκλεκτικότητα σε N₂ θα είναι αυξημένη. Σ' αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί το σημαντικό αποτέλεσμα ότι τα είδη αυτά δεν εμφανίζονται στο φάσμα DRIFTS που λήφθηκε μετά από προσρόφηση NO₃⁻ (100 ppm NO₃⁻ για 1h) στον ίδιο καταλύτη (Σχήμα 7.3).

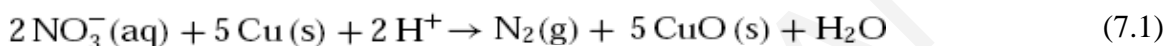




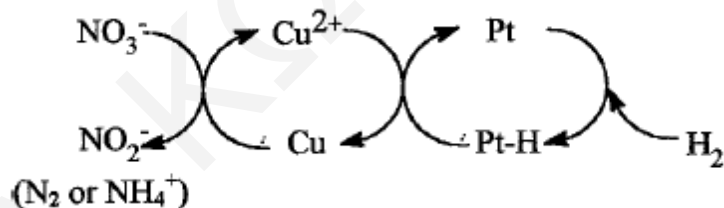
Σχήμα 7.3. Φάσμα DRIFTS που λήφθηκε *in situ* στους 25°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻ (100 ppm NO₃⁻ στο διάλυμα) για 1 h.

Όσο αφορά την εμφάνιση της κορυφής στα 1637 cm⁻¹ δεν μπορεί να ειπωθεί ότι τα διδοντικά νιτρικά στο Pd αποτελούν ενεργά είδη της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Η μείωση της έντασης της κορυφής αυτής συναρτήσκει του χρόνου αντίδρασης σε υδρογόνο πιθανό να οφείλεται σε εξάτμιση προσροφημένου μοριακού νερού στο υπόστρωμα. Οι Sa et al. [2] έλαβαν φάσματα DRIFTS μετά από προσρόφηση NO₃⁻ σε καταλύτη Pd/TiO₂ και παρατήρησαν ότι μετά από ροή N₂ η κορυφή αυτή μειωνόταν λόγω εξάτμισης του νερού. Επιπρόσθετα, ο Theologides [28] σε φάσματα DRIFTS που έλαβε σε καταλύτες Pd-Cu/TiO₂ και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ παρατήρησε ότι η κορυφή αυτή μειωνόταν το ίδιο ανεξάρτητα αν διαβιβαζόταν He ή H₂, και επομένως οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι η μείωση της κορυφής αυτής οφείλεται μόνο στην εξάτμιση του νερού. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο πιο πάνω ερευνητής μετά από διαβίβαση He στους καταλύτες Pd-Cu/Al₂O₃ και Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ δεν παρατήρησε μείωση της έντασης κάποιας άλλης κορυφής εκτός αυτής που οφείλεται στο προσροφημένο νερό. Επομένως, με βάση τα πιο πάνω, τα διδοντικά νιτρικά προσροφημένα στο Pd αποτελούν ανενεργά είδη της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ και η μείωση της κορυφής στους 1637 cm⁻¹ οφείλεται στην εξάτμιση του νερού ενώ οι υπόλοιπες κορυφές στην αντίδραση

προσροφημένων ειδών με το H₂. Επίσης, η αντίσταση στην αναγωγή με υδρογόνο που παρουσιάζουν τα διδοντικά νιτρικά στις υψηλές θερμοκρασίες των 150 και 200°C (Σχήμα 7.2) υποδεικνύει την ύπαρξη ισχυρών δεσμών μεταξύ των συγκεκριμένων ειδών και του Pd. Επιπρόσθετα, οι περισσότεροι μονομεταλλικοί καταλύτες Pd (π.χ. Pd/Al₂O₃ ή Pd/AC) δεν μπορούν να ανάξουν τα NO₃⁻ (μπορούν να ανάξουν τα NO₂⁻), και γι' αυτό το λόγο χρειάζονται κάποιο άλλο μέταλλο ενισχυτή (π.χ., Cu) για να μπορέσουν να τα ανάξουν [29-31]. Οι Epron et al. [31] αναφέρουν ότι οι μονομεταλλικοί καταλύτες Pt είναι ανενεργοί ως προς την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻, ενώ οι μονομεταλλικοί καταλύτες Cu μπορούν και ανάξουν τα NO₃⁻ (Εξ. (7.1)) αλλά απενεργοποιούνται γρήγορα.



Για τον πιο πάνω λόγο, οι Epron et al. [31] υποθέτουν ότι το πρώτο στάδιο στην αναγωγή NO₃⁻ είναι πιθανόν η οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ Cu⁰ και NO₃⁻ όπου παράγονται ενδιάμεσα είδη NO₂⁻, ή αναγωγή των νιτρικών σχηματίζοντας απ' ευθείας N₂ και NH₄⁺ με οξείδωση του Cu σε Cu²⁺. Επομένως, ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου είναι να διασπά το μοριακό υδρογόνο σε ατομικό H, επιτρέποντας έτσι την αναγωγή του Cu²⁺ σύμφωνα με το ακόλουθο Σχήμα 7.4:

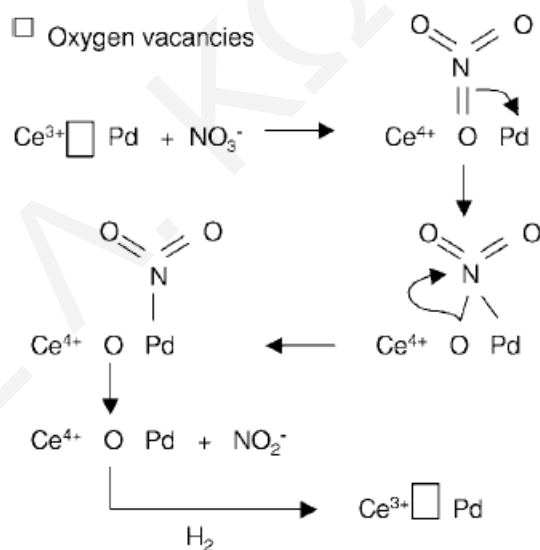


Σχήμα 7.4. Ο ρόλος του ευγενούς μετάλλου στον οξειδοαναγωγικό κύκλο Cu [31].

Τα ενδιάμεσα είδη NO₂⁻ με τη σειρά τους ανάγονται είτε στην επιφάνεια του Cu⁰ είτε στο ευγενές μέταλλο. Επομένως, όλα τα στοιχεία συνηγορούν υπέρ της άποψης ότι τα διδοντικά νιτρικά στο Pd αποτελούν *ανενεργά είδη* της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ για τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Έκπληξη ίσως αποτελεί η μείωση της έντασης της κορυφής στους 1570-1470 cm⁻¹ (max. 1520 cm⁻¹). Η κορυφή αυτή, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, αποδίδεται στα μονοδοντικά (unidentate nitrates) και διδοντικά (bidentate nitrates) νιτρικά που είναι προσροφημένα στο TiO₂. Τα είδη αυτά φαίνεται ότι αποτελούν πολύ ενεργά είδη της αντίδρασης NO₃⁻. Το πιο πάνω γεγονός αποτελεί πολύ σημαντική μηχανιστική πληροφορία γιατί εμπλέκει στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ → N₂ και NH₄⁺ τη συμμετοχή του TiO₂. Όπως

προαναφέρθηκε, η βιβλιογραφία [29-31] εμφανίζει τους μονομεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες ανενεργούς ως προς την αντίδραση NO₃⁻/H₂ αλλά ενεργούς στην αντίδραση NO₂⁻/H₂. Τα τελευταία χρόνια άρχισαν να εμφανίζονται μονομεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες Pd που είναι ικανοί να ανάξουν τα NO₃⁻ και μάλιστα με ικανοποιητικό ρυθμό αντίδρασης [2, 32]. Οι μονομεταλλικοί αυτοί καταλύτες ως συνήθως αποτελούνται από ένα ευγενές μέταλλο (συνήθως Pd) και έχουν ως υπόστρωμα CeO₂ [33] ή TiO₂ [2, 32]. Οι ερευνητές που μελέτησαν τους καταλύτες αυτούς εμπλέκουν στο μηχανισμό της αντίδρασης τα πιο πάνω υποστρώματα. Οι Epron et al. [33] αναφέρουν επίσης ότι ο στηριζόμενος μονομεταλλικός καταλύτης Pd σε CeO₂ είναι ενεργός ως προς την αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻. Το πιο πάνω γεγονός οδηγεί στην υπόθεση ότι το υπόστρωμα (CeO₂) λαμβάνει έμμεσα μέρος στην αντίδραση αναγωγής των NO₃⁻. Ο μηχανισμός που προτείνεται από τους πιο πάνω ερευνητές είναι παρόμοιος με τον τελευταίο μηχανισμό που έχει προαναφερθεί (Σχήμα 7.4) και έχει προταθεί από τους ίδιους ερευνητές [31]. Η μόνη διαφορά είναι το γεγονός ότι τη θέση του Cu την παίρνει το Ce. Έχει βρεθεί με πειράματα H₂-TPR ότι το CeO₂ κατά την προκατεργασία του με H₂ σε υψηλές θερμοκρασίες ανάγεται μερικώς σε Ce₂O₃ (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) με ταυτόχρονο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου. Με βάση τα πιο πάνω έχει προταθεί ο μηχανισμός του Σχήματος 7.5:



Σχήμα 7.5. Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής NO₃⁻ για τον καταλύτη Pd/CeO₂ [33].

