

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ, ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ  
ΔΟΜΗΣ ΣΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ  
ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ de-  
NO<sub>x</sub> ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

**ΒΑΣΙΛΙΚΗ Κ. ΜΑΤΣΟΥΚΑ**

Επιβλέπων: Καθηγητής ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ

Χανιά, Δεκέμβριος 2009

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ, ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗΣ ΣΤΗ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt ΓΙΑ  
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ de-NO<sub>x</sub> ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΒΑΣΙΛΙΚΗ Κ. ΜΑΤΣΟΥΚΑ**

**Χανιά, Δεκέμβριος 2009**

**Επταμελής εξεταστική επιτροπή**

**Ιωάννης Γεντεκάκης**, Επιβλέπων

Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

**Μιχαήλ Κονσολάκης**, Μέλος της Τριμελούς Επιτροπής

Λέκτορας Πολυτεχνείου Κρήτης

**Αθηνά Τσετσέκου**, Μέλος της Τριμελούς Επιτροπής

Επίκουρη Καθηγήτρια Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

**Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος**

Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

**Χρήστος Κορδούλης**

Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών

**Θεόφιλος Ιωαννίδης**

Α' Ερευνητής ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ

**Παγώνα Μαραβελάκη**

Επίκουρη Καθηγήτρια Πολυτεχνείου Κρήτης



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**

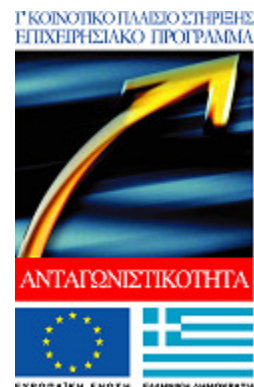


**ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ  
ΕΥΡΩΠΑΙΚΟ ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ**

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί μέρος της υλοποίησης του φυσικού αντικειμένου του Προγράμματος Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού (ΠΕΝΕΔ) – 2003 με κωδικό 03ΕΔ606, το οποίο συγχρηματοδοτείται από Εθνικούς και Κοινοτικούς πόρους. Το Ευρωπαϊκό Κοινοτικό Ταμείο συμμετέχει με ποσοστό 75% ενώ το Ελληνικό Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας με ποσοστό 25%.

Τίτλος έργου: «Ανάπτυξη καινοτόμων, εξαιρετικά ενεργών, εκλεκτικών και οικονομικά ανακυκλώσιμων καταλυτών για τον έλεγχο εκπομπών αυτοκινήτων»

Ανάδοχος: Πολυτεχνείο Κρήτης



This dissertation is part of the 03ED606 research project, implemented within the framework of the «Reinforcement Program of Human Research Manpower» (PENED) and co-financed by National and Community funds (75% from E.U. – European Social Fund and 25% from the Greek Ministry of Development – General Secretariat of Research and Technology).

Στα πλαίσια του εν λόγω ερευνητικού προγράμματος, ΠΕΝΕΔ 2003 κωδικός έργου 03ΕΔ606, εκπονήθηκαν οι κάτωθι δύο διδακτορικές διατριβές:

- (1) **«Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις De-NOx και οξείδωσης υδρογονανθράκων»**  
υπό της **Βασιλικής Ματσούκα**.

*Επιβλέπων διατριβής: Καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης.*

*Τόπος εκπόνησης διατριβής: Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.*

- (2) **«Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt»**  
υπό της **Αγγελικής Παπαβασιλείου**.

*Επιβλέπων διατριβής: Επίκουρος Καθηγήτρια Αθηνά Τσετσέκου.*

*Τόπος εκπόνησης διατριβής: Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.*

Λόγω των συγκεκριμένων πρακτικών και επιστημονικών στόχων του εν λόγω ερευνητικού έργου (03ΕΔ606), οι εκπονηθείσες στα πλαίσιά του διδακτορικές διατριβές είναι κατ' ανάγκην αλληλένδετες και συμπληρωματικές αλλά και με σαφώς διακριτό φυσικό αντικείμενο/περιεχόμενο. Εξ αιτίας της συμπληρωματικότητας των διατριβών, σε κάθε μια από αυτές κρίθηκε σκόπιμη η παράθεση και παρουσίαση κάποιων αποτελεσμάτων της άλλης σε μικρότερη ή μεγαλύτερη έκταση, με σκοπό την επιστημονική τεκμηρίωση των επιστημονικών συμπερασμάτων αλλά και την επίδειξη της επίτευξης των συγκρινόντων στόχων των διατριβών. Ωστόσο, για να παραμείνει σαφές και αναλλοίωτο, πέραν πάσης αμφιβολίας, το χαρακτηριστικό της διακριτότητας του περιεχομένου και του υλοποιημένου φυσικού αντικείμενου των δυο διατριβών, στα σημεία εκείνα του περιεχομένου της κάθε μίας όπου φιλοξενούνται αποτελέσματα της άλλης, τονίζεται με σαφήνεια η πηγή προέλευσης των αποτελεσμάτων και γίνεται η σχετική παραπομπή (αναφορά).

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Επιστημών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τώρα που η προσπάθεια ολοκληρώνεται, νιώθω βαθύτατα την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνεισέφεραν και με στήριξαν ο καθένας με το δικό του μοναδικό τρόπο στην ολοκλήρωση της τετραετούς αυτής προσπάθειας.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της παρούσας διατριβής *Καθηγητή Ιωάννη Β. Γεντεκάκη* για την ευκαιρία που μου έδωσε να διευρύνω τις ερευνητικές μου ανησυχίες σε ένα αντικείμενο άγνωστο για μένα μέχρι τότε αλλά όπως αποδείχτηκε μαγικό και με μεγάλο ενδιαφέρον. Επίσης, θέλω να τον ευχαριστήσω θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, για τις επιστημονικές συμβουλές και υποδείξεις του καθώς και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη βελτίωση του κειμένου αυτού. Του εύχομαι ολόψυχα κάθε προσωπική και οικογενειακή ευτυχία.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω από βάθους καρδιάς τον συνεπιβλέποντα της παρούσας διατριβής *Λέκτορα Μιχάλη Ι. Κονσολάκη*, τόσο για την πολύτιμη βοήθειά του επί τω έργω όσο και για την ηθική συμπαράσταση όλο αυτό το διάστημα. Τον ευχαριστώ θερμότατα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε συμπεριλαμβάνοντάς με στο ερευνητικό πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ (03ΕΔ606) στο οποίο είναι επιστημονικός υπεύθυνος και με αυτό τον τρόπο μου έδωσε τη δυνατότητα να εκπονήσω την παρούσα διδακτορική διατριβή αλλά και να γνωρίσω το μαγικό κόσμο της Ετερογενούς Κατάλυσης. Η ευγνωμοσύνη που νιώθω για τη βοήθεια που μου έχει προσφέρει στις δημοσιεύσεις που εξήχθησαν από την παρούσα διατριβή δε μπορεί να εκφραστεί σε μερικές γραμμές. Τέλος, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την κατανόηση και την υπομονή που έδειχνε στα λάθη ή τις παραλείψεις μου και για το χρόνο που αφιέρωσε στη διόρθωση του παρόντος κειμένου. Του εύχομαι ολόψυχα κάθε ακαδημαϊκή επιτυχία και οικογενειακή ευτυχία.

Θεωρώ χρέος μου να ευχαριστήσω θερμά το τρίτο μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής της παρούσας διατριβής, την *Επίκουρη Καθηγήτρια Αθηνά Τσετσέκου*, για την παροχή των πολύτιμων γνώσεών της όσον αφορά τη

διαδικασία παρασκευής των καταλυτικών υλικών που αναπτύχθηκαν καθώς και για την ευγενική προθυμία της στη διεξαγωγή κάποιων μετρήσεων φυσικοχημικού χαρακτήρισμού των υλικών αυτών. Επίσης θέλω να την ευχαριστήσω για το χρόνο που αφιέρωσε στη διόρθωση του παρόντος κειμένου.

Στο σημείο αυτό θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον *Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών, Χρήστο Κορδούλη, τον Ερευνητή Α΄ του ερευνητικού ινστιτούτου ΕΙΧΗΜΗΘ/ΙΤΕ, Θεόφιλο Ιωαννίδη, τον Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο* καθώς και την *Επίκουρη Καθηγήτρια του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Παγώνα (Νόννη) Μαραβελάκη* για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και να συνεισφέρουν με τις πολύτιμες γνώσεις τους στη βελτίωση της παρούσας διατριβής. Ιδιαίτερος ευχαριστώ τον κ. *Χρήστο Κορδούλη*, για τα βιβλία που μου παραχώρησε με τίτλο 'Καταλυτικές επιφάνειες' και 'Κατάλυση', τα οποία με βοήθησαν ανεκτίμητα στην κατανόηση πολύπλοκων φαινομένων και εννοιών της Ετερογενούς Κατάλυσης.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά όλα τα νυν και πρώην μέλη του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών για το ευχάριστο κλίμα και την αρμονική συνεργασία μας καθώς και για τη συμπαράσταση και τη φιλία τους. Τη *Σοφία*, τη *Δώρα Π.*, τη *Ματίνα*, τη *Γεωργία*, τη *Δώρα Β.*, τον *Παύλο*, το *Νίκο* και τον *Αντώνη*.

Στο σημείο αυτό δεν μπορώ να παραλείψω την υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, *Αγγελική Παπαβασιλείου*, για την άψογη συνεργασία μας, τις πολύωρες επιστημονικές μας συζητήσεις, που μοιραστήκαμε τις ανησυχίες και τα άγχη μας καθώς και την ηθική υποστήριξη που μου παρείχε σε κάθε αγωνία και απογοήτευση, με το δικό της μαγικό τρόπο. Πάνω από όλα όμως νιώθω συγκίνηση γιατί κέρδισα μια ακόμα πολύτιμη φιλία! Καλή επιτυχία της εύχομαι στην υποστήριξη της διδακτορικής της διατριβής.

Σε αυτή τη δύσκολη προσπάθεια, ουσιαστικό ρόλο διαδραμάτισαν οι φίλοι μου, άλλοι από μακριά και άλλοι από κοντά. Ένα μεγάλο ευχαριστώ λοιπόν στην *Αγνή*, τη *Γεωργία*, το *Γιώργο* (του εύχομαι καλή δύναμη στη συγγραφή της διατριβής του), την *Ελένη Π.*, την *Ελένη Κ.* και τη *Θάλεια* για την ψυχολογική συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια και ειδικά τους τελευταίους μήνες της συγγραφής της

παρούσας διατριβής. Ιδιαίτερα όμως θέλω να ευχαριστήσω την ξαδέλφη μου, *Αιμιλία* που ήταν δίπλα μου σε όλες τις παρουσιάσεις εργασιών σε επιστημονικά συνέδρια και με το χαμόγελο και τη θετική της αύρα έδιωχνε όλα τα άγχη! Νιώθω ήδη λιγότερο άγχος γνωρίζοντας ότι στις 15/12 θα είναι κοντά μου!

Τέλος, περισσότερο από όλους ας μου επιτραπεί να ευχαριστήσω τους γονείς μου, *Κωνσταντίνο και Κατερίνα*, για την ηθική, ψυχολογική και οικονομική τους συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια. Στήριζαν και στηρίζουν πάντα αμέριστα τις αποφάσεις μου, ακόμα και όταν δεν συμφωνούν με αυτές. Η ευγνωμοσύνη και η αγάπη μου για ό,τι μου προσέφεραν δεν εκφράζεται σε λίγες γραμμές. Εύχομαι να νιώθουν περήφανοι για ό,τι έχω καταφέρει μέχρι τώρα και τους εύχομαι να είναι καλά και να τους έχω πολλά πολλά χρόνια δίπλα μου!

*Βασιλική Κ. Ματσούκα*

---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση των δομικών (υπό τη μορφή μικτών οξειδίων του τύπου  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$ ) και ηλεκτροθετικών ενισχυτών (Na) στην απόδοση και τη θερμική σταθερότητα μονομεταλλικών μονολιθικών καταλυτικών μετατροπών  $0.5wt.\%Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες που προσομοιάζουν τα πραγματικά καυσαέρια των συμβατικών βενζινοκίνητων αυτοκινήτων. Η καταλυτική συμπεριφορά των μονολιθικών δοκιμών που αναπτύχθηκαν, εξετάστηκε πριν και μετά από θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$  για 5 hrs, και συσχετίστηκε κατάλληλα με την επιφανειακή χημεία, τα φυσικοχημικά και δομικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων αυτών.

Η τροποποίηση του φορέα  $Al_2O_3$  με δομικούς ενισχυτές  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  και  $La_2O_3$  υπό τη μορφή μικτών οξειδίων του τύπου  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$  βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική και τη θερμική συμπεριφορά των μονομεταλλικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$ , με τη βέλτιστη ενίσχυση να επιτυγχάνεται με την ενσωμάτωση των μικτών οξειδίων  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  στο φορέα  $Al_2O_3$ . Η βελτιωμένη καταλυτική ενεργότητα των δομικά ενισχυμένων καταλυτών αποδίδεται στην τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του ευγενούς μετάλλου Pt, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών ( $Pt^0-CO$  και ισοκυανιούχων ειδών), καθώς και τη δημιουργία ενεργών κέντρων για τη ρόφηση του CO και του NO στη διεπιφάνεια Pt-μικτού οξειδίου. Αντίστοιχα, η θερμική σταθερότητα αποδίδεται στην παρουσία των οξειδίων-τροποποιητών στο φορέα, τα οποία περιορίζουν την επαφή των σωματιδίων της  $Al_2O_3$  μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ανάπτυξη των σωματιδίων της και ο μετασχηματισμός της σε  $\alpha-Al_2O_3$  μετά τη θερμική γήρανση. Επιπλέον, η ανωτερότητα του βέλτιστα ενισχυμένου με μικτά οξείδια καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$  σε σύγκριση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη, είναι εμφανής κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων παρουσία ατμού και  $CO_2$  καθώς και κατά τη μεταβολή του στοιχειομετρικού λόγου λ από καθαρά οξειδωτικές σε καθαρά αναγωγικές συνθήκες.



Η μελέτη της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής του καταλυτικού επιστρώματος (washcoat) του βέλτιστα ενισχυμένου με μικτά οξείδια καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> επέδειξε την υπεροχή της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης σε σχέση με τις μεθόδους της διαδοχικής συγκαταβύθισης και του υγρού εμποτισμού, παρέχοντας καταλύτες με αυξημένη καταλυτική απόδοση και θερμική σταθερότητα.

Περαιτέρω προώθηση των δομικά ενισχυμένων καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> με ηλεκτροθετικούς ενισχυτές (Na) οδηγεί σε αξιοσημείωτη ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων τους, παρέχοντας καταλυτικούς μετατροπείς εφάμιλλης ενεργότητας πριν και μετά από θερμική γήρανση στους 900°C και υψηλότερης εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub> σε σύγκριση με έναν εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη (Pt-Rh) με 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα. Η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με την προσθήκη 15 wt.% Na στον δομικά ενισχυμένο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>. Η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων με Na καταλυτών αποδίδεται στην ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό του ευγενούς μετάλλου (Pt) από το Na, οδηγώντας στο σχηματισμό εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ειδών (Pt<sup>0</sup>-NCO), ενώ η θερμική σταθερότητα στο σχηματισμό β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά τη θερμική γήρανση στους 900°C.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη καινοτόμων τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων για την αποτελεσματική αντιμετώπιση των εκπομπών από βενζινοκίνητα αυτοκίνητα, καθώς ο βέλτιστα ενισχυμένος καταλύτης Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> επιδεικνύει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά και θερμική σταθερότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, συγκρίσιμη με αυτή ενός εμπορικού καταλυτικού μετατροπέα. Η υπεροχή των καινοτόμων αυτών καταλυτών έναντι των εμπορικών έγκειται στη σημαντικά χαμηλότερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα και στην απουσία του σπάνιου και ακριβού Rh στη σύνθεσή τους, γεγονός που τους καθιστά οικονομικότερους, καθώς και στην ευκολία αναγέννησής τους αφού αποτελούνται από ένα μόνο ευγενές μέταλλο (Pt).

---

## ABSTRACT

---

The aim of the present thesis is the systematic study of the effect of structural stabilizers/promoters (in the form of mixed oxides  $Ce_xZr_yLa_zO_6$ ) and electropositive promoters (Na) on the catalytic activity and thermal stability of monometallic monolithic-type three-way catalytic converters (TWCs) 0.5 wt.%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under simulated exhaust conditions. The three-way catalytic performance of the prepared monoliths was evaluated before and after thermal ageing at 900°C for 5 hrs and appropriately correlated with their surface chemistry and physicochemical and structural properties.

The modification of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier with structural stabilizers CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the form of mixed oxides  $Ce_xZr_yLa_zO_6$  enhances the three-way activity as well as the thermal stability of monometallic Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, with the best performance obtained by the addition of Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> and Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> solid solution to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. The enhanced catalytic behavior of the  $Ce_xZr_yLa_zO_6$ -modified Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts can be attributed to the modification of Pt oxidation state, leading to the formation of active intermediates (Pt<sup>0</sup>-CO and isocyanate species), as well as the generation of active centers for CO and NO adsorption on the metal-solid solution interface. In addition, the enhanced thermal stability can be attributed to the presence of the mixed oxide, which limits the contact of alumina particles thus delaying grain growth and phase transformation at elevated temperatures. Moreover, the superior catalytic performance of the optimally promoted by mixed oxides Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.9</sub> catalyst, is obvious under simulated exhaust conditions in the presence of water vapor and CO<sub>2</sub> as well as under a wide range of the stoichiometric ratio  $\lambda$ .

The study of the effect of the synthesis procedure of the optimally modified with Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.9</sub> washcoat, revealed the superiority of simultaneous coprecipitation over sequential coprecipitation and wet impregnation methods, providing washcoats with increased catalytic activity and thermal stability.

Further promotion of the already modified Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> catalysts with electropositive promoters leads to an outstanding enhancement of their catalytic properties, providing TWCs with comparable activity before and after thermal ageing at 900°C for 5 hrs and better N<sub>2</sub> selectivity to a commercial (Pt-Rh) with 4.5-fold higher noble metal loading. The best performance is achieved by the addition of 15 wt.% Na to the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub> catalyst. The superior catalytic performance can be attributed to the pronounced effect of Na promoter on the electronic modification of Pt entities, which results to the formation of extremely active intermediates (Pt<sup>0</sup>-NCO), whereas the thermal stability can be ascribed to the formation of the solid electrolyte β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after thermal ageing.

The results of the present thesis can be used in the development of novel three-way catalyst formulations for the effective automotive pollution control, since the optimally promoted Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> exhibits exceptional catalytic performance and thermal stability under simulated exhaust conditions, comparable with that obtained with a bimetallic commercial catalyst. The superiority of these novel formulations against commercial ones consists in the notably lower noble metal loading as well as the absence of the rare and expensive Rh in their constitution· a fact that establishes them as cheaper. Besides, their regeneration process is expected to be easier as they consist of only one noble metal.

---

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ – ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ....</b>	<b>5</b>
1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	5
1.1.1 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	6
1.1.2 Σύσταση καυσαερίων των μηχανών εσωτερικής καύσης.....	8
1.1.3 Υφιστάμενη νομοθεσία και όρια εκπομπής ρύπων από κινητές πηγές.....	10
1.2 Ο ΤΡΙΟΔΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ.....	13
1.2.1 Λίγα λόγια για την ιστορία.....	13
1.2.2 Εισαγωγή στην Τριοδική Καταλυτική Χημεία.....	15
1.2.3 Λειτουργία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα – λήπτης λ.....	17
1.2.4 Μορφολογία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα.....	20
1.2.5 Απενεργοποίηση Τριοδικών Καταλυτικών Μετατροπέων.....	32
1.3 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΣΤΗΝ ΤΡΙΟΔΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.....	34
1.3.1 Αντικατάσταση του Rh μέσω της ενίσχυσης των ιδιοτήτων του Pt και Pd.....	34
1.3.2 Έλεγχος εκπομπών κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα.....	35
1.3.3 Βελτίωση απόδοσης κινητήρων που λειτουργούν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (Lean-burn engines).....	37
Βιβλιογραφία.....	40
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΤΩΝ.</b>	<b>44</b>
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	44
2.2 ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ ΦΟΡΕΩΝ.....	46
2.2.1 Αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (MSI, SMSI και DIMSI).....	46
2.2.2 Ο ρόλος του CeO <sub>2</sub> στην τριοδική καταλυτική χημεία.....	50

2.2.3	Ιδιότητες του $CeO_2$ .....	53
2.2.4	Μικτά οξείδια $Ce_xZr_{1-x}O_2$ .....	55
2.2.5	Ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των μικτών οξειδίων $Ce_xZr_{1-x}O_2$ .....	58
2.3	ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ.....	62
2.3.1	Μοντέλο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών για τις αντιδράσεις αναγωγής των $NO_x$ και οξείδωσης των $HCS$ και του $CO$ .....	74
2.3.2	Ηλεκτροχημική προώθηση ή φαινόμενο NEMCA.....	79
	Βιβλιογραφία.....	83
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>		<b>90</b>
3.1	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....	90
3.1.1	Παρασκευή επιστρωμάτων (washcoats).....	91
3.1.2	Εμβάπτιση κορδιεριστικών μονολιθικών δοκιμών στους πολφούς των καταλυτικών κόνεων.....	93
3.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ.....	95
3.2.1	Πειραματική συσκευή.....	95
3.2.2	Καταλυτική αξιολόγηση μονολιθικών δοκιμών.....	98
3.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ.....	101
3.3.1	Θεωρητικό υπόβαθρο.....	101
3.3.2	Πειραματική διάταξη πειραμάτων επιτόπιας φασματοσκοπίας υπέρυθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS).....	105
3.3.3	Προσδιορισμός της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου (Pt) με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS).....	108
3.3.4	Χρήση <i>in situ</i> υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.....	111
3.4	ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ.....	112
	Βιβλιογραφία.....	115

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ (CeO<sub>2</sub> ΚΑΙ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ, ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ.....117**

4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	117
4.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	118
4.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	122
4.3.1	<i>Καταλυτική απόδοση των ‘φρέσκων’ μονολιθικών δοκιμών κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.....</i>	<i>122</i>
4.3.2	<i>Επίδραση της θερμικής γήρανσης στην καταλυτική ενεργότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.....</i>	<i>127</i>
4.3.3	<i>Συζήτηση.....</i>	<i>131</i>
4.3.4	<i>Επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.....</i>	<i>136</i>
	<i><u>Πειράματα μόνιμης κατάστασης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στους ‘φρέσκους’ καταλυτικούς μετατροπείς.....</u></i>	<i><u>136</u></i>
	<i><u>Πειράματα μεταβαλλόμενης σύστασης.....</u></i>	<i><u>146</u></i>
	<i><u>Πειράματα DRIFTS κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων σε ‘γηρασμένους’ καταλύτες.....</u></i>	<i><u>152</u></i>
4.3.5	<i>Μελέτη των καταλυτών με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD).....</i>	<i>157</i>
4.3.6	<i>Μελέτη των καταλυτών με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....</i>	<i>161</i>
4.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	163
	<i>Βιβλιογραφία.....</i>	<i>165</i>

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ.....169**

5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	169
5.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	170
5.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	173

5.3.1	Καταλυτική απόδοση των 'φρέσκων' μονολιθικών δοκιμών κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο.....	173
5.3.2	Επίδραση της θερμικής γήρανσης στην καταλυτική ενεργότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο.....	177
5.3.3	Καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο παρουσία ατμού και CO <sub>2</sub> .....	181
5.3.4	Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου λ στην καταλυτική απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη.....	183
5.3.5	Φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.....	185
5.3.6	Συζήτηση των αποτελεσμάτων.....	194
5.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	200
	Βιβλιογραφία.....	202

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>.....**

6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	206
6.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	207
6.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	209
6.3.1	Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο.....	209
6.3.2	Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στη θερμική σταθερότητα.....	213
6.3.3	Μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτικών δειγμάτων.....	217
6.3.4	Μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά.....	216
6.3.5	Συζήτηση.....	220
6.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	223
	Βιβλιογραφία.....	225

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ, ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> ΚΑΙ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ...227</b>	
7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....227
7.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....228
7.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....231
7.3.1	<i>Επίδραση του Na στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο.....231</i>
7.3.2	<i>Επίδραση του Na στην θερμική σταθερότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο.....235</i>
7.3.3	<i>Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου λ στην καταλυτική απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου με Na Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> καταλυτικού μετατροπέα.....238</i>
7.3.4	<i>Επίδραση του Na στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο.....240</i>
7.3.5	<i>Επίδραση του Na στην θερμική σταθερότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο.....243</i>
7.3.6	<i>Καταλυτική απόδοση των 'φρέσκων' Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο παρουσία ατμού και CO<sub>2</sub>.....246</i>
7.3.7	<i>Πειράματα DRIFTS κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων...249</i>
7.3.8	<i>Συζήτηση των αποτελεσμάτων.....255</i>
7.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....258
	Βιβλιογραφία.....260



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ...261

8.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ( $\text{CeO}_2$ ΚΑΙ $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΦΟΡΑ, ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ.....	261
8.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{La}_z\text{O}_\delta$ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ.....	262
8.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟ ΔΙΑΛΥΜΑ $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ .....	263
8.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ΚΑΙ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ.....	264
8.5	ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ.....	266
8.6	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	267
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	269
	ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	271

---

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

---

Η τεχνολογία του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα αποτελεί σήμερα την πλέον εδραιωμένη τεχνολογία για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προέρχεται από τις κινητές πηγές και συγκεκριμένα το αυτοκίνητο. Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας βασίζεται στις ιδιότητες των ευγενών μετάλλων Pt, Pd και Rh να καταλύουν αποτελεσματικά και ταυτόχρονα αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων και του CO και αντιδράσεις αναγωγής των NO<sub>x</sub> σε μη τοξικά αέρια όπως το N<sub>2</sub>, το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O. Εντούτοις, παρουσιάζει ορισμένες αδυναμίες οι οποίες συνοψίζονται ως εξής:

1. **Κόστος τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων (TWCs):** Το κόστος των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων είναι ιδιαίτερα υψηλό για δυο κυρίως λόγους: έχουν σχετικά υψηλή φόρτιση ευγενών μετάλλων και χρησιμοποιούν το σπάνιο και ακριβό Rh το οποίο αποτελεί το συστατικό 'κλειδί' για την αναγωγή των NO<sub>x</sub>. Είναι προφανές ότι η μείωση της φόρτισης σε ευγενή μέταλλα και η αντικατάσταση του ακριβού Rh, μέσω της ενίσχυσης των ιδιοτήτων των άλλων δυο ευγενών μετάλλων (Pt και Pd) ως προς τις αντιδράσεις de-NO<sub>x</sub>, θα μεταφραζόταν σε σημαντική ελάττωση του κόστους.
2. **Παραγωγή ανεπιθύμητου N<sub>2</sub>O:** Οι αντιδράσεις που αφορούν στην αναγωγή των NO<sub>x</sub>, εκτός από το σχηματισμό του N<sub>2</sub>, οδηγούν και στην παραγωγή του ανεπιθύμητου N<sub>2</sub>O. Το αέριο αυτό αν και μη τοξικό σε μικρές συγκεντρώσεις, συμβάλλει σημαντικά στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για το λόγο αυτό, είναι σημαντική η βελτίωση της εκλεκτικότητας των καταλυτικών μετατροπέων κατά την αναγωγή των NO<sub>x</sub> προς παραγωγή N<sub>2</sub> έναντι του N<sub>2</sub>O.
3. **Δύσκολη και αντιοικονομική ανακύκλωση των TWCs:** Η παρουσία τριών ευγενών μετάλλων στη σύνθεση των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων απαιτεί τη χρήση πολύπλοκων διεργασιών διαχωρισμού τους με σκοπό την

επαναχρησιμοποίησή τους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων αυτών, δυσχεραίνοντας έτσι το διαχωρισμό τους. Σαν συνέπεια, η διεργασία της ανακύκλωσης των TWCs κρίνεται αντιοικονομική αποτρέποντας έτσι τις επενδύσεις προς αυτό τον τομέα και δημιουργώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης νέων απλούστερων καταλυτικών συστημάτων που θα παρουσιάζουν εύκολη και οικονομικότερη διαδικασία ανακύκλωσης.

4. **Διάρκεια ζωής των TWCs:** Τα μέτρα που θεσπίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Η.Π.Α., εκτός από τα συνεχώς αυστηρότερα όρια εκπομπής ρύπων, απαιτούν και ικανοποιητική λειτουργία των TWCs έως τα 120.000 Km. Επιπρόσθετα, καθώς μια λύση για την αντιμετώπιση των εκπομπών κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα είναι η τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα πιο κοντά στο θάλαμο καύσης, όπου επιτυγχάνονται μεν μεγαλύτερες μετατροπές των ρύπων, αλλά ο καταλυτικός μετατροπέας εκτίθεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (έως και 1100°C), απαιτείται η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών με αυξημένη θερμική σταθερότητα.
5. **Αδυναμία ικανοποιητικής λειτουργίας των TWCs σε συνθήκες lean-burn (περίσσεια O<sub>2</sub>):** Οι εμπορικοί καταλυτικοί μετατροπείς λειτουργούν ικανοποιητικά στο στοιχειομετρικό σημείο λειτουργίας (Air/Fuel = 14.63). Οι πρωτοποριακοί κινητήρες lean-burn, οι οποίοι είναι ενεργειακά αποδοτικότεροι και οικονομικότεροι, λειτουργούν κάτω από οξειδωτικές συνθήκες όπου οι υφιστάμενοι εμπορικοί καταλυτικοί μετατροπείς αδυνατούν να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά τους εκπεμπόμενους ρύπους NO<sub>x</sub>.

Οι παραπάνω αδυναμίες της τεχνολογίας των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων σε συνδυασμό με τα συνεχώς αυστηρότερα θεσπιζόμενα μέτρα ως προς τα ανώτατα όρια εκπομπής ρύπων και τη διάρκεια ζωής των καταλυτών, έχουν στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων, ικανών να ανταπεξέλθουν στις απαιτήσεις αυτές μειώνοντας παράλληλα την φόρτιση των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται στους καταλυτικούς μετατροπείς. Η μείωση της φόρτισης σε ευγενή μέταλλα και ειδικότερα η μείωση

ή/και η ολική αντικατάσταση του Rh θα είχε σημαντικά οικονομικά οφέλη καθώς θα μειωνόταν το κόστος παραγωγής του καταλυτικού μετατροπέα καθώς και οι διεργασίες ανάκτησης και αναγέννησης των γηρασμένων καταλυτών.

Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής εντάσσεται και η παρούσα διατριβή, βασικοί πρακτικοί στόχοι της οποίας είναι:

1. Η αποτελεσματική αντιμετώπιση των εκπεμπόμενων ρύπων των αυτοκινήτων με ταυτόχρονη μείωση της ποσότητας των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται στον καταλυτικό μετατροπέα, γεγονός που επιτυγχάνεται με την ενίσχυση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας προς  $N_2$  των ευγενών μετάλλων Pt, Pd και Rh.
2. Η μερική ή ολική αντικατάσταση του σπάνιου και ακριβού Rh μέσω της ενίσχυσης των άλλων ευγενών μετάλλων (Pt και Pd) στις αντιδράσεις de- $NO_x$ .
3. Η ανάπτυξη καταλυτών που θα επιτυγχάνουν υψηλή εκλεκτικότητα προς  $N_2$  έναντι του ανεπιθύμητου  $N_2O$ .
4. Η ανάπτυξη καταλυτικών μετατροπέων που θα εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα, γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται με τη χρήση δομικών ενισχυτών.

Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση δομικών ενισχυτών ( $CeO_2$ ,  $La_2O_3$  ή μικτά οξειδία του τύπου  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$ ) και ηλεκτροθετικών προωθητών (Na), στην αποδοτικότητα και τη θερμική σταθερότητα μονολιθικών μονομεταλλικών καταλυτών Pt σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 wt.%), υποστηριγμένων σε φορέα  $\gamma-Al_2O_3$ , σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των συμβατικών βενζινοκίνητων αυτοκινήτων. Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση  $H_2O$  και  $CO_2$  στην τροφοδοσία καθώς και η επίδραση της μεταβολής της στοιχειομετρικής αναλογίας των καυσαερίων στην τριοδική συμπεριφορά των βέλτιστα δομικά και ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των τροποποιημένων φορέων στην καταλυτική αποδοτικότητα και τη θερμική σταθερότητα του βέλτιστα δομικά ενισχυμένου καταλύτη. Η καταλυτική απόδοση και η θερμική σταθερότητα μετά από θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ C$  για 5 hrs,

των βέλτιστα ενισχυμένων καταλυτικών μετατροπέων συγκρίθηκε με την αντίστοιχη συμπεριφορά ενός εμπορικού διμεταλλικού μετατροπέα (Pt-Rh) με 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε εκτενής επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων καθώς και μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση του τρόπου δράσης των ενισχυτών στην επιφανειακή χημεία και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων αλλά και την κατάλληλη συσχέτιση αυτών με την καταλυτική και τη θερμική τους συμπεριφορά μετά από επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs.

---

### ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ – ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ

---

#### 1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Η πρωτοφανής αστική και βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, σε συνδυασμό με την τεράστια αύξηση του καταναλωτισμού, αποτελεί την κύρια αιτία δημιουργίας οξύτατων περιβαλλοντικών προβλημάτων καθώς η πυκνότητα των εκλυόμενων ρυπαντικών φορτίων υπερβαίνει κατά πολύ την αφομοιωτική ικανότητα της φύσης και ανατρέπει τις φυσικές ισορροπίες.

Ως ατμοσφαιρική ρύπανση θεωρείται η ύπαρξη ανεπιθύμητων ουσιών (ρύπων) στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, η οποία θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση της ζωής (βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα) πάνω στον πλανήτη. Ρύποι θεωρούνται οποιαδήποτε υλικά είναι δυνατόν να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα, είτε εσκεμμένα είτε διαμέσου κάποιας φυσικής διαδικασίας και να έχουν έστω και έμμεσα αποτελέσματα, όπως για παράδειγμα μείωση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας ή κάποια άλλη αλλαγή της σύστασης του αέρα [1,2].

Σήμερα η κυριότερη πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η καύση ορυκτών καυσίμων στους κινητήρες. Τα προϊόντα που παράγονται από την καύση των καυσίμων αποτελούνται από αρκετά διαφορετικά αέρια ή μικροσωματίδια. Μερικά από τα αέρια αυτά είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον και αναφέρονται ως πρωτογενείς ρύποι. Οι ρύποι αυτοί εκπέμπονται κατευθείαν από την πηγή (θάλαμος καύσης). Η επίδραση όμως της ηλιακής ακτινοβολίας στους πρωτογενείς ρύπους έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των δευτερογενών ρύπων που παράγονται από χημικές αντιδράσεις όπου συμμετέχουν οι πρωτογενείς ρύποι με τα συστατικά της ατμόσφαιρας [1,2]. Στους πρωτογενείς ρύπους εντάσσονται το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), οι υδρογονάνθρακες (HCs), η σωματιδιακή ύλη κ.α. Κάποιοι από τους δευτερογενείς ρύπους είναι το

όζον, οι ελεύθερες ρίζες, οι υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, τα νιτρικά υπεροξυακτύλια (PAN), κ.α. Οι δευτερογενείς ρύποι είναι υπεύθυνοι κυρίως για τα φαινόμενα του φωτοχημικού νέφους, της μειωμένης ορατότητας, του ερεθισμού των ματιών και του αναπνευστικού, αλλά και για μια σειρά καταστροφών στη χλωρίδα, την πανίδα και τα υλικά. Εάν είναι γνωστή η χημική διαδικασία μέσω της οποίας παράγεται ένας δευτερογενής ρύπος, ο πλέον ενδεδειγμένος τρόπος για να ελεγχθεί, είναι παρεμβαίνοντας στη δημιουργία του πρωτογενούς ρύπου από τον οποίο προέρχεται.

### **1.1.1 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης**

Κύριες πηγές της ανθρωπογενούς ατμοσφαιρικής ρύπανσης αποτελούν:

1. τα μέσα μεταφοράς
2. η οικιακή θέρμανση
3. οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας
4. οι βιομηχανικές μονάδες.

Σύμφωνα με τον πίνακα 1.1, οι κινητές πηγές αποτελούν την κυριότερη ανθρωπογενή πηγή αέριας ρύπανσης συνεισφέροντας σε ποσοστό περίπου 60% επί της συνολικής ετήσιας εκπομπής ατμοσφαιρικών ρύπων.

Πίνακας 1.1 Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους [1].

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι/έτος)					
	CO	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	NO, NO <sub>2</sub>	H/C	Σωματίδια	Σύνολα
<b>ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ</b>						
<b>Αυτοκίνητα</b>	<b>67.3</b>	<b>0.3</b>	<b>7.0</b>	<b>12.7</b>	<b>0.7</b>	<b>88.0</b>
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
<b>ΚΑΥΣΕΙΣ</b>						
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
<b>Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων</b>						
<b>Διάφορες Κατεργασίες</b>						
<b>Διάφορα</b>						
<b>Σύνολα</b>	<b>86.6</b>	<b>30.3</b>	<b>16.6</b>	<b>23.6</b>	<b>14.6</b>	<b>172.6</b>

Οι κύριοι ρύποι που εξέρχονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα οξειδία του αζώτου NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) και διάφοροι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HCs). Το CO είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, ελάχιστα διαλυτό στο νερό και αναφλέξιμο. Αποτελεί έναν από τους μαζικότερα παραγόμενους ρύπους και σε ποσοστό 82% προέρχεται από την ατελή καύση των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται στα καύσιμα των αυτοκινήτων (Πίνακας 1.1). Η παραγωγή του NO οφείλεται κυρίως στην αλληλεπίδραση του N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> του αέρα και ευνοείται από τις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες λειτουργούν οι κινητήρες των αυτοκινήτων, το NO<sub>2</sub> παράγεται δευτερογενώς μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων ενώ το N<sub>2</sub>O αποτελεί παραπροϊόν των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων. Οι υδρογονάνθρακες (κυρίως VOCs) προέρχονται από την ατελή καύση των πτητικών καυσίμων των μηχανών εσωτερικής καύσης.



### 1.1.2 Σύσταση καυσαερίων των μηχανών εσωτερικής καύσης

Η σύσταση των καυσαερίων των μηχανών εσωτερικής καύσης εξαρτάται από πλειάδα παραγόντων όπως είναι ο τύπος της μηχανής (δίχρονος ή τετράχρονος βενζινοκινητήρας, πετρελαιοκινητήρας) και οι συνθήκες οδήγησης (αστικός ή υπεραστικός κύκλος οδήγησης, ταχύτητα οχήματος, επιβράδυνση ή επιτάχυνση) [3]. Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι τυπικές συστάσεις των καυσαερίων για τους τέσσερις πιο κοινούς τύπους μηχανών [3].

**Πίνακας 1.2** Σύσταση καυσαερίων για διάφορους τύπους κινητήρων [3].

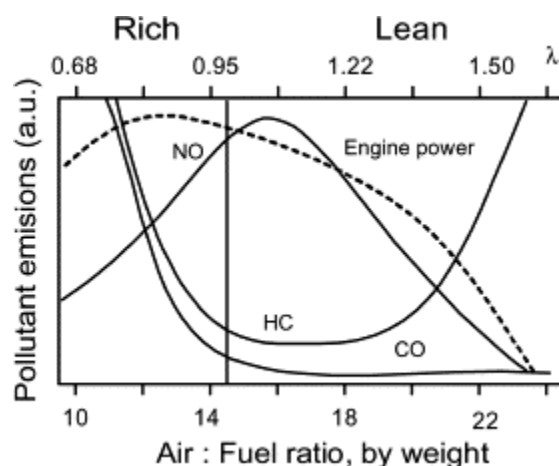
Σύσταση καυσαερίων και συνθήκες λειτουργίας	Πετρελαιοκινητήρας	Τετράχρονος βενζινοκινητήρας	Τετράχρονος lean-burn βενζινοκινητήρας	Δίχρονος βενζινοκινητήρας
NO <sub>x</sub>	350-1000 ppm	100-4000 ppm	≈1200 ppm	100-200 ppm
HC	50-330 ppm	500-5000 ppm	≈1300 ppm	2-3%
CO	300-1200 ppm	0.1-6%	≈1300 ppm	1-3%
O <sub>2</sub>	10-15%	0.2-2%	4-12%	0.2-2%
H <sub>2</sub> O	1.4-7%	10-12%	12%	10-12%
CO <sub>2</sub>	7%	10-13.5%	11%	10-13%
SO <sub>x</sub>	10-100 ppm	15-60 ppm	20 ppm	≈20 ppm
PM	65 mg/m <sup>3</sup>	-	-	-
Θερμοκρασία	Θερμοκρασία περιβάλλοντος - 650°C	Θερμοκρασία περιβάλλοντος - 1100°C	Θερμοκρασία περιβάλλοντος - 850°C	Θερμοκρασία περιβάλλοντος - 1000°C
GHSV (h <sup>-1</sup> )	30,000-100,000	30,000-100,000	30,000-100,000	30,000-100,000
λ	≈1.8	≈1	≈1.16	≈1

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 1.2, τα καυσαέρια περιέχουν τρεις κυρίως πρωτογενείς ρύπους: άκαυστους υδρογονάνθρακες (HCs), μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Εκτός αυτών, υπάρχουν και άλλες ενώσεις όπως H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> κ.α. Τα οξείδια του θείου, παρόλο που αποτελούν ρυπαντικό φορτίο,

δεν απομακρύνονται από το σύστημα ελέγχου των καυσαερίων, καθώς ο μοναδικός τρόπος αντιμετώπισης τους θα ήταν η αναγωγή αυτών προς στοιχειακό S, το οποίο θα δηλητηρίαζε τον καταλυτικό μετατροπέα. Έτσι προτιμάται η μείωση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο.

Από τη μελέτη του πίνακα 1.2, όπου παρουσιάζεται συγκριτικά η σύσταση των καυσαερίων για τους κύριους τύπους μηχανών, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα: (i) η συγκέντρωση των ρύπων μπορεί να μεταβληθεί έως και μια τάξη μεγέθους ανάλογα με τον τύπο της μηχανής, (ii) εξαιρώντας τους τετράχρονους βενζινοκινητήρες που λειτουργούν σε στοιχειομετρικές συνθήκες, οι υπόλοιποι τύποι μηχανών λειτουργούν κάτω από συνθήκες φτωχές σε καύσιμο, δηλαδή σε περίσσεια O<sub>2</sub>, (iii) στην περίπτωση των τετράχρονων βενζινοκινητήρων αναπτύσσονται εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Γενικά, όπως φαίνεται από το σχήμα 1.1, η σύσταση των καυσαερίων εξαρτάται σημαντικά από τον λόγο αέρα/καύσιμο (Air/Fuel ratio, A/F). Η λειτουργία της μηχανής σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο (αναγωγικές συνθήκες) έχει ως αποτέλεσμα την μέγιστη ισχύ της, η οποία όμως συνοδεύεται από μεγάλη κατανάλωση καυσίμου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας οδηγεί σε μειωμένη εκπομπή NO<sub>x</sub>, αλλά αυξημένη παραγωγή άκαυστων υδρογονανθράκων εξαιτίας της έλλειψης του απαιτούμενου O<sub>2</sub> για την πλήρη καύση της βενζίνης. Ωστόσο, σε μεγάλους λόγους A/F όπου επιτυγχάνεται σημαντική οικονομία καυσίμου, παρατηρείται μη αποτελεσματική ανάφλεξη με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων να μεγιστοποιείται. Ανεξάρτητα όμως από το λόγο A/F, τα θεσπισμένα ανώτατα όρια εκπομπής καθιστούν αναγκαία την εξάλειψη των τριών κύριων ρύπων που παράγονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης.



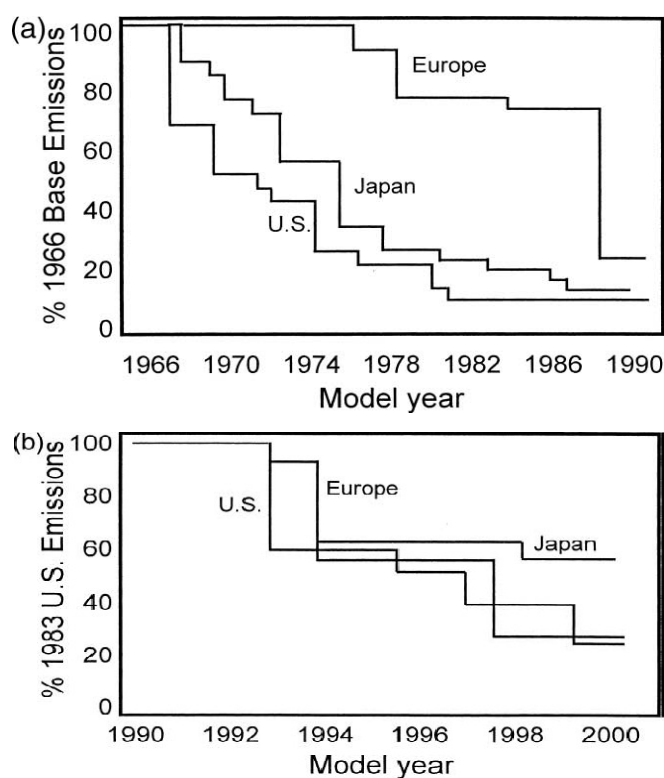
Σχήμα 1.1 Επίδραση του λόγου A/F στην εκπομπή ρύπων και την ισχύ του κινητήρα [3].

### 1.1.3 Υφιστάμενη νομοθεσία και όρια εκπομπής ρύπων από κινητές πηγές

Για πρώτη φορά εφαρμόστηκαν περιορισμοί για τη ρύπανση του περιβάλλοντος από το αυτοκίνητο το 1960 στην Καλιφόρνια των Ηνωμένων Πολιτειών [2]. Οι περιορισμοί αυτοί αφορούσαν τις αναθυμιάσεις των κινητήρων. Έτσι με νόμο θεσπίστηκαν όρια για τον περιορισμό των αναθυμιάσεων του λιπαντικού από το στροφοθάλαμο (κάρτερ) των κινητήρων των αυτοκινήτων. Λίγο αργότερα το 1970 τέθηκαν σε εφαρμογή μέτρα για τις αναθυμιάσεις του καυσίμου από το ρεζερβουάρ, θεωρώντας ότι επιτυγχάνεται οικονομία καυσίμου [2]. Για το σκοπό αυτό, κυκλοφόρησαν στο εμπόριο πλαστικά σφαιρίδια τα οποία επέπλεαν στην επιφάνεια της βενζίνης, μέσα στη δεξαμενή καυσίμου, αποτρέποντας έτσι ένα μεγάλο μέρος των αναθυμιάσεων να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα. Από το 1956 οι αμερικανοί τεχνικοί καθιέρωσαν το πρόγραμμα ελέγχου των ρύπων των καυσαερίων 'eleven mode test' και από το πρόγραμμα αυτό προήλθε το 'seven mode test' που είναι σήμερα διεθνώς γνωστό [2]. Το 'seven mode test' βελτιώθηκε και επιβλήθηκε με νόμο το 1957, ενώ από το 1966 και μετά δεν επιτρεπόταν η κυκλοφορία κανενός αυτοκινήτου που δεν πληρούσε τις προδιαγραφές του 'seven mode test'. Ο ραγδαία αυξανόμενος αριθμός των αυτοκινήτων στις μεγάλες πόλεις όμως είχε σαν αποτέλεσμα τη θέσπιση ακόμα χαμηλότερων ορίων των εκπεμπόμενων ρύπων από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Έτσι, το 1970 ψηφίστηκε στην Αμερική ο νόμος Clean Air, ο οποίος προέβλεπε μείωση των

εκπομπών κατά τα έτη 1975-76 σε 0.93 g/Km HC, 9.3 g/Km CO και 1.9 g/Km NO<sub>x</sub> [4-6].

Με βάση τη νομοθεσία αυτή, οι Ευρωπαίοι κατασκευαστές αυτοκινήτων έπρεπε να προσαρμόσουν τα όρια των εκπεμπόμενων ρύπων των αυτοκινήτων που κατασκεύαζαν με την αμερικανική νομοθεσία ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή των οχημάτων τους στις ΗΠΑ. Λίγο αργότερα, το 1972, η Ευρωπαϊκή Κοινότητα θέσπισε το νομικό πλαίσιο για τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων σε όλα τα καινούρια αυτοκίνητα που κατασκευάζονται ή κυκλοφορούν στα κράτη μέλη της ΕΟΚ και συμφωνήθηκε από το 1975 μείωση για το CO 20% ενώ για τους υδρογονάνθρακες 15% [2]. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η εξέλιξη των επιτρεπτών ορίων εκπομπής στις Η.Π.Α., την Ιαπωνία και την Ευρώπη από το 1966 έως το 2000 [4]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2, τα όρια εκπομπών μειώνονταν συστηματικά κάθε λίγα χρόνια.



**Σχήμα 1.2** Χρονική εξέλιξη των επιτρεπτών ορίων εκπομπής στις Η.Π.Α., την Ευρώπη και την Ιαπωνία (α) από το 1966 έως το 1990 σε σύγκριση με τις εκπομπές χωρίς σύστημα ελέγχου και (β) από το 1990 έως το 2000 [4].

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 παραπάνω νομοθεσιών. Στον πίνακα 1.3, παρουσιάζεται η εξέλιξη των επιτρεπτών ορίων εκπομπής και το πλάνο εφαρμογής τους στην Ευρώπη έως και σήμερα [7], 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<sub>x</sub> και των σωματιδίων από τα ντιζελοκίνητα οχήματα [7-8]. 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 1.3** Εξέλιξη επιτρεπτών ορίων εκπομπής NO<sub>x</sub>, HC και CO των βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων οχημάτων στην Ευρώπη [7,8].

Στάδιο	PM (mg/km)		HC+ NO <sub>x</sub> (g/Km)		NO <sub>x</sub> (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

## 1.2 Ο ΤΡΙΟΔΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ

### 1.2.1 Λίγα λόγια για την ιστορία

Τα ολοένα και αυστηρότερα όρια που θεσπίζονταν όσον αφορά την εκπομπή των ρύπων από τα αυτοκίνητα οδήγησε τις αυτοκινητοβιομηχανίες στην εξεύρεση λύσεων για την αντιμετώπιση του προβλήματος, καθώς οι τροποποιήσεις στον κινητήρα και τα καύσιμα ήταν πλέον ανεπαρκείς λύσεις [6].

Οι πρώτοι καταλυτικοί μετατροπείς εμφανίστηκαν περίπου το 1920 και χρησιμοποιήθηκαν για τη μείωση των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από κινητήρες που λειτουργούσαν σε κλειστούς χώρους όπως ήταν τα ορυχεία. Ήταν κατασκευασμένοι από ένα αρκετά μεγάλο χαλύβδινο περίβλημα, το εσωτερικό του οποίου περιείχε ρινίσματα οξειδίων του νικελίου, του χαλκού και του χρωμίου [2]. Μειονέκτημα των καταλυτών αυτών ήταν η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας που απαιτούνταν για την αποτελεσματική αντιμετώπιση του CO και για το λόγο αυτό τοποθετούνταν πολύ κοντά στις βαλβίδες εξαγωγής όπου τα καυσαέρια μετέφεραν μεγάλα ποσά θερμότητας από την καύση.

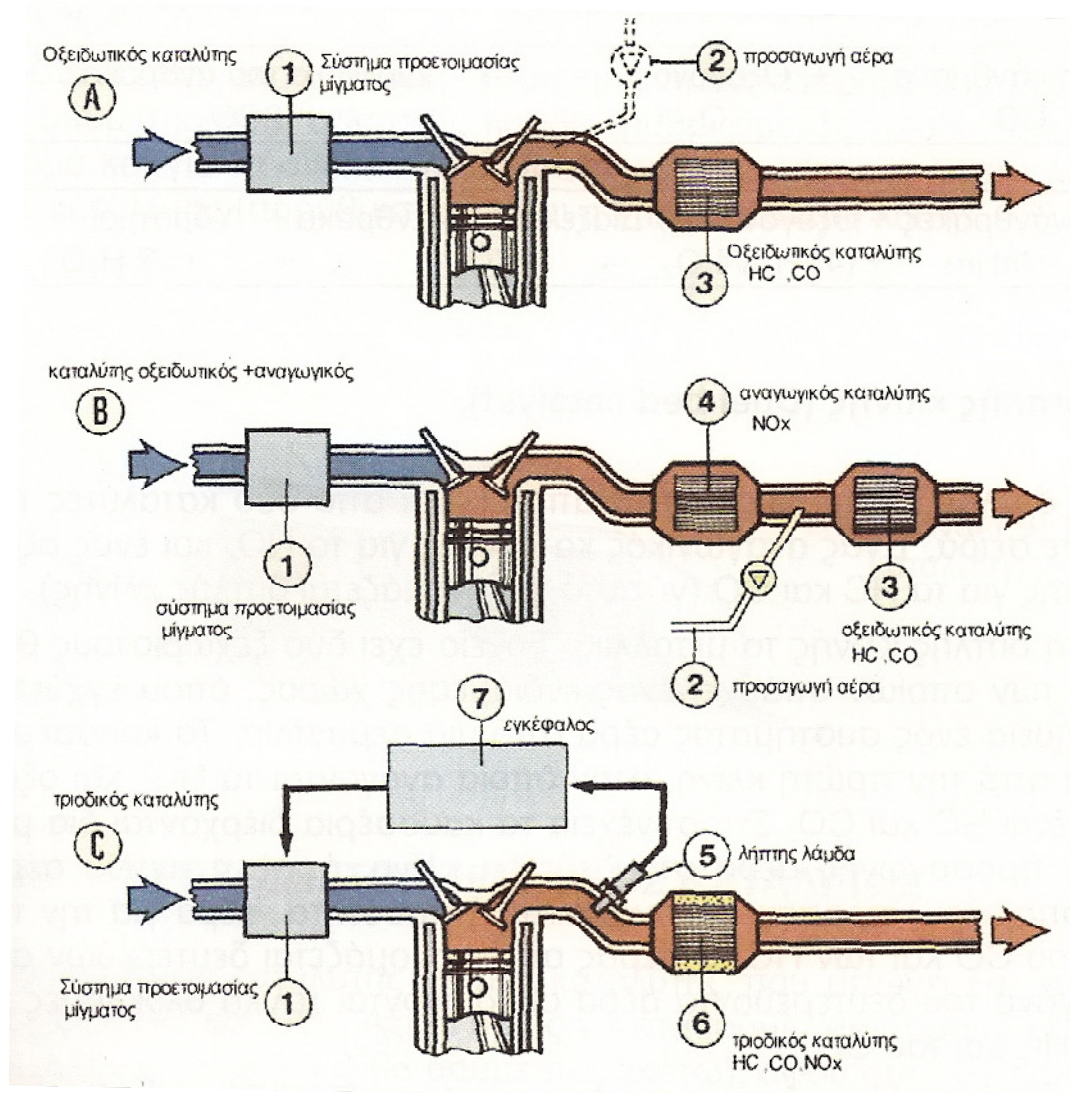
Αργότερα, τη δεκαετία του 1970 κατασκευάστηκαν οι πρώτοι καταλυτικοί μετατροπείς που έφεραν στο εσωτερικό τους μεταλλικά σφαιρίδια με επικάλυψη από ευγενή μέταλλα (pellet type catalyst). Τα καυσαέρια περνούσαν μέσα από τα σφαιρίδια και έτσι γινόταν η μετατροπή των ρύπων. Διέθεταν δυο τάπες, μια για την εισαγωγή των σφαιριδίων και μια για την αφαίρεση αυτών. Τα σφαιρίδια κάθε 100,000 Km έπρεπε να αντικατασταθούν με καινούρια ενώ τα παλαιά οδηγούνταν προς ανακύκλωση. Ο τύπος αυτός του καταλύτη λόγω των σημαντικών μειονεκτημάτων που παρουσίαζε, όπως η μεγάλη πτώση πίεσης και η αργή ενεργοποίηση, αντικαταστάθηκε από τους μονολιθικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται έως και σήμερα.

Το 1976 η Porsche ήταν η πρώτη αυτοκινητοβιομηχανία που χρησιμοποίησε τον οξειδωτικό (ή διοδικό) καταλύτη με κεραμικό μονόλιθο [2] ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στα αμερικάνικα αυτοκίνητα την πενταετία 1975-1980. Στα τοιχώματα του κεραμικού μονόλιθου, το πάχος των οποίων ήταν 0.2 mm, είχαν εναποτεθεί τα ευγενή μέταλλα Pt και Pd για την οξείδωση των υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα, αποδίδοντας μετατροπές 60-80%. Ο κινητήρας

λειτουργούσε με περίσσεια αέρα (φτωχό μίγμα) χωρίς λήπτη λάμδα και προαιρετική έγχυση αέρα από πρόσθετο σύστημα παροχής πριν τον καταλύτη (σχήμα 1.3A). Το πρόβλημα όμως με αυτόν τον καταλύτη ήταν ότι άφηνε ανεπηρέαστα τα οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ). Έτσι γρήγορα έκανε την εμφάνισή του ο τριοδικός καταλύτης, ο οποίος αρχικά είχε τη μορφή διπλής κλίνης.

Ο καταλύτης διπλής κλίνης αποτελείτο ουσιαστικά από δυο καταλύτες τοποθετημένους σε σειρά (σχήμα 1.3B). Ένας αναγωγικός καταλύτης για την αναγωγή των  $\text{NO}_x$  και ένας οξειδωτικός για την οξείδωση των άκαυστων HC's και του CO. Στον καταλύτη διπλής κλίνης το μεταλλικό δοχείο έχει δυο ξεχωριστούς θαλάμους, μεταξύ των οποίων υπάρχει ενδιάμεσος χώρος, όπου εγχέεται αέρας με τη βοήθεια ενός συστήματος αέρα από μια αεραντλία. Τα καυσαέρια διέρχονται πρώτα από την πρώτη κλίνη (αναγωγικός καταλύτης), στην οποία ανάγονται τα  $\text{NO}_x$  και οξειδώνονται ορισμένοι HC's και CO. Στη συνέχεια τα καυσαέρια διέρχονται διαμέσου του χώρου προσαγωγής αέρα στη δεύτερη κλίνη (οξειδωτικός καταλύτης), όπου η αντλία αέρα προσάγει ικανοποιητική ποσότητα αέρα για την επαρκή οξείδωση των HC's και του CO. Η λειτουργία του καταλύτη πραγματοποιείται με πλούσιο μίγμα ( $\lambda < 1$ ). Αυτό όμως απαιτεί αυξημένη κατανάλωση καυσίμου. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι και η δημιουργία αμμωνίας (κατά την αναγωγή των  $\text{NO}_x$ ), η οποία οξειδώνεται μερικώς στον οξειδωτικό καταλύτη [2,6]. Πρακτικά το σύστημα διπλής κλίνης δεν εφαρμόστηκε από τους ευρωπαϊούς κατασκευαστές αυτοκινήτων σε αντίθεση με την Αμερική που εφαρμόστηκε ευρέως για πολλά χρόνια.

Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας μιας κλίνης, πρωτοεμφανίστηκε το 1979 [1] (σχήμα 1.3C) και αποτελεί σήμερα το επικρατέστερο σύστημα καταλύτη, είτε αυτό εμφανίζεται ως ρυθμιζόμενο είτε σαν αρρύθμιστο. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται η λειτουργία και η μορφολογία των σύγχρονων τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων.



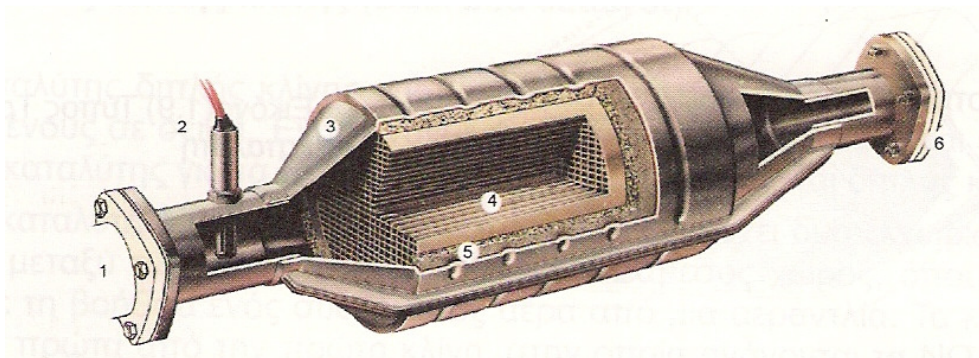
**Σχήμα 1.3** Εξέλιξη καταλυτικών μετατροπέων (A) οξειδωτικός καταλύτης, (B) καταλύτης διπλής κλίνης, (C) τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας [1,9].

### 1.2.2 Εισαγωγή στην Τριοδική Καταλυτική Χημεία

Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (Three-Way Catalytic Converters, TWCs) επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη μετατροπή και των τριών ρύπων (CO, HCs, NO<sub>x</sub>), ενώ η χημεία των καταλυτικών αντιδράσεων ταυτόχρονης καταστροφής και των τριών ρύπων έχει καθιερωθεί με την ονομασία Τριοδική Καταλυτική Χημεία (Three-Way Catalytic Chemistry). Η τριοδική καταλυτική χημεία έχει τις ρίζες της στη δεκαετία του 1960 εξαιτίας του αυξανόμενου ενδιαφέροντος για τις επιπτώσεις της ρύπανσης από τις κινητές πηγές [10] και στη συνέχεια πέρασε στην εμπορευματοποίηση στα μέσα της δεκαετίας του 1970 έως σήμερα με την ευρεία χρήση του τριοδικού



καταλυτικού μετατροπέα. Όπως έγινε φανερό από τις προηγούμενες παραγράφους, ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας ουσιαστικά αποτελεί μια διάταξη που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων (σχήμα 1.3C) με σκοπό τη μετατροπή των εκπεμπόμενων ρύπων σε αβλαβή αέρια όπως H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> (θεωρώντας το CO<sub>2</sub> αβλαβές αέριο καθότι δεν έχει τοξικές ιδιότητες· παρόλα αυτά είναι γνωστή η συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου).



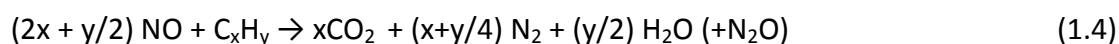
**Σχήμα 1.4** Μορφολογία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα [9]: 1. Σωλήνας καυσαερίων από τον κινητήρα, 2. Αισθητήρας λ, 3. Μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα, 4. Ιστός σιδήρου, 5. Κεραμικός μονόλιθος, 6. Σωλήνας καυσαερίων προς το σιγαστήρα.

Οι κυριότερες αντιδράσεις καταστροφής ρύπων που επιτελούνται σε ένα καταλυτικό μετατροπέα είναι οι ακόλουθες [1,3,10-12]:

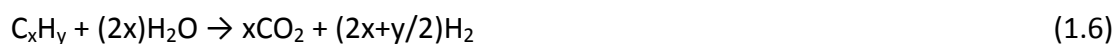
#### Αντιδράσεις οξειδωσης:



#### Αντιδράσεις αναγωγής:



#### Αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό:





Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι οι κυριότερες από αυτές που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα (και μάλιστα οι επιθυμητές), καθώς υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί αντιδράσεων που μπορούν να συμβούν στο σύνθετο μίγμα των καυσαερίων, όπως η αναγωγή των  $\text{NO}_x$  σε  $\text{NH}_3$  ή η μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων σε αλδεΐδες,  $\text{CO}$  και άλλες τοξικές ενώσεις. Οι αντιδράσεις αναγωγής αφορούν την ταυτόχρονη καταστροφή δυο ρύπων, αλλά συγχρόνως οδηγούν (σε ένα μικρό ποσοστό) στη δημιουργία  $\text{N}_2\text{O}$ , ένα μη τοξικό αέριο σε μικρές συγκεντρώσεις αλλά με γνωστή συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την τρύπα του όζοντος [1,2]. Το ποσοστό  $\text{N}_2\text{O}$  που θα παραχθεί από τις αντιδράσεις (1.3), (1.4) και (1.5) εξαρτάται από την εκλεκτικότητα  $N_2/N_2\text{O}$  του καταλυτικού μετατροπέα η οποία ορίζεται ως εξής:

$$S_{N_2/N_2O} = \frac{r_{N_2}}{r_{N_2} + r_{N_2O}} \quad (1.8)$$

όπου  $r_{N_2}$  και  $r_{N_2O}$  είναι οι ρυθμοί με τους οποίους παράγονται το  $\text{N}_2$  και το  $\text{N}_2\text{O}$ , αντίστοιχα, θεωρώντας ότι τα  $\text{N}_2$  και  $\text{N}_2\text{O}$  είναι τα μόνα προϊόντα που παράγονται από την αναγωγή των  $\text{NO}_x$ .

