

Πολυτεχνείο Κρήτης

Γενικό Τμήμα

Τομέας Χημείας

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες»



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ
ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt, Pd, Ir ΣΕ Al₂O₃ ΟΙ ΟΠΟΙΟΙ ΠΡΟΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΩΝ ΘΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ
ΑΖΩΤΟΥ (NO_x) ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (N₂O)***

ΑΡΒΑΝΙΤΗ ΦΩΤΕΙΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Ιωάννης Γεντεκάκης

Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Χανιά 2013

Στην οικογένειά μου

Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες», στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, του Τμήματος Επιστημών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η στήριξη από τους καθηγητές και το προσωπικό του εργαστηρίου καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου εκεί ήταν εξαιρετικές.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη για το πραγματικό ενδιαφέρον του και την πολύτιμη επιστημονική και προσωπική του βοήθεια κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όπως επίσης και τον καθηγητή Μιχαήλ Κονσολάκη για τη στήριξή του. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη Δρ. Γραμματική Γούλα για τη βοήθεια της στο χειρισμό του B.E.T. καθώς και τον Νικόλαο Βακάκη για την βοήθειά του κατά την αντιμετώπιση τεχνικών προβλημάτων.

Οφείλω ένα ευχαριστώ στην καθηγήτριά μου Παγώνα Μαραβελάκη, Επίκουρο Καθηγήτρια του Πολυτεχνείου Κρήτης στον τομέα Χημείας, και στον καθηγητή Νικόλαο Κόντο-Καλλίθρακα, Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης στον τομέα Χημείας, για τις γνώσεις που αποκόμισα κατά τη διάρκεια των μαθημάτων τους.

Επιπλέον, χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Ελευθέριο Ζαμπετάκη για την πλήρη κατανόησή του και την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο, τόσο σε πρακτικό όσο και σε ψυχολογικό επίπεδο.

Ένα ακόμα ευχαριστώ στους Κουτούση Βασιλική, Μάντζα Κατερίνα, Μουρτζανό Κωνσταντίνο και Νταουκάκη Γεωργία, για την ψυχολογική τους υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στα Χανιά και για τις αναμνήσεις που αποκόμισα από τη φιλία τους, καθώς και τη Λυμπερέα Νίκη για τη στήριξή της και τις συμβουλές της.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου για τη συναισθηματική και οικονομική υποστήριξη που μου πρόσφεραν και για το γεγονός ότι συνεχίζουν να είναι δίπλα μου και να με στηρίζουν σε όλες μου τις επιλογές...

Φωτεινή Αρβανίτη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια αύξηση της περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης, κάτι το οποίο μπορεί να αποδίδεται στην κοινωνική δυσαρέσκεια για την κατάσταση του περιβάλλοντος. Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί ένα από τα μείζονα προβλήματα στις αστικές περιοχές, όπου είναι συγκεντρωμένες πολλές πηγές αέριων ρυπαντών. Η έννοια “αέριος ρυπαντής” περιλαμβάνει όλες τις ουσίες που μπορεί να βλάψουν τον άνθρωπο, το ζωικό και φυτικό βασίλειο καθώς και την ύλη. Η κύρια πηγή αέριας ρύπανσης είναι οι διεργασίες καύσης των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, σε οχήματα και άλλες διεργασίες καύσης. Οι βασικοί αέριοι ρυπαντές που παράγονται από την καύση είναι τα οξειδία του θείου (κυρίως το SO_2), σωματίδια, μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυστοι υδρογονάνθρακες και οξειδία του αζώτου (NO_x). Τα NO_x θεωρούνται οι κύριοι ρυπαντές της ατμόσφαιρας, αφού είναι υπεύθυνα για περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η φωτοχημική ομίχλη, η όξινη βροχή, το τροποσφαιρικό όζον, η μείωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος καθώς και η υπερθέρμανση του πλανήτη που προκαλείται από το N_2O . Επιπλέον προκαλούν πολλά προβλήματα υγείας στους ανθρώπους που εκτίθενται σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Ενόψει των αυξανόμενων περιορισμών όσον αφορά στις εκπομπές NO_x , που επιβάλλονται από τα Πρωτόκολλα του Γκέτεμποργκ και του Κιότο, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και η βελτίωση των ήδη υπαρχόντων. Σήμερα, η πλέον γνωστή τεχνολογία είναι η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (SCR, Selective Catalytic Reduction) με αμμωνία παρουσία οξυγόνου, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για τη μείωση των εκπομπών NO_x από τις διεργασίες καύσης. Ωστόσο, οι περιορισμοί που υπάρχουν σε ορισμένες αναπτυγμένες χώρες για τις συγκεκριμένες εκπομπές είναι πολύ αυστηρές και για το λόγο αυτό, διεξάγονται έρευνες παγκοσμίως για την ανακάλυψη καλύτερων τεχνικών και αποτελεσματικότερων καταλυτών .

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καταλυτών βασισμένων σε ένα μόνο ευγενές μέταλλο (Pt ή Pd ή Ir), σε χαμηλές φορτίσεις, (0.25, 0.5 και 1% κ.β.), εναποτεθειμένων σε φορέα $\gamma-Al_2O_3$. Για την επίτευξη αυτού του στόχου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας B.E.T. των παραπάνω καταλυτών, οι οποίοι θα χρησιμοποιηθούν μελλοντικά για τη διερεύνηση της επίδρασης της φόρτισης σε ευγενές μέταλλο καθώς και της φύσης του μετάλλου στον ταυτόχρονο περιορισμό των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και υποξειδίου του αζώτου (N_2O) από τα απαέρια των διεργασιών καύσης, όπου συνυπάρχουν. Απώτερος σκοπός είναι η μείωση των εκπομπών των παραπάνω οξειδίων σε ποσοστό μεγαλύτερο του 80% σε χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι 400°C).

ABSTRACT

In the past few years, an increasing environmental awareness is observed, something which could be attributed to social dissatisfaction with the state of the environment. The environmental pollution is one of the major problems in urban areas, where many sources of air pollutants are concentrated. The concept of 'air pollutant' includes all those substances which can harm humans, the animal and plant kingdom, as well as materials. The main source of air pollution is the combustion process of fossil fuels used in power stations, in vehicles and other combustion processes. The principal air pollutants generated by the combustion are sulphur oxides (mainly SO₂), particles, carbon monoxide, unburned hydrocarbons and nitrogen oxides (NO_x). NO_x are the main pollutants of the atmosphere, since they are responsible for environmental problems, such as the photochemical haze, acid rain, tropospheric ozone, the reduction of the stratospheric ozone layer and global warming caused by N₂O. Moreover, they can provoke many health problems to people exposed to high concentrations.

In view of the increasing restrictions on NO_x emissions, imposed by the Gothenburg and Kyoto Protocol, the development of new technologies and the improvement of the existing ones, is necessary. Nowadays, the most well known technology is the Selective Catalytic Reduction (SCR, Selective Catalytic Reduction) with ammonia in the presence of oxygen, which is used primarily to reduce NO_x emissions from combustion processes. However, the restrictions imposed by some developed countries for these emissions are very strict and therefore, investigations are conducted worldwide to discover better technics and more efficient catalysts.

The subject of this thesis is the physicochemical characterization of catalysts based on a single noble metal (Pt ή Pd ή Ir), at low loadings, (0.25, 0.5 και 1% κ.β.), deposited on a carrier γ-Al₂O₃. To achieve this goal, measurements of the specific surface B.E.T of the above catalysts were performed, which will be used in future for investigating the loading effect in noble metal and the nature of the metal while limiting the nitrogen oxides (NO_x) and nitrous oxide (N₂O) from the waste gases of combustion processes, wherever coexist. The ultimate aim is to reduce emissions of these oxides by more than 80% in low temperatures (up to 400°C).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	iv
Περίληψη	v
Abstract	vi
Περιεχόμενα	vii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ – ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΩΝ – ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	1
1.1. Ατμοσφαιρική ρύπανση	2
1.1.1. Ορισμός Ατμοσφαιρικής ρύπανσης	2
1.1.2. Ομάδες Ρύπων	2
1.2. Πηγές Ατμοσφαιρικής ρύπανσης – Κύριοι Ρύποι	4
1.3. Νομοθεσία σχετικά με την ποιότητα της ατμόσφαιρας	6
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟ ΑΖΩΤΟ ΚΑΙ ΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ	9
2.1. Εισαγωγή	10
2.2. Ενώσεις του αζώτου	10
2.2.1. Υποξείδιο του αζώτου (N ₂ O)	11
2.2.2. Μονοξείδιο του αζώτου (NO)	12
2.2.3. Διοξείδιο του αζώτου (NO ₂)	13
2.3. Πηγές	15
2.3.1. Εκπομπές NO _x από το έδαφος	15
2.4. Μεταβολές τιμών οξειδίων του αζώτου	16
2.5. Επιπτώσεις	20
2.5.1. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	20
2.5.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	20
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΡΙΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ	23
3.1. Εισαγωγή	24
3.2. Τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (TWC-Three Way Catalytic Converters).....	24
3.3. Βασικά στοιχεία της τριοδικής καταλυτικής χημείας.....	25
3.4. Τεχνολογίες μείωσης εκπομπών NO _x από σταθερές πηγές.....	27
3.4.1. Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction-SCR).....	27
3.4.2. Εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή (Selective Noncatalytic Reduction-SNR).....	27
3.4.3. Προσρόφηση	28
3.4.4. Υγρή απορρόφηση	28
3.4.5. Καταλυτική αναγωγή με τη χρήση υδρογονανθράκων (HC-SCR).....	28
3.5 Ταυτόχρονη αντιμετώπιση των εκπομπών N ₂ O και NO _x - Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	29
Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	32
4.1. Εισαγωγή	33
4.2. Μέτρηση της Ολικής Ειδικής Επιφάνειας – Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	33
4.3. Διαγράμματα Β.Ε.Τ. – Ισόθερμες Ρόφησης – Τύποι βρόγχων υστέρησης.....	37
4.4. Πειραματική διαδικασία	39
4.4.1. Παρασκευή Καταλυτών.....	39
4.4.2. Προετοιμασία Δειγμάτων.....	39
4.5. Πειραματικά αποτελέσματα	40
4.5.1. Ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης N ₂	42
4.5.1.1. Ιρίδιο	42
4.5.1.2. Παλλάδιο	42
4.5.1.3. Λευκόχρυσος	43
4.5.2. Διαγράμματα Β.Ε.Τ. των ισόθερμων ρόφησης αζώτου	43
4.5.2.1. Ιρίδιο	43
4.5.2.2. Παλλάδιο	44

4.5.2.3. Λευκόχρυσος	44
4.6. Σχολιασμός των αποτελεσμάτων	45
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} κεφαλαίου	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ – ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΩΝ - ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

1.1.1. Ορισμός Ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Οι δραστηριότητες του ανθρώπου αναπτύσσονται μέσα σε ένα, πεπερασμένων διαστάσεων, σύστημα και με ένα πολύ χαμηλό βαθμό ενεργειακής απόδοσης. Η πρωτοφανής αστική και βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού της γης και την τεράστια αύξηση του καταναλωτισμού -και κατά συνέπεια της κατά κεφαλήν ενεργειακής κατανάλωσης- αποτελεί την κύρια αιτία δημιουργίας οξύτατων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Τα κατάλοιπα της ανθρώπινης δραστηριότητας, σε διάφορες μορφές, και η πυκνότητα των εκλυόμενων ρυπαντικών φορτίων υπερβαίνουν κατά πολύ την αφομοιωτική ικανότητα της φύσης. Διαταράσσοντας τις φυσικές ισορροπίες του οικοσυστήματος στο οποίο αναπτύχθηκε, ο άνθρωπος απειλεί να καταστρέψει και την ίδια του την ύπαρξη.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει οριστεί με πολλούς τρόπους. Σε γενικές γραμμές, *ατμοσφαιρική ρύπανση* θεωρείται είναι η παρουσία ρύπων στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, ο οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη δηλητηρίαση της ζωής πάνω στον πλανήτη. Ως ρύπος θεωρείται κάθε είδους ουσία ή ενέργεια (θερμότητα, ήχος, ραδιενέργεια κ.ά.) σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσει το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του.

Σύμφωνα με την οδηγία 96/61 της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα, *ρύπος* θεωρείται κάθε ουσία η οποία διοχετεύεται αμέσως ή εμμέσως από τον άνθρωπο στην ατμόσφαιρα, το νερό ή το έδαφος και ενδέχεται να έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή/και στο περιβάλλον, να υποβαθμίσει υλικά αγαθά ή να παραβιάσουν ή να εμποδίσουν την ψυχαγωγική λειτουργία [1-4].

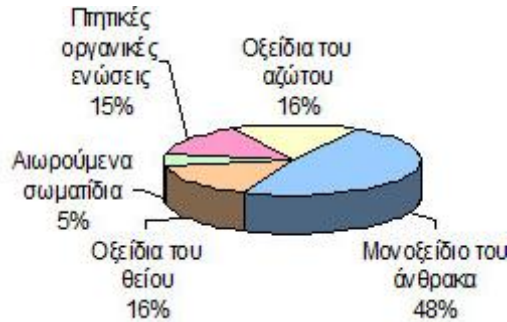
1.1.2. Ομάδες Ρύπων

Όταν ασχολούμαστε στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αναφερόμαστε κυρίως σε επτά βασικές ομάδες ρύπων [1]:

- **ενώσεις που περιέχουν άνθρακα** (*carbon-containing compounds*)
- **ενώσεις που περιέχουν άζωτο** (*nitrogen-containing compounds*)
- **ενώσεις που περιέχουν θείο** (*sulfur-containing compounds*)
- **αλογονούχες ενώσεις** (*halogen-containing compounds*)
- **φωτοχημικά οξειδωτικά** (*photochemical oxidants*)
- **σωματιδιακοί ρύποι, αερολύματα** (*particulate pollutants, aerosols*)
- **επικίνδυνοι και τοξικοί ρύποι** (*hazardous air pollutants, air toxic*).

Ένα σημαντικό ποσοστό των ουσιών που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε σημαντικές ποσότητες είναι σχετικά απλά μόρια όσον αφορά τη χημική τους σύσταση: CO, CO₂, SO₂, NO,

NO₂, N₂O, H₂S, NH₃, HCl, HF, καθώς και διάφοροι διαλύτες και υδρογονάνθρακες που εξατμίζονται λόγω πτητικότητας (αλκάνια, αλκένια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες με απλή δομή). Στην εικόνα 1.1 εμφανίζεται η κατανομή των αερίων ρύπων.



Εικόνα 1.1: Κατανομή των αερίων ρύπων που εκπέμπονται από διάφορες πηγές [5].

Οι ρύποι που εκπέμπονται κατευθείαν από την πηγή, όπως είναι οι ουσίες που αναφέρθηκαν παραπάνω, ονομάζονται **πρωτογενείς ρύποι** (*primary pollutants*). Ωστόσο, στην ατμόσφαιρα συμβαίνουν διάφορες χημικές αντιδράσεις, τόσο μεταξύ των ρύπων όσο και μεταξύ ρύπων και ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς και με άλλα συστατικά της καθαρής ατμόσφαιρας. Η ατμόσφαιρα θα πρέπει να θεωρηθεί ως ένας τεράστιος αντιδραστήρας μέσα στον οποίο λαμβάνουν χώρα διάφορες χημικές μεταβολές στα μόρια των ρύπων, διαμέσου φωτοχημικών, ομογενών αλλά και ετερογενών (κατόπιν συμμετοχής και της σωματιδιακής ύλης) αντιδράσεων. Έτσι έχουμε την παραγωγή νέων οντοτήτων που ονομάζονται **δευτερογενείς ρύποι** (*secondary pollutants*). Οι δευτερογενείς ρύποι είναι υπεύθυνοι κατά κύριο λόγο για το φαινόμενο του φωτοχημικού νέφους, της μειωμένης ορατότητας από αερολύματα, του ερεθισμού των ματιών και του αναπνευστικού, αλλά και για μια σειρά καταστροφών στη χλωρίδα, την πανίδα και τα υλικά.

Στους πρωτογενείς ρυπαντές εντάσσονται τα αιωρούμενα σωματίδια, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το διοξείδιο του θείου (SO₂), το υδρόθειο (H₂S), το μονοξείδιο του αζώτου (NO), οι υδρογονάνθρακες (H/Cs) και ο μόλυβδος (Pb). Στους δευτερογενείς ρυπαντές εντάσσονται το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), το νιτρώδες οξύ (HNO₂), το νιτρικό οξύ (HNO₃), το θειικό οξύ (H₂SO₄), τα οξειδωτικά φωτοχημικά (όζον, PAN) [6].

Η καταστροφή των δευτερογενών ρύπων είναι μάλλον ανέφικτη. Ο καταλληλότερος τρόπος για τον έλεγχό τους είναι η παρέμβαση στη δημιουργία των πρωτογενών ρύπων από τους οποίους προέρχονται, εφόσον φυσικά είναι γνωστή η χημική διαδικασία με την οποία παράγονται οι δευτερογενείς ρύποι.

1.2 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης - Κύριοι ρύποι

Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι πολλές και κατατάσσονται σε **φυσικές** και **ανθρωπογενείς**.

Φυσικές πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης θεωρούνται εκείνες που δεν προκαλούνται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές είναι:

- ✓ τα ηφαίστεια (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο και μεθάνιο)
- ✓ οι πυρκαγιές δασών (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα)
- ✓ οι ωκεανοί και γενικότερα οι θαλάσσιες εκτάσεις (κυρίως χλωριούχο νάτριο και θειικά άλατα)
- ✓ βιολογική αποσύνθεση των φυτών και των ζώων (κυρίως υδρογονάνθρακες, αμμωνία και υδρόθειο)
- ✓ η αποσάθρωση του εδάφους (αιωρούμενα σωματίδια)
- ✓ τα φυτά και τα δέντρα (κυρίως υδρογονάνθρακες).

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης είναι [1,6]:

- ✓ Βιομηχανικές πηγές (καύση, επεξεργασία)
- ✓ Παραγωγή και μεταφορά ενέργειας
- ✓ Μεταφορές
- ✓ Κεντρική θέρμανση.