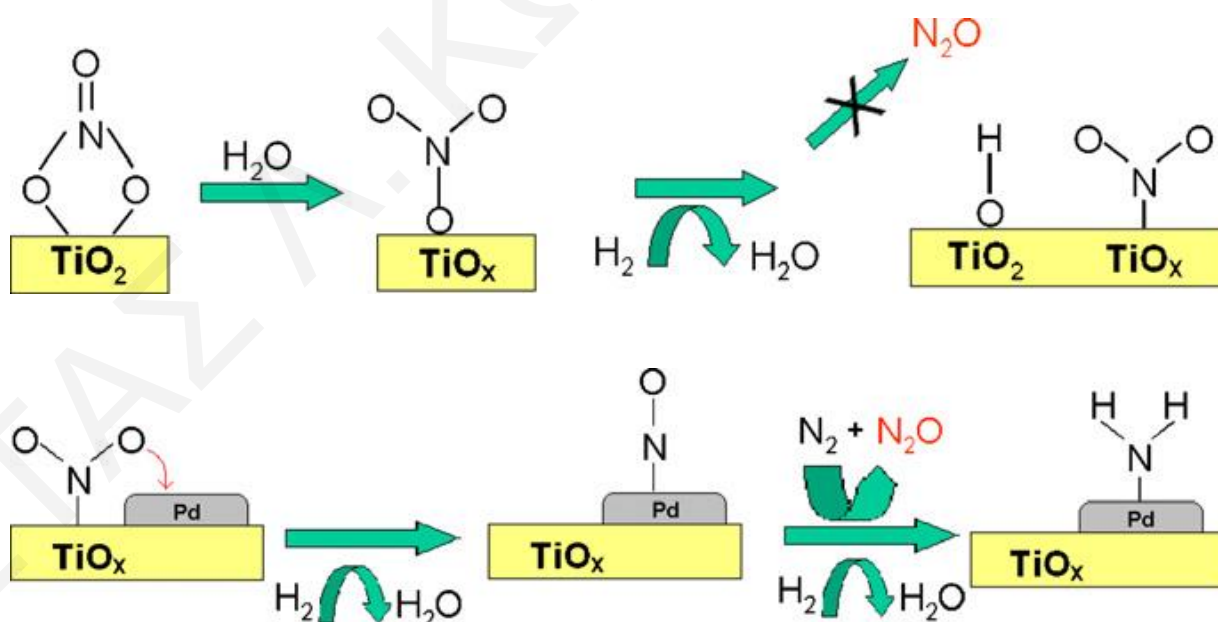
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.5, η αναγωγή των νιτρικών γίνεται μέσω της αλληλεπίδρασης των ατόμων O και N των NO₃⁻ με τις κενές θέσεις οξυγόνου του CeO_{2-x} και ατόμου Pd, αντίστοιχα. Τα NO₂⁻ που σχηματίζονται ακολούθως ανάγονται από το H₂ στους μεταλλικούς

κρυσταλλίτες Pd. Οι Sa et al. [32] προτείνουν τον εξής μηχανισμό για την αναγωγή των NO_3^- με τη χρήση μονομεταλλικού καταλύτη Pd/TiO₂:

(α) Τα NO_3^- προσροφούνται σε κενές θέσεις οξυγόνου (όξιμες θέσεις κατά Lewis) του TiO₂. Αυτές οι θέσεις βρίσκονται σε επαφή με τα σωματίδια Pd.

(β) Η αναγωγή των NO_3^- γίνεται ακολούθως από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα κέντρα Ti^{3+} τα οποία δημιουργούνται από προσροφημένα υδρογόνα (β-hydride). Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στην αναγωγή των NO_3^- μεταφέρονται πρώτα από το υπόστρωμα στο Pd και από το Pd στα NO_3^- (MSI), ή μπορούν να μεταφερθούν απ' ευθείας από το υπόστρωμα.

Οι Sa et al. [2] σε επόμενη εργασία τους μελέτησαν την αντίδραση NO_3^- , NO_2^-/H_2 σε μονομεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη Pd/TiO₂ και προτείνουν τον εξής μηχανισμό: Αρχικά τα NO_3^- έλκονται ηλεκτροστατικά από το θετικό φορτίο που έχουν οι κενές θέσεις οξυγόνου (όξιμες θέσεις κατά Lewis) με αποτέλεσμα να προσροφούνται σε αυτές. Οι θέσεις αυτές αναμένεται να βρίσκονται κοντά σε κρυσταλλίτες Pd γιατί ο σχηματισμός και η σταθεροποίηση αυτών χρειάζεται απαραίτητα την παρουσία των τελευταίων [32]. Τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αναγωγή των NO_3^- βρίσκονται στα ανηγμένα κέντρα Ti^{3+} . Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζεται ο πιο πάνω προτεινόμενος μηχανισμός.



Σχήμα 7.6. Προτεινόμενος μηχανισμός των NO_3^- και NO_2^- σε μονομεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη Pd/TiO₂ [2].

Επομένως, τα πιο πάνω λεχθέντα στηρίζουν τα ευρήματα της παρούσας Δ.Δ. όσον αφορά τη συμμετοχή του TiO₂ στην αντίδραση NO₃⁻/H₂ και τη δραστηριότητα των διδοντικών και μονοδοντικών νιτρικών που είναι προσροφημένα στο TiO₂, και πιο συγκεκριμένα στις κενές θέσεις οξυγόνου που βρίσκονται κοντά σε κρυσταλλίτες Pd. Επίσης, σημαντικό είναι το γεγονός ότι και τα δύο αυτά είδη, ανεξαρτήτως από τον τρόπο που προσροφούνται στο TiO₂ (διδοντικά ή μονοδοντικά), παρουσιάζονται δραστικά στην αντίδραση NO₃⁻/H₂. Το πιο πάνω έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των Sa et al. [2] οι οποίοι αναφέρουν ότι η γεωμετρία προσρόφησης των διδοντικών νιτρικών αλλάζει σε μονοδοντική μορφή όταν είναι σε επαφή με το νερό, όπου με τη μορφή αυτή ανάγονται στο TiO₂ (βλέπε Σχήμα 7.6). Το γεγονός ότι εμπλέκεται το TiO₂ στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ πιθανόν να είναι και ο λόγος που ο στηριζόμενος καταλύτης Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά συγκρινόμενος με τους υπόλοιπους στηριζόμενους καταλύτες που μελετήθηκαν σ' αυτή τη Δ.Δ. (βλέπε Κεφ. 5.2). Η επιφανειακή κάλυψη των ειδών -NO που σχηματίζονται κατά την αντίδραση NO₃⁻, NO₂/H₂ πιθανόν να είναι στη βέλτιστη τιμή, ούτως ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός N₂ και όχι NH₄⁺, με αποτέλεσμα ο πιο πάνω καταλύτης να παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα σε N₂.

Όπως προαναφέρθηκε, η κορυφή που παρατηρείται στους 1450-1350 cm⁻¹ (max. 1405 cm⁻¹) αποδίδεται σε νιτρικά είδη προσροφημένα στο Cu και νιτρώδη είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα. Τα NO₃⁻ προσροφημένα στο Cu απορροφούν στους 1390 cm⁻¹ (Σχήμα 7.3), ενώ τα NO₂⁻ προσροφημένα στο υπόστρωμα απορροφούν στους 1410 cm⁻¹. Στην περίπτωση όπου έγινε προσρόφηση NO₃⁻ στο στηριζόμενο καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ (Σχήμα 7.3), το μέγιστο της κορυφής αυτής εμφανίζεται στους 1390 cm⁻¹, ενώ στην περίπτωση που έγινε αντίδραση των NO₃⁻ με υδρογόνο (Σχήμα 7.2) το μέγιστο της κορυφής αυτής εμφανίζεται στους 1405 cm⁻¹. Το γεγονός ότι το μέγιστο της κορυφής αυτής μετακινήθηκε κατά 15 cm⁻¹ προς τα αριστερά υποδεικνύει την παρουσία και των NO₂⁻ που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα. Η κορυφή αυτή παρουσιάζει σχετικά αργή μείωση συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (Σχήμα 7.2) για το λόγο ότι κατά την αναγωγή των NO₃⁻, που είναι προσροφημένα στο Cu, παράγονται NO₂⁻ (απορροφούν στους ίδιους κυματάριθμους με τα NO₃⁻), όπου και προσροφούνται στο TiO₂ και τα οποία στη συνέχεια ανάγονται και αυτά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2, μετά από 60 min αντίδρασης, σχεδόν όλα τα NO₃⁻ και τα NO₂⁻ έχουν αντιδράσει. Το γεγονός ότι τα NO₃⁻ προσροφημένα στο Cu αποτελούν ενεργά είδη της αντίδρασης ήταν αναμενόμενο. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, τα NO₃⁻ ανάγονται στον Cu



με αποτέλεσμα ο τελευταίος να οξειδώνεται. Ακολούθως ο Cu ανάγεται μετά από τη διασπαστική προσρόφηση του H₂ σε γειτονικό κρυσταλλίτη Pd, με αποτέλεσμα να είναι ικανός να ανάξει και άλλα NO₃⁻. Έκπληξη ίσως να αποτελεί το γεγονός της αυξημένης ενεργότητας που παρουσιάζουν τα NO₂⁻ που είναι προσροφημένα στο TiO₂. Τα είδη αυτά πιθανόν να έχουν τις ίδιες θέσεις προσρόφησης στο TiO₂ με τα NO₃⁻. Τα NO₂⁻ πιθανόν να ανάγονται προς N₂ ή NH₄⁺ πάνω στο TiO₂ ή να διαχέονται σε γειτονικό κρυσταλλίτη Pd και μετά να ανάγονται (βλέπε Σχήμα 7.6). Είναι γνωστό [34] ότι οι μονομεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες είναι ικανοί να ανάξουν τα NO₂⁻.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η ευρεία κορυφή στην περιοχή 1200-970 cm⁻¹ (max. 1050 cm⁻¹) αποτελεί σύμπλεγμα κορυφών, οι οποίες στη συγκεκριμένη περίπτωση, αντιπροσωπεύουν διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates, 1050 cm⁻¹), γεφυρωτών νιτρωδών (bridgings nitrites, 1130 cm⁻¹) και υπονιτρωδών (NO-NOH-Ti⁴⁺, 1150 cm⁻¹) προσροφημένων στο υπόστρωμα. Επειδή η ευρεία αυτή κορυφή εμφανίζεται και στην περίπτωση που έγινε μόνο προσρόφηση NO₃⁻ (Σχήμα 7.3), είναι λογικό να λεχθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος της κορυφής αυτής οφείλεται στα διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates) που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα. Τα πιο πάνω είδη παρουσιάζονται ανενεργά στην αντίδραση NO₃⁻/H₂ και NO₂⁻/H₂. Επίσης, η σταθερότητα που παρουσιάζουν τα πιο πάνω είδη στις υψηλές θερμοκρασίες 150 και 200°C (Σχήμα 7.2) υποδεικνύει την ύπαρξη ισχυρών δεσμών μεταξύ των συγκεκριμένων ειδών και του υποστρώματος. Επομένως, λόγω της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει η πάνω κορυφή δεν είναι εφικτή η μελέτη της δραστηριότητας των γεφυρωτών νιτρωδών και υπονιτρωδών (NO-NOH-Ti⁴⁺) που απορροφούν στην ίδια περιοχή με χρήση της τεχνικής DRIFTS.

Στο φάσμα DRIFTS του Σχήματος 7.2 δεν ήταν εφικτό να παρατηρηθούν είδη όπως NO-Pd (1655, 1742 cm⁻¹) και NH₃-υπόστρωμα (1602 cm⁻¹) για το λόγο ότι οι κορυφές αυτών επισκιάζονται από τις κορυφές απορρόφησης που παρουσιάζει το προσροφημένο νερό (1590-1745 cm⁻¹) και διάφορα είδη NO₃⁻ (π.χ. coordinated nitrates, 1200-970 cm⁻¹) που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα.