### 1.2.3 Λειτουργία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα – λήπτης λ

Η ρύθμιση των συνθηκών κάτω από τις οποίες λειτουργεί ένας τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αποτελεί βασική παράμετρο για τη σωστή και αποτελεσματική λειτουργία του [1-3,9,12]. Ως εκ τούτου, η εγκατάσταση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα στο αυτοκίνητο συνοδεύεται από ένα ειδικό κλειστό σύστημα ελέγχου που απαρτίζεται από τον λήπτη λάμδα ( $\lambda$ ) και ένα ηλεκτρονικό σύστημα, με το οποίο επιτυγχάνεται συνεχής ρύθμιση του λόγου αέρα/καύσιμο στον κινητήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή καύση στον κινητήρα σε συνδυασμό με τη βέλτιστη λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα. Το σύστημα διατηρεί την ανάμιξη αέρα-καυσίμου στον κινητήρα σε στοιχειομετρική αναλογία. Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου υπολογίζεται με βάση

την αντίδραση τέλειας καύσης ενός υδρογονάνθρακα  $C_xH_y$ , η οποία θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο [1]:

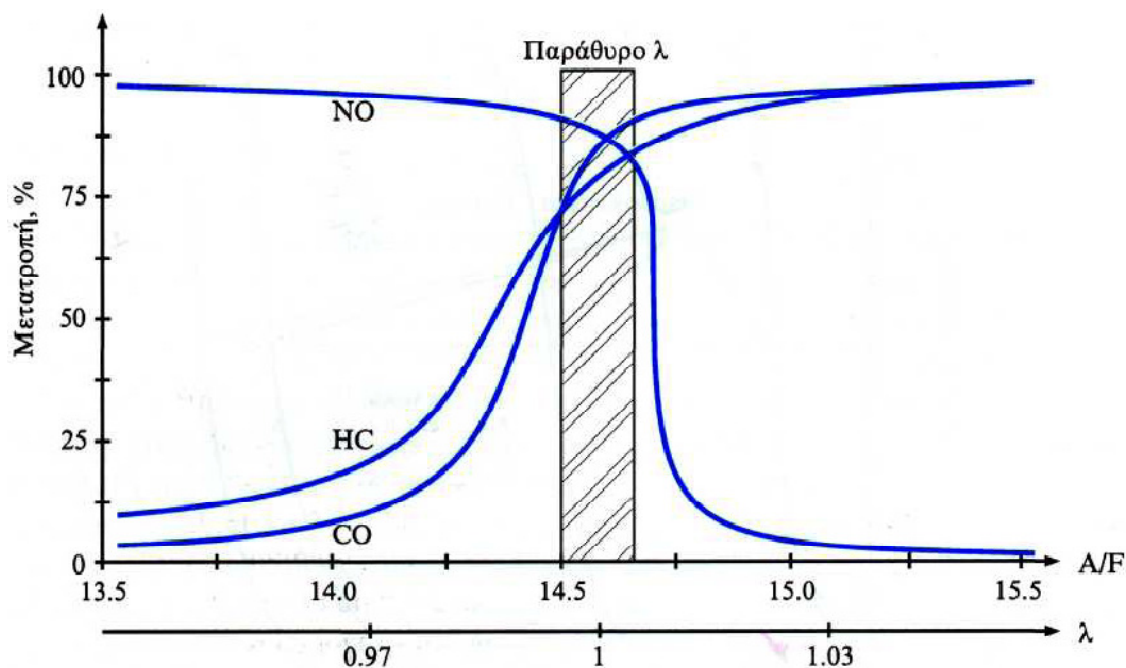


$$(A\acute{\epsilon}ρας / Καύσιμο)_{\sigmaτοιχ.} \equiv (A/F)_{\sigmaτοιχ} = \frac{28.9(100/21)(x + y/4)}{12x + y} = 34.41 \frac{4(x+y)+1}{12(x/y)+1} \quad (1.10)$$

Ο λόγος  $x/y$  αντιστοιχεί στη μέση αναλογία αριθμού ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο καύσιμο. Για τα συμβατικά καύσιμα, ο στοιχειομετρικός λόγος  $A/F$  είναι περίπου ίσος με 14.7 (δηλαδή μεταξύ των μοριακών τύπων  $C_7H_{13}$  και  $C_7H_{14}$ ) [35]. Το πηλίκο της πραγματικής προς τη στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου ονομάζεται δείκτης  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{\sigmaτοιχ}} \quad (1.11)$$

Για  $\lambda > 1$ , το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό σε καύσιμο, ενώ για  $\lambda < 1$  πλούσιο. Από τον μετατροπέα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO και των HCs σε συνθήκες περίσσειας αέρα ( $\lambda > 1$ ), ενώ αντίθετα περιορίζονται οι αναγωγικές αντιδράσεις εξαιτίας της ανταγωνιστικής διάθεσης του  $O_2$  προς το NO. Η απομάκρυνση των  $NO_x$  ευνοείται σε αναγωγικές συνθήκες ( $\lambda < 1$ ), ενώ η έλλειψη της απαραίτητης ποσότητας οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα τη μη πλήρη οξείδωση των CO και HCs προς  $CO_2$ . Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπέες αυτορυθμίζονται ώστε να λειτουργούν σε μια περιοχή  $\lambda$  πολύ κοντά στην τιμή 1, με μια ελαφριά διάθεση προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος ( $\lambda < 1$ ). Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο  $\lambda$  (Lambda window) (σχήμα 1.5).



**Σχήμα 1.5** Απόδοση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων συναρτήσει του λόγου αέρα/καύσιμο [1].

Ο λήπτης λ (lambda sensor), ένας ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρας  $O_2$ , είναι εγκατεστημένος στην είσοδο του καταλυτικού μετατροπέα ανιχνεύει το  $O_2$  και σε κάθε απόκλιση από τη στοιχειομετρική αναλογία ενεργοποιεί αυτόματα μια μεταβολή στην ανάμιξη αέρα-καυσίμου στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα για τη σχετική διόρθωση. Ο λήπτης λ, αποτελείται από ένα στερεό ηλεκτρολύτη οξειδίου του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένου με ύττρια ( $Y_2O_3$ ) με δυο ηλεκτρόδια Pt· το ένα ηλεκτρόδιο έρχεται σε άμεση επαφή με τα καυσαέρια που εξέρχονται από τον κινητήρα για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του  $O_2$ , ενώ το δεύτερο είναι εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς [13]. Το ηλεκτρόδιο είναι ουσιαστικά ένας καταλύτης ο οποίος οξειδώνει το CO και τους HCs όταν υπάρχει επαρκής ποσότητα οξυγόνου στα καυσαέρια. Όταν οι συνθήκες είναι αναγωγικές η συγκέντρωση του  $O_2$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνεται, ενώ υπό οξειδωτικές συνθήκες το ηλεκτρόδιο ανιχνεύει την υψηλή συγκέντρωση του οξυγόνου. Και στις δυο περιπτώσεις παράγεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση του  $O_2$ . Το ηλεκτρικό σήμα που παράγεται επιστρέφει στο ηλεκτρονικό σύστημα ψεκασμού το οποίο ρυθμίζει το λόγο A/F με μια συχνότητα 0.5-1 φορές το δευτερόλεπτο [13].

Εκτός από τη συγκέντρωση του  $O_2$  στα καυσαέρια, η θερμοκρασία του κεραμικού σώματος (ηλεκτρόδιο) παίζει αποφασιστικό ρόλο, αφού επηρεάζει την αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου. Έτσι ο χρόνος απόκρισης για θερμοκρασίες του κεραμικού υλικού κάτω των  $300^{\circ}C$  είναι μεγαλύτερος. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, έχουν αναπτυχθεί πλέον οι θερμαινόμενοι λήπτες λάμδα, οι οποίοι ενεργοποιούνται μέσα σε 20-30 sec μετά το ξεκίνημα του κινητήρα και έτσι ενεργοποιείται το κλειστό κύκλωμα ρύθμισης [9].

#### **1.2.4 Μορφολογία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα**

Το σύστημα του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα 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,
- την επίστρωση (washcoat), στην οποία εμποτίζεται ο μονόλιθος και αποτελείται από: (α) το φορέα των καταλυτικών συστατικών, πάνω στον οποίο είναι τοποθετημένες οι καταλυτικά ενεργές φάσεις, (β) την καταλυτικά ενεργό ύλη, η οποία στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα αποτελείται από συνδυασμούς των μετάλλων Pt, Pd και Rh και εναποτίθεται στο φορέα και (γ) 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. Τυπικά, η ενδιάμεση επίστρωση αποτελεί το 15-20 wt.% του τελικού μονολιθικού καταλύτη [1,12,13].
- τον λήπτη λάμδα (λ), έναν ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρα οξυγόνου, ο οποίος τοποθετείται στο σημείο εισόδου των καυσαερίων στο μετατροπέα και ελέγχει τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια. Σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρονικό σύστημα, γίνεται αυτόματη ρύθμιση της αναλογίας καυσίμου προς αέρα στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα. Έτσι, επιτυγχάνεται καλή καύση

στον κινητήρα αλλά και η βέλτιστη λειτουργία του μετατροπέα (κατάλληλη σύσταση καυσαερίων).

#### Καταλυτικό μονολιθικό υπόστρωμα

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, βασικό μειονέκτημα των καταλυτικών μετατροπέων με αντικαθιστώμενα σφαιρίδια ήταν η μεγάλη πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα, γεγονός που περιορίζει την ισχύ της μηχανής αλλά και την εφαρμογή μεγάλων ταχυτήτων ροής. Η μορφοποίηση των καταλυτών σε τεμαχίδια συγκεκριμένου μεγέθους και σχήματος έλυσε το πρόβλημα της μεγάλης πτώσης πίεσης στους καταλυτικούς αντιδραστήρες. Οι καταλύτες αυτού του τύπου αποτελούνται από μεγάλα τμήματα (διαμέτρου έως 11 in και μήκους έως 7 in) χαρακτηριστικής κηρυθρωτής δομής (honeycomb) με ισομεγέθη παράλληλα κανάλια (από 9-600 κανάλια/in<sup>2</sup>), τα οποία δύναται να έχουν διάφορα σχήματα (τετραγωνικά, τριγωνικά, εξαγωνικά, κυλινδρικά κ.ά.).

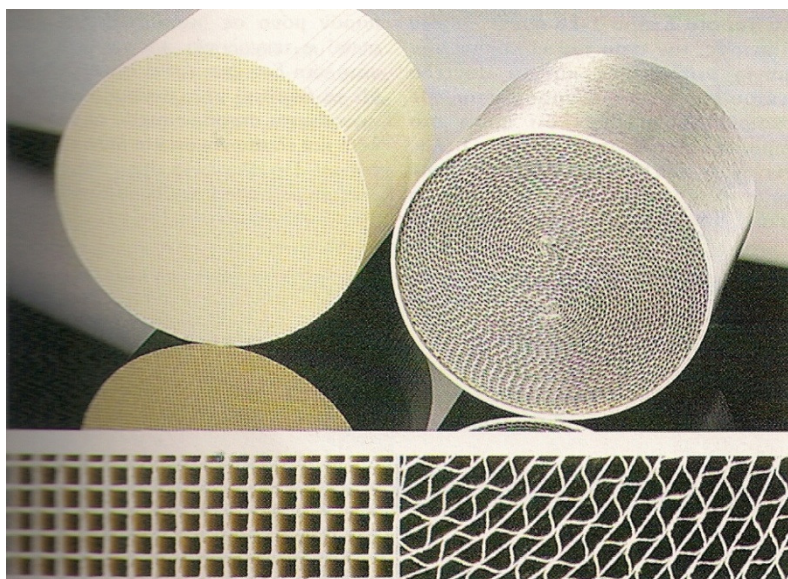
Οι μονολιθικοί καταλύτες προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως είναι η μικρή πτώση πίεσης που δημιουργείται κατά τη διέλευση των καυσαερίων μέσα από τα κανάλια τους, επιτρέποντας την εφαρμογή υψηλών ταχυτήτων ροής. Η μικρή πτώση πίεσης μεταφράζεται σε μεγαλύτερη εξοικονόμηση ισχύος της μηχανής. Οι μονολιθικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι κεραμικοί ή μεταλλικοί.

Ο κεραμικός μονόλιθος είναι σήμερα ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος από τους περισσότερους κατασκευαστές αυτοκινήτων. Βασικό υλικό των εμπορικών κεραμικών μονολιθικών υποστρωμάτων είναι συνήθως ο συνθετικός κορδιερίτης ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), ο οποίος έχει αρκετά υψηλό σημείο τήξεως (1400°C) και πολύ μικρή θερμική διαστολή [2,14]. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παρασκευής κεραμικών μονολιθικών καταλυτών είναι η μέθοδος της εξώθησης [6,14], η οποία μετά από συνεχή βελτιστοποίηση παρέχει σήμερα μονολιθικά υποστρώματα με πυκνότητα έως και 1200 cpsi (κελιά ανά τετραγωνική ίντσα) [10]. Ο κορδιερίτης παράγεται από την εξώθηση κατάλληλου μίγματος οξειδίου του μαγνησίου, αλούμινας, σίλικας (14% MgO, 35% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 51% SiO<sub>2</sub>) και νερού με διάφορα οργανικά πρόσθετα, το οποίο ξηραίνεται και πυρώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1300°C [14,15].

Επιπλέον, η γνώση που έχει αποκτηθεί όσον αφορά την επίδραση των διαφόρων παραμέτρων που επηρεάζουν την διεργασία της εξώθησης, οδήγησε στη βελτιστοποίηση της διεργασίας, όχι μόνο ως προς την πτώση πίεσης αλλά και προς την παραγωγή διαφορετικών σχημάτων που χαρακτηρίζονται από καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας [14,15]. Οι πρώτοι κεραμικοί μονόλιθοι είχαν αγωγούς διέλευσης των καυσαερίων τριγωνικής μορφής. Μετέπειτα διαπιστώθηκε ότι τα καυσαέρια διέρχονται ευκολότερα μέσα από αγωγούς τετραγωνικού σχήματος και καθιερώθηκε η κατασκευή τετραγωνικής μορφής αγωγών ροής μέσα από τους κεραμικούς καταλύτες (σχήμα 1.6)[2].

Το μεταλλικό μονολιθικό υπόστρωμα αποτελείται από ένα μεταλλικό πλέγμα με πληθώρα κυψελών, διαφόρων σχημάτων όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6. Το χρησιμοποιούμενο υλικό είναι ένα κράμα ανοξείδωτου χάλυβα υψηλής ανθεκτικότητας στη θερμότητα και τη διάβρωση, με σίδηρο, χρώμιο και αλουμίνιο (73% Fe, 20% Cr, 5% Al και μικρές ποσότητες Ni και Si) [15,16]. Τα τοιχώματα των μεταλλικών υποστρωμάτων είναι κατά μέσο όρο 0.05 mm [10,14-16], παρουσιάζοντας μικρότερη πτώση πίεσης (αντίθλιψη) των καυσαερίων στον καταλύτη σε σχέση με τα κεραμικά υποστρώματα. Επιπλέον, επιτυγχάνεται γρηγορότερα η θερμοκρασία έναυσης του καταλύτη (θερμοκρασία που απαιτείται για την 50% μετατροπή των ρύπων) εξαιτίας της χαμηλής θερμοχωρητικότητάς τους και καθώς εμφανίζουν δεκαπλάσια θερμοαγωγιμότητα σε σύγκριση με τα κεραμικά υποστρώματα, η θερμότητα απάγεται γρηγορότερα από το περιβάλλον αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής τους.

Εντούτοις, σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1100°C οι μεταλλικοί καταλύτες αντιμετωπίζουν προβλήματα διάβρωσης και γενικώς παρουσιάζουν χειρότερη μηχανική αντοχή από τους κεραμικούς καθώς τα μεταλλικά ελασμάτινα στρώματα του μεταλλικού μονόλιθου ενδέχεται να διαχωριστούν. Επιπλέον, το υλικό κατασκευής τους είναι ακριβότερο από εκείνο του κεραμικού.



**Σχήμα 1.6** Κεραμικό υπόστρωμα με αγωγούς τετραγωνικής μορφής (αριστερά) και μεταλλικό υπόστρωμα με αγωγούς κυματοειδούς μορφής [2].

Σήμερα, έχει επικρατήσει η χρήση των κεραμικών μονόλιθων κυρίως εξαιτίας του χαμηλού κόστους τους. Η συνεχής έρευνα έχει οδηγήσει σε σημαντική μείωση του πάχους των τοιχωμάτων τους (0.1014 mm), παρουσιάζοντας αμελητέα πτώση πίεσης κατά τη διέλευση των καυσαερίων μέσα από αυτά [10,14,17].

Οι εμπορικοί κεραμικοί μονόλιθοι έχουν μεγάλους πόρους και μικρή ειδική επιφάνεια (τυπικά 2-4 m<sup>2</sup>/l). Γι αυτό δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλυτικοί φορείς. Έτσι, είναι απαραίτητη η εναπόθεση στην επιφάνεια των καναλιών τους ενός φορέα με υψηλή ειδική επιφάνεια (π.χ. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), στην επιφάνεια του οποίου βρίσκεται διασπαρμένη η δραστική φάση (π.χ. Pt, Rh).

#### Καταλυτικά ενεργές φάσεις

Η έρευνα και η ανάπτυξη της ετερογενούς κατάλυσης πριν την εμπορευματοποίηση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων το 1975, όσον αφορά την αντιμετώπιση των ρύπων από τα αυτοκίνητα, εστιαζόταν στη χρήση μη-ευγενών μετάλλων, κυρίως λόγω του κόστους και της διαθεσιμότητας των ευγενών μετάλλων [18]. Ωστόσο, έγινε γρήγορα εμφανές ότι τα μέταλλα αυτά (κυρίως οξειδία του Ni, Cu, Co, Mn και Cu/Cr) υπολείπονταν σε εγγενή δραστικότητα, διάρκεια ζωής και ανθεκτικότητα στη δηλητηρίαση που απαιτείται σε εφαρμογές της τριοδικής χημείας [6,18]. Για το λόγο αυτό, ξεκίνησε η έρευνα όσον αφορά τα ευγενή μέταλλα, εξαιτίας της θερμικής τους σταθερότητας, της χαμηλής τάσης τους να αντιδρούν με τα συστατικά του



φορέα (σε σύγκριση με τα βασικά μέταλλα) και την ανθεκτικότητά τους στην απενεργοποίηση από την παρουσία θείου στα καυσαέρια [6,19]. Ένας από τους βασικότερους λόγους που η έρευνα σε αυτό τον τομέα περιορίστηκε στα ευγενή μέταλλα Pt, Pd και Rh, είναι η πτητικότητα των Ru, Ir και Os, τα οποία σχηματίζουν πτητικά οξείδια [1,6,18]. Έτσι, τα Pt και Pd ήταν οι μόνες επιλογές για τους οξειδωτικούς καταλύτες το 1975 στις Η.Π.Α., καθώς η σπανιότητα του Rh και η χαμηλή δραστηριότητά του ως προς τη μετατροπή των ολεφινών κάτω από οξειδωτικές συνθήκες ήταν περιοριστικοί παράγοντες για τη χρήση του στους καταλύτες αυτούς [18]. Μετά το 1979, όπου ήταν απαραίτητη η μείωση των εκπομπών των NO<sub>x</sub>, αρχικά μελετήθηκε η χρήση του Ru παρά την πτητικότητά του στους διοδικούς καταλύτες, καθώς παρουσίαζε μεγάλη δραστηριότητα ως προς την αναγωγή των NO<sub>x</sub> και υψηλή εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> έναντι της NH<sub>3</sub> που σχηματιζόταν στον αναγωγικό καταλύτη. Παρόλο που η έρευνα ως προς τη σταθεροποίηση του Ru με μέταλλα όπως το Ba, Sr και La είχε θεαματικά αποτελέσματα, η χρήση αυτών των ενώσεων επέφερε μείωση της δραστηριότητας και της εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub>. Έτσι, αναπόφευκτα οδηγηθήκαμε στη χρήση του Rh καθότι αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για την αναγωγή των NO<sub>x</sub> σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ευγενή μέταλλα Pt και Pd και Ir [18,19].

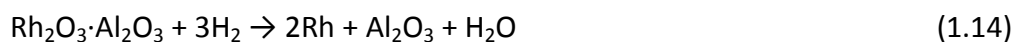
Σήμερα, οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς χρησιμοποιούν τα τρία ευγενή μέταλλα Pt, Pd και Rh σε συνδυασμούς αυτών (Pt-Pd-Rh, Pt-Rh και Pd-Rh) ως τα ενεργά καταλυτικά συστατικά για την αποτελεσματική και ταυτόχρονη μετατροπή των τριών κύριων ρύπων (CO, HCs και NO<sub>x</sub>) που εμπεριέχονται στα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Οι επιμέρους συνεισφορές του κάθε μετάλλου στις αντιδράσεις καταστροφής ρύπων που πρέπει να επιτελέσει ο καταλυτικός μετατροπέας έχουν ως ακολούθως:

- Λευκόχρυσος (Pt). Ο Pt αποτελεί έξοχο καταλύτη για τη μετατροπή του CO και των HCs διαμέσου των αντιδράσεων οξείδωσης, αλλά εμφανίζει ασήμαντη δραστηριότητα και πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO<sub>x</sub>, εξαιτίας της μειωμένης ικανότητάς του για τη διασπαστική ρόφηση του NO παρουσία O<sub>2</sub> [20]. Είναι ανθεκτικότερος σε

σύγκριση με τα Pd και Rh σε δηλητηρίαση από τις διάφορες προσμίξεις που εμπεριέχουν τα καυσαέρια.

- Παλλάδιο (Pd). Το Pd είναι καλός καταλύτης οξείδωσης του CO και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των HCs σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αναγωγική του δράση είναι καλύτερη από αυτή του Pt, εντούτοις δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση. Ωστόσο η δυνατότητα διασπαστικής ρόφησης των NO<sub>x</sub> από το Pd, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ευνοείται στα όρια των κρυστάλλων. Εκτός από την ικανότητα του Pd να προωθεί τις αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες (μειώνοντας έτσι και τη θερμοκρασία έναυσης του καταλύτη), συνεισφέρει και στο φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου καθώς έχει την ικανότητα να υφίσταται οξειδοαναγωγικούς κύκλους κάτω από τις συνθήκες των καυσαερίων [19]. Βασικό μειονέκτημα του Pd αποτελεί η ευαισθησία του στη δηλητηρίαση από τον Pb και το S [13,18,19]. Με την εισαγωγή όμως της αμόλυβδης βενζίνης στις Η.Π.Α. στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και αργότερα και στην Ευρώπη ξεπεράστηκε το εμπόδιο αυτό και πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες αντικατέστησαν το Pt με Pd [19]. Καθώς το Pd είναι το φθηνότερο από τα άλλα ευγενή μέταλλα, το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον ως προς την ενίσχυση των ιδιοτήτων του είναι υψηλό τα τελευταία χρόνια [1,13,18,21-27].
- Ρόδιο (Rh). Το ρόδιο αποτελεί το συστατικό 'κλειδί' για τη διάσπαση των NO<sub>x</sub>, καθώς έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής διασπαστικής ρόφησης του NO, εμφανίζοντας έτσι ισχυρή δραστικότητα ως προς τις αντιδράσεις αναγωγής και εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> που αγγίζει το 100%. Το κυριότερο πρόβλημα που επηρεάζει τη χρήση του Rh είναι η αλληλεπίδρασή του με το φορέα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε θερμοκρασίες άνω των 600°C [18], οδηγώντας σε σημαντική απενεργοποίηση του καταλύτη. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για το φαινόμενο αυτό όπως (α) ο αντιστρεπτός σχηματισμός οξειδίων του ροδίου με την αλούμινα μέσω του εξής μηχανισμού [18]:





(β) η διάλυση του Rh στην  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [18], (γ) ο εγκλωβισμός του Rh στην αλούμινα [28,29] και (δ) η διάχυση και αλληλεπίδραση των οξειδίων του Rh στην επιφάνεια της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [30]. Παρόλο που ο ακριβής μηχανισμός δεν είναι ξεκάθαρος, η βέλτιστη λύση είναι η εύρεση εναλλακτικών φορέων για το Rh. Ιδανικός φορέας για το Rh αναφέρεται το  $\text{CeO}_2$ , το οποίο σε κάποιες περιπτώσεις προστίθεται σε ποσοστό έως και 50 wt.% επί του επιστρώματος, ώστε να ελαχιστοποιείται η επαφή των κρυσταλλιτών του Rh με την  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ωστόσο, το Rh απενεργοποιείται και μέσω του σχηματισμού ενώσεων και με τις σπάνιες γαίες όπως είναι το  $\text{CeO}_2$  σε οξειδωτικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια προτιμάται η χρήση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  αντί του  $\text{CeO}_2$  [31-34].

Οι σύγχρονοι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς περιέχουν συνδυασμούς του Rh με τα άλλα δυο ευγενή μέταλλα Pt και Pd κυρίως για οικονομικούς λόγους (υψηλό κόστος του Rh) αλλά και εξαιτίας της χαμηλής ενεργότητας του Rh όσον αφορά τις αντιδράσεις οξείδωσης του CO και των HC's. Η συνήθης αναλογία μάζας των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς είναι Pt/Rh=5/1 και Pd/Rh=15/1 και συνολική φόρτιση 1.25-1.5 g/lit [1,13,18]. Ωστόσο, οι διμεταλλικοί καταλύτες έχουν την τάση να σχηματίζουν ανενεργά κράματα λόγω της σύντηξης των κρυσταλλιτών τους σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωτικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, είναι προτιμότερη η εναπόθεση των ενεργών συστατικών σε ξεχωριστά επιστρώματα ή φορείς, με το στρώμα του Pt να τοποθετείται στην εξώτατη στοιβάδα, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε είναι ανθεκτικότερος σε δηλητηρίαση έναντι των Rh και Pd. Με αυτό τον τρόπο διατηρούνται οι καταλυτικές ιδιότητες του κάθε μετάλλου ενώ ταυτόχρονα περιορίζεται η πιθανότητα δημιουργίας κραμάτων μεταξύ των μετάλλων [1,13,18,35].

#### Φορέας των καταλυτικών συστατικών

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι καταλυτικοί φορείς είναι πορώδη στερεά, ανόργανα οξείδια, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη στήριξη της δραστικής φάσης

του καταλύτη, δυσχεραίνοντας την επαφή μεταξύ των σωματιδίων της με αποτέλεσμα την αποφυγή της συσσωμάτωσης. Η εναπόθεση της ενεργής φάσης στην επιφάνεια του φορέα, εκτός του ότι παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών της, προσδίδει στον καταλύτη τις επιθυμητές μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται κυρίως στο φορέα.

Υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως καταλυτικοί φορείς παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, αυξημένη θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή μηχανική αντοχή ώστε να μη θρυμματίζονται σε υψηλές πιέσεις αντίδρασης και καλές στηρικτικές ιδιότητες για τη δραστική φάση, έτσι ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της.

Οι πιο κοινοί καταλυτικοί φορείς είναι οι διάφορες μορφές  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , κ.α. Ανάμεσα στους παραπάνω φορείς, η αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) είναι ο πιο κοινός καταλυτικός φορέας, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της σχετικά υψηλής θερμικής σταθερότητας κάτω από τις υδροθερμικές συνθήκες που χαρακτηρίζουν τα καυσάερια [3]. Υπάρχουν πολλοί τύποι αλούμινας, οι οποίοι έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, ειδικές επιφάνειες, κατανομές μεγέθους πόρων και επιφανειακές οξύτητες. Οι ιδιότητες της αλούμινας εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής της, την καθαρότητά της και τη θερμική κατεργασία [36], όπως φαίνεται στον πίνακα 1.4, όπου παρουσιάζονται οι αλλαγές που υφίσταται το μονοένυδρο οξείδιο του αργιλίου (βοημίτη) μετά από θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες [36].

**Πίνακας 1.4** Δομικές αλλαγές και τιμές ειδικής επιφάνειας του βοημίτη σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία [36].

	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Θερμοκρασία (°C)	500-850	850-1050	1050-1150	>1150
Ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	150-250	100-150	50-100	<5

Η  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με τους υπόλοιπους τύπους αλούμινας, ενώ η  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή αλούμινας [37]. Ωστόσο, η  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  και η  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , είναι θερμικά πιο σταθερές δομές από τη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας όπως οι καταλύτες που τοποθετούνται κοντά στο θάλαμο καύσης (close coupled catalysts) για την αντιμετώπιση των ρύπων που εκπέμπονται κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα.

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, συμβαίνει σταδιακή αφυδάτωση της δομής της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , προκαλώντας μη αντιστρεπτή μείωση της ειδικής επιφάνειας και απώλεια επιφανειακών υδροξυλομάδων, που είναι υπεύθυνες για την οξύτητα Bronsted της επιφάνειας. Γενικά η συνεχής θέρμανση προκαλεί δομικές αλλαγές, συσσωμάτωση κρυσταλλιτών, απώλεια ειδικής επιφάνειας και επιφανειακών υδροξυλομάδων, που ολοκληρώνονται στους  $1150^\circ\text{C}$ , όπου τα παραπάνω υλικά καταλήγουν στη δομή με τη μικρότερη ειδική επιφάνεια, την  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (κορούνδιο) [36].

Ένας άλλος συχνά χρησιμοποιούμενος φορέας είναι η σίλικα ( $\text{SiO}_2$ ) η οποία εκτός από τη μεγάλη ειδική επιφάνεια ( $300\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$ ), παρουσιάζει μεγάλη χημική σταθερότητα ως προς τις θειούχες ενώσεις, καθώς δεν αντιδρά με αυτές, σε αντίθεση με την  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που αντιδρά πολύ εύκολα με το  $\text{SO}_3$  και σχηματίζει ενώσεις που φράζουν τους πόρους του καταλύτη οδηγώντας έτσι στην απενεργοποίησή του. Για το λόγο αυτό βρίσκει ευρεία εφαρμογή κυρίως σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό καυσαερίων που περιέχουν θειούχες ενώσεις. Όπως και η αλούμινα, έτσι και η σίλικα συγκρατεί χημικά μικρή ποσότητα ύδατος, το οποίο είναι υπεύθυνο για κάποιες όξινες υδροξυλομάδες [36].

Η τιτάνια ( $\text{TiO}_2$ ) αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς φορείς σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, η αντίστασή της στο σχηματισμό θειικών ενώσεων αλλά και οι εξαιρετικές επιφανειακές της ιδιότητες την καθιστούν τον προτιμότερο φορέα για το  $\text{V}_2\text{O}_5$ , κατά την εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται από σταθερές πηγές. Στη φύση συναντώνται τρεις κρυσταλλικές δομές  $\text{TiO}_2$ , ο ανατάσης, το ρουτήλιο και ο μπρουκίτης. Ο ανατάσης χρησιμοποιείται ως φορέας βαναδικών καταλυτών εκλεκτικής αναγωγής των  $\text{NO}_x$ , επειδή έχει τη μεγαλύτερη

ειδική επιφάνεια ( $50-80 \text{ m}^2/\text{g}'$ ) και είναι θερμικά σταθερός έως τους  $500^\circ\text{C}$ , ενώ το ρουτήλιο παρουσιάζει μικρή ειδική επιφάνεια ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}'$ ) και σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $500^\circ\text{C}$  [36].

#### Σταθεροποιητές του φορέα

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί συνήθως σε μείωση της ειδικής επιφάνειας του φορέα. Η μείωση αυτή οφείλεται είτε στη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του ή στην αλλαγή της κρυσταλλικής του δομής [36-38]. Τέτοιοι μετασχηματισμοί μπορούν να συμβούν όχι μόνο κατά το στάδιο της παρασκευής των φορέων αλλά και κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής διεργασίας στον καταλύτη. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρούνται τα εξής φαινόμενα: (α) εγκλωβισμός κάποιας ποσότητας της δραστικής φάσης μέσα στην κύρια μάζα του φορέα και επομένως αποκλεισμός της επαφής της με τα αντιδρώντα μόρια, (β) διευκόλυνση της συσσωμάτωσης των κρυσταλλιτών της ενεργής φάσης, καθώς λόγω μείωσης της ειδικής επιφάνειας του φορέα θα βρεθούν πλησιέστερα μεταξύ τους. Τα παραπάνω φαινόμενα, είναι προφανώς ανεπιθύμητα καθώς οδηγούν σε μείωση της διαθέσιμης δραστικής επιφάνειας, άρα και της δραστηριότητας του καταλύτη.

Έχει βρεθεί ότι κάποια χημικά στοιχεία, όταν προστίθενται ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες, έχουν την ικανότητα να παρεμποδίζουν ή να καθυστερούν τη συσσωμάτωση του φορέα. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται σταθεροποιητές (stabilizers) ή ενισχυτές δομής (structural promoters). Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθεροποιητών είναι (α) τα ιόντα  $\text{La}^{3+}$  [39-46,48],  $\text{Ce}^{4+}$  [37,41,47-49],  $\text{Zr}^{4+}$  [37,48],  $\text{Ba}^{2+}$  [13,47],  $\text{Si}^{4+}$  [50,51], κ.α. τα οποία καθυστερούν σημαντικά τη συσσωμάτωση της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [39-49], (β) τα ιόντα  $\text{Al}^{3+}$ , που παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση της  $\text{SiO}_2$  [52,53] και (γ) τα ιόντα  $\text{W}^{6+}$ , που παρεμποδίζουν το μετασχηματισμό του ανατάση σε ρουτήλιο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $500^\circ\text{C}$  [54-56].

Όσον αφορά στη σταθεροποίηση της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , το οξειδίο του λανθανίου ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) [39-46], το οποίο προστίθεται τυπικά σε ποσοστό 1-2 wt.%, αποτελεί το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο τροποποιητή-σταθεροποιητή, αποτρέποντας το

μετασχηματισμό της σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [13]. Η σταθεροποίηση της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε υψηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στο σχηματισμό ενός περοβσκιτικού τύπου οξειδίου, το  $\text{LaAlO}_3$  [43,44] περιορίζοντας τα φαινόμενα διάχυσης και κατ' επέκταση τη συσσωμάτωση και το μετασχηματισμό της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [41]. Σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt παρατηρήθηκε αύξηση της διασποράς του μετάλλου με την προσθήκη  $\text{La}_2\text{O}_3$  [45], ενώ σε καταλύτες Pd το  $\text{La}^{3+}$  φέρεται ως αποθήκη υδρογόνου με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δραστηριότητα του καταλύτη ως προς την αναγωγή του NO [46]. Το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) σταθεροποιεί την  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σχηματίζοντας  $\text{CeAlO}_3$  υπό αναγωγικές συνθήκες ενώ κάτω από οξειδωτικές συνθήκες παρουσιάζεται ως αναποτελεσματικό στη σταθεροποίησή της [49]. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχει αντικατασταθεί πλήρως από τα μικτά οξείδια  $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$  [3,13,19,37]. Αναλυτικότερη συζήτηση όμως για τους τρόπους σταθεροποίησης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ακολουθεί στο κεφάλαιο 2.

#### Πρωθητές ή ενισχυτές (promoters)

Στους στηριγμένους καταλύτες πολλές φορές εκτός από το φορέα (σταθεροποιημένο ή μη) και τη δραστική φάση, εμπεριέχονται μικρές ποσότητες συστατικών τα οποία διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά ενισχύοντας τη δραστηριότητα του καταλύτη. Αυτά τα υλικά ονομάζονται ενισχυτές (promoters). Ένας ενισχυτής μπορεί να παρουσιάζει ο ίδιος μηδενική ή πολύ μικρή δραστηριότητα για κάποια καταλυτική διεργασία. Η συνύπαρξή του όμως με την ενεργή φάση μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη ενεργότητα του καταλύτη. Ο ρόλος των ενισχυτών είναι (i) να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του φορέα μεταβάλλοντας την αλληλεπίδραση φορέα-δραστικής φάσης, (ii) να παρεμβάλλονται μεταξύ των κρυσταλλιτών της ενεργής φάσης, παρεμποδίζοντας τη συσσωμάτωσή τους και (iii) να μεταβάλλουν την οξύτητα της καταλυτικής επιφάνειας και να επηρεάζουν έτσι την αλληλεπίδρασή της με τα μόρια που υπάρχουν στο ρεύμα των αντιδρώντων [36].

Ο πιο κοινός ενισχυτής των καταλυτικών ιδιοτήτων των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων είναι το  $\text{CeO}_2$ , κυρίως εξαιτίας της χαρακτηριστικής ιδιότητάς του να αποθηκεύει  $\text{O}_2$  υπό οξειδωτικές συνθήκες και να το απελευθερώνει κατά την

εναλλαγή σε αναγωγικές [3,4,12,13,18,19]. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity) και είναι πολύ σημαντικό στη λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας παρέχει ικανοποιητική μετατροπή των τριών ρύπων σε ένα πολύ στενό παράθυρο του λόγου A/F ( $\lambda \approx 1$ ). Κατά τη λειτουργία του όμως παρατηρείται συνεχής διακύμανση του λόγου A/F γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο, περιορίζοντας έτσι την υψηλή απόδοση του καταλυτικού μετατροπέα. Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του CeO<sub>2</sub>, περιορίζει τη διακύμανση του λόγου A/F διατηρώντας έτσι στο μέγιστο τη μετατροπή και των τριών ρύπων· κάτω από οξειδωτικές συνθήκες προσροφά O<sub>2</sub>, το οποίο απελευθερώνει κατά την εναλλαγή σε αναγωγικές υποβοηθώντας έτσι την οξείδωση του CO και των HCs. Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος που υφίσταται το CeO<sub>2</sub> μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:

#### Οξείδωση:



#### Αναγωγή:



Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα ενισχυτών αποτελούν τα αλκάλια (K, Na, Li, Rb, Cs) και οι αλκαλικές γαίες (π.χ. Ba, Ca, Mg) [57-63], τα οποία σε κατάλληλες φορτίσεις μπορούν να αυξήσουν δραματικά τους ρυθμούς αντίδρασης που επιτελούνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπέες ενώ παράλληλα, ευνοούν την παραγωγή N<sub>2</sub> έναντι του ανεπιθύμητου N<sub>2</sub>O στον καταλυτικό μετατροπέα. Επιπλέον, η προσθήκη κάποιων μετάλλων μετάπτωσης όπως τα Cr, Mn, Mo, Co, Ag, Fe κ.α., στις ενεργές φάσεις βρέθηκε να έχει ευεργετική επίδραση στις αντιδράσεις αναγωγής των NO<sub>x</sub> από CO ή HCs [22,60,64,65]. Σε αυτό το σημείο δε θα αναφερθούμε περαιτέρω στη δράση των ενισχυτών καθώς μια τέτοια προσπάθεια επιχειρείται στο επόμενο κεφάλαιο.



### 1.2.5 Απενεργοποίηση Τριοδικών Καταλυτικών Μετατροπέων

Οι σημαντικότερες αιτίες απενεργοποίησης ενός καταλυτικού μετατροπέα είναι οι δομικές ή μορφολογικές αλλαγές που υφίσταται είτε λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας του είτε λόγω της δηλητηρίασης των δραστικών φάσεων και της απενεργοποίησης λόγω απώλειας καταλυτικής μάζας.

Η λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί σοβαρή υποβάθμιση της απόδοσής του. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν (α) τη συσσωμάτωση (sintering) των κρυσταλλινών της δραστικής φάσης του καταλύτη, (β) την καταστροφή της πορώδους δομής του φορέα, (γ) τις αντιδράσεις στερεής φάσης μεταξύ της δραστικής φάσης και του φορέα και τη δημιουργία νέων επιφανειακών ή υποεπιφανειακών φάσεων λιγότερο δραστικών και (δ) την απομάκρυνση μέρους της δραστικής φάσης με εξάχνωση από την επιφάνεια του καταλύτη και την εναπόθεσή της σε ψυχρότερα τμήματα του αντιδραστήρα [1-3,12,36-38]. Όλα τα παραπάνω φαινόμενα οδηγούν σε μείωση της δραστικής επιφάνειας του καταλύτη και επομένως σε μείωση της δραστικότητάς του. Για την παρεμπόδιση των φαινομένων που οδηγούν στην απενεργοποίηση εξαιτίας της θερμικής γήρανσης των καταλυτών, επιλέγονται κατάλληλοι φορείς με αυξημένη θερμική αντοχή και σταθεροποιητές ή/και τροποποιητές.

Η δηλητηρίαση οφείλεται στην κατασταλτική δράση ορισμένων στοιχείων που περιέχονται στα καύσιμα όπως ο φώσφορος (P), ο μόλυβδος (Pb), το θείο (S), ο άνθρακας (C), το μαγγάνιο (Mn) κ.α., τα οποία προσροφούνται ισχυρά στην ενεργή επιφάνεια των ευγενών μετάλλων προκαλώντας σημαντική μείωση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας και ως εκ τούτου μείωση της απόδοσης του καταλύτη. Υπάρχουν δυο βασικοί μηχανισμοί μέσω των οποίων συμβαίνει αυτός ο τύπος απενεργοποίησης [36,38]:

1. Η εκλεκτική δηλητηρίαση, όπου μια ουσία (π.χ. S, Pb) αντιδρά με τις δραστικές θέσεις του καταλύτη ή το φορέα δημιουργώντας νέα επιφανειακά είδη, καθιστώντας τον λιγότερο δραστικό ή εντελώς αδρανή. Η απενεργοποίηση αυτού του είδους είναι μη αντιστρεπτή. Μερικά δηλητήρια δεν αντιδρούν με τη δραστική φάση αλλά προσροφώνται ισχυρά πάνω στις δραστικές φάσεις και τις δεσμεύουν (π.χ. S). Σε αυτή την περίπτωση η

απενεργοποίηση είναι αντιστρεπτή και ο καταλύτης μπορεί να ανακτήσει την ενεργότητά του μετά την απομάκρυνση του δηλητηρίου από το ρεύμα των καυσαερίων ή μετά από θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα.

2. Η μη εκλεκτική δηλητηρίαση, όπου διάφορα υλικά εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια ή μέσα στους πόρους των στερεών καταλυτών καλύπτοντας αρχικά, κάποιες δραστικές θέσεις και στη συνέχεια περισσότερες καθώς οι πόροι αρχίζουν να φράζουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητας των καταλυτών, επειδή παρεμποδίζεται η πρόσβαση των αντιδρώντων μορίων στις δραστικές θέσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του τύπου της δηλητηρίασης είναι η εναπόθεση άνθρακα στις καταλυτικές επιφάνειες. Η επιλογή του κατάλληλου φορέα, με συγκεκριμένο μέγεθος και κατανομή μεγέθους πόρων, καθώς και η χρήση κατάλληλου τροποποιητή, μπορούν να αυξήσουν σημαντικά το χρόνο ζωής ενός καταλύτη ο οποίος υφίσταται μη εκλεκτική δηλητηρίαση.

Από τα δηλητήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω, ο φώσφορος (P) περιέχεται σε μικρές ποσότητες στα καύσιμα (περίπου 0.002-0.1 mg/l), αλλά παράγεται και από την κατανάλωση λαδιών της μηχανής, όπου βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες (1.2 g/l). Η αμόλυβδη βενζίνη περιέχει μόλυβδο (Pb) σε μικρές ποσότητες (περίπου 1 mg/l), ενώ τα καυσαέρια περιέχουν θείο υπό μορφή SO<sub>2</sub> σε συγκέντρωση 20 ppm περίπου. Τέλος, το μαγγάνιο (Mn) είναι πρόσθετο της βενζίνης με σκοπό τη βελτίωση των αντικροτικών (anti-knock) ιδιοτήτων της.

Η απώλεια καταλυτικού υλικού εξαιτίας της τριβής που ασκούν τα καυσαέρια αποτελεί μια από τις σημαντικότερες αιτίες απενεργοποίησης των καταλυτών, ιδιαίτερα στους μονολιθικούς καταλυτικούς μετατροπείς [2,36,38]. Οι υψηλές ταχύτητες ροής και οι μεταβολές στη θερμοκρασία λειτουργίας τους επιταχύνουν την απώλεια μάζας του επιστρώματος (washcoat) και οδηγούν σε μη αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη. Για την αποφυγή των φαινομένων αυτών έχουν βελτιστοποιηθεί οι τεχνικές παρασκευής του μονολιθικού υποστρώματος (ιδιαίτερα αν είναι μεταλλικό), ώστε να αυξηθεί η πρόσφυση του επιστρώματος. Συνήθως

πρακτική είναι η προσθήκη συγκολλητικών υλικών (binders) στο επίστρωμα, όπως είναι το SiO<sub>2</sub> [36].

### 1.3 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΣΤΗΝ ΤΡΙΟΔΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Αν και όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες ενότητες, η τεχνολογία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων παρέχει μια ικανοποιητική λύση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από τα αυτοκίνητα, παρουσιάζει ορισμένες αδυναμίες στις οποίες απαιτείται η εύρεση αποτελεσματικών λύσεων. Τα εν λόγω προβλήματα και οι σύγχρονες τάσεις έρευνας στην τριοδική καταλυτική χημεία παρατίθενται στις επόμενες παραγράφους.

#### 1.3.1 Αντικατάσταση του Rh μέσω της ενίσχυσης των ιδιοτήτων του Pt και Pd

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το Rh είναι πολύ σπανιότερο των άλλων ευγενών μετάλλων άρα και σημαντικά ακριβότερο. Για το λόγο αυτό, η μερική ή ολική αντικατάστασή του στον καταλυτικό μετατροπέα, χωρίς να μειώνεται η απόδοσή του, θα είχε τεράστια οικονομικά οφέλη. Επίσης, η μείωση της χρήσης του θα ήταν επιθυμητή και από περιβαλλοντική άποψη καθώς θα αποκαθίστατο μια ισορροπία της φύσης· ο κύριος καταναλωτής Rh σήμερα είναι ο καταλυτικός μετατροπέας ο οποίος χρησιμοποιεί το Rh σε πολύ διαφορετικά ποσοστά (Rh:Pt=1:5) από αυτά που υποδεικνύει η φύση (~1:15) [1,2]. Στον πίνακα 1.5 παρουσιάζεται η αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυχεία της Ν. Αφρικής. Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι στην Ν. Αφρική παράγεται το 90% της παγκόσμιας ποσότητας πολύτιμων μετάλλων [1,2].

**Πίνακας 1.5** Η αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυκτά της Ν. Αφρικής [1].

Ορυχείο	Pt	Pd	Rh
Merensky	19.6	8.3	1
UG	5.2	4.4	1
Platreef	14	15.3	1

Είναι λοιπόν προφανές ότι επιβάλλεται από οικονομικούς αλλά και περιβαλλοντικούς λόγους η μείωση ή ακόμα και η αντικατάσταση του χρησιμοποιούμενου ποσού Rh στον καταλυτικό μετατροπέα, με παράλληλη διατήρηση ή και αύξηση της αποδοτικότητάς του. Ο στόχος αυτός μπορεί να επιτευχθεί με την κατάλληλη ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων Pt και Pd στις αντιδράσεις αναγωγής των NO<sub>x</sub>. Το επόμενο κεφάλαιο πραγματεύεται τους τρόπους και τα υλικά που μπορούν να δράσουν ως ενισχυτές των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων σε αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα.

Ένα άλλο ευεργετικό αποτέλεσμα από την αντικατάσταση του Rh θα ήταν η ευκολότερη ανακύκλωση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων καθώς σήμερα η παρουσία των τριών συνήθως ευγενών μετάλλων στη σύνθεση τους, απαιτεί δύσκολες και πολύπλοκες διεργασίες διαχωρισμού των μετάλλων αυτών με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στις παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων αυτών, δυσχεραίνοντας το διαχωρισμό τους. Σαν συνέπεια, παρουσιάζεται αντιοικονομική η ανακύκλωση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων, αποτρέποντας έτσι τις προσπάθειες για παρακίνηση επενδύσεων προς αυτή την κατεύθυνση. Η έκβαση αυτή όμως, θα δημιουργήσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθόσον δεδομένου του συνεχόμενα αυξανόμενου αριθμού αυτοκινήτων [3], η κατανάλωση των καταλυτικών μετατροπέων είναι τεράστια. Για το σκοπό αυτό, είναι απαραίτητη η σύνθεση νέων καταλυτικών μετατροπέων που θα παρουσιάζουν ευκολότερη και οικονομικότερη διαδικασία ανακύκλωσης.

### **1.3.2 Έλεγχος εκπομπών κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα**

Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στη λειτουργία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων είναι η αντιμετώπιση των εκπεμπόμενων άκαυστων υδρογονανθράκων κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα. Όπως αποκαλύφθηκε από τις διαδικασίες μέτρησης ρύπων FTP στις Η.Π.Α. και MEG στην Ευρώπη, κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα παράγεται το 50-80% των συνολικών εκπομπών άκαυστων υδρογονανθράκων, καθώς ο καταλύτης χρειάζεται κατά μέσο όρο

περίπου 2 min για να φτάσει τη θερμοκρασία έναυσης ως προς τη μετατροπή των υδρογονανθράκων (θερμοκρασία έναυσης: η θερμοκρασία που απαιτείται για την 50% μετατροπή ενός ρύπου) [13].

Μια προσέγγιση αποτελεί η τοποθέτηση μιας παγίδας από ζεόλιθο πριν τον καταλυτικό μετατροπέα για τη ρόφηση των HCs σε χαμηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια την εκρόφησή τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C, όπου στη συνέχεια μπορούν να απομακρυνθούν από τον καταλυτικό μετατροπέα. Βασικό μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι ότι δεν έχουν βρεθεί προς το παρόν υλικά τα οποία μπορούν να συγκρατούν τους HCs έως τη θερμοκρασία έναυσης των (250-300°C), καθώς και η απενεργοποίησή τους κάτω από τις υδροθερμικές συνθήκες που επικρατούν στα καυσαέρια των αυτοκινήτων [3,13].

Μια άλλη λύση προς αυτή την κατεύθυνση είναι ο ηλεκτρικά ή χημικά προθερμαινόμενος καταλυτικός μετατροπέας. Στην πρώτη περίπτωση τοποθετείται ένας προ-καταλύτης ο οποίος έχει μεταλλικό υπόστρωμα (να υπενθυμίσουμε ότι το μεταλλικό υπόστρωμα θερμαίνεται γρηγορότερα από το κεραμικό) το οποίο θερμαίνεται ηλεκτρικά. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η θερμοκρασία έναυσης των HCs σε λιγότερο από 15 sec [13]. Η λύση αυτή είναι εφικτή, αλλά δαπανηρή, εξαιτίας της αυξημένης απαίτησης ενέργειας για τη θέρμανση του προκαταλύτη καθώς και του αυξημένου κόστους του μεταλλικού υποστρώματος. Η δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνει τη χημική προθέρμανση του καταλύτη, μέσω της διαβίβασης μίγματος H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> ή πλούσιου μίγματος σε CO στον καταλύτη. Καθώς η οξείδωση του CO και του H<sub>2</sub> αποτελούν εξώθερμες αντιδράσεις και λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες στους καταλυτικούς μετατροπείς, παρατηρείται ταχεία άνοδος της θερμοκρασίας του μετατροπέα. Ωστόσο, η δυσκολία αποθήκευσης H<sub>2</sub> στα αυτοκίνητα και η χρήση πλούσιου μίγματος σε καύσιμο που έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων HCs θα απαιτούσε την επιπρόσθετη τοποθέτηση παγίδας υδρογονανθράκων.

Οι παραπάνω τεχνολογίες εκτός από τα πρακτικά προβλήματα που καθιστούν δύσκολη την υιοθέτησή τους προς το παρόν, συνοδεύονται και από αυξημένο κόστος. Η προσέγγιση που κερδίζει συνεχώς έδαφος τα τελευταία χρόνια, είναι αυτή της τοποθέτησης ενός μικρού καταλύτη (closed coupled catalyst, CCC) (10-30%

του όγκου του κύριου καταλύτη) [12] ακριβώς μετά την πολλαπλή εξαγωγή των καυσαερίων από τον κινητήρα και πριν τον κύριο καταλύτη, αγγίζοντας τη θερμοκρασία έναυσης των υδρογονανθράκων σε 10 sec περίπου [3]. Βασική λειτουργία αυτού του καταλύτη είναι η οξειδωση των υδρογονανθράκων και του CO τα 2 πρώτα λεπτά μετά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα. Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι η τοποθέτηση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα πιο κοντά στην πολλαπλή εξαγωγή των καυσαερίων. Είναι εμφανές ότι η υιοθέτηση αυτής της τεχνικής απαιτεί την ανάπτυξη καταλυτικών μετατροπέων με αυξημένη θερμική σταθερότητα καθώς οι closed-coupled καταλύτες εκτίθενται σε θερμοκρασίες έως και 1100°C. Για το σκοπό αυτό τα τελευταία χρόνια διενεργείται συστηματική έρευνα ως προς την ανάπτυξη θερμοανθεκτικών καταλυτικών υλικών, η οποία επικεντρώνεται κυρίως στη χρήση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [3,13,19] όπως αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο.

### **1.3.3 Βελτίωση απόδοσης κινητήρων που λειτουργούν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (Lean-burn engines)**

Οι κινητήρες lean-burn αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία κινητήρων αυτοκινήτων καθώς λειτουργούν σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο (περίσσεια αέρα), παρέχοντας έτσι οικονομία καυσίμου, την απαιτούμενη ποσότητα  $\text{O}_2$  για την πλήρη καύση των HCs καθώς και μειωμένες εκπομπές  $\text{CO}_2$  (σαν αποτέλεσμα του μειωμένου ποσού καυσίμου που χρησιμοποιεί ο κινητήρας). Το  $\text{CO}_2$  είναι ένα μη τοξικό αέριο αλλά με γνωστή συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, σύμφωνα με τα μέτρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, απαιτείται μείωση του εκπεμπόμενου  $\text{CO}_2$  από τα καινούρια αυτοκίνητα σε 120 gr/Km έως το 2012· δηλαδή μείωση περίπου κατά 25% έναντι των σημερινών επιπέδων [7,8]. Οι απαιτήσεις αυτές οδηγούν αναπόφευκτα σε κατάλληλες τροποποιήσεις των κινητήρων με στόχο τη μειωμένη κατανάλωση καυσίμου. Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι αποτελεσματικοί ως προς τη μετατροπή των τριών ρύπων ( $\text{CO}$ , HCs και  $\text{NO}_x$ ) σε ένα πολύ στενό παράθυρο λειτουργίας κοντά στις στοιχειομετρικές συνθήκες ( $\lambda \approx 1$ ). Αντίθετα, υπό οξειδωτικές συνθήκες ευνοείται η πλήρης μετατροπή του CO και των

HCs, αλλά μειώνεται δραστικά η απομάκρυνση των NO<sub>x</sub>. Για το λόγο αυτό, η περίσσεια O<sub>2</sub> στους κινητήρες αυτού του τύπου αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για τη χρήση τους καθώς η περίσσεια O<sub>2</sub> δρα ανταγωνιστικά με τα NO<sub>x</sub> ως προς τα αναγωγικά είδη και κυρίως το CO [3,12,66]. Συνεπώς μια ακόμη πρόκληση της περιβαλλοντικής κατάλυσης είναι η εύρεση καταλυτικών συστημάτων ικανών να μετατρέπουν αποτελεσματικά τα NO<sub>x</sub> κάτω από συνθήκες περισσειας O<sub>2</sub>.

Το κατάλληλο ερέθισμα προς αυτή την κατεύθυνση δόθηκε το 1991 με την παρατήρηση ότι οι υδρογονάνθρακες μπορούν να αποτελέσουν εξαιρετικά αναγωγικά μέσα για την καταλυτική αναγωγή των NO<sub>x</sub> κάτω από οξειδωτικές συνθήκες [67]. Η παρατήρηση αυτή έφερε νέες προκλήσεις στον τομέα της έρευνας σχετικά με την απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> κάτω από αυτές τις συνθήκες και συνεχίζεται έως και σήμερα. Η έρευνα που διεξάγεται όσον αφορά την αποτελεσματική μείωση των εκπομπών από τους καταλύτες αυτού του τύπου, επικεντρώνεται κυρίως σε ζεολιθικά υλικά και υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων [3-5,66-72].

Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα στην αναγωγή των NO<sub>x</sub> η οποία όμως συνοδεύεται από χαμηλή εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>. Επίσης, βασικό μειονέκτημά τους είναι η χαμηλή αντοχή σε δηλητηρίαση από SO<sub>2</sub> και η μικρή αντοχή στην παρουσία υδρατμών που εμπεριέχονται στα καυσαέρια [57]. Από την άλλη πλευρά, οι υποστηριγμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων εμφανίζονται πιο αποτελεσματικοί στην αναγωγή των NO<sub>x</sub> κάτω από τις συνθήκες αυτές [3,12,67-70]. Από αυτούς, οι υποστηριγμένοι σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καταλύτες Pt ξεχωρίζουν, εξαιτίας της υψηλής δραστικότητά τους κατά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO<sub>x</sub> σε χαμηλές θερμοκρασίες και της αντοχής τους στις συνθήκες των πραγματικών καυσαερίων [68]. Δυστυχώς και σε αυτή την περίπτωση παράγονται σημαντικές ποσότητες N<sub>2</sub>O, περιορίζοντας έτσι την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> σε πολύ χαμηλά ποσοστά [68-70]. Με κατάλληλη ενίσχυση όμως, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, τα υλικά αυτά μπορούν να αποδειχτούν αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> κάτω από συνθήκες περισσειας O<sub>2</sub> επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα υψηλές τιμές εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub> [63-65,67-71,73]. Εν συντομία, ο ρόλος των ενισχυτών έγκειται στην ικανότητά τους να ενισχύουν τη ρόφηση ειδών NO<sub>x</sub> υπό οξειδωτικές συνθήκες και

εν συνεχεία την εκρόφησή τους κατά την εναλλαγή σε αναγωγικές, όπου και ευνοείται η αναγωγή των ειδών αυτών.



**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Ι.Β. Γεντεκάκης, 'Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες', Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999.
- [2] Π. Σταυρόπουλος, Θ. Μανίκας, *Καταλύτες Αυτοκινήτων*, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα, 2000.
- [3] J. Kaspar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [4] R. Burch, *Catal. Rev.* 46 (2004) 271.
- [5] J. N. Armor, *Appl. Catal. B* 1 (1992) 221.
- [6] M. V. Twigg, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 2.
- [7] <http://europa.eu>
- [8] <http://euractiv.com>
- [9] Ν. Τζιαφέρης, Α. Βαρδακάς, 'Συστήματα ψεκασμού και καταλυτική τεχνολογία', Εκδόσεις Ίων, Αθήνα 1999.
- [10] R. M. Heck and R. J. Farrauto, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 443.
- [11] V.I. Parvulescu, P. Grange and B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
- [12] G.C. Koltsakis and A.M. Stamatelos, *Prog. Energy Combust. Sci.* 23 (1997) 1.
- [13] R.J Farrauto and R.M. Heck, *Catal. Today* 55 (2000) 179.
- [14] P. Avila, M. Montes and E.E. Miro, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11.
- [15] H. Santos and M. Costa, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 291.
- [16] R.M. Heck, S. Gulati and R.J. Farrauto, *Chem. Eng. J* 82 (2001) 149.
- [17] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (2001) 345.
- [18] H.S. Gandhi, G.W. Graham and R.W. McCabe, *J. Catal.* 216 (2003) 433.
- [19] M. Shelef and R.W. McCabe, *Catal. Today* 62 (2000) 35.
- [20] K.C. Taylor, *Catal. Rev.* 35 (1993) 457.
- [21] M. Rashidzadeh, M.H. Peyrovi and R. Mondegarian, *React. Kinet. Catal. Let.* 69 (2000) 115.
- [22] M. Skoglundh, H. Johansson, L. Lowendahl, K. Jansson, L. Dahl and B. Hirschauer, *Appl. Catal. B* 7 (1996) 299.
- [23] T. Kobayashi, T. Yamada and K. Kayano, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 287.

- [24] J. Noh, O.B. Yang, D.H. Kim and S.I. Woo, *Catal. Today* 53 (1999) 575.
- [25] D.H. Kim, S.I. Woo, J. Noh and O.B. Yang, *Appl. Catal. A* 207 (2001) 69.
- [26] R.Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, P. Rumori, G. Gubitosa and M. Graziani, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 157.
- [27] A.Inglesias-Juez, A.B. Hungria, A. Martinez-Arias, J.A. Anderson and M. Fernandez-Garcia, *Catal. Today* 143 (2009) 195.
- [28] J.G. Chen, M.L. Colaianni, J.T. Yates Jr and G.B. Fisher, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5059.
- [29] R.W. McCabe, R.K. Usmen, K. Ober and H.S. Gandhi, *J. Catal.* 151 (1995) 385.
- [30] D.D. Beck, T.W. Capehart, C. Wong and D.N. Belton, *J. Catal.* 144 (1993) 311.
- [31] H. Muraki and G. Zhang, *Catal. Today* 63 (2000) 337.
- [32] G. Ranga Rao, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kaspar, G. Vlaic, G. Balducci, S. Meriani, G. Gubitosa, A. Cremona and M. Graziani, *J. Catal.* 162 (1996) 1
- [33] Z. Zengzan, L. Bing, Z. Aimin, L. Jun and Z. Yunkun, *J. Rare Earth Met.* 24 (2006) 35.
- [34] T. Nakatsuji, J. Ruotoistenmäki, V. Komppa, Y. Tanaka and T. Uekusa, *Appl. Catal. B* 38 (2002) 101.
- [35] V.G. Papadakis, C.A. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *Catal. Today* 29 (1996) 71.
- [36] Χ. Α. Κορδούλης και Α. Σ. Λυγουργιώτης, 'Καταλυτικές Επιφάνειες', Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003.
- [37] X. Wu, B. Yang and D. Weng, *J. Alloys Comp.* 376 (2004) 241.
- [38] P. Forzatti and L. Lietti, *Catal. Today* 52 (1999) 165.
- [39] F. Oudet, P. Courtine and A. Vejux, *J. Catal.* 114 (1988) 112.
- [40] L.J. Alvarez, J.P. Jacobs, J.F. Sanz and J.A. Odriozola, *Solid State Ion.* 95 (1997) 73.
- [41] O.V. Mokhnachuk, S.O. Soloviev and A.Yu. Kapran, *Catal. Today* 119 (2007) 145.
- [42] G.D. Angel, C. Guzman, A. Bonilla, G. Torres and J.M. Padilla, *Mat. Letters* 59 (2005) 499.
- [43] X. Chen, Y. Liu, G. Niu, Z. Yang, M. Bian and A. He, *Appl. Catal. A* 205 (2001) 159.
- [44] M. Ozawa and Y. Nishio, *J. Alloys Comp.* 374 (2004) 397.
- [45] F. Oudet and A. Vejux, *Appl. Catal.* 50 (1989) 79.

- [46] M. Valden, R. L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimaki, A. Lahti and M. Harkonen, *J. Catal.* 161 (1996) 614.
- [47] L.F. Liotta and G. Deganello, *J. Mol. Catal. A* 204-205 (2003) 763.
- [48] M.C. Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro and J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1462.
- [49] A. Piras, A. Trovarelli and G. Dolcetti, *Appl. Catal. B* 28 (2000) L77.
- [50] A.F. Ahlstrom-Silversand and C.U.I. Odenbrand, *Appl. Catal. A* 153 (1997) 157.
- [51] N. Jagtap, S.B. Umbarkar, P. Miquel, P. Granger and M.K. Dongare, *Appl. Catal. B* 90 (2009) 416.
- [52] J.R. Sohn, W.C. Park and D.C. Shin, *J. Mol. Catal. A* 256 (2006) 156.
- [53] F.S. Azad and D. Zhang, *Catal. Today* 68 (2001) 161.
- [54] V. Kumar, N. Lee and C.B. Almquist, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 101.
- [55] T.I. Halkides, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 415.
- [56] S.T. Choo, S.D. Yim, I.S. Nam, S.W. Ham and J.B. Lee, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 237.
- [57] M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis and R.M. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 330.
- [58] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Palermo and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 293.
- [59] N. Macleod, J. Isaac, and R. M. Lambert, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 335.
- [60] T. Tanaka, K. Yokota, N. Isomura, H. Doi and M. Sugiura, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 199.
- [61] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *J. Catal.* 198 (2001) 142.
- [62] H. Shinjoh, T. Tanabe, H. Sobukawa and M. Sugiura, *Top. Catal.* 16-17 (2001) 95.
- [63] F. Basile, G. Fornasari, A. Grimandi, M. Livi and A. Vaccari, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 58.
- [64] K. Yamazaki, N. Takahashi, H. Shinjoh and M. Sugiura, *Appl. Catal. B* 53 (2004) 1.
- [65] K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yokota and M. Sugiura, *Appl. Catal. B* (2001) 459.
- [66] S. Bhattacharyya and R.K. Das, *Int. J. Energy Research* 23 (1999) 351.
- [67] M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today* 10 (1991) 57.

[68] M.D. Amiridis, T. Zhang and R.B. Farrauto, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 203.

[69] P. Ciambelli, P. Corbo and F. Migliardini, *Catal. Today* 59 (2000) 279.

[70] A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Catal. B* 13 (1997) 1.

[71] D. N. Belton and K.C. Taylor, *Solid State Mat. Science* 4 (1999) 97.

[72] F. Garin, *Catal. Today* 89 (2004) 255.

[73] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183.

# ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΤΩΝ

---

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η τεχνολογία του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (TWC) αποτελεί μια ικανοποιητική λύση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από το αυτοκίνητο. Εντούτοις, οι υφιστάμενοι καταλυτικοί μετατροπείς παρουσιάζουν αδυναμίες οι οποίες συνοψίζονται ως εξής:

1. **Κόστος τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων (TWCs):** Το κόστος των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων είναι ιδιαίτερα υψηλό για δυο κυρίως λόγους: έχουν σχετικά υψηλή φόρτιση ευγενών μετάλλων και χρησιμοποιούν το σπάνιο και ακριβό Rh το οποίο αποτελεί το συστατικό 'κλειδί' για την αναγωγή των NO<sub>x</sub>. Είναι προφανές ότι η μείωση της φόρτισης σε ευγενή μέταλλα και η αντικατάσταση του ακριβού Rh, μέσω της ενίσχυσης των ιδιοτήτων των άλλων δυο ευγενών μετάλλων (Pt και Pd) ως προς τις αντιδράσεις de-NO<sub>x</sub>, θα μεταφραζόταν σε σημαντική ελάττωση του κόστους.
2. **Δύσκολη και αντιοικονομική ανακύκλωση των TWCs:** Η παρουσία τριών ευγενών μετάλλων στη σύνθεση των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων απαιτεί τη χρήση πολύπλοκων διεργασιών διαχωρισμού τους με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων αυτών, δυσχεραίνοντας έτσι το διαχωρισμό τους. Σαν συνέπεια, η διεργασία της ανακύκλωσης των TWCs κρίνεται αντιοικονομική αποτρέποντας έτσι τις επενδύσεις προς αυτό τον τομέα και δημιουργώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης νέων απλούστερων καταλυτικών

συστημάτων που θα παρουσιάζουν εύκολη και οικονομικότερη διαδικασία ανακύκλωσης.

3. **Διάρκεια ζωής των TWCs:** Τα μέτρα που θεσπίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Η.Π.Α., εκτός από τα συνεχώς αυστηρότερα όρια εκπομπής ρύπων, απαιτούν και ικανοποιητική λειτουργία των TWCs έως τα 120.000 Km. Επιπρόσθετα, καθώς μια λύση για την αντιμετώπιση των εκπομπών κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα είναι η τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα πιο κοντά στο θάλαμο καύσης, όπου επιτυγχάνονται μεν μεγαλύτερες μετατροπές των ρύπων, αλλά ο καταλυτικός μετατροπέας εκτίθεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (έως και 1100°C), απαιτείται η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών με αυξημένη θερμική σταθερότητα.
4. **Αδυναμία ικανοποιητικής λειτουργίας των TWCs σε συνθήκες κινητήρων lean-burn και diesel (περίσσειας O<sub>2</sub>):** Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι εμπορικοί καταλυτικοί μετατροπείς λειτουργούν ικανοποιητικά σε ένα πολύ στενό παράθυρο λειτουργίας του λόγου λ. Οι πρωτοποριακοί κινητήρες lean-burn, οι οποίοι είναι ενεργειακά αποδοτικότεροι και οικονομικότεροι, λειτουργούν κάτω από οξειδωτικές συνθήκες όπου οι υφιστάμενοι εμπορικοί καταλυτικοί μετατροπείς αδυνατούν να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά τους εκπεμπόμενους ρύπους NO<sub>x</sub>.