Εικόνα 1.2: Κατανομή ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης [5].

Στην εικόνα 1.2 παρουσιάζεται η κατανομή των ανθρωπογενών πηγών των πρωτογενών ρύπων. Όπως είναι φανερό, οι μεταφορές και οι βιομηχανικές δραστηριότητες (συμπεριλαμβανομένης και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) είναι υπεύθυνες για το 90% των εκπομπών πρωτογενών ρύπων.

Πίνακας 1.1: Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους [6].

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι/έτος)					
	CO	SO ₂ , SO ₃	NO, NO ₂	H/C	Σωματίδια	Σύνολα
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ						
Αυτοκίνητα	67.3	0.3	7.0	12.7	0.7	88.0
Άλλα	3.9	0.1	1.0	1.1	0.5	6.6
Σύνολο	71.2	0.4	8.0	13.8	1.2	94.6
ΚΑΥΣΕΙΣ						
Παραγωγή Ηλ. Ενέργειας	0.1	14.0	3.5	-	2.3	19.9
Βιομηχανία	0.3	5.5	3.1	0.1	3.0	12.0
Οικιακή Θέρμανση	1.3	1.8	0.5	0.6	0.4	4.6
Άλλα	0.2	0.7	0.4	-	0.3	1.6
Σύνολο	1.9	22.0	7.5	0.7	6.0	38.1
Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων	4.5	0.1	0.7	1.4	1.2	7.9
Διάφορες Κατεργασίες	7.8	7.2	0.2	3.5	5.9	24.6
Διάφορα	1.2	0.6	0.2	4.2	0.4	6.6
Σύνολα	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.6

Η σύσταση των καυσαερίων των μηχανών εσωτερικής καύσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο τύπος της μηχανής (δύχρονος ή τετράχρονος βενζινοκινητήρας ή πετρελαιοκινητήρας) και οι συνθήκες οδήγησης (αστικός ή υπεραστικός κύκλος οδήγησης, ταχύτητα οχήματος, επιβράδυνση ή επιτάχυνση). Σύμφωνα με τον πίνακα 1, οι κύριοι ρύποι που εξέρχονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα οξείδια του αζώτου (NO, NO₂, N₂O), και οι διάφοροι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HCs). Επιπλέον υπάρχουν και άλλες ενώσεις όπως H₂O, N₂, H₂, O₂ κ.α. Τα οξείδια του θείου, παρόλο που αποτελούν ρυπαντικό φορτίο, δεν απομακρύνονται από το σύστημα ελέγχου των καυσαερίων, καθώς ο μοναδικός τρόπος αντιμετώπισής τους θα ήταν η αναγωγή αυτών προς στοιχειακό S, το οποίο όμως θα δηλητηρίαζε τον καταλυτικό μετατροπέα. Έτσι προτιμάται η μείωση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο.

1.3 Νομοθεσία σχετικά με την ποιότητα της ατμόσφαιρας

Ουσιαστική αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης επιτυγχάνεται σε Η.Π.Α και Ευρώπη από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, με τη θέσπιση του Clean Air (Tier) και της οδηγίας 70/220 (Euro), αντίστοιχα. Η Παγκόσμια Συνδιάσκεψη για το Περιβάλλον το 1992 και το Πρωτόκολλο του Κιότο το 1997, αποτέλεσαν την κινητήρια δύναμη για επιπλέον μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων από τα αυτοκίνητα, οδηγώντας σε τροποποιήσεις των νομοθεσιών. Στον πίνακα 1.2, παρουσιάζεται η εξέλιξη των επιτρεπτών ορίων εκπομπής και το πλάνο εφαρμογής τους στην Ευρώπη έως και σήμερα, όπου βρίσκεται σε εφαρμογή η πέμπτη βαθμίδα τροποποιήσεων (Euro V) για τα καινούρια αυτοκίνητα και αναμένεται να ολοκληρωθεί έως το 2011 για όλα τα αυτοκίνητα. Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη προσδιορίσει τις απαιτήσεις για την επόμενη φάση (Euro VI), που θα ισχύσει από το 2014, δίνοντας έμφαση στη μείωση των εκπεμπόμενων NO_x και των σωματιδίων από τα ντιζελοκίνητα οχήματα. Εκτός από την τήρηση των προαναφερόμενων οριακών τιμών εκπομπών, οι κατασκευαστές οφείλουν να διασφαλίζουν την ανθεκτικότητα των διατάξεων ελέγχου της ρύπανσης για απόσταση 160.000 km. Επίσης, η συμμόρφωση κατά τη λειτουργία πρέπει να είναι δυνατόν να ελέγχεται επί χρονικό διάστημα έως πέντε έτη ή 100.000 km.

Πίνακας 1.2: Εξέλιξη επιτρεπτών ορίων εκπομπής NO_x, HC και CO των βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων οχημάτων στην Ευρώπη [6].

Στάδιο	PM (mg/km)		HC+ NO _x (g/Km)		NO _x (g/km)		HC (g/km)		CO (g/km)	
	Πετρέλαιο	Βενζίνη	Πετρέλαιο	Βενζίνη	Πετρέλαιο	Βενζίνη	Πετρέλαιο	Βενζίνη	Πετρέλαιο	Βενζίνη
Euro 1 (1992)	140	-	0.97	0.97	-	-	-	-	2.72	2.72
Euro 2 (1996)	80	-	0.7	0.5	-	-	-	-	1.0	2.2
Euro 3 (2000)	50	-	0.56	-	0.5	0.15	0.06	0.2	0.64	2.3
Euro 4 (2005)	25	-	0.3	-	0.25	0.08	0.05	0.10	0.5	1.0
Euro 5 (2009)	5	5	0.23	-	0.18	0.06	0.05	0.1	0.5	1.0
Euro 6	5	5	0.17	-	0.08	0.06	0.11	0.1	0.5	1.0

Στη χώρα μας ισχύουν νομοθετημένα όρια και στόχοι για τους ρύπους διοξείδιο του θείου, αιωρούμενα σωματίδια (AΣ₁₀ και AΣ_{2,5}), διοξείδιο του αζώτου, όζον, μονοξείδιο του άνθρακα, βενζόλιο, μόλυβδο, αρσενικό, κάδμιο, νικέλιο και βενζο(α)πυρένιο σύμφωνα με αυτά που έχουν καθιερωθεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Τα όρια ή στόχοι αυτοί αναφέρονται τόσο στην προστασία της ανθρώπινης υγείας όσο και των οικοσυστημάτων.

Οι οδηγίες που αφορούν στην ποιότητα της ατμόσφαιρας είναι:

- Οδηγία 2008/50/ΕΚ για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη (ΚΥΑ ΗΠ 14122/549/Ε103, ΦΕΚ 488Β/30.3.11).
- Οδηγία 2004/107/ΕΚ σχετικά με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα (ΚΥΑ ΗΠ 22306/1075/Ε103, ΦΕΚ 920Β/8.6.07) [7].

Στον πίνακα 1.3 αναφέρονται ενδεικτικά για τρεις ρύπους τα όρια πάνω από τα οποία θα πρέπει να ληφθούν έκτακτα μέτρα.

Πίνακας 1.3: Όρια έκτακτων μέτρων [7].

ΡΥΠΟΣ	ΧΡΟΝΙΚΗ ΒΑΣΗ	ΟΡΙΟ
Διοξείδιο του αζώτου (NO ₂)	1 ώρα	Όριο συναγερμού: 400 μg/m³ υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες
Διοξείδιο του θείου (SO ₂)	1 ώρα	Όριο συναγερμού: 500 μg/m³ υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες
Όζον (O ₃)	1 ώρα	Όριο συναγερμού: 240 μg/m³ υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες για εφαρμογή σχεδίων δράσης

Βιβλιογραφία 1^ο κεφαλαίου

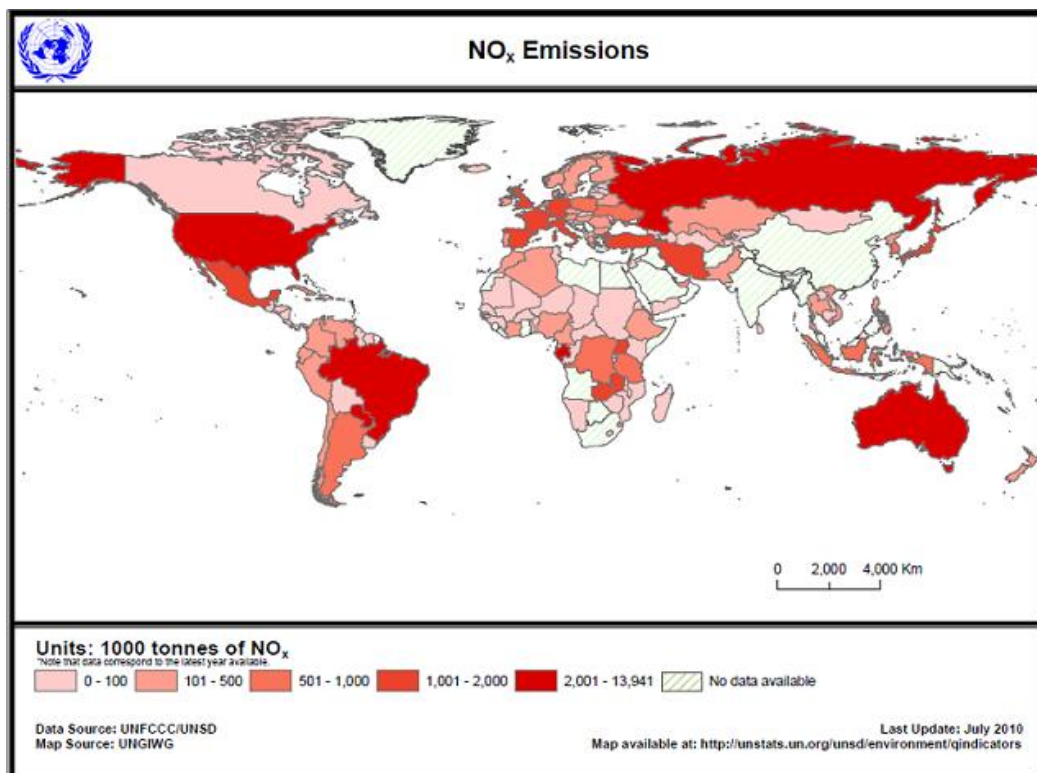
1. Γεντεκάκης Ιωάννης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες*. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Χανιά, 2010
2. Μπεργελές, Γ, *Πηγές, διασπορά και έλεγχος ατμοσφαιρικής ρύπανσης*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2010
3. Σταυρόπουλος, Π., & Μανίκας, Θ., *Καταλύτες αυτοκινήτων*, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα, 2000
4. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31996L0061:el:HTML>
5. www.kee.gr
6. Ματσούκα Βασιλική, *Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξείδωσης υδρογονανθράκων*, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Δεκέμβριος 2009
7. www.ypeka.gr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΟ ΑΖΩΤΟ ΚΑΙ ΤΑ ΘΕΕΙΔΙΑ ΤΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον για τις εκπομπές των NO_x άρχισε να αυξάνεται σταδιακά από το 1952, όταν εντοπίστηκε ο ρόλος των οξειδίων του αζώτου στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους. Υπάρχουν πολλοί τύποι οξειδίων του αζώτου στο περιβάλλον: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , NO_3 και N_2O_5 . Η συντομογραφία NO_x συχνά σχετίζεται με το μονοξείδιο του αζώτου, NO , και το διοξείδιο του αζώτου, NO_2 , τα οποία, από φωτοχημικής πλευράς, καλούνται “φρέσκα” οξειδία του αζώτου εφόσον σε αυτή τη μορφή φτάνουν στην ατμόσφαιρα. Ένα άλλο σημαντικό οξείδιο του αζώτου είναι το N_2O και αποκαλείται επίσης “φρέσκο” για τους ίδιους λόγους.



Εικόνα 2.1: Συνολικές εκπομπές NO_x (Πηγή: United Nations Statistics Division, Ιούλιος 2010) [1].

2.2. Ενώσεις του αζώτου

Η πιο διαδεδομένη μορφή του αζώτου είναι αυτή του μοριακού αζώτου (N_2). Είναι συστατικό του καθαρού αέρα σε ποσοστό 80%, είναι μια εξαιρετικά σταθερή ένωση από χημική άποψη και δε συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις στην τροπόσφαιρα και τη στρατόσφαιρα. Χημικά ενεργές ενώσεις αζώτου είναι το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το νιτρικό οξύ και τέλος η αμμωνία.

Οι αζωτούχες ενώσεις της ατμόσφαιρας προέρχονται τόσο από ανθρωπογενείς όσο και από φυσικές πηγές. Τα παραγόμενα από ανθρώπινες δραστηριότητες οξειδία του αζώτου προέρχονται σχεδόν αποκλειστικά από διεργασίες καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες, καθόσον η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την ενεργοποίηση του αδρανούς μορίου του αζώτου προς οξείδωση. Από μελέτες που έχουν γίνει στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής το 45% των εκπομπών των NO_x προέρχονται από τις μεταφορές, το 30-35% προέρχεται από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και το υπόλοιπο 20% από τη βιομηχανία [2].

Από την άλλη πλευρά, στις φυσικές πηγές παραγωγής οξειδίων του αζώτου κατατάσσονται μικροβιακοί οργανισμοί οι οποίοι δεσμεύουν N_2 της ατμόσφαιρας συνθέτοντας τα οξειδία αυτού καθώς και άλλες ενώσεις του (π.χ. αμμωνία υπό μορφή NH_4^+ ή άλλες αζωτούχες οργανικές ενώσεις). Στους φυσικούς τρόπους παραγωγής των οξειδίων του αζώτου θα πρέπει να συμπεριλάβουμε και το σχηματισμό του στα υψηλά στρώματα της ατμόσφαιρας μέσω ιονισμού των μορίων του N_2 από την κοσμική ακτινοβολία. Τα παραγόμενα οξειδία θα μετατραπούν στην πορεία σε νιτρικά άλατα και θα επικαθίσουν στην επιφάνεια της γης.

Το άζωτο μέσω των παραπάνω ενώσεων και των μηχανισμών παραγωγής του κάνει ένα βιογαιωχημικό κύκλο. Κατά τον κύκλο αυτό, το στοιχείο του αζώτου διαδραματίζει έναν μοναδικό ρόλο στην ύπαρξη της ζωής και τη διατήρησή της (είναι ένα από τα επονομαζόμενα life elements), ως βασικό δομικό και τροφικό στοιχείο όλων των ζωντανών οργανισμών. Από την άλλη πλευρά, τα οξειδία του αζώτου (και άλλες αζωτούχες ενώσεις), ιδιαίτερος όταν αυτά είναι σε αυξημένες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα εξαιτίας ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, θεωρούνται επικίνδυνοι και δραστικοί ατμοσφαιρικοί ρύποι με ποικίλες επιδράσεις [3].

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα δοθεί έμφαση στα τρία οξειδία του αζώτου (NO , NO_2 , N_2O). Μεγάλη σημασία έχει η μελέτη των μετατροπών του οξειδίου του αζώτου στη φύση. Κάποιες από αυτές τις μετατροπές αναφέρονται παρακάτω, παράλληλα με τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά φαινόμενα με τα οποία συνδέονται.

2.2.1. Υποξείδιο του αζώτου (N_2O)

Το υποξείδιο του αζώτου, αν και δεν παράγεται στους ρυθμούς άλλων αερίων του θερμοκηπίου, όπως το CO_2 και το CH_4 , εντούτοις έχει τη σπουδαιότητά του. Είναι άχρωμο αέριο, που εκπέμπεται κυρίως από φυσικές πηγές και από δραστηριότητα μικροβίων στο έδαφος. Χρησιμοποιείται ως αναισθητικό και ενώ έχει πολύ μικρότερη συγκέντρωση από τις άλλες ενώσεις του αζώτου, επηρεάζει το κλίμα λόγω του πολύ μεγάλου χρόνου ζωής του στην ατμόσφαιρα και της μεγάλης θερμοχωρητικότητας που παρουσιάζει ανά μόριο.

Το N_2O δεν είναι άμεσα τοξικό, τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα. Είναι εξαιρετικά σταθερό μόριο στην τροπόσφαιρα (χρόνος ζωής $\sim 120 \pm 50$ έτη), μη συμμετέχοντας σε χημικές αντιδράσεις και μετατροπές, διατηρώντας έτσι μια σταθερή μέση τιμή σε αυτή τη ζώνη. Το ανησυχητικό είναι ότι η μέση τιμή του είναι σταθερά αυξανόμενη τα τελευταία ~ 150 χρόνια: από μια μέση τιμή στο επίπεδο των 0,27 ppmv έχει ξεπεράσει σήμερα το επίπεδο των 0,31 ppmv [2,3].

Η παρουσία του N_2O στην τροπόσφαιρα σχετίζεται με την έντονη συνεισφορά του στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Εξαιτίας της εξαιρετικά υψηλής σταθερότητάς του στην τροπόσφαιρα, με την πάροδο του χρόνου, αν όχι όλη, η μεγαλύτερη ποσότητά του οδεύει αργά (διαχέεται) αλλά σταθερά στη στρατόσφαιρα. Περνώντας στη στρατόσφαιρα, γρήγορα μετατρέπεται σε άζωτο (95%) και μονοξείδιο του αζώτου (5%). Η ζώνη αυτή της ατμόσφαιρας θεωρείται ως η βασική ζώνη καταστροφής (κατακρατητής) του N_2O . Για την καταστροφή του μορίου χρειάζεται ηλιακή ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο των 250nm (υπεριώδης ακτινοβολία). Σε ύψος μεγαλύτερο των 20km από την επιφάνεια της γης θα φωτοδιασπαστεί ή θα αντιδράσει με το ατομικό οξυγόνο, όπως δείχνει η παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων:



Η διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων δεν πραγματοποιείται σε μικρότερο ύψος επειδή η απαραίτητη υπεριώδης ακτινοβολία απορροφάται από μόρια της ατμόσφαιρας, όπως το υποξείδιο του αζώτου και το όζον, και μόνο ένα μικρό μέρος φτάνει στην επιφάνεια της γης.