- **Στηριζόμενος Καταλύτης 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃**

Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν υπό ροή H₂ (50 NmL/min) συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης (0-60 min) στους 25°C για το καταλυτικό

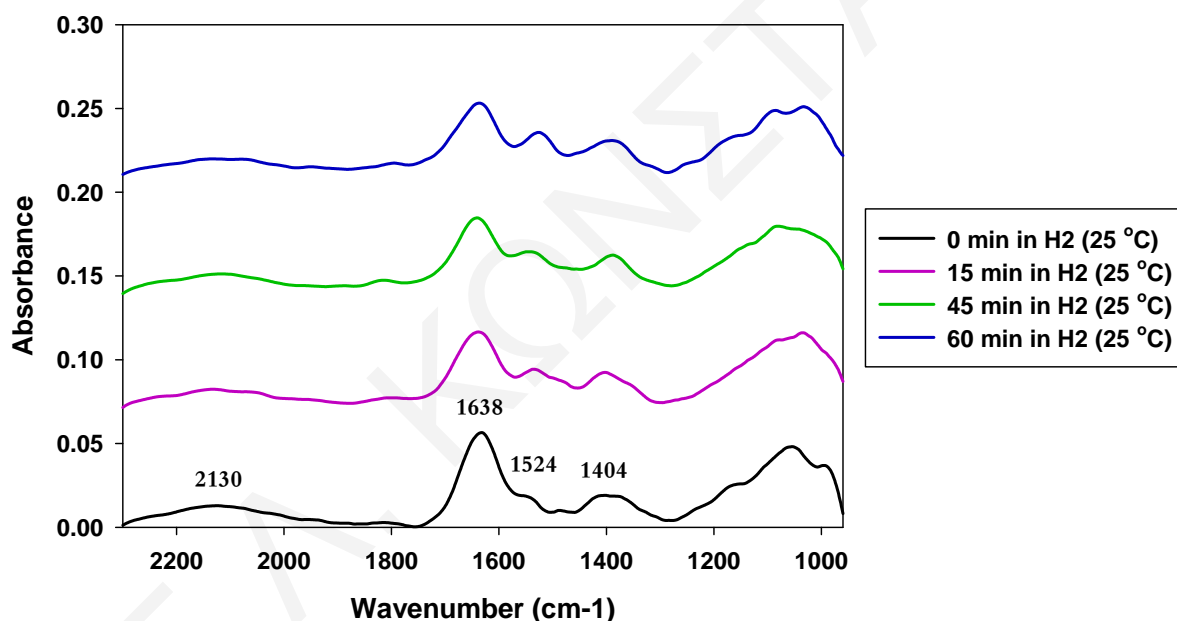


σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 45 min αντίδρασης με H₂ στον αντιδραστήρα semi-batch/CSTR. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι στα 45 min αντίδρασης NO₃⁻/H₂ όπου και αφαιρέθηκε ο καταλύτης από τον αντιδραστήρα, το διάλυμα περιείχε NO₃⁻/NO₂⁻ (ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης NO₃⁻/H₂), και NH₄⁺ (ανεπιθύμητο προϊόν). Συνεπώς, είναι αναμενόμενο στα φάσματα FTIR να υπάρχουν κορυφές που αποδίδονται στα πιο πάνω είδη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7, το φάσμα DRIFTS που λήφθηκε μόλις πριν αρχίσει η αντίδραση με το υδρογόνο των νιτρικών/νιτρωδών ειδών παρουσιάζει πέντε ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση του καταλύτη 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/TiO₂-Al₂O₃. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) εμφανίζεται στους 2130 cm⁻¹ και αντιστοιχεί σε προσροφημένο νερό στο Al₂O₃ [2]. Μια δεύτερη έντονη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται στους 1638 cm⁻¹ και η οποία οφείλεται τόσο σε προσροφημένο νερό στο Al₂O₃ όσο και σε διδοντικά νιτρικά (bidentate nitrates) στο Pd. Η κορυφή που παρατηρείται στους 1524 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει μονοδοντικά (unidentate nitrates) και διδοντικά (bidentate nitrates) νιτρικά προσροφημένα στο Al₂O₃. Η κορυφή που παρατηρείται στους 1450-1300 cm⁻¹ (max. 1404 cm⁻¹) οφείλεται σε νιτρικά προσροφημένα στο Cu, και νιτρώδη είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα. Οι τελευταίες τρεις κορυφές που αναφέρθηκαν φαίνονται πιο καθαρά στο Σχήμα 7.1, όπου και έγινε αποσυνέλιξη του φάσματος. Η ευρεία κορυφή στην περιοχή 1270-960 cm⁻¹ (max. 1050 cm⁻¹) αποτελεί σύμπλεγμα κορυφών οι οποίες στη συγκεκριμένη περίπτωση αντιπροσωπεύουν διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates, 1050 cm⁻¹), γεφυρωτών νιτρωδών (bridging nitrites, 1130 cm⁻¹) και χηλικών νιτρωδών (NO₂⁻ chelating, 1251 cm⁻¹) στο υπόστρωμα. Τα τελευταία είδη είναι τα μόνα που απορροφούν σε τόσο χαμηλή συχνότητα.

Η δραστηριότητα ως προς το υδρογόνο των πιο πάνω ειδών που έχουν βρεθεί να σχηματίζονται στο υπό μελέτη στερεό μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ (25°C) έχει προσδιοριστεί με πειράματα TPSR υπό ροή H₂. Το εμβαδόν κάτω από τις επιμέρους κορυφές στο κάθε φάσμα αποτελεί τη μόνη διαφορά που παρατηρείται, γεγονός που αντικατοπτρίζει τη διαφορετική επιφανειακή συγκέντρωση των αντίστοιχων δραστικών και μη δραστικών προσροφημένων ειδών της αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7, η ένταση των κορυφών στις θέσεις 2130 και 1638 cm⁻¹ παρουσιάζει ελαφριά σταδιακή μείωση συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, ενώ καμία αξιοσημείωτη μεταβολή δεν παρατηρείται στην κορυφή 1050 cm⁻¹. Η κορυφή στους 1404 cm⁻¹ παρουσιάζει μια ιδιαίτερη συμπεριφορά η οποία θα



σχολιαστεί αργότερα. Η πολύ μικρή μείωση της έντασης της κορυφής στους 2130 cm^{-1} οφείλεται στην εξάτμιση προσροφημένου νερού στο υπόστρωμα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Σημαντικό είναι το γεγονός ότι σ' αυτόν τον καταλύτη δεν παρατηρείται κορυφή που να οφείλεται στα προσροφημένα NO^+ (nitrosyls) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Το πιο πάνω γεγονός αποκλείει τη συμμετοχή του Al_2O_3 στο μηχανισμό αναγωγής των NO_3^- με H_2 . Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, στα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στο καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ παρουσιάστηκε μια κορυφή στα 2070 cm^{-1} που οφειλόταν στο NO^+ (nitrosyls) σε μεταλλοκατιόν Ti^{4+} . Τα είδη αυτά παρουσίαζαν υψηλή ενεργότητα. Μέχρι τώρα δεν έχει αναφερθεί από κανένα ερευνητή η συμμετοχή του Al_2O_3 στο μηχανισμό της αντίδρασης NO_3^-/H_2 .



Σχήμα 7.7. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν *in situ* μετά από ροή H_2 (50 mL/min) συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης (0-60 min) στους 25°C για το καταλυτικό σύστημα 1% κ.β. Pd-0.5% κ.β. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από 45 min αντίδρασης NO_3^-/H_2 .

Όσο αφορά την κορυφή στα 1638 cm^{-1} (Σχήμα 7.7) δεν μπορεί να ειπωθεί ότι τα διδοντικά νιτρικά στο Pd αποτελούν ενεργά είδη της αντίδρασης NO_3^-/H_2 . Η μικρή μείωση της έντασης της κορυφής αυτής συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης υπό ροή υδρογόνου πιο πιθανό να οφείλεται στην εξάτμιση του προσροφημένου μοριακού νερού στο υπόστρωμα. Το πιο πάνω

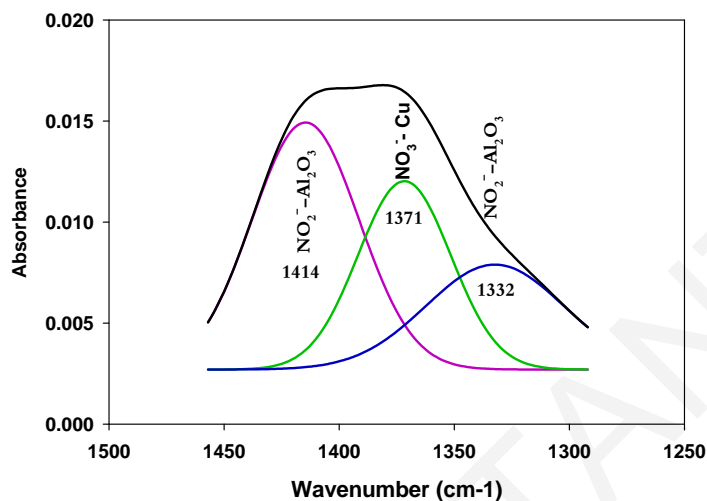
γεγονός επεξηγήθηκε εκτενέστερα στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃.

Η κορυφή στα 1524 cm⁻¹ (Σχήμα 7.7) που αποδίδεται στα μονοδοντικά και διδοντικά νιτρικά που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα παραμένει αναλλοίωτη συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης υπό τη ροή H₂/He. Η φαινομενική αύξηση που παρουσιάζει η κορυφή αυτή συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης οφείλεται στη μείωση της διπλανής κορυφής (1638 cm⁻¹). Επομένως, μπορεί να λεχθεί με βεβαιότητα ότι τα πιο πάνω είδη αποτελούν *ανενεργά* είδη (spectator species) της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Το γεγονός αυτό αποκλείει πάλι τη συμμετοχή του Al₂O₃ στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, μέχρι τώρα δεν έχει αναφερθεί από κανένα ερευνητή η συμμετοχή του Al₂O₃ στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Σ' αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα πιο πάνω είδη προσροφημένα στο TiO₂ (Σχήμα 7.2) παρουσιάζονταν ως ενεργά είδη για την αναγωγή των NO₃⁻ με H₂ και για το λόγο αυτό θεωρήθηκε ότι το TiO₂ συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂.