Τα παραπάνω προβλήματα που σχετίζονται με την τεχνολογία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών σε συνδυασμό με τα συνεχώς αυστηρότερα όρια που θεσπίζονται ως προς τις μέγιστες επιτρεπόμενες εκπομπές ρύπων και τη διάρκεια ζωής των καταλυτών, έχουν στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον προς την εύρεση καινοτόμων καταλυτικών υλικών που θα ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στις απαιτήσεις αυτές και θα είναι ταυτόχρονα οικονομικότερα των υπάρχοντων. Οι προσπάθειες αυτές εντοπίζονται κυρίως στις παρακάτω κατευθύνσεις:

1. Ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων σε αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στον καταλυτικό μετατροπέα με χρήση ενεργών ή/και εμπλουτισμένων φορέων. Αυτός ο τρόπος ενίσχυσης βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα, οι οποίες περιγράφονται με τους όρους MSI (Metal Support Interactions) και SMSI (Strong Metal Support

Interactions). Η ενίσχυση με εμπλουτισμένους φορείς βασίζεται στην έμμεση τροποποίηση των ιδιοτήτων του μετάλλου μέσω της τροποποίησης των φυσικοχημικών και δομικών χαρακτηριστικών του φορέα πάνω στον οποίο είναι υποστηριγμένο το μέταλλο (ενεργή φάση). Η τροποποίηση των ιδιοτήτων του μετάλλου αποδίδεται στις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις με τον τροποποιημένο φορέα και περιγράφεται με τον όρο DIMSI (Dopant Induced Metal Support Interactions).

2. Ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων με χρήση προωθητών, που έρχονται σε άμεση επαφή με την καταλυτικά ενεργό φάση, αλληλεπιδρώντας ηλεκτρονιακά ή στερεοχημικά με αυτήν, επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο τις καταλυτικές της ιδιότητες. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται επιφανειακή προώθηση.

## 2.2 ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ ΦΟΡΕΩΝ

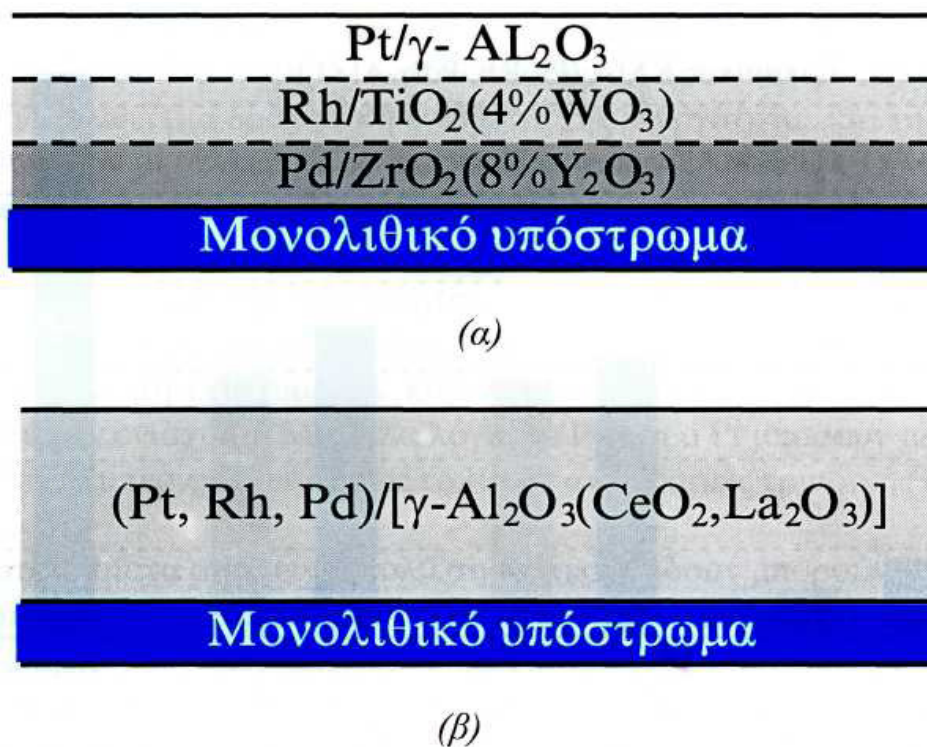
### 2.2.1 Αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (MSI, SMSI και DIMSI)

Οι φορείς που χρησιμοποιούνται στην ετερογενή κατάλυση για τη διασπορά των ενεργών φάσεων δεν είναι πάντα ανενεργά υλικά. Εκτός από το ότι επιδρούν στις μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες του καταλύτη, μπορούν να επιδράσουν σημαντικά και στις καταλυτικές του ιδιότητες (ενεργότητα και εκλεκτικότητα). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα (Metal Support Interaction, MSI) και έχει παρατηρηθεί σε ποικιλία ετερογενών καταλυτικών συστημάτων.

Το έναυσμα δόθηκε από τους Tauster et al. [1], οι οποίοι ανέφεραν ότι η αναγωγή σε υψηλές θερμοκρασίες (500°C και άνω), προκαλεί δραματική μείωση της ικανότητας ρόφησης H<sub>2</sub> και CO ευγενών μετάλλων τα οποία είναι υποστηριγμένα σε αναγωγίμους φορείς, και ιδιαίτερα στο TiO<sub>2</sub>. Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα φορέων που παρουσιάζουν τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις με τις καταλυτικά ενεργές φάσεις είναι: TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [2-13].

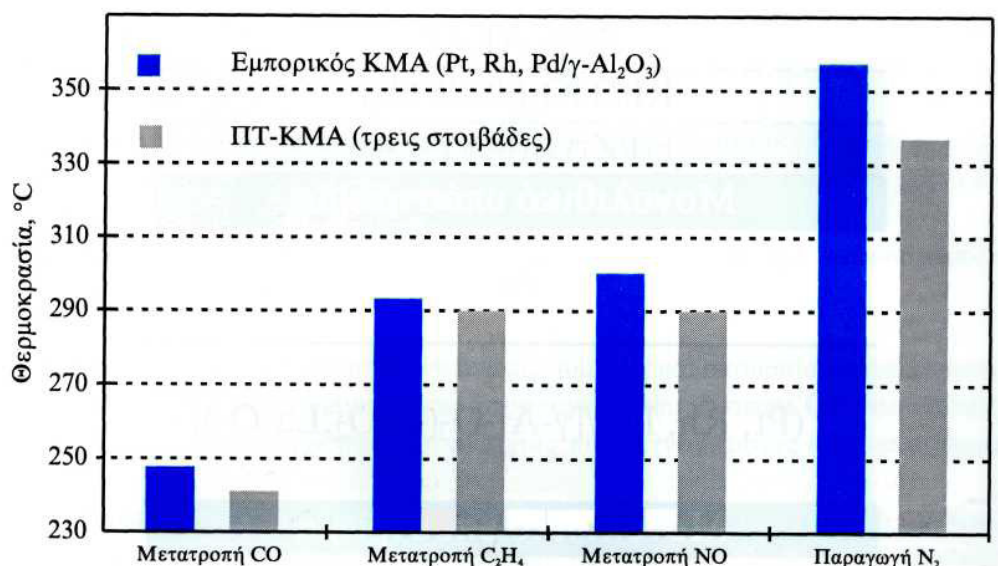
Οι Yentekakis et al. [14], Pliangos et al. [15] και Papadakis et al. [16], διερεύνησαν την επίδραση του φορέα στις αντιδράσεις οξείδωσης του CO και του C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> και

αναγωγής του NO από CO σε καταλύτες ευγενών μετάλλων Pt, Pd, Rh [14-16]. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , YSZ,  $\text{TiO}_2$ , doped- $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  και doped- $\text{ZrO}_2$ . Παρατηρήθηκε ότι ο Pt υποστηριγμένος σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , το Pd υποστηριγμένο σε  $\text{ZrO}_2$  (τροποποιημένη με 8 wt.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) και το Rh σε  $\text{TiO}_2$  (τροποποιημένο με 4wt.%  $\text{WO}_3$ ), επιδεικνύουν 10 φορές υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με την περίπτωση που και τα τρία μέταλλα είναι υποστηριγμένα στον ίδιο φορέα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Οι ερευνητές απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά στα φαινόμενα MSI και DIMSI. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά οι ερευνητές προχώρησαν στην ανάπτυξη ενός καταλυτικού μετατροπέα, οποίος αποτελείται από τρεις στοιβάδες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Ο καταλύτης αυτός παρουσίασε υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 2.2 κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, σε σύγκριση με έναν εμπορικό καταλύτη Pt-Rh-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  ο οποίος περιείχε τη διπλάσια ποσότητα σε ευγενή μέταλλα.



**Σχήμα 2.1** (α) Κατανομή ενεργών φάσεων στον προηγμένης τεχνολογίας τριστοιβαδικό καταλυτικό μετατροπέα, και (β) σε έναν εμπορικό τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα [17].





**Σχήμα 2.2** Σύγκριση των θερμοκρασιών όπου επιτυγχάνεται 50% μετατροπή των NO, CO και C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, για τον τριστοιβαδικό και τον εμπορικό καταλυτικό μετατροπέα [17].

Οι Ioannides και Verykios [18], μελέτησαν την επίδραση του φορέα σε καταλύτες Rh για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO και παρατήρησαν ότι υψηλότερη απόδοση επιτυγχάνεται κατά την εναπόθεση του Rh στο TiO<sub>2</sub> σε σύγκριση με τους φορείς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub>, ενώ τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης Rh/SiO<sub>2</sub>.

Αρχικά το φαινόμενο SMSI αποδόθηκε κυρίως σε γεωμετρικού τύπου αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα, όπως για παράδειγμα μεταφορά TiO<sub>x</sub> (x<2) στην επιφάνεια του καταλύτη προκαλώντας παρεμπόδιση των ενεργών κέντρων [19], αλλά αργότερα έγινε γνωστό ότι και ο ηλεκτρονικός παράγοντας διαδραματίζει εξίσου σημαντικό ρόλο [20-22]. Οι Sagdeghi et al. [23], υποστηρίζουν ότι οι υποξειδικές μορφές TiO<sub>x</sub> (x<2) αλληλεπιδρούν με τα σωματίδια του Rh μέσω του σχηματισμού ιοντικού δεσμού Rh-Ti που προέρχεται από τη μεταφορά φορτίου από τα ανηγμένα ιόντα Ti στο μέταλλο.

Όσον αφορά το φαινόμενο DIMSI, παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Verykios et al. [24], για να περιγράψει τη μεταβολή των καταλυτικών ιδιοτήτων του Pt κατά την εναπόθεσή του σε TiO<sub>2</sub> εμπλουτισμένο με ιόντα μικρότερου ή μεγαλύτερου σθένους. Πιο αναλυτικά, παρατηρήθηκε ότι όταν ο φορέας εμπλουτίστηκε με ιόντα μεγαλύτερου σθένους (>4), το αποτέλεσμα ήταν η σημαντική μείωση της χημειοροφητικής ικανότητας σε H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>, ενώ ο εμπλουτισμός με ιόντα μικρότερου σθένους (<4) δεν είχε σημαντική επίδραση στις

χημειοροφητικές ιδιότητες του Pt. Οι συγγραφείς εξήγησαν τα αποτελέσματα αυτά με βάση τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια μετάλλου φορέα, μέσω της μεταφοράς φορτίου από τον εμπλουτισμένο φορέα στο μέταλλο. Ειδικότερα, οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι ο εμπλουτισμός του φορέα με ιόντα μεγαλύτερου σθένους έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του επιπέδου Fermi ή τη μείωση του έργου εξόδου, το οποίο με τη σειρά του εξηγεί τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το φορέα στο μέταλλο. Έτσι, μειώνεται το έργο εξόδου του Pt, το οποίο οδηγεί σε μερική πλήρωση των d-τροχιακών του, προσεγγίζοντας την ηλεκτρονική διαμόρφωση του Au ο οποίος δεν χημειοροφά ικανοποιητικά το H<sub>2</sub> ή το O<sub>2</sub> [24,25].

Η επίδραση της τροποποίησης του φορέα TiO<sub>2</sub> με ιόντα W<sup>6+</sup> σε καταλύτες Rh μελετήθηκε από τους Ioannides et al. [26], οι οποίοι αναφέρουν τη μειωμένη αλληλεπίδραση του Rh με το τολουόλιο και το βενζόλιο και τη μείωση της έντασης των δεσμών τους στην περίπτωση που το Rh υποστηρίζεται στην τροποποιημένη TiO<sub>2</sub>, όπως προέκυψε από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD). Οι συγγραφείς απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα επικαλούμενοι τη θεωρία ημιαγωγού-μετάλλου [27].

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, όταν μέταλλο και ημιαγωγός (φορέας στην περίπτωση αυτή) με διαφορετικά επίπεδα Fermi βρεθούν σε επαφή, λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνειά τους μεταφορά ηλεκτρονίων έτσι ώστε να εξισωθούν τα ενεργειακά τους επίπεδα στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η κατεύθυνση της μεταφοράς ηλεκτρονίων εξαρτάται από τις τιμές του έργου εξόδου των δυο επιφανειών που έρχονται σε επαφή. Αν πριν την επαφή το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι υψηλότερο από αυτό του μετάλλου, δηλαδή το έργο εξόδου του είναι χαμηλότερο, τότε μετά την επαφή ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας θα κινηθούν από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο έως ότου εξισωθούν τα επίπεδα Fermi. Το αντίθετο θα συμβεί στην περίπτωση που το επίπεδο Fermi του μετάλλου είναι υψηλότερο από αυτό του ημιαγωγού. Η μεταφορά ηλεκτρονίων προς ή από το μέταλλο επιφέρει εμπλουτισμό ή υποβάθμιση, αντίστοιχα, του ηλεκτρονιακού νέφους της μεταλλικής επιφάνειας, γεγονός που αντικατοπτρίζεται άμεσα στις χημειοροφητικές και καταλυτικές της ιδιότητες.

Το  $\text{CeO}_2$  το οποίο είναι επίσης αναγωγίμο οξείδιο και χρησιμοποιείται ευρύτατα στην τεχνολογία του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα, αποτέλεσε τα τελευταία χρόνια το αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών [28-34] όσον αφορά το φαινόμενο αυτό. Οι Liotta et al. [32], συνοψίζουν τις εξηγήσεις που δόθηκαν για την επίδραση της οξειδωτικής/αναγωγικής επεξεργασίας στην απόδοση καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε  $\text{CeO}_2$  ή  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ως εξής: (α) δημιουργία κράματος μεταξύ του Pt και του Ce κατά την αναγωγή σε θερμοκρασίες άνω των  $900^\circ\text{C}$ , (β) ενσωμάτωση του Pt από το μερικώς ανηγμένο Ce, για θερμοκρασίες αναγωγής από  $500^\circ\text{C}$  έως  $900^\circ\text{C}$ , και (γ) καθαρές ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις για θερμοκρασίες αναγωγής άνω των  $500^\circ\text{C}$ . Όπως επισημαίνεται στη βιβλιογραφία [30,35], τα χαρακτηριστικά του φαινομένου ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα (SMSI) υποδηλώνουν ότι απαιτείται επεξεργασία υπό αναγωγικές συνθήκες για να ενεργοποιηθεί το φαινόμενο αυτό. Παρόλα αυτά, είναι γνωστό ότι απενεργοποίηση των καταλυτών μπορεί να επέλθει από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και από επεξεργασία κάτω από ισχυρά οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες [36]. Οι Fan et al. [37], παρατήρησαν την απουσία ζωνών ρόφησης γραμμικά ροφημένου CO στον Pt, μετά από θερμική επεξεργασία στους  $1050^\circ\text{C}$  και απέδωσαν το γεγονός αυτό εν μέρει στην ενσωμάτωση του Pt στο φορέα  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  σαν αποτέλεσμα του φαινομένου SMSI.

### **2.2.2 Ο ρόλος του $\text{CeO}_2$ στην τριοδική καταλυτική χημεία**

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, το  $\text{CeO}_2$  αποτελεί τον πιο συχνά χρησιμοποιούμενο ενισχυτή στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων. Η ιστορία της χρήσης του ξεκινά από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 και σήμερα αποτελεί βασικό συστατικό των TWCs [38].

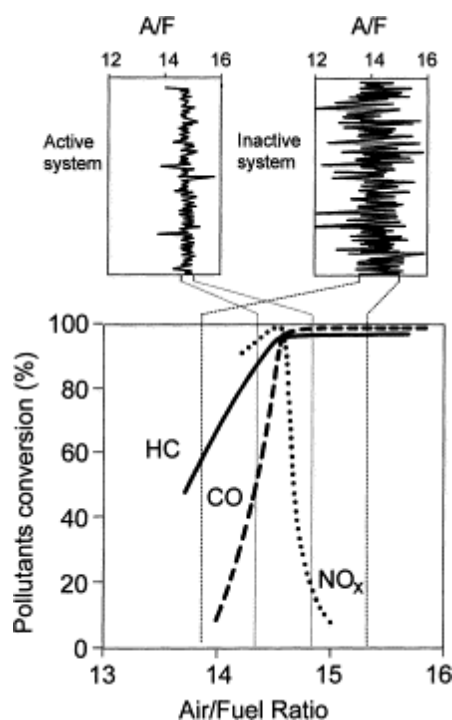
Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς λειτουργούν κάτω από δυναμικές συνθήκες γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο ( $\text{Air/Fuel} = 14.63$ ) με αποτέλεσμα ο λόγος αέρα/καύσιμο να ταλαντώνεται συνεχώς γύρω από αυτό [38], παρουσιάζοντας απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά που παρατηρείται στη στοιχειομετρική αναλογία αέρα/καύσιμο. Η διακύμανση αυτή ανάμεσα σε αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες υποβαθμίζει σημαντικά τις μετατροπές και των τριών ρύπων. Η προσθήκη  $\text{CeO}_2$  περιορίζει τις διακυμάνσεις αυτές εξαιτίας της

ιδιότητάς του να αποθηκεύει O<sub>2</sub> υπό συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub> και στη συνέχεια να το απελευθερώνει κατά την εναλλαγή σε αναγωγικές συνθήκες σαν συνέπεια της οξειδωαναγωγικής του συμπεριφοράς Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> [39]. Η ιδιότητα αυτή είναι γνωστή σαν ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC). Μια γενική εικόνα του φαινομένου αυτού μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μια έμμεση ρύθμιση του λόγου λ σε τιμές πολύ κοντά στη μονάδα όπου επιτυγχάνεται η βέλτιστη λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα. Σήμερα το CeO<sub>2</sub> έχει αντικατασταθεί από τα μικτά οξείδια Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, τα οποία παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα [40,41].

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3, η μείωση της διακύμανσης του λόγου A/F διατηρεί τη μετατροπή των ρύπων σε υψηλές τιμές κατά τη συνεχή εναλλαγή των συνθηκών από αναγωγικές σε οξειδωτικές.



**Σχήμα 2.3** Επίδραση του λόγου A/F στις μετατροπές των HCs, CO και NO [38].

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι τα τελευταίας τεχνολογίας καταλυτικά αυτοκίνητα οφείλουν να είναι εφοδιασμένα με ένα πολύπλοκο σύστημα ελέγχου της καλής λειτουργίας των καταλυτικών μετατροπών, το οποίο αποτελείται από

δύο ανιχνευτές οξυγόνου, έναν πριν την είσοδο των καυσαερίων στον καταλυτικό μετατροπέα και έναν δεύτερο ο οποίος βρίσκεται στην έξοδο του καταλύτη. Το σύστημα αυτό (On-Board Diagnostics) συγκρίνει τη συγκέντρωση στην είσοδο και την έξοδο του καταλύτη και με αυτό τον τρόπο ανιχνεύει τις διακυμάνσεις του λόγου A/F. Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητή η αναγκαιότητα συστατικών τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης O<sub>2</sub> καθώς αυτή είναι αντιπροσωπευτική της βέλτιστης λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα.

Εκτός από την αντίδραση (2.1), εξαιτίας της ύπαρξης πολλών αναγωγικών και οξειδωτικών ειδών στα καυσαέρια των αυτοκινήτων, οι παρακάτω αντιδράσεις συνεισφέρουν επίσης στην αποθήκευση O<sub>2</sub> του CeO<sub>2</sub> [42-46]:



και την απελευθέρωσή του:



Οι αντιδράσεις 2.2-2.5 αν και συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, δεν πρέπει να αγνοούνται καθώς το NO, το H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> αποτελούν ικανοποιητικά οξειδωτικά του Ce<sup>3+</sup>. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε φορείς CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 500°C, γεγονός που υποδεικνύει ότι η συνεισφορά των υδρογονανθράκων στην οξειδωαναγωγική διαδικασία Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> είναι περιορισμένη [44].

Εκτός από την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, το CeO<sub>2</sub> είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο σαν ενισχυτής στους καταλυτικούς μετατροπείς, καθώς παρουσιάζει τις εξής ιδιότητες:

- προώθηση της διασποράς του μετάλλου,
- βελτίωση της θερμικής σταθερότητας της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

- προώθηση της αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (water gas shift) και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό (steam reforming),
- προώθηση της καταλυτικής δράσης σε κέντρα στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα,
- προώθηση της οξειδωσης του CO με τη χρήση πλεγματικού οξυγόνου.

### 2.2.3 Ιδιότητες του CeO<sub>2</sub>

Το Ce έχει τη δυνατότητα να παρουσιάζεται στο οξείδιο του δημητρίου σε δυο οξειδωτικές καταστάσεις +3 και +4. Από θερμοδυναμικής άποψης, το τυπικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό μεταξύ Ce<sup>4+</sup> και Ce<sup>3+</sup> είναι 1.74 V [39], το οποίο υποδεικνύει ότι το Ce(IV) είναι ισχυρό οξειδωτικό. Έτσι σε οξειδωτικές συνθήκες κυριαρχεί το CeO<sub>2</sub>, ενώ υπό αναγωγικές συνθήκες το Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Όσον αφορά τη δομή του CeO<sub>2</sub>, αυτό κρυσταλλώνεται στη δομή του φθορίτη (CaF<sub>2</sub>). Κάθε ανιόν O<sup>2-</sup> περιβάλλεται από ένα τετράεδρο κατιόντων Ce<sup>4+</sup> που είναι τοποθετημένο στο κέντρο μιας κυβικής διαμόρφωσης ισοδύναμων ατόμων O<sup>2-</sup> [47].

Το CeO<sub>2</sub> παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα στη δομή του, η οποία οφείλεται στη σημαντική συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου. Συγκεκριμένα το CeO<sub>2</sub> χαρακτηρίζεται από μια σειρά μη στοιχειομετρικών φάσεων μεταξύ του CeO<sub>2</sub> (Ce(IV)) και Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce(III)). Εξαιτίας της ιδιότητάς του αυτής, έχει την ικανότητα να αποθηκεύει οξυγόνο τόσο στην επιφάνειά του αλλά και στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής του. Οι κενές θέσεις οξυγόνου αποτελούν ατέλειες (ή σφάλματα) της κρυσταλλικής δομής. Γενικά, ο τύπος της ατέλειας που υπερισχύει σε μια κρυσταλλική δομή είναι αυτός στον οποίο αντιστοιχεί η μικρότερη μεταβολή ενθαλπίας [47]. Στην περίπτωση του CeO<sub>2</sub> η ατέλεια που υπερισχύει είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου οι οποίες σταθεροποιούν τη συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή [39].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το CeO<sub>2</sub> παρουσιάζει μια συνεχή σειρά μη στοιχειομετρικών φάσεων CeO<sub>2-x</sub> [48]. Στην κατάσταση αυτή το CeO<sub>2</sub> είναι ημιαγωγός. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας είναι τέτοια ώστε με αύξηση της θερμοκρασίας να επιτρέπεται η μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Το επίπεδο Fermi βρίσκεται μετατοπισμένο προς τη ζώνη αγωγιμότητας και γι αυτό το λόγο

θεωρείται ημιαγωγός n-τύπου [47]. Κατά την προσρόφηση  $O_2$  σε ημιαγωγό n-τύπου διαθέσιμα ηλεκτρόνια από το εσωτερικό του οξειδίου διαχέονται προς την επιφάνεια σχηματίζοντας προσροφημένα ανιονικά είδη οξυγόνου [49]. Καθώς αυξάνεται η κάλυψη σε οξυγόνο, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διαχέονται προς την επιφάνεια μειώνεται, εξαιτίας της άπωσης που αναπτύσσεται μεταξύ αυτών και της αρνητικά φορτισμένης οξειδικής επιφάνειας. Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι η ρόφηση  $O_2$  στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού τύπου n περιορίζεται σημαντικά από τον αριθμό των διαθέσιμων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια.

Άμεσα συνδέεται και το γεγονός ότι τα ευγενή μέταλλα προωθούν την αναγωγή των οξυγονούχων ειδών στην επιφάνεια, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ικανότητα τους να ενισχύουν την αναγωγή του  $CeO_2$  μέσω του μηχανισμού spillover ειδών υδρογόνου στο φορέα [28,50-53].

Η θερμική γήρανση οδηγεί σε μείωση των αλληλεπιδράσεων ευγενούς μετάλλου- $CeO_2$  με ταυτόχρονη μείωση της καταλυτικής τους απόδοσης. Η απενεργοποίηση αυτή σχετίζεται με δυο κυρίως φαινόμενα: (i) τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου, που οδηγεί σε απώλεια μεταλλικής επιφάνειας και (ii) τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών  $CeO_2$ , προκαλώντας απώλεια ειδικής επιφάνειας, που οδηγεί σε μείωση της ικανότητας αποθήκευσης/απελευθέρωσης  $O_2$  [38,54]. Συνεπώς, η ευεργετική δράση του  $CeO_2$  στην τριοδική καταλυτική χημεία είναι άμεσα συνδεδεμένη με υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές, ακολούθησαν πολλές έρευνες που αφορούν στην βελτίωση της σταθερότητας της ειδικής επιφάνειας του  $CeO_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες. Ανάμεσα στους τρόπους βελτίωσης της φτωχής θερμικής σταθερότητας του  $CeO_2$  διακρίνονται οι εξής:

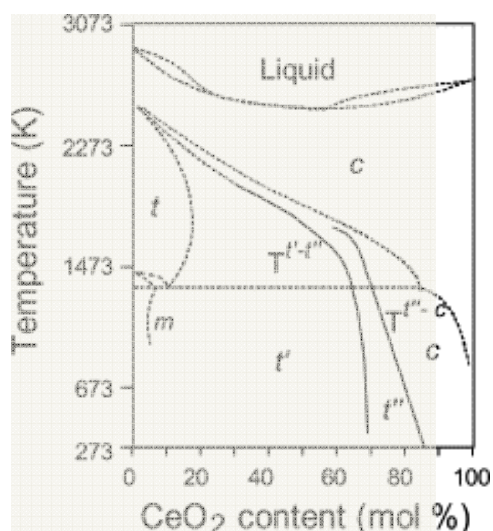
- (i) ανάπτυξη καταλυτικών υλικών με βελτιωμένες δομικές/μορφολογικές ιδιότητες υιοθετώντας κατάλληλη μεθοδολογία σύνθεσης,
- (ii) κατάλληλη ενίσχυση του  $CeO_2$ ,
- (iii) διασπορά του  $CeO_2$  σε ένα φορέα (π.χ.  $Al_2O_3$ ),
- (iv) συνδυασμός των (i)-(iii).

#### 2.2.4 Μικτά οξείδια $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Ένας από τους τρόπους αντιμετώπισης της φτωχής θερμικής σταθερότητας του  $CeO_2$  είναι η ενσωμάτωση  $Zr^{4+}$  στο πλέγμα του [53-59] καθώς τα μικτά οξείδια  $CeO_2$ - $ZrO_2$  παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC) συγκριτικά με το  $CeO_2$ , καλύτερες οξειδωαναγωγικές ιδιότητες, αυξημένη θερμική σταθερότητα και βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [54,56,61-70]. Οι βελτιωμένες αυτές ιδιότητες, οφείλονται στη δημιουργία ατελειών οι οποίες προκαλούνται από την εισαγωγή του  $Zr^{4+}$  στο πλέγμα του  $CeO_2$ , αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου [39,54-56,61,64-66,71,72].

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η παρουσίαση του διαγράμματος φάσεων των μικτών οξειδίων  $CeO_2$ - $ZrO_2$  καθώς οι οξειδωαναγωγικές τους ιδιότητες και η αποθηκευτική ικανότητα  $O_2$  εξαρτώνται σημαντικά από τη δομή τους. Στο σχήμα 2.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων των μικτών οξειδίων  $CeO_2$ - $ZrO_2$  σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε  $CeO_2$ . Σε θερμοκρασίες κάτω των  $1000^\circ C$ , εμφανίζεται μόνο η μονοκλινής φάση (monoclinic, m) για περιεκτικότητες σε  $CeO_2$  μικρότερες από 80 mol%, ενώ για περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 80 mol%  $CeO_2$  εμφανίζεται η κυβική φάση (cubic, c). Στην ενδιάμεση περιοχή παρατηρούνται σταθερές και μετασταθείς φάσεις με τετραγωνική συμμετρία [63,73]. Στηριζόμενοι σε μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και φασματοσκοπίας Raman, η ερευνητική ομάδα των Yashima [73], υποστηρίζει ότι η ενδιάμεση περιοχή μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις φάσεις: t, t' και t''. Από αυτές, η φάση t είναι σταθερή, η φάση t' είναι μετασταθής και η φάση t'' αποτελεί το ενδιάμεσο των t' και c. Η φάση t'' δεν είναι τετραγωνική και παρουσιάζει διαφορετικό περιβάλλον οξυγόνου από αυτό της δομής του φθορίτη και συνήθως αναφέρεται ως κυβική.





**Σχήμα 2.4** Διάγραμμα φάσεων μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [63,73].

**Πίνακας 2.1** Φάσεις μικτού οξειδίου  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  για διάφορες περιεκτικότητες σε  $\text{CeO}_2$  [63].

Φάση	Περιεκτικότητα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ σε $\text{CeO}_2$ (mol%)
Μονοκλινής (m)	0-10
Τετραγωνική (t)	10-30
Τετραγωνική (t')	30-65
Τετραγωνική (t'')	65-80
Κυβική (c)	80-100

Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι περιοχές στις οποίες εμφανίζονται οι φάσεις που φαίνονται στο σχήμα 2.4. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, το  $\text{CeO}_2$  κρυσταλλώνεται στην περιοχή του φθοριίτη. Δεδομένης της σχετικά μεγάλης διαφοράς στις ιοντικές ακτίνες των  $\text{Ce}^{4+}$  (0.97 Å) και  $\text{Zr}^{4+}$  (0.84 Å), αναμένεται περιορισμένη διαλυτότητα μεταξύ τους [38]. Συνεπώς για υψηλές περιεκτικότητες σε  $\text{ZrO}_2$  είναι θερμοδυναμικά σταθερή μόνο η φάση t, ενώ για χαμηλές περιεκτικότητες είναι σταθερή μόνο η φάση c. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι οι μετασταθείς φάσεις t' και t'' ανιχνεύτηκαν για ενδιάμεσες περιεκτικότητες  $\text{ZrO}_2$  [38]. Η παρουσία των μετασταθών φάσεων στο διάγραμμα φάσεων υποδηλώνει τη σημασία του τρόπου σύνθεσης των μικτών οξειδίων καθώς η ομοιογένεια του υλικού επιδρά σημαντικά στις οξειδωαναγωγικές του ιδιότητες και συνεπώς την ικανότητα αποθήκευσης  $\text{O}_2$ .

Η εισαγωγή του  $\text{Zr}^{4+}$  στο πλέγμα του  $\text{CeO}_2$  οδηγεί στη μείωση του όγκου του πλέγματος (εξαιτίας της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του  $\text{Zr}^{4+}$  (0.84 Å)), διευκολύνοντας τη μεταβολή του σθένους του  $\text{CeO}_2$ . Για το λόγο αυτό όσο πιο ομοιογενής είναι η ανάμιξη των ατόμων Ce και Zr σε ατομικό επίπεδο τόσο περισσότερο επηρεάζονται οι οξειδωαναγωγικές ιδιότητες του συστήματος  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή των ιόντων  $\text{Zr}^{4+}$  στο  $\text{CeO}_2$  σε ατομικό επίπεδο, επιφέρει μείωση του μήκους του δεσμού Ce-O, ενώ η διευθέτηση των ατόμων του

οξυγόνου γύρω από το Zr λαμβάνει πιο κεντροσυμμετρική διάταξη. Η διάταξη αυτή είναι ασταθής καθώς η ιοντική ακτίνα του Zr (0.84 Å) είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του O<sup>2-</sup> (1.38 Å). Ταυτόχρονα, τα γειτονικά οξυγόνα του Ce είναι ισχυρά δεσμευμένα αφού το μήκος του δεσμού Ce-O είναι αρκετά μικρότερο από αυτό στο καθαρό CeO<sub>2</sub> (σαν συνέπεια της μείωσης του όγκου του πλέγματος κατά την εισαγωγή του Zr<sup>4+</sup> στο πλέγμα του CeO<sub>2</sub>). Η αστάθεια αυτή των οξυγόνων γύρω από το Ce και Zr έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργών ειδών οξυγόνου, τα οποία είναι υπεύθυνα για την αύξηση της ικανότητας αποθήκευσης O<sub>2</sub> στα μικτά οξειδία Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [38].

Κάποιοι ερευνητές [54,71,74,75] υποστηρίζουν ότι τα στερεά διαλύματα Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> που επιδεικνύουν τις υψηλότερες τιμές ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς, είναι αυτά με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Zr, τα οποία χαρακτηρίζονται από κυβική συμμετρία (c). Οι Nelson και Schulz [58], αναφέρουν ότι για ατομικές περιεκτικότητες σε Ce στο μικτό οξείδιο από 25 έως 100% δεν παρατήρησαν άλλες φάσεις εκτός από την φάση κυβικής συμμετρίας που χαρακτήριζε τα μικτά οξειδία διαφορετικών αναλογιών Ce/Zr που μελετήθηκαν. Επίσης, οι Guo et al. [76], παρατήρησαν ότι η ειδική επιφάνεια των μικτών οξειδίων Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, αυξανόταν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ce, σε αντίθεση με τη θερμική σταθερότητα η οποία μειωνόταν με αύξηση της ατομικής αναλογίας Ce/Zr. Οι Kaspar et al. [57], μελέτησαν τα φυσικοχημικά και δομικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά μιας σειράς μικτών οξειδίων CeZrO<sub>2</sub> και παρατήρησαν ότι υψηλές περιεκτικότητες σε Zr μειώνουν σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό συσσωμάτωσης, διατηρώντας την κυβική συμμετρία του μικτού οξειδίου μετά από θερμική επεξεργασία στους 1000°C. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, το σύστημα αυτό χαρακτηρίζεται από πληθώρα ατελειών, γεγονός το οποίο απέδωσαν στην αντιστρεπτή μετάπτωση από την ψευδο-κυβική δομή (t') στην t', στις περιεκτικότητες αυτές.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η ύπαρξη ατελειών στα συστήματα CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> συσχετίζεται άμεσα με την ικανότητα αποθήκευσης/απελευθέρωσης O<sub>2</sub> και κατ' επέκταση τις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών αυτών [57,62,77]. Επίσης είναι σημαντική η σταθεροποίηση της κυβικής συμμετρίας σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς τα μικτά οξειδία αυτής της δομής περιέχουν τα πιο ευκίνητα και ευκόλως

αναγόμενα οξυγόνα, με αποτέλεσμα αυτή η φάση να παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου σε σύγκριση με την τετραγωνική και την μονοκλινή δομή [78].

Τα στερεά με μεγάλη ειδική επιφάνεια παρουσιάζουν ανομοιογένειες στη σύστασή τους που ευνοούν το διαχωρισμό φάσεων του μικτού οξειδίου κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και για θερμοκρασίες ίσες ή μεγαλύτερες των 1000°C [56,79]. Το φαινόμενο αυτό εντείνεται σε ενδιάμεσες συστάσεις του μικτού οξειδίου, όπου η τάση διαχωρισμού των φάσεων ευνοείται θερμοδυναμικά, ενώ σημαντική παράμετρος είναι και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μικτού οξειδίου. Σε αντίθεση με την ισχυρή επίδραση των οξειδωτικών συνθηκών στη δομή των μικτών οξειδίων  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ο διαχωρισμός φάσεων δεν ευνοείται κάτω από αναγωγικές συνθήκες ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

### 2.2.5 Ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των μικτών οξειδίων $Ce_xZr_{1-x}O_2$

#### (i) Προσθήκη τρισθενών κατιόντων στο πλέγμα των μικτών οξειδίων $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, η θερμική σταθερότητα αποτελεί σημαντική παράμετρο της λειτουργίας ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Όπως έγινε κατανοητό από την προηγούμενη παράγραφο, η εισαγωγή του  $Zr^{4+}$  στο πλέγμα του  $CeO_2$  εκτός από το ότι προωθεί την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου άρα και την καταλυτική συμπεριφορά, αυξάνει και την αντίστασή του στη θερμική απενεργοποίηση. Εντούτοις, κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες στον καταλυτικό μετατροπέα, η θερμική σταθερότητα των μικτών οξειδίων  $C_xZr_{1-x}O_2$  είναι περιορισμένη. Σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C, είναι πιθανός ο διαχωρισμός φάσεων, εξαιτίας της μετασταθούς φύσης τους [38]. Ο διαχωρισμός φάσης του μικτού οξειδίου οδηγεί στο σχηματισμό δυο φάσεων: μια φάση πλούσια σε Ce, η οποία παρουσιάζει φτωχή θερμική σταθερότητα και μια φάση πλούσια σε Zr, η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενεργότητα. Με σκοπό την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των οξειδίων αυτών και την παρεμπόδιση του διαχωρισμού φάσης σε υψηλές θερμοκρασίες, προτάθηκε η εισαγωγή τρισθενών κατιόντων όπως  $Y^{3+}$  και  $La^{3+}$  στο πλέγμα των μικτών οξειδίων  $C_xZr_{1-x}O_2$  [80-89].

Οι Vidmar et al. [80], υποστήριξαν ότι τα τρισθενή αυτά κατιόντα προωθούν την ομοιογένεια των υλικών αυτών και βελτιώνουν την ικανότητα αποθήκευσης

οξυγόνου ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι He et al. [81], αναφέρουν ότι η παρουσία  $Y^{3+}$  σε καταλύτες  $Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$  εκτός από τα παραπάνω, αυξάνει τη συγκέντρωση ιόντων  $Ce^{3+}$ , την κινητικότητα του πλεγματικού  $O_2$  και κατά συνέπεια την τριοδική καταλυτική συμπεριφορά.

Οι Jiachiu et al. [82], αναφέρουν ότι καταλύτες  $Pt-Rh/Ce_{0.35}Zr_{0.55}Y_{0.1}O_{1.95}$  επιδεικνύουν καλύτερη τριοδική συμπεριφορά ακόμα και μετά από υδροθερμική επεξεργασία στους  $1000^\circ C$  για 5 hrs, σε σύγκριση με τον αντίστοιχο καταλύτη  $Pt-Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , ενώ ταυτόχρονα το στερεό διάλυμα  $Ce_{0.35}Zr_{0.55}Y_{0.1}O_{1.95}$ , χαρακτηρίζεται από την ίδια κυβική δομή με το  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , παρουσιάζοντας μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια μετά από θερμική επεξεργασία στους  $1000^\circ C$  για 5 hrs. Η ίδια ερευνητική ομάδα αναφέρει ότι η προσθήκη La σε καταλύτες  $Pd/Ce_xZr_{1-x}O_2$ , μειώνει τις θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων και περιορίζει τη μεταβολή των μετατροπών του  $NO$  και του  $C_3H_8$ , κατά τη συνεχή εναλλαγή του λόγου A/F, ενώ αυξάνει τη θερμική σταθερότητα των συστημάτων αυτών [83].

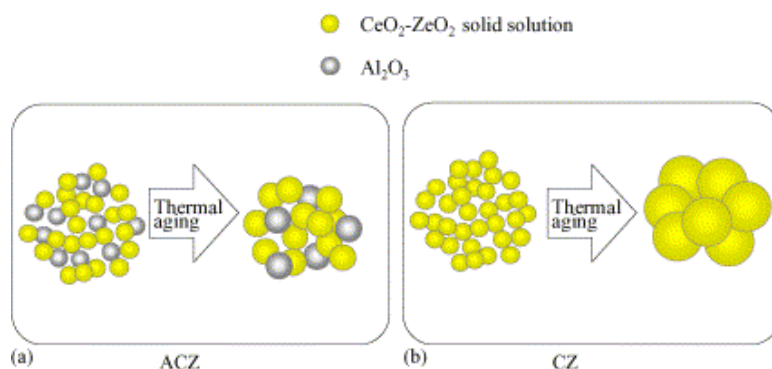
Οι Atribak et al. [84], μελέτησαν τις φυσικοχημικές ιδιότητες και την καταλυτική απόδοση δειγμάτων  $CeO_2$ ,  $Ce_xY_{1-x}O_2$ ,  $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$  και  $Ce_{0.85-x}Zr_{0.15}Y_xO_2$  μετά από έψηση στους  $1000^\circ C$  και αναφέρουν ότι όλοι οι καταλύτες  $Ce_xY_{1-x}O_2$  που μελετήθηκαν είναι πιο ενεργοί από το  $CeO_2$  για την αντιμετώπιση της αιθάλης από μηχανές diesel, ενώ οι καταλύτες  $Ce_{0.85-x}Zr_{0.15}Y_xO_2$  εμφανίζουν τις υψηλότερες μετατροπές και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης. Τα αποτελέσματα αποδόθηκαν στο γεγονός ότι η παρουσία  $Y^{3+}$  εμποδίζει την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών των δειγμάτων ενώ ταυτόχρονα ευνοεί τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου.

#### (ii) Διασπορά των μικτών οξειδίων $Ce_xZr_{1-x}O_2$ στην επιφάνεια φορέων

Για την περαιτέρω σταθεροποίηση των μικτών οξειδίων  $C_xZr_{1-x-y}La_yO_\delta$ , έχει προταθεί η διασπορά τους στην επιφάνεια φορέων και συγκεκριμένα στην  $Al_2O_3$  [61,64,67,90-95]. Μια τέτοια ενέργεια, παρέχει υψηλή διασπορά του στερεού διαλύματος στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$  ενώ παράλληλα καταστέλλει την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του μικτού οξειδίου κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι Kozlov et al. [90], μελέτησαν τη δομή δειγμάτων  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  και παρατήρησαν τη δημιουργία ενός και μοναδικού στερεού διαλύματος  $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$  υψηλά διασπαρμένου στην  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ακόμα και μετά από θερμική γήρανση υπό οξειδωτικές συνθήκες στους  $900^\circ\text{C}$ . Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σταθεροποιεί το μέγεθος κρυσταλλιτών του μικτού οξειδίου κάτω από ισχυρή οξειδωαναγωγική και θερμική επεξεργασία.

Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν πρόσφατα και οι Chuang et al. [91], οι οποίοι συνθέσαν καταλυτικά υλικά  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  που χαρακτηρίζονται από μόνο μια φάση  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , η οποία διατηρείται ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ( $1200^\circ\text{C}$ ), εμποδίζοντας το μετασχηματισμό της  $\gamma$ - σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Τα υλικά αυτά εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα, αντίσταση στο διαχωρισμό των φάσεων και στην ανάπτυξη των σωματιδίων του στερεού διαλύματος, διατηρώντας σε υψηλά επίπεδα το φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η  $\text{Al}_2\text{O}_3$  δρα σαν παρεμποδιστής των φαινομένων διάχυσης στο μικτό οξείδιο. Γενικά θεωρείται ότι η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της άμεσης επαφής των σωματιδίων μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση η ύπαρξη ενός οξειδίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) που δεν αντιδρά με το μικτό οξείδιο στη στερεά φάση, εμποδίζει την άμεση επαφή των σωματιδίων του άρα και την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.5.

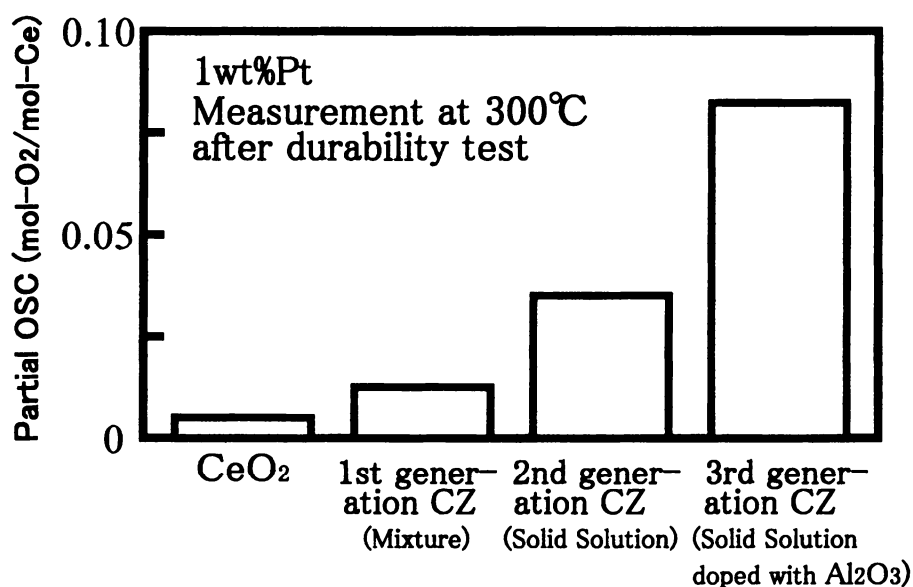


**Σχήμα 2.5** (α) Παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης των κρυσταλλιτών του μικτού οξειδίου  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  παρουσία  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ACZ) και (β) Συσσωμάτωση και αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (CZ) απουσία  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [60].

Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Morikawa et al. [92], οι οποίοι αναφέρουν ότι δείγματα  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με δείγματα χωρίς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μετά από γήρανση υπό

ατμόσφαιρα αέρα στους 1000°C. Το δείγμα που περιείχε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφάνιζε ειδική επιφάνεια 20  $\text{m}^2/\text{g}$  σε αντίθεση με αυτό χωρίς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που εμφάνιζε 2  $\text{m}^2/\text{g}$ , ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μικτού οξειδίου ήταν 9.7 nm σε σύγκριση με τα δείγματα χωρίς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που έφτανε τα 19.6 nm. Επιπλέον, οι υποστηριγμένοι καταλύτες Pt επέδειξαν υψηλότερες τιμές απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC-r) όταν ο φορέας περιείχε και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , καθώς και μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών Pt μετά από θερμική γήρανση στους 1000°C. Οι Fornasiero *et al.* [94], μελέτησαν την επίδραση του  $\text{H}_2$  σε καταλύτες  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  και απέδειξαν ότι η αυξημένη ικανότητα διάχυσης (spillover) του συστήματος  $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  διατηρείται και ότι ακόμα και μετά από επανοξείδωση των καταλυτών η σταθερότητα των ειδών  $\text{Ce(III)}$  αυξάνεται υπό την παρουσία της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η προοδευτική βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του  $\text{CeO}_2$  σαν συνάρτηση της ικανότητας αποθήκευσης  $\text{O}_2$  [61] μετά από επεξεργασία υπό οξειδωτικές συνθήκες στους 1000°C για 5 hrs. Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.6, σε συμφωνία με όσα αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, τα μικτά οξείδια  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  βελτιώνουν σημαντικά τη θερμική σταθερότητα του  $\text{CeO}_2$ , προωθώντας την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, ενώ η παρουσία της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σταθεροποιεί περαιτέρω την αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης  $\text{O}_2$ .



**Σχήμα 2.6** Εξέλιξη της ικανότητας αποθήκευσης  $\text{O}_2$  καταλυτών 1 wt.% Pt, στους 300°C μετά από θερμική επεξεργασία υπό ατμόσφαιρα αέρα στους 1000°C για 5 hrs [61].

### 2.3 ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΠΡΩΘΗΤΩΝ

Ένας άλλος τρόπος ενίσχυσης των ιδιοτήτων των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών είναι η χρήση επιφανειακών προωθητών. Η επιφανειακή προώθηση επιτυγχάνεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ουσιών, οι οποίες ονομάζονται προωθητές (promoters). Οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε άμεση επαφή με την καταλυτικά ενεργή φάση και αλληλεπιδρούν με αυτή, τροποποιώντας έτσι τις χημειοροφητικές και καταλυτικές της ιδιότητες.

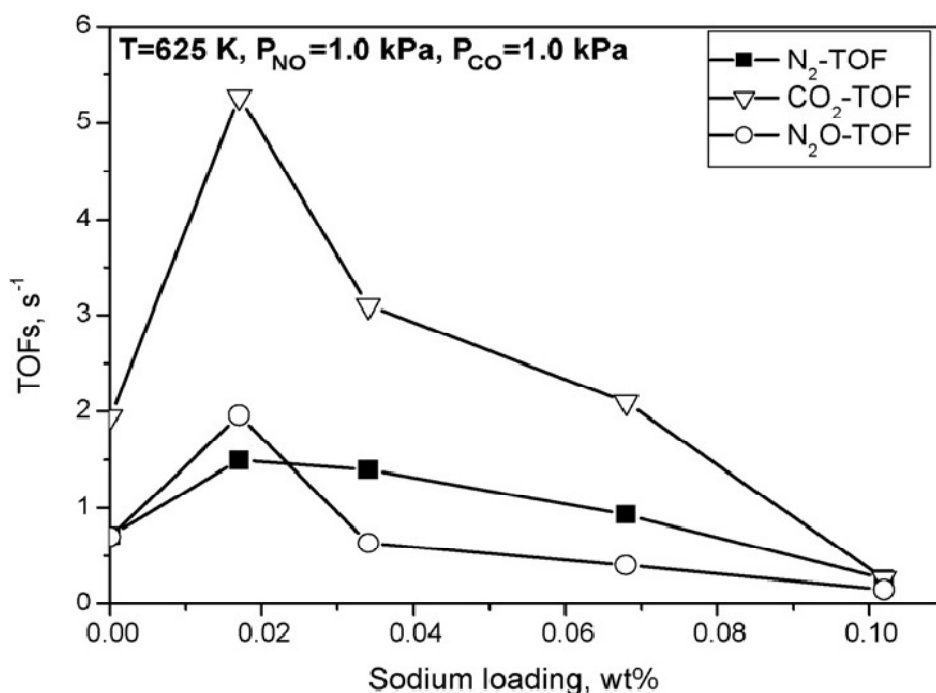
Γενικά, όπως θα δούμε στη συνέχεια του κεφαλαίου, κατά τη διασπορά μιας άλλης ουσίας ή στοιχείου στην επιφάνεια ενός μεταλλικού καταλύτη, επέρχεται ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και της ουσίας αυτής με συνέπεια την τροποποίηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του μετάλλου για τη ρόφηση των αντιδρώντων μορίων. Μια τέτοια τροποποίηση της ροφητικής ικανότητας του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο (ένταση και έκταση) ρόφησης των αντιδρώντων συστατικών με αποτέλεσμα την τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων του για μια συγκεκριμένη χημική αντίδραση.

Οι ερευνητικές ομάδες των Yentekakis και Lambert αρχικά αλλά και άλλοι ερευνητές μετέπειτα, μελέτησαν συστηματικά την επίδραση μιας σειράς αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$  των μετάλλων της ομάδας του Λευκοχρύσου (Pt, Pd, Rh) τόσο σε αντιδράσεις οξειδωσης των υδρογονανθράκων και του CO, όσο και σε αντιδράσεις αναγωγής των  $NO_x$  από CO, υδρογονάνθρακες και  $H_2$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών τους, οι ηλεκτροθετικοί αυτοί ενισχυτές επιφέρουν δραματική ενίσχυση της ενεργότητας των καταλυτών αυτών στις εν λόγω αντιδράσεις. Παρατήρησαν αυξήσεις της ενεργότητας μέχρι και δυο τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με τους μη-προωθημένους καταλύτες Pt και Pd, ενώ η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών άγγιξε το 95%. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται μερικά αποτελέσματα των εν λόγω ερευνών και στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή του μοντέλου που αναπτύχθηκε το οποίο εξηγεί με επάρκεια τον τρόπο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών σε αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων.

Οι Mirkelamoglu και Karakas [96,97], διερεύνησαν την επίδραση του Na σε καταλύτες PdO/SnO<sub>2</sub> κατά την αντίδραση οξείδωσης του CO και παρατήρησαν ότι παρουσία Na αυξάνεται ο ρυθμός οξείδωσης του CO και μειώνεται η θερμοκρασία έναυσης. Οι μελέτες φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) έδειξαν το διαχωρισμό του PdO (segregation) και την προώθηση της αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου του καταλύτη.

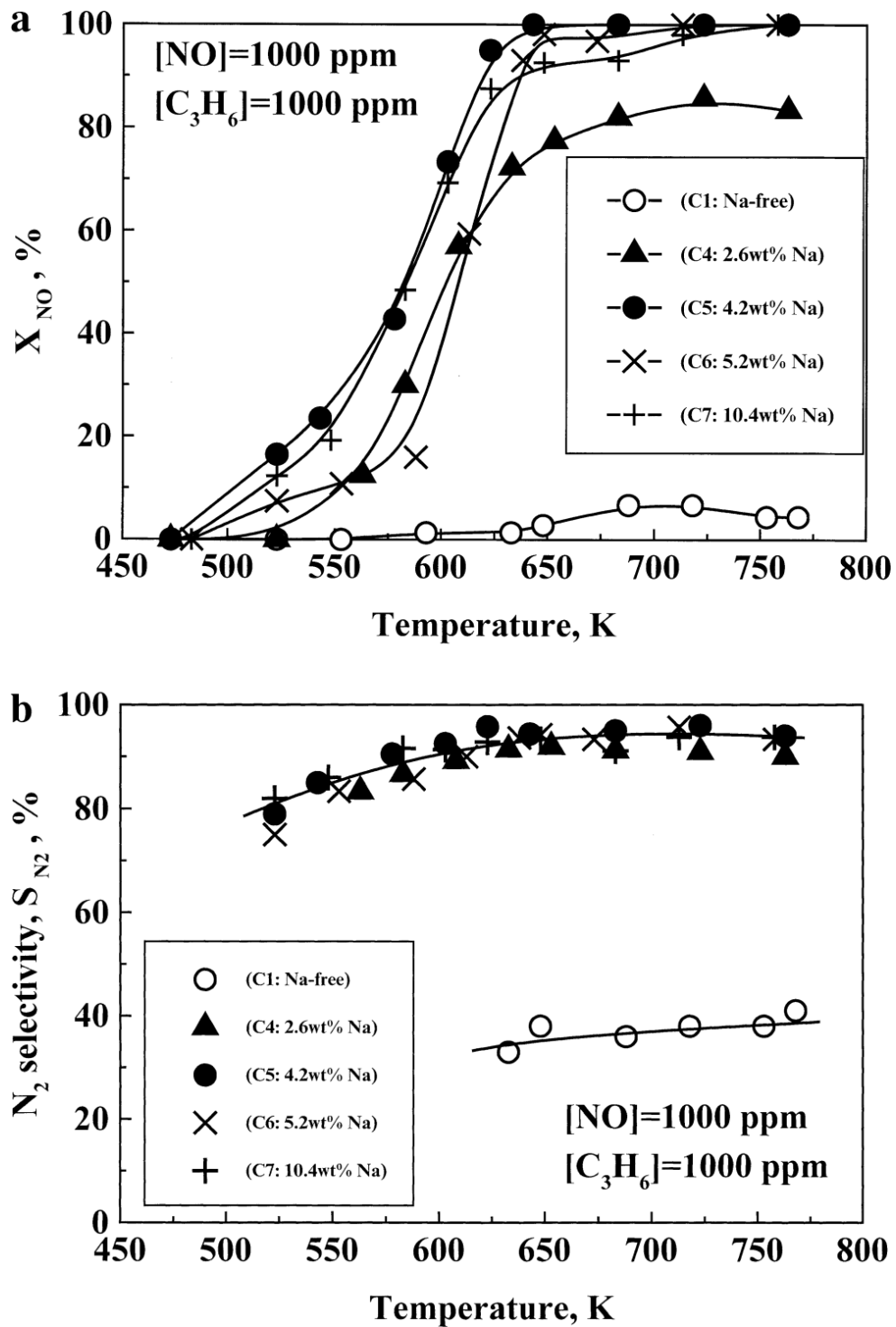
Κατά τη μελέτη της αναγωγής του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε καταλύτες Pd υποστηριγμένους σε ZrO<sub>2</sub> τροποποιημένη με 8 wt% ύττρια (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), με προσθήκη 0.068 wt.% Na παρατηρήθηκε 10-πλάσια προσαύξηση του ρυθμών παραγωγής N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, ενώ η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> αυξήθηκε στο 95% σε σύγκριση με το 75% που επέδειξε ο μη προωθημένος καταλύτης Pd/YSZ [98]. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, παρουσία Na ενισχύεται η ρόφηση του NO έναντι του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, ενώ ταυτόχρονα φασματοσκοπικές μελέτες με χρήση των τεχνικών φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) και Auger (AES) έδειξαν ότι το Na ενεργοποιεί κάποια επιφανειακά κέντρα για τη διασπαστική ρόφηση του NO τα οποία εμφανίζονται ανενεργά στην περίπτωση του μη προωθημένου καταλύτη. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και κατά την αναγωγή του NO από CO, σε καταλύτες Pd/YSZ [99]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7, όπου παρουσιάζονται οι ρυθμοί αναστροφής (TOF, μόρια παραγόμενου προϊόντος/sec/ενεργή θέση καταλύτη) του N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O η προσθήκη Na επαυξάνει έως και 3 φορές τους ρυθμούς αναστροφής των προϊόντων για στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκε το CH<sub>4</sub> σαν αναγωγικό μέσο για την αναγωγή του NO στους καταλύτες αυτούς [100], η παρουσία του Na επέφερε δηλητηρίαση του καταλύτη από το NO και τα προϊόντα διάσπασής του, εξαιτίας της αυξημένης ρόφησής του σε σύγκριση με το CH<sub>4</sub> στην καταλυτική επιφάνεια.



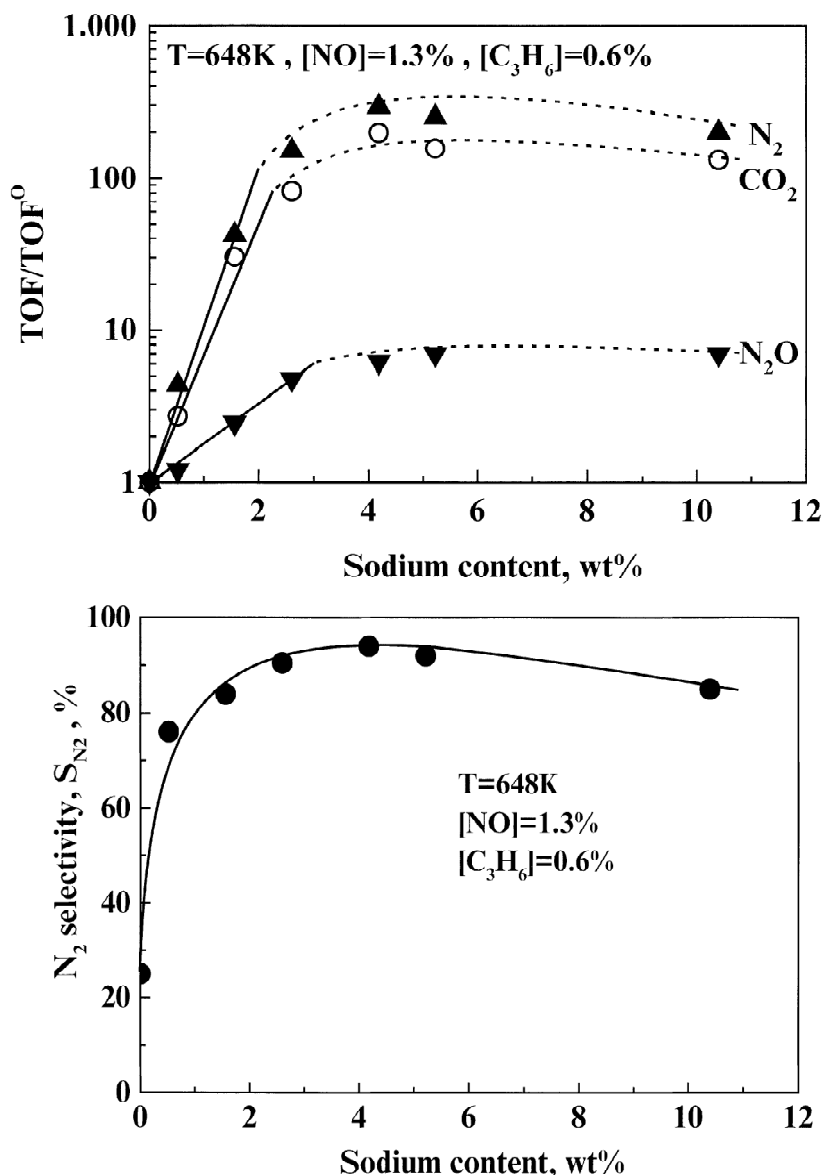


**Σχήμα 2.7** Επίδραση της ποσότητας Na σε καταλύτες Pd/YSZ κατά τη ρόφηση του NO από CO [99].

Η επίδραση μιας σειράς αλκαλίων μελετήθηκε διεξοδικά κατά την αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και CO σε καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη Na, επέφερε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης NO+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> κατά δυο τάξεις μεγέθους, ενώ ταυτόχρονα η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> βρέθηκε να προσεγγίζει το 100% σε αντίθεση με τον μη προωθημένο καταλύτη όπου δεν ξεπερνά το 20% [101] (σχήμα 2.8). Όπως είναι εμφανές από το σχήμα 2.8a, το Na προκαλεί δραματική αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη, η οποία μεταφράζεται από πρακτική άποψη στην πλήρη μετατροπή του NO σε χαμηλές θερμοκρασίες (T≈360°C). Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται από το σχήμα 2.9, όπου παρουσιάζεται η επίδραση της ποσότητας του προωθητή στους ρυθμούς αναστροφής των N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub>, η προσθήκη 4.2 wt.% Na στον καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> βελτιστοποιεί την απόδοσή του τόσο ως προς την ενεργότητα όσο και ως προς την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>.



**Σχήμα 2.8** Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του NO για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, κατά την αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [101].



**Σχήμα 2.9** Επίδραση της ποσότητας του προωθητή Na στην ενεργότητα (ρυθμό αναστροφής) και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> του Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για την αντίδραση αναγωγής του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [101].

Η ίδια ερευνητική ομάδα επέκτεινε την μελέτη της προωθητικής δράσης του Na και διερεύνησε την επίδραση και άλλων αλκαλίων στην αντίδραση της αναγωγής του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε καταλύτες Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [102]. Παρατήρησαν ότι όλα τα αλκάλια δρουν ευεργετικά στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>, με τη βέλτιστη ενίσχυση να επιτυγχάνεται με την προσθήκη του 9.7 wt.% Rb, όπου οι ρυθμοί παραγωγής N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> επαυξάνονται κατά 420 και 280 φορές σε σύγκριση με τον μη προωθημένο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ταυτόχρονα, η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> αυξήθηκε από περίπου 20% σε ~90% στον βέλτιστα ενισχυμένο καταλύτη. Οι συγγραφείς απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά στην επίδραση των αλκαλίων στην ένταση της

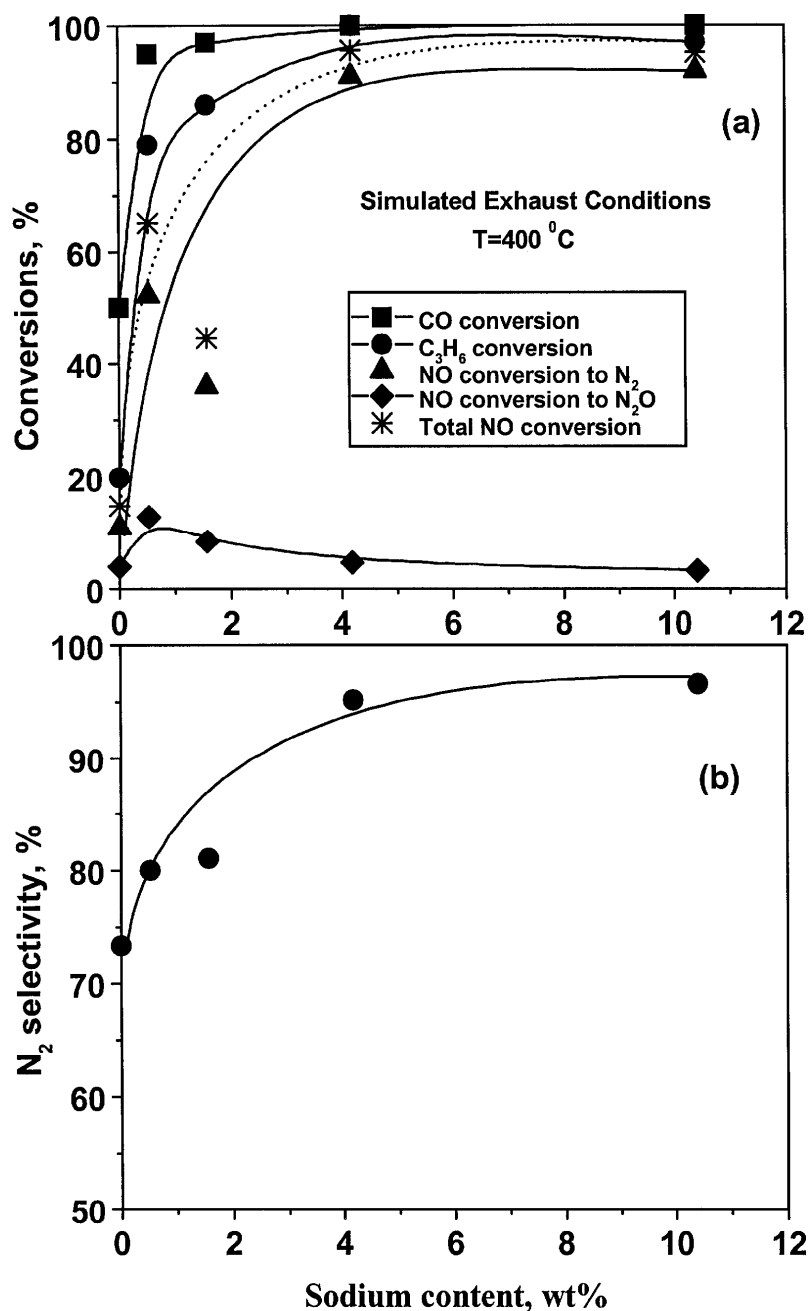
ρόφησης των αντιδρώντων μορίων στην επιφάνεια του καταλύτη. Ειδικότερα, ισχυρίστηκαν ότι τα αλκάλια προωθούν τη ρόφηση και κατ' επέκταση τη διάσπαση των ηλεκτραρνητικών μορίων (NO) ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζουν τη ρόφηση των ηλεκτροθετικών μορίων (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) στην επιφάνεια του καταλύτη, όπου αρχικά (πριν την προσθήκη Na), ήταν καλυμμένη με τον υδρογονάνθρακα και τα προϊόντα διάσπασής του.

Αντίστοιχα αποτελέσματα εξήχθησαν στην περίπτωση της προώθησης με αλκαλικές γαίες και συγκεκριμένα το Ba στην αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε καταλύτες Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [103]. Η προσθήκη Ba βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> καθώς και τους ρυθμούς παραγωγής N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, οι οποίοι αυξάνονται κατά δυο τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με τον μη προωθημένο καταλύτη.