Μέσω αυτών των αντιδράσεων η διάσπαση του N_2O θα οδηγήσει εκτός των άλλων στην παραγωγή του ενεργού ρύπου NO. Ο σχηματισμός NO στη στρατόσφαιρα είναι μεγάλης σημασίας για το περιβάλλον, εφόσον το παραγόμενο NO στη συνέχεια θα διαδραματίσει καταστροφικό ρόλο για το στρατοσφαιρικό όζον, το στρώμα δηλαδή του όζοντος που προστατεύει τον πλανήτη από την UV ακτινοβολία. Μάλιστα, η αντίδραση 2.4 θεωρείται ως η κύρια πηγή NO στη στρατόσφαιρα. Πράγματι έχει αποδειχθεί ότι η αντίδραση του N_2O με O οδεύει κατά ~58% προς σχηματισμό NO (αντίδραση 2.4) και κατά ~42% προς σχηματισμό $N_2 + O_2$ (αντίδραση 2.3).

2.2.2 Μονοξείδιο του αζώτου (NO)

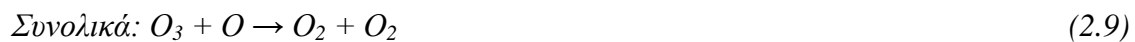
Τα NO και NO_2 αναφέρονται ως NO_x . Λόγω της μεταξύ τους ισορροπίας (εξίσωση 2.5), παρουσία οξυγόνου, εξετάζονται ταυτόχρονα.



Το NO είναι ο πρωτογενής ρύπος κατά κύριο ποσοστό, ενώ το NO_2 προκύπτει ως δευτερογενής ρύπος. Το NO μπορεί να σχηματιστεί με την αντίδραση υποξειδίου του αζώτου με άτομα οξυγόνου υψηλής ενέργειας, που παράγονται επίσης από ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, σύμφωνα με την αντίδραση 2.4. Παράγεται στην ατμόσφαιρα σε υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως κατά τη διάρκεια κεραυνών), σύμφωνα με την αντίδραση 2.6:



Κατόπιν του σχηματισμού του NO σε αυτά τα ατμοσφαιρικά ύψη, η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος από αυτό συντελείται με βάση τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις είναι αλυσιδωτές. Έτσι ακόμα και μικρή ποσότητα ρύπου NO μπορεί να καταστρέψει μεγάλο αριθμό μορίων όζοντος. Στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας όπου επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, μπορεί να επιτελεστεί και ένα άλλος κύκλος εις βάρος της ύπαρξης του μορίου O_3 [3,4]:



2.2.3 Διοξείδιο του αζώτου (NO_2)

Το μονοξείδιο του αζώτου οδηγεί σε σχηματισμό διοξειδίου του αζώτου τόσο με την αντίδρασή του με το όζον (αντίδραση 2.10), όσο και με την αντίδρασή του με το ατομικό οξυγόνο (αντίδραση 2.14) [3,4]:



Στη συνέχεια, το παραγόμενο NO_2 , απορροφά ισχυρά στην υπεριώδη περιοχή, φωτοδιασπώμενο σε NO και O (αντίδραση 2.15):



ενώ το παραγόμενο ατομικό O, από την αντίδραση 2.15, αντιδρά ευχερώς με το μοριακό οξυγόνο της ατμόσφαιρας προς σχηματισμό όζοντος (αντίδραση 2.16):



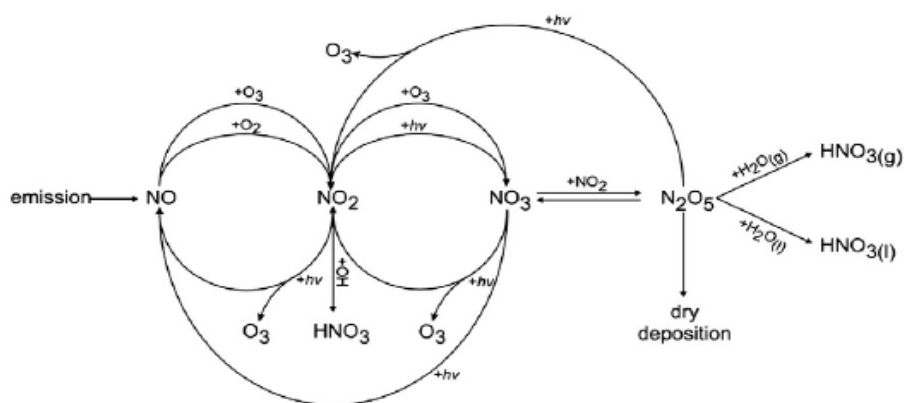
και ο κύκλος κλείνει με την αντίδραση 2.10.

Το τελικό αποτέλεσμα είναι να παράγονται ίσες συγκεντρώσεις NO και O₃ από το NO₂ που είναι παρόν στην ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο του αζώτου, μέσω των τεσσάρων ακόλουθων αντιδράσεων, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό νιτρικού οξέος:



Η αντίδραση που κυριαρχεί στην αέρια φάση είναι η 2.17. Η αντίδραση 2.20 κυριαρχεί στην παραγωγή νιτρικού οξέος κατά τη διάρκεια της νύχτας (οι ρίζες NO₃ που προαπαιτούνται για τη διεξαγωγή της αντίδρασης φωτολύονται ισχυρότατα) [4].

Η παραγωγή νιτρικού οξέος συμβάλλει στην εμφάνιση του φαινομένου της όξινης βροχής.

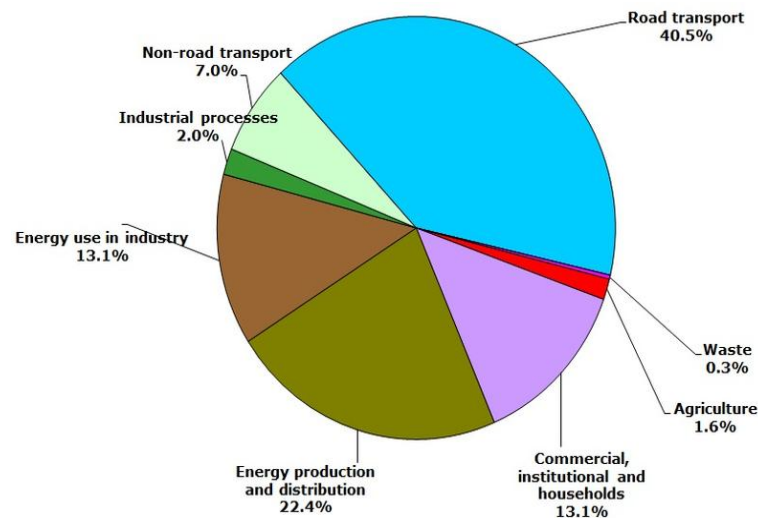


Εικόνα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων των NO_x [5].

2.3 Πηγές

Η αυξημένη καύση των ορυκτών καυσίμων τον τελευταίο αιώνα αποτελεί πρωταρχική πηγή των NO_x και οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των ρύπων στην ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά, δεν πρέπει να θεωρούνται ασήμαντες άλλες πηγές NO_x όπως είναι η παραγωγή και η χρήση νιτρικών οξέων. Κατά τη λειτουργία εγκαταστάσεων νιτρικού οξέως καθώς και κατά τη νιτροποίηση και οξείδωση οργανικών ενώσεων με τη χρήση νιτρικού οξέως, σχηματίζονται νιτρώδη αέρια σε ποικίλες συγκεντρώσεις.

Τα NO_x που εκπέμπονται από τις διεργασίες καύσης αποτελούνται κατά 95% από NO και κατά 5% από NO_2 [5]. Ως εκ τούτου, το NO_2 που σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα μέσω της φωτοχημικής οξείδωσης του NO είναι δευτερογενής ρύπος. Ωστόσο, έχει αποδειχτεί ότι για τις κινητές πηγές των NO_x , το ποσοστό της πρωτογενούς εκπομπής NO_2 ποικίλει. Επιπλέον, εξαρτάται από τον τύπο του οχήματος και τις συνθήκες λειτουργίας.



Εικόνα 2.2: Η συμβολή των διαφόρων τομέων στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (Πηγή: European Environment Agency) [6].

2.3.1 Εκπομπές NO_x από το έδαφος

Οι φυσικές πηγές των NO , παρόλο που δεν είναι τόσο σημαντικές όσο οι ανθρωπογενείς, αξίζει να αναφερθούν: οξείδωση της NH_3 , κεραυνοί, ηφαιστειακή δραστηριότητα.

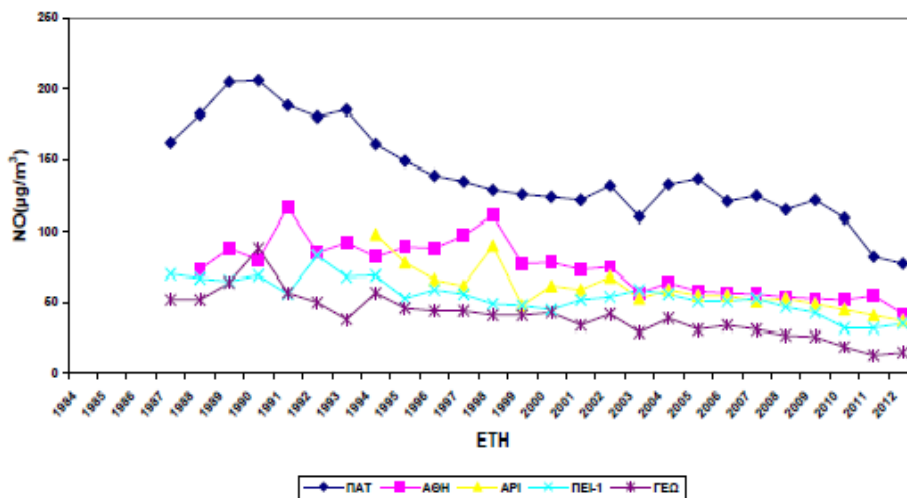
Οι φυσικές εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) από το έδαφος μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά τα επίπεδα οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, ειδικά σε απομακρυσμένες περιοχές. Εκτιμάται πως αποτελούν το 16% της συνολικής τους συγκέντρωσης που υπάρχει στην τροπόσφαιρα σε παγκόσμιο επίπεδο. Αν και η ποσότητά τους μπορεί να επηρεαστεί από τις ανθρωπίνες δραστηριότητες, οι διεργασίες αυτές θεωρούνται καθαρά φυσικές.

Το έδαφος εκπέμπει οξειδία του αζώτου κυρίως μέσω βιολογικών οδών. Νιτρικά και νιτρώδη (NO_3^- και NO_2) παράγονται σαν ενδιάμεσα προϊόντα των διεργασιών νιτροποίησης από τα μικρόβια, ενώ κατά τη μικροβιακή απονιτροποίηση παράγονται σαν τελικά προϊόντα μοριακό άζωτο και υποοξείδιο του αζώτου, τα οποία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Τα οξειδία του αζώτου εκπέμπονται κυρίως με τη μορφή μονοξειδίου του αζώτου και η ποσότητά τους είναι μικρή, όταν προέρχονται από φυσικά οικοσυστήματα [2].

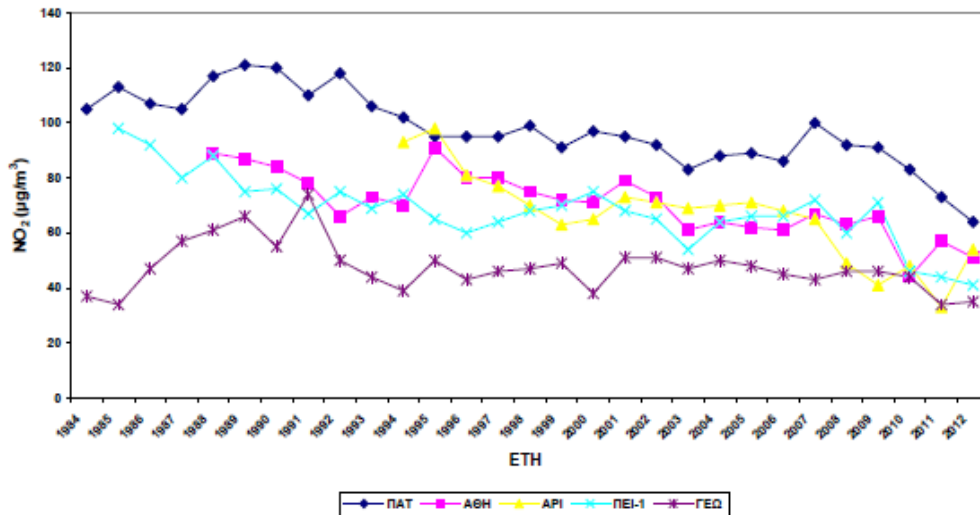
Το έδαφος και οι υδρότοποι είναι πολύ σημαντικές πηγές του ατμοσφαιρικού N_2O . Εκεί διάφοροι μικροοργανισμοί του εδάφους (απονιτρωτικά βακτήρια) αποδομούν το πρωτεϊνικό άζωτο σε αέριο άζωτο και N_2O . Κατ' αντίστροφη πορεία, υπάρχουν επίσης μικροοργανισμοί που ανάγουν το N_2O σε αναερόβιες συνθήκες. Πιστεύεται ότι αυτός είναι ο κύριος, αν όχι ο μοναδικός μηχανισμός καταστροφής του N_2O στη ζώνη της τροπόσφαιρας, αφού προηγηθεί διάλυσή του στα νερά των λιμνών, θαλασσών και ωκεανών. Η δυναμικότητα όμως αυτού του μηχανισμού δεν είναι σημαντική εφόσον καθορίζεται και από το ρυθμό απορρόφησης του N_2O από τα ύδατα που δεν είναι σημαντικός. Με άλλα λόγια, το εκλυόμενο στην ατμόσφαιρα N_2O θα καταστραφεί σχεδόν αποκλειστικά στην στρατόσφαιρα με τη διαδικασία της φωτοαποσύνθεσης (αντιδράσεις 2.2 και 2.4), αφού πρώτα οδεύσει στη ζώνη αυτή της ατμόσφαιρας, όπου η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ικανή να το φωτοδιασπάσει.

2.4 Μεταβολές τιμών οξειδίων του αζώτου

Παρακάτω δίνονται οι γραφικές παραστάσεις με τις διαχρονικές μεταβολές των μέσων ετήσιων τιμών των συγκεντρώσεων των NO και NO_2 , ανά σταθμό μέτρησης (Σχ. 2.1, 2.2).



Σχήμα 2.1: Διαχρονική μεταβολή μέσων ετήσιων τιμών NO σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [8].

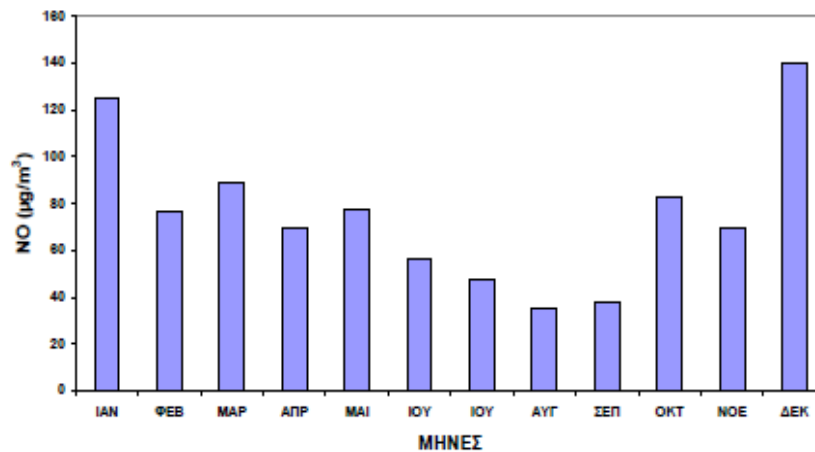


Σχήμα 2.2: Διαχρονική μεταβολή μέσων ετήσιων τιμών NO₂ σε µg/m³ [8].

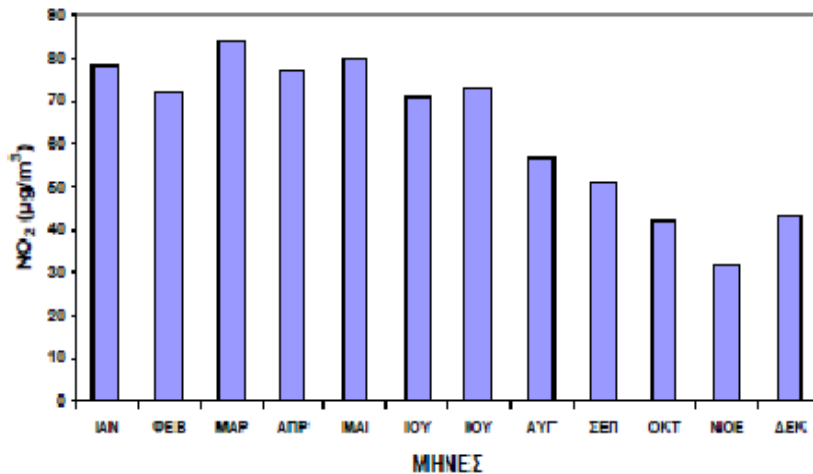
Η διαχρονική εξέλιξη των τιμών δείχνει ότι, παρόλο που υπάρχουν στις διάφορες θέσεις, αυξομειώσεις των μέσων τιμών ρύπανσης από χρόνο σε χρόνο, παρατηρείται μια πτωτική τάση της συγκέντρωσης των NO και NO₂.