Η κορυφή που παρατηρείται στην περιοχή 1450-1300 cm⁻¹ (max. 1404 cm⁻¹, Σχήμα 7.7) οφείλεται σε νιτρικά είδη προσροφημένα στο Cu και νιτρώδη είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα. Σύμφωνα με τους Sa et al. [2] τα NO₂⁻ δίνουν δύο κορυφές απορρόφησης, στους 1414 και 1332 cm⁻¹ και σύμφωνα με τους Chi et al.[17] τα NO₃⁻ προσροφημένα στο Cu απορροφούν στην περιοχή 1370-1380 cm⁻¹. Μετά από αποσυνέλιξη της πιο πάνω κορυφής (Σχήμα 7.8) παρατηρούνται τρεις κορυφές από τις οποίες οι δύο οφείλονται στα NO₂⁻ που είναι προσροφημένα στο Al₂O₃ (1414 και 1332 cm⁻¹) και η τρίτη κορυφή στα NO₃⁻ που είναι προσροφημένα στο Cu (1371 cm⁻¹). Η πιο πάνω κορυφή φαίνεται ότι δεν μειώνεται σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (Σχήμα 7.8). Το πιο πάνω μπορεί να εξηγηθεί ως εξής. Ενώ τα NO₃⁻ προσροφημένα στο χαλκό αναμένεται να μειώνονται, από την άλλη τα NO₂⁻ που παράγονται από την αναγωγή των πρώτων διατηρούν την ένταση της κορυφής περίπου ίδια. Συνεπώς, είναι δύσκολη η παρακολούθηση της δραστηριότητας των NO₃⁻ που είναι προσροφημένα στο χαλκό. Παρόλα αυτά, στο στηριζόμενο καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ που αναφέρθηκε προηγουμένως φάνηκε ξεκάθαρα ότι τα NO₃⁻ προσροφημένα στο χαλκό είναι πολύ δραστικά. Επιπρόσθετα, είναι γενικά γνωστό [29-31] ότι τα NO₃⁻ ανάγονται στους κρυσταλλίτες Cu με το μηχανισμό που επεξηγήθηκε προηγούμενα. Το γεγονός ότι η κορυφή 1371 cm⁻¹ δεν μειώνεται συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης υπό ροή H₂/He υποδεικνύει ότι τα NO₂⁻ προσροφημένα στο Al₂O₃ αποτελούν *ανενεργά* είδη της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Εδώ αξίζει να



αναφερθεί ότι τα πιο πάνω είδη προσροφημένα σε TiO₂ παρουσιάζονταν *ενεργά* ως προς την αντίδραση NO₃⁻/H₂ λόγω της συμμετοχής του TiO₂ στο μηχανισμό της πιο πάνω αντίδρασης.



Σχήμα 7.8. Αποσυνέλιξη του φάσματος DRIFTS του Σχήματος 7.7 στην περιοχή 1450-1300 cm⁻¹ που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/γ-Al₂O₃ μετά από 45 min αντίδρασης NO₃⁻ με H₂ στον αντιδραστήρα semi-batch/CSTR.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η ευρεία κορυφή στην περιοχή 1270-960 cm⁻¹ (max. 1050 cm⁻¹) αποτελεί σύμπλεγμα κορυφών οι οποίες στη συγκεκριμένη περίπτωση αντιπροσωπεύουν διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates, 1050 cm⁻¹), γεφυρωτών νιτρωδών (bridging nitrites, 1130 cm⁻¹) και χηλικών νιτρωδών (NO₂⁻ chelating, 1251 cm⁻¹) τα οποία είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα. Επειδή η ευρεία αυτή κορυφή εμφανίζεται και στην περίπτωση που έγινε μόνο προσρόφηση NO₃⁻ (Σχήμα 7.3), είναι λογικό να λεχθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος της κορυφής αυτής οφείλεται στα διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates) που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα. Τα πιο πάνω είδη παρουσιάζονται *ανενεργά* στην αντίδραση NO₃⁻, NO₂⁻/H₂. Επίσης, η σταθερότητα που παρουσιάζουν τα πιο πάνω είδη στις υψηλές θερμοκρασίες 150 και 200°C υπό ροή H₂/He (Σχήμα 7.2) υποδεικνύει την ύπαρξη ισχυρών δεσμών μεταξύ των συγκεκριμένων ειδών και του υποστρώματος.

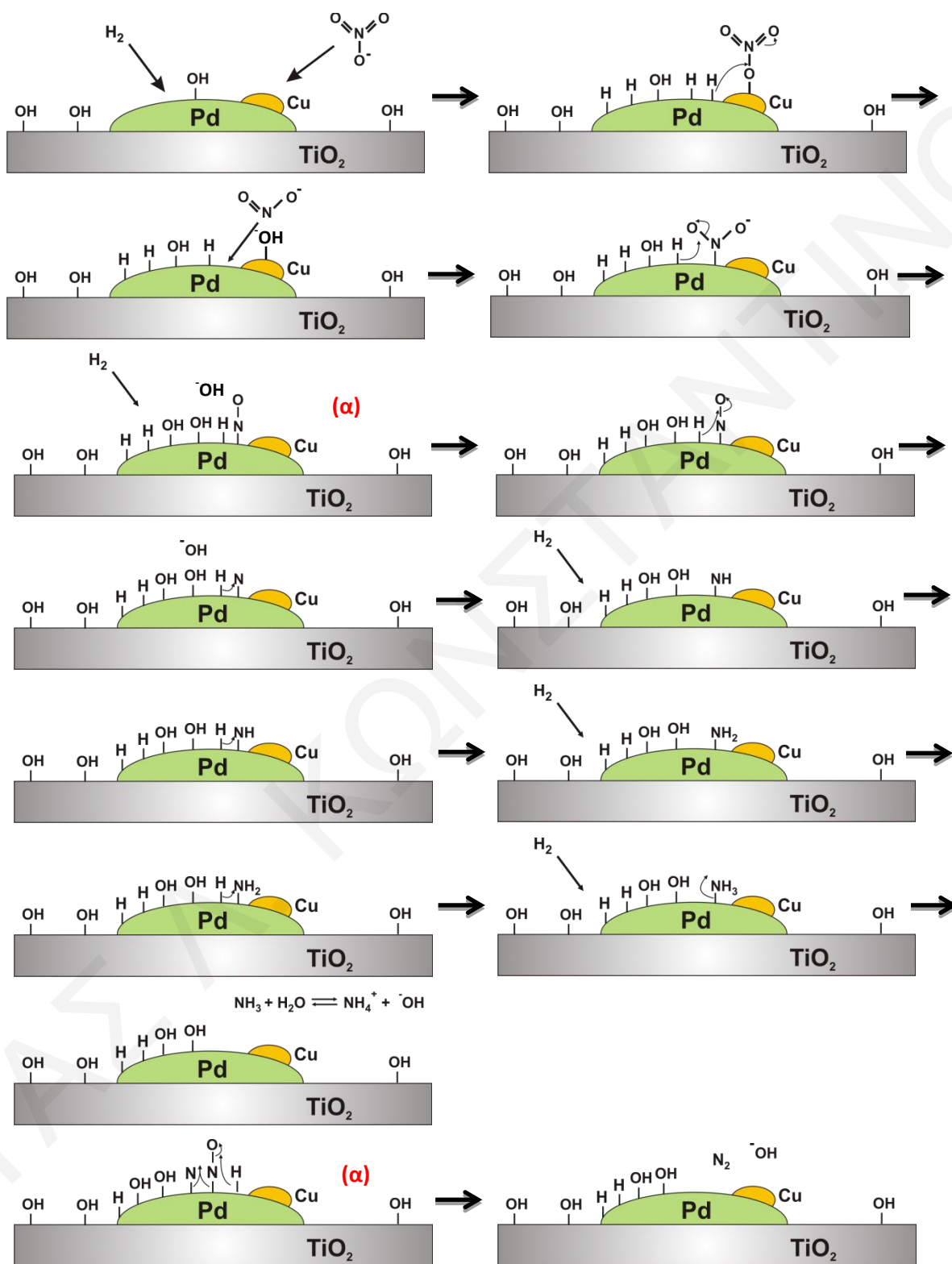
Στο φάσμα DRIFTS του Σχήματος 7.7 δεν ήταν εφικτό να παρατηρηθούν είδη όπως NO-Pd (1655, 1742 cm⁻¹) και NH₃-υπόστρωμα (1602 cm⁻¹) δια το λόγον ότι οι κορυφές αυτών επικαλύπτονται από τις κορυφές απορρόφησης του προσροφημένου νερού (1590-1745 cm⁻¹) και των διαφόρων ειδών NO₃⁻ (coordinated nitrates, 1200-970 cm⁻¹) που είναι προσροφημένα στο υπόστρωμα.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση του TiO₂ στο μηχανισμό της αναγωγής των νιτρικών ειδών πραγματοποιήθηκε συγκριτική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO₃⁻/H₂ στα στερεά 1%κ.β. Pd-0.5%Cu/γ-Al₂O₃ και 1%κ.β. Pd-0.5%Cu/TiO₂-Al₂O₃. Στην προκειμένη περίπτωση, οι εμφανείς διαφορές που παρατηρούνται κατά τη σύγκριση της επιφανειακής κάλυψης διαφόρων ειδών που περιέχουν N στη δομή τους αποτελούν σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής συνοψίζονται ως ακολούθως:

- (i) Στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ παρατηρήθηκε σχηματισμός nitrosyls (NO⁺, 2070 cm⁻¹). Τα είδη αυτά φαίνεται να αντιδρούν πολύ γρήγορα με το H₂. Το πιο πάνω γεγονός εμπλέκει το TiO₂ στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ και NO₂⁻/H₂.
- (ii) Τα διδοντικά νιτρικά προσροφημένα στο Pd πιθανόν να αποτελούν *ανενεργά* είδη της αντίδρασης NO₃⁻. Η εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος για την δραστηριότητα των πιο πάνω ειδών παρεμποδίζεται από τα μόρια νερού που είναι προσροφημένα στα πιο πάνω υποστρώματα και παρουσιάζουν την ίδια ζώνη απορρόφησης.
- (iii) Τα διδοντικά και μονοδοντικά νιτρικά είδη προσροφημένα στο TiO₂ (~ 1524 cm⁻¹) είναι *ενεργά* στην αντίδραση NO₃⁻/H₂. Αντίθετα, τα πιο πάνω είδη προσροφημένα στο γ-Al₂O₃ είναι *ανενεργά* στην πιο πάνω αντίδραση.
- (iv) Τα NO₂⁻ προσροφημένα στο TiO₂ αντιδρούν πολύ γρήγορα με το H₂. Το πιο πάνω γεγονός εμπλέκει το TiO₂ στο μηχανισμό της αντίδρασης NO₃⁻/H₂. Αντίθετα, τα πιο πάνω είδη προσροφημένα στο γ-Al₂O₃ παρουσιάζονται *ανενεργά* στην αντίδραση NO₂⁻/H₂.
- (v) Τα NO₃⁻ προσροφημένα στο Cu παρουσιάζονται *ενεργά και στους δύο μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες*.
- (vi) Διάφορα είδη νιτρικών (coordinated nitrates, 1050 cm⁻¹), γεφυρωτών νιτρωδών (bridging nitrites, 1130 cm⁻¹) και χηλικών νιτρωδών (NO₂⁻ chelating, 1251 cm⁻¹) στα δύο υποστρώματα παρουσιάζονται *ανενεργά* ως προς την αντίδραση NO₃⁻/H₂, και
- (vii) Στα φάσματα DRIFTS δεν ήταν εφικτό να παρατηρηθούν είδη όπως NO-Pd (1655, 1742 cm⁻¹) και NH₃-υπόστρωμα (1602 cm⁻¹) δια το λόγο ότι οι κορυφές αυτών επικαλύπτονται από τη ζώνη απορρόφησης του νερού (1590-1745 cm⁻¹) και των διαφόρων προσροφημένων ειδών NO₃⁻ (coordinated nitrates, 1200-970 cm⁻¹) στο υπόστρωμα.