Οι Konsolakis et al. [104], μελέτησαν επίσης την επίδραση του Rb κατά την αντίδραση αναγωγής του NO από CO σε καταλύτες Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε διάφορες μερικές πιέσεις των δυο αντιδρώντων. Τα αποτελέσματα επέδειξαν αύξηση του ρυθμού παραγωγής N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> κατά 110 και 45 φορές, αντίστοιχα, και αύξηση της εκλεκτικότητας από 24% (για τον μη προωθημένο) σε 82% στους 350°C, για μερικές πιέσεις CO/NO=1/2. Παράλληλα, σε πειράματα ενεργότητας σε στοιχειομετρικές συνθήκες ([CO]=[NO]=1000 ppm) οι προωθημένοι με Rb καταλύτες επέδειξαν αξιοσημείωτη ενεργότητα επιτυγχάνοντας 100% μετατροπή και των δυο ρύπων και 100% εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> στους 350°C. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες, η εκλεκτικότητα του μη προωθημένου καταλύτη δεν ξεπέρασε το 60% σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα που μελετήθηκε (200-500°C).

Με βάση τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα, η έρευνα επεκτάθηκε στη μελέτη της επίδρασης των αλκαλίων στην de-NO<sub>x</sub> καταλυτική χημεία των ευγενών μετάλλων σε ρεαλιστικές συνθήκες πρακτικού ενδιαφέροντος όπως για παράδειγμα αυτές που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των αυτοκινήτων σε καταλύτες Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105]. Παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη ενίσχυση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub> και κάτω από αυτές τις πολύπλοκες συνθήκες. Η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με 4.18 wt.% Na, όπου αναφέρεται μείωση των θερμοκρασιών έναυσης (θερμοκρασία για την 50% μετατροπή ενός ρύπου) έως και 93°C και πλήρη απομάκρυνση και των τριών ρύπων στου 400°C (σχήμα 2.10a), ενώ

η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  αγγίζει το 95% σε αντίθεση με τον μη προωθημένο καταλύτη, του οποίου η εκλεκτικότητα δεν ξεπερνά το 75% (σχήμα 2.10b).

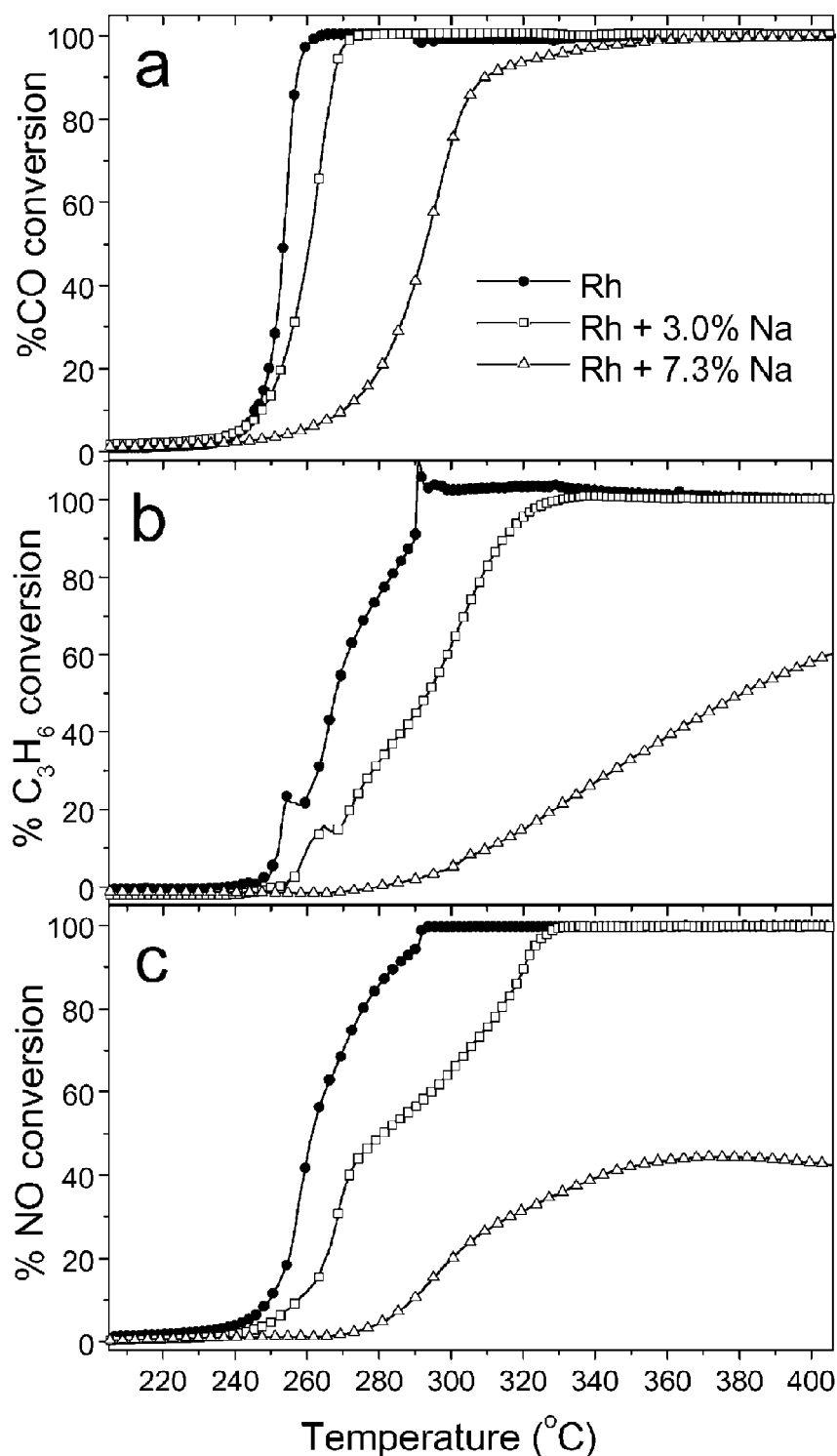


**Σχήμα 2.10** Επίδραση της ποσότητας Na (a) στη μετατροπή των ρύπων CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO και (b) στην εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> στους 400°C κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (1000 ppm NO, 1076 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 7000 ppm CO, 7800 ppm O<sub>2</sub>) [105].

Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε σε καταλύτες Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [106], όπου διερευνήθηκε η επίδραση του Na τόσο κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων αλλά και υπό οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Βρέθηκε ότι η προσθήκη 7.0 wt% Na στο μη προωθημένο καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση

των θερμοκρασιών έναυσης των τριών ρύπων κατά περίπου 50°C, ενώ η ευεργετική επίδραση του Na ήταν εμφανής και κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Πιο αναλυτικά, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι κάτω από αναγωγικές συνθήκες η παρουσία του αλκαλίου παρεμποδίζει τη δηλητηρίαση εξαιτίας της ισχυρής ρόφησης του υδρογονάνθρακα, διατηρώντας έτσι σε υψηλά επίπεδα τη μετατροπή του NO. Αντίστοιχα, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, η προσθήκη του Na μειώνει σημαντικά την παραγωγή του ανεπιθύμητου N<sub>2</sub>O, διατηρώντας την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> στο 80% έναντι του 45% για το μη προωθημένο, στους 325°C. Και σε αυτή την περίπτωση οι συγγραφείς απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά, στην τροποποίηση της έντασης των δεσμών ρόφησης των αντιδρώντων ειδών στην επιφάνεια του Pd, η οποία συνοδεύεται από αυξημένη διάσπαση του NO.

Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε καταλύτη Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κάτω από τις ίδιες συνθήκες [107], όπου η προσθήκη Na είχε ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ενεργότητας κυρίως στην περίπτωση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO, όπως φαίνεται από το σχήμα 2.11. Σε αντίθεση με το Pd και Pt, το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> δε ροφάται ισχυρά στο Rh. Σαν επακόλουθο, η παρουσία του Na ευνοεί τη ρόφηση του O<sub>2</sub> με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ρόφηση και η οξείδωση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> οδηγώντας κατά συνέπεια και σε υποβάθμιση της μετατροπής του NO.



**Σχήμα 2.11** Μετατροπή (α) του CO, (b) του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και (c) του NO, συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (1000 ppm NO, 1067 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 7000 ppm CO, 7800 ppm O<sub>2</sub>) [107].

Η επίδραση του Na ήταν ευεργετική επίσης σε καταλύτες Ir για την αναγωγή του NO κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων παρουσία ατμών H<sub>2</sub>O και

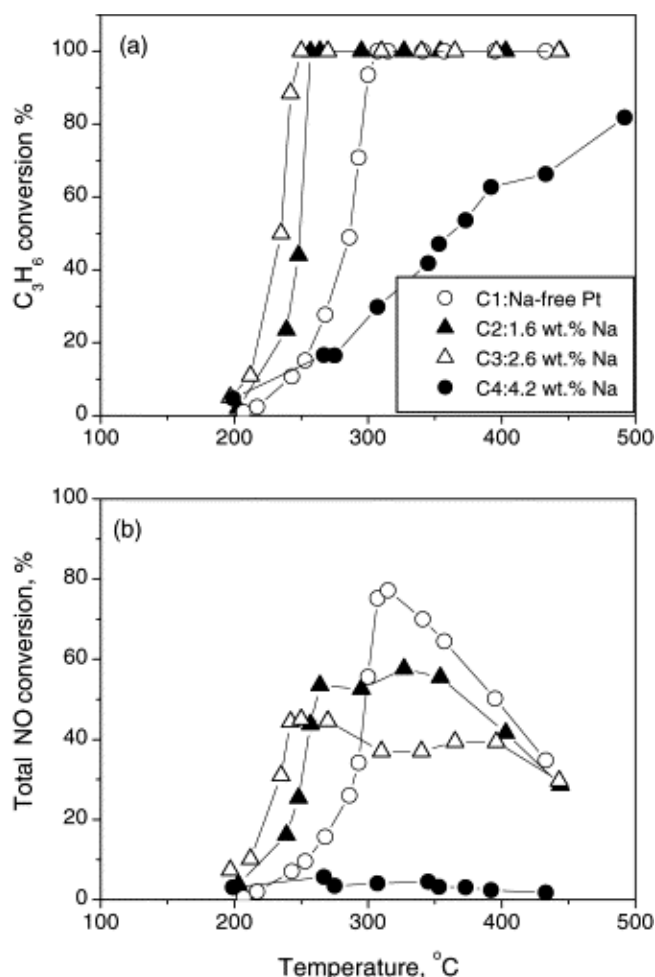
CO<sub>2</sub> προωθώντας την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε (150-450°C) [18].

Μεγάλης σημασίας επίσης αποτελεί το γεγονός ότι οι ενισχυμένοι με Na καταλύτες ανταποκρίνονται εκλεκτικά προς το NO και υπό συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, οι Vernoux et al. [109], εξέτασαν την επίδραση του Na σε καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά την αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ή C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> υπό συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub> και παρατήρησαν ότι επιλογή του αναγωγικού μέσου επιδρά σημαντικά στις μετατροπές και των δυο ρύπων κάτω από αυτές τις συνθήκες. Πιο αναλυτικά, όταν χρησιμοποιήθηκε C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> για την αναγωγή του NO, η παρουσία του Na επέφερε δραστική μείωση των μετατροπών και των δυο ρύπων, ενώ κατά την αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> η παρουσία του Na ήταν ευεργετική τόσο στις μετατροπές των αντιδρώντων όσο και στην εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>, ενώ η βέλτιστη ενίσχυση παρατηρήθηκε με προσθήκη 5 wt.% Na. Οι ερευνητές απέδωσαν την αρνητική επίδραση του Na στην αναγωγή του NO από το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην ενδυνάμωση του δεσμού Pt-O παρουσία Na, καθότι το O<sub>2</sub> είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό μόριο από το NO, καλύπτοντας την επιφάνεια του Pt και περιορίζοντας έτσι τη ρόφηση των άλλων δυο αντιδρώντων.

Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους Yentekakis et al. [110], οι οποίοι αναφέρουν ότι η προσθήκη Na έως και 2.6 wt.% στον καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενισχύει σημαντικά τόσο την αναγωγή του NO, όσο και την οξείδωση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> κάτω από συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>. Ειδικότερα, αναφέρουν ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι προωθημένοι με Na καταλύτες παρουσιάζουν ευρύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, μειώνοντας τις θερμοκρασίες έναυσης των δυο ρύπων έως και ~50°C (σχήμα 2.12) και αυξάνοντας την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> σε τιμές υψηλότερες κατά ~40%. Επιπρόσθετα, η προσθήκη Na στον καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υποβαθμίζει μονότονα την παραγωγή NO<sub>2</sub>, όπως φαίνεται από το σχήμα 2.13. Στην ίδια εργασία, μελετήθηκε η επίδραση του Na στις επιμέρους αντιδράσεις NO+O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> και παρατηρήθηκε παρεμπόδιση της αντίδρασης NO+O<sub>2</sub>→NO<sub>2</sub> σε όλες τις φορτίσεις Na, ενώ παράλληλα κατά την αντίδραση οξείδωσης του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> μειώθηκε η θερμοκρασία έναυσης και η θερμοκρασία που απαιτείται για την 100% μετατροπή κατά περίπου 64°C. Κατά τη σύγκριση της οξείδωσης του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> απουσία και παρουσία NO στην τροφοδοσία, οι συγγραφείς αναφέρουν τη σημαντική

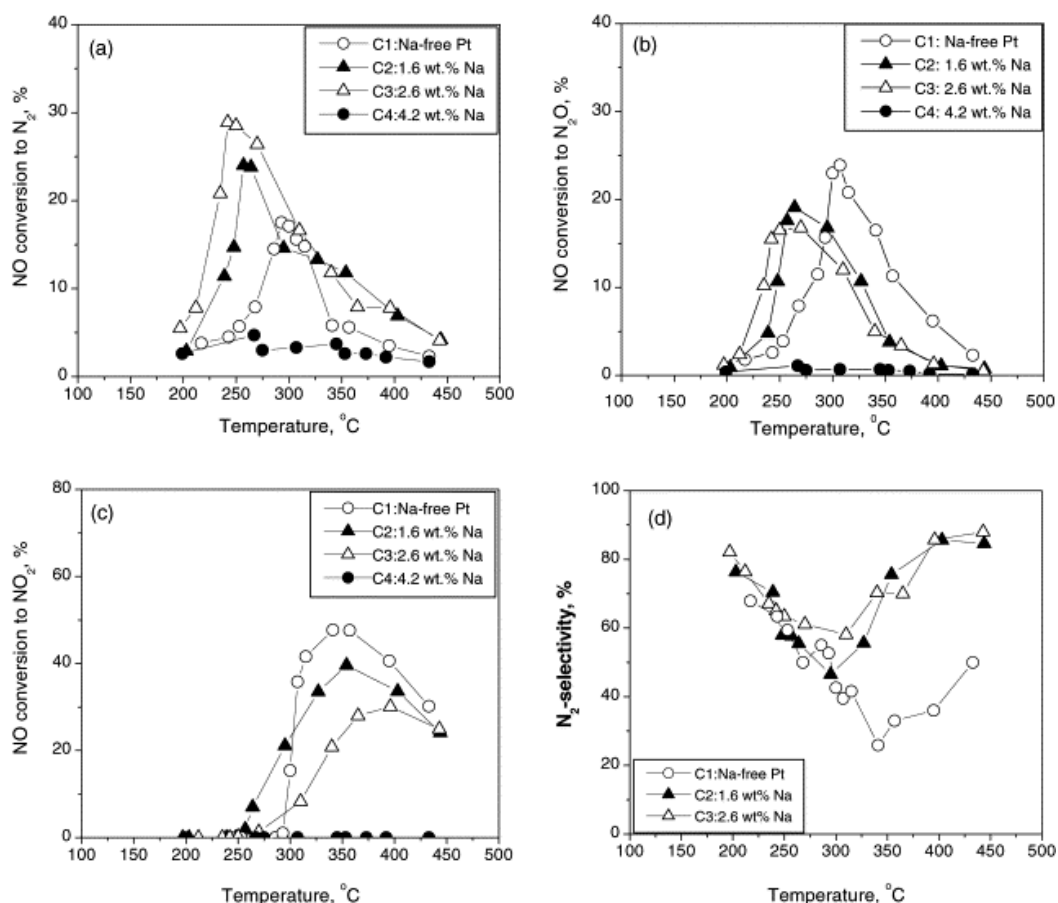


παρεμπόδιση της οξείδωσης του από το NO, αυξάνοντας τη θερμοκρασία έναυσης του κατά περίπου 80°C, γεγονός το οποίο απέδωσαν στην ενδυνάμωση της ρόφησης του NO παρουσία Na σε σύγκριση με το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.



**Σχήμα 2.12** Μετατροπή (a) του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και (b) του NO, συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες κάτω από συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub> (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>) [110].

Οι Burch και Coleman [111], μελέτησαν την αναγωγή του NO από H<sub>2</sub> κάτω από συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>, σε καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/SiO<sub>2</sub> προωθημένους με MoO<sub>3</sub> ή/και Na<sub>2</sub>O και αναφέρουν ότι παρουσία O<sub>2</sub> στην τροφοδοσία το Na δεν επιδρά στην εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>. Αντίθετα, η προσθήκη Mo αυξάνει τη μετατροπή του NO και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>, ενώ βέλτιστα προωθημένος καταλύτης είναι ο 1% Pt/10% MoO<sub>3</sub>/0.27% Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Σχήμα 2.13** Μετατροπή του NO σε (a)  $N_2$ , (b)  $N_2O$ , (c)  $NO_2$  και (d) εκλεκτικότητα προς  $N_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pt/ $Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες περίσσειας  $O_2$  (1000 ppm NO, 1000 ppm  $C_3H_6$ , 5%  $O_2$ ) [110].

Οι Dorado et al. [112,113], εφάρμοσαν τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής προώθησης σε καταλύτη Pt μέσω στερεού ηλεκτρολύτη Na- $\beta''$ - $Al_2O_3$  κατά τη μελέτη της αναγωγής του NO από το  $C_3H_6$  παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων  $O_2$  (0.5-5%). Η παρουσία του προωθητή Na ευνοεί την εκλεκτικότητα προς  $N_2$  ακόμα και κάτω από μεγάλη περίσσεια  $O_2$  (5%), όπου ο ρυθμός παραγωγής  $N_2$  εμφανίζεται αυξημένος κατά 1.8 φορές. Επίσης, παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση του  $O_2$  επιδρά άμεσα στην προωθητική δράση του Na, μειώνοντάς τη αυξανόμενης της περίσσειας  $O_2$ .

Σε πρόσφατη εργασία [114], μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης K σε καταλύτες Pd/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  των οποίων ο φορέας έχει τροποποιηθεί με 10wt.%  $TiO_2$  κατά την αντίδραση  $NO+CO+H_2+O_2$ . Ο διπλά ενισχυμένος καταλύτης Pd(K)/ $Al_2O_3$ - $TiO_2$ , αυξάνει σημαντικά τις μετατροπές του NO και του CO και μετατοπίζει τις θερμοκρασίες έναυσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, βελτιώνοντας ταυτόχρονα

και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$ . Σύμφωνα με την επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη που πραγματοποιήθηκε (DRIFTS), στα ενισχυμένα δείγματα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ειδών  $NH_3$ , τα οποία παράγονται από την υδρόλυση των εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ισοκυανιούχων ειδών (NCO) είτε από το παραγόμενο  $H_2O$  είτε από τα υδροξύλια του φορέα [115-118].

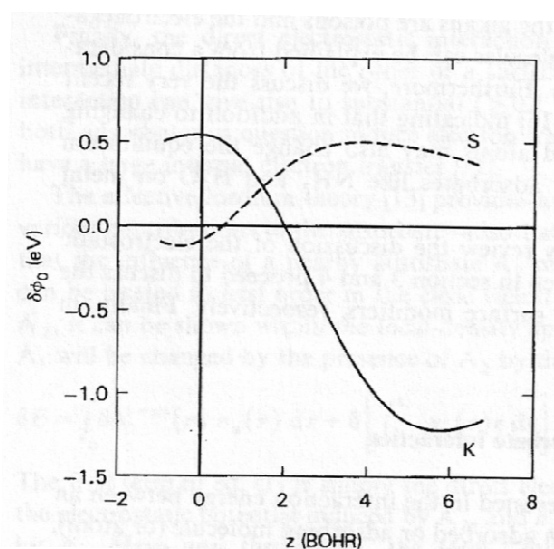
### **2.3.1 Μοντέλο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών για τις αντιδράσεις αναγωγής των $NO_x$ και οξείδωσης των $HCs$ και του $CO$ .**

Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε μια εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση ως προς τη δράση των ηλεκτροθετικών ενισχυτών σε αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων από τη χρήση συμβατικών καυσίμων. Παρακάτω περιγράφεται ένα μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Yentekakis et al. [101] για τον τρόπο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών στα εν λόγω καταλυτικά συστήματα το οποίο εξηγεί επαρκώς τις πειραματικές παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν.

Το μοντέλο αυτό βασίζεται στην επίδραση των ηλεκτροθετικών προωθητών στην ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα των μετάλλων της ομάδας του Pt όταν διασπείρονται στην επιφάνειά τους. Κατά την επαφή αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών με ευγενή μέταλλα, δύναται να μεταβιβαστούν ηλεκτρόνια από την εξωτερική στοιβάδα (στοιβάδα σθένους) των αλκαλίων και να εμπλουτίσουν την ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα του ευγενούς μετάλλου. Μια τέτοια εξέλιξη έχει ως επακόλουθο τη μείωση του έργου εξόδου των κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου που μεταφράζεται σε μεγαλύτερη ευκολία σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών με μόρια ή άτομα που ροφούνται σε αυτό. Αυτό έχει θετικές ή αρνητικές συνέπειες στη χημειορόφηση αντιδρώντων ειδών στην επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου, ανάλογα με τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα του ροφημένου είδους. Ουσιαστικά ενισχύεται ο δεσμός ρόφησης των ηλεκτρόφιλων ειδών ενώ υποβαθμίζεται ο δεσμός των ηλεκτρόφοβων ειδών. Συγκεκριμενοποιώντας αυτή τη θεώρηση στις καταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν καταλυτικό μετατροπέα, η προσθήκη αλκαλίου στα ευγενή μέταλλα ενισχύει τη ρόφηση των ηλεκτρόφιλων μορίων  $NO$ ,  $O_2$ ,  $CO$  και  $N_2$  ενώ αντίθετα χαλαρώνει το δεσμό ρόφησης των ηλεκτρόφοβων υδρογονανθράκων.

Στο σημείο αυτό κρίνεται αναγκαία η αναφορά στη θεωρητική προσέγγιση της επίδρασης στη χημειοροφητική συμπεριφορά των μορίων NO και CO σε καταλυτικές επιφάνειες εξαιτίας της προσθήκης ηλεκτροθετικών και ηλεκτραρνητικών ατόμων. Σύμφωνα με το μοντέλο των Lang et al. [119,120], αν ένα μόριο σε μια δεδομένη θέση (σχήμα 2.14) παράγει κατά τη ρόφησή του μια καθαρή μεταφορά φορτίου από την επιφάνεια προς το μόριο (ηλεκτρόφιλο μόριο), αυτό θα σταθεροποιηθεί από τα ηλεκτροθετικά ετεροάτομα εξαιτίας του αρνητικού ηλεκτροστατικού δυναμικού, ενώ το αντίθετο αναμένεται να συμβεί εάν η μεταφορά ηλεκτρονίων συμβαίνει προς την επιφάνεια (ηλεκτρόφοβα μόρια).

Στο σχήμα 2.14, παρουσιάζεται η μεταβολή του ηλεκτροστατικού δυναμικού  $\delta\phi_0$  της επιφάνειας για ένα ηλεκτροθετικό ετεροάτομο (K) και ένα ηλεκτραρνητικό ετεροάτομο (S). Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το K προς την επιφάνεια και αντίστοιχα από την επιφάνεια προς το S, είναι φανερή από την αντίθετη συμπεριφορά των ηλεκτροστατικών δυναμικών.



**Σχήμα 2.14** Υπολογιζόμενο ηλεκτροστατικό δυναμικό οφειλόμενο στη ρόφηση K και S [119].

Με αυτό τον τρόπο εξηγείται η ενίσχυση του δεσμού ηλεκτρόφιλων μορίων με την επιφάνεια του καταλύτη παρουσία ηλεκτροθετικών ενισχυτών, όπως είναι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες, και η εξασθένιση του δεσμού των μορίων αυτών παρουσία ηλεκτραρνητικών ατόμων όπως είναι τα Cl, S και P. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των ηλεκτρόφοβων μορίων όπως είναι το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> παρατηρείται εξασθένιση

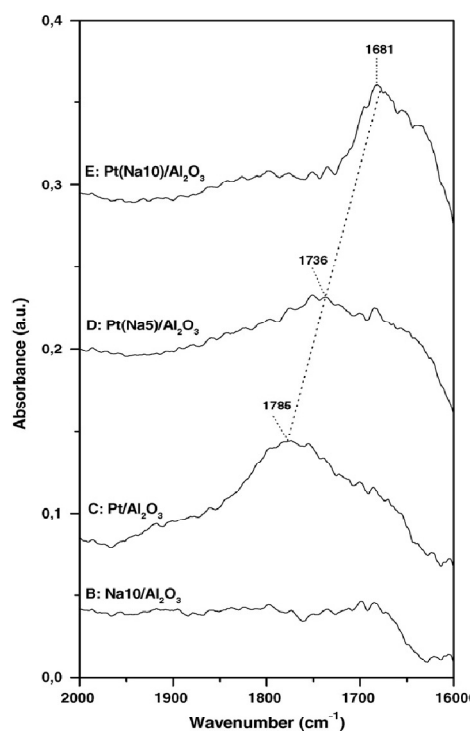
του δεσμού τους με την καταλυτική επιφάνεια παρουσία ηλεκτροθετικών ενισχυτών.

Η κατεύθυνση μεταφοράς ηλεκτρονίων ανάμεσα στα ροφημένα μόρια και τη μεταλλική επιφάνεια θα είναι αποτέλεσμα του ανταγωνισμού ανάμεσα στην προσφορά ηλεκτρονίων από τα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά και την άντληση ηλεκτρονίων από τα αρχικώς μη κατειλημμένα, αντιδεσμικά τροχιακά. Η πλήρωση των αντιδεσμικών τροχιακών τελικά οδηγεί στη διάσπαση του διατομικού μορίου στην επιφάνεια. Με αυτό τον τρόπο εξηγείται η διάσπαση μορίων όπως το NO, CO, N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> παρουσία ηλεκτροθετικών ενισχυτών σε μεταλλικούς καταλύτες, καθώς και η αποσταθεροποίηση της ρόφησης των μορίων αυτών από την παρουσία ηλεκτραρνητικών ατόμων όπως το Cl ή το S.

Η θεωρία αυτή έχει αποδειχθεί και άμεσα κατά τη μελέτη του συστήματος Pt{111}/K+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [121,122], όπου αποδείχτηκε ότι η προσθήκη K στον Pt, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας του δεσμού ρόφησης του C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> με την επιφάνεια του Pt. Το αιθυλένιο εμφανίζεται να δρα σαν δότης ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα οποιαδήποτε αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του μετάλλου να παρεμποδίζει σημαντικά τη ρόφηση του ηλεκτρόφοβου αυτού μορίου άρα και όλων των ηλεκτρόφοβων μορίων (π.χ. αλκένια).

Επίσης, η εργασία των Aika et al. [123], εξηγεί τις διαφορετικές επιδράσεις των αλκαλίων κατά τη σύνθεση της αμμωνίας σε καταλύτες Fe. Σύμφωνα με τους συγγραφείς η προωθητική δράση των αλκαλίων αυξάνεται με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού. Συγκεκριμένα αναφέρουν ότι το πλάτος του ηλεκτροστατικού δυναμικού αυξάνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού του αλκαλίου, γεγονός το οποίο οφείλεται στη διαφορετική απόσταση μεταφοράς φορτίου, η οποία είναι μεγαλύτερη για τα βαρύτερα αλκάλια.

Πρόσφατα η παραπάνω θεωρία αποδείχτηκε και πειραματικά σε μια φασματοσκοπική μελέτη (FTIR) ρόφησης NO σε υψηλά διασπαρμένους καταλύτες Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προωθημένους με Na [124]. Κατά τη ρόφηση του NO παρατηρήθηκε μετατόπιση του κυματάριθμου του γραμμικά ροφημένου NO στον Pt σε χαμηλότερες τιμές (red shift) καθώς αυξανόταν η φόρτιση σε Na (σχήμα 2.15). Η παρατήρηση αυτή αποτελεί άμεση ένδειξη της σύσφιξης του δεσμού Pt-N, η οποία συνοδεύεται από χαλάρωση του δεσμού N-O στο μόριο του NO.



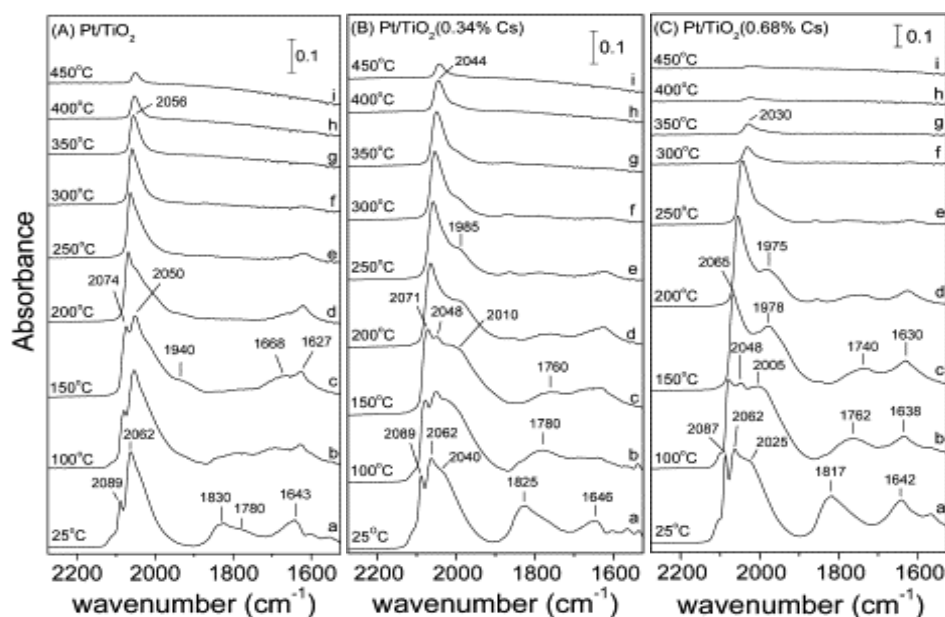
**Σχήμα 2.15** Φάσματα DRIFT ρόφησης NO σε καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι οποίοι έχουν ενισχυθεί με Na [124].

Η παρατήρηση αυτή, είναι σε συμφωνία με προγενέστερες εργασίες κατά τις οποίες μελετήθηκε η επίδραση των αλκαλίων K και Na στη διάσπαση του NO σε φιλμ Pt {111} [125,126].

Η ίδια παρατήρηση έχει γίνει και κατά τη ρόφηση του CO σε διασπαρμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπου όπως και στην περίπτωση του NO παρατηρείται μετατόπιση των συχνοτήτων δόνησης του γραμμικά ροφημένου CO σε χαμηλότερους κυματάρθμους [127-131] καθώς και αύξηση της έντασης του γεφυρωτά ροφημένου CO, με αύξηση της φόρτισης σε αλκάλια. Οι Tanaka et al. [129], απέδωσαν το γεγονός αυτό στην άμεση τροποποίηση των ιδιοτήτων του Pt από τα αλκάλια Na, K, Rb και Cs.

Επίσης, οι Panagiotopoulou et al. [129], μελέτησαν την επίδραση των αλκαλίων Na και Cs στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τη χημειοροφητική ικανότητα καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε TiO<sub>2</sub> με χρήση των τεχνικών της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFTS) και θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD). Αναφέρουν ότι η προσθήκη των αλκαλίων στους καταλύτες αυτούς έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων κέντρων αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας περιμετρικά των κρυσταλλιτών του Pt και σε επαφή με τον φορέα. Η ένταση του

δεσμού αυτών των κέντρων με το CO αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης σε αλκάλια, όπως αποδεικνύεται από την εμφάνιση νέων ζωνών απορρόφησης σε μικρότερους κυματαριθμούς γραμμικά ροφημένου CO (σχήμα 2.16).



**Σχήμα 2.16** Φάσματα DRIFT κατά τη ρόφηση CO στους 25°C για 30 min και επακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή He για τους (A) Pt/TiO<sub>2</sub>, (B) Pt(0.34wt.%Cs)/TiO<sub>2</sub> και (C) Pt(0.68wt.%Cs)/TiO<sub>2</sub> [129].

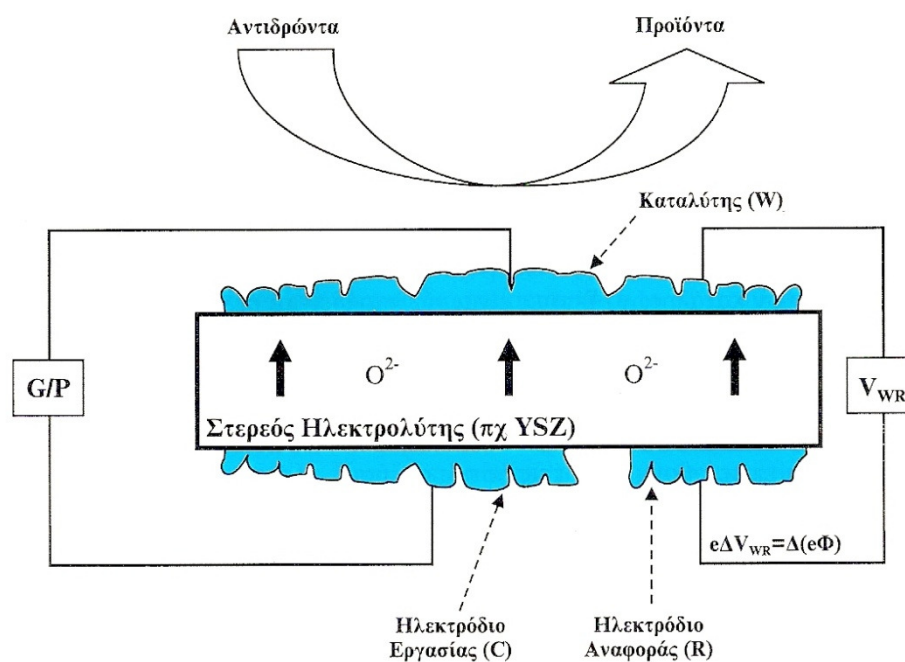
Οι Solymosi et al. [130], μελέτησαν φασματοσκοπικά (DRIFTS) την επίδραση του K σε καταλύτες Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Rh/SiO<sub>2</sub> κατά την αναγωγή του NO από το CO. Παρατήρησαν ότι η παρουσία του K ευνοεί το σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών, τόσο σε κέντρα Rh όσο και στο φορέα, σαν αποτέλεσμα της αυξημένης διασπαστικής ρόφησης του NO στους καταλύτες αυτούς.

Σε αντίθεση με τα ηλεκτροθετικά, τα ηλεκτραρνητικά ετεροάτομα αποσταθεροποιούν το δεσμό ηλεκτρόφιλων μορίων όπως τα NO, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>, μέσω της μεταφοράς φορτίου από την επιφάνεια στα άτομα αυτά. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι το S, το Cl και ο P αποτελούν δηλητήρια για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα, ενώ η έκταση της δηλητηρίασης αυτής εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων.

### 2.3.2 Ηλεκτροχημική προώθηση ή φαινόμενο NEMCA

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφέρουμε και μερικά τυπικά αποτελέσματα των εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί με προώθηση των ευγενών μετάλλων μέσω της ηλεκτροχημικής προώθησης ή διαφορετικά φαινομένου NEMCA (Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) [132-134]. Η ηλεκτροχημική προώθηση βασίζεται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών, οι οποίοι βρίσκονται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο-καταλύτη και χρησιμοποιούνται ως *in situ* δότες προωθητών ή δέκτες επιβραδυντών, δίνοντας τη δυνατότητα ελεγχόμενης ενίσχυσης της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας.

Η μεθοδολογία και ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής προώθησης (ΗΠ) έχει ως εξής: Εάν σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη (σχήμα 2.17) εφαρμοστεί κάποιο ρεύμα ή τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου-καταλύτη και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, προκαλείται μεταφορά ιόντων (αυτών που μπορεί να άγει ο στερεός ηλεκτρολύτης) προς τον καταλύτη.



**Σχήμα 2.17** Ηλεκτροχημικό κελί-αντιδραστήρας μέσω του οποίου επιτυγχάνεται το φαινόμενο της ηλεκτοχημικής προώθησης ή φαινόμενο NEMCA [133].

Η διοχέτευση των ιόντων θα ισούται σύμφωνα με το νόμο του Faraday με:

$$J = I / zF \quad (2.9)$$



όπου  $I$  είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα,  $z$  είναι το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και  $F$  είναι η σταθερά Faraday. Τα ιόντα διασκορπίζονται σε όλη την καταλυτική επιφάνεια, αλληλεπιδρούν ηλεκτρονιακά με αυτήν με επακόλουθο την αλλαγή του έργου εξόδου αυτής (work function). Να υπενθυμίσουμε ότι το έργο εξόδου αντιπροσωπεύει το έργο που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο άπειρο. Το έργο εξόδου αποτελεί μέτρο της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του μετάλλου, της παραμέτρου δηλαδή που αντικατοπτρίζει την ευχέρεια της καταλυτικής επιφάνειας για αντιδράσεις με μόρια ή άτομα που θα ροφηθούν σε αυτή για να αντιδράσουν. Όπως αναλύθηκε παραπάνω, οποιαδήποτε μεταβολή αυτού έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της έντασης των δεσμών χημειορόφησης των ροφημένων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια με τρόπο εξαρτώμενο από τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα των ροφημένων ειδών. Συνεπακόλουθο αυτών των μεταβολών είναι η αλλαγή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα επί του ηλεκτροχημικά προωθημένου καταλύτη, με αποτέλεσμα την τροποποίηση των καταλυτικών ρυθμών με εκθετικό τρόπο:

$$\ln(r/r_0) = \alpha_{EP} \Delta V_{WR} / RT \quad (2.10)$$

όπου  $r$  είναι ο προκύπτων ρυθμός (μετά την προώθηση),  $r_0$  είναι ο ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος, δηλαδή ο ρυθμός που παρουσιάζει ο καταλύτης όταν αυτός είναι ανεπηρέαστος από οποιοσδήποτε εξωτερικές ηλεκτρικές επιδράσεις,  $\alpha_{EP}$  είναι ένας συντελεστής που λαμβάνει τιμές συνήθως από  $-1$  έως  $1$ , και  $V_{WR}$  είναι το μετρούμενο δυναμικό του καταλύτη σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η εξίσωση (2.10) η οποία έχει παρατηρηθεί πειραματικά αλλά έχει εξηγηθεί και θεωρητικά [132], ονομάζεται εξίσωση NEMCA. Κατόπιν παρατήρησης ότι μεταβολές στο δυναμικό του καταλύτη αντιστοιχούν σε μεταβολές του έργου εξόδου αυτού [134]:

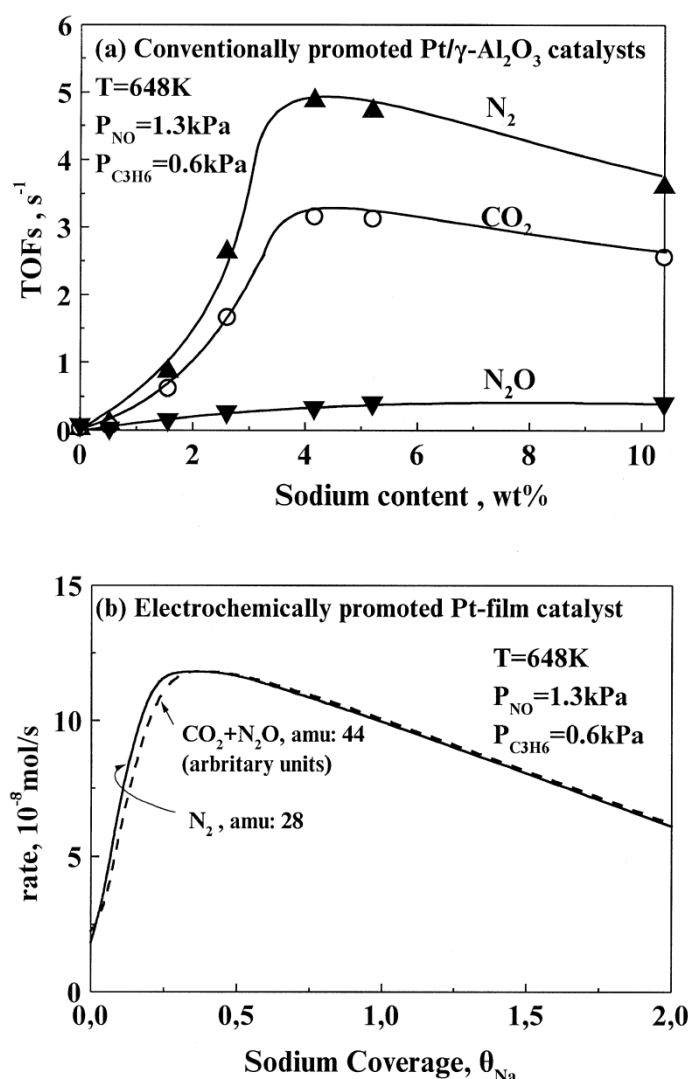
$$e \Delta V_{WR} = \Delta(e\Phi) \quad (2.11)$$

όπου  $\Phi$  είναι το έργο εξόδου του καταλύτη. Η εξίσωση NEMCA μετασχηματίζεται ως:

$$\ln(r/r_0) = \alpha_{EP} \Delta(e\Phi) / RT \quad (2.12)$$

η οποία δείχνει την εξάρτηση του ρυθμού από τις μεταβολές που προκαλούνται στο έργο εξόδου του καταλύτη.

Ο στερεός ηλεκτρολύτης  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ο οποίος είναι ένας αγωγός ιόντων  $\text{Na}^+$ , έχει δοκιμαστεί με επιτυχία στην προώθηση περιβαλλοντικά σπουδαίων αντιδράσεων που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων διεργασιών χρήσης συμβατικών καυσίμων [134-141]. Ένα τέτοιο παράδειγμα προώθησης της αντίδρασης του NO από  $\text{C}_3\text{H}_6$  σε καταλύτες Pt φαίνεται στο σχήμα 2.18 όπου συγκρίνεται η μέθοδος αυτή με την κλασσική προώθηση υποστηριγμένων καταλυτών Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [142]. Όπως είναι εμφανές από το σχήμα 2.18 οι δυο μέθοδοι προώθησης παρουσιάζουν συγκρίσιμα αποτελέσματα, λαμβάνοντας υπόψη ότι η βέλτιστη προσθήκη Na σε ποσοστό 4.18 wt.% αντιστοιχεί σε κάλυψη ~40% [142].



**Σχήμα 2.18** Σύγκριση (α) κλασσικής καταλυτών Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  και (β) ηλεκτροχημικής προώθησης Pt κατά την αναγωγή του NO από  $\text{C}_3\text{H}_6$  [142].

Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη της αναγωγής του NO από  $\text{C}_3\text{H}_6$  παρουσία  $\text{O}_2$  στην τροφοδοσία σε φιλμ Ir, χρησιμοποιήθηκε  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ως αγωγός ιόντων  $\text{K}^+$  [143].

Σύμφωνα με τους μελετητές, η επίδραση του K κάτω από αναγωγικές συνθήκες ήταν μηδαμινή στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα ενώ υπό οξειδωτικές συνθήκες η παρουσία του K προκάλεσε ισχυρή δηλητηρίαση του καταλύτη, καταστέλλοντας τις μετατροπές των δυο ρύπων και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$ . Οι συγγραφείς απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά στην ενδυνάμωση της ρόφησης των  $NO$  και  $O_2$  στην επιφάνεια του Ir σε βάρος του υδρογονάνθρακα. Όμως σε αντίθεση με τα Pd και Pt, το  $C_3H_6$  δε ροφάται ισχυρά στην επιφάνεια του Ir σε αντίθεση με το  $NO$  και το  $O_2$ . Συνεπώς η προσθήκη K ενδυναμώνει ακόμα περισσότερο την ρόφηση των ηλεκτρόφιλων μορίων και αποδυναμώνει τη ρόφηση του  $C_3H_6$ , διαταράσσοντας την ισορροπία του συστήματος και δηλητηριάζοντας τον καταλύτη με  $NO$  και  $O_2$ .

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το φαινόμενο NEMCA αποτελεί ένα δυναμικό εργαλείο για την έρευνα της επίδρασης και του μηχανισμού δράσης των ηλεκτροθετικών ή ηλεκτραρνητικών προωθητών στην ετερογενή κατάλυση.

Η περιγραφή των εργασιών που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιήθηκε με στόχο να εξηγήσει τις επιδράσεις που προκαλούνται τόσο από την τροποποίηση του φορέα με δομικούς ενισχυτές και την αλληλεπίδρασή τους με την καταλυτικά ενεργή φάση όσο και από την τροποποίηση των ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων από την παρουσία ηλεκτροθετικών προωθητών. Σε αυτές άλλωστε στηρίχτηκε και η προσπάθεια που επιτελείται στην παρούσα διατριβή με σκοπό την κατάλληλη ενίσχυση των ιδιοτήτων του Pt σε αντιδράσεις που σχετίζονται με την τριοδική καταλυτική χημεία.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170.
- [2] D. E. Resasco and G. L. Haller, *J. Catal.* 82 (1983) 279.
- [3] A.M. Ruppert and T. Paryjczak, *Appl. Catal. A* 320 (2007) 80.
- [4] H. Miessner, S. Naito, K. Tamaru, *J. Catal.* 94 (1985) 300.
- [5] M. S. Spencer, *J. Catal.* 93 (1985) 216.
- [6] K. J. Blankenburg and A. K. Datye, *J. Catal.* 128 (1991) 186.
- [7] T. Uchijima, *Catal. Today* 28 (1996) 105.
- [8] H. Yoshitake and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 125 (1990) 227.
- [9] R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Monteverdi, M. Ziolek and M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A* 256 (2006) 225.
- [10] P. Gronchi, E. Tempesti, C. Mazzocchia, *Appl. Catal. A* 120 (1994) 115.
- [11] S. Penner, B. Jenewein, D. Wang, R. Schlögl and K. Hayek, *Appl. Catal. A* 308 (2006) 31.
- [12] E.V. Ramos-Fernández, B. Samaranch, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso and A. Sepúlveda-Escribano, *Appl. Catal. A* 349 (2008) 165.
- [13] C. Park and M.A. Keane, *J. Catal.* 221 (2004) 386.
- [14] I.V. Yentekakis, C.A. Pliangos, V.G. Papadakis, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *St. Surf. Science Catal.* 96 (1995) 375.
- [15] C.A. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas and X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 161.
- [16] V.G. Papadakis, C.A. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *Catal. Today* 29 (1996) 71.
- [17] X.E. Verykios, C.G. Vayenas, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis and C.A. Pliangos, 'New monolithic three-way catalysts with optimal distribution of precious metals within three separate washcoat layers', European patent Appl. 9460002.3/28.01.94.
- [18] T. Ioannides and X. Verykios, *J. Catal.* 140 (1993) 353.
- [19] A.J. Simoens, R.T.K. Baker, D.J. Dwyer, C.R.F. Lund and R.J. Madon, *J. Catal.* 86 (1984) 359.

- [20] D.E. Resasco, R.S. Weber, S. Sakellson, M. McMillan and G.L. Haller, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 189.
- [21] J.H.A. Martens, R. Prins, H. Zandbergen and D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1903.
- [22] R. Vanselow and M. Mundschau, *J. Catal.* 103 (1987) 426.
- [23] H.R. Sadeghi and V.E. Henrich, *J. Catal.* 109 (1988) 1.
- [24] E.C. Akubuiro and X.E. Verykios, *J. Catal.* 103 (1987) 320.
- [25] T. Ioannides and X. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 560.
- [26] T. Ioannides, M. Tsapatsis, M. Koussathana and X.E. Verykios, *J. Catal.* 152 (1995) 331.
- [27] F. Solymosi, in 'Contact Catalysis', edited by Z.G. Szabo and D. Kallo, Elsevier, Amsterdam, 1976, vol. 1.
- [28] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon and J.M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 717.
- [29] S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, G.A. Cifredo and J.A. Perez-Omil, *Catal. Today* 23 (1995) 219.
- [30] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A.P. Omil and J.M. Pintado, *Catal. Today* 50 (1999) 175.
- [31] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- [32] L.F. Liotta, A. Longo, A. Macaluso, A. Martorana, G. Pantaleo, A.M. Venezia and G. Deganello, *Appl. Catal.* 48 (2004) 133.
- [33] A. Holmgren, F. Azarnoush and E. Fridell, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 49.
- [34] S. Damyanova and J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 135.
- [35] C. Bozo, N. Guilhaume and J.-M. Herrmann, *J. Catal.* 203 (2001) 393.
- [36] Y.J. Mergler, A. Van Aalst, J. Van Delft and B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 245.
- [37] J. Fan, X. Wu, L. Yang and D. Weng, *Catal. Today* 126 (2007) 303.
- [38] J. Kašpar, P. Fornasiero and M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285.
- [39] J. Kašpar, M. Graziani and P. Fornasiero, 'Ceria-containing three-way catalysts', *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 29, Edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science B.V. (2000).
- [40] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Catal. Today* 75 (2002) 401.

- [41] G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kašpar and M. Graziani, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116 (1998) 185.
- [42] S.J. Schmiegel and D.N. Belton, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 127.
- [43] G. Ranga Rao, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kašpar, G. Vlaic, G. Balducci, S. Meriani, G. Gubitosa, A. Cremona and M. Graziani, *Catal. Letters* (1996) 1.
- [44] R.K. Herz, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 20.
- [45] G. Kim, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 1415.
- [46] K. Otsuka, M. Hatano and A. Morikawa, *J. Catal.* 79 (1983) 493.
- [47] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Catalytic Science Series, vol.2, Imperial College Press, London, 2001.
- [48] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
- [49] Z. Zhang, X.E. Verykios and M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng* 36 (1994) 507.
- [50] H. C. Yao and Y. Yu, *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- [51] S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodriguez-Izquierdo, V. Perrichon and A. Laachir, *J. Chem Soc., Chem. Comm.* (1992) 460.
- [52] A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. de Leitenburg, J. Kašpar, P. Finetti and A. Santoni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 1311.
- [53] P. Fornasiero, J. Kašpar, V. Sergo and M. Graziani, *J. Catal.* 182 (1999) 56.
- [54] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero and M. Graziani, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- [55] C. Bozo, F. Gaillard and N. Guilhaume, *Appl. Catal. A* 220 (2001) 69.
- [56] C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K. M. Rahmoeller and D. Belton, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 105.
- [57] J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey and V. Sergo, *Inorg. Chim Acta* 349 (2003) 217.
- [58] A.E. Nelson and K.H. Schulz, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 206.
- [59] M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, *J. Alloys Compd.* 193 (1993) 73.
- [60] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183.
- [61] M. Sugiura, *Catal. Surv. Asia* 7 (2003) 77.
- [62] R. Di Monte and J. Kašpar, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633.
- [63] J. Kašpar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.

- [64] R. Di Monte, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, C. Pazé and G. Gubitosa, *Inorg. Chim. Acta* 334 (2002) 318.
- [65] G. Colon, F. Valdivieso, M. Pijolat, R.T. Baker, J.J. Calvino and S. Bernal, *Catal. Today* 50 (1999) 271.
- [66] M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon and S. Osuwan, *Catal. Today* 68 (2001) 53.
- [67] R. Di Monte and J. Kašpar, *Catal. Today* 100 (2005) 27.
- [68] M. Ozawa, *J. Alloys Compd.* 275-277 (1998) 886.
- [69] A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa and J. Soria, *Appl. Catal. B* 38 (2002) 151.
- [70] J. Kašpar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [71] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar and M. Graziani, *J. Catal.* 168 (1997) 386.
- [72] H. Muraki and G. Zhang, *Catal. Today* 63 (2000) 337.
- [73] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067.
- [74] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103.
- [75] P. P. Silva, F.A. Silva, L.S. Portela, L.V. Mattos, F.B. Noronha and C.E. Hori, *Catal. Today* 107-108 (2005) 734.
- [76] Y. Guo, G. Lu, Z. Zhang, S. Zhang, Y. Qi and Y. Liu, *Catal. Today* 126 (2007) 296.
- [77] E. Montov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne and S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11110.
- [78] G. Colon, M. Pijolat and F. Valdivieso, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3717.
- [79] H.W. Jen, G.W. Graham and W. Chun, *Catal. Today* 50 (1999) 309.
- [80] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa and M. Graziani, *J. Catal.* 171 (1997) 160.
- [81] H. He, H.X. Dai, L.H. Ng, K.W. Wong and C.T. Au, *J. Catal.* 206 (2002) 1.
- [82] G. Jiaxiu, Y. Shuhua, G. Maochu, S. Mei, Z. Junbo and C. Yaoqiang, *J. Rare Earths* 25 (2007) 179.

- [83] G. Jiaxiu, Y. Shuhua, G. Maochu, Z. Lei, W. Dongdong, Z. Ming and C. Yaoqiang, *Acta Phys.-Chem. Sin.* 23 (2007) 73.
- [84] I. Atribak, A. Bueno-Lopez and A. Garcia-Garcia, *J. Mol. Catal. A* 300 (2009) 103.
- [85] K. Minami, T. Masui, N. Imanaka, L. Dai and B. Pacaud, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 1132.
- [86] B. Yue, R. Zhou, X. Zheng and W. Lu, *Mat. Chem. Phys.* 114 (2009) 722.
- [87] H. Yucai, Y. Pin, L. Tao, J. Wei and L. Bing, *J. Rare Earths* 24 (2006) 86.
- [88] H. Yucai, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2949.
- [89] L.N. Ikryannikova, A.A. Aksenov, G.L. Markaryan, G.P. Muraveva, B.G. Kostyuk, A.N. Kharlanov and E.V. Lunina, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 225.
- [90] A.I. Kozlov, H.K. Do, A. Yezerets, P. Andersen, H.H. Kung and M.C. Kung, *J. Catal.* 209 (2002) 417.
- [91] C. Chuang, H. Hsiang, J.S. Hwang and T.S. Wang, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 387.
- [92] A. Morikawa, T. Suzuki, T. Kanazawa, K. Kikuta, A. Suda and H. Shinjo, *Appl. Catal. B* 78 (2008) 210.
- [93] M. Ozawa, K. Matuda and S. Suzuki, *J. Alloys Compd.* 303-304 (2000) 56.
- [94] P. Fornasiero, J. Kaspar, T. Montini, M. Graziani, V. Dal Santo, R. Psaro and S. Recchia, *J. Mol. Catal. A* 204-205 (2003) 683.
- [95] O. Adamopoulos, E. Bjorkman, Y. Zhang, M. Muhammed, T. Bog, L. Mussmann and E. Lox, *J. Europ. Ceram. Soc.* 29 (2009) 677.
- [96] B. Mirkelamoglu and G. Karakas, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 84.
- [97] B. Mirkelamoglu and G. Karakas, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 275.
- [98] I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikhov, M. Konsolakis and V. Kioussis, *J. Catal.* 176 (1998) 82.
- [99] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *J. Hazardous Mat.* 149 (2007) 619–624.
- [100] I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M. Konsolakis and V. Kioussis, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 293.
- [101] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod and L. Nalbantian, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 123.
- [102] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 103.
- [103] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *J. Catal.* 198 (2001) 142.



- [104] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Palermo and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 293.
- [105] M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis and R. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 330.
- [106] N. Macleod, J. Isaac and R.M. Lambert, *J. Catal.* 198 (2001) 128.
- [107] N. Macleod, J. Isaac and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 335.
- [108] C. Wögerbauer, M. Maciejewski, M.M. Schubert and A. Baiker, *Catal. Letters* 74 (2001) 1.
- [109] P. Vernoux, A.Y. Leinekugel-Le-Cocq and F. Gaillard, *J. Catal.* 219 (2003) 247.
- [110] I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki and I.A. Rapakousios, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 229.
- [111] Burch and Coleman, *J. Catal.* 208 (2002) 435.
- [112] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux and J.L. Valverde, *Appl. Catal. A* 73 (2007) 42.
- [113] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, C. Jiménez and J.L. Valverde, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 86.
- [114] M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 68 (2006) 59–67
- [115] N. Macleod and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 483.
- [116] N. Macleod, R. Cropley, J.M. Keel and R.M. Lambert, *J. Catal.* 221 (2004) 20.
- [117] D.C. Chambers, D.E. Angove and N.W. Cant, *J. Catal.* 204 (2001) 11.
- [118] F. Solymosi and J. Sarkany, *React. Kinet. Cat. Let.* 3 (1975) 297.
- [119] N.D. Lang, S. Holloway and J.K. Nørskov, *Surf. Sci.* 150 (1985) 24.
- [120] N. D. Lang, *Solid State Com.* 9 (1971) 1015.
- [121] R.G. Windham, M.E. Bartram and B.E. Koel, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2862.
- [122] A. Cassuto, M. Mane, J. Jupille, G. Tourillon and P. Parent, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5987.
- [123] K. Aika, K. Shimazaki, Y. Hattori, A. Ohya, S. Ohshima, K. Shirota and A. Ozaki, *J. Catal.* 92 (1985) 296.
- [124] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 101.
- [125] I.R. Harkness and R.M. Lambert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1425.

- [126] M. Kiskinova, G. Pirug and H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* 133 (1983) 321.
- [127] S. Derrouiche, P. Gravejat, B. Bassou and D. Bianchi, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5894.
- [128] H. Tanaka, M. Kuriyama, Y. Ishida, S. Ito, T. Kubota, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige and K. Kunimori, *Appl. Catal. A* 343 (2008) 125.
- [129] P. Panagiotopoulou and D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
- [130] E. Novak and F. Solymosi, *J. Catal.* 125 (1990) 112.
- [131] L.F. Liotta, G.A. Martin and G. Deganello, *J. Catal.* 164 (1996) 322.
- [132] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and H.-G. Lintz, *Catal. Today* 11 (1992) 303.
- [133] I.B. Γεντεκάκης, 'Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες', Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999.
- [134] C.G. Vayenas, S. Bebelis and S. Ladas, *Nature* 343 (1990) 625.
- [135] I.V. Yentekakis, A. Palermo, N. Filkin, M.S. Tikhova and R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3759.
- [136] S.P. Balomenou, D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, S. Poulston, V. Houel, P. Collier, A.G. Konstantopoulos and C. Agrafiotis, *Top. Catal.* 44 (2007) 481.
- [137] I.V. Yentekakis, G. Moggridge, C.G. Vayenas and R.M. Lambert, *J. Catal.* 146 (1994) 292.
- [138] A. Palermo, R.M. Lambert, I.R. Harkness, I.V. Yentekakis, O.A. Marina and C.G. Vayenas, *J. Catal.* 161 (1996) 471.
- [139] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez and E. Siebert, *J. Catal.* 217 (2003) 203.
- [140] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez and E. Siebert, *Solid State Ionics* 175 (2004) 609.
- [141] N.C. Filkin, M.S. Tikhov, A. Palermo and R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 2680.
- [142] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, A. Palermo and M. Tikhov, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 783.
- [143] G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov and I.V. Yentekakis, *Catal. Today* 127 (2007) 199

#### 3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Τα καταλυτικά υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή αποτελούνταν από ένα μόνο ευγενές μέταλλο, τον Pt, σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 wt.%), υποστηριγμένο σε φορέα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Τα υλικά αυτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως επίστρωμα (washcoat) σε κεραμικά μονολιθικά δοκίμια ενισχύθηκαν μέσω δομικών ενισχυτών βασισμένων σε μικτά οξείδια του  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{La}_z\text{O}_\delta$ ) ή/και επιφανειακών ενισχυτών, όπως είναι τα αλκάλια.

Γενικά, η διαδικασία παρασκευής των μονολιθικών δοκιμίων που εξετάστηκαν περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια, τα οποία αναλύονται διεξοδικά παρακάτω:

- Παρασκευή καταλυτικών κόνεων (washcoat) με τρεις διαφορετικές μεθόδους (α) υγρό εμποτισμό, (β) ταυτόχρονη συγκαταβύθιση και (γ) διαδοχική συγκαταβύθιση, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της μεθόδου παρασκευής στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.
- Έψηση στους  $600^\circ\text{C}$  για 2 ώρες, για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων.
- Γρήγη λειοτρίβηση των καταλυτικών σωματιδίων σε σφαιρόμυλο για την λήψη της κατάλληλης κοκκομετρίας που εγγυάται ισχυρή πρόσφυση του επιστρώματος επί των μονολιθικών δοκιμίων.
- Παρασκευή καταλυτικών αιωρημάτων με τις επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες, μέσα στα οποία εμβαπτίζονται τα μονολιθικά δοκίμια. Οι εμποτισμοί επαναλαμβάνονται μέχρι να επιτευχθεί φόρτιση του επιστρώματος 20% κ.β. επί του συνολικού.
- Έψηση στους  $600^\circ\text{C}$  για 2 ώρες.

### 3.1.1 Παρασκευή επιστρωμάτων (*washcoats*)

#### Μέθοδος του υγρού εμποτισμού

Στα καταλυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιήθηκε ως φορέας εμπορική  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich,  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ή  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρασκευασμένη με καταβύθιση  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $207 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [1]. Και στις δυο περιπτώσεις, προζυγισμένη ποσότητα της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  αναμιγνύεται, υπό συνεχή ανάδευση, με δις-απεσταγμένο  $\text{H}_2\text{O}$  σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL. Στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη των οξειδίων  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  και  $\text{La}_2\text{O}_3$  σε κατάλληλες ποσότητες ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές αναλογίες. Κατόπιν προστίθεται υπό ανάδευση η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ , ώστε να επιτευχθεί φόρτιση σε Pt 0.5wt.%. Με τον ίδιο τρόπο γίνεται και η προσθήκη Na στην περίπτωση των ενισχυμένων με Na καταλυτών, με την εναπόθεση των αναγκαίων ποσοτήτων προωθητή από πρόδρομο διάλυμα  $\text{NaNO}_3$ . Ακολουθεί θέρμανση υπό ανάδευση ( $60^\circ\text{C}$ ) έως την απομάκρυνση της υγρής φάσης και στη συνέχεια το σχηματιζόμενο γαλάκτωμα οδηγείται για ξήρανση στους  $110^\circ\text{C}$  για 12 hrs. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πύρωση στους  $600^\circ\text{C}$  για 2 hrs σε φούρνο υπό ατμόσφαιρα αέρα, για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων.

#### Μέθοδοι της ταυτόχρονης και διαδοχικής συγκαταβύθισης

Οι μέθοδοι της ταυτόχρονης και διαδοχικής συγκαταβύθισης χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των τροποποιημένων με μικτά οξείδια Ce, Zr και La φορέων  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια της δεύτερης διδακτορικής διατριβής του έργου ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606 η οποία εκπονήθηκε υπό την κα. Αγγελική Παπαβασιλείου [1]. Η διαδικασία πραγματοποιείται με διάλυση και ανάμιξη των κατάλληλων ποσοτήτων των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.5%) σε 100 mL δις απεσταγμένου  $\text{H}_2\text{O}$  σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια προστίθεται υδροξείδιο του αμμωνίου  $\text{NH}_4\text{OH}$  (13.4M) έως ότου σταθεροποιηθεί το pH του διαλύματος στην τιμή 10. Ακολουθεί διήθηση και πλύσιμο του ιζήματος με διάλυμα απιονισμένου νερού και υδροξειδίου του

αμμωνίου με pH 10. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με ξήρανση στους 110°C για 12 hrs και έψηση σε φούρνο, υπό ατμόσφαιρα αέρα, στους 600°C για 2 hrs για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων.

Κατά τη διαδικασία της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης όλα τα διαλύματα αναμιγνύονται μαζί και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο. Αντίθετα, η διαδοχική συγκαταβύθιση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την καταβύθιση της αλούμινας μέσω αντίδρασης του  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  με το υδροξείδιο του αμμωνίου  $\text{NH}_4\text{OH}$ , το οποίο προστίθεται στάγδην έως ότου σταθεροποιηθεί το pH του διαλύματος στην τιμή 10, ενώ το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την εισαγωγή των πρόδρομων νιτρικών των Ce, Zr και La στο υπάρχον διάλυμα και εκ νέου σταθεροποίηση του pH του διαλύματος στην τιμή 10 με προσθήκη  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται  $\text{Al}(\text{OH})_3$  κατά το πρώτο στάδιο και ακολουθεί η καταβύθιση των υδροξειδίων των Ce, Zr και La.

Η προσθήκη της ενεργής φάσης (Pt) και του ενισχυτή Na πραγματοποιείται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, με τη χρήση των αντίστοιχων πρόδρομων διαλυμάτων. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με ξήρανση στους 110°C για 12 hrs και πύρωση στους 600°C για 2 hrs. Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της θερμικής γήρανσης στην τριοδική καταλυτική συμπεριφορά και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών που παρασκευάστηκαν, εφαρμόστηκε επιπλέον θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs υπό ατμόσφαιρα αέρα.

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η σύσταση των καταλυτικών υλικών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή και τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως επίστρωμα σε κεραμικά μονολιθικά δοκίμια.