Η εξέλιξη αυτή μπορεί να αποδοθεί, κυρίως στην τεχνολογική αναβάθμιση του στόλου των Ι.Χ. αυτοκινήτων και των Μέσων Μαζικής Μεταφοράς, στην εφαρμογή του μέτρου της κάρτας ελέγχου καυσαερίων (ΚΕΚ), στα μέτρα ελέγχου εκπομπής ρύπων από διάφορες πηγές, στη χρήση καυσίμων με καλύτερες τεχνικές προδιαγραφές, στη λειτουργία των μέσων σταθερής τροχιάς, στη διευκόλυνση της κυκλοφορίας των Μέσων Μαζικής Μεταφοράς, στη διείδυση του φυσικού αερίου στον οικιακό, βιομηχανικό και τριτογενή τομέα, στην ολοκλήρωση των μεγάλων κυκλοφοριακών έργων κλπ.

Ακολουθούν διαγράμματα της μηνιαίας μεταβολής των δύο ρύπων σε διάφορους σταθμούς για το έτος 2012 (Σχ.2.3, 2.4).



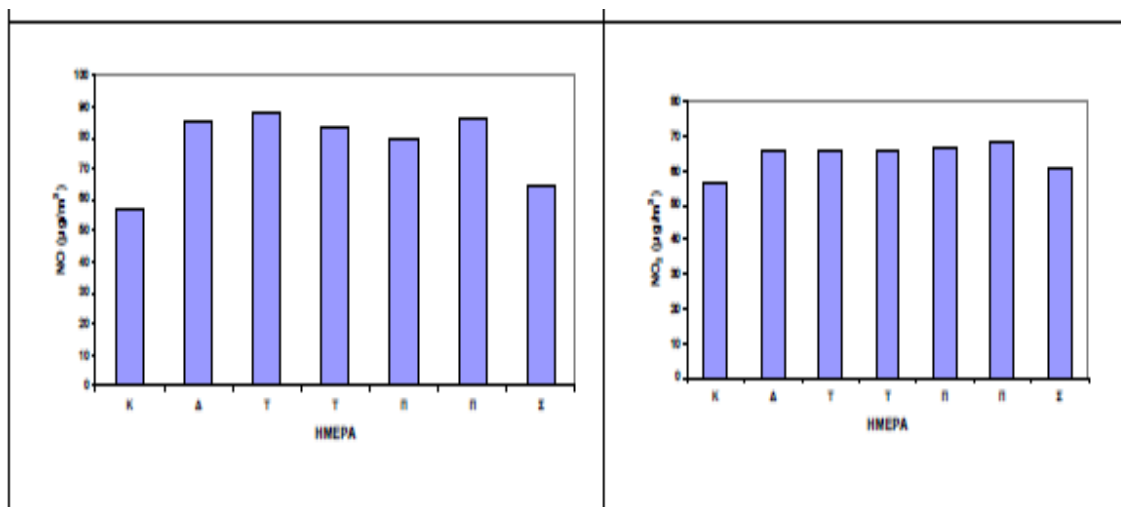
Σχήμα 2.3: Μέσες μηνιαίες τιμές NO στο σταθμό Πατησίων για το έτος 2012 [8].



Σχήμα 2.4: Μέσες μηνιαίες τιμές NO₂ στο σταθμό Πατησίων για το έτος 2012 [8].

Από τα σχήματα 2.3 και 2.4 παρατηρείται ότι ο πρωτογενής ρύπος NO παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους χειμερινούς μήνες, ενώ το NO₂ δεν παρουσιάζει σαφή μεταβολή.

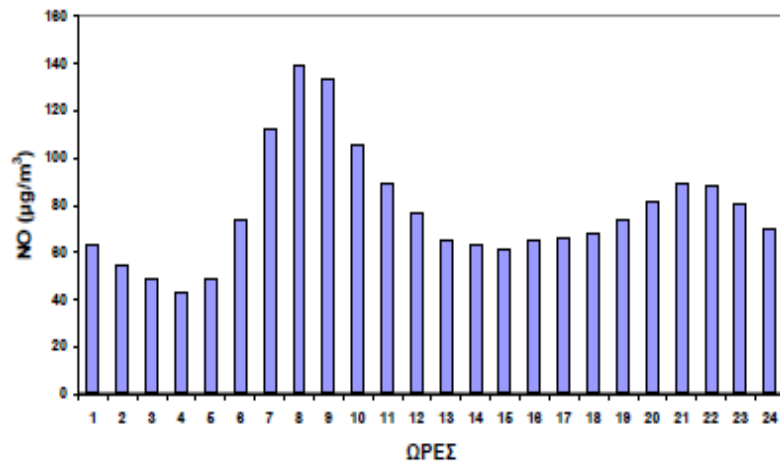
Στο επόμενο σχήμα (Σχ. 2.5) δίνεται η ημερήσια μεταβολή των NO και NO₂ στη διάρκεια του έτους 2012 στο σταθμό Πατησίων.



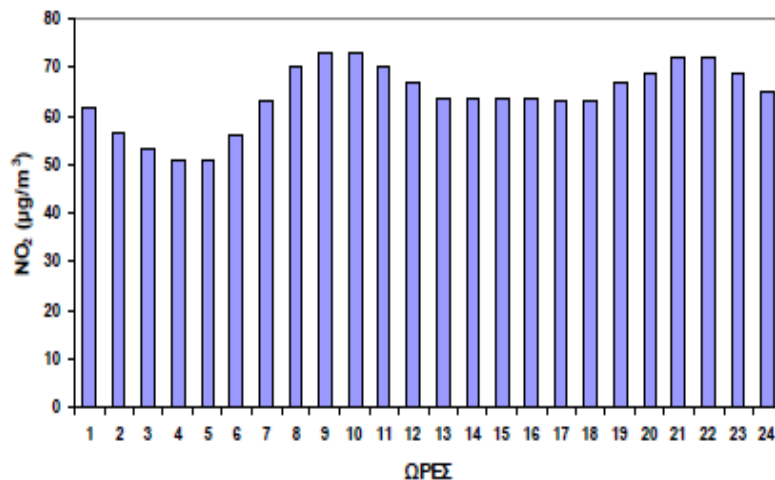
Σχήμα 2.5: Ημερήσια μεταβολή NO, NO₂ στο σταθμό Πατησίων για το έτος 2012 [8].

Παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια της Κυριακής οι συγκεντρώσεις των NO και NO₂ μειώνονται ελαφρώς, γεγονός που οφείλεται στη μείωση της κυκλοφορίας.

Στα σχήματα 2.6 και 2.7 δίνεται η ωριαία μεταβολή των NO και NO₂ κατά τη διάρκεια του 2012 στο σταθμό Πατησίων.



Σχήμα 2.6: Ωριαία μεταβολή NO στο σταθμό Πατησίων για το έτος 2012 [8].



Σχήμα 2.7: Ωριαία μεταβολή NO₂ στο σταθμό Πατησίων για το έτος 2012 [8].

Για το NO, οι τιμές είναι μεγαλύτερες κατά τις πρωινές ώρες (7-10) και το βράδυ (9-11). Αυτό οφείλεται στο ότι αφ' ενός μεν, τις ώρες αυτές επικρατούν ευνοϊκές για τη συσσώρευση των ατμοσφαιρικών ρύπων μετεωρολογικές συνθήκες (εμφάνιση θερμοκρασιακών αναστροφών), αφ' ετέρου δε, συμπίπτουν χρονικά οι ώρες λειτουργίας της κεντρικής θέρμανσης και οι αιχμές κυκλοφορίας. Για το διοξείδιο του αζώτου NO₂, (σχ. 2.7), οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται τις πρωινές ώρες 9-10, δηλαδή παρουσιάζουν κάποια χρονική υστέρηση σε σχέση με το NO που είναι απαραίτητη για το σχηματισμό του, χωρίς να υστερεί ποσοτικά από αντίστοιχο νυχτερινό μέγιστο το ίδιο χρονικό διάστημα [8].

2.5 Επιπτώσεις

2.5.1 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Λαμβάνοντας υπόψη τους διάφορους ρύπους που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, είναι προφανές ότι οι άνθρωποι εκτίθενται σε ένα μίγμα ρύπων και συνεπώς είναι δύσκολο να περιγραφούν όλοι οι κίνδυνοι για την υγεία. Σημαντικοί παράγοντες είναι ο χρόνος έκθεσης, η συγκέντρωση των ρύπων καθώς και τα ατομικά χαρακτηριστικά του καθενός.

Η μόλυνση του αέρα δεν έχει μόνο οξεία αλλά και χρόνιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Υπάρχουν πολλοί τρόποι εισόδου στο ανθρώπινο σώμα. Πρωτίστως, οι άνθρωποι έρχονται σε επαφή με τους αέριους ρύπους με την εισπνοή και την κατάποση, ενώ η δερματική επαφή αποτελεί δευτερεύοντα τρόπο έκθεσης. Η αέρια ρύπανση διεισδύει στο νερό και το έδαφος και συνεπώς και στην τροφή που καταναλώνεται από τους ανθρώπους. Η επίδραση της αέριας ρύπανσης στους ανθρώπους ποικίλει.

Λαμβάνοντας υπόψη τα οξείδια του αζώτου, μόνο το μονοξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου θεωρούνται τοξικά. Ανεξάρτητα από το γεγονός ότι αποτελεί τη σημαντικότερη συνιστώσα των NO_x , το NO είναι λιγότερο τοξικό από το NO_2 . Προκαλεί ερεθισμό των ματιών και του λαιμού. Όπως οι περισσότερες ρίζες, το NO είναι ασταθές και αντιδρά άμεσα με το οξυγόνο προς σχηματισμό NO_2 το οποίο, ακόμα και σε χαμηλές δόσεις, είναι πηγή οξείας πνευμονικής βλάβης. Όταν έρθει σε επαφή με υγρασία, είτε στον αέρα, είτε στο ανθρώπινο σώμα, τότε σχηματίζεται το εξαιρετικά διαβρωτικό νιτρικό οξύ [8].

Μελέτες αξιολόγησης κινδύνου έδειξαν ότι η υψηλή συγκέντρωση NO_2 σε εξωτερικούς χώρους που παρατηρείται σε κατοικημένες περιοχές, συμβάλλει στην αύξηση των αναπνευστικών και καρδιαγγειακών ασθενειών και της θνησιμότητας. Επιπλέον, τα NO_x είναι πρόδρομες ουσίες του τροποσφαιρικού όζοντος, το οποίο είναι επίσης τοξικό.

2.5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Οι εκπομπές NO_x συμβάλλουν σε πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η όξινη βροχή, το φωτοχημικό νέφος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου κλπ. Τα NO_x όπως και πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος. Επιπλέον, το μίγμα των NO_x και VOC στην ατμόσφαιρα, εκτεθειμένο στο ηλιακό φως έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό φωτοχημικού νέφους, ενώ τα NO και NO_2 μαζί με το SO_2 είναι οι κύριοι συντελεστές της όξινης βροχής. Η όξινη βροχή είναι πιθανό να δημιουργήσει περαιτέρω περιβαλλοντικές επιπτώσεις όπως η αποψίλωση των δασών και η όξυνση εδάφους και υδάτων. Προκαλεί επίσης απώλεια υλικού, καταστροφή δηλαδή κτηρίων και μνημείων καθώς και ζημιές στις καλλιέργειες.

Είναι γνωστό ότι το N_2O είναι ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου, ενώ λαμβάνει μέρος σε πολύπλοκες αντιδράσεις στη στρατόσφαιρα οι οποίες προκαλούν μείωση της στιβάδας του

όζοντος. Ως αέριο του θερμοκηπίου απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία με 207 φορές μεγαλύτερη ένταση από το CO₂. Επιπλέον, επηρεάζει έμμεσα τη στιβάδα του όζοντος μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Αντίθετα με τα NO και NO₂, το N₂O έχει μεγάλη ημιζωή, γύρω στα 100-150 χρόνια. Ωστόσο, δεν είναι τόσο δραστικό όσο τα NO και NO₂. Σαν αποτέλεσμα αυτών των γνωρισμάτων τα NO και NO₂ αποτελούν πρόβλημα σε αποστάσεις κοντινές στην πηγή εκπομπής ενώ οι εκπομπές του N₂O θεωρούνται παγκόσμιο πρόβλημα.

Από τις δυνατές χημικές μορφές των οξειδίων του αζώτου, μόνο τα N₂O, NO και NO₂ βρίσκονται σε αξιόλογες συγκεντρώσεις, ενώ από αυτές τις τρεις ενώσεις, μόνο το NO και το NO₂ δημιουργούν προβλήματα ρύπανσης του αέρα. Συμβάλλουν κατά 10 εκατομμύρια τόνους ετησίως (μόνο στις Η.Π.Α.) στην ατμοσφαιρική ρύπανση και γενικά βρίσκονται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του θείου. Από τα δυο αυτά οξειδία μόνο το NO₂ θεωρείται ρυπαντής στις συνήθεις συγκεντρώσεις επειδή τα οξειδιά του θεωρούνται ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία της φωτοχημικής ρύπανσης [7].

Το διοξείδιο του αζώτου έχει έντονη μωβωδιά και καφεκίτρινο χρώμα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις δίνει το χαρακτηριστικό χρώμα του στην όψη του ουρανού στις αστικές περιοχές.

Τα οξειδία του αζώτου θεωρούνται ότι κατέχουν το δεύτερο ρόλο μετά τις ενώσεις θείου όσον αφορά στη συμβολή τους στη δημιουργία όξινης βροχής. Σε αντίθεση με τις ενώσεις θείου, που η συμβολή τους στην όξινη βροχή μειώνεται, η συμβολή των οξειδίων του αζώτου αυξάνει. Τέλος τα οξειδία, έμμεσα μέσω της σχέσης τους με την όξινη βροχή, μπορούν να ελαττώσουν την ανάπτυξη φυτών [7].

Το αποτέλεσμα της καταστροφής του όζοντος είναι δραματικό. Το όζον έχει τη δυνατότητα να απορροφά τις υπεριώδεις ακτινοβολίες με μήκος κύματος από 200 έως 290 nm και έτσι να μετατρέπεται σε οξυγόνο. Με αυτόν τον τρόπο η υπεριώδης ακτινοβολία υψηλής ενέργειας δε φτάνει ποσοτικά στην επιφάνεια της γης. Εάν όμως η συγκεκριμένη ακτινοβολία έφθανε στην επιφάνεια του πλανήτη οποιαδήποτε μορφή ζωής θα ήταν αδύνατη [4].

Βιβλιογραφία 2^ο Κεφαλαίου

1. http://unstats.un.org/unsd/environment/air_nox_emissions.htm
2. Λαζαρίδης Μιχάλης, *Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2005
3. Γεντεκάκης Ιωάννης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες*. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Χανιά, 2010
4. Μπίρμπας Γεώργιος, *Καταλύτες μείωσης εκπεμπόμενων οξειδίων του αζώτου, (βελτίωση υπαρχόντων καταλυτών και ανάπτυξη νέων για τη μείωση του ποσού των οξειδίων του αζώτου που ως ρύποι εκπέμπονται από στατικές πηγές ή οχήματα)*, διδακτορική διατριβή, Πάτρα, 1999
5. K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Trends in NOx abatement: A review*, 408 (2010), 3976-3989
6. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-nitrogen-oxides-emissions-eea-member-countries-3>
7. Μπεργελές, Γ, *Πηγές, διασπορά και έλεγχος ατμοσφαιρικής ρύπανσης*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2010
8. www.ypeka.gr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΡΙΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ

3.1 Εισαγωγή

Η αιχμή του ενδιαφέροντος για την παρασκευή καταλυτών καθαρισμού καυσαερίων αυτοκινήτων εμφανίστηκε τη δεκαετία του 80, αλλά οι προσπάθειες για τον καταλυτικό καθαρισμό των καυσαερίων αυτοκινήτων άρχισαν τουλάχιστον από τη δεκαετία του 70, όταν με αύξηση της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων καθυστερημένα έγινε αντιληπτή η επικίνδυνη ρύπανση της ατμόσφαιρας από τα καυσαερίά τους.

Η μετατροπή των ρύπων των καυσαερίων αυτοκινήτων, δηλαδή κύρια των μονοξειδίου του άνθρακα CO, υδρογονανθράκων H_xC_y και οξειδίων του αζώτου NO_x , έχει σκοπό τη μετατροπή τους σε σχετικά αβλαβείς ουσίες, δηλαδή CO_2 και H_2O , με την πλήρη οξειδωση των δύο πρώτων και με την αναγωγική διάσπαση σε N_2 και O_2 του τρίτου. Δηλαδή ο καταλυτικός καθαρισμός των καυσαερίων αυτοκινήτων δεν αφορά τα διοξείδια του θείου, αφού η περιεκτικότητα των βενζινών σε θείο είναι πολύ χαμηλή, ούτε βέβαια ενώσεις μολύβδου, που είναι δηλητήρια για τον καταλύτη και γι' αυτό τα καταλυτικά αυτοκίνητα χρησιμοποιούν αμόλυβδη βενζίνη.

Επομένως η ανάπτυξη καταλύτη μετατροπής των καυσαερίων αυτοκινήτων είναι αρκετά περίπλοκη προσπάθεια, αφού θα πρέπει ο καταλύτης αυτός να επιταχύνει ταυτόχρονα τρεις τουλάχιστον αντιδράσεις και προς αντίθετες κατευθύνσεις, δηλαδή οξειδώσεις και αναγωγές. Βέβαια τα αναγωγικά συστατικά των καυσαερίων (CO , H_xC_y) μπορούν να αντιδράσουν και με τα οξειδωτικά NO_x .

3.2 Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TWC- Three Way Catalytic Converter)

Η επίτευξη κατασκευής καταλύτη τριπλής λειτουργίας ή τριοδικού, όπως λέγεται, θεωρείται μεγάλος θρίαμβος της τεχνολογίας καταλυτών για τον λόγο ότι ο καταλύτης αυτός θα πρέπει να λειτουργεί υπό σημαντικά μεταβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και ταχύτητας χώρου, ενώ στις σπουδαιότερες βιομηχανικές καταλυτικές διεργασίες ο καταλύτης λειτουργεί υπό αυστηρά ελεγχόμενες σταθερές συνθήκες.