Στα Σχήματα 7.9-7.11 παρουσιάζονται πιθανά μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης NO₃⁻/H₂ όπως εξάγονται από την πιο πάνω μηχανιστική μελέτη DRIFTS και σε συνδυασμό με τα όσο αναφέρονται στη βιβλιογραφία (βλέπε Κεφ. 6).





Σχήμα 7.9. Προσρόφηση NO₃⁻ στο Cu και μηχανιστικά βήματα προς παραγωγή N₂ και NH₄⁺.

7.3. Διερεύνηση του λόγου Απενεργοποίησης του Καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ από την παρουσία HCO₃⁻ με χρήση της τεχνικής DRIFTS

Προκειμένου να διευκρινιστεί ο λόγος που απενεργοποιείται ο στηριζόμενος διμεταλλικός καταλύτης Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ από την παρουσία HCO₃⁻ στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε σειρά *ex situ* πειραμάτων με χρήση της τεχνικής DRIFTS. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν φάσματα DRIFTS σε διάφορες θερμοκρασίες υπό ροή Ar μετά από: α) προσρόφηση 100 mg/L HCO₃⁻, β) προσρόφηση 100 mg/L NO₃⁻, γ) προσρόφηση 100 mg/L NO₃⁻ ακολουθούμενη από 100 mg/L HCO₃⁻, και δ) προσρόφηση 100 mg/L HCO₃⁻ ακολουθούμενη από 100 mg/L NO₃⁻. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι η προσρόφηση έγινε στον καταλυτικό αντιδραστήρα CSTR αφού προηγήθηκε οξείδωση (500°C με 20%O₂/He) και αναγωγή (300°C με H₂) του καταλύτη. Μετά την προσρόφηση των πιο πάνω ειδών, ο καταλύτης αφέθηκε να ξηραθεί στους 25°C (σε ξηραντήρα) για 24 h.

Η ταυτοποίηση των προσροφημένων ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ειδών έγινε με τη βοήθεια σχετικής βιβλιογραφίας, όπου τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 7.2. Η ταυτοποίηση των νιτρικών ειδών περιγράφηκε εκτενώς στις προηγούμενες ενότητες 7.1 και 7.2. Στο Σχήμα 7.12 παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες υπό ροή Ar στο καταλύτη 0.5%κ.β.Pd-0.5%κ.β.Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση HCO₃⁻. Όπως φαίνεται στο φάσμα DRIFTS που λήφθηκε στους 20°C υπάρχουν πέντε κορυφές απορρόφησης που αποδίδονται σε διάφορα είδη HCO₃⁻ που είναι προσροφημένα στον υπόψη καταλύτη. Οι πέντε κορυφές απορρόφησης (1300-1800 cm⁻¹) διακρίνονται καλύτερα στο φάσμα του Σχήματος 7.13 μετά από αποσυνέλιξη. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1521 (ν_{as}, O-C-O) και 1374 cm⁻¹ (ν_s, O-C-O) αποδίδονται στα HCO₃⁻ που είναι προσροφημένα στο χαλκό [39], ενώ οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1420 (ν_{2s}, O-C-O), και 1223 (δ₄, C-O-H) cm⁻¹ αποδίδονται στα HCO₃⁻ που είναι προσροφημένα στο TiO₂ [35, 38]. Η μεγάλη κορυφή που εμφανίζεται στους 1640 cm⁻¹ αποδίδεται στο προσροφημένο μοριακό νερό [35].

Επιπλέον, στο Σχήμα 7.13 φαίνεται ότι η ένταση των κορυφών που αποδίδονται στα προσροφημένα είδη όξινων ανθρακικών μειώνεται δραστικά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (100°C), όπου όμως εμφανίζονται δύο καινούριες κορυφές στους 1590, 1508 (ν_{3a}, O-C-O) και 1380 (ν_{3s}, O-C-O) cm⁻¹ για T>175°C. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στα

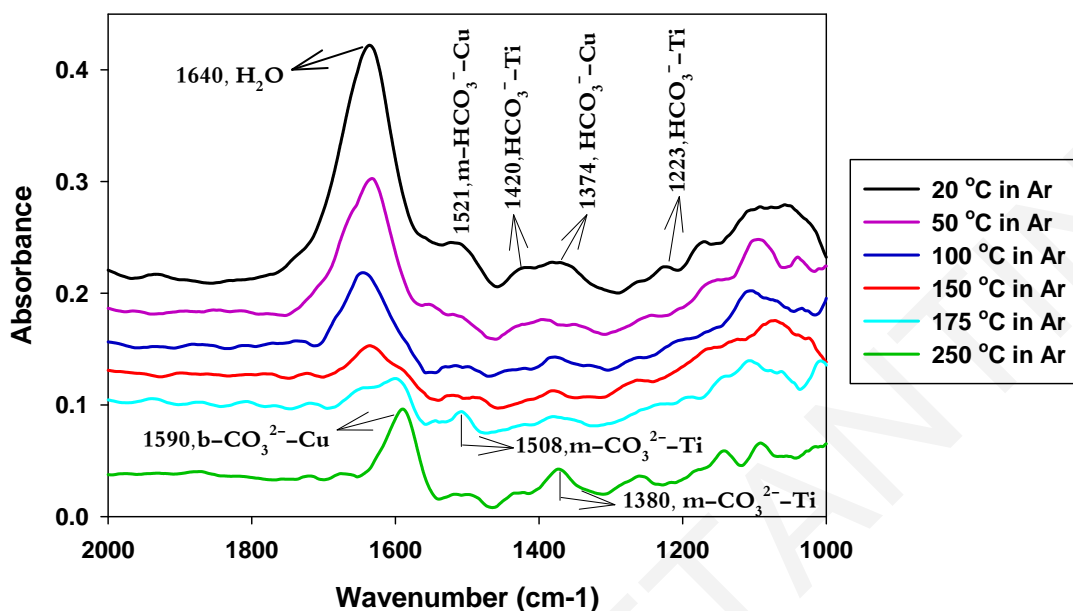


διδοντικά CO₃⁻ που είναι προσροφημένα στο Cu [35], ενώ οι δύο επόμενες κορυφές στα μονοδοντικά CO₃⁻ που είναι προσροφημένα στο TiO₂ [35, 38]. Με βάση τα πιο πάνω μπορεί να λεχθεί ότι τα HCO₃⁻ προσροφούνται στο χαλκό και στο TiO₂, όπου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 175°C μετατρέπονται σε προσροφημένα ανθρακικά είδη τα οποία δεν εκροφούνται από τον στερεό καταλύτη μέχρι τους 250°C. Είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι τα HCO₃⁻ μετατρέπονται σε CO₃²⁻ στις ίδιες προσροφημένες θέσεις. Επομένως, τα όξινα ανθρακικά που ήταν προσροφημένα στο χαλκό και TiO₂ μετατράπηκαν σε CO₃⁻ προσροφημένα στο χαλκό και TiO₂, αντίστοιχα.

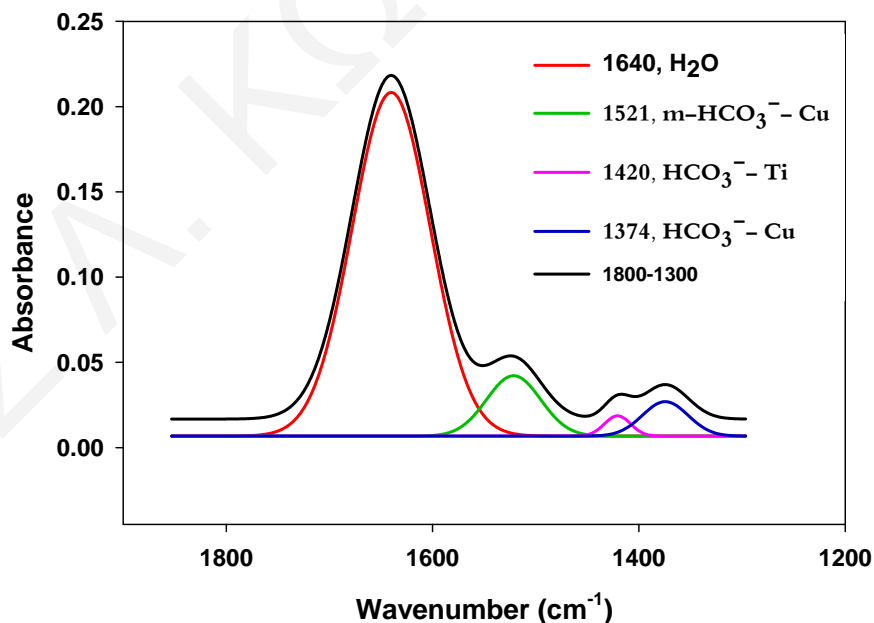
Πίνακας 7.2. Είδη και περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο διαφόρων προσροφημένων ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια μονομεταλλικών (Pd, Cu) και διμεταλλικών (Pd/Cu) καταλυτών στηριζόμενων σε μεταλλοξείδια.