**Πίνακας 3.1** Σύσταση καταλυτικών επιστρώματων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Κωδικός Καταλύτη	Σύσταση επιστρώματος (wt.%)					
	Pt	Na	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0	99.5	0	0	0
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0	91.5	6	0	2
Pt(Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	10	81.5	6	0	2
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.5	0	79.5	20	0	0
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	0	79.5	16.18	0	3.82
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0.5	0	79.5	11.65	8.35	-
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	0	79.5	9.38	8.40	2.22
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.3</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	0	79.5	13.20	4.72	2.08
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.1</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	0	79.5	16.56	1.48	1.96
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	0	79.5	9.14	6.53	4.33
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.45</sub> Zr <sub>0.45</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	0	79.5	10.38	7.43	2.19
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.25</sub> La <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub>	0.5	0	79.5	13.03	3.88	3.09
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.43</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.07</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	0	79.5	10.08	8.37	1.55
Pt(Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	10	89.5	0	0	0
Pt(Na5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	5	74.5	9.38	8.40	2.22
Pt(Na10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	10	69.5	9.38	8.40	2.22
Pt(Na15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	15	64.5	9.38	8.40	2.22
Pt(Na5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	5	74.5	16.18	0	3.82
Pt(Na10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	10	69.5	16.18	0	3.82
Pt(Na15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	15	64.5	16.18	0	3.82

### 3.1.2 Εμβάπτιση καρδιεριστικών μονολιθικών δοκιμίων στους πολφούς των καταλυτικών κόνεων

Για την παρασκευή ομοιόμορφων και ισχυρά προσφυόμενων επιστρώματων επί των μονολιθικών δοκιμίων, είναι απαραίτητη η μείωση της μέσης διαμέτρου των καταλυτικών σωματιδίων [2,3]. Για το σκοπό αυτό, τα καταλυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν υπόκεινται σε υγρή λειοτρίβιση με σφαιρίδια α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Συγκεκριμένα, ειδικά πλαστικά φιαλίδια γεμίζονται με γαλάκτωμα που αποτελείται

από 15 wt.% καταλύτη και 85 wt.% H<sub>2</sub>O, και στη συνέχεια προστίθενται σφαιρίδια α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαφόρων διαμέτρων (3–12 mm) έτσι ώστε η υγρή φάση να αντιπροσωπεύει το 1/3 του συνολικού όγκου (σφαιρίδια και γαλάκτωμα). Για την σταθεροποίηση του αιωρήματος και την αποφυγή κροκίδωσης [2,3], προστίθενται 2-3 σταγόνες οργανικού άλατος του αμμωνίου (NH<sub>4</sub>-PMA ή ammonium salt of poly-methacrylic acid) γνωστού με την εμπορική ονομασία Darvan C (R.T. Vanderbilt Co., Norwalk CT, USA). Τα φιαλίδια τοποθετούνται στον σφαιρόμυλο όπου λαμβάνει χώρα άλεση για χρονικό διάστημα 3 hrs για τα καταλυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και 24 hrs για τα καταλυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [1].

Μετά την υγρή λειοτρίβιση, το γαλάκτωμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως και εφαρμόζεται ήπια θέρμανση υπό ανάδευση, έως ότου το τελικό αιώρημα να περιλαμβάνει 20-25 wt.% στερεά.

Στη συνέχεια, μονολιθικά δοκίμια κορδιερίτικης σύστασης, πυκνότητας 400 κελιών/in<sup>2</sup> (Corning, USA), διαμέτρου 22 mm και μήκους 10 mm, εμβαπτίζονται στο αιώρημα, σε θερμοκρασία 30°C και ανακινούνται σε αυτό για 1 min περίπου. Κατόπιν εξάγονται από το αιώρημα και τινάζονται έντονα πάνω από αυτό. Ακολουθεί εμφύσηση με πεπιεσμένο αέρα για την αποβολή της περίσσειας του αιωρήματος που φράζει τα κανάλια. Στη συνέχεια, οι εμποτισμένοι μονόλιθοι υπόκεινται σε ξήρανση στους 110°C για 1 hr. Μετά την ξήρανση, οι μονόλιθοι ζυγίζονται για τον προσδιορισμό της επί της % κ.β. φόρτισης σε επίστρωμα και οι εμβαπτίσεις συνεχίζονται έως ότου επιτευχθεί φόρτιση σε καταλυτικό επίστρωμα 20±0.5 wt.% σε σχέση με το αρχικό βάρος των μονολιθικών δοκιμίων (καθαρό βάρος). Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πύρωση των μονολιθικών καταλυτικών δοκιμίων στους 600°C για 2 hrs· τα δείγματα αυτά θα αναφέρονται στο εξής ως 'φρέσκα'. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στις καταλυτικές ιδιότητες μια σειρά δοκιμίων υφίσταται επιπλέον θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs· τα δείγματα αυτά θα αναφέρονται ως 'ξηρασμένα'.

Τα μονολιθικά δοκίμια κυκλικής διατομής τα οποία εμβαπτίζονται στα αιωρήματα των επιστρωμάτων προέρχονται από κεραμικό μονόλιθο κορδιερίτη, πυκνότητας 400 κελιών/in<sup>2</sup> (Corning, USA) από τον οποίο εξάγονται στις επιθυμητές διαστάσεις με τη βοήθεια περιστρεφόμενου κοπτήρα. Για την αποφυγή

συγκέντρωσης του καταλυτικού επιστρώματος σε ατέλειες της εξωτερικής επιφάνειας των δοκιμίων, πραγματοποιείται λείανση των ατελειών αυτών με γυαλόχαρτο.

## 3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

### 3.2.1 Πειραματική συσκευή

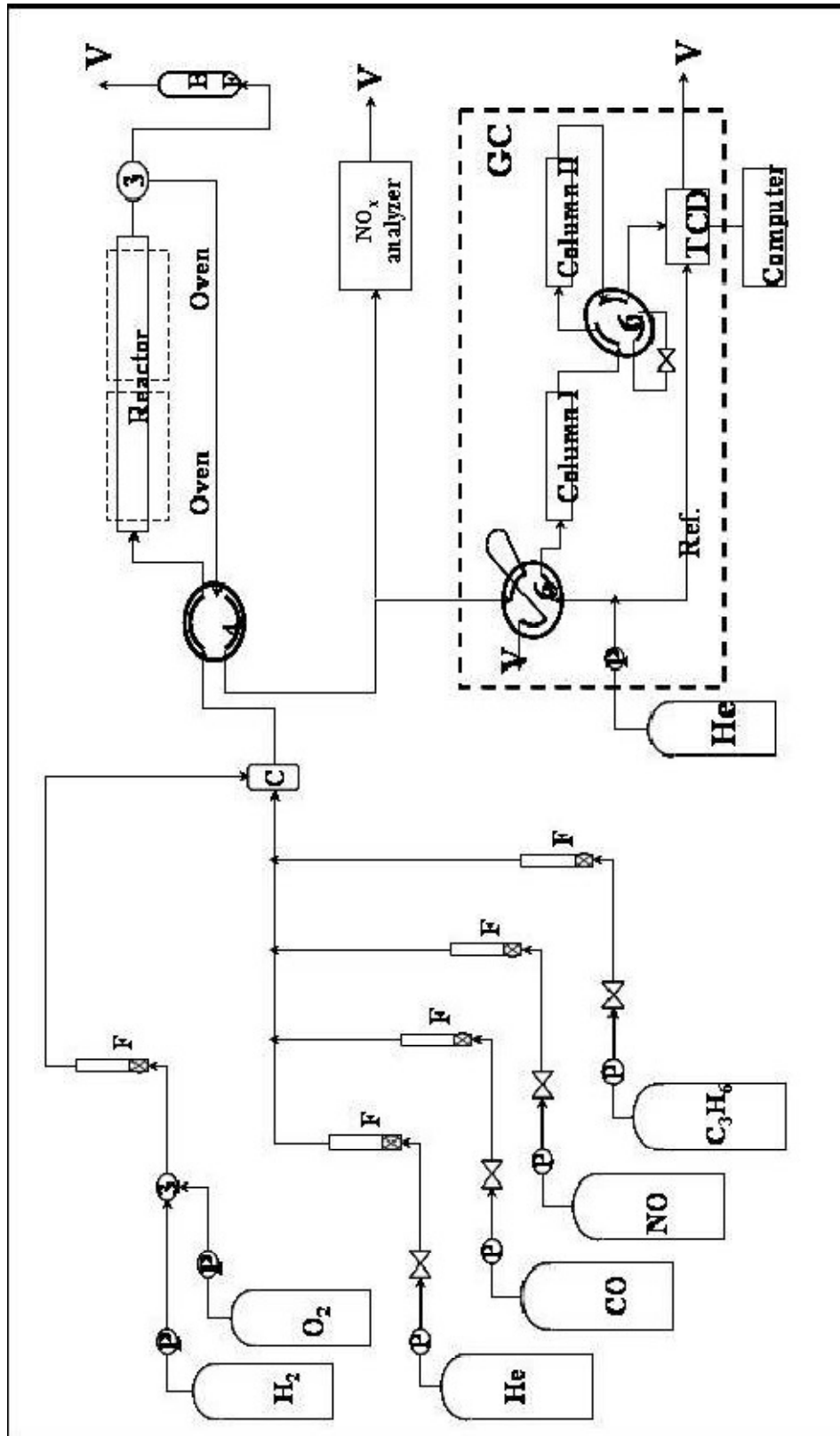
Για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής απόδοσης χρησιμοποιείται εργαστηριακή συσκευή (σχήμα 3.1) συνεχούς ροής αποτελούμενη από σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής, αντιδραστήρα, φούρνο και σύστημα ανάλυσης. Αναλυτικότερα, το σύστημα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων με περιεκτικότητες: 7.83% NO/He, 10.1% CO/He, 10% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He, 20.7% O<sub>2</sub>/He και υπερκάθαρο He (99.999%). Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης και παροχής του μίγματος τροφοδοσίας, τα αέρια οδηγούνται μέσω ηλεκτρονικών ροομέτρων μάζας και στο θάλαμο ανάμιξης, στη συνέχεια διαβιβάζονται στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση και τέλος στο σύστημα ανάλυσης για τον προσδιορισμό της σύστασης εξόδου. Η παρουσία μιας τετράπορτης βαλβίδας μετά το θάλαμο ανάμιξης παρέχει τη δυνατότητα παράκαμψης της μονάδας του αντιδραστήρα (by pass), κατευθύνοντας το αντιδρόν μίγμα απευθείας στο σύστημα ανάλυσης, για τον προσδιορισμό των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Η συνολική ροή στην έξοδο του συστήματος ελέγχεται με ροόμετρο φυσαλίδας.

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία (quartz), μήκους 30 cm και εσωτερικής διαμέτρου (ID) 24 mm. Είναι συνεχούς ροής και στο κέντρο του τοποθετούνται τα μονολιθικά δοκίμια. Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με φούρνο κυλινδρικής διατομής από χαλαζία, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω ενός θερμοστοιχείου K – τύπου, τοποθετημένου στην έξοδο και κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα.

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει χρωματογράφο αερίων (Shimadzu 14B) εφοδιασμένο με δυο στήλες, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα για την ολοκλήρωση των κορυφών έκλουσης των διαφόρων συστατικών του αερίου μίγματος προς συγκεντρώσεις. Οι στήλες που



χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των αερίων είναι η Molecular Sieve 5A η οποία λειτουργεί ισοθερμικά (80°C) και επιτρέπει το διαχωρισμό των O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και CO ενώ η Porapak-N λειτουργεί με πρόγραμμα ανόδου της θερμοκρασίας (80°C → 120°C) και επιτρέπει το διαχωρισμό των CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Για την ανίχνευση των NO<sub>x</sub> χρησιμοποιείται αναλυτής οξειδίων του αζώτου (chemiluminescence NO<sub>x</sub> analyzer, Thermoenvironmental Instruments 42C), ο οποίος λειτουργεί με βάση το φαινόμενο της χημειοφωταύγειας.



**Σχήμα 3.1** Σχηματική αναπαράσταση συσκευής μέτρησης ενεργότητας μονολιθικών καταλυτών (P: ρυθμιστές πίεσης, F: ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας, 3: τρίπορτη βαλβίδα, 4: τετράπορτη βαλβίδα, 6: εξάπορτη βαλβίδα, C: θάλαμος ανάμιξης, BF: ροόμετρο φουασαλίδας, V: απαγωγός).

### 3.2.2 Καταλυτική αξιολόγηση μονολιθικών δοκιμίων

Στην παρούσα διατριβή εξετάστηκε η επίδραση δομικών σταθεροποιητών (μικτά οξείδια του  $\text{CeO}_2$ ) και επιφανειακών ενισχυτών (Na) στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Όσον αφορά στην ενεργότητα των συστημάτων αυτών, η παρούσα διατριβή περιλαμβάνει τις ακόλουθες μελέτες:

1. Μελέτη της επίδρασης των σταθεροποιητών  $\text{CeO}_2$  και  $\text{La}_2\text{O}_3$  καθώς και του ενισχυτή Na στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Σύγκριση με την συμπεριφορά, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ενός εμπορικού καταλυτικού μετατροπέα Pt-Rh.
2. Μελέτη της επίδρασης των μικτών οξειδίων  $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{La}_z\text{O}_\delta$  στην καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Μελέτη της επίδρασης του στοιχειομετρικού λόγου λ και της παρουσίας ατμού και  $\text{CO}_2$  στο μίγμα των καυσαερίων στην ενεργότητα του βέλτιστα ενισχυμένου με το στερεό διάλυμα  $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  μονολιθικού καταλύτη Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σύγκριση με τον μη-προωθημένο κάτω από τις ίδιες συνθήκες.
3. Μελέτη της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  τροποποιημένων με στερεό διάλυμα  $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο.
4. Μελέτη της επίδρασης ηλεκτροθετικών ενισχυτών (Na) στην καταλυτική απόδοση των τροποποιημένων με στερεά διαλύματα  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  και  $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  μονολιθικών καταλυτών Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Μελέτη της επίδρασης του λόγου λ και της παρουσίας ατμού και  $\text{CO}_2$  στο μίγμα καυσαερίων στην ενεργότητα των βέλτιστα ενισχυμένων με Na καταλυτών.
5. Μελέτη της επίδρασης της θερμικής γήρανσης (900°C, 5 hrs) στην καταλυτική απόδοση όλων των καταλυτών που παρασκευάστηκαν, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, κατά τα πειράματα ενεργότητας τα μονολιθικά καταλυτικά δοκίμια τοποθετούνται στο κέντρο του αντιδραστήρα ενώ η θερμοκρασία των καταλυτών ελέγχεται από θερμοστοιχείο K-τύπου, το οποίο τοποθετείται στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι πριν από τη διεξαγωγή οποιουδήποτε πειράματος ενεργότητας τα εξεταζόμενα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε αναγωγή με 20%H<sub>2</sub>/He στους 400°C για 1 hr και στη συνέχεια προεπεξεργασία στις συνθήκες αντίδρασης για 1 ημέρα στους 500°C, με σκοπό την εξάλειψη υπολειμμάτων από τις πρόδρομες ενώσεις αλλά και τη διασφάλιση της σταθερής λειτουργίας τους.

Στα πειράματα ενεργότητας κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή των τριών ρύπων NO, CO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> καθώς και η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>, υπό σταθερές συνθήκες εισόδου των αντιδρώντων συστατικών. Συγκεκριμένα, οι ροές των αερίων ρυθμίζονται κατάλληλα μέσω των ηλεκτρονικών ροομέτρων μάζας έτσι ώστε η σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας να χαρακτηρίζεται από 1000 ppm NO, 7000 ppm CO, 1067 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 7800 ppm O<sub>2</sub> και υπερκάθαρο He (99.999%) ως αραιωτικό. Η συνολική ροή ανέρχεται στα F=3200 cm<sup>3</sup>/min και αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV=F/V<sub>cat.</sub>, όπου V<sub>cat.</sub> ο όγκος των μονολιθικών δοκιμίων) της τάξεως των 50000 hr<sup>-1</sup>. Η σύσταση του μίγματος αντιστοιχεί στο στοιχειομετρικό σημείο λειτουργίας (λ=1). Ο στοιχειομετρικός λόγος λ που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το αέριο μίγμα, που προσομοιάζει τα καυσαέρια των κλασικών βενζινοκινητήρων, ορίζεται ως:

$$\lambda = \frac{2[O_2] + [NO]}{9[C_3H_6] + [CO]}$$

Η μελέτη της ενεργότητας των καταλυτών λαμβάνει χώρα στο θερμοκρασιακό διάστημα 50-500°C για τους 'φρέσκους' καταλυτικούς μετατροπείς και 50-550°C για τους θερμικά 'γηρασμένους'. Οι μετρήσεις λαμβάνονται με διαδοχική αύξηση της θερμοκρασίας (ανά 40-50°C) και μετά το πέρας 15 min σε κάθε θερμοκρασία ώστε

να σταθεροποιηθεί πλήρως η κατάσταση λειτουργίας του αντιδραστήρα (επίτευξη μόνιμης κατάστασης).

Στα πειράματα ενεργότητας που το μίγμα των αερίων περιέχει και ατμό, το ρεύμα των αντιδρώντων ( $F=1500 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) το οποίο περιέχει 1000 ppm NO, 7000 ppm CO, 1067 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  και 7800 ppm  $\text{O}_2$  και 10%  $\text{CO}_2$ , διαβιβάζεται πριν από την είσοδο του αντιδραστήρα σε θερμαινόμενο κορεστή στους  $36^\circ\text{C}$ , έτσι ώστε κατά την έξοδο από αυτόν να περιέχει 10%  $\text{H}_2\text{O}$ . Μετά την έξοδο του αντιδραστήρα παρεμβάλλεται ένας συμπυκνωτής για την αποβολή της πλεονάζουσας ποσότητας ατμών.

Κατά τη μελέτη της ενεργότητας των μονολιθικών καταλυτικών δοκιμών συναρτήσει της σύστασης τροφοδοσίας των αερίων, μεταβάλλεται ο στοιχειομετρικός λόγος  $\lambda$  από 0.8 που αντιστοιχεί σε αναγωγικές συνθήκες έως την τιμή 1.2, που αντιστοιχεί σε οξειδωτικές συνθήκες. Η μεταβολή αυτή επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του  $\text{O}_2$  και διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των τριών άλλων συστατικών σταθερές. Μετά τη ρύθμιση της τροφοδοσίας στην τιμή  $\lambda=0.8$ , το αντιδρών μίγμα διαβιβάζεται στον αντιδραστήρα στους  $400^\circ\text{C}$  και λαμβάνονται μετρήσεις μετά την επίτευξη μόνιμης κατάστασης (15min) με βήμα  $\Delta\lambda=0.05$ .

Η εκτίμηση της απόδοσης των καταλυτικών συστημάτων που μελετήθηκαν, βασίζεται στην επί τοις % μετατροπή των τριών ρύπων NO, CO και  $\text{C}_3\text{H}_6$  και την εκλεκτικότητα προς  $\text{N}_2$  ( $S_{\text{N}_2}$ ) που ορίζονται ως εξής:

$$X_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_{in} - [\text{NO}]_{out}}{[\text{NO}]_{in}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_{in} - [\text{CO}]_{out}}{[\text{CO}]_{in}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$X_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{in} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{out}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_{in}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$S_{\text{N}_2} = \frac{2[\text{N}_2]}{[\text{NO}]_{in} - [\text{NO}]_{out}} \times 100 = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}]} \times 100 \quad (3.4)$$

Εκτός από τις μετατροπές των τριών ρύπων, για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων ορίζονται και οι παρακάτω παράμετροι:

$T_{50}$  : θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 50% μετατροπή του κάθε ρύπου (light-off temperature)

$X_{500}$  : επί τοις % μετατροπή κάθε ρύπου στους 500°C, μέση θερμοκρασία λειτουργίας των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων.

### 3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

#### 3.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Τα χημικά πολυατομικά είδη μπορούν να περιγραφούν με βάση τη θέση των ατόμων, το μήκος των δεσμών και τη γωνία αυτών. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι κάθε άτομο δονείται γύρω από τη θέση ισορροπίας του, εμφανίζοντας διαφορετικές μορφές δόνησης. Στο απόλυτο μηδέν, όλα τα πολυατομικά είδη βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση δόνησης. Εντούτοις, είναι δυνατό να διεγερθούν ώστε να καταλαμβάνουν υψηλότερες στάθμες δόνησης [4,5]. Η μετάπτωση σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες είναι δυνατή με απορρόφηση κβάντων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλης ενέργειας (μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση δόνησης σε μια διεγερμένη στάθμη). Έτσι, η ανάλυση των κβάντων που απορροφούνται από ένα χημικό είδος καθώς και εκείνων που δεν απορροφούνται (οπότε μπορούν να εκπεμφθούν) δίνει πληροφορίες για την χημική και γεωμετρική δομή του είδους αυτού.

Ένα άτομο ή μόριο όμως, δεν μπορεί να δεχτεί αδιάκριτα ενέργεια, αλλά μόνο με κβάντα κατάλληλης τιμής που προκαλούν διέγερση από μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη. Κάθε απορρόφηση λοιπόν αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταφορά από φωτόνια δεδομένης ενέργειας (ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας ή μήκους κύματος). Έτσι, η ακτινοβολία ενός μορίου με ακτινοβολία υπέρυθρου φωτός έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας μόνο εάν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της διεγερμένης και της θεμελιώδους κατάστασης του μορίου.

Αναλυτικότερα, η μοριακή κίνηση διέπεται από την κβαντική θεωρία, που περιορίζει την αποθηκευμένη ενέργεια στη δόνηση,  $E_\nu$ , έτσι ώστε να επιτρέπονται οι ενεργειακές μεταπτώσεις που καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό  $\nu$  [6]:

$$E_\nu = (\nu + 1/2)h\nu \quad (3.5)$$

όπου  $\nu=0,1,2,3,\dots$ ,  $h$  η σταθερά του Planck και  $\nu$  η συχνότητα της ακτινοβολίας. Εάν ένα μόριο υφίσταται μια μετάπτωση από τη χαμηλότερη στάθμη ( $\nu=0$ ) στην πρώτη ( $\nu=1$ ), απορροφώντας υπέρυθρη ακτινοβολία, η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας δίνεται από την αρχή του Bohr,  $h\nu=E_1-E_0$ .

Η εξίσωση (3.5) δίνει:

$$E_0 = 1/2 h\nu \quad \text{και} \quad E_1 = 3/2 h\nu$$

Με αντικατάσταση:

$$(E_1 - E_0) / h = \nu \quad (3.6)$$

Συνοψίζοντας, η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί διέγερση του μορίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η κανονική δόνηση έχει την ίδια συχνότητα με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η διαδικασία απορρόφησης συμβαίνει μόνο αν υπάρχει μεταβολή στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού.

Η μέτρηση της απορρόφησης σαν συνάρτηση της συχνότητας αποτελεί το φάσμα δόνησης του συστήματος. Η συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας, αποτελεί τη μοριακή συχνότητα δόνησης στην οποία οφείλεται η απορρόφηση. Ωστόσο, η συχνότητα σπάνια χρησιμοποιείται καθώς είναι πιο βολική η χρήση του μήκους κύματος σε ένα cm. Η μονάδα αυτή αναφέρεται σαν κυματαριθμός  $\bar{\nu}$  (το αντίστροφο του μήκους κύματος σε  $\text{cm}^{-1}$ ) και σχετίζεται με το μήκος κύματος μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (3.7)$$

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα και υποδιαιρείται στο εγγύς, το κύριο ή θεμελιώδες και το άπω

υπέρυθρο. Από τις περιοχές αυτές, η ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι αυτή του θεμελιώδους υπέρυθρου που εκτείνεται σε μια περιοχή κυματαριθμών 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Σε ένα πολυατομικό μόριο τα άτομα μπορούν να δονούνται γύρω από τις καταστάσεις ηρεμίας τους. Επιπλέον, υπάρχουν οι γωνίες δεσμών που σχηματίζονται από τους διάφορους διατομικούς δεσμούς και που αποτελούν μια ισχυρή ποιοτική μέθοδο περιγραφής των δονήσεων των πολυατομικών μορίων.

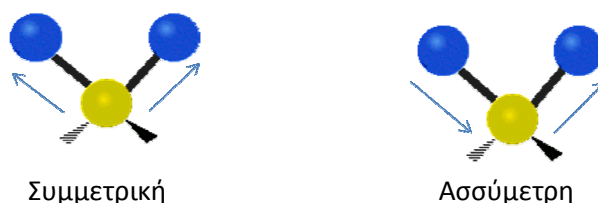
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η πολυπλοκότητα των υπέρυθρων φασμάτων έγκειται στο γεγονός ότι σε ένα μόριο μπορούν να υπάρχουν ταυτόχρονα όλοι οι διαφορετικοί τρόποι δόνησης με αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλών διαφορετικών κορυφών απορρόφησης στα φάσματα. Λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό ατόμων και της γεωμετρίας ενός μορίου είναι δυνατός ο θεωρητικός υπολογισμός των βασικών δονήσεων του. Αναλυτικότερα, οι συνολικοί βαθμοί ελευθερίας ενός μορίου αποτελούμενου από  $N$  άτομα είναι  $3N$ . Ένα γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα έχει τη δυνατότητα  $3N-5$  βασικών τρόπων δόνησης, ενώ ένα μη γραμμικό  $3N-6$ . Έτσι, το μόριο του νερού που είναι μη γραμμικό έχει  $3*3-6=3$  δυνατές δονήσεις, ενώ το μόριο του HCl που είναι γραμμικό έχει  $3*2-5=1$  δόνηση [4,5]. Αντίθετα, το μόριο του  $\text{H}_2$ , δεν εμφανίζει απορρόφηση στο υπέρυθρο, καθότι δεν εμφανίζει μεταβολή της διπολικής του ροπής· προϋπόθεση απαραίτητη όπως αναφέρθηκε παραπάνω για την εμφάνιση απορρόφησης στο υπέρυθρο. Έτσι, τα ομοατομικά-διατομικά μόρια δεν εμφανίζουν απορρόφηση στο υπέρυθρο. Τέτοιου είδους δονήσεις παρατηρούνται με τη φασματοσκοπία Raman με απορρόφηση ορατού φωτός.

Όπως μπορούμε να συμπεράνουμε από τα παραπάνω, κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο θα έχει διαφορετικές τιμές σταθεράς δύναμης και ανηγμένης μάζας. Συνεπώς, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβαίνει σε μια περιοχή συχνοτήτων. Έτσι, αν περάσουν από το δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστεί μια σειρά από ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης. Αυτοί υποδιαιρούνται στις ακόλουθες τάξεις:

1. *Δονήσεις τάσης (stretching vibrations)* είναι αυτές κατά τις οποίες δυο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες του δεσμού. Είναι είτε



μεμονωμένες δονήσεις (δεσμός O-H) είτε συζευγμένες (η ομάδα του μεθυλενίου). Οι συζευγμένες δονήσεις είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες, όπως φαίνεται από το σχήμα 3.2.

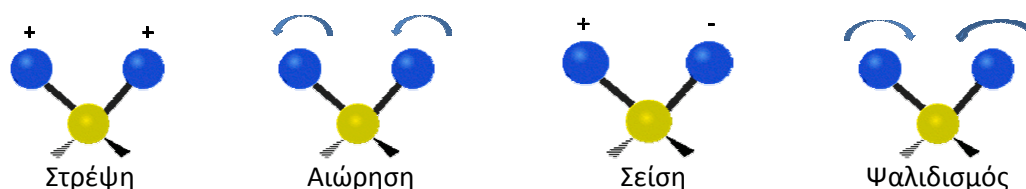


**Σχήμα 3.2** Δονήσεις τάσης.

Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης και σημειώνονται με το σύμβολο  $\nu$  ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση. Για παράδειγμα,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$ , που σημαίνει ότι η θεμελιώδης δόνηση τάσης της καρβονυλικής ομάδας παρατηρείται στα  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

2. Οι δονήσεις κάμψης (*bending vibrations*) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δυο δεσμών. Για παράδειγμα, οι κάμψεις αρωματικών ομάδων C-H που λαμβάνουν χώρα στο επίπεδο του πυρήνα του φαινυλίου σημειώνονται με το σύμβολο  $\delta(\text{C-H})$ , ενώ αυτές που συμβαίνουν εκτός του επιπέδου σημειώνονται με  $\gamma(\text{C-H})$ . Αυτή η ονοματολογία εφαρμόζεται επίσης στα αλκένια και στα αλκίνια.
3. Οι δονήσεις σεισης (*wagging vibrations*) παράγονται όταν μια μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δυο δεσμούς. Οι δονήσεις αυτές σημειώνονται με το σύμβολο  $\omega(\text{CH}_2)$ .
4. Οι δονήσεις αιώρησης (*rocking vibrations*) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας. Το σύμβολο με το οποίο σημειώνουμε αυτόν τον τρόπο δόνησης είναι το  $\rho(\text{CH}_2)$ .
5. Οι δονήσεις συστροφής (*twisting vibrations*) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική ομάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου. Τέτοιες δονήσεις αναφέρονται με το σύμβολο  $\tau(\text{CH}_2)$ .

6. Οι δονήσεις ψαλιδισμού ή παραμόρφωσης (*scissoring or deformation vibrations*) παράγονται όταν δυο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος και πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση. Οι δονήσεις αυτές αναφέρονται με το σύμβολο  $s(CH_2)$ .



**Σχήμα 3.3** Δονήσεις στρέψης, αιώρησης, σείσης και ψαλιδισμού.

Εκτός από τους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης, μπορούν να συμβούν αρμονικές και συνδυασμένες δονήσεις. Οι αρμονικές δονήσεις έχουν συχνότητες με ακέραιο πολλαπλάσιο της θεμελιώδους, λ.χ.  $2\nu$  ή  $2\delta$ . Οι συχνότητες των συνδυασμένων δονήσεων είναι το άθροισμα ( $\nu+\delta$ ) ή η διαφορά ( $\nu-\delta$ ) μεταξύ δυο ή περισσότερων θεμελιωδών ή αρμονικών δονήσεων.

Είναι προφανές ότι το υπέρυθρο φάσμα δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, κυρίως δε για τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Για το λόγο αυτό το υπέρυθρο φάσμα αποτελεί το 'δακτυλικό αποτύπωμα' του μορίου.

### 3.3.2 Πειραματική διάταξη πειραμάτων επιτόπιας φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS)

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων DRIFTS χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

- Σύστημα τροφοδοσίας αερίων και ελέγχου ροής.

Το σύστημα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων με περιεκτικότητες: 7.83% NO/He, 10.1% CO/He, 10% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He, 20.7% O<sub>2</sub>/He, 20% H<sub>2</sub>/He και υπερκάθαρο He (99.999%). Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης και παροχής του μίγματος τροφοδοσίας, τα αέρια οδηγούνται σε ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας και στη συνέχεια διαβιβάζονται στο κελί το

φασματοφωτομέτρου. Το αέριο μίγμα διοχετεύτηκε στο κελί σε κάθε πείραμα σε πίεση 1 bar και συνολική παροχή 80cm<sup>3</sup>/min.

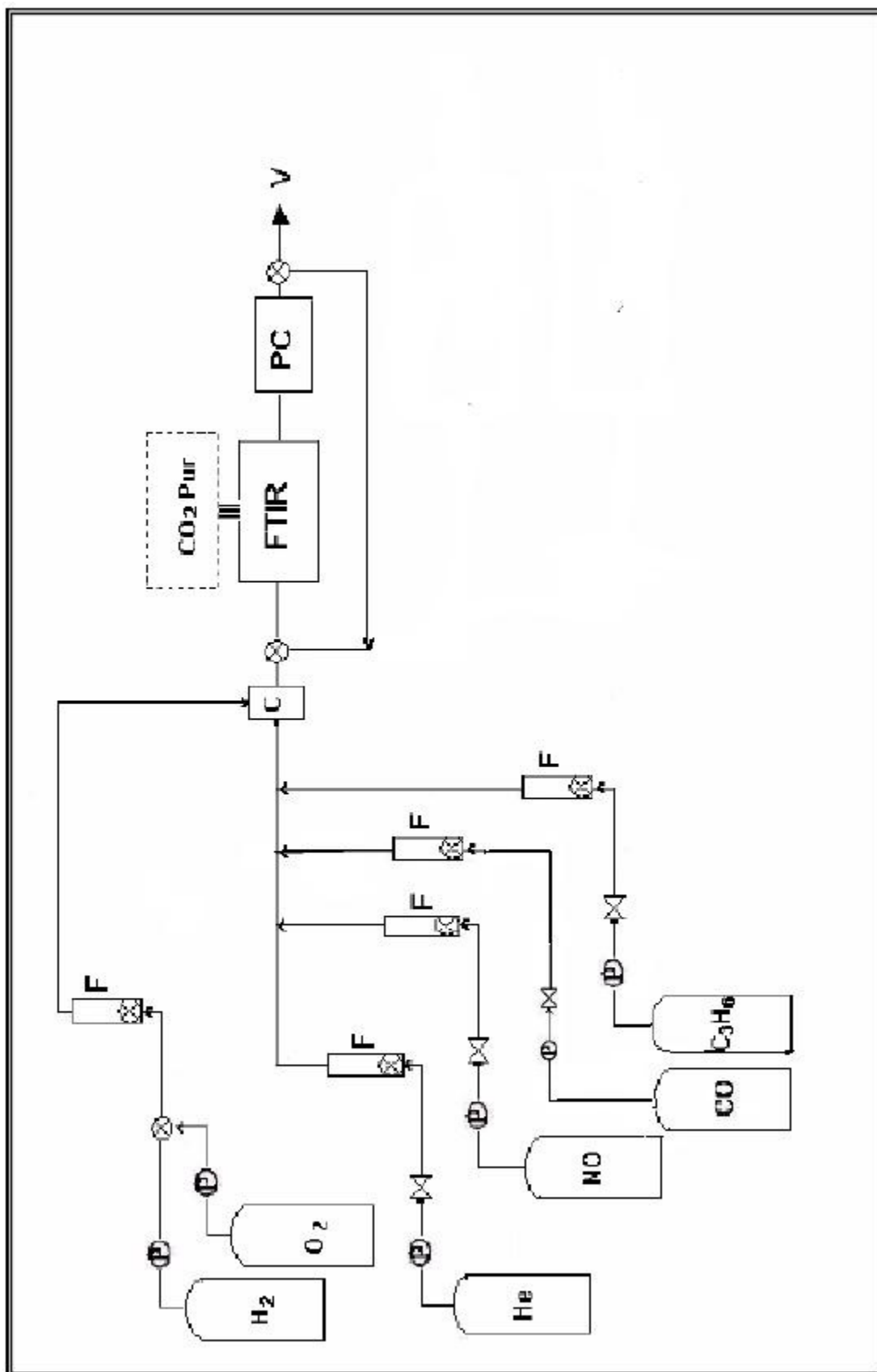
- Φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000 εφοδιασμένο με σύστημα καθαρισμού του αέρα (Claind, Italy, CO<sub>2</sub>-PUR model).

Το φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000 είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή υδραργύρου καδμίου τελλουρίου MCT (Mercury – Cadmium – Telluride), ο οποίος λειτουργεί με υγρό άζωτο σε θερμοκρασία 77K και κελί IR (Specac, Environmental Chamber DRIFT model), το οποίο είναι ειδικά σχεδιασμένο για in situ ανάλυση των δειγμάτων. Το δείγμα τοποθετείται στο κελί υπό τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης (βάρους ~80mg) με επίπεδη επιφάνεια για τη μεγιστοποίηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Τα φάσματα λαμβάνονται με ανάλυση 2 cm<sup>-1</sup> και σάρωση 64 scans. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων οι εξωτερικοί καθρέπτες καθαρίζονται με ξηρό αέρα απαλλαγμένο από CO<sub>2</sub> ο οποίος παράγεται από ένα σύστημα καθαρισμού αέρα (Claind, Italy, CO<sub>2</sub>-PUR model).

- Ηλεκτρονικό υπολογιστή για την επεξεργασία των δεδομένων.

Η τεχνική της επιτόπιας φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης χρησιμοποιήθηκε σε δυο είδη πειραμάτων. Η πρώτη σειρά περιλαμβάνει ρόφηση του CO σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) για τον προσδιορισμό της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει in situ επεξεργασία των δειγμάτων κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο, με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού δράσης των τροποποιητών/ενισχυτών και την συσχέτιση της καταλυτικής απόδοσης με την επιφανειακή χημεία των καταλυτικών υλικών που παρασκευάστηκαν.

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων DRIFTS.



**Σχήμα 3.4** Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης IR (P: ρυθμιστές πίεσης, F: ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας, C: θάλαμος ανάμιξης, V: απαγωγός).

### 3.3.3 Προσδιορισμός της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου (Pt) με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS)

Η ύπαρξη του CeO<sub>2</sub> στον φορέα των καταλυτών που αναπτύχθηκαν στην παρούσα διατριβή καθιστά αδύνατη τη μέτρηση της τιμής της διασποράς του Pt με τις συμβατικές μεθόδους χημορρόφησης H<sub>2</sub> και CO λόγω της συμμετοχής του φορέα στην προσρόφηση των αερίων αυτών [7-13]. Συγκεκριμένα, σε καταλύτες που περιέχουν στο φορέα τους CeO<sub>2</sub>, έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα με αποτέλεσμα κατά την εφαρμογή των μεθόδων αυτών να οδηγούμαστε σε εσφαλμένες μετρήσεις. Τέτοια φαινόμενα είναι αυτά των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα (SMSI) [12-14] καθώς και το φαινόμενο H<sub>2</sub>-spillover [10,11,15]. Επιπλέον, η μικρή αντίθεση του CeO<sub>2</sub> και του Pt, λόγω της μικρής διαφοράς των ατομικών αριθμών τους, καθιστά εξαιρετικά δύσκολη την εκτίμηση της διασποράς του Pt με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) [7,10-12].

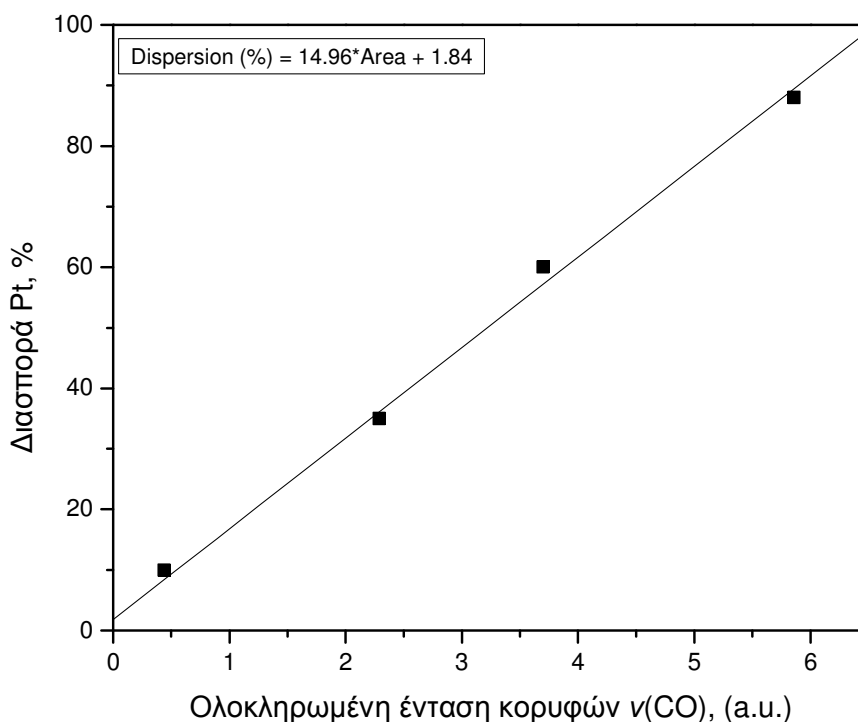
Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε μια καινούρια μέθοδος για τον προσδιορισμό της διασποράς των καταλυτικών συστημάτων που περιέχουν CeO<sub>2</sub> στο υπόστρωμα, που στηρίζεται στη χημειορρόφηση του CO αλλά βασική της διαφορά από τις προαναφερθείσες μεθόδους αποτελεί η απευθείας μέτρηση του ποσού του αερίου CO που προσροφάται στον Pt μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Ο προσδιορισμός της διασποράς του Pt επιτυγχάνεται μέσω μιας καμπύλης βαθμονόμησης η οποία συσχετίζει απευθείας τη διασπορά με την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν σε γραμμικά ροφημένο CO,  $\nu(\text{CO})$ , στο μέταλλο.

Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν 4 καταλύτες 0.5 wt.%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι οποίοι υπέστησαν διαφορετικές συνθήκες προεργασίας με στόχο την επίτευξη μεγάλου εύρους τιμών διασποράς. Καθώς οι καταλύτες αυτοί δεν περιέχουν CeO<sub>2</sub> στο υπόστρωμα, οι τιμές της διασποράς του μετάλλου προσδιορίστηκαν με την συμβατική μέθοδο της χημορρόφησης H<sub>2</sub> [15].

Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε από την γραμμική συσχέτιση της διασποράς του Pt με την ολοκληρωμένη ένταση (integrated

intensity) των κορυφών που αντιστοιχούν σε γραμμικά ροφημένο CO σε κέντρα λευκόχρυσου. Από την καμπύλη αυτή, είναι πλέον δυνατός ο προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου σε καταλύτες που περιέχουν CeO<sub>2</sub>, μέσω του υπολογισμού της ολοκληρωμένης έντασης των κορυφών ν(CO) από τα αντίστοιχα υπέρυθρα φάσματα.



**Σχήμα 3.5** Διασπορά του Pt σαν συνάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης των κορυφών ν(CO) σε καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γνωστής διασποράς.

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα φάσματα αναφοράς των καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γνωστής διασποράς που αποκτήθηκαν μετά από ρόφηση CO στους 25°C. Ανάλογα φάσματα ελήφθησαν και για όλους τους καταλύτες που περιέχουν CeO<sub>2</sub> στη σύστασή τους. Από την ανάλυση των φασμάτων του σχήματος 3.6, προκύπτουν τρεις κορυφές απορρόφησης: στα 2077, 2066 και 1828 cm<sup>-1</sup>. Από αυτές, οι δυο πρώτες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του γραμμικά ροφημένου CO σε ένα άτομο Pt, ν(CO) [10,12,17], ενώ η τρίτη σε γεφυρωτά ροφημένο CO σε δυο άτομα Pt [10,12,17]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η τελευταία κορυφή συνεισφέρει σε πολύ μικρό ποσοστό στην προσρόφηση του CO στην επιφάνεια του Pt [17], μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα επιφανειακά άτομα Pt (διασπορά) είναι ανάλογα του ποσού του

γραμμικά ροφημένου CO στο μέταλλο, όπως όντως αποδεικνύεται και από τη γραμμική εξάρτηση της διασποράς από το ποσό του γραμμικά ροφημένου CO (καμπύλη βαθμονόμησης, σχήμα 3.5). Στη συνέχεια, από τη διασπορά (D), υπολογίζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του Pt ( $\bar{d}_{Pt}$ ) από την παρακάτω εξίσωση:

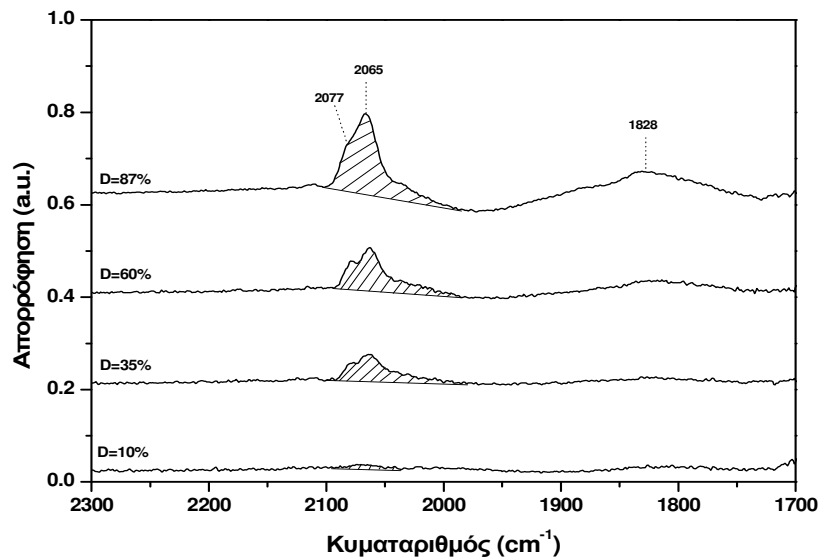
$$\bar{d}_{Pt} = 6 \left( \frac{V_{Pt}}{a_{Pt}} \right) \left( \frac{1}{D} \right) \quad (3.8)$$

όπου,  $V_{Pt}$ : ο όγκος που καταλαμβάνει ένα άτομο Pt ( $V_{Pt} = \frac{AB_{Pt}}{\rho \times N_{AV}}$ , όπου  $\rho$  η πυκνότητα του Pt,  $\rho = 21.45 \text{ g/cm}^3$ )

$a_{Pt}$ : η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα άτομο Pt ( $a_{Pt} = 1/d_{Pt}$ , όπου  $d_{Pt}$  η επιφανειακή πυκνότητα του Pt,  $d_{Pt} = 1.53 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^2$  [18,19]).

Με βάση τη σχέση (3.8) και την αντικατάσταση των παραπάνω τιμών σε αυτήν, υπολογίζεται η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του Pt (σε nm) από την εξίσωση (3.9):

$$\bar{d}_{Pt} = 1.38/D \quad (3.9)$$



**Σχήμα 3.6** Υπέρυθρα φάσματα καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γνωστής διασποράς μετά από ρόφηση CO στους 25°C.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου σε καταλύτες που περιέχουν  $\text{CeO}_2$  έχει ήδη πραγματοποιηθεί με ρόφηση CO βασιζόμενη σε υπέρυθρη φασματοσκοπία. Συγκεκριμένα, οι Perrichon et al. [10] και Primet et al. [12], έδειξαν ότι ο προσδιορισμός της διασποράς του Pt με ρόφηση CO σε θερμοκρασία δωματίου συνδυασμένη με υπέρυθρη φασματοσκοπία αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο συγκρινόμενη με αυτήν της χημορρόφησης  $\text{H}_2$  στους  $-78^\circ\text{C}$ . Στη μέθοδο αυτή στηρίχτηκαν αργότερα και οι Fan et al. [17], οι οποίοι χρησιμοποίησαν παλμούς CO και συσχέτισαν το ποσό του CO που προσροφήθηκε ( $\mu\text{mol CO}$ ) με την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών  $\nu(\text{CO})$ .

Στα πειράματα ρόφησης του CO με σκοπό τον προσδιορισμό της διασποράς και κατ' επέκταση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του λευκοχρύσου, το δείγμα ( $\sim 80\text{mg}$ ) τοποθετείται στο κελί και η επιφάνειά του ομαλοποιείται έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Στη συνέχεια ακολουθείται το παρακάτω πρωτόκολλο:

1. Αύξηση της θερμοκρασίας στους  $400^\circ\text{C}$  υπό ροή He με παροχή  $60\text{ cm}^3/\text{min}$ ,
2. Αναγωγή με 20%  $\text{H}_2/\text{He}$  στους  $400^\circ\text{C}$  για 60 min με παροχή  $60\text{ cm}^3/\text{min}$ ,
3. Μείωση θερμοκρασίας στους  $25^\circ\text{C}$  υπό ροή He με παροχή  $60\text{ cm}^3/\text{min}$
4. Στους  $25^\circ\text{C}$ , λήψη φάσματος αναφοράς (background) υπό ροή He.

Στη συνέχεια, διοχετεύεται στο κελί 0.5% CO/He και λαμβάνονται φάσματα έως τον κορεσμό του Pt με CO. Ακολουθεί απομάκρυνση της αέριας φάσης και λήψη του φάσματος από το οποίο υπολογίζεται η ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών  $\nu(\text{CO})$ .

### **3.3.4 Χρήση *in situ* υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων**

Η επιφανειακή συμπεριφορά των δομικά ή/και ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  μελετήθηκε με χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (DRIFTS) διάχυτης ανάκλασης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού δράσης των υλικών αυτών κάτω από τις περίπλοκες αυτές συνθήκες.

Σε ένα τυπικό πείραμα, το δείγμα ( $\sim 80\text{mg}$ ) τοποθετείται στο κελί και η επιφάνειά του ομαλοποιείται έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης



ακτινοβολίας. Πριν τη λήψη φασμάτων το δείγμα υπόκειται διαδοχικά στους 400°C σε:

1. Οξείδωση με 20.7% O<sub>2</sub>/He με συνολική παροχή 60 cm<sup>3</sup>/min για 30 min,
2. Καθαρισμό με He με παροχή 60 cm<sup>3</sup>/min για 30 min,
3. Αναγωγή 20% H<sub>2</sub>/He με συνολική παροχή 60 cm<sup>3</sup>/min για 60 min και τέλος,
4. Καθαρισμό με He με παροχή 60 cm<sup>3</sup>/min για 30 min.

Στη συνέχεια λαμβάνονται φάσματα αναφοράς (background) στις επιθυμητές θερμοκρασίες (200, 300, 350, 400 και 450 °C) υπό ροή He, μετά από παραμονή 10 min σε κάθε θερμοκρασία. Ακολούθως, τα φάσματα υπό συνθήκες αντίδρασης λαμβάνονται στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C τόσο για τα 'φρέσκα' όσο και για τα 'γηρασμένα' καταλυτικά υλικά, κάτω από τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ενεργότητας (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>) με συνολική παροχή 80cm<sup>3</sup>/min.

### 3.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με φυσική ρόφηση N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία -196°C με τη μέθοδο B.E.T (Brunauer – Emmet – Teller). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Quantachrome Nova 1200. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της κας Αγγελικής Παπαβασιλείου [1].

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Το δείγμα τοποθετείται σε προζυγισμένη κυψελίδα η οποία συνδέεται με το θάλαμο του συστήματος. Εν συνεχεία, τοποθετείται γύρω της θερμαντικός μανδύας και ακολουθεί απαέρωση στους 250°C για 2 hrs. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, το άκρο της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα βυθίζεται σε υγρό άζωτο. Στη συνέχεια, εισάγεται στο θάλαμο του οργάνου ήλιο και καταγράφεται η πίεσή του με κλειστή τη στρόφιγγα μεταξύ θαλάμου και κυψελίδας δείγματος. Ανοίγοντας τη στρόφιγγα το ήλιο περνά και στο χώρο της κυψελίδας του δείγματος και από την πτώση πίεσης που παρατηρείται στο χώρο του θαλάμου προσδιορίζεται ο κενός όγκος της. Το ήλιο απομακρύνεται με τη βοήθεια του συστήματος κενού. Η στρόφιγγα κλείνει και στο θάλαμο

εισάγεται άζωτο. Αφού καταγραφεί η πίεσή του, ανοίγεται και πάλι η στρόφιγγα που συνδέει την κυψελίδα με το θάλαμο. Ένα μέρος του αζώτου που εισέρχεται στην κυψελίδα προσροφάται στην επιφάνεια του δείγματος. Ο όγκος του μπορεί να υπολογιστεί εύκολα εφόσον είναι γνωστός ο κενός όγκος της κυψελίδας και μπορεί να μετρηθεί η πίεση του συστήματος μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Οι Brunauer – Emmet – Teller ανέπτυξαν μια εξίσωση που περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου ενός αδρανούς αερίου (π.χ. N<sub>2</sub>) που προσροφάται σε κάθε μερική πίεση και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός προσροφητή (π.χ. καταλύτη) [20]:

$$\frac{P}{(P_0 - P) \cdot V} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.10)$$

όπου, V : ο όγκος του ροφούμενου N<sub>2</sub> σε πίεση P

V<sub>m</sub> : ο όγκος του ροφούμενου αερίου για τη δημιουργία μονοστοιβάδας

P<sub>0</sub> : η τάση ατμών του αερίου (N<sub>2</sub>) στη θερμοκρασία του πειράματος

C : σταθερά, συνάρτηση της θερμότητας ρόφησης (q<sub>1</sub>) και της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης (q<sub>2</sub>) του αερίου (C=exp(q<sub>1</sub>-q<sub>2</sub>)/RT).

Η εξίσωση BET προβλέπει γραμμική μεταβολή του αριστερού μέλους της με τη σχετική μερική πίεση του N<sub>2</sub>, (P/P<sub>0</sub>). Έτσι, αν προσδιοριστούν πειραματικά οι όγκοι N<sub>2</sub> που προσροφώνται, για παράδειγμα σε τρεις διαφορετικές τιμές P/P<sub>0</sub>, μπορούν να υπολογιστούν και οι αντίστοιχες τιμές του αριστερού μέλους της εξίσωσης (3.10). Χρησιμοποιώντας τρία ζεύγη τιμών, με τη βοήθεια των ελαχίστων τετραγώνων είναι δυνατός ο προσδιορισμός της καλύτερης ευθείας που περιγράφεται από την εξίσωση (3.10).

Η τεταγμένη επί την αρχή (1/V<sub>m</sub>C) και η κλίση [(C-1)/V<sub>m</sub>C] αυτής της ευθείας επιτρέπουν τον υπολογισμό του όγκου V<sub>m</sub>, αφού το άθροισμά τους ισούται με 1/V<sub>m</sub>. Στη συνέχεια με τη βοήθεια της σχέσης (3.11) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του καταλύτη:

$$SSA = \frac{\sigma \cdot V_m \cdot N_A}{V_M \cdot m} \quad (3.11)$$

όπου,  $\sigma$  : η διατομή του μορίου του αζώτου ( $16.2 \text{ \AA}^2$ )

$N_A$  : ο αριθμός Avogadro

$V_m$  : ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων

$m$  : η μάζα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε.

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η διασπορά του μετάλλου (Pt) και η ειδική επιφάνεια των καταλυτικών επιστρωμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, πριν και μετά από θερμική γήρανση.

**Πίνακας 3.2** Τιμές διασποράς του Pt και ειδικής επιφάνειας (BET) των καταλυτικών επιστρωμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Κωδικός Καταλύτη	Διασπορά Pt, %		Ειδική Επιφάνεια, $S_{BET}$ , $m^2/g$ [1]	
	Φρέσκοι καταλύτες	Γηρασμένοι καταλύτες	Φρέσκοι καταλύτες	Γηρασμένοι καταλύτες
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (υγρός εμποτισμός)	32	-	-	-
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6%CeO <sub>2</sub> -2%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	5	-	-
Pt(10%Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6%CeO <sub>2</sub> -2%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	-	-	-
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (συγκαταβύθιση)	10	3	203	114
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%CeO <sub>2</sub>	76	49	181	78
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	90	54	196	74
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	59	25	194	95
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	52	19	195	95
Pt(10%Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	-	71	80
Pt(5%Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	19	-	121	77
Pt(10%Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	17	-	51	32
Pt(5%Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	33	-	134	63
Pt(10%Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	17	-	39	41
Pt(15%Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.95</sub>	7	-	15	9

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Αγγελική Παπαβασιλείου, 'Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροδευτικά ενισχυμένο Pt', Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009.
- [2] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 815.
- [3] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 825.
- [4] G. Busca, *Catal. Today* 27 (1996) 323.
- [5] F.A. Settle, Editor, 'Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry', Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, chapter 15.
- [6] R.L. Pescok, L.D. Shields, T. Cairns and I.G. McWilliam, 'Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση', Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα, 1980.
- [7] P.P. Silva, F.A. Silva, H.P. Souza, A.G. Lobo, L.V. Mattos, F. Noronha and C.E. Hori, *Catal. Today* 101 (2005) 31.
- [8] P. Pantu and G.R. Gavalas, *Appl. Catal. A* 223 (2002) 253.
- [9] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto and W. Ueda, *Appl. Catal. A* 293 (2005) 91.
- [10] V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi and J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 1.
- [11] E. Rogemond, N. Essayem, R. Frety, V. Perrichon, M. Primet and F. Matis, *J Catal.* 166 (1997) 229.
- [12] M. Primet, M.E. Azhar, R. Frety and M. Guenin, *Appl. Catal.* 59 (1990) 153.
- [13] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez Omil and J.M. Pintado, *Catal. Today* 50 (1999) 175.
- [14] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103.
- [15] W.C. Corner and J.L. Falconer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759.
- [16] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 103.
- [17] J. Fan, X. Wu, L. Yang and D. Weng, *Catal. Today* 126 (2007) 303.
- [18] S. Ladas, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Surf. Science* 251/252 (1991) 1062.

- [19] I.V. Yentekakis, G. Moggridge, C. G. Vayenas and R. M. Lambert, *J. Catal.* 146 (1994) 292.
- [20] Χ. Α. Κορδούλης και Α. Σ. Λυκουργιώτης 'Καταλυτικές Επιφάνειες', Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003.

### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ( $\text{CeO}_2$ ΚΑΙ $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ, ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

---

#### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (TWCs) βασίζονται στις καταλυτικές ιδιότητες των ευγενών μετάλλων Pt, Pd και Rh για την ταυτόχρονη οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων και την αναγωγή των NOx, που προέρχονται από τους κλασσικούς βενζινοκινητήρες οι οποίοι λειτουργούν κάτω από στοιχειομετρικές συνθήκες. Για τους λόγους που αναλύθηκαν, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην προσπάθεια κατάλληλης ενίσχυσης των ιδιοτήτων του Pt ως προς την επιτέλεση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα, με σκοπό την ανάπτυξη τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων που βασίζονται μόνο σε αυτό το μέταλλο. Η ενίσχυση αυτή είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω κατάλληλων δομικών ή/και επιφανειακών ενισχυτών, όπως είναι τα αλκάλια [1-6], οι αλκαλικές γαίες [7,8], οι σπάνιες γαίες, κλπ. [8-14], όπως αναλύθηκε εκτενώς στο θεωρητικό μέρος (κεφάλαιο 2).

Επιπρόσθετα, καθώς τα όρια εκπομπών από τα μέσα μεταφοράς γίνονται ολοένα και αυστηρότερα, η ανάγκη για αποτελεσματική μείωση των εκπομπών κατά τα πρώτα στάδια λειτουργίας του κινητήρα (cold start), κρίνεται επιτακτική. Προς την κατεύθυνση αυτή εξετάζεται η τοποθέτηση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα πιο κοντά στο θάλαμο καύσης, όπου οι θερμοκρασίες των εκπεμπόμενων ρύπων είναι υψηλότερες και συνεπώς επιτυγχάνονται υψηλότερες μετατροπές των ρύπων. Όμως, κοντά στο θάλαμο καύσης οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται μπορεί να ξεπεράσουν και τους 800°C με αποτέλεσμα να επέρχεται απενεργοποίηση των

καταλυτικών υλικών κυρίως λόγω της συσσωμάτωσης της ενεργούς φάσης και της σημαντικής μείωσης της επιφάνειας του φορέα [10,15,16].

Με βάση τις απαιτήσεις αυτές, στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η καταλυτική συμπεριφορά και η θερμική σταθερότητα μονομεταλλικών μονολιθικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  ενισχυμένων με δομικούς ( $CeO_2$  και  $La_2O_3$ ) και επιφανειακούς (Na) τροποποιητές, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Η απόδοση των καταλυτών αυτών συγκρίνεται με αυτή ενός εμπορικού διμεταλλικού (Pt-Rh) τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Επιπρόσθετα, μελετάται η επιφανειακή συμπεριφορά των ενισχυμένων καταλυτών πριν και μετά από θερμική γήρανση, μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου (DRIFTS), προκειμένου να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός δράσεως των υλικών αυτών, ακόμα και κάτω από αυτές τις περίπλοκες συνθήκες. Επίσης, η συσχέτιση της καταλυτικής συμπεριφοράς με τα δομικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών υλικών που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

## 4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την παρασκευή των καταλυτών ο φορέας της  $\gamma-Al_2O_3$  (Aldrich,  $155 m^2/g$ ) με ή χωρίς τις επιθυμητές ποσότητες εμπορικών σκόνων  $CeO_2$  (Aldrich) και  $La_2O_3$  (Alfa Aesar) εμποτίζεται με νιτρικό διάλυμα του Pt ή/και  $NaNO_3$  έτσι ώστε να προκύψει φόρτιση σε Pt 0.5 wt.% και σε Na 10 wt.%. Οι ποσότητες των οξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 6 wt.%  $CeO_2$  και 2 wt.%  $La_2O_3$ . Οι φορτίσεις σε σπάνιες γαίες και σε Na επιλέχθηκαν με βάση προηγούμενες μελέτες, τα αποτελέσματα των οποίων έδειξαν ότι οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις σε ενισχυτές βελτιστοποιούν την απόδοση των μονολιθικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων [6,14]. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η σύσταση και ο κωδικός των καταλυτικών υλικών που παρασκευάστηκαν. Εκτός από τους τρεις καταλυτικούς μετατροπείς που φαίνονται στον πίνακα 4.1, παρασκευάστηκαν επιπλέον με την ίδια μέθοδο και κάποια δείγματα αναφοράς υπό μορφή σκόνης για τα πειράματα DRIFTS, τα οποία αποτελούνται από τις ίδιες ποσότητες σε σταθεροποιητές και προωθητή με τους υποστηριγμένους καταλύτες Pt. Τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως: Al, Al-(Ce-La), Na/Al, Na/Al-(Ce-La) και Pt(Na)/Al.

**Πίνακας 4.1** Σύσταση επιστρώματος (washcoat) μονολιθικών καταλυτικών δοκιμίων.

Κωδικός καταλύτη	Φόρτιση σε μέταλλο (wt.%)	Φόρτιση σε Na (wt.%)	Φόρτιση σε $CeO_2$ (wt.%)	Φόρτιση σε $La_2O_3$ (wt.%)
Pt/Al	0.5	0	0	0
Pt/Al-(Ce-La)	0.5	0	6	2
Pt(Na)/Al-(Ce-La)	0.5	10	6	2

Για την παρασκευή των μονολιθικών καταλυτικών μετατροπέων ακολουθεί εμβάπτιση κορδιερωτικών μονολιθικών υποστρωμάτων διαμέτρου 22 mm και μήκους 10 mm, μέσα στα αιωρήματα των διαφορετικών κόνεων, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.1.2 του προηγούμενου κεφαλαίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου επιτευχθεί φόρτιση σε επίστρωμα (washcoat) 20 wt.% επί του συνολικού βάρους. Στο τελικό στάδιο τα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε πύρωση στους 600°C για 2 hrs· τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως 'φρέσκα'. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμικής γήρανσης στις καταλυτικές ιδιότητες, μια σειρά δοκιμών υπόκεινται επιπλέον θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5hrs· τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως 'ξηρασμένα'. Στον πίνακα 4.2 αναφέρεται η % κατά βάρος σύσταση των εξεταζόμενων μονολιθικών καταλυτών και ενός εμπορικού καταλύτη, του οποίου η σύσταση καθορίστηκε με την τεχνική ED-XRF (τα ποσοστά αναφέρονται στο συνολικό βάρος των καταλυτών: μονόλιθος + επίστρωμα).

**Πίνακας 4.2** Σύσταση των μονολιθικών τριοδικών καταλυτών στα επιμέρους συστατικά (τα ποσοστά αναφέρονται στο συνολικό βάρος των μονολιθικών καταλυτών: μονόλιθος + επίστρωμα).

Κωδικός καταλύτη	Φόρτιση σε μέταλλο (wt.%)	Φόρτιση σε Na (wt.%)	Φόρτιση σε $CeO_2$ (wt.%)	Φόρτιση σε $La_2O_3$ (wt.%)
Pt/Al	0.1	0	0	0
Pt/Al-(Ce-La)	0.1	0	1.2	0.4
Pt(Na)/Al-(Ce-La)	0.1	2	1.2	0.4
Εμπορικός καταλύτης	0.37Pt-0.08Rh	0	8	0.9

Η καταλυτική αξιολόγηση των μονολιθικών δοκιμίων πραγματοποιείται σε κυλινδρικό αντιδραστήρα χαλαζία (L=300mm, ID=24mm) συνεχούς ροής στο κέντρο



του οποίου τοποθετούνται τα μονολιθικά δοκίμια (αναλυτική περιγραφή στο Κεφάλαιο 3, παράγραφος 3.2). Κατά τα πειράματα καταλυτικής απόδοσης, οι ροές των αερίων ρυθμίζονται κατάλληλα μέσω ηλεκτρονικών ροομέτρων μάζας, έτσι ώστε η σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>) να αντιστοιχεί στο στοιχειομετρικό σημείο ( $\lambda=1$ ). Η συνολική ροή ανέρχεται στα 3200 cm<sup>3</sup>/min και αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) ίση με 50000 hr<sup>-1</sup>.

Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων χρησιμοποιείται αέριος χρωματογράφος (Shimatzu-14B) καθώς και αναλυτής οξειδίων του αζώτου (chemiluminescence NO<sub>x</sub> analyzer, Thermoenvironmental Instruments 42C). Πριν από τη διεξαγωγή οποιουδήποτε πειράματος ενεργότητας τα εξεταζόμενα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε αναγωγή με 20%H<sub>2</sub>/He στους 400°C για 1hr και στη συνέχεια προεπεξεργασία σε συνθήκες αντίδρασης για 1 ημέρα στους 500°C, με σκοπό την εξάλειψη υπολειμμάτων από τις πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις αλλά και τη διασφάλιση της σταθερής λειτουργίας τους.

Ο προσδιορισμός των δομικών/μορφολογικών χαρακτηριστικών και της επιφανειακής συμπεριφοράς των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σαν επίστρωμα (washcoat) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) σε 'φρέσκα' και 'ξηρασμένα' δείγματα σκόνης τα οποία υπέστησαν την ίδια θερμική επεξεργασία με τα μονολιθικά δοκίμια. Οι μετρήσεις XRD και SEM πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της υποψήφιας διδάκτορος κ. Αγγελικής Παπαβασιλείου, στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για τις ανάγκες του έργου ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606, το οποίο χρηματοδότησε την παρούσα διατριβή.

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου με χημειορόφηση CO στους 25°C. Η μεθοδολογία περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3 (3.3.3). Στον πίνακα 4.3, παρουσιάζεται η διασπορά και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου (Pt) για τα 'φρέσκα' και

‘γυρασμένα’ δείγματα, καθώς και το ποσοστό απώλειας διασποράς μετά τη θερμική γήρανση.

**Πίνακας 4.3** Τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου (Pt) και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για τα ‘φρέσκα’ και ‘γυρασμένα’ δείγματα Pt/Al, Pt/Al-(Ce-La) και Pt(Na)/Al-(Ce-La).

Κωδικός καταλύτη	Φρέσκοι καταλύτες			Γυρασμένοι καταλύτες			Ποσοστό απώλειας διασποράς $\Delta D$ (%)
	Εμβαδόν κορυφών $\nu(CO)$	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Εμβαδόν κορυφών $\nu(CO)$	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	
Pt/Al	1.99	32	4.4	<0.20	<5.0	>28	>84%
Pt/Al-(Ce-La)	1.32	22	6.4	0.21	5	28	77
Pt(Na)/Al-(Ce-La)	0.56	10	13.5	<0.20	<5.0	>28	>50%

Στα πειράματα DRIFTS κάτω από συνθήκες αντίδρασης, ακολουθείται η εξής διαδικασία: πριν τη λήψη φασμάτων το δείγμα υπόκειται διαδοχικά στους 400°C: οξείδωση (30min), καθαρισμό με He (30min), αναγωγή (60min) και καθαρισμό με He (30min). Στη συνέχεια λαμβάνονται φάσματα αναφοράς στις επιθυμητές θερμοκρασίες υπό ροή He.

Δύο είδη πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκαν:

1. Πειράματα μόνιμης κατάστασης με σταθερή σύσταση εισόδου κάτω από τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ενεργότητας (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.78% O<sub>2</sub>) με συνολική παροχή 80 cm<sup>3</sup>/min. Τα φάσματα λαμβάνονται στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C τόσο για τα ‘φρέσκα’ όσο και για τα ‘γυρασμένα’ καταλυτικά υλικά μετά την πάροδο 30 min ώστε να έχει επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας.
2. Πειράματα μεταβαλλόμενης σύστασης κατά τα οποία, τα δείγματα υπόκεινται σε ροή 0.1% NO + 0.78% O<sub>2</sub> για 1hr στους 200°C, ακολουθούμενη από ροή 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.7% CO και άνοδο της θερμοκρασίας 200-450°C. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν επιλεκτικά μόνο στα ‘φρέσκα’ δείγματα. Η συνολική ροή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών παραμένει σταθερή 80cm<sup>3</sup>/min.