Γενικά στη λειτουργία του καταλύτη αυτού θα πρέπει να περιλαμβάνονται τα εξής:

- Να καταλύει την αντίδραση των NO_x με CO ή άκαυστους H/Cs , π.χ. $2NO+2CO \rightarrow N_2+2CO_2$.
- Το CO και οι άκαυστοι H/Cs που δεν αντέδρασαν με τα NO_x κατά την παραπάνω αντίδραση να οξειδωθούν με O_2 και τη δράση του καταλύτη σε H_2O και CO_2 .
- Ο καταλύτης θα πρέπει να αρχίζει τη δράση του στην κατώτερη δυνατή θερμοκρασία, αφού οι εκπομπές είναι υψηλές στα πρώτα λίγα δευτερόλεπτα της λειτουργίας της μηχανής και θα πρέπει επίσης να είναι αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες κανονικής λειτουργίας (δηλαδή $300-500^\circ C$, ανάλογα με την απόσταση του καταλύτη από την έξοδο των καυσαερίων από τη μηχανή) και να αντέχει για σύντομες περιόδους στις πολύ

υψηλότερες θερμοκρασίες (περίπου 1000 °C) που μπορούν να παρουσιαστούν κατά τη διάρκεια κακής λειτουργίας της μηχανής.

- Ο καταλύτης πρέπει να λειτουργεί ικανοποιητικά κατά την κίνηση του αυτοκινήτου μέχρι 50.000 μίλια ή για 5 χρόνια ή για όσο είναι ο μικρότερος χρόνος.
- Πρέπει να είναι αρκετά δραστικός για να επιτυγχάνει τις απαιτούμενες μετατροπές με ταχύτητες χώρου (space velocities) μέχρι 150.000 όγκους ανά όγκο καταλύτη ανά ώρα.
- Όλα τα παραπάνω πρέπει να γίνονται σε συνθήκες σχέσης αέρα προς καύσιμο που μεταβάλλονται συνεχώς. Η σύσταση επομένως των καυσαερίων που εισέρχονται στον καταλύτη και γι' αυτό η θερμοκρασία τους μεταβάλλονται συνεχώς.
- Πρέπει να διατηρεί τη δραστικότητά του χωρίς συντήρηση, χωρίς καμία φροντίδα από ειδικευμένο ή μη ειδικευμένο άτομο και χωρίς καμία αναγέννηση.

3.3 Βασικά στοιχεία της τριοδικής καταλυτικής χημείας

Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από τα εξής μέρη:

- την ασπίδα θερμότητας,
- ένα μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα,
- ένα κεραμικό (συνήθως) μονόλιθο με κυψελοειδή μορφή και διαμήκη κανάλια, μέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Το υλικό κατασκευής είναι κορδιερίτης, ένα ιδιαίτερα θερμοανθεκτικό υλικό με σχεδόν μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής και με χημική βάση το οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3),
- την επίστρωση (washcoat), στην οποία εμποτίζεται ο μονόλιθος και αποτελείται από:
 - τον φορέα των καταλυτικών συστατικών. Συνήθως επιλέγεται η γ -, λόγω της μεγάλης της επιφάνειας, η οποία επιτρέπει την καλύτερη διασπορά των καταλυτικά ενεργών φάσεων,
 - την καταλυτικά ενεργό ύλη, η οποία στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα αποτελείται από συνδυασμούς των μετάλλων Pt, Pd, και Rh και εναποτίθεται στο φορέα,
 - τους προωθητές ή σταθεροποιητές, υλικά τα οποία συμβάλλουν στη βελτίωση της ενεργότητας και αποδοτικότητας του καταλυτικού μετατροπέα καθώς και την αύξηση της θερμικής του σταθερότητας.
- τον λήπτη λ, έναν αισθητήρα οξυγόνου, ηλεκτροχημικού τύπου, ο οποίος τοποθετείται στο σημείο εισόδου των καυσαερίων στο μετατροπέα και ελέγχει τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια [1,2].

Η προώθηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις, όπως η αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες ή από το CO, αποτελεί στόχο της περιβαλλοντικής κατάλυσης. Ο σκοπός των διαφόρων μεθόδων προώθησης είναι κυρίως:

- ✓ η μείωση του απαιτούμενου φορτίου σε ευγενές μέταλλο στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς (TWC) και τα βιομηχανικά καταλυτικά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούνται στις διεργασίες καύσης αυτοκινήτων και στατικών πηγών αντίστοιχα,
- ✓ η μείωση ή η αντικατάσταση του Rh, λόγω σπανιότητας σε σύγκριση με τον Pt και το Pd,
- ✓ η ανάπτυξη νέων καταλυτών αρκετά ενεργών και εκλεκτικών για τις συγκεκριμένες διεργασίες. Η εκλεκτικότητα ως προς το σχηματισμό N_2 αντί για N_2O είναι σημαντικός δείκτης της καταλυτικής απόδοσης, εφόσον το N_2O είναι ένα σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου, το οποίο επιπλέον συνεισφέρει στη μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος [3].

Οι επιμέρους συνεισφορές του κάθε ευγενούς μετάλλου που χρησιμοποιείται στους καταλυτικούς μετατροπείς (Pt, Pd, Rh) παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

- ❖ **Λευκόχρυσος (Pt):** αποτελεί κατάλληλο καταλύτη για τη μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων μέσω αντιδράσεων οξειδωσης. Εμφανίζει όμως ασήμαντη δραστηριότητα και πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2/N_2O για τις αντιδράσεις παραγωγής των NO_x . Παρόλα αυτά, είναι πιο ανθεκτικός από το Pd και το Rh στη δηλητηρίαση και συνεπώς στην απενεργοποίηση λόγω προσμίξεων που περιέχονται στα καυσαέρια.
- ❖ **Παλλάδιο (Pd):** αποτελεί πολύ καλό καταλύτη για την οξειδωση του και ακόμα καλύτερο για την οξειδωση των υδρογονανθράκων. Εμφανίζει καλύτερη αναγωγική δράση από αυτή του Pt, δεν επαρκεί ωστόσο για να χρησιμοποιηθεί στον καταλυτικούς μετατροπείς. Η δυνατότητα διασπαστικής ρόφησης των οξειδίων του αζώτου από το Pd είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και ευνοείται στα όρια των κρυστάλλων, οπότε η απόδοσή του στην αναγωγή των NO_x θα μπορούσε να βελτιωθεί με αύξηση της θερμοκρασίας και της διασποράς του. Το αποτέλεσμα όμως εξακολουθεί να μην είναι επαρκές. Το Pd, ως φτηνότερο από το Pt και το Rh, παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναβάθμιση της χρήσης του στους καταλυτικούς μετατροπείς.
- ❖ **Ρόδιο (Rh):** Είναι το συστατικό «κλειδί» για τη διάσπαση των οξειδίων του αζώτου, εφόσον έχει την ικανότητα εκτεταμένης διασπαστικής ρόφησης του NO. Ο μηχανισμός καταλυτικής αναγωγής των NO_x έχει ως καθοριστικό στάδιο ρυθμού τη διάσπαση του NO. Το Rh εμφανίζει επιπλέον υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2/N_2O η οποία προσεγγίζει το 100%. Δυστυχώς, το ρόδιο, λόγω της σπανιότητάς του είναι και αρκετά πιο ακριβό από το Pd και το Pt. Συνεπώς, οποιαδήποτε προσπάθεια μερικής ή ολικής αντικατάστασής του στους καταλυτικούς μετατροπείς θα είχε τεράστια οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, εφόσον χρησιμοποιείται στους καταλυτικούς μετατροπείς σε μεγαλύτερους λόγους (Rh:Pt ~ 1:5) από αυτούς που «υποδεικνύει» η φύση (Rh:Pt ~ 1:15).
- ❖ **Εναλλακτικοί καταλύτες:** Το ιρίδιο (Ir) αποτελεί έναν πολύ καλό καταλύτη, ίσως καλύτερο και από το ρόδιο, για την αναγωγή του NO σε N_2 , ιδιαίτερα σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Ωστόσο, η σπανιότητά του και το γεγονός ότι σχηματίζει πολύ εύκολα πτητικά οξείδια που οδηγούν στην εξαφάνισή του από τον μετατροπέα, κάνουν τη χρήση του απαγορευτική. Το ρουθίνιο (Ru) είναι επίσης ένας καλός καταλύτης για την

αναγωγή του NO σε N₂, αλλά κυρίως σε αναγωγικά περιβάλλοντα που δεν είναι επιθυμητά σε έναν καταλυτικό μετατροπέα, εφόσον τέτοιες συνθήκες συνεπάγονται απώλειες καυσίμου. Παρουσιάζει παρόμοιο μειονέκτημα με το ιδίο όσον αφορά την ευχέρεια σχηματισμού πτητικών οξειδίων του ρουθηνίου που περιορίζουν το χρόνο παραμονής του στο μετατροπέα [1].

3.4 Τεχνολογίες μείωσης εκπομπών NO_x από σταθερές πηγές

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα NO_x και το N₂O σχηματίζονται κατά τις διεργασίες καύσης τόσο από την αλληλεπίδραση, σε υψηλές θερμοκρασίες, του N₂ και του O₂, τα οποία περιέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά κυρίως μέσω της οξείδωσης των αζωτούχων ενώσεων που αποτελούν συστατικά των ορυκτών καυσίμων.

Τα τελευταία χρόνια, το N₂O έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα πλέον επικίνδυνα αέρια, διότι συμβάλλει δραστικά τόσο στην όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου, όσο και στην αραίωση του στρώματος του όζοντος, οδηγώντας στην αποσταθεροποίηση του παγκόσμιου κλίματος. Η δυνατότητά του να καταστρέφει το στρατοσφαιρικό όζον είναι ανάλογη με αυτή του τριχλωροφθορομεθανίου. Περιλαμβάνεται στη λίστα των έξι πιο επικίνδυνων αερίων (μαζί με τα CO₂, CH₄, HFCs, PFCs, SF₆) οι εκπομπές των οποίων πρέπει, σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Κιότο, να μειωθούν κατά 20% μέχρι το 2020, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα επίπεδα του 1990 [4-7].

Με βάση τα παραπάνω καθίσταται σαφές γιατί στις μέρες μας η μείωση των εκπομπών υποξειδίου και οξειδίων του αζώτου αποτελεί θέμα τεράστιας περιβαλλοντικής σημασίας και παράλληλα πρόκληση στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης. Σε παγκόσμιο επίπεδο πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιάσει τα τελευταία χρόνια στον περιορισμό των εκπομπών είτε των οξειδίων είτε του υποξειδίου του αζώτου, οι οποίες συνοψίζονται παρακάτω

3.4.1 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction-SCR)

Η πλέον ανεπτυγμένη μέθοδος για τον περιορισμό των εκπομπών NO_x σε σταθερές πηγές αφορά στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) των NO_x προς αέριο N₂, με τη χρήση αναγωγικών μέσων (κυρίως NH₃ αλλά και H₂, CO) από καταλύτες οξειδίων του τιτανίου και του βαναδίου, σε θερμοκρασίες από 300 έως 400°C. Οι μονάδες SCR τυπικά επιτυγχάνουν περίπου 80% αναγωγή των NO_x, με σημαντικότερα προβλήματα τα φαινόμενα φραγής του καταλύτη, ιδίως σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνίτη [8].

3.4.2 Εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή (Selective Noncatalytic Reduction-SNR)

Σε αυτή την τεχνολογία επικρατούν συνθήκες υψηλότερων θερμοκρασιών (900-1000 °C), προκειμένου η NH₃ να ανάγει τα NO_x προς N₂ απουσία καταλύτη. Σε γραμμομοριακούς λόγους

NH_3/NO_x από 1:1 έως 2:1, επιτυγχάνονται αποδόσεις της τάξης του 40-60% , Στην περίπτωση που οι αποδόσεις αυτές επαρκούν, οι αντιδραστήρες SNR προτιμώνται έναντι των SCR εξαιτίας της λειτουργικής τους απλότητας και του χαμηλού κόστους επένδυσης και λειτουργίας. Ενδεχόμενα προβλήματα της μεθόδου αφορούν κυρίως στην μη πλήρη ανάμιξη της NH_3 με τα θερμά αέρια καύσης και στον πλημμελή έλεγχο της θερμοκρασίας (σε χαμηλή θερμοκρασία υπάρχει ο κίνδυνος διαρροών NH_3 που δεν έχει αντιδράσει, ενώ σε υψηλή θερμοκρασία η αμμωνία οξειδώνεται προς NO [8].

3.4.3. Προσρόφηση

Αρκετές τεχνικές ξηρής ρόφησης έχουν προταθεί για τον ταυτόχρονο έλεγχο των NO_x και SO_x κυρίως σε ενεργό άνθρακα, με την εισαγωγή NH_3 υπό πίεση, για την ταυτόχρονη αναγωγή των σε N_2 και την οξείδωση του SO_2 σε H_2SO_4 . Ο ενεργός άνθρακας λειτουργεί σε θερμοκρασίες 220-230 °C. Αυτός στη συνέχεια, είτε υφίσταται πλύση για την απομάκρυνση του H_2SO_4 , είτε θερμική αναγέννηση προς πυκνό ρεύμα SO_2 (η δεύτερη προτιμάται λόγω κόστους). Εκτός από τον ενεργό άνθρακα, για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιούνται και καταλύτες οξειδίου του χαλκού, οι οποίοι απορροφούν το SO_2 προς σχηματισμό θειικού χαλκού. Το οξείδιο και ο θειικός χαλκός θεωρούνται αποδοτικοί καταλύτες για την εκλεκτική αναγωγή των NO_x με NH_3 . Οι καταλυτικές κλίνες αναγεννώνται μέσω κατεργασίας με υδρογόνο, προς ρεύμα πλούσιο σε SO_2 , το οποίο με περαιτέρω επεξεργασία οδηγεί σε παραγωγή H_2SO_4 [8].

3.4.4 Υγρή απορρόφηση

Η μέθοδος της υγρής απορρόφησης ή και οι διεργασίες υγρού καθαρισμού για την ταυτόχρονη απομάκρυνση του SO_2 και των NO_x , εμφανίζουν το μειονέκτημα της χαμηλής διαλυτότητας του NO , το οποίο πρέπει αρχικά να οξειδωθεί προς NO_2 , στα αέρια καύσης [8].

3.4.5 Καταλυτική αναγωγή των με τη χρήση υδρογονανθράκων (HC-SCR)

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x από υδρογονάνθρακες (HC-SCR) έχει επικεντρώσει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, καθώς αποτελεί μία από τις πλέον αποτελεσματικές τεχνολογίες για την ταυτόχρονη αντιμετώπιση των εκπομπών NO_x και HCs από τα απαέρια τόσο κινητών όσο και σταθερών πηγών ρύπανσης [9]. Η μέθοδος αυτή μελετήθηκε αρχικά με χρήση ζεολιθικών καταλυτών σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, οι οποίοι εμφάνισαν ικανοποιητική απόδοση σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας. Ωστόσο, διάφορα μειονεκτήματα των υλικών αυτών, τα οποία συνδέονται κυρίως με τη χαμηλή υδροθερμική τους σταθερότητα, καθώς και με τη σχετικά ανεπαρκή δραστηριότητάς τους παρουσία H_2O και SO_2 , καθιστούν μη εφικτή την πρακτική εφαρμογή τους [9, 10]. Οξείδια μετάλλων έχουν επίσης μελετηθεί για τη διεργασία HC-SCR, επιδεικνύοντας υψηλή ενεργότητα και υδροθερμική σταθερότητα, εμφανίζοντας όμως ισχυρή δηλητηρίαση από την παρουσία άλλων συστατικών στα απαέρια και κυρίως από το SO_2 .

Ανάμεσα στους καταλύτες που έχουν μελετηθεί για την HC-SCR, τα υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα αποτελούν την πλέον υποσχόμενη κατηγορία υλικών, αφού παρουσιάζουν ικανοποιητική καταλυτική απόδοση και σχετικά ικανοποιητική αντίσταση στη δηλητηρίαση από H_2O και SO_2 . Οι καταλύτες Rh εμφανίζονται ως οι πλέον αποτελεσματικοί για την εν λόγω διεργασία, επιτυγχάνοντας παράλληλα υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 αντί του ανεπιθύμητου παραπροϊόντος N_2O [11].

Για τους παραπάνω λόγους, η μείωση των εκπομπών του υποξειδίου και οξειδίων του αζώτου αποτελεί θέμα μείζονος περιβαλλοντικής σημασίας. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά ορισμένες ερευνητικές προσπάθειες στον τομέα της κατάλυσης, οι οποίες έχουν εστιάσει στον περιορισμό των N_2O και NO_x . Ωστόσο η σπανιότητα του Rh και κατ' επέκταση η υψηλή τιμή του καθιστούν ασύμφορη τη χρήση του. Έτσι τα τελευταία χρόνια οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιαστεί στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων άλλων ευγενών μετάλλων (π.χ. Pt, Pd, Ir) ώστε να μπορέσουν αυτά να επιτελέσουν το ρόλο του Rh.

3.5 Ταυτόχρονη αντιμετώπιση των εκπομπών N_2O και NO_x - Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης, ελάχιστες είναι οι μελέτες που αναφέρονται στην ταυτόχρονη απομάκρυνση των ρύπων N_2O και NO_x , παρόλο που οι ρύποι αυτοί συνυπάρχουν στο πλείστο των διεργασιών.

Αναλυτικότερα, οι M. Kögel et al. [12] μελέτησαν την ταυτόχρονη καταλυτική αναγωγή των N_2O και NO από C_3H_8 σε ζεολιθικούς καταλύτες του τύπου Fe-MFI, σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, παρουσία νερού. Παρατήρησαν ότι με αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στον καταλύτη, η ενεργότητα αυξάνεται μέχρι την αναλογία $Fe/Al=0.5$. Η βέλτιστη θερμοκρασία για την απομάκρυνση του NO ήταν οι $300^\circ C$, ενώ η μετατροπή του N_2O αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, οι μετατροπή του NO δεν επηρεάζεται από την παρουσία του N_2O . Αντιθέτως, η ενεργότητα για την απομάκρυνση του N_2O παρεμποδίζεται από την προσθήκη NO , γεγονός που ίσως οφείλεται σε ενδιάμεσα που σχηματίζονται από το NO_2 και το προπάνιο. Η καταλυτική ενεργότητα αυξήθηκε ελαφρά με προσθήκη νερού μέχρι 7%. Υψηλές μετατροπές του NO (>80%) επιτεύχθηκαν κατά την ταυτόχρονη απομάκρυνση των N_2O και NO στους $350^\circ C$, σε πραγματικές συνθήκες καυσαερίων.