Προσροφημένα είδη CO ₃ ²⁻ και HCO ₃ ⁻	Κυματάριθος (cm ⁻¹)	Βιβλιογραφία
CO ₂ ⁻ , O-end bonded with Ti ⁴⁺	1673, 1248	[35-37]
H ₂ O	1639	[35]
HCO ₃ ⁻ , ν ₂ (O-C-O) _a on TiO ₂	1623	[38]
HCO ₃ ⁻ , ν ₂ (O-C-O) _s on TiO ₂	1423	[35, 38]
HCO ₃ ⁻ , δ ₄ (COH) on TiO ₂	1222	[35, 38]
HCO ₃ ⁻ , ν _{as} (O-C-O) on Cu	1550	[39]
HCO ₃ ⁻ , ν _s (O-C-O) on Cu	1360	[39]
bidentate carbonate (b-CO ₃ ²⁻ , bonded with Ti ⁴⁺ -O ²⁻)	1555, 1570, 1348	[35, 37, 38]
bidentate carbonate (b-CO ₃ ²⁻) adsorbed on Cu species	1592, 1294	[35]
monodentate carbonate (m-CO ₃ ²⁻) on TiO ₂	1486	[35]
m-CO ₃ ²⁻ adsorbed on TiO ₂	1503	[35]
m-CO ₃ ²⁻ , ν ₃ (O-C-O) _a on TiO ₂	1510	[38]
m-CO ₃ ²⁻ , ν ₃ (O-C-O) _s on TiO ₂	1392	[38]
b-CO ₃ ²⁻ , ν ₃ (O-C-O) _a on TiO ₂	1566	[38]
b-CO ₃ ²⁻ , ν ₃ (O-C-O) _s on TiO ₂	1355	[38]



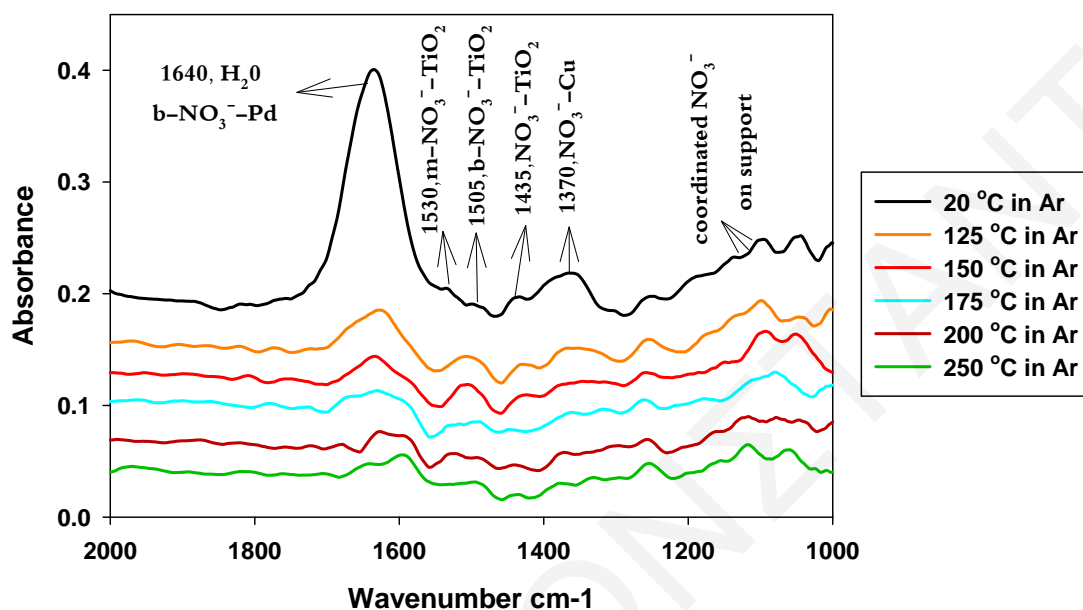


Σχήμα 7.12. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφιση HCO₃⁻.



Σχήμα 7.13. Αποσυνέλιξη του φάσματος DRIFTS του Σχήματος 7.12 (T=20°C in Ar) στην περιοχή 1800-1300 cm⁻¹ που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφιση NO₃⁻ σε αντιδραστήρα CSTR.

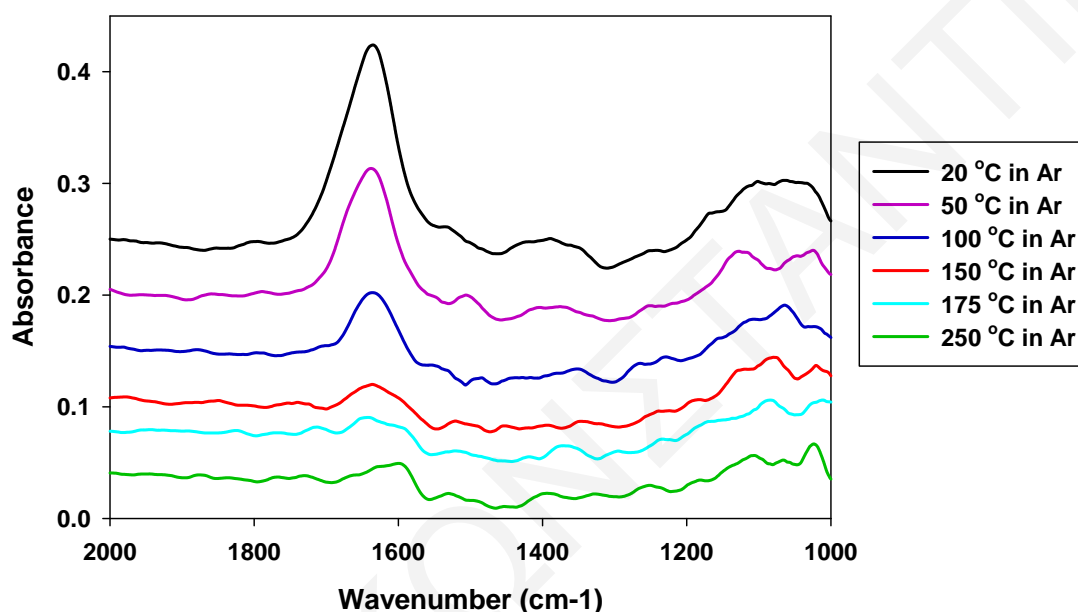
Στα Σχήματα 7.14-7.16 παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από: α) προσρόφηση NO₃⁻ (Σχήμα 7.14), β) προσρόφηση NO₃⁻ ακολουθούμενη από προσρόφηση HCO₃⁻ (Σχήμα 7.15), και γ) προσρόφηση HCO₃⁻ ακολουθούμενη από προσρόφηση NO₃⁻ (Σχήμα 7.16) σε διάφορες θερμοκρασίες υπό ροή Ar.



Σχήμα 7.14. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻.

Οι κορυφές απορρόφησης των φασμάτων του Σχήματος 7.14 σχολιάστηκαν εκτενώς στις προηγούμενες δύο ενότητες 7.1 και 7.2. Σ' αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι οι κορυφές απορρόφησης στους 1505-1530 cm⁻¹ που οφείλονται σε προσροφημένα είδη νιτρικών στο TiO₂ (Σχήμα 7.14) παραμένουν αναλλοίωτες μέχρι τους 150 °C. Αντίθετα, η κορυφή απορρόφησης στους 1521 cm⁻¹ (Σχήμα 7.12) που οφείλεται στα προσροφημένα όξινα ανθρακικά στο χαλκό εξαφανίζεται σχεδόν πλήρως για T>100°C (Σχήμα 7.15). Με βάση τα πιο πάνω είναι λογικό να λεχθεί ότι σε όλα τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους 100 και 150°C στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃, αφού προηγήθηκε προσρόφηση νιτρικών και όξινων ανθρακικών, πρέπει να εμφανίζονται κορυφές απορρόφησης στην περιοχή 1505-1530 cm⁻¹ οι οποίες οφείλονται σε προσροφημένα νιτρικά είδη στο TiO₂. Το πιο πάνω γεγονός δεν ισχύει, και επομένως μπορεί να λεχθεί ότι τα HCO₃⁻ αντικαθιστούν τα NO₃⁻ από τις θέσεις που βρίσκονται προσροφημένα στο TiO₂. Η άποψη ότι τα HCO₃⁻ προσροφούνται στις ίδιες θέσεις πάνω στο TiO₂ ενισχύεται από το γεγονός ότι στο φάσμα του Σχήματος 7.16 που λήφθηκε

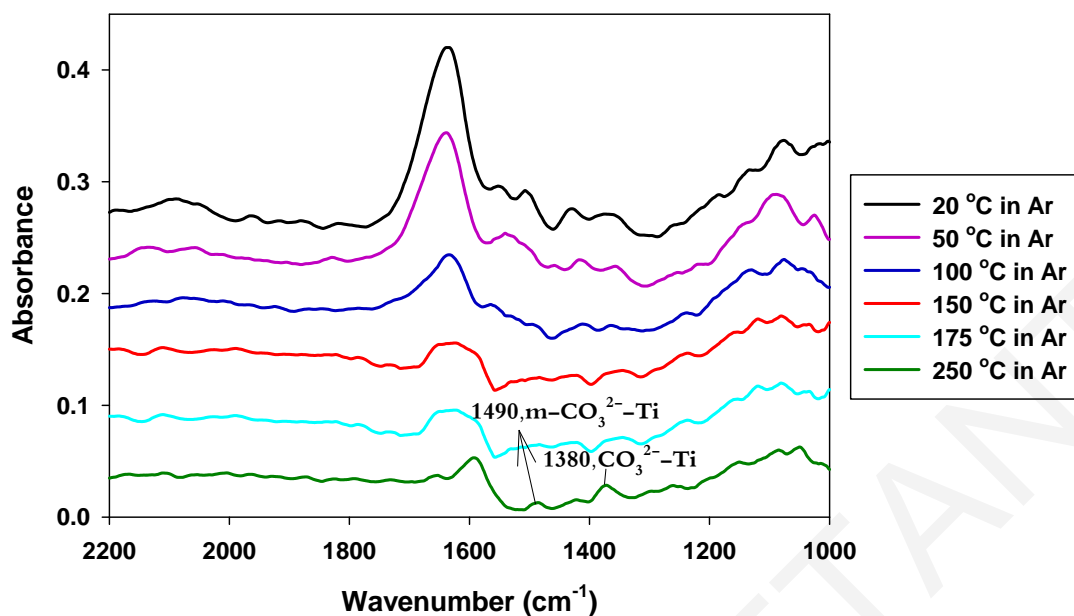
στους 175 και 250°C εμφανίζονται δύο καινούριες κορυφές στους 1490 και 1380 cm⁻¹ που οφείλονται σε μονοδοντικά ανθρακικά είδη που είναι προσροφημένα στο TiO₂. Τα HCO₃⁻ που ήταν αρχικά προσροφημένα στο TiO₂ μετατράπηκαν σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 175°C σε ανθρακικά είδη προσροφημένα στο TiO₂. Επομένως, οι πιο πάνω θέσεις προσρόφησης είναι κοινές με αυτές των νιτρικών.