Για την ανάκτηση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) χρησιμοποιείται η συσκευή Siemens D5000 ακτινοβολίας Cu K $\alpha$  (μέσο μήκος κύματος=1.54056 Å). Οι παράμετροι και οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: τάση=40 kV, ένταση ρεύματος=30 mA, βήμα=0.02<sup>ο</sup> με χρόνο σάρωσης 13s και γωνίες σάρωσης 2 $\theta$ =15<sup>ο</sup> έως 85<sup>ο</sup>.

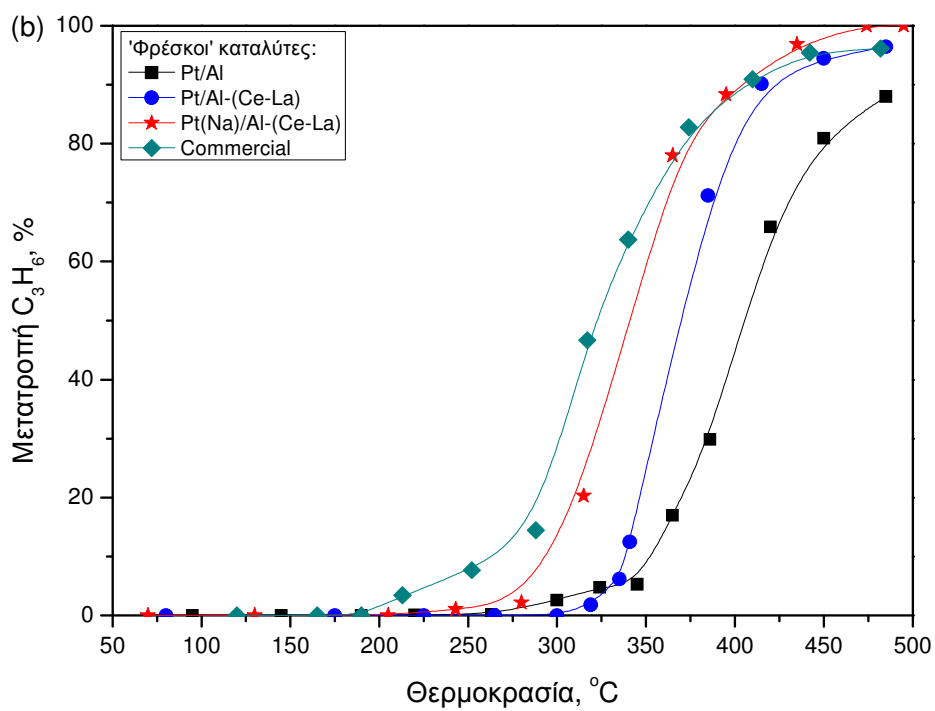
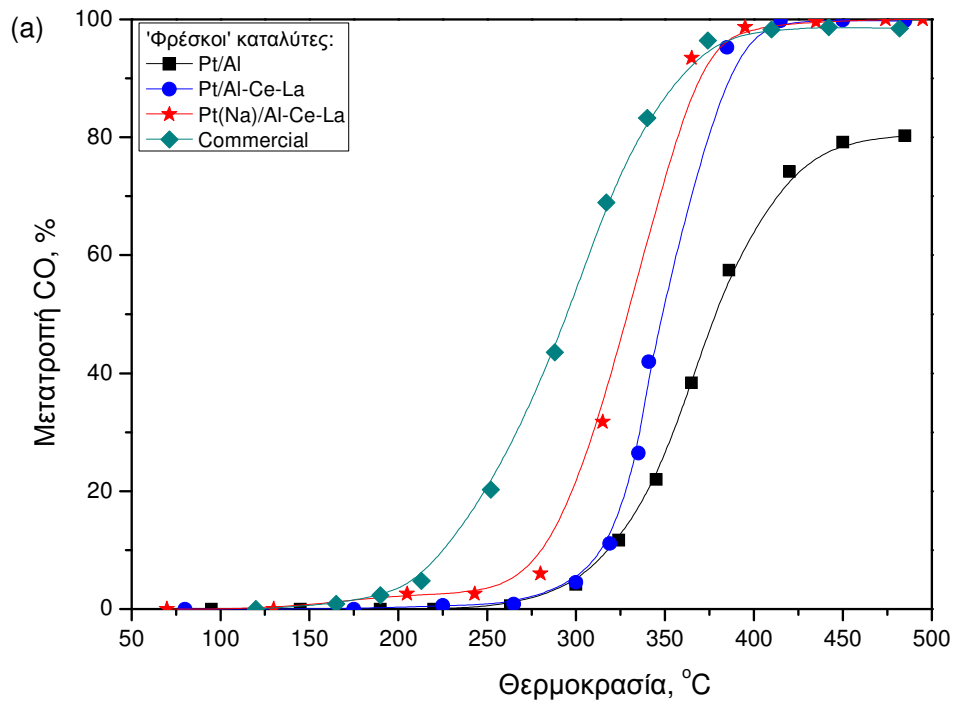
Οι εικόνες SEM ελήφθησαν με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου Jeol JSM-6380LV, το οποίο είναι εφοδιασμένο με σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων-Χ (OXFORD INCA ENERGY 250 Premium Resolution (10mm<sup>2</sup>/133eV) LN<sub>2</sub> energy dispersive spectrometer (EDS)).

### 4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 4.3.1 Καταλυτική απόδοση των 'φρέσκων' μονολιθικών δοκιμίων κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων

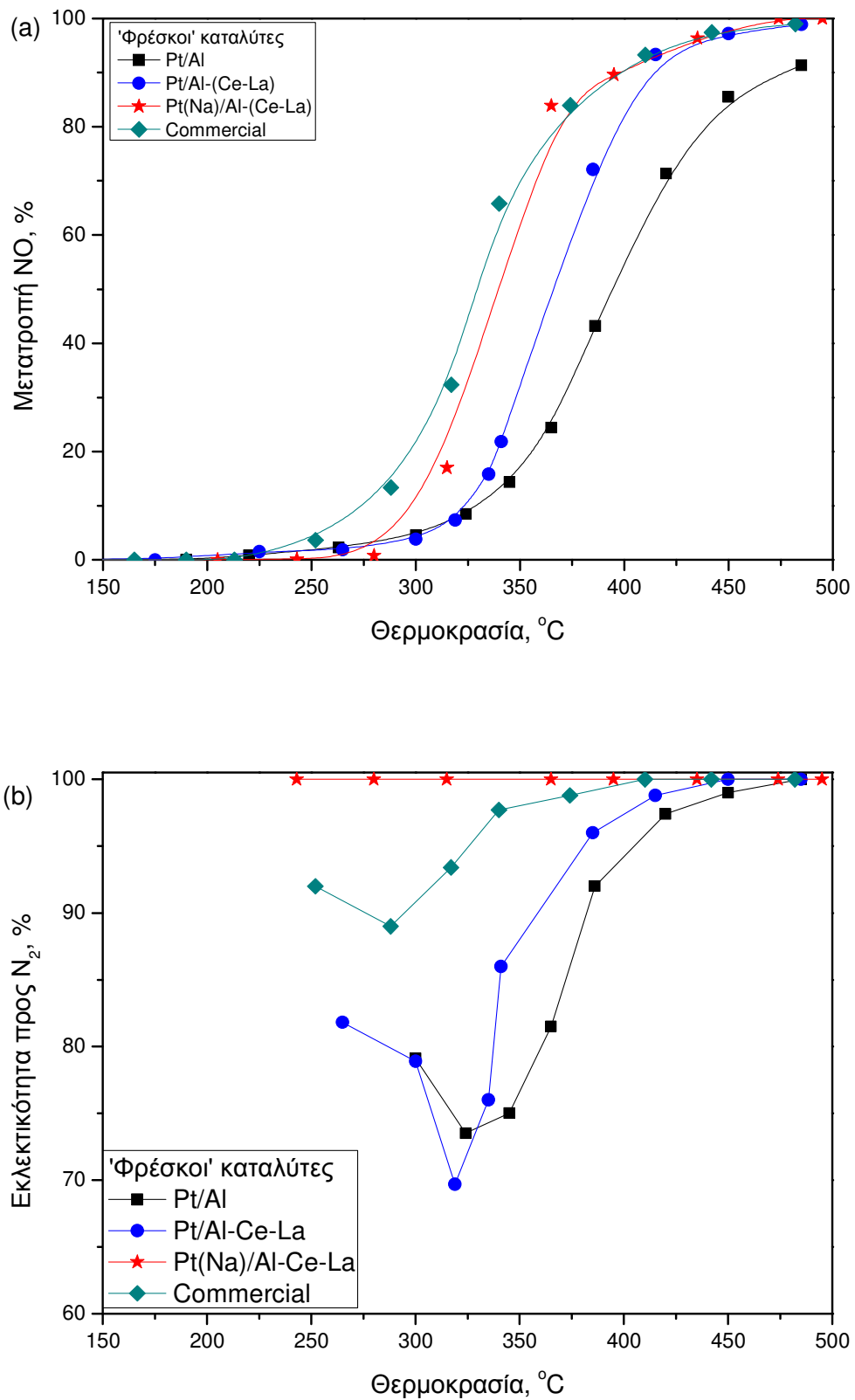
Στα σχήματα 4.1a και 4.1b, παρουσιάζονται οι μετατροπές των ρύπων CO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Επικεντρώνοντας αρχικά την προσοχή στον μη προωθημένο καταλυτικό μετατροπέα Pt/Al, είναι εμφανής η περιορισμένη απόδοση ως προς την οξείδωση των δυο ρύπων καθώς δεν επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή αυτών ακόμα και σε αυξημένες θερμοκρασίες ( $X_{500,CO}$ =80% και  $X_{500,C_3H_6}$ =88%, όπου  $X_{500}$  η μετατροπή ενός ρύπου στους 500<sup>ο</sup>C). Η τροποποίηση του φορέα  $\gamma$ - $Al_2O_3$  με 6 wt.%  $CeO_2$  και 2 wt.%  $La_2O_3$  βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητα επιτυγχάνοντας ~100% μετατροπή και των δυο ρύπων και μείωση των θερμοκρασιών έναυσης (*light-off temperatures, θερμοκρασία για την 50% μετατροπή ενός ρύπου*) στους 350<sup>ο</sup>C και 370<sup>ο</sup>C για το CO και το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, αντίστοιχα· δηλαδή ~30<sup>ο</sup>C χαμηλότερες σε σχέση με τον μη προωθημένο καταλύτη Pt/Al. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την, γνωστή από τη βιβλιογραφία [8,10,17], ευεργετική δράση των  $CeO_2$  και  $La_2O_3$  στην οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων. Όπως φαίνεται από τα σχήματα 4.1 (a) και (b), η ενεργότητα του μη προωθημένου καταλύτη Pt/Al μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω με την προσθήκη του Na. Συγκεκριμένα, ο ενισχυμένος με 10 wt.% Na καταλύτης, Pt(Na)-Al-(Ce-La), επιτυγχάνει 100% μετατροπή του CO και του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 380<sup>ο</sup>C, ενώ οι καμπύλες μετατροπής τους μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $T_{50,CO}$ =330<sup>ο</sup>C και  $T_{50,C_3H_6}$ =340<sup>ο</sup>C),

προσεγγίζοντας έτσι την απόδοση του εμπορικού καταλυτικού μετατροπέα, του οποίου το επίστρωμα όμως αποτελείται από 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα (Pt και Rh) σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες που εξετάζονται.



**Σχήμα 4.1** Μετατροπή των ρύπων CO (a) και  $C_3H_6$  (b) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘φρέσκα’ καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

Στα σχήματα 4.2 (a) και (b) παρουσιάζονται η συνολική μετατροπή του NO και η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Η ευεργετική δράση της τροποποίησης του φορέα της  $Al_2O_3$  με τα οξείδια του Ce και La, είναι εμφανής και στην μετατροπή του NO, τόσο ως προς τη μέγιστη μετατροπή που επιτυγχάνεται (~100%) αλλά και στη θερμοκρασία έναυσης, μετατοπίζοντας την καμπύλη έναυσής του σε θερμοκρασίες χαμηλότερες κατά  $30^\circ C$ , σε σχέση με τον μη προωθημένο καταλύτη Pt/Al. Ωστόσο, η τροποποίηση του φορέα με  $CeO_2$  και  $La_2O_3$  δεν επιφέρει ουσιαστική βελτίωση στην εκλεκτικότητα προς  $N_2$ . Αντίθετα, ο προωθημένος με Na καταλύτης, εκτός από το γεγονός ότι ενισχύει περαιτέρω τη μετατροπή του NO επιτυγχάνοντας την πλήρη μετατροπή του στους  $470^\circ C$  και την μετατόπιση της καμπύλης έναυσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $T_{50,NO}=340^\circ C$ ), ενισχύει δραματικά την εκλεκτικότητα προς  $N_2$ , η οποία διατηρείται στο 100% σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα που εξετάστηκε. Επίσης, η απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου καταλυτικού μετατροπέα Pt(Na)/Al-(Ce-La) ως προς τη μετατροπή του NO είναι απόλυτα συγκρίσιμη με εκείνη του εμπορικού διμεταλλικού καταλυτικού μετατροπέα, το επίστρωμα του οποίου έχει φόρτιση 4.5 φορές μεγαλύτερη σε ευγενή μέταλλα. Είναι αξιοσημείωτο ότι ο καταλύτης Pt(Na)/Al-(Ce-La) εμφανίζεται ανώτερος από τον εμπορικό ως προς την εκλεκτικότητα προς  $N_2$ , καθότι ο δεύτερος όπως φαίνεται από το σχήμα 4.2b παράγει σημαντικά ποσά του ανεπιθύμητου  $N_2O$  στο θερμοκρασιακό διάστημα  $200-420^\circ C$ .



**Σχήμα 4.2** Μετατροπή του NO (a) και εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> (b) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.

### 4.3.2 Επίδραση της θερμικής γήρανσης στην καταλυτική ενεργότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων

Στα σχήματα 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται οι μετατροπές των CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO και η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, των 'γηρασμένων' μονολιθικών δειγμάτων, τα οποία έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs. Από τη σύγκριση των δεδομένων των σχημάτων (4.3) και (4.4) με αυτά των σχημάτων (4.1) και (4.2) που αντιστοιχούν στην ενεργότητα των 'φρέσκων' δειγμάτων, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η θερμική γήρανση επιφέρει απενεργοποίηση σε όλους τους καταλύτες. Εντούτοις, ο βαθμός της απενεργοποίησης αυτής εξαρτάται σημαντικά από τη σύσταση του υποστρώματος των μονολιθικών δοκιμίων. Ειδικότερα, η θερμική γήρανση στον μη προωθημένο καταλύτη επιφέρει δραματική μείωση στην ενεργότητά του μειώνοντας τη μετατροπή και των τριών ρύπων σε ποσοστά 20-25% στους 500°C, σε αντίθεση με το 'φρέσκο' δείγμα, όπου στην ίδια θερμοκρασία επιδεικνύει μετατροπές ~80-90%. Η έντονη απενεργοποίηση είναι έκδηλη και από την αύξηση των θερμοκρασιών έναυσης ( $T_{50}$ ) των τριών ρύπων κατά περίπου 150°C. Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζονται συγκριτικά οι θερμοκρασίες έναυσης, ενώ στον πίνακα 4.5 οι μετατροπές στους 500°C των τριών ρύπων, για τα καταλυτικά δοκίμια που εξετάστηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, πριν και μετά από θερμική γήρανση.

**Πίνακας 4.4** Θερμοκρασίες έναυσης  $T_{50}$  (°C) για τη μετατροπή του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Καταλύτες	Μετατροπή CO		Μετατροπή C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		Μετατροπή NO	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al	378	538	406	542	394	>550
Pt/Al-(Ce-La)	348	504	370	522	367	531
Pt(Na)/Al-(Ce-La)	328	400	341	427	339	440
Εμπορικός TWC	295	360	322	370	330	383

Η τροποποίηση του φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με 6 wt.% CeO<sub>2</sub> και 2 wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, βελτιώνει σε μικρό ποσοστό την απενεργοποίηση εξαιτίας της θερμικής γήρανσης, μετατοπίζοντας τις καμπύλες έναυσης του CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον μη προωθημένο Pt/Al (~22-34°C), ενώ δεν επιδρά

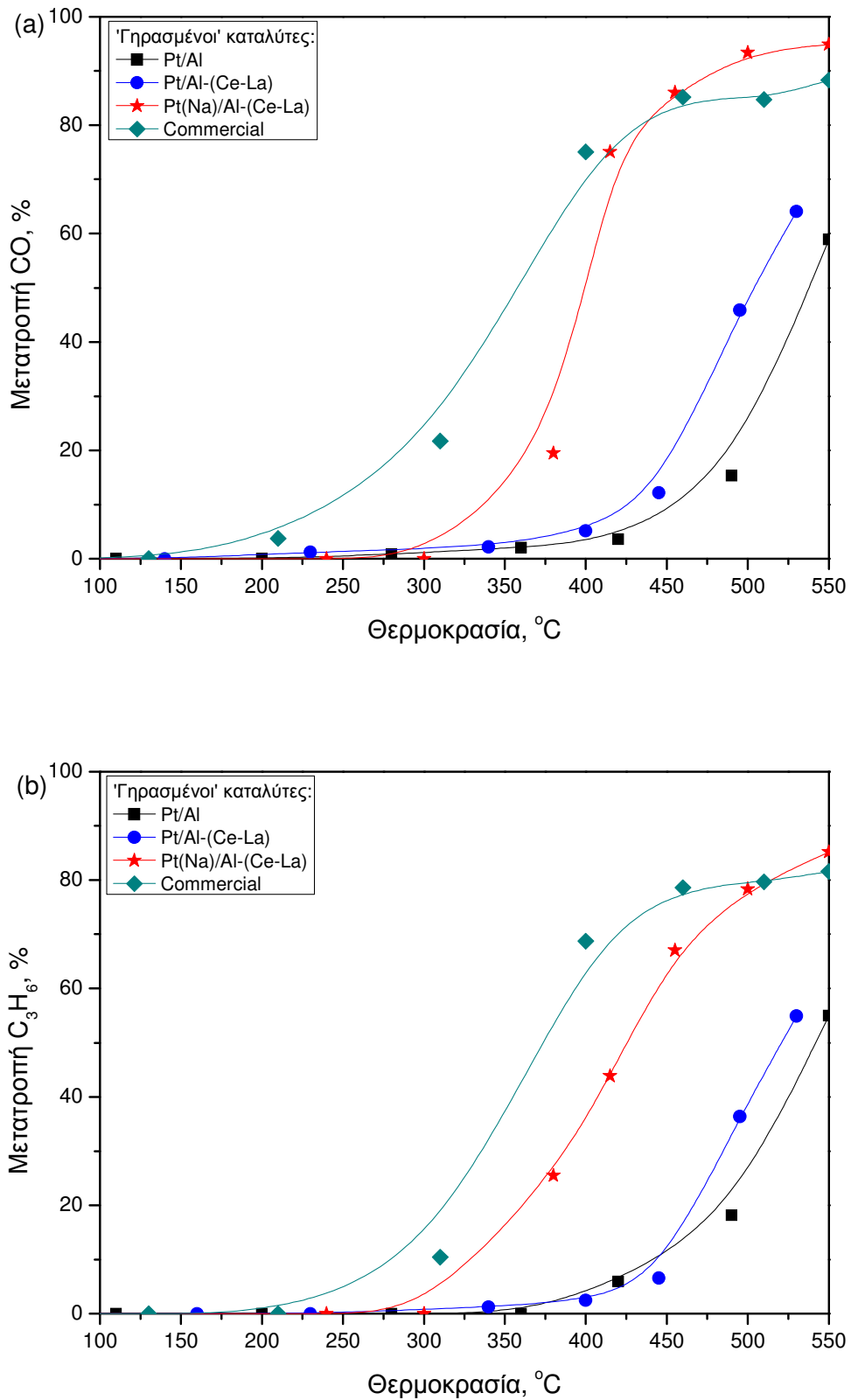


σημαντικά στην συνολική μετατροπή των τριών ρύπων, παρουσιάζοντας μετατροπές στους 500°C, 48% για το CO, 38% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 28% για το NO.

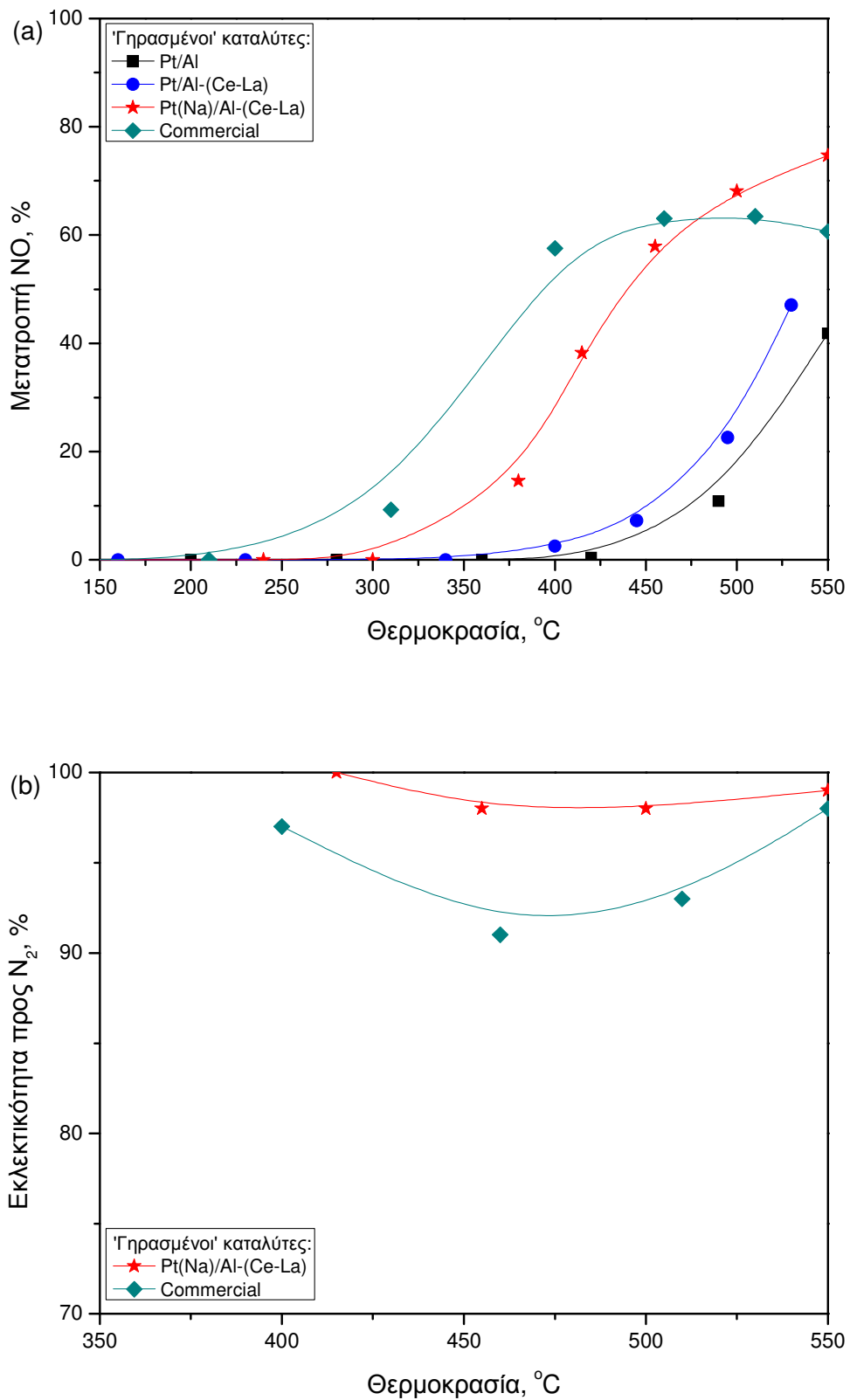
**Πίνακας 4.5** Μετατροπή στους 500°C, του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Καταλύτες	Μετατροπή CO (%)		Μετατροπή C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)		Μετατροπή NO (%)	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al	80	26	88	27	91	18
Pt/Al-(Ce-La)	100	48	96	38	98	28
Pt(Na)/Al-(Ce-La)	100	92	100	78	100	70
Εμπορικός TWC	98	85	97	79	98	63

Αντίθετα, η προσθήκη του Na στον ήδη τροποποιημένο με τις σπάνιες γαίες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμποδίζει δραστικά την απενεργοποίηση εξαιτίας της θερμικής γήρανσης. Συγκεκριμένα, ο διπλά ενισχυμένος καταλύτης στους 500°C, παρουσιάζει μετατροπές 92%, 78% και 70% για το CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και το NO, αντίστοιχα, υποδηλώνοντας την θετική επίδραση του Na και ως προς την ανθεκτικότητα στη θερμική απενεργοποίηση. Η πιο ενδιαφέρουσα παρατήρηση όμως, έγκειται στην ενεργότητα του 'γηρασμένου' Pt(Na)/Al-(Ce-La) σε θερμοκρασίες άνω των 450°C, όπου επιτυγχάνει μετατροπές για τους τρεις ρύπους υψηλότερες σε σχέση με τον εμπορικό διμεταλλικό (Pt-Rh) καταλυτικό μετατροπέα, ενώ η εκλεκτικότητα παραμένει ~100% σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε.



**Σχήμα 4.3** Μετατροπή των ρύπων CO (a) και  $C_3H_6$  (b) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 4.4** Μετατροπή του NO (a) και εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> (b) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'ξηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.

### 4.3.3 Συζήτηση

Τα παρόντα αποτελέσματα, έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία και επιβεβαιώνουν την ευεργετική δράση τόσο των σπάνιων γαιών όσο και των αλκαλίων κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2, το  $CeO_2$  αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ενισχυτή στους εμπορικούς τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς, εξαιτίας των δομικών και καταλυτικών ιδιοτήτων του. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου υπό οξειδωτικές συνθήκες και η απελευθέρωσή του κατά την εναλλαγή σε αναγωγικές, κάτι που συμβαίνει κατά τη διάρκεια λειτουργίας του κινητήρα. Με αυτό τον τρόπο, διατηρείται η απόδοση του καταλύτη συνεχώς στο μέγιστο δυνατό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το  $CeO_2$  έχει την ικανότητα να προωθεί τη διασπορά του μετάλλου, την αντίδραση water-gas shift και την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, καθώς και τη σταθεροποίηση της αλούμινας σε υψηλές θερμοκρασίες [9-12]. Εντούτοις, η ευεργετική αυτή επίδραση του  $CeO_2$  μειώνεται δραστικά σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της απώλειας ειδικής επιφάνειας και κατά συνέπεια την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του αλλά και τη συσσωμάτωση του μετάλλου [18]. Η προσθήκη  $La_2O_3$ , σύμφωνα με πολλούς ερευνητές [11,12], εμφανίζεται να αυξάνει τη διασπορά του μετάλλου και του  $Ce$  και να ενισχύει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αυξάνοντας τα διαθέσιμα κενά ενεργά κέντρα για αποθήκευση οξυγόνου. Το  $La_2O_3$  όμως, είναι κυρίως γνωστό για την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας της αλούμινας, σχηματίζοντας τον περοβσκίτη  $LaAlO_3$  σε υψηλές θερμοκρασίες [11,12,19,20]. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, το  $La^{3+}$  εξαιτίας της μεγάλης ιοντικής του ακτίνας (1.16 Å), έχει την ικανότητα να ενσωματώνεται σε κενά κέντρα κατιόντων στην  $Al_2O_3$  και να παρεμποδίζει τη διάχυση των ιόντων  $Al^{3+}$  και  $O^{2-}$ , περιορίζοντας έτσι το μετασχηματισμό της  $\gamma-Al_2O_3$  σε  $\alpha-Al_2O_3$ , γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα παρόντα αποτελέσματα όπως αποδεικνύεται από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD που ακολουθεί σε επόμενη παράγραφο. Επιπλέον, οι Muraki et al. [20], παρατήρησαν την ευεργετική επίδραση του  $La$  σε καταλύτες  $Pd$  ως προς την αναγωγή των  $NO_x$ , γεγονός που απέδωσαν αφενός στην ενίσχυση της χημειορόφησης των  $NO_x$  έναντι του οξυγόνου, και αφετέρου στην καταστολή της ισχυρής ρόφησης των υδρογονανθράκων στο  $Pd$ .

Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η προσθήκη των σπάνιων γαιών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του Pd και ταυτόχρονα την αποδυνάμωση του δεσμού ρόφησης των υδρογονανθράκων με το Pd. Αναλυτική συζήτηση, όμως, που αφορά στην επίδραση και τον τρόπο δράσης του  $CeO_2$  και των μικτών οξειδίων βασισμένων στο Ce στις καταλυτικές ιδιότητες και τη θερμική σταθερότητα καταλυτών Pt/ $Al_2O_3$ , ακολουθεί στα κεφάλαια 5 και 6.

Όσον αφορά την επίδραση του Na, τα παρόντα αποτελέσματα, επιβεβαιώνουν την ευεργετική δράση των αλκαλίων ως προς την αναγωγή του NO ακόμα και κάτω από τις περίπλοκες αυτές συνθήκες. Συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα των Yentekakis et al. [1-5,7], οι οποίοι μελέτησαν εκτενώς την επίδραση μιας σειράς αλκαλίων και αλκαλικών γαιών σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt κατά την αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες ή CO αλλά και κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, παρατήρησαν σημαντική βελτίωση στην μετατροπή του NO και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$  κατά την ενίσχυση του Pt με αυτούς τους προωθητές.

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι ο βέλτιστα ενισχυμένος καταλυτικός μετατροπέας Pt(Na)/Al-(Ce-La), παρουσιάζει πολύ μικρότερη διασπορά (πίνακας 4.3) σε σχέση με το μη προωθημένο Pt/Al. Συνεπώς, η προωθητική δράση του Na θα πρέπει να αποδοθεί κυρίως στην τροποποίηση των εγγενών καταλυτικών χαρακτηριστικών του μετάλλου εξαιτίας της προσθήκης του προωθητή.

Ο τρόπος δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών μπορεί να κατανοηθεί με βάση το μοντέλο δράσης που προτάθηκε από τους Yentekakis et al. [1], το οποίο βασίζεται στην επίδραση που έχει ο προωθητής στα χημειοροφητικά χαρακτηριστικά του καταλύτη και κατά συνέπεια στους δεσμούς χημειορόφησης των αντιδρώντων ή/και ενδιάμεσων ειδών των αντιδράσεων που επιτελούνται. Συγκεκριμένα, τα αλκάλια έχουν σημαντικά χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού (3.9-5.5 eV) σε σύγκριση με τα μέταλλα της ομάδας του Pt (~9 eV) με αποτέλεσμα όταν αυτά βρεθούν σε επαφή να λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου προς το ευγενές μέταλλο. Έτσι, η ύπαρξη τέτοιων 'ηλεκτροθετικών' προωθητικών ειδών στην επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου, μέσω της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης προκαλεί ελάττωση του έργου εξόδου (work function) του μετάλλου και κατ' επέκταση αύξηση της ηλεκτρονιακής του διαθεσιμότητας. Αυτό έχει σαν

επακόλουθο τη σύσφιξη των δεσμών χημειορόφησης ειδών που δρουν ως ηλεκτρονιοδέκτες (electron acceptors), όπως είναι τα NO, O<sub>2</sub> και CO και τη χαλάρωση των δεσμών ειδών που δρουν ως ηλεκτρονιοδότες (electron donors) όπως είναι οι υδρογονάνθρακες. Το μοντέλο αυτό προβλέπεται θεωρητικά [21] και πρόσφατα, επιβεβαιώθηκε και πειραματικά σε μια φασματοσκοπική μελέτη (FTIR) της ρόφησης του NO σε υψηλά διασπαρμένους καταλύτες Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προωθημένους με Na [22], όπου παρατηρήθηκε μετατόπιση του κυματαριθμού του γραμμικά ροφημένου NO στον Pt, σε μικρότερες τιμές (red shift), καθώς αυξανόταν η ποσότητα του αλκαλίου. Η μετατόπιση αυτή είναι μια άμεση ένδειξη της σύσφιξης του δεσμού Pt-NO με ταυτόχρονη χαλάρωση του δεσμού N-O στο ροφημένο μόριο του NO, η οποία ακολουθείται από διασπαστική ρόφηση. Η πορεία αυτή μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η παρατήρηση αυτή, είναι σε συμφωνία με προγενέστερες εργασίες κατά τις οποίες μελετήθηκε η επίδραση των αλκαλίων K και Na στη διάσπαση του NO σε φιλμ Pt {111} [23,24].

Η ίδια παρατήρηση έχει γίνει και στην περίπτωση της ρόφησης του CO σε διασπαρμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπου όπως και στην περίπτωση του NO παρατηρείται μετατόπιση των συχνοτήτων δόνησης του γραμμικά ροφημένου CO σε χαμηλότερους κυματαριθμούς [25-27] καθώς και αύξηση της έντασης του γεφυρωτά ροφημένου CO, με αύξηση της φόρτισης σε αλκάλια [25-27].

Αντίθετα, όπως αναφέρθηκε ήδη, η παρουσία των ηλεκτροθετικών προωθητών οδηγεί σε εξασθένιση του δεσμού των ηλεκτρόφοβων μορίων με την καταλυτική επιφάνεια. Αυτό έχει αποδειχθεί άμεσα κατά τη μελέτη του συστήματος Pt{111}/K+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [28,29], όπου αποδείχτηκε ότι η προσθήκη K στον Pt, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας του δεσμού ρόφησης του C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> με την επιφάνεια του Pt. Το αιθυλένιο εμφανίζεται να δρα σαν δότης ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα οποιαδήποτε αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του μετάλλου να παρεμποδίζει σημαντικά τη ρόφηση του ηλεκτρόφοβου αυτού μορίου άρα και όλων των ηλεκτρόφοβων μορίων (π.χ. αλκένια).

Το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει τον τρόπο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών και κάτω από πιο πολύπλοκες συνθήκες όπως είναι οι συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μελέτη. Όπως μπορεί να γίνει κατανοητό από τα παραπάνω, οι αλληλεπιδράσεις και οι τροποποιήσεις των δεσμών χημειορόφησης των αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια, είναι αναμενόμενο να επιφέρουν σημαντική αλλαγή στην πληθυσμιακή κατανομή των αντιδρώντων, εκτός αυτής καθεαυτής της μεταβολής της έντασης των δεσμών, με επακόλουθες έντονες τροποποιήσεις στους ρυθμούς των αντιδράσεων που επιτελούνται. Στην περίπτωση των καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$ , κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, αναμένεται ισχυρή ρόφηση του υδρογονάνθρακα και των προϊόντων διάσπασής του στην επιφάνεια του Pt, με αποτέλεσμα να μειώνονται δραστικά οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις για τη ρόφηση των άλλων αντιδρώντων, οδηγώντας στη δηλητηρίαση του καταλύτη από τα είδη αυτά (self-poisoning). Η προσθήκη του Na, αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μετάλλου όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ρόφηση των ηλεκτρόφιλων μορίων όπως το NO, το CO και το  $O_2$ , περιορίζοντας ταυτόχρονα τη ρόφηση των ηλεκτρόφοβων μορίων όπως είναι οι υδρογονάνθρακες. Έτσι, αυξάνεται η κάλυψη της επιφάνειας σε ηλεκτρόφιλα μόρια και ως εκ τούτου επικρατεί ισοκατανομή μεταξύ των ροφημένων ειδών, ευνοώντας τις επιφανειακές αντιδράσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την προώθηση της οξειδωσης των CO και  $C_3H_6$  παράλληλα με τη διάσπαση του NO. Επιπλέον, η αύξηση της εκλεκτικότητας προς  $N_2$  που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του Na μπορεί να εξηγηθεί με βάση τα παραπάνω. Συγκεκριμένα, όπως ήδη αναφέρθηκε, οι ρυθμοί των αντιδράσεων που επιτελούνται εξαρτώνται από τους δεσμούς ρόφησης των αντιδρώντων ή/και των ενδιάμεσων ειδών. Συνεπώς, οι ρυθμοί παραγωγής  $N_2$  και  $N_2O$  εξαρτώνται από την έκταση της διάσπασης του NO και την ανταγωνιστικότητα των αντιδράσεων (4.3) και (4.4). Όπως αναλύθηκε όμως, η προσθήκη του Na προωθεί τη διασπαστική ρόφηση του NO, με αποτέλεσμα τη μείωση σε μοριακά ροφημένο NO ( $NO_{ads}$ ) και την αυξημένη κάλυψη της επιφάνειας σε  $N_{ads}$ . Και οι δυο αυτοί παράγοντες ευνοούν την αντίδραση (4.3) έναντι της (4.4), με αποτέλεσμα την αύξηση της εκλεκτικότητας προς  $N_2$ .



Περισσότερο 'φως' ως προς τη δράση τόσο των δομικών όσο και των ηλεκτροθετικών ενισχυτών στην επιφανειακή και κατ' επέκταση, στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  δίνεται μέσω των πειραμάτων επιτόπιας (in situ) φασματοσκοπίας τα οποία περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Όσον αφορά στην επίδραση της θερμικής γήρανσης στην τριοδική συμπεριφορά των μονολιθικών δοκιμών που μελετήθηκαν, είναι εμφανές ότι τα δείγματα  $Pt/Al$  και  $Pt/Al-(Ce-La)$  εμφανίζουν σημαντική απενεργοποίηση στην ενεργότητά τους. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε καταλύτες  $Pt-Rh/Al_2O_3$  μετά από θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ C$  για 4 hrs κάτω από οξειδωτικές συνθήκες [30], όπου οι θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων μετατοπίστηκαν σε υψηλότερες κατά  $50-60^\circ C$  θερμοκρασίες μετά από τη θερμική επεξεργασία. Η υποβάθμιση της καταλυτικής συμπεριφοράς αποδόθηκε στη συσσωμάτωση του Pt και την ενσωμάτωση του Rh στο φορέα. Ανάλογα συμπεράσματα εξήχθησαν για καταλύτες  $Pt/Al_2O_3$  μετά από επεξεργασία στους  $700^\circ C$  για 12 hrs [31], όπου όπως και στα παρόντα αποτελέσματα (πίνακας 4.3), παρατηρήθηκε αύξηση της μέσης διαμέτρου των κρυσταλλιτών του Pt από 9.1 nm σε 27 nm μετά τη θερμική επεξεργασία, αναδεικνύοντας την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου και επακόλουθα την καταλυτική απόδοση. Στην περίπτωση λοιπόν των καταλυτικών δειγμάτων  $Pt/Al$  και  $Pt/Al-(Ce-La)$ , η σημαντική απενεργοποίηση επαγόμενη από τη θερμική γήρανση, μπορεί να αποδοθεί στη συσσωμάτωση και την ενσωμάτωση του Pt στο φορέα, αντίστοιχα, όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του πίνακα 4.3.

Αντίθετα, στην περίπτωση του ενισχυμένου με Na καταλυτικού μετατροπέα η αυξημένη αντίσταση στη θερμική απενεργοποίηση δεν μπορεί να εξηγηθεί με βάση τα δεδομένα του πίνακα 4.3. Για την εξιχνίαση των αιτιών που οδηγούν στην αυξημένη θερμική σταθερότητα του  $Pt(Na)/Al-(Ce-La)$ , χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές DRIFTS, XRD και SEM σε 'φρέσκα' και 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις XRD και SEM πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του



Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του έργου ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606 το οποίο χρηματοδότησε την παρούσα διατριβή.

#### **4.3.4 Επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων**

Με σκοπό την περαιτέρω και βαθύτερη κατανόηση του τρόπου δράσης των δομικών και ηλεκτροθετικών ενισχυτών στην επιφανειακή χημεία των καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, αλλά και την εύρεση του ρόλου των ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται κάτω από τις περίπλοκες αυτές συνθήκες, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS).

#### Πειράματα μόνιμης κατάστασης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στους 'φρέσκους' καταλυτικούς μετατροπείς

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων για το 'φρέσκο' δείγμα  $Pt/Al$  στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C. Σε όλα τα φάσματα, παρατηρούνται δυο χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης: η πρώτη εντοπίζεται σε χαμηλές συχνότητες ( $1650-1100\text{ cm}^{-1}$ ) και η δεύτερη στην περιοχή  $2300-1800\text{ cm}^{-1}$ . Η πρώτη περιοχή είναι χαρακτηριστική της απορρόφησης ανθρακικών (carbonates), καρβοξυλικών (carboxylates) καθώς και νιτρικών ή νιτρωδών ειδών στο φορέα της  $Al_2O_3$  [32-34]. Η δεύτερη περιοχή ( $2300-1800\text{ cm}^{-1}$ ) συνδέεται κυρίως με την ύπαρξη ροφημένων ειδών κυρίως στο μέταλλο ( $Pt$ ) καθώς και την ύπαρξη κορυφών η εμφάνιση των οποίων απαιτεί την παρουσία τόσο της ενεργού φάσης όσο και του φορέα· είδη τα οποία ρφούνται αρχικά στο μέταλλο και στη συνέχεια μεταναστεύουν στο φορέα. Η απόδοση των ζωνών απορρόφησης αυτών των κορυφών μπορεί να γίνει με σύγκριση με τα ανάλογα φάσματα που ελήφθησαν σε φορέα  $Al_2O_3$  (σχήμα 4.6).

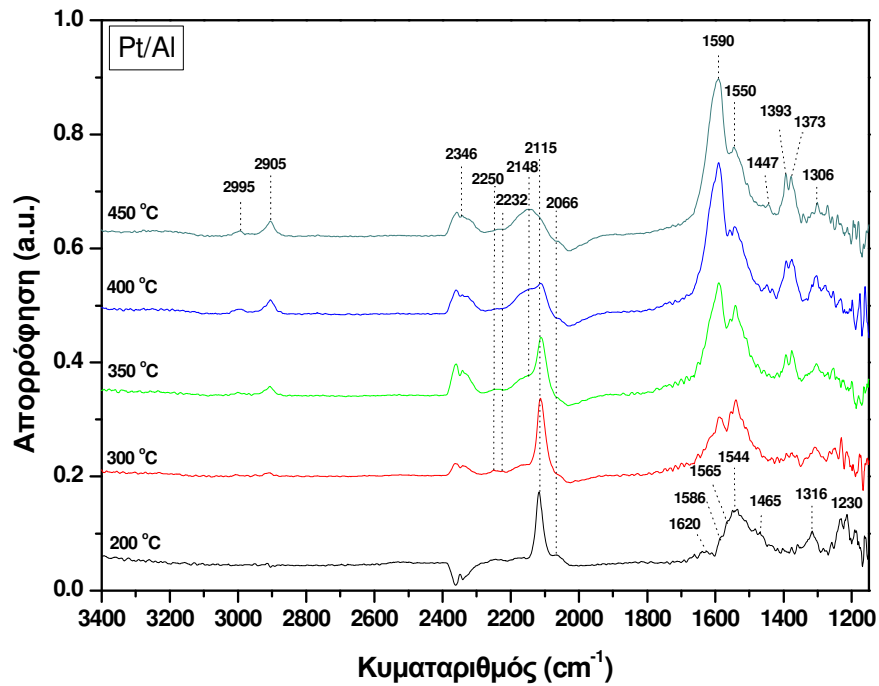
Πιο συγκεκριμένα, για τον καταλύτη  $Pt/Al$ , παρατηρούνται δυο κύριες κορυφές στην περιοχή  $2300-1800\text{ cm}^{-1}$  στους 200°C: μια ασθενής κορυφή στα  $2066\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένα κέντρα  $Pt$  ( $Pt^0$ ) καθώς και μια ισχυρής έντασης κορυφή στα  $2115\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται σε επίσης γραμμικά ροφημένο CO σε μερικώς οξειδωμένα κέντρα  $Pt$  ( $Pt^{\delta+}$ ) [33-38]. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι κάτω από τις παρούσες συνθήκες, η

επιφάνεια του Pt βρίσκεται κυρίως σε οξειδωμένη κατάσταση. Οι Alexeev et al. [37], παρατήρησαν αντίστοιχες κορυφές ( $2121$  και  $2067\text{ cm}^{-1}$ ) κατά τη ρόφηση  $CO+O_2$  σε καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$ , τις οποίες απέδωσαν σε γραμμικά ροφημένο  $CO$  σε οξειδωμένα και ανηγμένα κέντρα Pt, αντίστοιχα. Με αύξηση της θερμοκρασίας, η κορυφή στα  $2067\text{ cm}^{-1}$  εξαφανίστηκε, σε αντίθεση με αυτήν στα  $2121\text{ cm}^{-1}$ . Με βάση το γεγονός αυτό, οι συγγραφείς θεώρησαν σχετικά ανενεργό είδος το γραμμικά ροφημένο  $CO$  σε οξειδωμένα κέντρα  $Pt^{\delta+}$ .

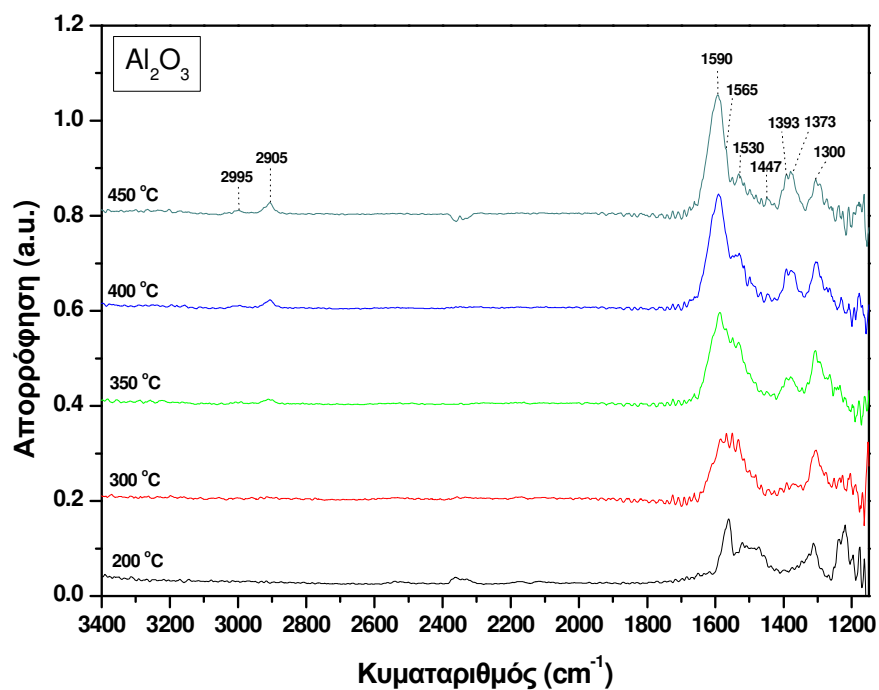
Η απόδοση των κορυφών στην περιοχή  $1650-1100\text{ cm}^{-1}$ , είναι πιο περίπλοκη, λόγω της πιθανής επικάλυψης των διαφορετικών ζωνών απορρόφησης που προέρχονται από την ύπαρξη διαφορετικών ροφημένων ειδών (ανθρακικών, καρβοξυλικών, νιτρικών/νιτρωδών ειδών), κάτω από τις παρούσες συνθήκες. Ωστόσο, βάσει βιβλιογραφικών αναφορών και πρόσθετων πειραματικών δεδομένων από ρόφηση  $NO+O_2$ ,  $CO+O_2$  και  $C_3H_6+O_2$  (σχήματα 4.7 και 4.12) σε καταλυτικά δείγματα υποστηριγμένα σε φορέα  $Al_2O_3$ , έγινε ταυτοποίηση των κορυφών στην περιοχή αυτή. Συγκεκριμένα, οι κορυφές που εμφανίζονται στους  $200^\circ C$  στα  $1620$ ,  $1586$ ,  $1565$  και  $1544\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε γεφυρωτά (bridging), διδραστικά (bidentate) και μονοδραστικά (monodentate) νιτρικά είδη, αντίστοιχα ενώ η κορυφή στα  $1465\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δόνηση ροφημένου νιτρώδους είδους στην  $Al_2O_3$ . Οι κορυφές στα  $1230$  και  $1316\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε γεφυρωτά νιτρώδη (bridging) ή δακτυλιωτά (chelating) νιτρώδη [22,33,34,39,40]. Η απόδοση των κορυφών αυτών σε νιτρικά και νιτρώδη είδη επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα των σχημάτων 4.7 και 4.12, όπου κατά τη ρόφηση  $NO+O_2$  στους  $200^\circ C$  (σχήμα 4.12), εμφανίζονται οι ίδιες ζώνες απορρόφησης, ενώ κατά τη ρόφηση  $CO$ ,  $CO+O_2$ ,  $CO+O_2+C_3H_6$  στους  $300^\circ C$ , παρατηρείται απουσία ροφημένων ειδών στο φορέα (σχήμα 4.7). Στο Παράρτημα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι συχνότητες και το είδος δόνησης καθώς και η δομή των επιφανειακών ειδών που σχηματίστηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.

Αύξηση της θερμοκρασίας στους  $300^\circ C$ , οδηγεί σε εξασθένιση της έντασης των κορυφών στα  $1230$  και  $1316\text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που υποδεικνύει την υψηλή ενεργότητα των νιτρωδών ειδών κάτω από τις παρούσες συνθήκες. Ταυτόχρονα, εμφανίζονται νέες κορυφές μικρής έντασης στα  $2250$  και  $2232\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται σε

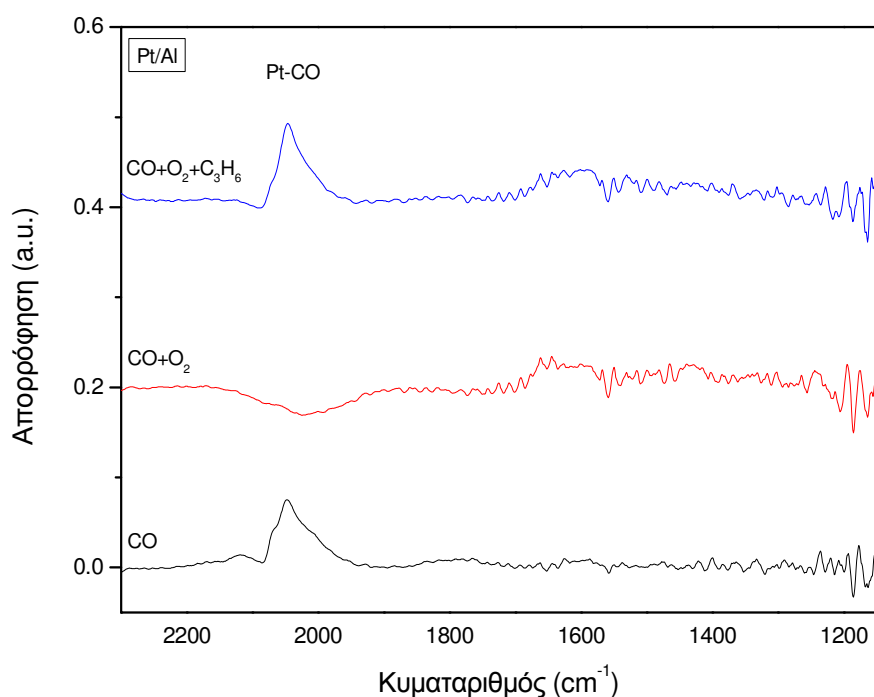
ισοκυανικά είδη (NCO) σε δυο διαφορετικά είδη κέντρων  $Al^{3+}$  (μια τετραεδρική και μια οχταεδρική θέση  $Al^{3+}$ ) [33,39,41-45] και μια στα  $2148\text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται σε κυανιούχα είδη ( $CN^-$ ) [33,41,46]. Σε θερμοκρασίες  $350^\circ\text{C}$  και άνω, η ένταση των καρβονυλικών ειδών ( $2113$  και  $2060\text{ cm}^{-1}$ ) εξασθενεί σταδιακά και παράλληλα εμφανίζονται νέες κορυφές, στα  $2995, 2905, 1590, 1550, 1447, 1393$  και  $1373\text{ cm}^{-1}$  των οποίων η ένταση αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Οι κορυφές στα  $1590, 1393$  και  $1373\text{ cm}^{-1}$ , παρατηρήθηκαν επίσης κατά τη ρόφηση φορμικού οξέος σε  $Al_2O_3$  [32], οπότε μπορούν να αποδοθούν σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης,  $\nu_{as}(COO^-)$ , δονήσεις κάμψης,  $\delta(CH)$  και συμμετρικές δονήσεις τάσης,  $\nu_s(COO^-)$  των φορμικών ειδών (formates) στο φορέα της  $Al_2O_3$  [32-34,43-45,47]. Αντίστοιχα, οι κορυφές στα  $1550$  και  $1447\text{ cm}^{-1}$ , μπορούν να αποδοθούν στις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης των ροφημένων οξικών ειδών (acetates) στο φορέα της  $Al_2O_3$  [33,34,43-45,47]. Η εμφάνιση αυτών των ζωνών απορρόφησης στους  $350^\circ\text{C}$ , υποδεικνύει ότι οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το  $C_3H_6$ , ενεργοποιούνται σε αυτή τη θερμοκρασία. Η αύξηση της έντασης των καρβοξυλικών ειδών με την άνοδο της θερμοκρασίας, συμβαίνει παράλληλα με την εμφάνιση ασθενών κορυφών στην περιοχή C-H ( $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ ), στα  $2905$  και  $2995\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες οφείλονται σε ροφημένα είδη προερχόμενα από τη διάσπαση του  $C_3H_6$  ή από αλκυλομάδες των καρβοξυλικών ειδών [33,34,44].



**Σχήμα 4.5** Φάσματα DRIFT για τον 'φρέσκο' καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067%  $C_3H_6$  + 0.78%  $O_2$ ,  $F_{tot.} = 80$  cm<sup>3</sup>/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.



**Σχήμα 4.6** Φάσματα DRIFTS για τον φορέα  $Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067%  $C_3H_6$  + 0.78%  $O_2$ ,  $F_{tot.} = 80$  cm<sup>3</sup>/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.



**Σχήμα 4.7** Φάσματα DRIFT για τον καταλύτη Pt/Al κατά τη ρόφηση 0.7% CO, 0.7% CO + 0.78% O<sub>2</sub> και 0.7% CO + 0.78% O<sub>2</sub> + 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> στους 300°C.

Στο σχήμα 4.8 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες για τον δομικά ενισχυμένο με  $CeO_2$  και  $La_2O_3$  'φρέσκο' καταλύτη Pt/Al-(Ce-La). Όπως είναι φανερό, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην περιοχή 1650-1100  $cm^{-1}$  στην οποία όπως και στην περίπτωση του μη προωθημένου καταλύτη Pt/Al παρατηρούνται φορμικά (1591, 1393 και 1373  $cm^{-1}$ ), οξικά (1551 και 1447  $cm^{-1}$ ) και νιτρώδη είδη (1316 και 1230  $cm^{-1}$ ). Η μόνη ουσιαστική διαφορά είναι η εμφάνιση των καρβοξυλικών ειδών σε μικρότερη θερμοκρασία (300°C, σε αντίθεση με τον μη προωθημένο που εμφανίζονται στους 350°C). Το γεγονός αυτό κατά πάσα πιθανότητα, υποδηλώνει ότι η τροποποίηση του φορέα με  $CeO_2$  και  $La_2O_3$  προωθεί την ενεργοποίηση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> μέσω του σχηματισμού των καρβοξυλικών ειδών, τα οποία θεωρούνται ενεργά ενδιάμεσα για την οξείδωσή του [34,43].

Στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων (2300-1800  $cm^{-1}$ ), η σημαντικότερη διαφορά που παρατηρείται ανάμεσα στον Pt/Al-(Ce-La) και τον Pt/Al, είναι η

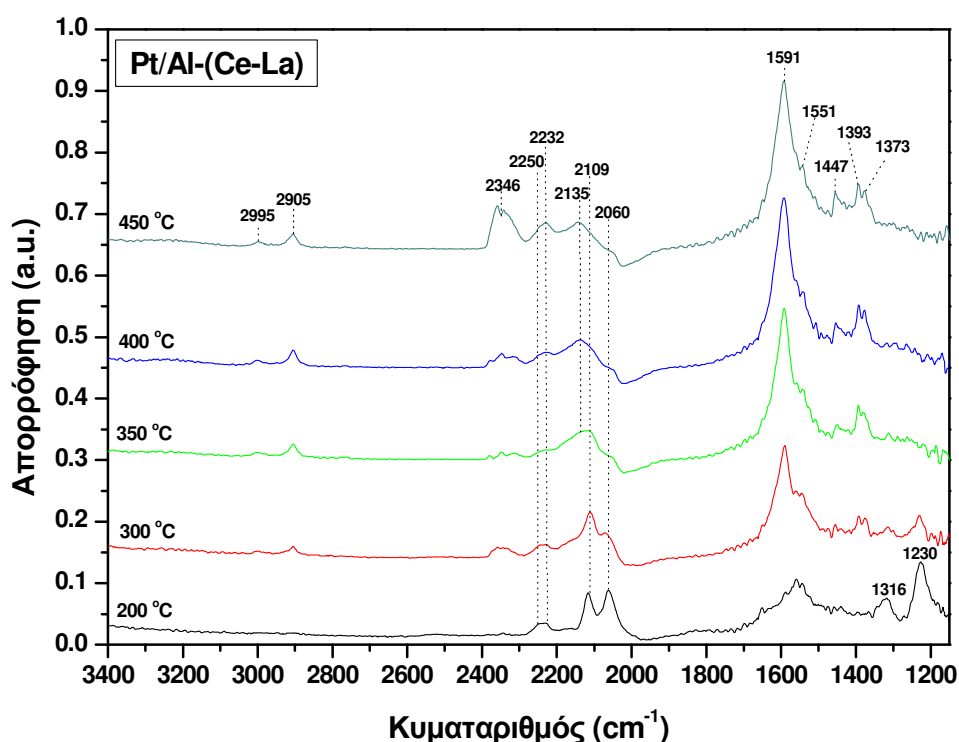
σημαντικά αυξημένη ποσότητα ροφημένων ειδών CO τόσο σε οξειδωμένα  $Pt^{\delta+}$  ( $2109\text{ cm}^{-1}$ ) όσο και σε ανηγμένα κέντρα  $Pt^0$  ( $2060\text{ cm}^{-1}$ ), υποδηλώνοντας την τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του Pt, εξαιτίας της παρουσίας των σπάνιων γαιών, καθότι στην επιφάνεια του μη τροποποιημένου καταλύτη Pt/Al κυριαρχεί η ρόφηση του CO σε οξειδωμένα κέντρα Pt. Καθώς τα ανηγμένα κέντρα Pt θεωρούνται πιο ενεργά κατά την επιτέλεση αντιδράσεων που συνδέονται με την τριοδική καταλυτική χημεία [37,48], τα παρόντα αποτελέσματα έρχονται σε απόλυτη συμφωνία και εξηγούν τη βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά του Pt/Al-(Ce-La), κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Kotsifa et al. [49], οι οποίοι παρατήρησαν ότι ο Pt υποστηριγμένος σε  $Al_2O_3$ , εμφανίζεται σε οξειδωμένη μορφή κατά την αλληλεπίδραση με NO, σε αντίθεση με καταλύτες Pt υποστηριγμένους σε  $ZrO_2$  ή  $CeO_2$ , στους οποίους παραμένει στη μεταλλική κατάσταση. Αντίστοιχα, οι Riguetto et al. [38] μελέτησαν τη ρόφηση του CO σε καταλύτες Pt/ $Al_2O_3$  και Pt/ $Al_2O_3$ - $CeO_2$  και συμπέραναν ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και η οξειδωτική κατάσταση του Pt εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία του  $CeO_2$ . Μελέτες TPR, EPR και FTIR έδειξαν ότι η παρουσία του  $CeO_2$  σε καταλύτες Pt/ $Al_2O_3$  ευνοεί την αναγωγή των κρυσταλλιτών του Pt [50].

Από τα παρόντα αποτελέσματα δεν είναι δυνατή η διάκριση ανάμεσα στη θεώρηση ότι η τροποποίηση λαμβάνει χώρα σε κέντρα Pt σε επαφή με την  $Al_2O_3$  ή μόνο σε κέντρα Pt που βρίσκονται στη διεπιφάνεια με τις σπάνιες γαίες. Βέβαια, σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές [9,49,50] που αφορούν τη ρόφηση NO ή CO σε καταλύτες Pt υποστηριγμένους σε  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  ή φορέα  $Al_2O_3$ - $CeO_2$  υποδηλώνεται ότι η τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του Pt συνδέεται πρωταρχικά με αλληλεπιδράσεις μετάλλου-σπάνιων γαιών, περικλείοντας τις παρακάτω πιθανότητες:

1. Φαινόμενα ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου- $CeO_2$ ,
2. τροποποιήσεις στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των κρυσταλλιτών του Pt που έχουν διασπαρθεί σε τροποποιημένο με  $CeO_2$  φορέα  $Al_2O_3$ ,
3. παροχή πλεγματικού οξυγόνου από το  $CeO_2$  στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα,

4. προώθηση της αναγωγιμότητας του Pt μέσω της αλληλεπίδρασής του με το  $CeO_2$ , παρέχοντας έτσι ενεργά κέντρα για την ενεργοποίηση του CO.

Οι πιθανότητες αυτές φαίνονται εύλογες, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η διασπορά του Pt στα 'φρέσκα' δείγματα Pt/Al και Pt/Al-(Ce-La) δεν παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές (32% για τον Pt/Al και 22% για τον Pt/Al-(Ce-La), όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.3). Τόσο μικρές διαφορές διασποράς του μετάλλου δεν θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν τη βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά του τροποποιημένου με σπάνιες γαίες καταλύτη. Στο ίδιο επιχείρημα, κατέληξαν και οι Kotsifa et al. [49], οι οποίοι απέδωσαν τις σημαντικές διαφορές στην οξειδωτική κατάσταση του Pt σε καταλύτες Pt/ $Al_2O_3$ , Pt/ $ZrO_2$  και Pt/ $CeO_2$  παρόμοιας διασποράς Pt, στην αλληλεπίδραση των  $ZrO_2$  και  $CeO_2$  με τον Pt.



**Σχήμα 4.8** Φάσματα DRIFT για τον 'φρέσκο' καταλύτη Pt/Al-(Ce-La) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot.</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν για τους διπλά ενισχυμένους 'φρέσκους' καταλύτες Pt(Na)/Al-(Ce-La). Είναι φανερό ότι σημαντικές διαφορές παρατηρούνται σε σχέση με τους καταλύτες Pt/Al (σχήμα 4.5) και Pt/Al-(Ce-La) (σχήμα 4.8) τόσο στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων ( $2300-1800\text{ cm}^{-1}$ ) όσο και στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ( $1650-1100\text{ cm}^{-1}$ ). Οι διαφορές αυτές συνοψίζονται ως εξής:

1. Σημαντικές ποσότητες νιτρωδών (μεγάλης έντασης κορυφή στα  $1260\text{ cm}^{-1}$  [22]) ειδών σχηματίζονται στην επιφάνεια του προωθημένου καταλύτη Pt(Na)/Al-(Ce-La) στους  $200^\circ\text{C}$ , σε σύγκριση με τους μη προωθημένους με Na καταλύτες Pt/Al και Pt/Al-(Ce-La), στην επιφάνεια των οποίων παρατηρούνται περιορισμένες ποσότητες νιτρωδών/νιτρικών ειδών. Επίσης, στους  $200^\circ\text{C}$ , παρατηρείται η εμφάνιση κορυφών μεγάλης έντασης στα  $1600\text{ cm}^{-1}$  και  $1334\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες οφείλονται σε ανθρακικά είδη (carbonates) [51-53]. Με την άνοδο της θερμοκρασίας, παρατηρείται βαθμιαία υποβάθμιση της έντασης της κορυφής στα  $1260\text{ cm}^{-1}$ , η οποία συνοδεύεται από αύξηση της έντασης των κορυφών που αποδίδονται σε ανθρακικά είδη, που μεγιστοποιείται στους  $450^\circ\text{C}$ . Στη θερμοκρασία αυτή, η κορυφή που οφείλεται στα νιτρώδη έχει εξαφανιστεί, γεγονός που επιβεβαιώνει την υψηλή ενεργότητα των ειδών αυτών υπό τις παρούσες συνθήκες.
2. Η επιφάνεια του προωθημένου με Na καταλύτη, καλύπτεται αρχικά ( $200^\circ\text{C}$ ) από νιτρώδη και ανθρακικά είδη σε αντίθεση με αυτή των μη προωθημένων καταλυτών των οποίων η επιφάνεια καλύπτεται από καρβοξυλικά και ροφημένα είδη υδρογονάνθρακα. Δεδομένης της περιορισμένης ενεργότητας των καταλυτών αυτών υπό τις παρούσες συνθήκες αντίδρασης, τα καρβοξυλικά είδη μπορούν να θεωρηθούν ως μη ενεργά (spectator species) σε αντίθεση με τα νιτρώδη τα οποία αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα.
3. Στην περιοχή  $2300-1800\text{ cm}^{-1}$ , η επιφάνεια του Pt(Na)/Al-(Ce-La) χαρακτηρίζεται από απουσία ροφημένου CO σε οξειδωμένα κέντρα Pt, σε αντίθεση με τον Pt/Al-(Ce-La) και ιδιαίτερα τον Pt/Al, υποδηλώνοντας τη σημαντική τροποποίηση που επιφέρει το Na στην οξειδωτική κατάσταση του Pt.

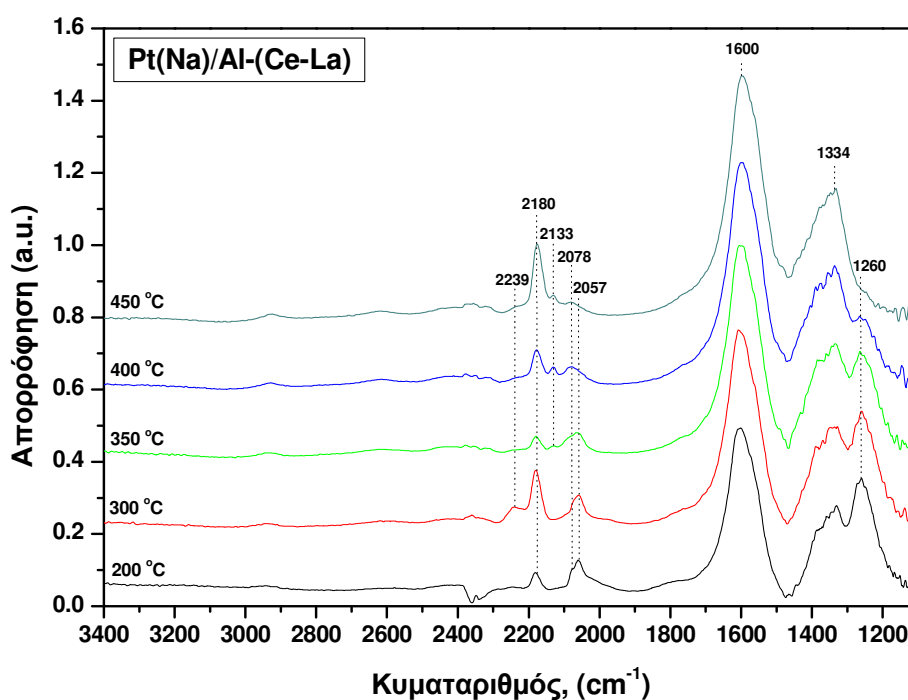


4. Ο καταλύτης  $Pt(Na)/Al-(Ce-La)$  εμφανίζει μια χαρακτηριστική κορυφή στα  $2180\text{ cm}^{-1}$  η οποία δεν παρατηρείται στην περίπτωση των μη προωθημένων με Na καταλυτών.