Οι Y. Li και J.N.Armor [13] βρήκαν ότι ο καταλύτης Co-ZSM5 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των NO και N_2O χρησιμοποιώντας CH_4 και C_3H_8 ως αναγωγικά μέσα, χωρίς όμως να μπορεί να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή των ρύπων αυτών

Οι G.Z. Gassan-Zedeh, S.F.Seyidbayova [14] μελέτησαν την ταυτόχρονη μείωση των N_2O και NO με χρήση CO ως αναγωγικό μέσο σε καταλύτη $CuCo_2O_4$. Οι μελέτες έδειξαν ότι οι αντιδράσεις των N_2O και CO και των NO και CO προκύπτουν μεταξύ των ροφημένων αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία ανάγεται μερικώς κατά τη διάρκεια αυτών των αντιδράσεων. Η παρουσία NO βρέθηκε ότι παρεμποδίζει την αντίδραση μεταξύ N_2O και

CO, διότι τα N₂O και NO ανταγωνίζονται για τα ίδια επιφανειακά ενεργά κέντρα. Η ροφητική ικανότητα του καταλύτη είναι σημαντικά υψηλότερη για το NO απ' ό τι για το N₂O και ως εκ τούτου το NO εκτοπίζει το ροφημένο N₂O από την επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται ο ρυθμός αναγωγής του N₂O αναλογικά με την ποσότητα του ροφημένου NO.

Αξιοσημείωτη είναι και η εργασία των R.W. van den Brick et al. [15] που αναφέρεται στη χρήση διπλής καταλυτικής κλίνης (πρώτα Co-ZSM5 και μετά Pd/Fe-ZSM-5) για τον ταυτόχρονο περιορισμό των N₂O και NO σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300°C απουσία βέβαια πιθανών παρεμποδιστικών παραγόντων (π.χ. O₂, H₂O, SO₂).

Σημαντική έρευνα στον τομέα της ταυτόχρονης απομάκρυνσης NO_x και N₂O έχει πραγματοποιηθεί και από τους J.L. Figueiredo et al. [16, 17] σε διμεταλλικούς καταλύτες υποστηριγμένους σε ενεργό άνθρακα. Από τους καταλύτες που αναπτύχθηκαν, οι καταλύτες Pt/K εμφάνισαν τη βέλτιστη καταλυτική απόδοση, γεγονός που αποδόθηκε στη διατήρηση της ανηγμένης κατάστασης του Pt εξαιτίας της παρουσίας του K. Παρά όμως τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα, οι συγκεκριμένοι καταλύτες δεν επέδειξαν ικανοποιητική σταθερότητα, αφού μετά από τρεις ώρες δοκιμών η απόδοσή τους μειωνόταν δραματικά.

Οι F. Gonçaves, G.E. Marnellos [18], χρησιμοποίησαν καταλύτες Ni ενισχυμένους με K και υποστηριγμένους σε φορέα ενεργού άνθρακα. Ενώ οι καταλύτες που αναπτύχθηκαν εμφάνισαν αρχικά ικανοποιητικά ποσοστά μετατροπής των NO και N₂O, με την πάροδο του χρόνου παρατηρήθηκε σταδιακή απενεργοποίηση, ιδιαίτερα ως προς το NO.

Οι G.E. Marnellos et al. [19] μελέτησαν την ταυτόχρονη καταλυτική αναγωγή των NO_x και του N₂O σε περίσσεια O₂, χρησιμοποιώντας προπυλένιο ως αναγωγικό μέσο παρουσία και απουσία 10% H₂O και 50ppm SO₂. Η αναγωγή έλαβε χώρα σε ένα καταλυτικό αντιδραστήρα διπλής κλίνης που αποτελούνταν από In/Al₂O₃ (πρώτη κλίνη) και Ru/Al₂O₃ (δεύτερη κλίνη). Εκτελώντας πειράματα μακράς διάρκειας διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του SO₂ στην τροφοδοσία δηλητηρίαζε τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, με αποτέλεσμα να μηδενίζεται η μετατροπή του N₂O, ενώ αντίστοιχα η μετατροπή των NO_x μειωνόταν σημαντικά. Λόγω της απενεργοποίησης του καταλύτη εφαρμόστηκε ένα σύστημα αντίδρασης/αναγέννησης για τη συνεχή αναγωγή των NO_x και του N₂O παρουσία των SO₂ και του H₂O. Δύο όμοιοι αντιδραστήρες διπλής κλίνης συνδέθηκαν εν παραλλήλω. Ο πρώτος τροφοδοτούνταν με το αντιδρόν μείγμα, ενώ την ίδια στιγμή ο δεύτερος αναγεννιόταν με H₂. Αυτή η περιοδική αναγέννηση οδήγησε στην αποτελεσματική ταυτόχρονη αναγωγή των NO_x και του N₂O ακόμα και κατά την παρουσία των SO₂ και του H₂O. Λόγω της χρήσης δυο αντιδραστήρων διπλής καταλυτικής κλίνης και υψηλών ποσοστών φόρτισης (περίπου 2%), το κόστος των συγκεκριμένων καταλυτικών συστημάτων ήταν υψηλό.

Μια από τις τελευταίες αναφορές για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των N₂O και NO_x είναι αυτή των F.Schuricht, W. Reschetilowski [20]. Η συγκεκριμένη ομάδα μελέτησε την ταυτόχρονη καταλυτική αναγωγή των N₂O και NO_x με καταλύτες Ag/ZSM-5, διαφορετικής επιφανειακής οξύτητας και φόρτισης σε μέταλλο (1,5-6 wt.%) , χρησιμοποιώντας προπάνιο ως αναγωγικό μέσο. Τα ιόντα αργύρου και τα ιοντικά συσσωματώματα αργύρου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη παρουσία οξέος κατά Brønsted, βρέθηκαν ενεργά στην εκλεκτική

καταλυτική οξείδωση (SCR) των NO_x . Το θερμοκρασιακό παράθυρο στο οποίο τα οξείδια του αζώτου ανάγονται αποτελεσματικά σε N_2 είναι ευρύ, της τάξης των 300°C . Η μέγιστη μετατροπή βρέθηκε 46% στους 600°C . Αντιθέτως, η αναγωγή του N_2O δεν επηρεάζεται από τα συγκεκριμένα είδη αργύρου. Παρουσία των ιόντων αργύρου ή των συσσωματωμάτων (ιοντικών και μεταλλικών) επιτυγχάνεται ποσοτική μετατροπή των του N_2O σε θερμοκρασίες άνω των 450°C . Η παρουσία του N_2O ασκεί, επιπλέον, θετική επίδραση στην αναγωγή των NO_x στην ταυτόχρονη SCR και των δυο στοιχείων. Η αύξηση της μετατροπής των NO_x μπορεί να αποδοθεί σε ενισχυμένη ενεργοποίηση του προπανίου παρουσία του N_2O εξαιτίας του σχηματισμού οξυγονωμένων υδρογονανθρακικών ειδών, τα οποία είναι πιο ενεργά στις αντιδράσεις de NO_x .

Βιβλιογραφία 3^ο Κεφαλαίου

1. Γεντεκάκης Ιωάννης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες*. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Χανιά, 2010
2. Ματσούκα Βασιλική, *Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξείδωσης υδρογονανθράκων*, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Δεκέμβριος 2009
3. M.Konsolakis, I.V.Yentekakis, *Strong promotional effects of Li, K, Rb and Cs on the Pt-catalysed reduction of NO by propene*, Applied Catalysis B: environmental 29 (2001), 103-113
4. J Pérez-Ramírez, F Kapteijn, K Schöffel, J.A Moulijn, *Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today?*, Ap.Cat.B: Env.44 (2003), 117
5. Centi, Perathoner, Vazzana, Marella, Tomaselli, Mantegazza, *Novel Catalysts and catalytic technologies for N₂O removal from industrial emissions containing O₂, H₂O and SO₂*, Advances in Environmental Research 4 (2000) 325
6. J Pérez-Ramírez, *Prospects of N₂O emission regulations in the European Fertilizer industry*, App.Cat. B, Env. 70 (2007) 31
7. Centi, Perathoner, Rak, *Reduction of greenhouse gas emissions by catalytic processes*, App.Cat. B, Env. 41 (2003) 143
8. Cooper, Alley, *Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης, Σχεδιασμός αντιρρυπαντικής τεχνολογίας*, Τζιόλα, 2004
9. Parvulescu, Grange, Delmon, *Catalytic Removal of NO*, Cat. Today 46 (1998) 233
10. Burch, Breen, Meunier, *A review of the selective reduction of NOx with HC under lean burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts*, App.Cat. B, Env. 39 (2002) 283
11. Kotsifa, Kondarides, Verykios, *A comparative study of the selective catalytic reduction of NO by propylene over supported Pt and Rh catalysts*, App.Cat. B, Env. 80 (2008) 260
12. M.Kogel, R. Monnig, W.Schwieger, A. Tissler, T.Turek, *Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O using Fe-MFI*, Journal of Catalysis, 182 (1999) 470
13. Y. Li & J.N. Armor, *Catalytic combustion of methane over palladium exchanged zeolites*, App.Cat. B, Env. 3 (1993) 275-282
14. G.Z. Gassan-zedeh, S.F. Seyidbayova, *The heterogeneous catalytic reduction of NO and N₂O mixture by carbon monoxide*, App.Cat. B, Env. 42 (2003) 359-367
15. R.W. Van den Brick, S. Booneveld, M. J. F. M. Verhaak, F.A. de Bruijn, *Selective catalytic reduction of N₂O and NOx in a single reactor in the nitric acid industry*, Catalysis Today 75 (2002) 227-232
16. F. Goncalves, J.L. Figueiredo, *Development of carbon supported metal catalysts for the simultaneous reduction of NO and N₂O*, App.Cat. B, Env. 50 (2004) 271-278
17. F. Goncalves, J.L. Figueiredo, *Synergistic effect between Pt and K on the catalytic reduction of NO and N₂O*, App.Cat. B, Env. 62 (2006) 181-192
18. F. Goncalves, G.Marnellos, E.Efthimiadis, J. Figueiredo, *Simultaneous N₂O and NO reduction over carbon supported catalysts*, React.Kinet.Catal.Lett. 80 (2003) 153-159

19. G. Mernellos, E.Efthimiadis, I. Vassalos, *Simultaneous catalytic reduction of NO_x and N₂O in a In/Al₂O₃ – Ru/Al₂O₃ dual bed reactor in the presence of SO₂ and H₂O*, Industrial and Engineering Chemistry Research 43 (2004) 2413
20. F. Schuricht, W. Reschetilowski, *Simultaneous selective reduction (SCR) of NO_x and N₂O over Ag/ZSM-5- Catalytic studies and mechanistic implications*, Microporous and Mesoporous materials, (2012)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Εισαγωγή

Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) θεωρούνταν για αρκετά χρόνια ένα σχετικά αβλαβές αέριο, ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα πλέον επικίνδυνα αέρια εξαιτίας της δραστηκής συμβολής του τόσο στην όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου όσο και στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος. Για τον περιορισμό των εκπομπών του έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι μεταξύ των οποίων η καταλυτική διάσπασή του, η οποία αποτελεί μία από τις πλέον αποδοτικές και συνάμα οικονομικές διεργασίες. Για την απευθείας διάσπαση του N_2O έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα καταλυτικά συστήματα, με τους καταλύτες ευγενών μετάλλων να εμφανίζονται ως οι πλέον υποσχόμενοι σε εργαστηριακή κλίμακα. Η καταλυτική διάσπαση του N_2O παρουσία περίσσειας O_2 και υδρογονανθράκων ως αναγωγικό μέσο, έχει μελετηθεί ευρέως σε ζεολιθικούς καταλύτες, ενώ ικανοποιητική απόδοση εμφάνισαν και οι υποστηριγμένοι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης.

Πρόσφατα, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει εστιαστεί στην ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών χαμηλού κόστους για την ταυτόχρονη αντιμετώπιση των εκπομπών οξειδίων (NO_x) και υποξειδίου του αζώτου (N_2O). Προς την κατεύθυνση αυτή, ερευνάται η επίδραση της φύσης και της φόρτισης σε ευγενές μέταλλο στη διάσπαση του N_2O , παρουσία ή απουσία περίσσειας O_2 ή/και αναγωγικού μέσου, με απώτερο σκοπό την εξεύρεση του βέλτιστου καταλυτικού συστήματος.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες βασισμένοι σε ένα μόνο ευγενές μέταλλο, Pt, Pd και Ir, σε χαμηλές φορτίσεις, 0.25%, 0.5% και 1% κ. β., εναποθετημένο σε φορέα γ - Al_2O_3 . Η σύνθεση των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ξηρο εμποτισμού και ακολούθησε ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους με τη μέθοδο B.E.T.

4.2 Μέτρηση της Ολικής Ειδικής Επιφάνειας – Θεωρητικό Υπόβαθρο

Για τη μέτρηση της επιφάνειας ενός πορώδους στερεού χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης κάποιο μόριο, το οποίο προσροφάται φυσικώς στην επιφάνεια και παίζει το ρόλο της αυθαίρετης μονάδας μέτρησης. Ανάλογα με τη διατομή προσρόφησης του μορίου, θα απαιτείται ένας διαφορετικός αριθμός μορίων για να καλυφθεί η επιφάνεια. Έτσι, αν η διατομή της μονάδας μέτρησης είναι μικρή, θα πετύχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια στην υπολογισμό της επιφάνειας του σωματιδίου.

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1) δίνονται οι επιφάνειες σε $\text{\AA}^2/\text{μόριο}$ ορισμένων μορίων που χρησιμοποιούνται ως προσροφούμενα για τον προσδιορισμό των ειδικών επιφανειών στερεών. Ωστόσο, το μόριο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το άζωτο, επειδή είναι αδρανές, άφθονο και οικονομικό.

Πίνακας 4.1: Επιφάνεια προσροφούμενων μορίων (\AA^2) [2].

Προσροφούμενο	N ₂	O ₂	H ₂ O	Xe	Ar	Kr	NH ₃	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆
Επιφάνεια	16.2	14.1	10.8	2.5	14.2	19.5	14.6	19.5	20.5	40

Η διαδικασία της προσρόφησης ενός ρευστού (αερίου ή υγρού) σε μια στερεή επιφάνεια, συνίσταται στη συσσώρευση της ρευστής φάσης στη στερεή επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται από την ενέργεια προσρόφησης ($-\Delta H_{ads}$ ή q_{ads}) μεταξύ του προσροφούμενου και του προσροφητικού. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανήκουν σε δυο γενικές κατηγορίες:

1. Όταν η ενέργεια προσρόφησης καθορίζεται από ασθενείς δυνάμεις Van der Waals που αντιστοιχούν στη θερμότητα υγροποίησης του προσροφούμενου, τότε μιλάμε για φυσική προσρόφηση.
2. Όταν η ενέργεια προσρόφησης αντιστοιχεί στη θερμότητα αντίδρασης, τότε έχουμε χημική προσρόφηση. Τόσο η φυσική όσο και η χημική ρόφηση είναι εξώθερμα φαινόμενα.

Στο πρώτο στάδιο της φυσικής προσρόφησης σχηματίζεται ένα μονόστρωμα προσροφημένων μορίων με σχετική ευκολία. Στη συνέχεια, σχηματίζεται ένα δεύτερο στρώμα, μόνο που, λόγω της απόθησης από το πρώτο στρώμα, ο σχηματισμός του είναι δυσκολότερος. Όσο αυξάνονται τα στρώματα τόσο αυξάνεται και η δυσκολία σχηματισμού αυτών.

Όταν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές, η ένταση της προσρόφησης εξαρτάται μόνο από τη φύση του προσροφητικού και του προσροφούμενου. Για ένα συγκεκριμένο σύστημα αερίου-στερεού ο προσροφούμενος όγκος είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας,

$$V_a = f(PT)$$

Εάν η πίεση διατηρείται σταθερή, έχουμε ισοβαρή προσρόφηση,

$$V_a = f(T)$$

η οποία είναι αξιοσημείωτη σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά μειώνεται ραγδαία με αύξηση της θερμοκρασίας. Εάν η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, έχουμε ισόθερμη προσρόφηση,

$$V_a = f(P)$$

η οποία αυξάνεται με την πίεση και μειώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Η φύση της ειδικής επιφάνειας διαφέρει για τα πορώδη και τα μη πορώδη στερεά. Για ένα μη πορώδες στερεό αυτή αντιστοιχεί στην εξωτερική επιφάνεια. Για ένα πορώδες στερεό η εσωτερική επιφάνεια, η οποία σχηματίζεται από τους πόρους του υλικού, είναι συνήθως αισθητά μεγαλύτερη από την εξωτερική.

Προκειμένου να υπολογίσουμε την επιφάνεια ενός στερεού υλικού απαιτείται ο καθορισμός του όγκου του αερίου που αντιστοιχεί στο μονομοριακό στρώμα, καθώς και της τιμής της επιφάνειας προσρόφησης του προσροφημένου μορίου.