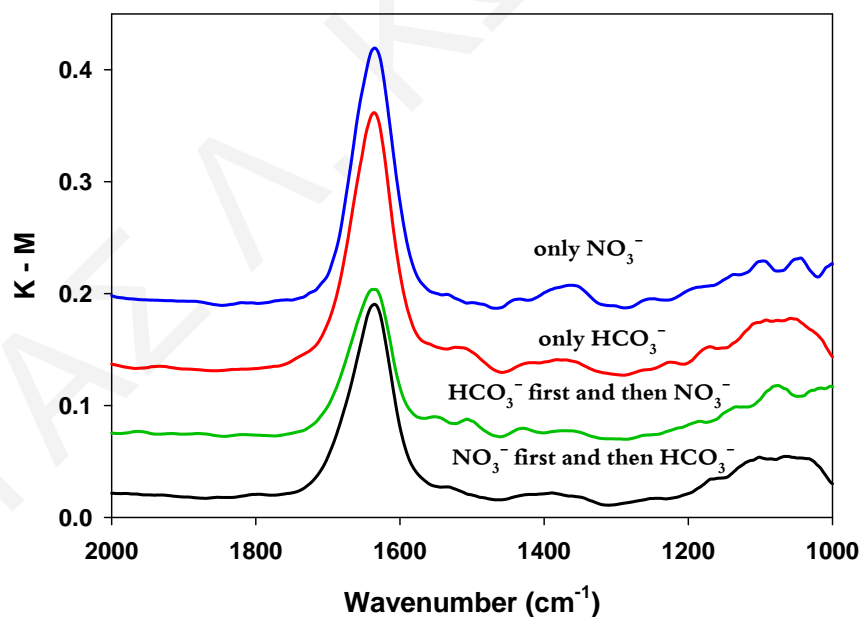
Σχήμα 7.15. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻ ακολουθούμενη από προσρόφηση HCO₃⁻.

Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που γίνεται προσρόφηση μόνο HCO₃⁻ εμφανίζεται στους 250°C μια έντονη κορυφή απορρόφησης στους 1590 cm⁻¹ (προσροφημένα CO₃²⁻ στο Cu). Στις περιπτώσεις που γίνεται προσρόφηση NO₃⁻ και HCO₃⁻ η πιο πάνω κορυφή απορρόφησης δεν είναι τόσο εμφανής. Το πιο πάνω υποδεικνύει ότι τα HCO₃⁻ καταλαμβάνουν περισσότερο θέσεις προσρόφησης στο TiO₂ παρά στο Cu στην παρουσία προσροφημένων νιτρικών ιόντων.

Στο Σχήμα 7.17 παρουσιάζονται για σύγκριση τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους 20°C υπό ροή Ar στον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻, ανθρακικών ή ανθρακικών μαζί με νιτρικών.



Σχήμα 7.16. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (20-250°C) υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση HCO₃⁻ ακολουθούμενη από προσρόφηση NO₃⁻.



Σχήμα 7.17. Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους 20 °C υπό ροή Ar στο στερεό καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ μετά από προσρόφηση NO₃⁻, ανθρακικών ή ανθρακικών μαζί με νιτρικών.

Βλέποντας κανείς τα φάσματα του Σχήματος 7.17 είναι φανερό ότι τα HCO₃⁻ και NO₃⁻ δίνουν κορυφές απορρόφησης στους ίδιους περίπου κυματάριθμους. Με βάση το πιο πάνω γεγονός θα ανέμενε κανείς ότι οι κορυφές απορρόφησης στους ~ 1380 και 1520 cm⁻¹ που προσροφούν και τα δύο είδη (νιτρικά και όξινα ανθρακικά) θα έπρεπε να εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση στις περιπτώσεις που γίνεται προσρόφηση νιτρικών και όξινων ανθρακικών μαζί, σε σχέση με τις περιπτώσεις που γίνεται είτε μόνο προσρόφηση νιτρικών είτε μόνο προσρόφηση HCO₃⁻. Το πιο πάνω γεγονός δεν επιβεβαιώθηκε από τα ληφθέντα φάσματα (σε K-M units) των τεσσάρων στερεών. Επομένως είναι λογικό να λεχθεί ότι τα όξινα ανθρακικά προσροφούνται σε ίδιες θέσης προσρόφησης με τα νιτρικά ιόντα (Cu και TiO₂). Η πιο πάνω μελέτη έδειξε τα ακόλουθα:

- (i) Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.12, τα HCO₃⁻ προσροφούνται στο TiO₂ και στο Cu. Υπενθυμίζεται ότι το TiO₂ (περιοχές πλησίον Pd) και ο χαλκός αποτελούν ενεργά κέντρα στα οποία προσροφούνται και ανάγονται τα νιτρικά ιόντα.
- (ii) Τα HCO₃⁻ πιθανόν να καταλαμβάνουν περισσότερο τις ενεργές θέσεις που βρίσκονται στο TiO₂ παρά στο Cu παρουσία των προσροφημένων νιτρικών ιόντων.
- (iii) Οι κορυφές απορρόφησης στους ~ 1380 και 1520 cm⁻¹ που αντιστοιχούν και στα δύο είδη (νιτρικά και όξινα ανθρακικά) θα έπρεπε να εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση στις περιπτώσεις που γίνεται προσρόφηση νιτρικών και όξινων ανθρακικών μαζί, σε σχέση με τις περιπτώσεις που γίνεται είτε μόνο προσρόφηση νιτρικών είτε μόνο προσρόφηση HCO₃⁻. Το πιο πάνω γεγονός δεν επιβεβαιώθηκε από τα ληφθέντα φάσματα. Επομένως, είναι λογικό να λεχθεί ότι τα όξινα ανθρακικά ιόντα προσροφούνται στις ίδιες θέσης προσρόφησης με τα νιτρικά ιόντα, δηλαδή, στο Cu και TiO₂.

Είναι σημαντικό να λεχθεί ότι τα νιτρικά και όξινα ανθρακικά ιόντα έχουν την ίδια δομή, και πιο συγκεκριμένα, οι δεσμοί N-O και C-O βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120 °C. Με βάση τα πιο πάνω τα όξινα ανθρακικά και νιτρικά ιόντα πιθανόν να προσροφούνται στις ίδιες ενεργές θέσεις του καταλύτη (ανταγωνιστική προσρόφηση με όμοια ενθαλπία προσρόφησης), οδηγώντας έτσι στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Τέλος, εφόσον τα HCO₃⁻ απενεργοποιούν τον καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ είναι λογικό να λεχθεί ότι στις πιο πάνω θέσεις προσρόφησης που αποδείχτηκε ότι καταλαμβάνουν τα HCO₃⁻ ανήκουν και ενεργές θέσεις στις οποίες προσροφούνται ή/και ανάγονται τα νιτρικά ιόντα.



Βιβλιογραφία

- [1] C.M. Kalamaras, K.C. Petalidou, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 136–137 (2013) 225.
- [2] J. Sá, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 409.
- [3] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti*, *Appl. Catal.* 64 (1990) 259.
- [4] K. Hadjiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, D. Klissurski, *Langmuir* 10 (1994) 464.
- [5] K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev.* 42 (2000) 71.
- [6] T.E. Hoost, K. Otto, K.A. Laframboise, *J. Catal.* 155 (1995) 303.
- [7] P.J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* 178 (1998) 363.
- [8] E. Rogemond, N. Essayem, R. Fréty, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis, *J. Catal.* 186 (1999) 414.
- [9] Z. Liu, P.J. Millington, J.E. Bailie, R.R. Rajaram, J.A. Anderson, *Micropor. Mesopor. Mat.* 104 (2007) 159.
- [10] D.K. Paul, B.W. Smith, C.D. Marten, J. Burchett, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 167 (2001) 67.
- [11] K. Almusaiter, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* 184 (1999) 189.
- [12] C. Hess, E. Ozensoy, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2759.
- [13] O.S. Alexeev, S. Krishnamoorthy, M.S. Ziebarth, G. Yaluris, T.G. Roberie, M.D. Amiridis, *Catal. Today* 127 (2007) 176.
- [14] X. Xu, P. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9242.
- [15] M. Kantcheva, *J. Catal.* 204 (2001) 479.
- [16] E.A. Hyde, R. Rudham, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 80 (1984) 531.
- [17] Y. Chi, S.S.C. Chuang, *Catal. Today* 62 (2000) 303.
- [18] S. Suárez, S.M. Jung, P. Avila, P. Grange, J. Blanco, *Catal. Today* 75 (2002) 331.
- [19] H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* 147 (1994) 5.
- [20] S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 64 (2000) 77.
- [21] C.N. Costa, PhD Thesis, University of Cyprus, 2003.
- [22] S. Horold, T. Tacke, K.D. Vorlop, *Environ. Technol.* 14 (1993) 931.
- [23] J. Wärna, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula, *Chem. Ing. Tech.* 49 (1994) 5763.
- [24] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajjuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 81.



- [25] O.M. Ilinitch, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 237.
- [26] K.D. Vorlop, U. Prusse, *Environmental Catalysis*, Imperial College Press, London, 1999, 195.
- [27] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 256 (2008) 15.
- [28] Χ.Π. Θεολογίδης, Διδακτορική Διατριβή, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2011.
- [29] K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836.
- [30] J. Sá, H. Vinek, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 247.
- [31] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309.
- [32] J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J.A. Anderson, H. Vinek, *J. Catal.* 234 (2005) 282.
- [33] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *J. Catal.* 206 (2002) 363.
- [34] S. Hörold, K.D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today* 17 (1993) 21.
- [35] L. Liu, C. Zhao, Y. Li, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7904.
- [36] H. He, P. Zapol, L.A. Curtiss, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21474.
- [37] W. Su, J. Zhang, Z. Feng, T. Chen, P. Ying, C. Li, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7710.
- [38] J. Baltrusaitis, J. Schuttlefield, E. Zeitler, V.H. Grassian, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 471.
- [39] A.A. Khassin, H. Jobic, G.A. Filonenko, E.V. Dokuchits, A.V. Khasin, T.P. Minyukova, N.V. Shtertser, L.M. Plyasova, T.M. Yurieva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 373 (2013) 151.