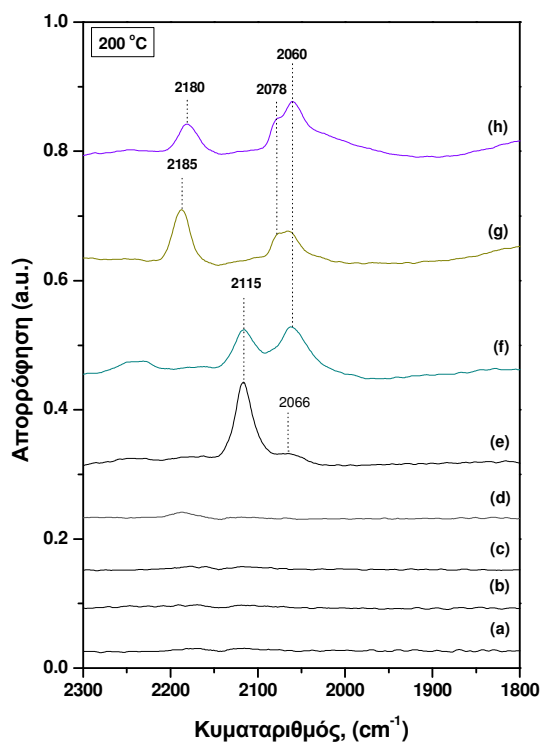
Οι δυο τελευταίες παρατηρήσεις φαίνονται καθαρότερα στο σχήμα 4.10, όπου απεικονίζονται τα φάσματα όλων των δειγμάτων που εξετάστηκαν στους  $200^\circ\text{C}$  στην περιοχή συχνοτήτων  $2300-1800\text{ cm}^{-1}$ . Στην περιοχή αυτή, είναι φανερή η απουσία κορυφών για όλα τα δείγματα τα οποία δεν περιέχουν Pt. Αντίθετα, οι υποστηριγμένοι σε Pt καταλύτες, εμφανίζουν διάφορες κορυφές απορρόφησης στην περιοχή αυτή, η ένταση και η θέση των οποίων εξαρτάται από τη σύσταση του κάθε δείγματος. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης  $Pt/Al$ , εμφανίζει μια μεγάλης έντασης κορυφή στα  $2115\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδόθηκε ήδη σε γραμμικά ροφημένο CO σε μερικώς οξειδωμένα κέντρα Pt ( $Pt^{\delta+}$ ) και μια πολύ ασθενή στα  $2066\text{ cm}^{-1}$ , που οφείλεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένα κέντρα Pt ( $Pt^0$ ). Οι ίδιες κορυφές (μετατοπισμένες προς χαμηλότερους κυματαριθμούς κατά  $6\text{ cm}^{-1}$ ) εμφανίζονται και στην περίπτωση του  $Pt/Al-(Ce-La)$  με τη διαφορά ότι η ένταση των κορυφών απορρόφησης του ροφημένου CO σε οξειδωμένα και ανηγμένα κέντρα Pt είναι μικρότερη και μεγαλύτερη, αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει την τροποποίηση του Pt με την προσθήκη των σπάνιων γαιών  $CeO_2$  και  $La_2O_3$ .

Η προσθήκη Na στους  $Pt/Al$  και  $Pt/Al-(Ce-La)$  (φάσματα e και f, σχήμα 4.10), έχει ως αποτέλεσμα την απουσία κορυφών ροφημένου CO σε οξειδωμένα κέντρα Pt. Αντίθετα, παρατηρούνται δυο κορυφές στα  $2078$  και  $2060\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται σε ροφημένο CO σε διαφορετικές θέσεις μεταλλικού Pt ( $Pt^0$ ). η κορυφή στα  $2078\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί σε ροφημένο CO σε θέσεις σε πολλαπλά επίπεδα (terrace sites), ενώ η μικρότερης συχνότητας κορυφή αποδίδεται σε ρόφηση σε αναβαθμούς (step sites) σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26,54,55]. Οι κορυφές αυτές συνοδεύονται και από μια χαρακτηριστική κορυφή στα  $2180\text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται σε ισοκυανιούχα είδη (NCO) στον Pt, όπως θα αναλυθεί εκτενώς παρακάτω. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι κορυφές αυτές ( $2180, 2078$  και  $2060\text{ cm}^{-1}$ ) εμφανίζονται μόνο στην περίπτωση των καταλυτών που περιέχουν Pt και Na στη σύστασή τους ( $Pt(Na)/Al$  και  $Pt(Na)/Al-(Ce-La)$ ). Η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τα όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο για τον τρόπο δράσης των

αλκαλίων στη ρόφηση ηλεκτρόφιλων μορίων όπως είναι το CO. Η προσθήκη του Na οδηγεί σε ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό των d-τροχιακών του μετάλλου [21,22,56], διατηρώντας τον Pt στη μεταλλική του μορφή ( $Pt^0$ ). Αυτό έχει σαν επακόλουθο τη μεταφορά φορτίων από το επίπεδο Fermi του Pt στα  $\pi^*$  αντιδεσμικά τροχιακά του CO, προκαλώντας τη σύσφιξη του δεσμού Pt-C, η οποία συνοδεύεται από χαλάρωση του δεσμού C-O, μετατοπίζοντας τη ζώνη απορρόφησης του CO σε χαμηλότερους κυματαριθμούς (2078 και 2060  $cm^{-1}$ ) σε σχέση με τον μη προωθημένο Pt/Al (2115 και 2067  $cm^{-1}$ ).



**Σχήμα 4.9** Φάσματα DRIFT για τον 'φρέσκο' καταλύτη Pt(Na)/Al-(Ce-La) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot.</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.



**Σχήμα 4.10** Φάσματα DRIFT για τα καταλυτικά δείγματα (a)  $Al_2O_3$ , (b) Na/Al, (c) Al-(Ce-La), (d) Na/Al-(Ce-La), (e) Pt/Al, (f) Pt/Al-(Ce-La), (g) Pt(Na)/Al, (h) Pt(Na)/Al-(Ce-La) στην περιοχή συχνοτήτων 2300-1800  $cm^{-1}$  στους 200°C, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067%  $C_3H_6$  + 0.78%  $O_2$ ,  $F_{tot.} = 80 cm^3/min$ ).

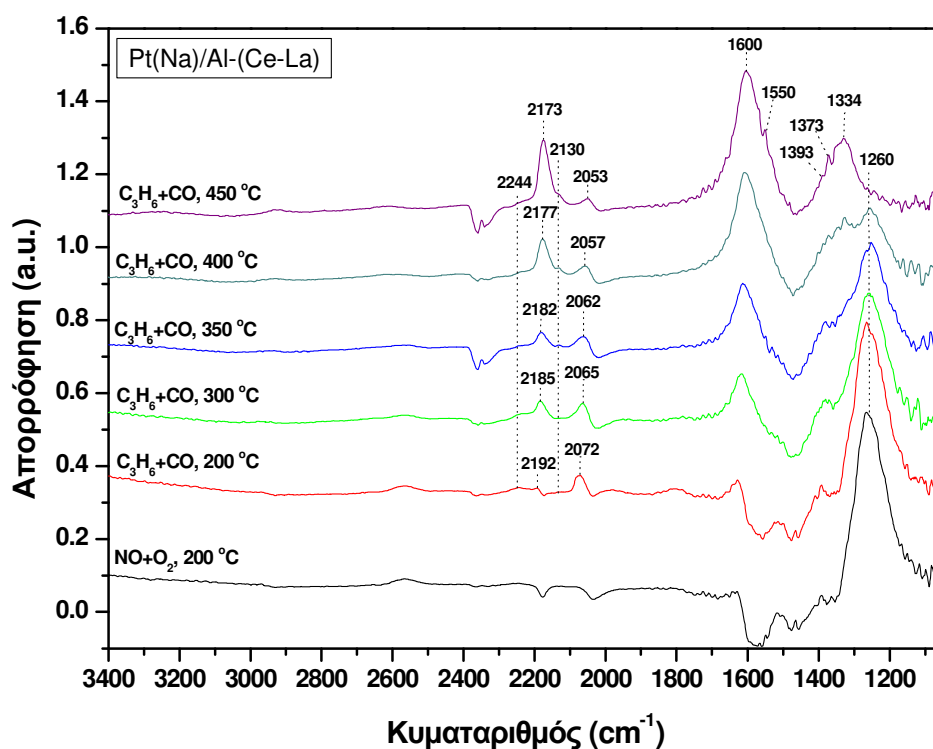
#### Πειράματα μεταβαλλόμενης σύστασης

Προκειμένου να διερευνηθεί βαθύτερα ο ρόλος των νιτρικών/νιτρωδών ειδών που σχηματίζονται σε μεγάλες ποσότητες στην επιφάνεια μόνο των προωθημένων με Na καταλυτών, μελετήθηκε η δραστικότητά τους ως προς τα αναγωγικά είδη εναλλάσσοντας τις συνθήκες από οξειδωτικές ( $NO+O_2$ ) σε αναγωγικές ( $CO+C_3H_6$ ) στους 200°C, τόσο στον μη προωθημένο Pt/Al και όσο και στον βέλτιστα προωθημένο Pt(Na)/Al-(Ce-La).

Στο σχήμα 4.11 απεικονίζονται τα φάσματα που ελήφθησαν για τον Pt(Na)/Al-(Ce-La), μετά από ρόφηση  $NO+O_2$  στους 200°C για 60 min, ακολουθούμενη από εναλλαγή της σύστασης σε  $CO+C_3H_6$  και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 450°C. Η αλληλεπίδραση του μίγματος  $NO+O_2$  με την τροποποιημένη καταλυτική επιφάνεια, οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων  $NO_x$  ειδών,

όπως φανερώνεται από την έντονη ζώνη απορρόφησης στα  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Η επακόλουθη εναλλαγή της ροής στα αναγωγικά είδη  $CO+C_3H_6$  επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο φάσμα. Αφενός, η ένταση των νιτρωδών στα  $1260\text{ cm}^{-1}$  σταδιακά μειώνεται με άνοδο της θερμοκρασίας, καθιστώντας φανερή την δραστικότητα των ειδών αυτών έναντι των αναγωγικών μέσων, αφετέρου εμφανίζονται ζώνες απορρόφησης στα  $2244\text{ cm}^{-1}$  (NCO ροφημένα στο φορέα),  $2192\text{ cm}^{-1}$  (NCO στον Pt),  $2130\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $2072\text{ cm}^{-1}$  (CO σε  $Pt^0$ ), καθώς και ανθρακικά και καρβοξυλικά είδη στην περιοχή  $1600-1200\text{ cm}^{-1}$ , η ένταση των οποίων αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Στους  $450^\circ\text{C}$ , η κορυφή στα  $1260\text{ cm}^{-1}$  εξαφανίζεται πλήρως, ενώ παράλληλα η ένταση των ισοκυανικών και των καρβοξυλικών ειδών μεγιστοποιείται.

Η σταδιακή μετατόπιση της δόνησης τάσης του CO από  $2072\text{ cm}^{-1}$  στους  $200^\circ\text{C}$  σε  $2052\text{ cm}^{-1}$  στους  $450^\circ\text{C}$ , σχετίζεται με τους παρακάτω παράγοντες: (α) μείωση των δυνάμεων διπόλου – διπόλου στα ροφημένα μόρια CO που προκαλείται από τη μείωση της κάλυψης σε CO [35,38,57] και (β) προσοδευτική αναγωγή των κέντρων Pt με αύξηση της θερμοκρασίας από είδη που δρουν ως ηλεκτρονιοδότες ( $C_3H_6$ ) [33,57]. Και οι δυο αυτοί παράγοντες συντελούν στην μείωση της τάξης του δεσμού C-O, μετατοπίζοντας τη δόνηση τάσης του σε χαμηλότερους κυματαριθμούς.



**Σχήμα 4.11** Φάσματα DRIFT για τον καταλύτη Pt(Na)/Al-(Ce-La) μετά από έκθεση σε 0.1% NO + 0.78%O<sub>2</sub> στους 200°C για 60 min και διαδοχική εναλλαγή σε 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.7% CO και αύξηση της θερμοκρασίας έως 450°C.

Στο σχήμα 4.12 απεικονίζονται τα αντίστοιχα φάσματα που ελήφθησαν για τον μη προωθημένο Pt/Al, ο οποίος επέδειξε τη χαμηλότερη ενεργότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης (σχήματα 4.1-4.4). Σε αντίθεση με τον Pt(Na)/Al-(Ce-La), σε αυτή την περίπτωση η αλληλεπίδραση της επιφάνειας του Pt/Al με τα οξειδωτικά είδη NO+O<sub>2</sub>, οδηγεί στο σχηματισμό πολύ μικρών ποσοτήτων νιτρωδών (1465, 1316 και 1230 cm<sup>-1</sup>) και νιτρικών ειδών (1588 και 1544 cm<sup>-1</sup>). Η εναλλαγή των συνθηκών σε αναγωγικές (CO+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση των νιτρωδών ειδών και ταυτόχρονα, το σχηματισμό γραμμικά ροφημένου CO σε οξειδωμένα και ανηγμένα κέντρα Pt (2114 και 2051 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα), καρβοξυλικών και μικρών ποσοτήτων ανθρακικών ειδών στο φορέα. Είναι αξιοσημείωτο, ότι σε αντίθεση με τον προωθημένο με Na καταλύτη, παρατηρείται απουσία ισοκυανικών ειδών σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα.

Συνοψίζοντας τις διαφορές των δυο καταλυτών στα πειράματα μεταβαλλόμενης σύστασης, συμπεραίνονται τα εξής:

1. Είδη  $NO_x$  σε αξιοσημείωτες ποσότητες σχηματίζονται μόνο στην επιφάνεια των προωθημένων με  $Na$  καταλυτών, τα οποία εμφανίζονται ιδιαίτερα δραστικά ως προς τα αναγωγικά είδη. Όσον αφορά τη δραστικότητα των ειδών αυτών, οι Haneda et al. [43] αναφέρουν ότι τα είδη αυτά εμφανίζουν μεγάλη δραστικότητα στην επιφάνεια καταλυτών  $Ga_2O_3-Al_2O_3$ , οδηγώντας στο σχηματισμό κυανιούχων και ισοκυανικών ειδών, που με τη σειρά τους θεωρούνται ενεργά ενδιάμεσα για την αναγωγή του  $NO$  από  $C_3H_6$ , σε αντίθεση με τα καρβοξυλικά τα οποία παραμένουν ανενεργά. Επιπλέον, οι Bentrup et al. [58], μελέτησαν τη δραστικότητα των  $NO_x$  ειδών σε σχέση με το  $C_3H_6$  και παρατήρησαν ότι μόνο τα νιτρώδη αντιδρούν με τον υδρογονάνθρακα. Έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μόνο τα μερικώς οξειδωμένα ροφημένα είδη είναι ικανά να αντιδράσουν αποτελεσματικά με ένα αναγωγικό μέσο.
2. Ισοκυανιούχα είδη εμφανίζονται μόνο στην περίπτωση των προωθημένων με  $Na$  καταλυτών, τα οποία θεωρούνται εξαιρετικά ενεργά ενδιάμεσα κατά την αναγωγή των  $NO_x$  [59-63]. Είναι πλέον αποδεκτό ότι ο σχηματισμός  $NCO$  απαιτεί αρχικά τη διάσπαση του  $NO$ , η οποία ακολουθείται από αλληλεπίδραση του  $N_{ads}$  με  $CO_{ads}$  ή  $CO_g$  στα ενεργά κέντρα του μετάλλου [51-54]. Μάλιστα, κάποιοι ερευνητές [64,65] συσχετίζουν την ένταση των κορυφών  $NCO$  με το βαθμό της διάσπασης του  $NO$  στο μέταλλο. Επομένως, η απουσία ειδών  $Pt-NCO$  στην επιφάνεια των μη προωθημένων με  $Na$  καταλυτών είναι αποτέλεσμα της περιορισμένης ικανότητας των καταλυτών αυτών ως προς τη διασπαστική ρόφηση του  $NO$ , δικαιολογώντας την χαμηλή μετατροπή του ρύπου αυτού.

Όσον αφορά την απόδοση της κορυφής στα  $\sim 2180\text{ cm}^{-1}$  σε ισοκυανικά είδη συνδεδεμένα στο μέταλλο ( $Pt$ ), αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει έντονη βιβλιογραφική διχογνωμία. Οι περισσότερες φασματοσκοπικές μελέτες αναφέρουν ότι τα ισοκυανικά είδη εμφανίζονται στην περιοχή συχνοτήτων  $2270-2150\text{ cm}^{-1}$ , κατά την αναγωγή του  $NO$  από  $CO$  ή υδρογονάνθρακες. Κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $2270-2220\text{ cm}^{-1}$  [33,46,66,67], σχετίζονται με  $NCO$  συνδεδεμένα στο

φορέα ενώ στην περιοχή  $2220-2150\text{ cm}^{-1}$  με NCO συνδεδεμένα στο μέταλλο [61,65,67-69].

Συγκεκριμένα, οι Haneda et al. [70], παρατήρησαν δυο ζώνες απορρόφησης στα  $2210$  και  $2135\text{ cm}^{-1}$  κατά την αναγωγή του NO από  $C_3H_6$ , σε υποστηριγμένους καταλύτες Ag, τις οποίες απέδωσαν σε κυανιούχα και ισοκυανικά είδη συνδεδεμένα στο μέταλλο, αντίστοιχα. Επιπλέον, σύμφωνα με έρευνες σχετικές με το σχηματισμό των NCO σε Pt {1 0 0} [67] καθώς και σε μη υποστηριγμένο Pt (Pt thin films) [68], τα ισοκυανικά συνδέονται απευθείας με το μέταλλο, δίνοντας μια κορυφή στα  $2180\text{ cm}^{-1}$ . Η ίδια κορυφή παρατηρήθηκε κατά την ρόφηση HNCO σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt, η οποία αποδόθηκε σε είδος NCO ροφημένο στο μέταλλο [61]. Επίσης, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές το ατομικά ροφημένο οξυγόνο, δρα ως σταθεροποιητής των NCO σε θέσεις Pt [61], ενώ σύμφωνα με κάποιους άλλους τα NCO είναι πολύ δραστικά ως προς το  $O_2$ , οδηγώντας στην παραγωγή των τελικών προϊόντων [33].

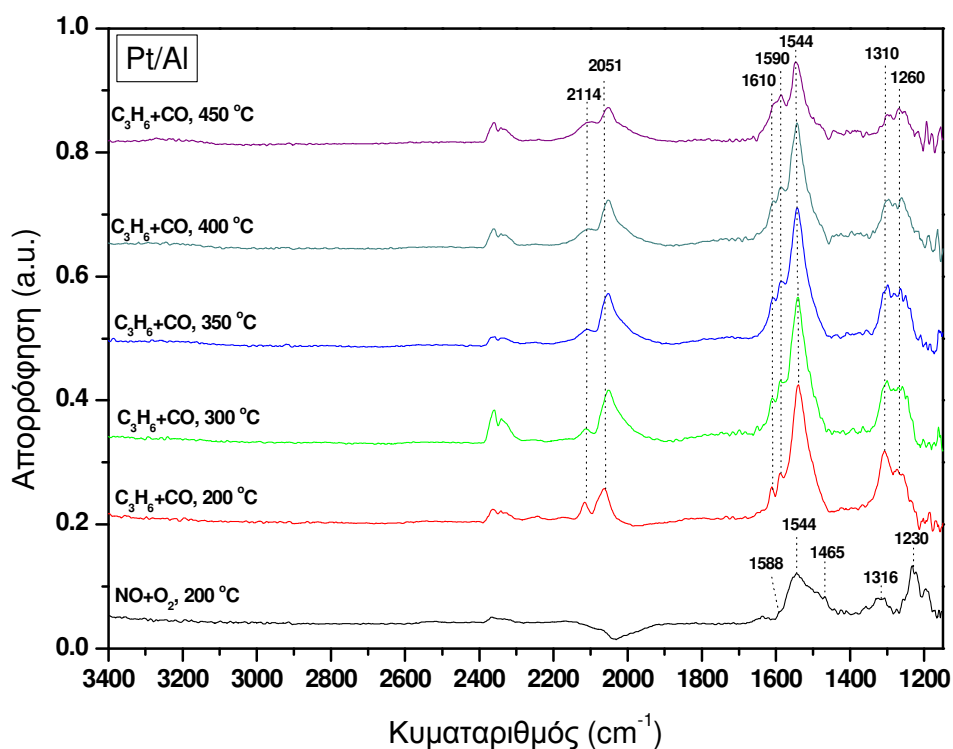
Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω μελέτες, οι κορυφές που παρατηρήθηκαν στην περιοχή συχνοτήτων  $2270-2150\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδονται ως εξής: οι κορυφές στα  $2250$  και  $2232\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες εμφανίζονται κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στους Pt/Al και Pt/Al-(Ce-La), αποδίδονται σε ροφημένο NCO σε δυο διαφορετικές θέσεις  $Al^{3+}$  (τετραεδρικές και οχταεδρικές) [33,39,41-45], ενώ η κορυφή στα  $2180\text{ cm}^{-1}$  που εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση των ενισχυμένων με Na καταλυτών που ευνοούν την διάσπαση του NO [22], αποδίδεται σε ροφημένο NCO που συνδέεται με το μέταλλο (Pt-NCO). Τα είδη αυτά ανιχνεύτηκαν μόνο κατά την ταυτόχρονη παρουσία ειδών NO, CO ή  $C_3H_6$  στο μίγμα τροφοδοσίας. Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, η δραστηριότητα των ισοκυανικών που είναι συνδεδεμένα στο φορέα είναι αμελητέα σε σχέση με τη δραστηριότητα των ισοκυανικών που συνδέονται απευθείας με το μέταλλο [61,71,72]. Όσον αφορά το σχηματισμό των NCO σε θέσεις Pt, είναι φανερό ότι απαιτείται η συνύπαρξη του Pt και του Na στους καταλύτες Pt/ $Al_2O_3$  κάτω από τις παρούσες συνθήκες (σχήμα 4.10) προκειμένου να σχηματιστούν τα NCO στο μέταλλο. Βέβαια, δεν αποκλείεται η επακόλουθη μετανάστευση αυτών από το μέταλλο σε άλλες θέσεις ρόφησης (Al ή Na), που δίνουν ζώνες απορρόφησης στην περιοχή  $\sim 2270-2160\text{ cm}^{-1}$  [69].

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι η εξάρτηση της θέσης των κορυφών στα 2192 και 2072  $cm^{-1}$ , στο σχήμα 4.11 μετά την εναλλαγή της ροής σε αναγωγικά μέσα στους 200°C. Κατά τη σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας από 200 έως 450°C, παρατηρείται μετατόπιση και των δυο κορυφών προς χαμηλότερους κυματαριθμούς, με ρυθμό 7  $cm^{-1}/100^\circ C$ . Λαμβάνοντας υπόψη ότι η κορυφή στα 2072  $cm^{-1}$  αντιστοιχεί σε ροφημένο CO σε θέσεις Pt, καθώς και ότι η κορυφή στα 2192  $cm^{-1}$  παρουσιάζει την ίδια μετατόπιση κατά την άνοδο της θερμοκρασίας, ενισχύεται ο ισχυρισμός ότι η κορυφή αυτή οφείλεται σε ισοκυανικά είδη ροφημένα σε θέσεις μετάλλου.

Όπως αναλύθηκε ήδη, η διάσπαση του NO σε θέσεις Pt, ενισχύεται από την παρουσία του ηλεκτροθετικού προωθητή Na, μέσω της μεταφοράς φορτίων από τα d-τροχιακά του μετάλλου στα  $\pi^*$  αντιδεσμικά τροχιακά του NO [22], ενισχύοντας το δεσμό Pt-N και αποσταθεροποιώντας το δεσμό N-O, με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός των NCO στα κέντρα αυτά. Η ερμηνεία αυτή, έρχεται σε συμφωνία με τη μελέτη των Davydov et al. [73], οι οποίοι ισχυρίστηκαν ότι σταθεροποίηση των ισοκυανικών ειδών στην περιοχή 2200-2100  $cm^{-1}$  οφείλεται στην αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα αντιδεσμικά τροχιακά του NCO. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη K σε καταλύτες Rh/SiO<sub>2</sub> ενισχύει το σχηματισμό NCO (στα 2180  $cm^{-1}$ ) κατά την αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [63]. Τέλος, οι Ukisu et al. [59,62,71], παρατήρησαν την ευεργετική επίδραση του Cs σε καταλύτες Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως προς την αναγωγή των NO<sub>x</sub>, γεγονός το οποίο απέδωσαν στο σχηματισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων ισοκυανικών ειδών και της επακόλουθης αντίδρασης αυτών με το NO.

Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να γίνει κατανοητός ο τρόπος δράσης του Na ως προς την αναγωγή των NO<sub>x</sub> στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Σύμφωνα με τα παρόντα αποτελέσματα και τη βιβλιογραφία, η προσθήκη του ηλεκτροθετικού ενισχυτή Na και ο επακόλουθος ηλεκτρονιακός εμπλουτισμός του μετάλλου, έχουν ως αποτέλεσμα την εκτενή διασπαστική ρόφηση του NO σε κέντρα Pt, ακολουθούμενη από το σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων NCO, τα οποία τελικά αντιδρούν με NO προς την παραγωγή των τελικών προϊόντων (N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>).





**Σχήμα 4.12** Φάσματα DRIFT για τον καταλύτη Pt/Al μετά από έκθεση σε 0.1% NO + 0.78% O<sub>2</sub> στους 200°C για 60 min και διαδοχική εναλλαγή σε 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.7% CO και αύξηση της θερμοκρασίας έως 450°C.

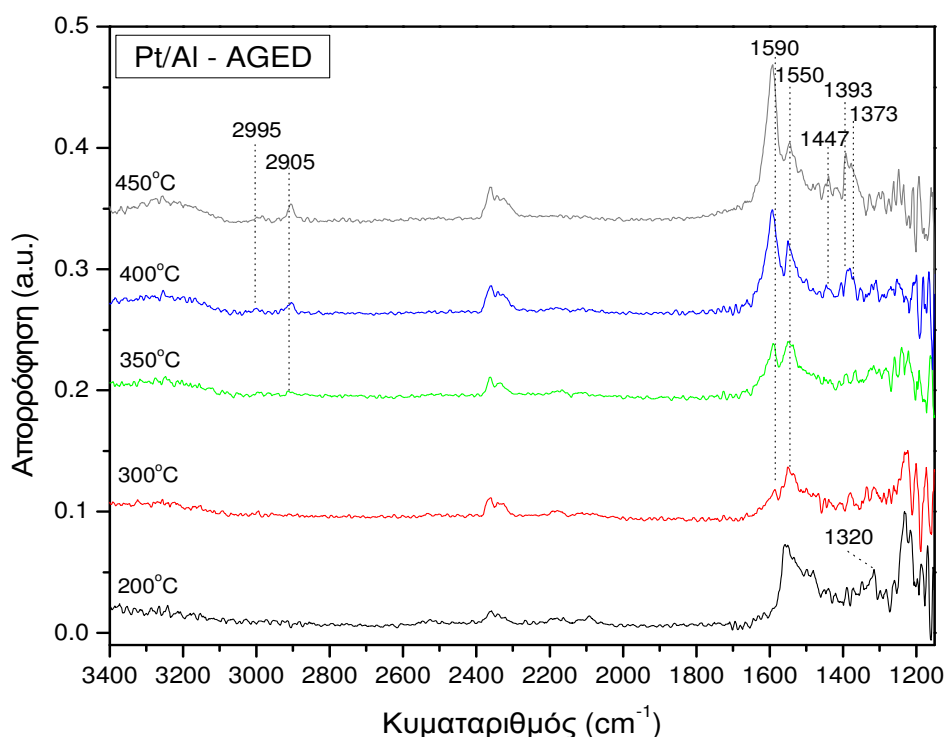
Πειράματα DRIFTS κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων σε 'ξηρασμένους' καταλύτες

Στο σχήμα 4.13 απεικονίζονται τα φάσματα που ελήφθησαν για τον 'ξηρασμένο' Pt/Al κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C. Συγκρίνοντας τα φάσματα του σχήματος 4.13 με τα αντίστοιχα για τον 'φρέσκο' καταλύτη (σχήμα 4.5), παρατηρείται σημαντική μείωση όλων των ζωνών απορρόφησης στο θερμοκρασιακό διάστημα που μελετήθηκε. Συγκεκριμένα, η ένταση των καρβοξυλικών ειδών στην επιφάνεια της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1590, 1550, 1447, 1393 και 1373 cm<sup>-1</sup>), μειώθηκε αισθητά, ενώ στην περιοχή 2300-1800 cm<sup>-1</sup>, παρατηρείται αφανισμός των ζωνών απορρόφησης, σε αντίθεση με τον 'φρέσκο' Pt/Al στην επιφάνεια του οποίου σχηματίζονται καρβονύλια (CO) και κυανιούχα (CN) ροφημένα στον Pt και ισοκυανικά είδη (NCO) στην Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η περιοχή αυτή συνδέεται είτε με ροφημένα είδη στο μέταλλο (καρβονύλια και κυανιούχα) είτε με ροφημένα είδη που αρχικά σχηματίζονται στην επιφάνεια του

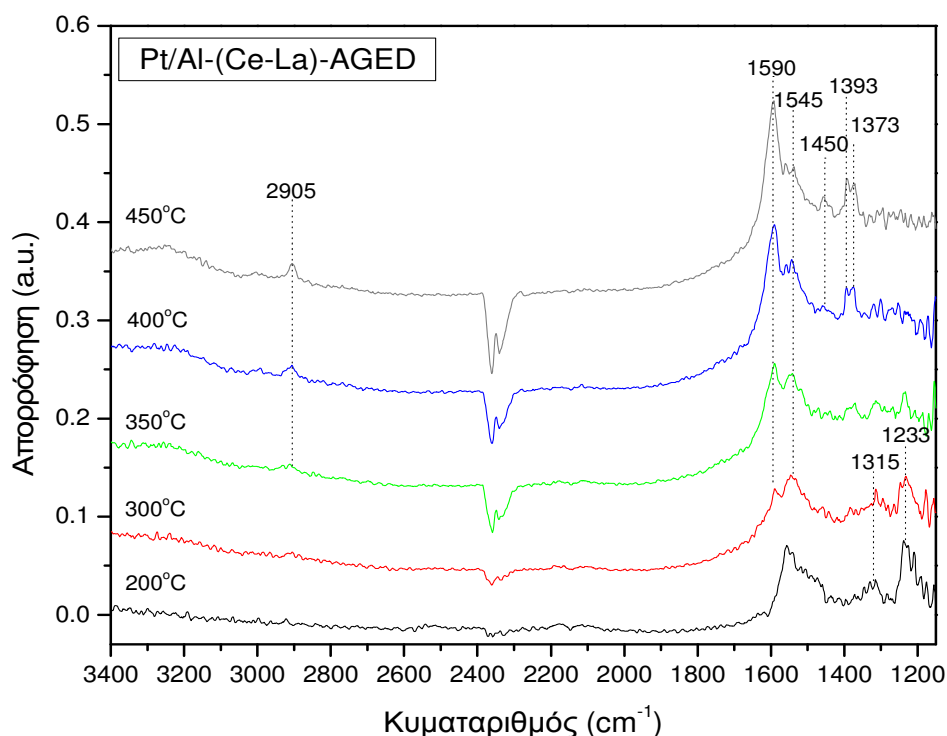
μετάλλου και στη συνέχεια μεταναστεύουν στο φορέα (ισοκυανικά είδη), τα παρόντα αποτελέσματα υποδεικνύουν την μείωση των ενεργών θέσεων του μετάλλου (Pt), πιθανότατα λόγω συσσωμάτωσης της ενεργής φάσης [74], υπόθεση η οποία επιβεβαιώνεται τόσο από την αμελητέα διασπορά του Pt (πίνακας 4.3) όσο και από τα αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD), που πραγματοποιήθηκαν σε 'φρέσκους' και 'γηρασμένους' καταλύτες (αναλυτική συζήτηση ακολουθεί στην επόμενη παράγραφο). Το γεγονός αυτό, δικαιολογεί την περιορισμένη καταλυτική συμπεριφορά του 'γηρασμένου' καταλυτικού μετατροπέα Pt/Al. Είναι αξιοσημείωτο ότι όπως και στην περίπτωση του 'φρέσκου' μη προωθημένου καταλύτη, ομοίως η επιφάνεια του 'γηρασμένου' Pt/Al είναι καλυμμένη από ροφημένα είδη υδρογονάνθρακα και καρβοξυλικά είδη, όπως φαίνεται από τις κορυφές στην περιοχή  $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ . Λαμβάνοντας υπόψη την περιορισμένη καταλυτική απόδοση του 'γηρασμένου' Pt/Al, τα είδη αυτά θεωρούνται μη ενεργά ενδιάμεσα κάτω από τις παρούσες συνθήκες.

Ανάλογη είναι και η εικόνα για τον 'γηρασμένο' Pt/Al-(Ce-La) (σχήμα 4.14), στην επιφάνεια του οποίου δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές σε σχέση με τον μη προωθημένο Pt/Al. Ομοίως, η θερμική γήρανση επιφέρει σημαντική μείωση της έντασης των κορυφών που σχετίζονται με καρβοξυλικά είδη, καθώς και αφανισμό των κορυφών που αποδίδονται σε ροφημένο CO ( $2109$  και  $2060\text{ cm}^{-1}$ ), κυανιούχα ( $2135\text{ cm}^{-1}$ ) και ισοκυανικά είδη ( $2232$  και  $2250\text{ cm}^{-1}$ ), τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια του 'φρέσκου' Pt/Al-(Ce-La) (σχήμα 4.8). Η απουσία κορυφών απορρόφησης σε κέντρα Pt, αποτελεί ένδειξη ότι η τροποποίηση του φορέα της  $Al_2O_3$  με σπάνιες γαίες ( $CeO_2$  και  $La_2O_3$ ), μπορεί να οδηγήσει στην ενσωμάτωση των σωματιδίων του μετάλλου στο φορέα [74], πιθανότατα εξαιτίας της ύπαρξης φαινομένων ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα (SMSI) [74,75]. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη χαμηλή διασπορά του Pt (5%) στο 'γηρασμένο' δείγμα Pt/Al καθώς και από τα αποτελέσματα της μελέτης με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), τα οποία παρουσιάζονται σε επόμενη παράγραφο. Η ενσωμάτωση του μετάλλου στο φορέα έχει σαν αποτέλεσμα τη μειωμένη ικανότητα χημειορρόφησης του 'γηρασμένου' καταλύτη Pt/Al-(Ce-La), οδηγώντας τελικά στην απενεργοποίησή του όπως επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα ενεργότητας κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και άλλοι

ερευνητές [74-79], που απέδωσαν τη μειωμένη απόδοση καταλυτών Pt, Pd και Rh διασπαρμένων σε μικτά οξείδια βασισμένα στο  $CeO_2$ , στη συσσωμάτωση του μετάλλου και την ενσωμάτωσή τους στο φορέα σε θερμοκρασίες άνω των  $700^\circ C$ . Περιορισμένη ικανότητα χημειορόφησης παρατηρήθηκε και από τους Martinez Arias et al. [65], σε καταλύτες  $Pd/Al_2O_3$  τροποποιημένους με μικτά οξείδια Ce-Zr, μετά από θερμική επεξεργασία στους  $1000^\circ C$ , εξηγώντας έτσι την περιορισμένη απόδοση ως προς τη μετατροπή του CO και του NO.



**Σχήμα 4.13** Φάσματα DRIFT για τον 'ξηρασμένο' καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων ( $0.1\% NO + 0.7\% CO + 0.1067\% C_3H_6 + 0.78\% O_2$ ,  $F_{tot.} = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) στη θερμοκρασιακή περιοχή  $200-450^\circ C$ .



**Σχήμα 4.14** Φάσματα DRIFT για τον ‘ξηρασμένο’ καταλύτη Pt/Al-(Ce-La) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067%  $C_3H_6$  + 0.78%  $O_2$ ,  $F_{tot.} = 80$   $cm^3/min$ ) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.

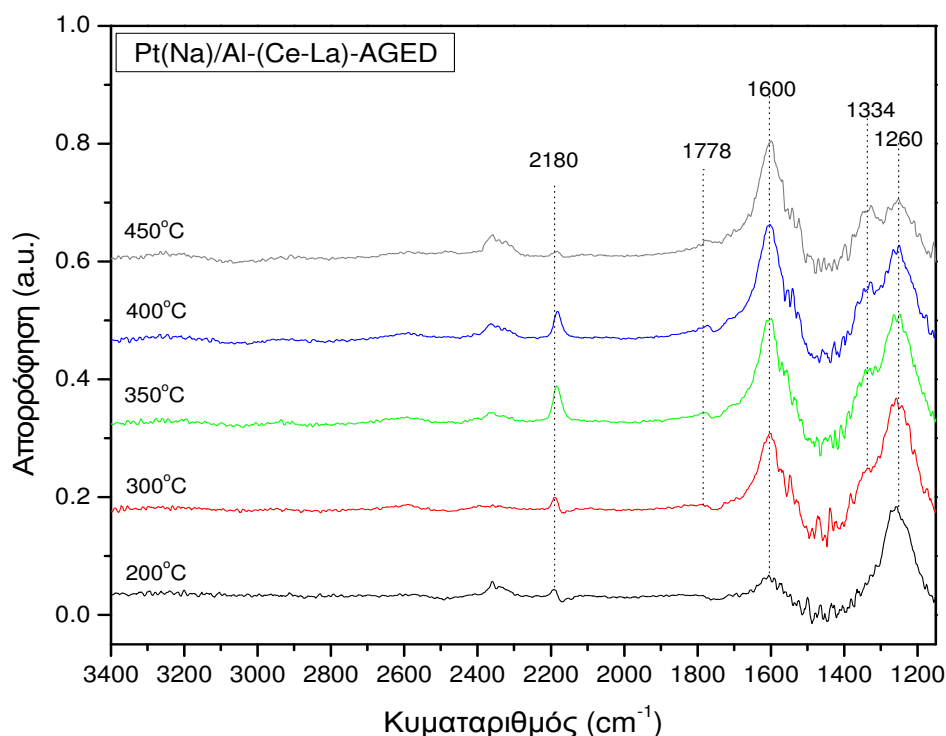
Στο σχήμα 4.15 παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης για τον ‘ξηρασμένο’ Pt(Na)/Al-(Ce-La) στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C. Συγκρίνοντας τα φάσματα που ελήφθησαν για τον διπλά ενισχυμένο καταλύτη με τα αντίστοιχα για τους μη προωθημένους με Na Pt/Al (σχήμα 4.13) και Pt/Al-(Ce-La) (σχήμα 4.14), είναι εμφανές ότι παρατηρούνται σημαντικές διαφορές τόσο στην περιοχή που σχετίζεται με ροφημένα είδη στο φορέα (1650-1200  $cm^{-1}$ ), όσο και στην περιοχή που σχετίζεται με ροφημένα είδη στον Pt (2300-1700  $cm^{-1}$ ).

Όσον αφορά στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, η επιφάνεια του ‘ξηρασμένου’ Pt(Na)/Al-(Ce-La) είναι καλυμμένη από  $NO_x$  (1260  $cm^{-1}$ ) και ανθρακικά είδη (1600 και 1334  $cm^{-1}$ ), σε αντίθεση με την επιφάνεια των μη προωθημένων με Na καταλυτών, των οποίων η επιφάνεια είναι καλυμμένη από καρβοξυλικά και ροφημένα είδη υδρογονάνθρακα. Όπως αποδείχτηκε από τις προηγούμενες παραγράφους, όπου αναλύθηκε εκτενώς ο ρόλος των ειδών  $NO_x$ , τα είδη αυτά είναι

εξαιρετικά ενεργά σε σχέση με τα αναγωγικά μέσα, σε αντίθεση με τα καρβοξυλικά που όπως αναφέρθηκε αποτελούν ανενεργά είδη υπό τις παρούσες συνθήκες.

Όσον αφορά στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, σε αντίθεση με τους Pt/Al και Pt/Al-(Ce-La), στην επιφάνεια του 'γηρασμένου' Pt(Na)/Al-(Ce-La), εμφανίζονται κορυφές ακόμα και μετά από θερμική γήρανση σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε. Συγκεκριμένα, η κορυφή στα  $1778\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο NO σε κέντρα Pt [22,23,49], ενώ η κορυφή στα  $2180\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε ισοκυανικά είδη (NCO), όπως αποδόθηκε ήδη, επίσης σε κέντρα Pt. Η παρουσία των ζωνών απορρόφησης στον Pt ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση, υποδηλώνει ότι παρότι οι ενεργές θέσεις Pt μειώνονται σημαντικά μετά τη θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ\text{C}$  (πίνακας 4.3), η επιφανειακή τους χημεία έχει τροποποιηθεί δραματικά από την προσθήκη του Na, οδηγώντας στο σχηματισμό εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ειδών (NCO), δικαιολογώντας την εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των δοκιμών αυτών.

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της θερμικής συμπεριφοράς των καταλυτικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).



**Σχήμα 4.15** Φάσματα DRIFT για τον ‘γηρασμένο’ καταλύτη Pt(Na)/Al-(Ce-La) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot.</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.

#### 4.3.5 Μελέτη των καταλυτών με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Τα δομικά χαρακτηριστικά και η μορφολογία των καταλυτικών υλικών που παρασκευάστηκαν αναλύθηκαν με τη χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για τις ανάγκες της διατριβής της υποψήφιας διδάκτορος κ. Αγγελικής Παπαβασιλείου.

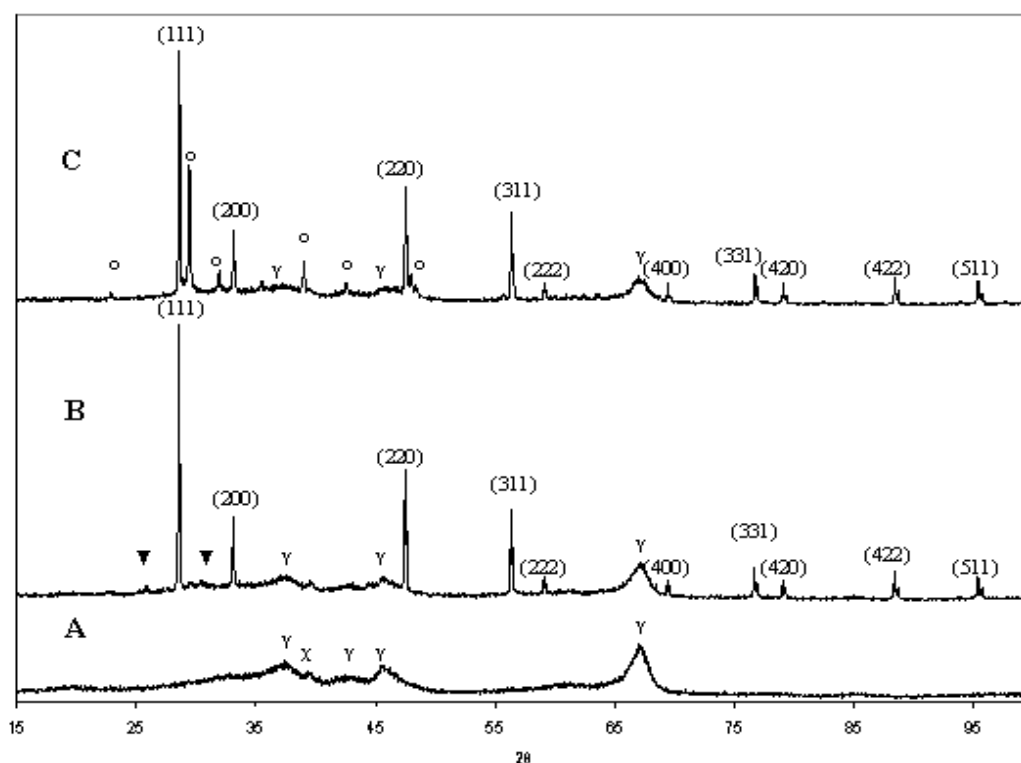
Στα σχήματα 4.16-4.17 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των ‘φρέσκων’ και ‘γηρασμένων’ καταλυτικών υλικών, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του ‘φρέσκου’ δείγματος Pt/Al (σχήμα 4.16Α), ανιχνεύονται οι κρυσταλλικές φάσεις της  $\gamma-Al_2O_3$  και  $\chi-Al_2O_3$ . Αντίθετα, στο ‘γηρασμένο’ δείγμα, ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των  $\gamma$ ,  $\delta$ -  $Al_2O_3$  και  $\kappa-Al_2O_3$ , καθώς και του  $Pt^0$ , υποδηλώνοντας την έναρξη του μετασχηματισμού της  $\gamma-Al_2O_3$  και την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt, όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του πίνακα

4.3. Οι παρατηρήσεις αυτές, επιβεβαιώνουν την περιορισμένη ικανότητα χημειορόφησης του  $Pt/Al$  μετά από θερμική γήρανση, όπως αποκαλύφθηκε από τις μελέτες DRIFTS και εξηγούν περαιτέρω τη μειωμένη θερμική σταθερότητά του.

Στο διάγραμμα περίθλασης XRD (σχήμα 4.16B), που λήφθηκε για τον 'φρέσκο'  $Pt/Al-(Ce-La)$  ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της  $\gamma-Al_2O_3$  και αυτές του  $CeO_2$ . Το γεγονός ότι δεν παρατηρείται μετατόπιση της κύριας κορυφής του  $CeO_2$  ( $2\theta=28.6^\circ$ ) σε συνδυασμό με κάποιες μικρές κορυφές που αντιστοιχούν στο  $La_2O_3$ , υποδηλώνουν ότι το  $La^{3+}$ , δεν έχει εισχωρήσει στο πλέγμα του  $CeO_2$  και βρίσκεται πιθανότατα υψηλά διασπαρμένο στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$ . Η θεώρηση αυτή επιβεβαιώνεται περαιτέρω από το διάγραμμα περίθλασης του 'ξηρασμένου' δείγματος όπου ανιχνεύονται οι φάσεις της  $\gamma$ - και  $\delta-Al_2O_3$ , του  $CeO_2$  και αυτή του περοβσκίτη  $LaAlO_3$  (σχήμα 4.17B). Το γεγονός ότι δεν ανιχνεύτηκαν κορυφές  $\kappa-Al_2O_3$  στο 'ξηρασμένο' δείγμα, καθώς και ο σχηματισμός του  $LaAlO_3$ , υποδηλώνουν τη σταθεροποίηση της  $Al_2O_3$  από τις σπάνιες γαίες, εξηγώντας την ελαφρώς καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη  $Pt/Al-(Ce-La)$  σε σύγκριση με το μη προωθημένο. Είναι αξιοσημείωτο ότι δεν εμφανίζονται κορυφές  $Pt^0$  στο 'ξηρασμένο' δείγμα παρόλο που σύμφωνα με τον πίνακα 4.3 παρατηρείται σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του  $Pt$  (28 nm από 6 nm στο 'φρέσκο' δείγμα). Το γεγονός αυτό και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα DRIFTS όπου παρατηρήθηκε μειωμένη ικανότητα ρόφησης σε κέντρα  $Pt$ , υποδηλώνει την ενσωμάτωση του μετάλλου στο φορέα, σαν αποτέλεσμα των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [74-79] ειδικά σε καταλύτες το υπόστρωμα των οποίων περιέχει  $CeO_2$ . Οι Fan et al. [74], παρατήρησαν εξασθένηση των κορυφών  $Pt^0$  σε καταλύτες  $Pt/CeO_2-ZrO_2-La_2O_3$ , αυξάνοντας τη θερμοκρασία έψησης. Απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά, στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (SMSI), που έχουν σαν αποτέλεσμα την οξειδωση του  $Pt$  από το  $CeO_2$ , διασπώντας και διαλύοντάς το σε  $Pt^{2+}$  και  $Pt^{4+}$  στο φορέα, μειώνοντας έτσι τον πληθυσμό του μεταλλικού  $Pt^0$  στην επιφάνεια. Επιπλέον, οι Inglesias-Juez et al. [65], μελέτησαν τη θερμική σταθερότητα καταλυτών  $Pd/Al_2O_3$  τροποποιημένων με μικτά οξείδια  $CeO_2-ZrO_2$  και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η παρουσία των μικτών

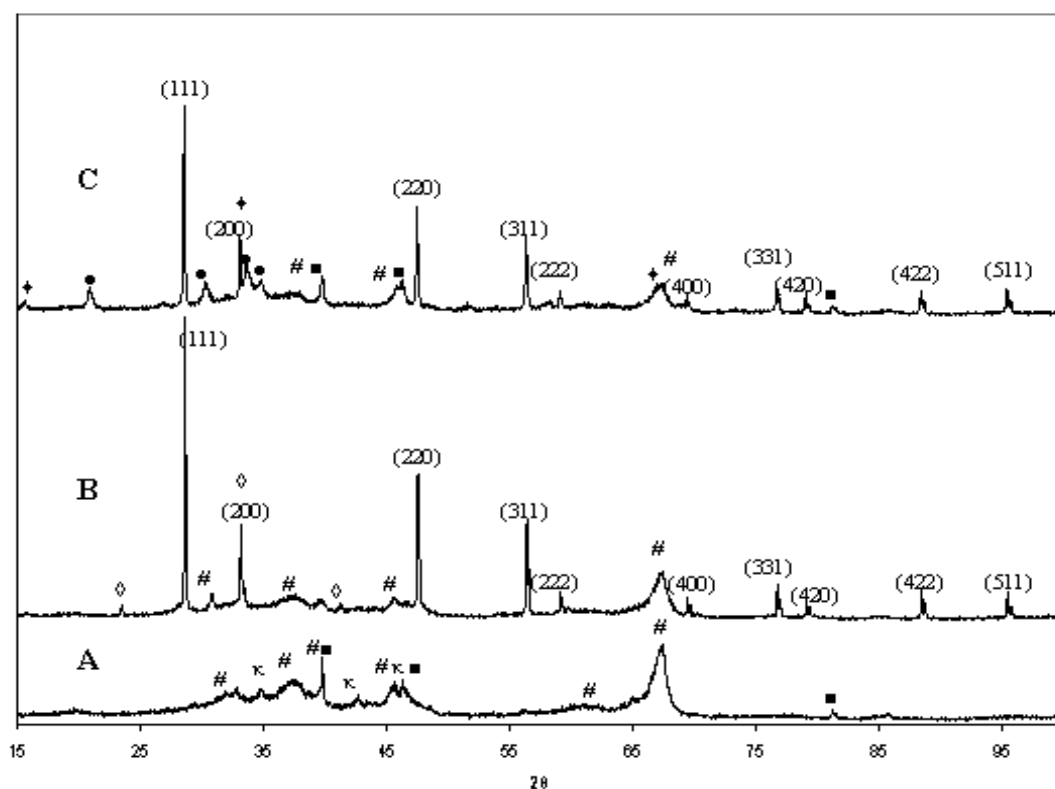
οξειδίων σταθεροποιεί το  $Pd$  σε οξειδωμένη μορφή, δημιουργώντας στερεό διάλυμα με τους τροποποιητές.

Τα διαγράμματα περίθλασης των προωθημένων με  $Na$  καταλυτικών δειγμάτων αποκαλύπτουν κορυφές  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $NaNO_3$  μετά από έψηση στους  $600^\circ C$  (σχήμα 4.16C) και  $\gamma/\delta-Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Pt^0$ ,  $NaAlO_2$  καθώς και  $NaAl_{11}O_{17}$  ( $\beta$ -αλούμινα) και  $Na_{1,71}Al_{11}O_{17}$  ( $\beta''$ -αλούμινα) μετά από θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ C$ . Η εμφάνιση των κορυφών αυτών υποδηλώνει τη διάσπαση του  $NaNO_3$  κατά τη θερμική γήρανση και τη δημιουργία  $NaAlO_2$  και  $\beta/\beta''-Al_2O_3$ . Επίσης, αποκαλύπτονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές  $Pt^0$ , υποδηλώνοντας την πιθανή συσσωμάτωση του μετάλλου και σε αυτή την περίπτωση. Καθώς η μέθοδος του υγρού εμποτισμού δεν επιτρέπει την ανάμιξη σε ατομικό επίπεδο των συστατικών του επιστρώματος, δεν επιτυγχάνεται ομοιογένεια του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιοχές με μεγαλύτερη συγκέντρωση  $Na$ , δικαιολογώντας τη δημιουργία των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων  $NaAlO_2$ ,  $\beta-Al_2O_3$  και  $\beta''-Al_2O_3$ .



**Σχήμα 4.16** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων  $-X$  για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα: (A)  $Pt/Al$ , (B)  $Pt/Al-(Ce-La)$  και (C)  $Pt(Na)/Al-(Ce-La)$ . Αναφέρονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του  $CeO_2$  (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) και (511).  $\gamma \rightarrow \gamma-Al_2O_3$ ,  $\chi \rightarrow \chi-Al_2O_3$ ,  $\blacktriangledown \rightarrow La_2O_3$ ,  $o \rightarrow NaNO_3$ .





**Σχήμα 4.17** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων -X για τα 'ξηρασμένα' καταλυτικά δείγματα: (A) Pt/Al, (B) Pt/Al-(Ce-La) και (C) Pt(Na)/Al-(Ce-La). Αναφέρονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του  $CeO_2$  (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) και (511),  $\kappa \rightarrow \kappa-Al_2O_3$ , #  $\rightarrow \gamma/\delta-Al_2O_3$ , ■  $\rightarrow Pt^0$ , ◇  $\rightarrow LaAlO_3$ , ●  $\rightarrow NaAlO_2$ , ◇  $\rightarrow \beta/\beta''-alumina$ .

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, μπορεί να εξηγηθεί η εξαιρετική συμπεριφορά και η θερμική σταθερότητα του καταλύτη Pt(Na)/Al-(Ce-La). Παρόλο που ο πληθυσμός των ενεργών κέντρων Pt ελαττώνεται μετά τη θερμική γήρανση στους 900°C, η επιφανειακή του χημεία έχει τροποποιηθεί δραματικά εξαιτίας της προσθήκης Na, όπως αναλύθηκε εκτενέστερα στις προηγούμενες παραγράφους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας κέντρων Pt και το σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων (ισοκυανιούχα είδη) κάτω από συνθήκες αντίδρασης, δικαιολογώντας την εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των μονολιθικών δοκιμίων Pt(Na)/Al-(Ce-La). Η τροποποίηση της επιφανειακής χημείας του Pt μπορεί να αποδοθεί πιθανόν στο σχηματισμό της  $\beta/\beta''-Al_2O_3$  μετά τη θερμική γήρανση. Η θεώρηση αυτή έχει βάση αν ληφθεί υπόψη η ιδιότητα του στερεού ηλεκτρολύτη  $\beta/\beta''-Al_2O_3$  να άγει ιόντα  $Na^+$ . Έτσι η  $\beta/\beta''-Al_2O_3$  τροφοδοτεί την καταλυτική επιφάνεια με ιόντα  $Na^+$ , μειώνοντας το έργο εξόδου του Pt και ως εκ τούτου τροποποιώντας τη χημειοροφητική και

καταλυτική του ικανότητα. Αυτός ο τρόπος προώθησης εφαρμόζεται ουσιαστικά κατά την ηλεκτροχημική προώθηση (ή φαινόμενο NEMCA) [80,81], όπου στερεοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται ως δότες ενισχυτών προς την καταλυτική επιφάνεια που βρίσκεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές της ιδιότητες, κάτω από συνθήκες αντίδρασης.

Επιπλέον, η παρουσία των φάσεων  $NaAlO_2$  και  $\beta/\beta''-Al_2O_3$ , υποδηλώνουν την έντονη αλληλεπίδραση του προωθητή με την  $Al_2O_3$ , η οποία δρα σαν αποδέκτης της πλεονάζουσας ποσότητας  $Na$  μετά την θερμική γήρανση, αποτρέποντας έτσι την έντονη στερεοχημικού τύπου παρεμπόδιση που θα μπορούσε πιθανόν να προκληθεί από την υπερβολική κάλυψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη από τον προωθητή, δεδομένου του μικρότερου πληθυσμού ενεργών κέντρων όπως επιβεβαιώθηκε από τη μελέτη των καταλυτών με περίθλαση ακτίνων-Χ.

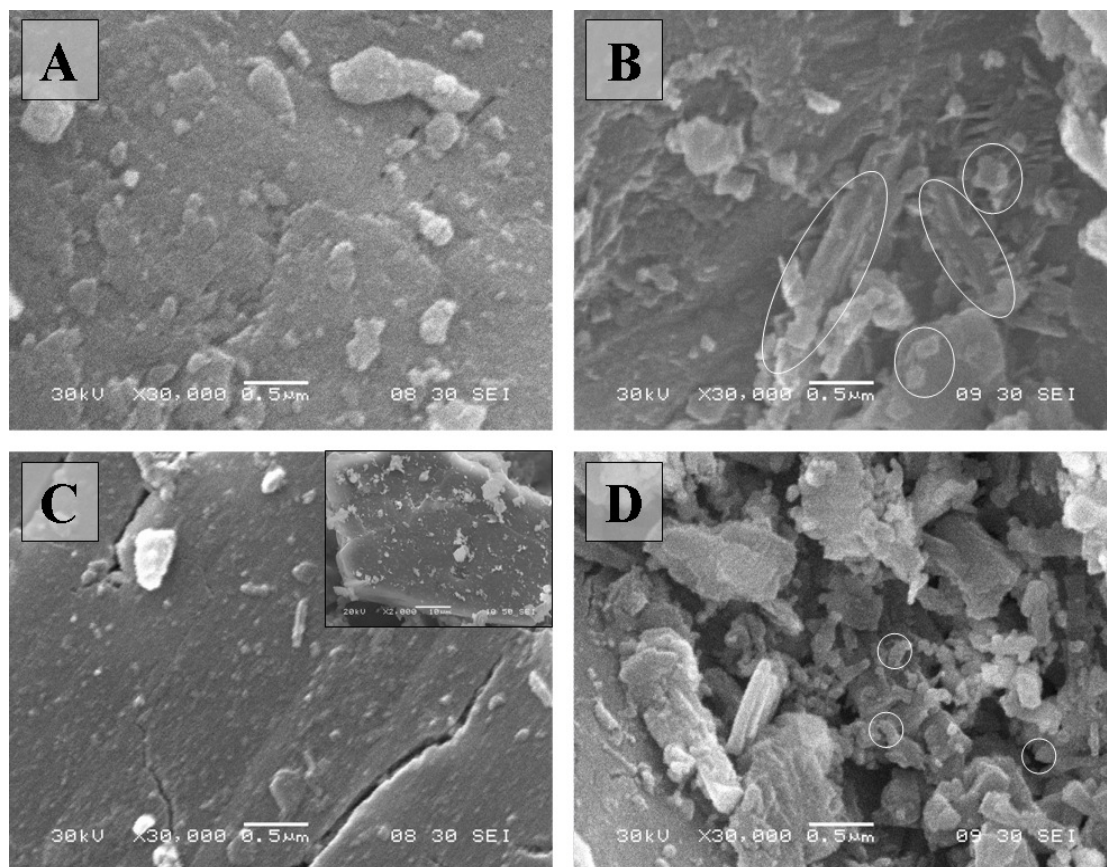
#### **4.3.6 Μελέτη των καταλυτών με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)**

Η ανάλυση των καταλυτικών δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για τις ανάγκες της διατριβής της υποψήφιας διδάκτορος κ. Αγγελικής Παπαβασιλείου.

Στο σχήμα 4.18 παρουσιάζονται οι εικόνες που ελήφθησαν για τα δείγματα  $Pt/Al$  και  $Pt/Al-(Ce-La)$  πριν και μετά από θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ C$ . Συγκρίνοντας τις εικόνες 4.18A και 4.18B των 'φρέσκων' και 'γηρασμένων' μη προωθημένων καταλυτών  $Pt/Al$ , αντίστοιχα, παρατηρείται η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών της  $Al_2O_3$  (όπως έχουν σημειωθεί στους κύκλους στην εικόνα 4.18B) σαν αποτέλεσμα της θερμικής επεξεργασίας στους  $900^\circ C$ .

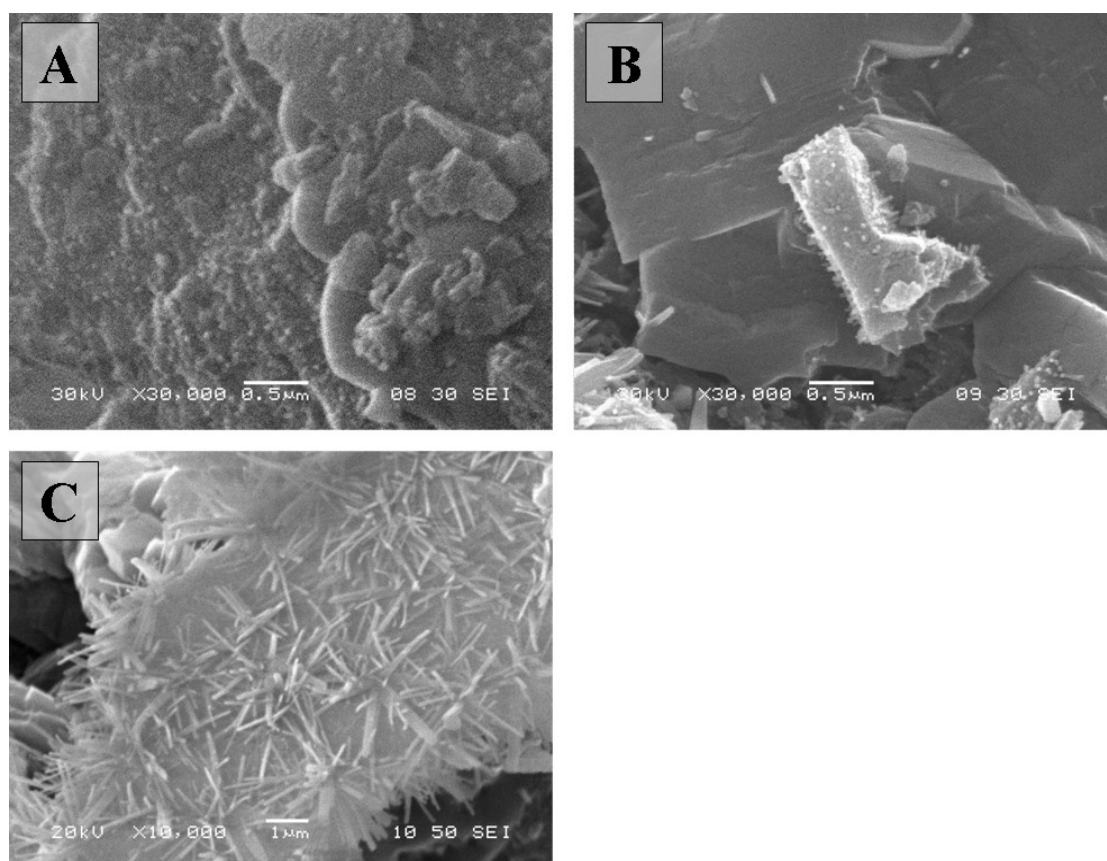
Όσον αφορά τη μορφολογία του 'φρέσκου' καταλύτη  $Pt/Al-(Ce-La)$  (σχήμα 4.18C), η ανάλυση SEM-EDS αποκαλύπτει ότι τα οξείδια  $CeO_2$  και  $La_2O_3$  βρίσκονται υψηλά διασπαρμένα στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$  (όπως φαίνεται καλύτερα από την μεγεθυμένη εικόνα στο σχήμα 4.18C). Η θερμική γήρανση επιφέρει και σε αυτή την περίπτωση μεγέθυνση των κρυσταλλιτών της  $Al_2O_3$  αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με το μη προωθημένο καταλύτη  $Pt/Al$  όπως φαίνεται χαρακτηριστικά από το σχήμα 4.18D. Όπως αναλύθηκε παραπάνω, το γεγονός αυτό οφείλεται στην

παρουσία των οξειδίων-σταθεροποιητών που παρεμποδίζουν την εκτεταμένη αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών της  $Al_2O_3$  κατά τη θερμική γήρανση.



**Σχήμα 4.18** Ανάλυση των μη ενισχυμένων με Na καταλυτών με SEM-EDS, (A) 'φρέσκος' Pt/Al, (B) 'γηρασμένος' Pt/Al, (C) 'φρέκος' Pt/Al-(Ce-La) και (D) 'γηρασμένος' Pt/Al-(Ce-La).

Στο σχήμα 4.19 παρουσιάζονται οι εικόνες που ελήφθησαν για το 'φρέσκο' (σχήμα 4.19A) και το 'γηρασμένο' (σχήματα 4.19B και C) ενισχυμένο με Na δείγμα  $Pt(Na)/Al-(Ce-La)$ . Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.19A, το 'φρέσκο' δείγμα αποτελείται από πολύ λεπτούς κόκκους, ενώ μετά από θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ C$  για 5 hrs, σχηματίζονται βελονοειδείς σχηματισμοί (με μήκος που κυμαίνεται από 0.1 έως 3  $\mu m$ ) και συσσωματώματα (σχήμα 4.19B και C). Περαιτέρω ανάλυση EDS έδειξε ότι οι βελονοειδείς αυτοί σχηματισμοί αποτελούνται από  $Al_2O_3$  και Na, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της μελέτης XRD.



**Σχήμα 4.19** Ανάλυση των ενισχυμένων με Na καταλυτών με SEM-EDS, (A) 'φρέσκος'  $Pt(Na)/Al-(Ce-La)$  και (B) και (C) 'ξηρασμένος'  $Pt(Na)/Al-(Ce-La)$ .