Εάν λοιπόν ο όγκος του προσροφούμενου μορίου που απαιτείται για τον σχηματισμό μονομοριακού στρώματος είναι V_m και η τιμή της μοριακής επιφάνειας διατομής του προσροφούμενου μορίου είναι S_i τότε μπορεί να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια σύμφωνα με τη σχέση 1.1:

$$S = \frac{S_i \cdot V_m \cdot N_A}{V_M} \quad (4.1)$$

όπου S_i : η διατομή του μορίου του αζώτου (16.2 \AA^2)

N_A : ο αριθμός Avogadro

V_M : ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων

η οποία για χρήση N_2 ($S_i=16.2 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$) δίνει:

$$S \left(\frac{m^2}{g} \right) = V_m \left(cm^3/g \right) \frac{N_A \left(\mu\text{όρια/mol} \right) * 16.2 \left(\text{ \AA}^2/\mu\text{όριο } N_2 \right) * 10^{-20} \left(m^2/\text{ \AA}^2 \right)}{22400 \left(cm^3/mol \right)} =$$

$$\frac{10^{-20} * 16.2 * 6.022 * 10^{23}}{22400} V_m \left(m^2/g \right) = 4.355 V_m \left(m^2/g \right) \quad (4.2)$$

Είναι λοιπόν αναγκαίος ο υπολογισμός του απαιτούμενου όγκου V_m του προσροφητικού για το σχηματισμό μονομοριακού στρώματος. Το 1938, οι Brunauer, Emmett και Teller, ανέπτυξαν μια μέθοδο με την οποία είναι εφικτός ο υπολογισμός του V_m . Η μέθοδος αυτή, γνωστή ως B.E.T., είναι η πλέον διαδεδομένη για τον υπολογισμό του V_m . Η αντίστοιχη εξίσωση B.E.T. έχει τη μορφή

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]}$$

όπου V : ο όγκος του ροφημένου αερίου σε σχετική πίεση P/P_0 ,

V_m : ο όγκος του προσροφημένου αερίου που αποτελεί μονοστιβαδική κάλυψη της επιφάνειας,

P_0 : η τάση ατμών του αερίου (N_2) στη θερμοκρασία του πειράματος

C : η σταθερά της σχέσης B.E.T.

Η σταθερά C δίνεται από τον τύπο 1.4:

$$C = \frac{\alpha_1 v_1}{\alpha_2 v_2} \exp(q_1 - q_2) / RT \quad (4.4)$$

όπου α_1, α_2 : οι συντελεστές συμύκνωσης, δηλαδή το κλάσμα μορίων που συμυκνώνονται στο πρώτο και δεύτερο στρώμα,

v_1, v_2 : οι συχνότητες ταλάντωσης των μορίων κάθετα προς την επιφάνεια στο πρώτο και δεύτερο στρώμα αντίστοιχα,

q_1 : η θερμότητα ρόφησης του πρώτου ροφημένου στρώματος

q_2 : η θερμότητα υγροποίησης η οποία λαμβάνει την ίδια τιμή για όλα τα στρώματα εκτός του πρώτου

και συνεπώς η τιμή C αποτελεί ένδειξη του μεγέθους αλληλεπίδρασης προσροφητή-προσροφημένης ουσίας.

Από την εξίσωση 1.5 μπορεί να υπολογιστεί η τιμή του V_m μέσω της γραμμικώς μετασχηματισμένης σχέσης

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V[1 - (\frac{P}{P_0})]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4.5)$$

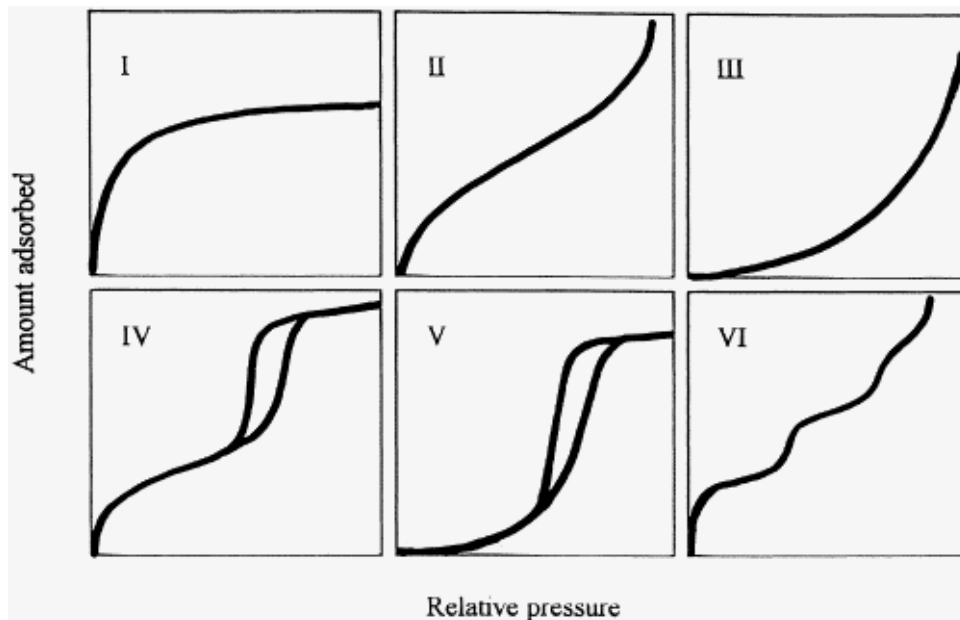
Η εξίσωση BET προβλέπει γραμμική μεταβολή του αριστερού μέλους της με τη σχετική μερική πίεση του N_2 , (P/P_0). Παριστάνοντας γραφικά αυτή τη συνάρτηση, λαμβάνουμε ευθεία για μικρές τιμές P/P_0 ($0,05 < P/P_0 < 0,25$). Η τεταγμένη επί την αρχή ($1/V_m C$) και η κλίση $[(C-1)/V_m C]$ αυτής της ευθείας επιτρέπουν τον υπολογισμό του όγκου V_m και της σταθεράς C .

Η μέθοδος B.E.T. παρουσιάζει την αδυναμία ότι θεωρεί πως η C είναι σταθερά, πράγμα που δεν είναι ακριβές. Η εξίσωση B.E.T. ισχύει, όπως προαναφέραμε, για τιμές σχετικής πίεσης στην περιοχή $0,05 < P/P_0 < 0,25$. Στην περιοχή αυτή για το ίδιο υλικό ενίοτε είναι δυνατόν να ληφθούν διάφορες ευθείες, των οποίων οι κλίσεις και οι τεταγμένες επί της αρχής διαφέρουν, με

αποτελεσμα να διαφέρει και ο V_m και κατ' επέκταση να προκύπτουν διαφορετικές τιμές ειδικής επιφάνειας για το ίδιο δείγμα. Η τελευταία αυτή αδυναμία της μεθόδου B.E.T. δεν επηρεάζει τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας, μόνο στις περιπτώσεις που αυτές είναι μεγάλες. Στις περιπτώσεις που αυτές είναι μικρές, οι προκύπτουσες αποκλίσεις είναι σημαντικές. Τέλος, όπως ανέφεραν οι Gregg και Sing [Gregg S.J. 1982], η σχέση B.E.T. δεν ισχύει για διάφορα προσροφούμενα μόρια στο εύρος των τιμών των μερικών πιέσεων, που προτάθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller [1,2].

4.3 Διαγράμματα B.E.T. – Ισόθερμες Ρόφησης – Τύποι βρόγχων υστέρησης

Η μορφή των ισόθερων προσρόφησης είναι χαρακτηριστική της πορώδους υφής του υλικού. Η IUPAC κατέταξε τις μορφές των ισόθερων σε έξι τύπους (σχήμα 4.1).

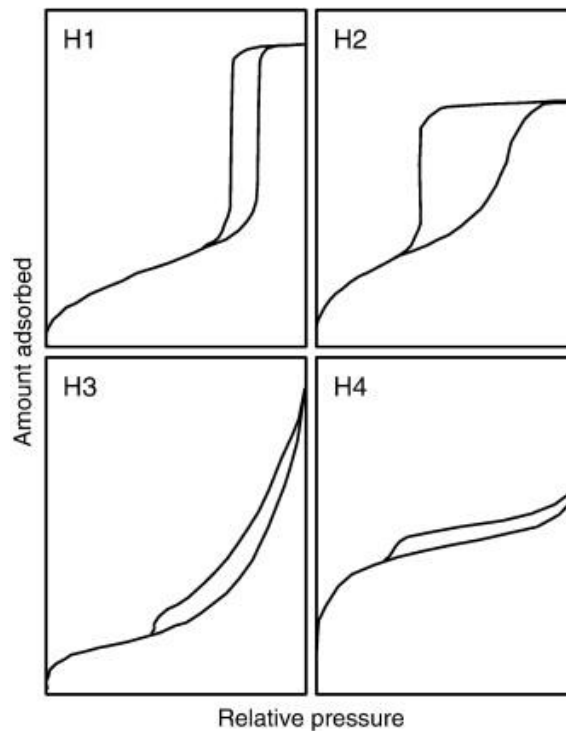


Σχήμα 4.1: Τύποι ισόθερων προσρόφησης (I έως V) σύμφωνα με την κατάταξη των Brunauer, Deming, Deming και Teller καθώς και ο τύπος IV της βηματικής ισοθέρμου [3].

Ο τύπος I αντιστοιχεί σε μικροπορώδη υλικά και υποδηλώνει βαθμιαίο κορεσμό της επιφάνειας από το προσροφούμενο και αντιστοιχεί στην ισόθερμο Langmuir. Ο τύπος II αντιστοιχεί σε μη πορώδη υλικά και υποδηλώνει συμπίκνωση του αερίου στους πόρους του προσροφητικού και εμφανίζεται σε περιπτώσεις φυσικής προσρόφησης. Ο τύπος III αντιστοιχεί σε μη πορώδη υλικά και είναι σπάνιος ενώ εμφανίζεται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου-προσροφητικού που απαιτούνται για το σχηματισμό μονοστρώματος. Ο τύπος IV αντιστοιχεί σε

μεσοπορώδη υλικά και εμφανίζεται σε περιπτώσεις σχηματισμού δευτέρου στρώματος μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος. Ο τύπος V αντιστοιχεί σε μεσοπορώδη υλικά και δηλώνει ότι και ο III, μόνο που τώρα το σύστημα τείνει σε κορεσμό. Τέλος ο τύπος VI εμφανίζεται σε περιπτώσεις ομοιόμορφα μικροπορωδών και μεσοπορωδών υλικών, αλλά είναι σπάνιος, πρόκειται δε περί βηματικής προσρόφησης με τη σαφήνεια των βημάτων της να εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με την IUPAC οι βρόγχοι υστέρησης είναι τεσσάρων τύπων. Οι τύποι που εμφανίζονται συχνότερα φαίνονται στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 4.2: Τύποι υστέρησης κατά IUPAC [4].

Οι δυο πρώτοι τύποι συναντώνται σε υλικά τα οποία αποτελούνται από συσσωματωμένα ή +++συμπαγή σφαιρικά σωματίδια με ομοιόμορφο (H1) ή μη (H2) μέγεθος και σχήμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις η υστέρηση αποδίδεται στη διαφορά διαμέτρου μεταξύ του στομίου και του κυρίως πόρου. Οι άλλοι δυο τύποι βρόγχων εμφανίζονται σε υλικά με πόρους που έχουν σχήμα σχισμής και με ομοιόμορφο (H3) ή μη (H4) μέγεθος και σχήμα. Η υστέρηση σε αυτές τις περιπτώσεις οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο πραγματοποίησης της προσρόφησης και της εκρόφησης [2].

4.4 Πειραματική διαδικασία

4.4.1. Παρασκευή Καταλυτών

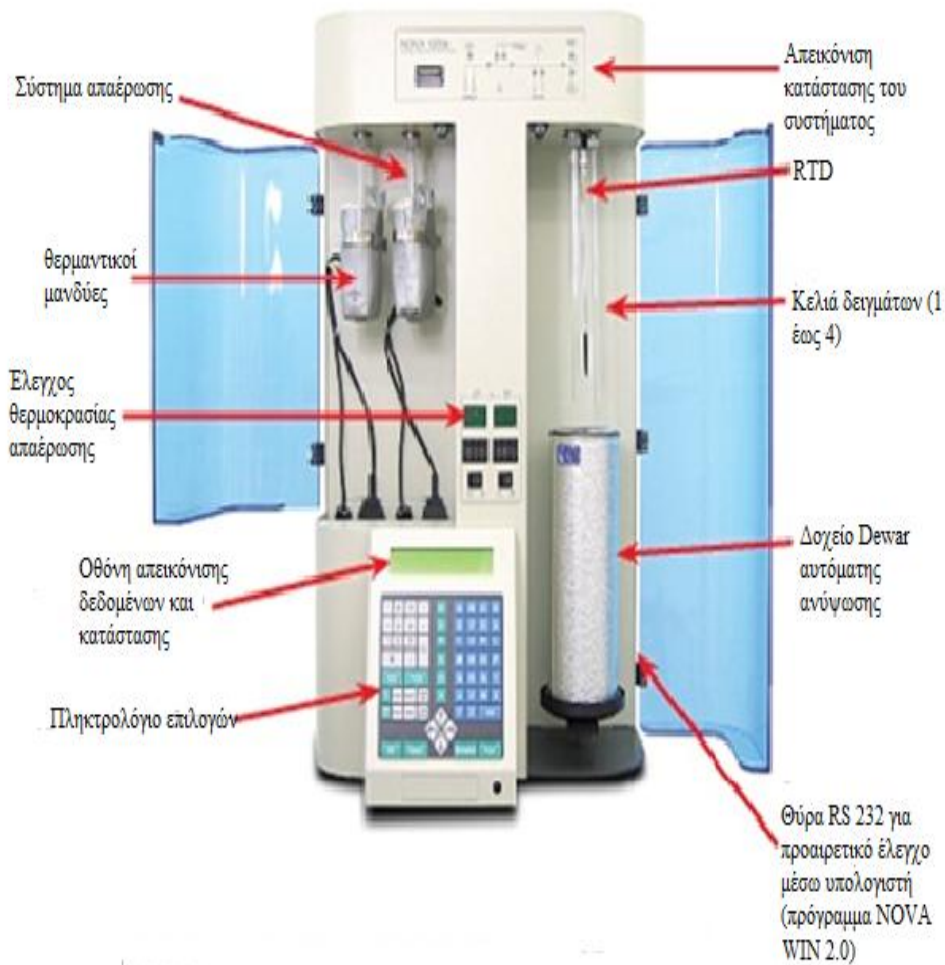
Οι καταλύτες αυτοί παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων του Ι.Δ.Ε.Π./Ε.Κ.Ε.Τ.Α. από την ομάδα της κυρίας Ηλιοπούλου Ελένης. Οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων παρασκευάστηκαν με την τεχνική του ξηρού εμποτισμού. Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία και παρασκευάστηκε με την μέθοδο της καταβύθισης με χρήση υδατικού διαλύματος πρόδρομης ένωσης $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και διαλύματος NH_3 (~25%). Ακολούθησε διήθηση του πηκτώματος, ολονύκτια ξήρανση του (110°C για 12h) και τελική πύρωση του στους 600°C για 2h υπό ροή αέρα. Για την ενσωμάτωση των ευγενών μετάλλων Pt, Ir και Pd με την τεχνική του εμποτισμού χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα των πρόδρομων αλάτων $\text{H}_2\text{PtCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $\text{PdNO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα, σε κατάλληλη συγκέντρωση, ώστε να επιτευχθεί 0.25, 0.5 και 1 % κ.β. μεταλλική φόρτιση Pt, Ir ή Pd στο τελικό προϊόν. Ακολούθησε ολονύκτια ξήρανση των καταλυτικών δειγμάτων ($100^\circ\text{C}/12\text{h}$), και πύρωση τους στους 600°C για 3h υπό ροή αέρα.

4.4.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: το δείγμα (~150mg) τοποθετείται σε προζυγισμένο κελί, το οποίο συνδέεται με το θάλαμο του συστήματος. Γύρω από το κελί τοποθετείται θερμαντικός μανδύας και πραγματοποιείται στους 350°C για 17 ώρες. Το δείγμα παραμένει σ' αυτή τη θερμοκρασία περίπου για 17 ώρες. Μετά την απαέρωση ζυγίζεται το κελί με το δείγμα και υπολογίζεται η μάζα του δείγματος (διαφορά μάζας πριν και μετά την απαέρωση). Στη συνέχεια, το κελί βυθίζεται σε υγρό άζωτο και ξεκινά η διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης του αζώτου.

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με φυσική ρόφηση N_2 σε θερμοκρασία 77K (-196°C) με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Quantachrome Nova 2200e (σχήμα 4.3). Η επιφάνεια BET υπολογίστηκε ακολουθώντας την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET), ενώ ο συνολικός όγκος πόρων προσδιορίστηκε από τον όγκο του ροφημένου αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση. Η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε με βάση την μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Για την παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν τρεις ομάδες καταλυτών: Ir/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 και Pd/ Al_2O_3 .



Σχήμα 4.3: Συσκευή Nova 2200e της Quantachrome [5].

4.5 Πειραματικά αποτελέσματα

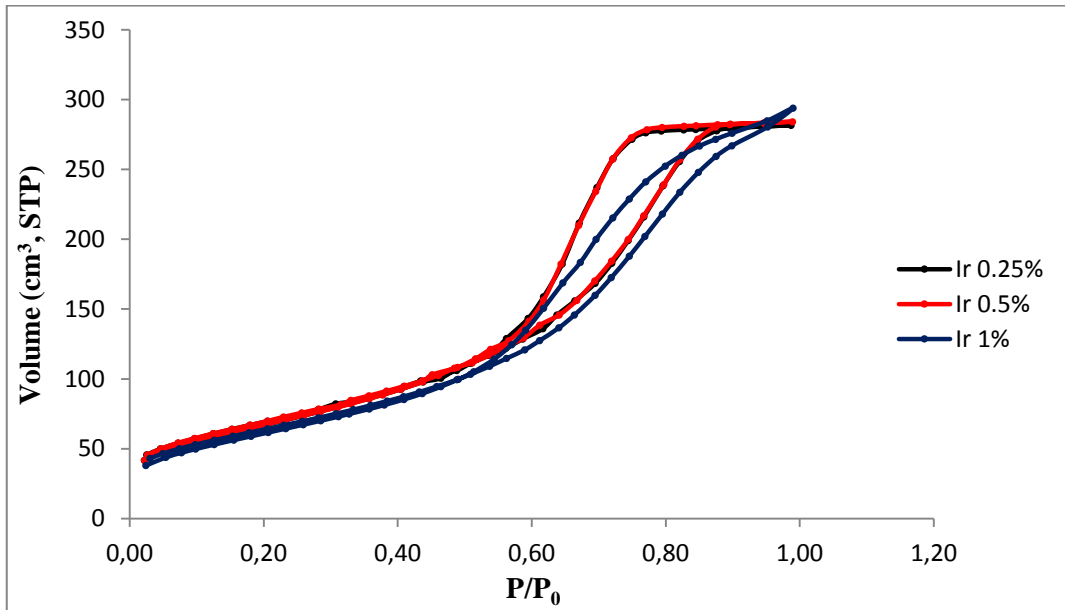
Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται η ειδική επιφάνεια των τριών ομάδων καταλυτών που μελετήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, η μέση διάμετρος των πόρων καθώς και ο ολικός όγκος των πόρων, όπως μετρήθηκαν με τη μέθοδο B.E.T. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα- τα διαγράμματα B.E.T. και οι ισόθερμες ρόφησης –εκρόφησης.