ΚΩΣΤΑΣ Λ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η έρευνα που διεξήχθη στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής οδήγησε στην εξαγωγή πολύ χρήσιμων πληροφοριών όσον αφορά τις αντιδράσεις NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu. Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται ως ακολούθως:

1. Μελετήθηκε για πρώτη φορά η επίδραση της παρουσίας O_2 στην τροφοδοσία (αναγωγικό μέσο) στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ως προς N_2 σε διμεταλλικούς καταλύτες Pd-Cu στηριζόμενους σε σύνθετα οξειδικά υποστρώματα ($\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$). Με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής έχειδειχθεί ότι η παρουσία O_2 (ή αέρα) στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας έχει σημαντική θετική επίδραση στην εκλεκτική αναγωγή των NO_3^- σε υδατικά μέσα για τους υπόψη στηριζόμενους καταλύτες Pd-Cu, ανεξάρτητα της χημικής σύστασης του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η εκλεκτικότητα της καταλυτικής αναγωγής των NO_3^- ως προς N_2 μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, κατά 15-80 ποσοστιαίες μονάδες, μετά από προσθήκη O_2 (ή αέρα) στο αναγωγικό αέριο της τροφοδοσίας. Σ' αυτήν την εργασία υπολογίστηκε τιμή εκλεκτικότητας ως προς N_2 ίση με 97% για πλήρη μετατροπή των NO_3^- . Η πιο πάνω τιμή είναι από τις υψηλότερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την υπόψη αντίδραση.

2. Έχει δειχθεί ότι η χημική σύσταση του υποστρώματος επηρεάζει άμεσα τόσο την καταλυτική ενεργότητα (αρχικός ρυθμός αντίδρασης και $X_{\text{NO}_3^-}$ (%)) όσο και την εκλεκτικότητα της υπόψη αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2} , %). Ανάμεσα σε μια σειρά υποστρωμάτων που μελετήθηκαν, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2 ($S_{\text{N}_2}=94\text{-}97\%$) σε συνθήκες αντίδρασης NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$.

3. Η χαμηλή τάξη αντίδρασης ως προς τα NO_3^- ιόντα που βρέθηκε υποδεικνύει ότι αυτά προσροφούνται ισχυρά στην ενεργό διμεταλλική φάση Pd-Cu, οδηγώντας σε μια σχετικά μεγάλη επιφανειακή συγκέντρωση ατομικού υδρογόνου. Η υψηλή τάξη αντίδρασης ως προς το H_2 (παρουσία και απουσία αέρα) που υπολογίστηκε υποδεικνύει ότι η αντίδραση αναγωγής των NO_3^- εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του προσροφημένου H (θ_{H}). Το γεγονός ότι υπολογίστηκε χαμηλότερη τάξη αντίδρασης ως προς το υδρογόνο απουσία παρά παρουσία



αέρα στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας υποδεικνύει ότι το οξυγόνο αντιδρά με τα προσροφημένα ατομικά είδη H στους 25°C, με αποτέλεσμα η αναγωγή των NO_3^- να εξαρτάται περισσότερο από τη συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού H_2 . Το γεγονός αυτό εξηγεί τη βελτίωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 όταν οξυγόνο προστίθεται στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία του οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής κάλυψης υδρογόνου (θ_{H}) με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα περαιτέρω υδρογόνωσης ειδών $-\text{NO}_x$ και $-\text{NH}_x$ προς παραγωγή NH_4^+ .

4. Αποδεικνύεται για πρώτη φορά ότι η παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας εννοούν σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Αντίθετα, η απουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας ευνοεί την παραγωγή NO_2^- και NH_4^+ . Στην παρουσία εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας η κάλυψη των ενεργών κέντρων από NO_2^- ($\theta_{\text{NO}_2^-}$) καθίσταται υψηλότερη λόγω του χαμηλότερου ρυθμού διάχυσης αυτών στο οριακό στρώμα μεταξύ της καταλυτικής επιφάνειας και του κυρίως διαλύματος μέσα στους πόρους του υποστρώματος. Το γεγονός αυτό ευνοεί την αναγωγή γειτονικών προσροφημένων NO_2^- ειδών προς παραγωγή N_2 . Επιπρόσθετα, στην περίπτωση ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς μάζας περιορίζεται η συγκέντρωση των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου (θ_{H}), με αποτέλεσμα η αντίδραση να μην ακολουθεί το μηχανιστικό δρόμο της υδρογόνωσης του NO_2^- προς σχηματισμό NH_4^+ .

5. Έχει βρεθεί ότι η καταλυτική συμπεριφορά (ενεργότητα και εκλεκτικότητα) του στερεού Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ επηρεάζεται σημαντικά από το ποσοστό (% κ.β.) και το λόγο φόρτισης των μετάλλων Pd/Cu. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι επηρεάζεται η ποσότητα της δραστικής διμεταλλικής φάσης Pd-Cu (διεπιφάνεια κρυσταλλιτών Pd-Cu) που είναι υπεύθυνη για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της συγκέντρωσης των παραγόμενων γειτονικών προσροφημένων ειδών $-\text{NO}_x$ και $-\text{NH}_x$ που είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό N_2 . Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλές συγκεντρώσεις των ανωτέρω προσροφημένων ειδών αυξάνεται η πιθανότητα ύπαρξης αυτών σε δύο γειτονικές θέσεις προσρόφησης προς σχηματισμό N_2 . Αντίθετα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις αυξάνεται η πιθανότητα τα είδη αυτά να σχηματίζονται σε γειτονικές θέσεις κατειλημμένες από ατομικό υδρογόνο, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό NH_4^+ .

6. Με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός μετατροπής των NO_3^- , ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς NH_4^+ παραμένει περίπου σταθερή. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί ένα θετικό γεγονός από πρακτικής άποψης αφού με αύξηση της



θερμοκρασίας αντίδρασης κατά 25°C μόνο έχει βρεθεί ότι αυξάνεται σημαντικά η μετατροπή των νιτρικών διατηρώντας ταυτόχρονα πολύ χαμηλές εκλεκτικότητα σε NH_4^+ και NO_2^- ιόντα.

7. Με αύξηση της μερικής πίεσης H_2 στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας αυξάνεται ο ρυθμός μετατροπής των NO_3^- , και πιο σημαντικά μειώνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς τα NH_4^+ . Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι με αύξηση της μερικής πίεσης H_2 αυξάνεται η συγκέντρωση των παραγόμενων NO_2^- . Λαμβάνοντας υπόψη το πιο πάνω γεγονός, μπορεί να ειπωθεί ότι η αύξηση της επιφανειακής κάλυψης H (θH) με αύξηση της μερικής πίεσης υδρογόνου (αύξηση της διαλυμένης συγκέντρωσης μοριακού υδρογόνου στο νερό) επηρεάζει περισσότερο το στάδιο αναγωγής των NO_3^- προς NO_2^- παρά το στάδιο αναγωγής των NO_2^- προς NH_4^+ . Η τάξη αντίδρασης του πρώτου σταδίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτή του δεύτερου σταδίου με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής NO_2^- . Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης NO_2^- (θNO_2), γεγονός που ευνοεί την αλληλεπίδραση δύο γειτονικών προσροφημένων NO_2^- προς τελικό σχηματισμό N_2 .

8. Η παρουσία HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} και Na^+ επηρεάζει αρνητικά την εκλεκτικότητα του στερεού καταλύτη Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ ($d_p=2\text{-}3\text{mm}$). Τα CO_3^{2-} , Cl^- και SO_4^{2-} σε συγκεντρώσεις μέχρι 3 mmol/L δεν επηρεάζουν αρνητικά την ενεργότητα του πιο πάνω καταλύτη, αντίθετα, τα δύο τελευταία ανιόντα οδηγούν σε αύξηση αυτής. Τα Na^+ προκαλούν ελαφριά μείωση της ενεργότητας του πιο πάνω στερεού καταλύτη, ενώ τα HCO_3^- στις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν (1.6 – 3.0 mmol/L) βρέθηκε να μειώνουν σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα του στερεού.

9. Μελέτες *ex situ* DRIFTS οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η παρουσία HCO_3^- στο διάλυμα νιτρικών (100 mg/L) δρα ανταγωνιστικά όσον αφορά την προσρόφηση τους στα ίδια ενεργά κέντρα του καταλύτη στα οποία προσροφούνται και τα NO_3^- ιόντα. Το τελευταίο οδηγεί στην σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη.

10. Έχει βρεθεί ότι το πρόβλημα της απενεργοποίησης του καταλύτη από την παρουσία HCO_3^- στο διάλυμα επιλύεται με την προσθήκη $\text{CO}_{2(aq)}$ στο αναγωγικό αέριο μίγμα της τροφοδοσίας. Αντίθετα, η παρουσία του αερίου CO_2 έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 , γεγονός μη επιθυμητό.

11. Μηχανιστικές μελέτες *in situ* DRIFTS οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το TiO₂ συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης αναγωγής των NO_3^- με υδρογόνο και πιθανόν να είναι ένας από τους λόγους που ο καταλύτης Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με τα άλλα καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν.



ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παρόλη τη σημαντική εργασία που έχει γίνει στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ., τα ακόλουθα πειράματα θα μπορούσαν να δώσουν επιπρόσθετες πληροφορίες όσον αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών με υδρογόνο.

- Πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{15}\text{NO}_3^-$ και $^{18}\text{O}_2$ με *in situ* χρήση φασματοσκοπίας ATR/IR στους καταλύτες Pd-Cu/TiO₂-Al₂O₃ και Pd-Cu/Al₂O₃ με σκοπό την ταυτοποίηση των ενεργών ειδών των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 και $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$. Επιπλέον, μέσω των πειραμάτων αυτών μπορεί να διερευνηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό ο ρόλος των όξινων ανθρακικών ιόντων στην καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Pd-Cu, αφού θα μπορεί να γίνει σαφής διαχωρισμός των κορυφών απορρόφησης των NO_3^- και HCO_3^- στο φάσμα υπερύθρου, κάτι το οποίο δεν ήταν δυνατό στα μη ισοτοπικά πειράματα που διεξήχθησαν.
- Μελέτη των αντιδράσεων NO_3^-/H_2 $\text{NO}_3^-/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής. Ο αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης (CSTR) πιθανόν να παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του αυτόκλειστου (batch) αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ., ιδιαίτερα όσον αφορά τη διατήρηση του pH της αντίδρασης και των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας σε χαμηλά επίπεδα. Επιπλέον, ο αντιδραστήρας CSTR συνεχούς ροής παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης των συνθηκών της αντίδρασης μέσω μιας επιπλέον παραμέτρου που είναι η ογκομετρική ροή της υγρής φάσης.
- Μελέτη της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών με υδρογόνο σε πραγματικό επεξεργασμένο λύμα (π.χ. μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία).
- Μελέτη της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με υδρογόνο σε μονομεταλλικούς καταλύτες Pd στηριζόμενους σε υπόστρωμα οξειδίου του τιτανίου και χρήση φασματοσκοπίας DRIFTS και ATR/IR για εύρεση του πραγματικού ρόλου του υποστρώματος στο μηχανισμό της αντίδρασης.