Πίνακας 4.2: Τιμές ειδικής επιφάνειας, μέσης διαμέτρου πόρων και ολικού όγκου πόρων των καταλυτών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Τύπος Καταλύτη		Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Μέση Διάμετρος Πόρων (Å)	Ολικός Όγκος Πόρων (cc/g)
Σειρά Ιριδίου	Ir 0.25%/ Al₂O₃	178,322	35,050	3,125 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 1802,6 Å με P/P ₀ = 0,98924
	Ir 0.5%/Al₂O₃	182	35,244	3,167 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 751,2 Å με P/P ₀ = 0,98706
	Ir 1%/ Al₂O₃	164,310	39,731	3,264 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 967,7 Å με P/P ₀ = 0,98999
Σειρά Παλλαδίου	Pd 0.25%/Al₂O₃	162,817	40,330	3,283 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 816,3 Å με P/P ₀ = 0,98811
	Pd 0.5%/Al₂O₃	162,038	41,098	3,330 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 1158,3 Å με P/P ₀ = 0,99166
	Pd 1%/Al₂O₃	163,656	40,045	3,277 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 741,4 Å με P/P ₀ = 0,98688
Σειρά Λευκοχρύσου	Pt 0.5%/ Al₂O₃ [Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂]	189,972	33,362	3,169 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 900,9 Å με P/P ₀ = 0,98924
	Pt 0.5%/ Al₂O₃ [H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O]- REPEAT	185,651	32,477	3,015 x 10 ⁻¹ για πορώδες < 787,3 Å με P/P ₀ = 0,9766

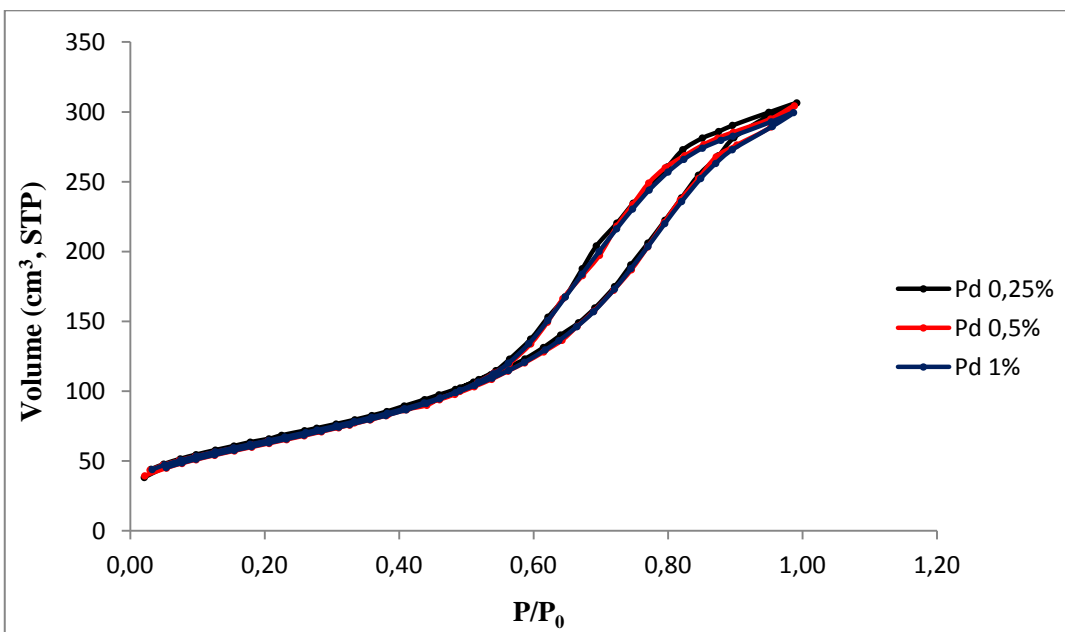
4.5.1. Ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης N_2

4.5.1.1. Ιρίδιο



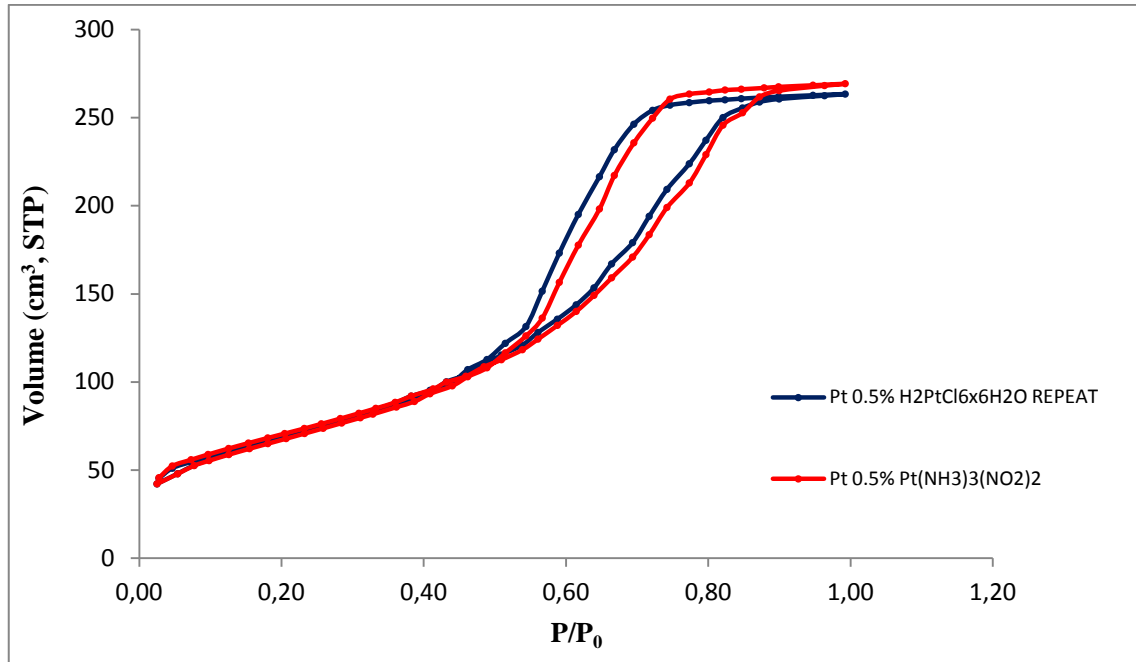
Διάγραμμα 4.1.: Ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης N_2 για την ομάδα του Ιριδίου

4.5.1.2. Παλλάδιο



Διάγραμμα 4.2.: Ισόθερμες ρόφησης -εκρόφησης N_2 για την ομάδα του Παλλαδίου.

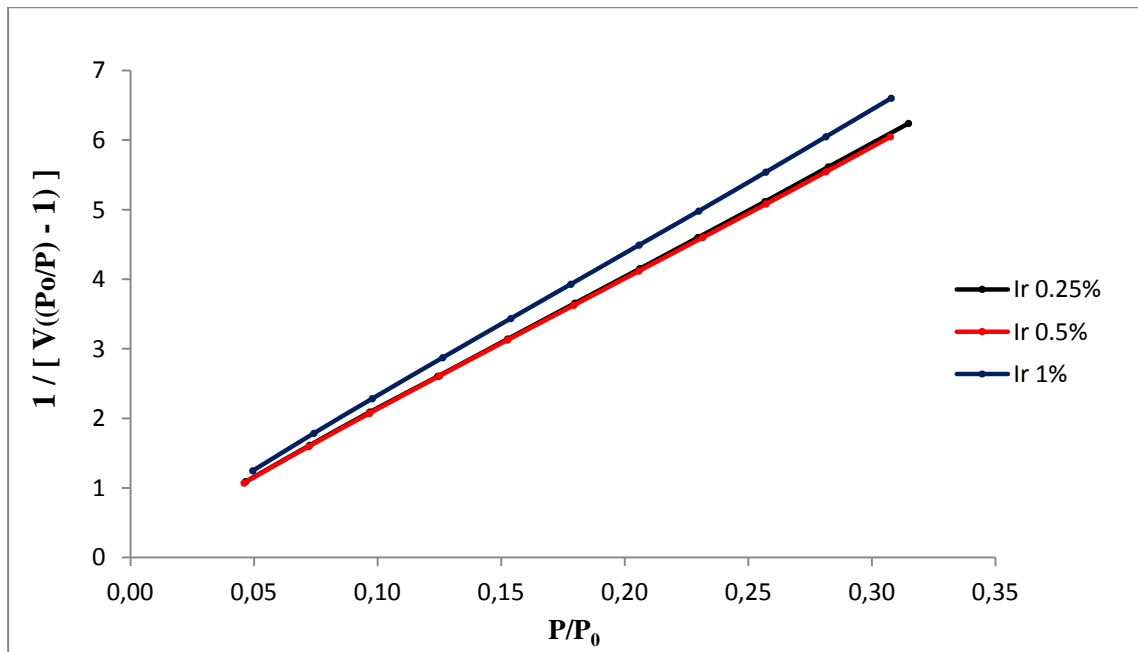
4.5.1.3. Λευκόχρυσος



Διάγραμμα 4.3.: Ισόθερμες ρόφησης -εκρόφησης N₂ για την ομάδα του Λευκοχρύσου.

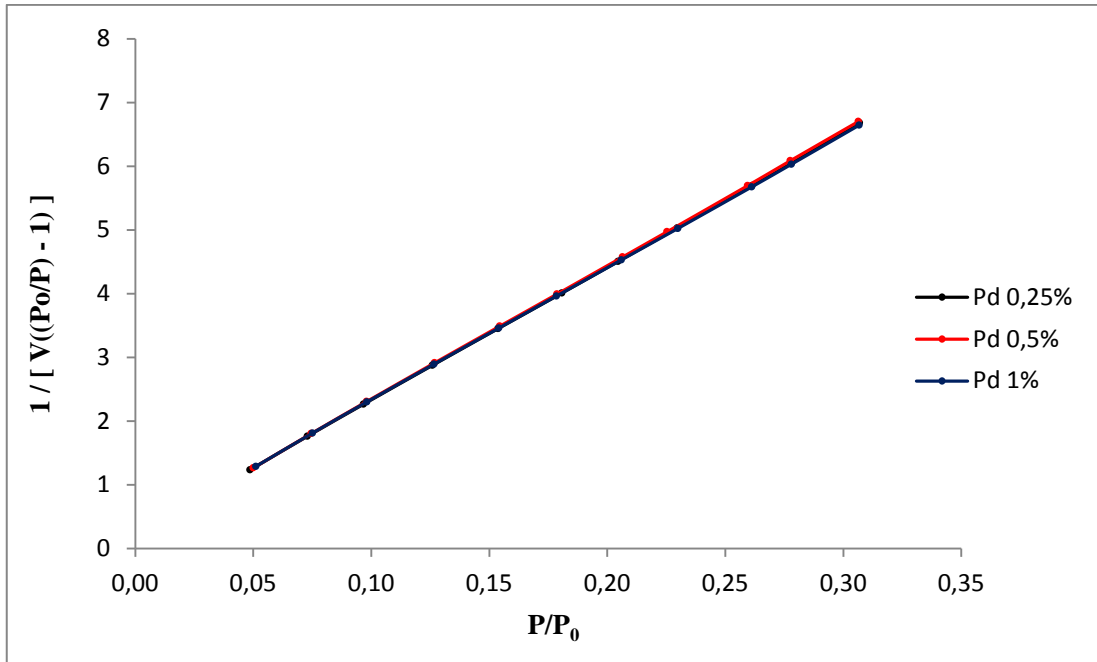
4.5.2. Διαγράμματα B.E.T. των ισόθερμων ρόφησης N₂

4.5.2.1. Ιρίδιο



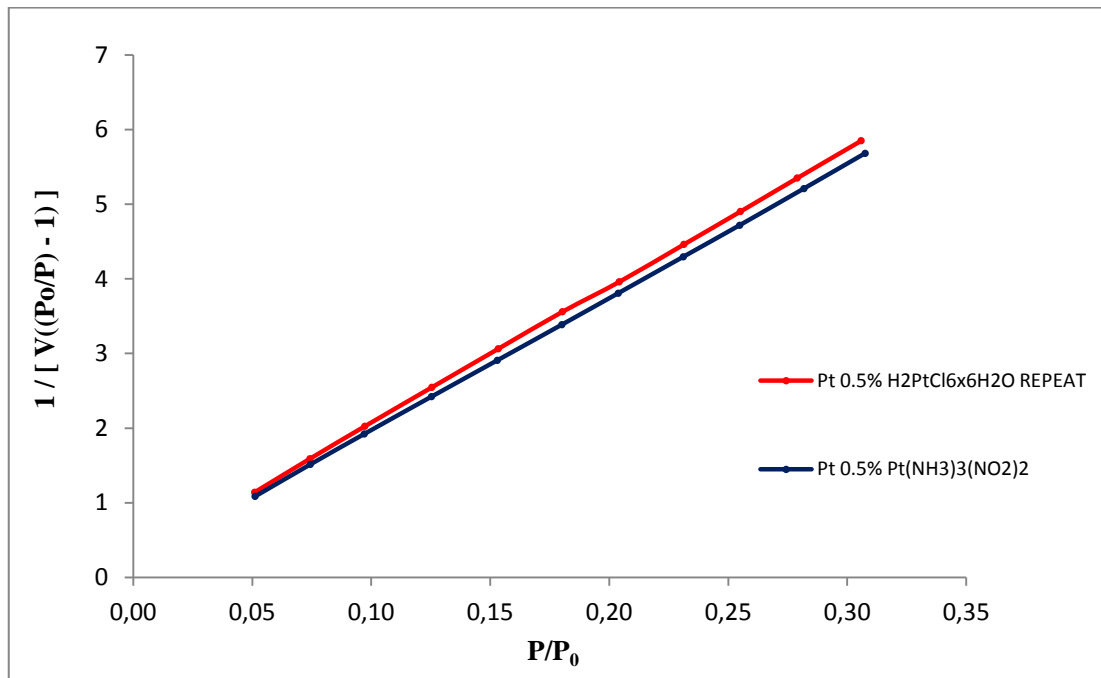
Διάγραμμα 4.4.: Διάγραμμα B.E.T. των ισόθερμων ρόφησης N₂ για την ομάδα του Ιριδίου.

4.5.2.2. Παλλάδιο



Διάγραμμα 4.5.: Διάγραμμα B.E.T. των ισόθερμων ρόφησης N_2 για την ομάδα του Παλλάδιου.

4.5.2.3. Λευκόχρυσος



Διάγραμμα 4.6.: Διάγραμμα B.E.T. των ισόθερμων ρόφησης N_2 για την ομάδα του Λευκόχρυσου.

4.6 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων

- Από τα διαγράμματα 4.1., 4.2., 4.3. και τις μορφές των ισόθερμων (σχήμα 4.1) διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για ισόθερμες τύπου IV, ενώ η μορφή των βρόγχων υστέρησης είναι τύπου H₂ (σχήμα 4.2). Αυτό σημαίνει ότι πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά.
- Οι ειδικές επιφάνειες των καταλυτών με φόρτιση σε ιρίδιο 0.25% και 0.5% είναι σχεδόν ίσες ενώ αυτή του καταλύτη με φόρτιση σε ιρίδιο 1% είναι μικρότερη (πίνακας 4.2.). Με επιφύλαξη, λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων, θα λέγαμε ότι με αύξηση του ποσοστού φόρτισης μειώνεται η ειδική επιφάνεια. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 4.1., οι καταλύτες με φόρτιση σε ιρίδιο 0.25% και 0.5% ροφούν περίπου τον ίδιο όγκο αερίου ενώ στον καταλύτη με φόρτιση σε ιρίδιο 1%, ο όγκος αερίου που ροφάται είναι μικρότερος. Αυτό δικαιολογείται και από την τιμή της ειδικής επιφάνειας η οποία, όπως προαναφέρθηκε, είναι μικρότερη για φόρτιση 1%.
- Οι ειδικές επιφάνειες των καταλυτών και με φορτίσεις σε παλλάδιο 0,25% και 0,5% είναι σχεδόν ίσες, όπως επίσης και η μέση διάμετρος των πόρων(πίνακας 4.2.). Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 4.2., ο όγκος του αερίου που ροφάται είναι ίδιος και στις τρεις φορτίσεις παλλαδίου.
- Οι ειδικές επιφάνειες των καταλυτών με λευκόχρυσο παρουσιάζουν μικρή διαφορά. Ο όγκος αερίου που ροφάται είναι σχεδόν ο ίδιος και στον καταλύτη για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε το H₂Cl₆x6H₂O ως πρόδρομη ένωση και σ' αυτόν για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε Pt(NH₃)₃(NO₂)₂.

Βιβλιογραφία 4^ο Κεφαλαίου

1. Ματσούκα Β., *Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξείδωσης υδρογονανθράκων*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009
2. Ιωηφίδης Αγαθάγγελος, *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική συμπεριφορά νανοδομημένων υλικών CeO₂-ZrO₂, CeO₂-SiO₂, CeO₂-Al₂O₃*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2012
3. M. D. Donohue, G.L. Aranovich, *Classification of Gibbs adsorption isotherms*, v.76-77 (July 1998), 137-152
4. Toshihide Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson, *Capillary condensation of adsorbates in porous materials*, v.169, November 2011, 40-58
5. www.quantachrome.com