#### 4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η επίδραση δομικών ( $CeO_2$  και  $La_2O_3$ ) και ηλεκτροθετικών ενισχυτών (Na) στην τριοδική καταλυτική συμπεριφορά και τη θερμική σταθερότητα μονολιθικών μονομεταλλικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε εκτενής επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) με σκοπό την εξιχνίαση του τρόπου δράσης των ενισχυτών ως προς την επιφανειακή και κατ' επέκταση την καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών που αναπτύχθηκαν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων ενεργότητας, η τροποποίηση του φορέα της  $Al_2O_3$  με σπάνιες γαίες ( $CeO_2$  και  $La_2O_3$ ) βελτιώνει την τριοδική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Η βελτιωμένη καταλυτική απόδοση των μονολιθικών δοκιμίων  $Pt/Al_2O_3-CeO_2-La_2O_3$  αποδίδεται στην τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του Pt από την παρουσία των δομικών ενισχυτών, οδηγώντας στο σχηματισμό ενεργών ειδών  $Pt^0-CO$ , όπως

αποκάλυψε η επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) κάτω από συνθήκες αντίδρασης. Εντούτοις, η προσθήκη των σπάνιων γαιών βελτιώνει σε μικρό ποσοστό τη θερμική σταθερότητα του μη ενισχυμένου καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$ , εξαιτίας της ενσωμάτωσης του μετάλλου στο φορέα, μετά από θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ C$  για 5 hrs υπό ατμόσφαιρα αέρα, με αποτέλεσμα την μειωμένη ικανότητα αλληλεπίδρασης του μετάλλου με το αέριο αντιδρόν μίγμα και κατ' επέκταση την περιορισμένη καταλυτική απόδοση.

Η προσθήκη ηλεκτροθετικών προωθητών (Na) στον ήδη ενισχυμένο  $Pt/Al_2O_3-CeO_2-La_2O_3$ , προωθεί σημαντικά την τριοδική καταλυτική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$ . Σύμφωνα με τις μελέτες DRIFTS που πραγματοποιήθηκαν, η προσθήκη Na συντελεί σε περαιτέρω τροποποίηση της οξειδωτικής βαθμίδας του Pt, ευνοώντας το σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών μόνο σε ανηγμένα κέντρα Pt, όπως  $Pt^0-CO$  και  $Pt^0-NCO$ , σαν αποτέλεσμα της αυξημένης ικανότητας διασπαστικής ρόφησης του NO στον Pt. Παρόλο που ο αριθμός των ενεργών κέντρων Pt μειώνεται δραστικά μετά από θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$  για 5 hrs εξαιτίας της συσσωμάτωσης του μετάλλου, ο ενισχυμένος με 10 wt.% Na καταλύτης  $Pt(Na)/Al_2O-CeO_2-La_2O_3$  επέδειξε αξιοσημείωτη αντίσταση στην απενεργοποίηση, επιτυγχάνοντας υψηλές μετατροπές των τριών ρύπων (70-85% στους  $500^\circ C$ ), συγκρίσιμες με αυτές ενός εμπορικού διμεταλλικού μετατροπέα, ο οποίος παρουσιάζει 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα. Η αξιοσημείωτη αυτή θερμική σταθερότητα μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό της  $\beta/\beta''-Al_2O_3$ , ενός στερεού ηλεκτρολύτη που έχει την ικανότητα να άγει ιόντα  $Na^+$  προς την καταλυτική επιφάνεια, καθώς και την αύξηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του Pt, οδηγώντας στο σχηματισμό των εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ειδών  $Pt^0-NCO$  ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod and L. Nalbantian, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 123.
- [2] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 103.
- [3] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Palermo and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 293.
- [4] I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki and I.A. Rapakousios, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 229.
- [5] P. Vernoux, A.Y. Leinekugel-LeCocq and F. Gaillard, *J. Catal.* 219 (2003) 247.
- [6] M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis and R. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 330.
- [7] M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *J. Catal.* 198 (2001) 142.
- [8] J.R. Gonzalez-Velasco, J. Entrena, J.A. Gonzalez-Marcos, J.L. Gutierrez-Ortiz and M.A. Gutierrez-Ortiz, *Appl. Catal. B* 3 (1994) 191.
- [9] J. Kašpar, P. Fornasiero and M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285.
- [10] J. Kašpar, M. Graziani and P. Fornasiero, 'Ceria-containing three-way catalysts', *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 29, Edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science B.V. (2000).
- [11] R.K. Usmen, G.W. Graham, W.L.H. Watkins and R.W. McCabe, *Catal. Letters* 30 (1995) 53.
- [12] H. Shinjoh, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 1061.
- [13] S. Bernal, G. Blanco, G. Cifredo, J.A. Perez-Omil, J.M. Pintado and J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 449.
- [14] H. Ding, D. Weng and X. Wu, *J. Alloys Compd.* 311 (2000) 26.
- [15] R.J. Farrauto and R.M. Heck, *Catal. Today* 55 (2000) 179.
- [16] N.R. Collins and M.V. Twigg, *Top. Catal.* 42-43 (2007) 323.
- [17] M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, Tz. Venkov, Hr. Klimev and J.A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A* 252 (2006) 142.
- [18] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103.
- [19] M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, *J. Less Common Met.* 162 (1990) 297.
- [20] H. Muraki, H. Shinjoh and Y. Fujitani, *Appl. Catal.* 22 (1986) 325.

- [21] N.D. Lang, S. Holloway and J.K. Nørskov, *Surf. Sci.* 150 (1985) 24.
- [22] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 101.
- [23] I.R. Harkness and R.M. Lambert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1425.
- [24] M. Kiskinova, G. Pirug and H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* 133 (1983) 321.
- [25] S. Derrouiche, P. Gravejat, B. Bassou and D. Bianchi, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5894.
- [26] P. Panagiotopoulou and D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
- [27] L.F. Liotta, G.A. Martin and G. Deganello, *J. Catal.* 164 (1996) 322.
- [28] R.G. Windham, M.E. Bartram and B.E. Koel, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2862.
- [29] A. Cassuto, M. Mane, J. Jupille, G. Tourillon and P. Parent, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5987.
- [30] R. Rohé and V. Pitchon, *Top. Cat.* 16-17 (2001) 311.
- [31] M. Ikeda, T. Tago, M. Kishida and K. Wakabayashi, *Catal. Commun.* 2 (2001) 261.
- [32] K. Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma and T. Hattori, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5240.
- [33] D.K. Captain and M.D. Amiridis, *J. Catal.* 184 (1999) 377.
- [34] W. Schießer, H. Vinek and A. Jentys, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 263.
- [35] J.L. Freysz, J. Saussey, J.C. Lavalley and P. Bourges, *J. Catal.* 197 (2001) 131.
- [36] S.C. Shen and S. Kawi, *J. Catal.* 213 (2003) 241.
- [37] O.S. Alexeev, S.Y. Chin, M.H. Engelhard, L. Ortiz-Soto and M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23430.
- [38] B.A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C.M.P. Marques, L. Petrov and J.M.C. Bueno, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5349.
- [39] A. Satsuma and K. Shimizu, *Prog. Energy Comb. Science* 29 (2003) 71.
- [40] T.J. Toops, D.B. Smith and W.P. Partridge, *Catal. Today* 114 (2006) 112.
- [41] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda and M. Daturi, *J. Catal.* 217 (2003) 47.
- [42] T. Venkov, M. Dimitrov and K. Hadjiivanov, *J. Mol. Catal. A* 243 (2006) 8.
- [43] M. Haneda, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J.C. Lavalley, D. Duprez and H. Hamada, *J. Catal.* 206 (2002) 114.

- [44] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno and J. Skrzypek, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 311.
- [45] M. Huuhtanen, T. Kolli, T. Maunula and R.L. Keiksi, *Catal. Today* 75 (2002) 379.
- [46] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson and J.R.H. Ross, *J. Catal.* 187 (1999) 493.
- [47] C. He and K. Köhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 898.
- [48] R. Burch and P.J. Harvey, *Catal. Today* 26 (1995) 185.
- [49] A. Kotsifa, D.J. Kondarides and X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 72 (2006) 136.
- [50] A. Martínez-Arias, J.M. Coronado, R. Cataluna, J.C. Conesa and J. Soria, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4357.
- [51] C. Morterra and G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497.
- [52] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma and T. Hattori, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 151.
- [53] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson and G. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999) 196.
- [54] K. Tanaka and J.M. White, *J. Catal.* 79 (1983) 81.
- [55] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál and R. Schlögl, *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- [56] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [57] M. Primet, *J. Catal.* 88 (1984) 273.
- [58] U. Bentrup, M. Richter and R. Fricke, *Appl. Catal. B* 55 (2005) 213.
- [59] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu and K. Yoshida, *Catal. Letters* 11 (1991) 177.
- [60] V. Zuzaniuk, F.C. Meunier and J.R.H. Ross.
- [61] F. Solymosi and J. Rasko, *Appl. Catal. B* 10 (1984) 19.
- [62] Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe and K. Yoshida, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 147.
- [63] E. Novak and F. Solymosi, *J. Catal.* 125 (1990) 112.
- [64] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungría, J.A. Anderson, J.C. Conesa and J. Soria, *J. Catal.* 214 (2003) 220.
- [65] A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias and M. Fernández-García, *J. Catal.* 221 (2004) 148.



- [66] T. Chafik, S. Kameoka, Y. Ukisu and T. Miyadera, *J. Mol. Catal. A* 136 (1998) 203.
- [67] J.H. Miners, A.M. Bradshaw and P. Gardner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4909.
- [68] J. Rasko and F. Solymosi, *J. Catal.* 71 (1981) 219.
- [69] N. Bion, J. Saussey, C. Hedouin, T. Seguelong and M. Daturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4811.
- [70] M. Haneda, Y. Kintaichi, M. Inaba and H. Hamada, *Catal. Today* 42 (1998) 127.
- [71] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu and K. Yoshida, *Catal. Letters* 16 (1992) 11.
- [72] W.C. Wecker and A.T. Bell, *J. Catal.* 85 (1994) 389.
- [73] A.A. Davydov, *J. Appl. Spectrosc.* 54 (1991) 287.
- [74] J. Fan, X. Wu, L. Yang, D. Weng, *Catal. Today* 126 (2007) 303.
- [75] T. Suzuki and R. Souda, *Surf. Sci.* 448 (2000) 33.
- [76] J. Fan, X. Wu, X. Wu, Q. Liang, R. Ran and D. Weng, *Appl. Catal. B* 81 (2008) 38.
- [77] G. W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun and R.W. McCabe, *J. Catal.* 182 (1999) 228.
- [78] J.C. Jiang, X.Q. Pan, G.W. Graham, R.W. McCabe and J. Schwank, *Catal. Letters* 53 (1998) 37.
- [79] G.W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun and R.W. McCabe, *Catal. Letters* 44 (1997) 185.
- [80] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, A. Palermo and M. Tikhov, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 783.
- [81] F.J. Williams, A. Palermo, M.S. Tikhov and R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1281.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ $Ce_xZr_yLa_2O_8$ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ $Pt/Al_2O_3$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

---

#### 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε μια πρώτη προσέγγιση της επίδρασης των σπάνιων γαιών ( $CeO_2$  και  $La_2O_3$ ) στην καταλυτική συμπεριφορά μονομεταλλικών καταλυτικών μετατροπών  $Pt/Al_2O_3$ . Όπως είδαμε, η προσθήκη των σπάνιων γαιών  $CeO_2$  και  $La_2O_3$  στην  $Al_2O_3$ , απέτρεψε μεν το μετασχηματισμό της  $\gamma-Al_2O_3$  σε  $\alpha-Al_2O_3$  μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση, παρόλα αυτά είχε ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση του μετάλλου (Pt) στο φορέα περιορίζοντας έτσι την καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων αυτών. Στο κεφάλαιο αυτό, επιχειρείται μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη της επίδρασης των δομικών ενισχυτών στις ιδιότητες των μονολιθικών δοκιμών  $Pt/Al_2O_3$ . Ειδικότερα, εξετάζεται η επίδραση των οξειδίων  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  και  $La_2O_3$  υπό τη μορφή μικτών οξειδίων  $Ce_xZr_yLa_2O_8$  τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης, στα δομικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  καθώς και στην καταλυτική συμπεριφορά κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Επιπλέον, στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η επίδραση της παρουσίας ατμού και  $CO_2$  καθώς και η επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου λ στην καταλυτική συμπεριφορά του βέλτιστα ενισχυμένου μονολιθικού καταλυτικού μετατροπέα.

## 5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα καταλυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν συνίστανται από τον φορέα ο οποίος αποτελείται από 79.5 wt.%  $\gamma-Al_2O_3$  και 20 wt.% μικτό οξείδιο ( $Ce_xZr_yLa_zO_δ$ ) καθώς και από ένα μόνο ευγενές μέταλλο (Pt) σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 wt.%). Η παρασκευή του τροποποιημένου φορέα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης (αναλυτική περιγραφή στην παράγραφο 3.1.1) ενώ η προσθήκη του Pt στους φορείς διαφορετικής σύστασης πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας νιτρικό διάλυμα Pt, κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να προκύψει φόρτιση σε Pt 0.5 wt.%. Μετά από ξήρανση στους 110°C για 12 hrs ακολούθησε θερμική επεξεργασία με αέρα στους 600°C για 2 hrs [1].

Για την παρασκευή των καταλυτικών μετατροπέων ακολούθησε εμβάπτιση κορδιεριστικών μονολιθικών υποστρωμάτων διαμέτρου 22 mm και μήκους 10 mm, μέσα στα αιωρήματα των διαφορετικών καταλυτικών κόνεων. Η διαδικασία, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.1.2, επαναλαμβάνεται έως επιτεύξεως της επιθυμητής φόρτισης σε επίστρωμα (20 wt.% επί του συνολικού). Στο τελευταίο στάδιο τα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε θέρμανση στους 600°C για 2 hrs· τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως 'φρέσκα'. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στις καταλυτικές ιδιότητες, μια σειρά δοκιμών υφίσταται επιπλέον θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs· τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως 'ξηρασμένα'. Στον πίνακα 5.1 αναφέρεται η σύσταση και ο κωδικός των μονολιθικών δοκιμών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα μελέτη. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι η παρασκευή των μονολιθικών δοκιμών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της κας Αγγελικής Παπαβασιλείου [1].

Πίνακας 5.1. Σύσταση επιστρώματος (washcoat) μονολιθικών καταλυτικών δοκιμών.

Κωδικός	Μοριακός τύπος μικτού οξειδίου	Σύσταση επιστρώματος (wt.%)			
		Pt	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pt/Al	-	0.5	-	-	-
Pt/Al-Ce	CeO <sub>2</sub>	0.5	20	-	-
Pt/Al-CeLa	Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	16.18	-	3.82
Pt/Al-CeZr	Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0.5	11.65	8.35	-
Pt/Al-CeZrLa <sub>1</sub>	Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	9.14	6.53	4.33
Pt/Al-CeZrLa <sub>2</sub>	Ce <sub>0.45</sub> Zr <sub>0.45</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	10.38	7.43	2.19
Pt/Al-CeZrLa <sub>3</sub>	Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.25</sub> La <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub>	0.5	13.03	3.88	3.09
Pt/Al-CeZrLa <sub>4</sub>	Ce <sub>0.43</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.07</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	10.08	8.37	1.55
Pt/Al-CeZrLa <sub>5</sub>	Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.1</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	16.56	1.48	1.96
Pt/Al-CeZrLa <sub>6</sub>	Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.3</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	13.20	4.72	2.08
Pt/Al-CeZrLa	Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	9.38	8.40	2.22

Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι τα μονολιθικά δοκίμια Pt/Al-CeZrLa<sub>1</sub> και Pt/Al-CeZrLa<sub>2</sub> παρασκευάστηκαν με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης φόρτισης σε La<sup>3+</sup> στο στερεό διάλυμα, διατηρώντας σταθερή την ατομική αναλογία Ce/Zr, ενώ τα δοκίμια Pt/Al-CeZrLa<sub>3</sub> και Pt/Al-CeZrLa<sub>4</sub> παρασκευάστηκαν με σκοπό την εύρεση της επίδρασης του Zr<sup>4+</sup> διατηρώντας σταθερή την αναλογία Ce/La. Καθώς τα δείγματα αυτά επέδειξαν παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά, παρασκευάστηκαν τρία δείγματα με διαφορετικές συστάσεις οξειδίων τροποποιητών (Pt/Al-CeZrLa<sub>5</sub>, Pt/Al-CeZrLa<sub>6</sub> και Pt/Al-CeZrLa), τα οποία επέδειξαν επίσης παραπλήσια καταλυτική απόδοση. Για το λόγο αυτό, στα διαγράμματα θερμοκρασιακής έναυσης περιλαμβάνεται μόνο ο βέλτιστα ενισχυμένος, όπως γίνεται φανερό στις επόμενες παραγράφους, Pt/Al-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, ο οποίος για λόγους συντομίας θα αναφέρεται ως Pt/Al-CeZrLa.

Η καταλυτική αξιολόγηση των μονολιθικών δοκιμών πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικό αντιδραστήρα χαλαζία (L=300mm, ID=24mm) συνεχούς ροής στο κέντρο του οποίου τοποθετήθηκαν τα μονολιθικά δοκίμια. Η καταλυτική απόδοση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών μελετήθηκε κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο ( $\lambda=1$ ) χωρίς και υπό την

παρουσία ατμού και  $CO_2$  στο μίγμα, καθώς και κάτω από συνθήκες μεταβαλλόμενης σύστασης του μίγματος τροφοδοσίας από αναγωγικές ( $\lambda=0.8$ ) σε οξειδωτικές ( $\lambda=1.2$ ) στους  $400^\circ C$ . Η πειραματική διάταξη και διαδικασία των πειραμάτων ενεργότητας περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.2.

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της επιφανειακής συμπεριφοράς των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σαν επίστρωμα (washcoat) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) και της ποροσιμετρίας  $N_2$  [1], σε 'φρέσκα' και 'γηρασμένα' δείγματα σκόνης τα οποία υπέστησαν την ίδια θερμική επεξεργασία με τα μονολιθικά δοκίμια. Η πειραματική διάταξη και διαδικασία παρουσιάζονται αναλυτικά στις παραγράφους 3.3.3 και 3.3.4.

Στον πίνακα 5.2, παρουσιάζεται η διασπορά και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου (Pt) για τα 'φρέσκα' και 'γηρασμένα' δείγματα, όπως προσδιορίστηκαν με την τεχνική DRIFTS μετά από ρόφηση  $CO$  στους  $25^\circ C$ , καθώς και το ποσοστό απώλειας διασποράς μετά τη θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$  για 5 hr. Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζεται η ειδική επιφάνεια  $S_{BET}$  των 'φρέσκων' και 'γηρασμένων' δειγμάτων.

**Πίνακας 5.2** Τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου (Pt) και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για τα 'φρέσκα' και 'γηρασμένα' τροποποιημένα με μικτά οξείδια  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$  δείγματα.

Κωδικός καταλύτη	Φρέσκοι καταλύτες			Γηρασμένοι καταλύτες			Ποσοστό απώλειας διασποράς $\Delta D$ (%)
	Εμβαδό κορυφών $\nu(CO)$	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Εμβαδό κορυφών $\nu(CO)$	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	
Pt/Al	0.55	10	13.8	0.07	3	46	80
Pt/Al-Ce	5.00	76	1.8	3.20	49	2.8	35
Pt/Al-CeLa	5.90	90	1.5	3.50	54	2.5	41
Pt/Al-CeZr	3.8	59	2.3	1.54	25	5.5	58
Pt/Al-CeZrLa	3.34	52	2.6	1.13	19	7.3	63

**Πίνακας 5.3** Τιμές ειδικής επιφάνειας για τα ‘φρέσκα’ και ‘ξηρασμένα’ τροποποιημένα με μικτά οξείδια  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$  καταλυτικά δείγματα [1].

Κωδικός καταλύτη	$S_{BET}$ ‘φρέσκα’ δείγματα ( $m^2/g$ )	$S_{BET}$ ‘ξηρασμένα’ δείγματα ( $m^2/g$ )	Ποσοστό απώλειας ειδικής επιφάνειας $\Delta S_{BET}, \%$
Pt/Al	203	114	44
Pt/Al-Ce	181	78	57
Pt/Al-CeZr	194	95	51
Pt/Al-CeLa	196	74	62
Pt/Al-CeZrLa	195	95	51

### 5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 5.3.1 Καταλυτική απόδοση των ‘φρέσκων’ μονολιθικών δοκιμών κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο

Στα σχήματα 5.1-5.4 παρουσιάζεται η μετατροπή των τριών ρύπων ( $NO$ ,  $CO$  και  $C_3H_6$ ) και η εκλεκτικότητα ως προς  $N_2$  των ‘φρέσκων’ μονολιθικών δοκιμών κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο θερμοκρασιακό διάστημα 100-500°C. Επικεντρώνοντας αρχικά την προσοχή στον μη προωθημένο καταλυτικό μετατροπέα Pt/Al, παρατηρείται περιορισμένη απόδοση τόσο ως προς τη μετατροπή των τριών ρύπων (μέγιστες μετατροπές 50% για το  $NO$ , 80% για το  $CO$  και 65% για το  $C_3H_6$ ), όσο και προς την εκλεκτικότητα προς  $N_2$  (70%). Η προσθήκη  $CeO_2$  στο φορέα  $Al_2O_3$  (Pt/Al-Ce) βελτιώνει σε μικρό ποσοστό την απόδοση του μη προωθημένου καταλύτη, αποδίδοντας μέγιστη μετατροπή στους 500°C, 61% ως προς το  $NO$ , 83% ως προς το  $CO$  και 71% ως προς το  $C_3H_6$ , ενώ η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  ανέρχεται στο 78%, ενώ ταυτόχρονα μετατοπίζονται οι καμπύλες έναυσης των τριών ρύπων σε μικρότερες κατά 43-70°C θερμοκρασίες. Ωστόσο, ουσιαστική βελτίωση της ενεργότητας του καταλύτη Pt/Al επιτυγχάνεται με την τροποποίηση του φορέα  $Al_2O_3$  με τα μικτά οξείδια CeZr, CeLa και CeZrLa. Οι Pt/Al-CeLa και Pt/Al-CeZr επιτυγχάνουν μέγιστες μετατροπές 87 και 96% για το  $CO$ , 76 και 87% για το  $C_3H_6$  και 77 και 89% για το  $NO$ , αντίστοιχα. Ο καταλυτικός μετατροπέας με τον τροποποιημένο με το μικτό οξείδιο  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  φορέα  $Al_2O_3$  παρουσιάζει την

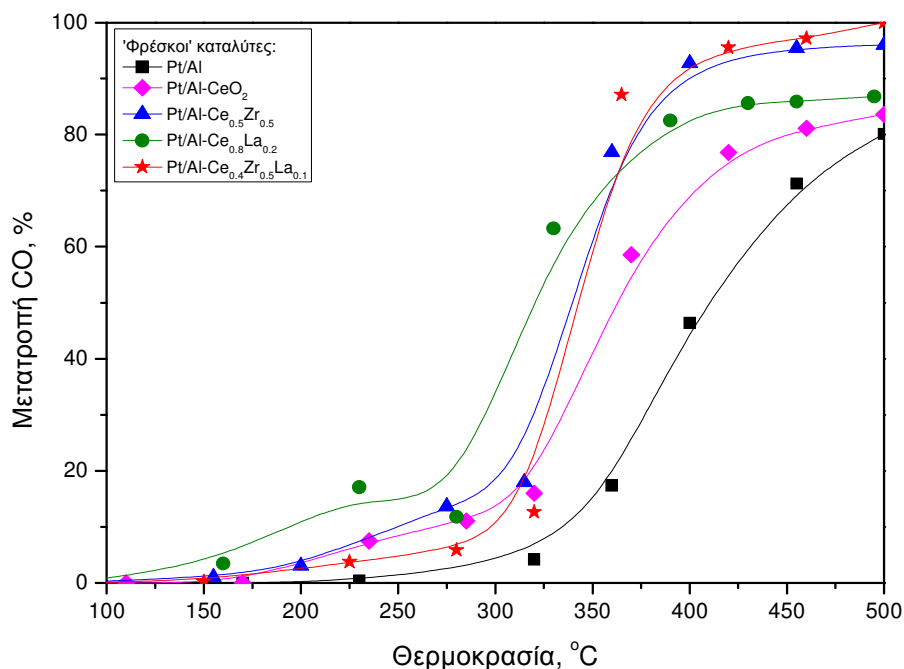
βέλτιστη απόδοση επιδεικνύοντας 100% μετατροπή ως προς τους τρεις ρύπους, καθώς και 100% εκλεκτικότητα προς  $N_2$  στους  $500^\circ C$  και επιτυγχάνει 50% μετατροπή του  $CO$ ,  $C_3H_6$  και  $NO$  στους 340, 365 και  $370^\circ C$ , αντίστοιχα, δηλαδή θερμοκρασίες έναυσης χαμηλότερες κατά 63-130  $^\circ C$  σε σύγκριση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη  $Pt/Al$ .

Είναι αξιοσημείωτο ότι ο προωθημένος με  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.95}$  καταλύτης αν και δεν εμφανίζει τις μέγιστες μετατροπές ρύπων, χαρακτηρίζεται από τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης:  $358^\circ C$  για το  $NO$  και το  $C_3H_6$  και  $320^\circ C$  για το  $CO$ .

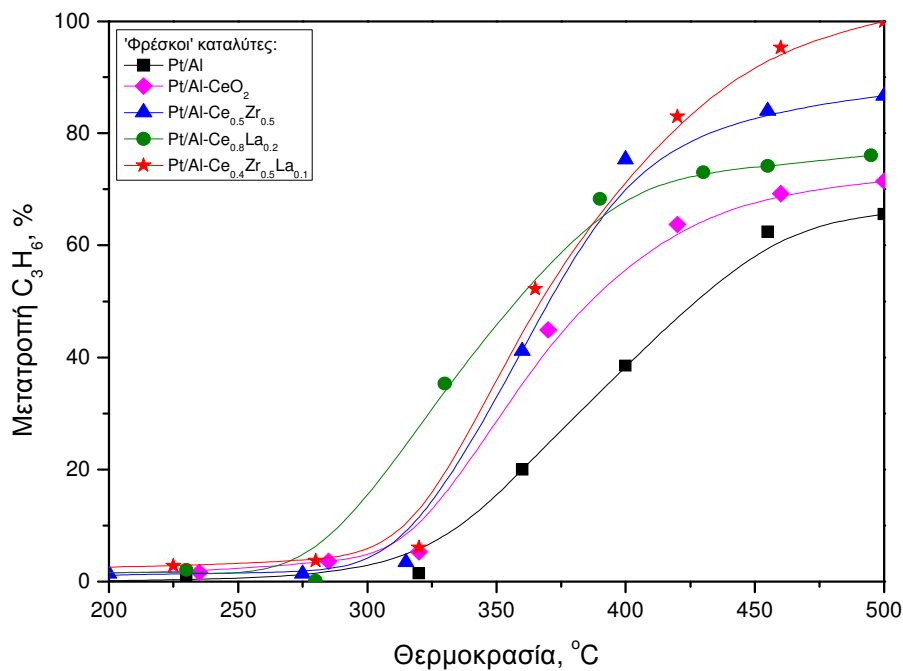
Στο σημείο αυτό υπενθυμίζεται ότι τα μονολιθικά δοκίμια το επίστρωμα των οποίων τροποποιήθηκε με τα μικτά οξείδια  $Ce_{0.8}Zr_{0.1}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Ce_{0.6}Zr_{0.3}La_{0.1}O_{1.95}$  δεν συμπεριλαμβάνονται στα διαγράμματα θερμοκρασιακής έναυσης καθώς επέδειξαν παραπλήσια καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων με τον βέλτιστα προωθημένο καταλυτικό μετατροπέα  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ . Εντούτοις, για συγκριτικούς λόγους παρουσιάζονται οι μετατροπές των τριών ρύπων στους  $500^\circ C$  και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έναυσης που επιτεύχθηκαν πριν και μετά από θερμική γήρανση, στους πίνακες 5.4 και 5.5.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με την εργασία της ερευνητικής ομάδας του Kašpar [2], οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του μικτού οξειδίου  $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$  σε καταλύτες  $Pd/Al_2O_3$  ως προς την αναγωγή του  $NO$  από  $CO$ . Τα πειράματα ενεργότητας έδειξαν την αυξημένη καταλυτική απόδοση του ενισχυμένου καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $<500 K$ ), γεγονός το οποίο απέδωσαν σε ενεργά οξυγονούχα είδη στη διεπιφάνεια  $Pd-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ , η παρουσία των οποίων οφείλεται στην οξειδωαναγωγική συμπεριφορά του  $CeO_2$  ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ). Πιο αναλυτικά, οι συγγραφείς ισχυρίζονται ότι η αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης οξυγόνου από την επιφάνεια του μετάλλου απελευθερώνει κέντρα για τη διασπαστική ρόφηση του  $NO$ , η οποία θεωρείται το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης. Τα ίδια αποτελέσματα παρατήρησε ο Oh [3], κατά τη μελέτη της ίδιας αντίδρασης σε καταλύτες  $Rh/Al_2O_3$  και  $Rh/CeO_2/Al_2O_3$ . Οι Tornicrona et al. [4], μελέτησαν την επίδραση του  $CeO_2$  καταλύτες  $Pt$  στο σύστημα  $CO/C_3H_6/O_2$  σε καθαρά οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες και παρατήρησαν ότι σε κάθε περίπτωση η παρουσία του  $CeO_2$  βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά σε

χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα μειώνει τις θερμοκρασίες έναυσης των δυο ρύπων σε χαμηλότερες έως και 70°C θερμοκρασίες.

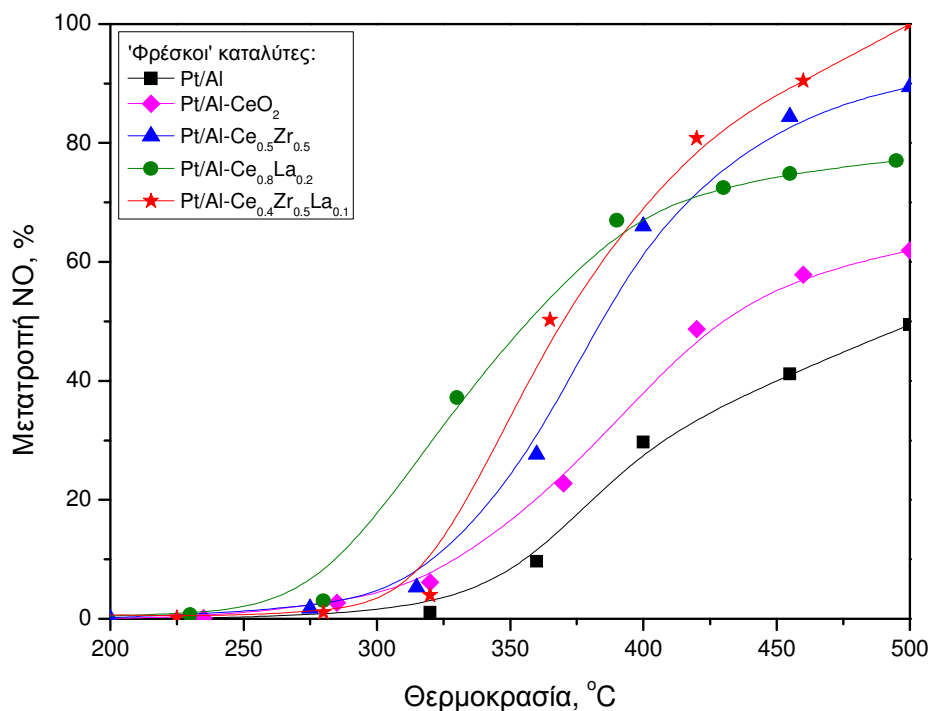


**Σχήμα 5.1** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.

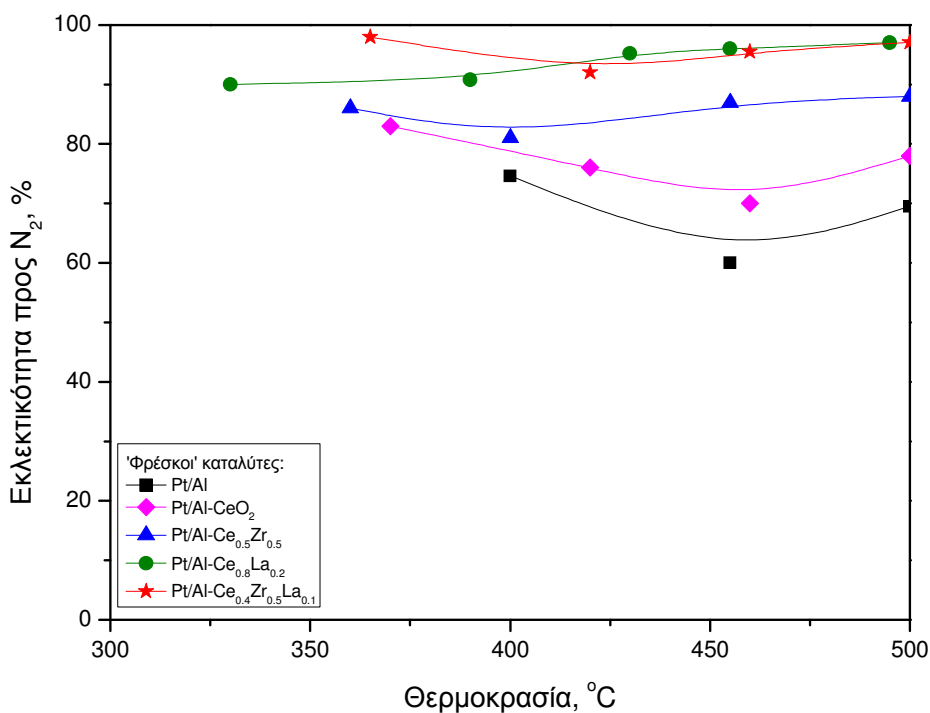


**Σχήμα 5.2** Μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.





**Σχήμα 5.3** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 5.4** Εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.

**Πίνακας 5.4** Μετατροπή του CO, του  $C_3H_6$  και του NO κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στους 500°C, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Καταλύτες	Μετατροπή CO (%)		Μετατροπή $C_3H_6$ (%)		Μετατροπή NO (%)	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al	80	18	66	20	50	11
Pt/Al-Ce	84	60	71	42	62	32
Pt/Al-CeLa	87	65	76	52	77	44
Pt/Al-CeZr	96	69	87	55	89	50
Pt/Al-CeZrLa <sub>1</sub>	100	68	100	51	100	51
Pt/Al-CeZrLa <sub>2</sub>	95	66	90	50	87	43
Pt/Al-CeZrLa <sub>3</sub>	98	70	91	43	91	43

**Πίνακας 5.5** Θερμοκρασίες έναυσης  $T_{50}$  (°C) για τη μετατροπή του CO, του  $C_3H_6$  και του NO κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Καταλύτες	Μετατροπή CO		Μετατροπή $C_3H_6$		Μετατροπή NO	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al	410	>550°C	428	>550°C	500	>550°C
Pt/Al-Ce	363	462	385	535	430	>550°C
Pt/Al-CeLa	320	455	358	493	358	530
Pt/Al-CeZr	343	425	370	481	385	500
Pt/Al-CeZrLa <sub>1</sub>	340	453	365	498	370	498
Pt/Al-CeZrLa <sub>2</sub>	334	458	363	500	375	533
Pt/Al-CeZrLa <sub>3</sub>	325	444	350	487	373	548

### 5.3.2 Επίδραση της θερμικής γήρανσης στην καταλυτική ενεργότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο

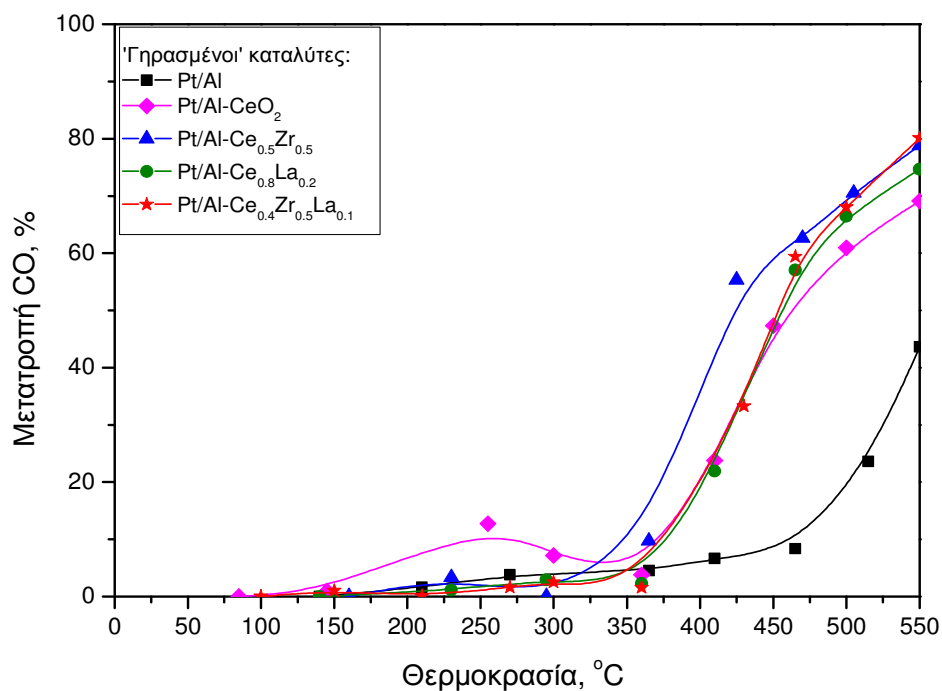
Στα σχήματα 5.5-5.8 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά των 'γηρασμένων' μονολιθικών δοκιμών συναρτήσει της θερμοκρασίας, τα οποία έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5hr. Από τη σύγκριση των δεδομένων των σχημάτων 5.1-5.4 που απεικονίζουν την ενεργότητα των 'φρέσκων' δειγμάτων με τα αντίστοιχα δεδομένα των σχημάτων 5.5-5.8, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η θερμική γήρανση επιφέρει απενεργοποίηση σε όλους τους καταλύτες. Σύμφωνα με διάφορους ερευνητές [5,6], η απενεργοποίηση αυτή οφείλεται τόσο στην συσσωμάτωση του μετάλλου, όσο και στην απώλεια ειδικής επιφάνειας του φορέα. Εντούτοις, ο βαθμός της απενεργοποίησης αυτής εξαρτάται σημαντικά από τη σύσταση του υποστρώματος των μονολιθικών δοκιμών. Είναι φανερό ότι η θερμική γήρανση στον μη προωθημένο καταλύτη Pt/Al επιφέρει δραματική μείωση στην ενεργότητά του μειώνοντας τη μετατροπή και των τριών ρύπων σε ποσοστά μικρότερα από 20% στους 500°C, ενώ η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  παραμένει

ανεπηρέαστη (~70%). Η δραματική πτώση στην ενεργότητα του μη ενισχυμένου καταλύτη, αποδίδεται στη συσσωμάτωση των σωματιδίων του μετάλλου, όπως φαίνεται και από την αμελητέα διασπορά (3%) και το μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών του Pt (46nm) μετά τη θερμική γήρανση (πίνακας 5.2), καθώς και την απώλεια ειδικής επιφάνειας του φορέα (πίνακας 5.3). Η προσθήκη του  $CeO_2$  στον Pt/Al, βελτιώνει σε μικρό ποσοστό τη θερμική σταθερότητα, παρουσιάζοντας μετατροπές στους 500°C, 60%, 42% και 32% για το  $CO$ ,  $C_3H_6$  και το  $NO$ , αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5.2, ο ενισχυμένος με  $CeO_2$  καταλύτης Pt/Al, διατηρεί σε υψηλά ποσοστά τη διασπορά του μετάλλου, δικαιολογώντας έτσι την αυξημένη σε μικρό ποσοστό σε σχέση με τον μη προωθημένο Pt/Al θερμική σταθερότητα.

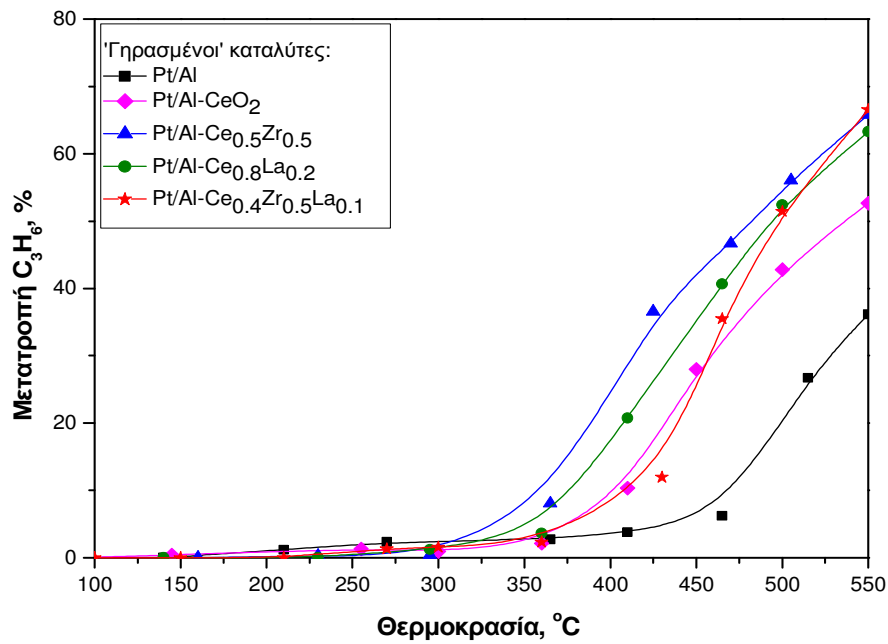
Αντίθετα, οι προωθημένοι με μικτά οξείδια καταλυτικοί μετατροπείς εμφανίζονται πιο ανθεκτικοί στη θερμική γήρανση. Ειδικότερα, οι προωθημένοι με  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ ,  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  και  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλύτες διατηρούν σε μεγάλο βαθμό την ενεργότητά τους, επιδεικνύοντας μετατροπές που κυμαίνονται από 50-70% και για τους τρεις ρύπους, ενώ η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  παραμένει σχεδόν στο 100%. Η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά παρατηρείται για τα μονολιθικά δοκίμια που περιέχουν τα μικτά οξείδια CeZr και CeZrLa, τα οποία επιτυγχάνουν τις μέγιστες μετατροπές για τους τρεις ρύπους· 68 και 69% για το  $CO$ , 55% και 51% για το  $C_3H_6$  και 50% και 51% για το  $NO$ , αλλά και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης· 425 και 453°C για το  $CO$ , 481 και 498°C για το  $C_3H_6$  και 500 και 498°C για το  $NO$ , όπως φαίνεται συγκεντρωτικά στους πίνακες 5.4 και 5.5 όπου παρουσιάζονται οι μετατροπές στους 500°C και οι θερμοκρασίες έναυσης, αντίστοιχα, πριν και μετά από θερμική γήρανση για τα καταλυτικά δοκίμια που μελετήθηκαν στην ενότητα αυτή.

Τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά των Nagai et al. [7], οι οποίοι αναφέρουν την αυξημένη θερμική σταθερότητα καταλυτών Pt/CeZrY σε σχέση με καταλύτες Pt/ $Al_2O_3$  μετά από θερμική επεξεργασία σε οξειδωτικές συνθήκες στους 800°C για 5 hrs. Στην πρώτη περίπτωση το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του Pt παρέμεινε 1.1 nm, σε αντίθεση με τους καταλύτες Pt/ $Al_2O_3$ , όπου παρατηρήθηκε συσσωμάτωση του Pt, αυξάνοντας το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του μετάλλου από 1 nm σε 23.6 nm μετά τη θερμική επεξεργασία. Οι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι ο δεσμός Pt-O-Ce, λειτουργεί σαν 'άγκυρα' (anchor),

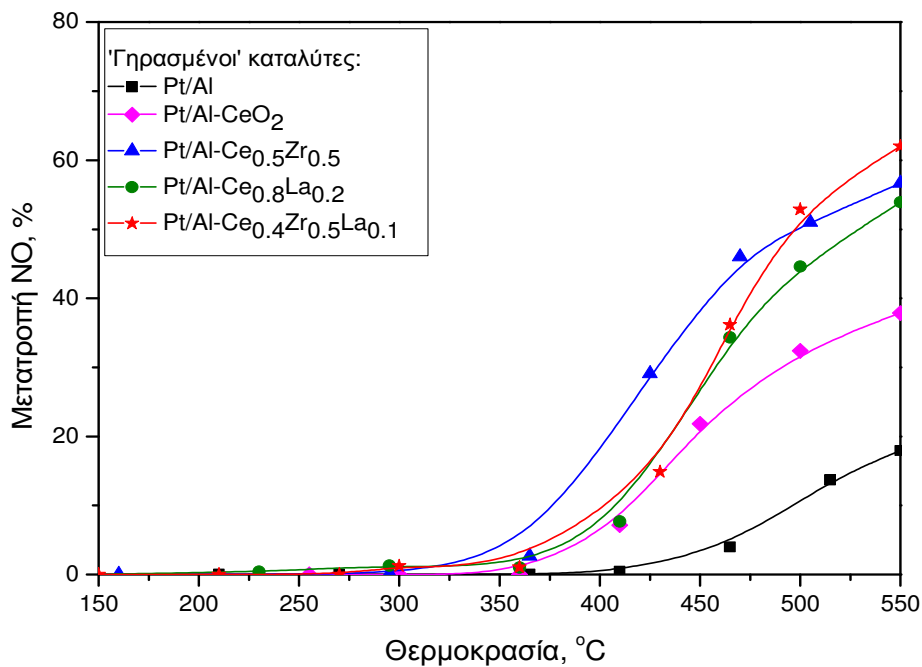
παρεμποδίζοντας τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του Pt και ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση ανάμεσα στην ένταση της αλληλεπίδρασης του Pt με τον φορέα και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του οξυγόνου στο φορέα.



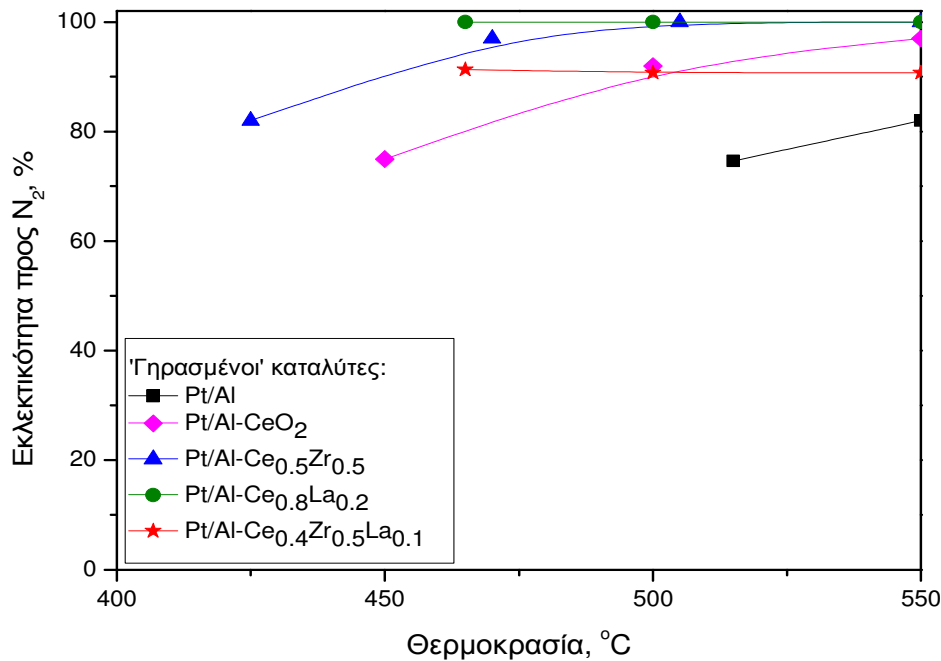
**Σχήμα 5.5** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 5.6** Μετατροπή του  $C_3H_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



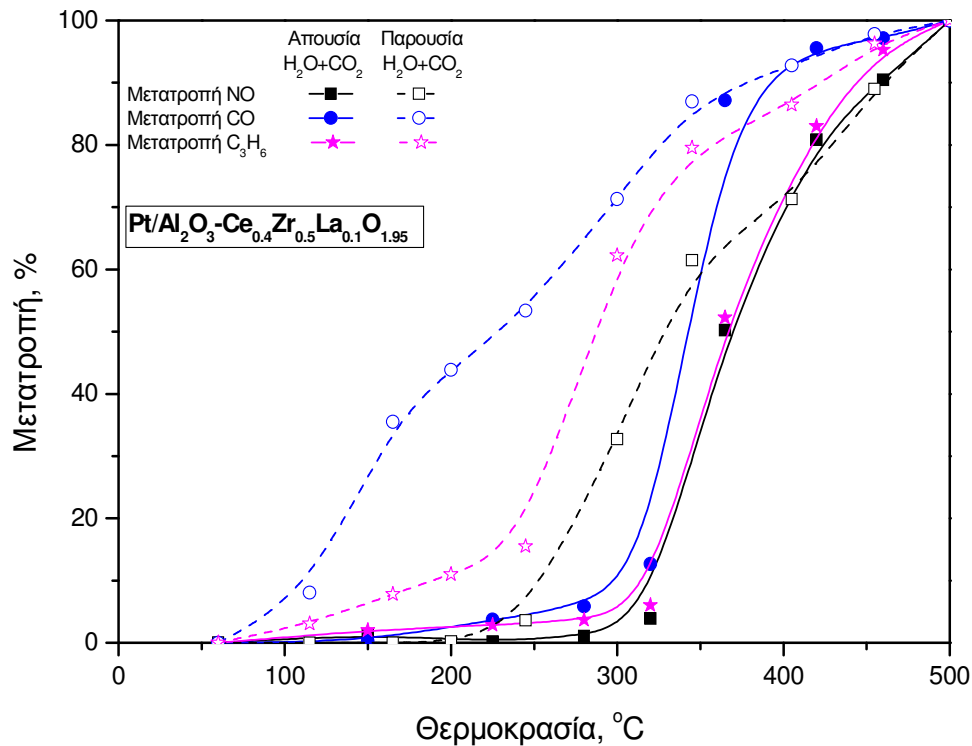
**Σχήμα 5.7** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 5.8** Εκλεκτικότητα προς  $N_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'ξηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

### 5.3.3 Καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο παρουσία ατμού και $CO_2$

Από τις δυο προηγούμενες ενότητες έγινε φανερό ότι η βέλτιστη ενίσχυση με μικτά οξείδια  $Ce_xZr_yLa_zO_\delta$  σε καταλύτες  $Pt/Al_2O_3$  επιτυγχάνεται με το μικτό οξείδιο  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ . Στην παράγραφο αυτή, μελετάται η επίδραση της παρουσίας ατμού και  $CO_2$  στην τροφοδοσία, καθώς τα πραγματικά καυσαέρια των αυτοκινήτων περιέχουν  $H_2O$  και  $CO_2$ . Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζεται συγκριτικά η τριοδική συμπεριφορά του βέλτιστα τροποποιημένου  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας απουσία και παρουσία 10%  $H_2O$  και 10%  $CO_2$  στην τροφοδοσία. Είναι φανερό ότι η παρουσία του ατμού στην τροφοδοσία, επηρεάζει θετικά την ενεργότητα του καταλύτη  $Pt/Al-CeZrLa$ , μετατοπίζοντας τις καμπύλες έναυσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες: 113°C για το CO, 78°C για το  $C_3H_6$  και 42°C για το NO. Πιο συγκεκριμένα, παρουσία ατμού και  $CO_2$  στην τροφοδοσία, επιτυγχάνονται θερμοκρασίες έναυσης 227°C για το CO, 287°C για το  $C_3H_6$  και 328°C για το NO, ενώ οι αντίστοιχες απουσία ατμού και  $CO_2$  είναι 340°C, 365°C και 370°C.



**Σχήμα 5.9** Μετατροπή των ρύπων CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον βέλτιστα ενισχυμένο 'φρέσκο' καταλυτικό μετατροπέα Pt/Al-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> παρουσία και απουσία ατμού και CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, GHSV=25000 hr<sup>-1</sup>.

Η ευεργετική επίδραση του CeO<sub>2</sub> και των μικτών οξειδίων CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> στην αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (water-gas shift) είναι ευρέως γνωστή. Πιο συγκεκριμένα, είναι κοινώς αποδεκτό ότι το CeO<sub>2</sub> προωθεί την αντίδραση water-gas shift καθώς και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό [2,5,8-10]. Έρευνες έχουν δείξει ότι υπό αυτές τις συνθήκες το CeO<sub>2</sub> έχει την ικανότητα να προωθεί την αντίδραση water-gas shift (CO + H<sub>2</sub>O) σε θερμοκρασίες 200-300°C [11], ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία του H<sub>2</sub>O εξασθενίζει τα φαινόμενα δηλητηρίασης της καταλυτικής επιφάνειας από ισχυρά ροφημένο CO, επιτρέποντας τη ρόφηση του O<sub>2</sub> και την απευθείας οξείδωση του CO [12]. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες άνω των 400°C λαμβάνει χώρα η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό, η οποία λαμβάνει μεγαλύτερη έκταση σε αναγωγικές συνθήκες [11], προωθώντας ταυτόχρονα και την αναγωγή του NO. Σύμφωνα με διάφορους ερευνητές, η παρουσία του CeO<sub>2</sub> [11,12], προωθεί την οξείδωση του CO

από το  $O_2$  σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $<150^\circ C$ ) και την αντίδραση του  $CO$  με το  $H_2O$  σε θερμοκρασίες άνω των  $250^\circ C$ . Οι Bunluesin et al. [13] μελέτησαν το σύστημα  $CO + O_2 + H_2O$  και πρότειναν ένα μηχανισμό ο οποίος περιλαμβάνει την αντίδραση του ροφημένου  $CO$  στα ενεργά κέντρα μετάλλου με ιόντα  $O_2$  τα οποία προέρχονται από το  $CeO_2$ . Το  $CeO_2$  ανάγεται προς  $Ce_2O_3$  και στη συνέχεια οξειδώνεται από το  $O_2$  ή το  $H_2O$  της αέριας φάσης ολοκληρώνοντας τον καταλυτικό κύκλο. Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται από παραγωγή  $H_2$ , το οποίο αποτελεί εξαιρετικό αναγωγικό μέσο για την αναγωγή του  $NO$ , δικαιολογώντας έτσι και την αυξημένη μετατροπή του  $NO$  παρουσία ατμού στην τροφοδοσία. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Ilieva et al. [14], οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της παρουσίας ατμού στην αναγωγή του  $NO$  από  $CO$  σε καταλύτες  $Au/CeO_2-Al_2O_3$ .

#### **5.3.4 Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου $\lambda$ στην καταλυτική απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη**

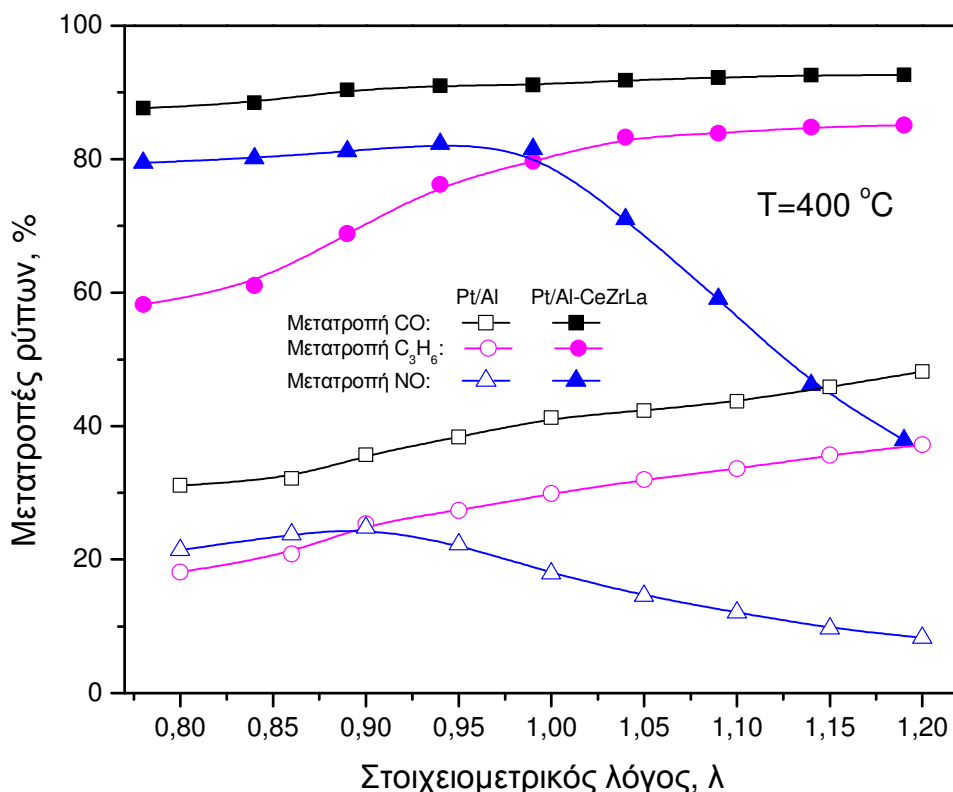
Στο σχήμα 5.10 παρουσιάζονται οι μετατροπές του  $CO$ ,  $C_3H_6$  και  $NO$  ως συνάρτηση του στοιχειομετρικού λόγου  $\lambda$ , για τους 'φρέσκους'  $Pt/Al$  και  $Pt/Al-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  στους  $400^\circ C$ . Και εδώ, είναι εμφανής η ανωτερότητα του τροποποιημένου καταλυτικού μετατροπέα, καθώς επιτυγχάνει υψηλότερες μετατροπές σε σχέση με τον μη ενισχυμένο και για τους τρεις ρύπους σε όλο το εύρος συνθηκών που μελετήθηκε. Αναλυτικότερα, ο βέλτιστα προωθημένος με το μικτό οξείδιο  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , διατηρεί τη μετατροπή του  $CO$  πάνω από 90% σε όλο το εύρος συνθηκών. Αντίθετα, η επίδραση της συγκέντρωσης του  $O_2$  επηρεάζει σημαντικά τη μετατροπή του  $C_3H_6$  και του  $NO$ . Η μετατροπή του  $C_3H_6$  αυξάνεται από 60% για  $\lambda=0.8$  σε 80% για  $\lambda=1.2$ , η μετατροπή του  $NO$  παραμένει σταθερή (80%) υπό αναγωγικές συνθήκες ( $\lambda < 1$ ), ενώ κατά την εναλλαγή σε οξειδωτικές ( $\lambda > 1$ ) παρατηρείται σημαντική μείωση, η οποία καταλήγει σε μετατροπή 30% για  $\lambda=1.2$ .

Αντίθετα, η απόδοση του μη ενισχυμένου καταλύτη  $Pt/Al$  είναι περιορισμένη τόσο σε αναγωγικές όσο και υπό οξειδωτικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, η μετατροπή του  $CO$  κυμαίνεται από 30% για  $\lambda=0.8$  έως 50% για  $\lambda=1.2$ , ενώ η μετατροπή του υδρογονάνθρακα παρουσιάζει προοδευτική αύξηση από ~20% σε 40% κατά τη σταδιακή μεταβολή από καθαρά αναγωγικές σε καθαρά οξειδωτικές συνθήκες. Όσον αφορά τη μετατροπή του  $NO$ , είναι αξιοσημείωτο ότι κατά την εναλλαγή από



αναγωγικές σε οξειδωτικές συνθήκες, μειώνεται σταδιακά σε πολύ χαμηλές τιμές (~8%) σε καθαρά οξειδωτικές συνθήκες ( $\lambda=1.2$ ).

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους Lijuan et al. [15], οι οποίοι μελέτησαν την τριοδική συμπεριφορά μονολιθικών δοκιμίων  $Pt-Rh/Al_2O_3-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  ενισχυμένων με 3 wt.%  $MnO_x$ , τα οποία παρουσίαζαν παράθυρο λειτουργίας (μετατροπές και των τριών ρύπων >80%), το οποίο κυμαινόταν από  $\lambda=0.83$  έως  $\lambda=1.13$  στους  $350^\circ C$ , ενώ η μετατροπή του NO μειώθηκε κάτω από 20% κάτω από καθαρά οξειδωτικές συνθήκες ( $\lambda=1.2$ ). Ανάλογα αποτελέσματα εξήχθησαν από τους Wu et al. [16] κατά τη μελέτη καταλυτών  $Rh-Pd/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ , όπου η μετατροπή του υδρογονάνθρακα ( $C_3H_8$ ) παρουσίασε κατώτερη μετατροπή 60% σε καθαρά αναγωγικές συνθήκες ενώ παράλληλα η μετατροπή του NO μειώθηκε στο ~5% για  $\lambda=1.2$ .



**Σχήμα 5.10** Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου  $\lambda$  στη μετατροπή των CO,  $C_3H_6$  και NO στους  $400^\circ C$  για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα  $Pt/Al$  και  $Pt/Al-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ . Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.61-0.95%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

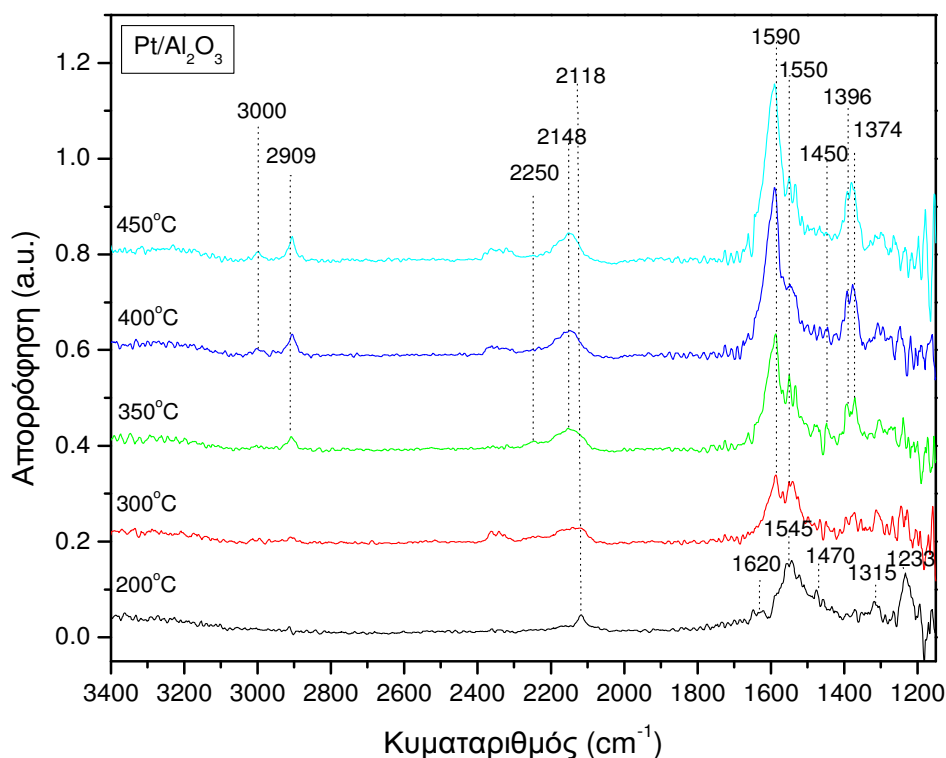
### 5.3.5 Φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων

Η επιφανειακή συμπεριφορά των δομικά ενισχυμένων καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  μελετήθηκε με χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου (DRIFTS) διάχυτης ανάκλασης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού δράσης των υλικών αυτών κάτω από τις περίπλοκες αυτές συνθήκες. Στα σχήματα 5.11-5.15 απεικονίζονται τα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο, για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C, ενώ στο σχήμα 5.16 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες για τα 'γηρασμένα' δείγματα στους 200°C.

Παρατηρώντας τα σχήματα 5.11-5.16, είναι φανερό η ύπαρξη δυο περιοχών απορρόφησης: μια στη ζώνη χαμηλών συχνοτήτων 1700-1100  $cm^{-1}$  και μια στην περιοχή 2300-2000  $cm^{-1}$ . Η πρώτη περιοχή συνδέεται κυρίως με ανθρακικά ( $CO_3^-$ ), καρβοξυλικά ( $HCOO^-$ ) και νιτρικά ( $NO_3^-$ ) ή νιτρώδη είδη ( $NO_2$ ) στο φορέα, ενώ η δεύτερη με την ύπαρξη ροφημένων ειδών στο μέταλλο (Pt).

Πιο συγκεκριμένα, εστιάζοντας αρχικά στα φάσματα που ελήφθησαν για τον μη προωθημένο καταλύτη Pt/Al, παρατηρείται μια κορυφή στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων στα 2118  $cm^{-1}$  στους 200°C, η οποία αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε οξειδωμένα κέντρα Pt ( $Pt^{\delta+}$ ) [17-19], είδος το οποίο όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο θεωρείται σχετικά ανενεργό κάτω από τις παρούσες συνθήκες. Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων εμφανίζονται κορυφές στα 1620 και 1545  $cm^{-1}$  οι οποίες έχουν ήδη αποδοθεί σε νιτρικά είδη, ενώ οι κορυφές στα 1470, 1233 και 1315 σε νιτρώδη είδη [19,20] ροφημένα στο φορέα. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 300°C οδηγεί σε εξασθένηση των νιτρωδών ειδών, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή δραστικότητα των ειδών αυτών κάτω από τις παρούσες συνθήκες, ενώ παράλληλα εμφανίζονται νέες ασθενείς κορυφές στα 2250 και 2237  $cm^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται σε ισοκυανικά είδη (NCO) στην  $Al_2O_3$  και μια στα 2148  $cm^{-1}$ , η οποία οφείλεται σε κυανικούχα είδη (-CN) [19,21]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η ένταση των καρβονυλικών ειδών (2118  $cm^{-1}$ ) εξασθενεί σταδιακά και παράλληλα εμφανίζονται νέες κορυφές, στα 3000, 2909, 1590, 1550, 1450, 1396 και 1374  $cm^{-1}$  των οποίων η ένταση αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Οι

κορυφές στα 1590, 1396 και 1374  $cm^{-1}$  αποδίδονται σε φορμικά είδη, οι κορυφές στα 1550 και 1450  $cm^{-1}$  σε οξικά είδη στο φορέα [19], ενώ οι κορυφές στα 3000 και 2909  $cm^{-1}$  σε ροφημένα είδη υδρογονάνθρακα [22].



**Σχήμα 5.11** Φάσματα DRIFTS για τον ‘φρέσκο’ Pt/Al, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80cm<sup>3</sup>/min).

Η τροποποίηση του φορέα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με CeO<sub>2</sub> και τα μικτά οξείδια βασισμένα σε αυτό, προκαλεί σημαντικές αλλαγές στην επιφανειακή χημεία των καταλυτών αυτών όπως φαίνεται από τα σχήματα 5.14-5.17. Για τα τέσσερα τροποποιημένα δείγματα Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που μελετήθηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, παρατηρούμε διαφοροποιήσεις σε σχέση με τον μη προωθημένο τόσο ως προς τα ροφημένα είδη στο φορέα και στο μέταλλο (Pt) αλλά και στο σχετικό πληθυσμό των ειδών αυτών, υποδηλώνοντας τη σημαντική επίδραση των μικτών οξειδίων στην επιφανειακή χημεία και ως εκ τούτου την καταλυτική αποδοτικότητα.

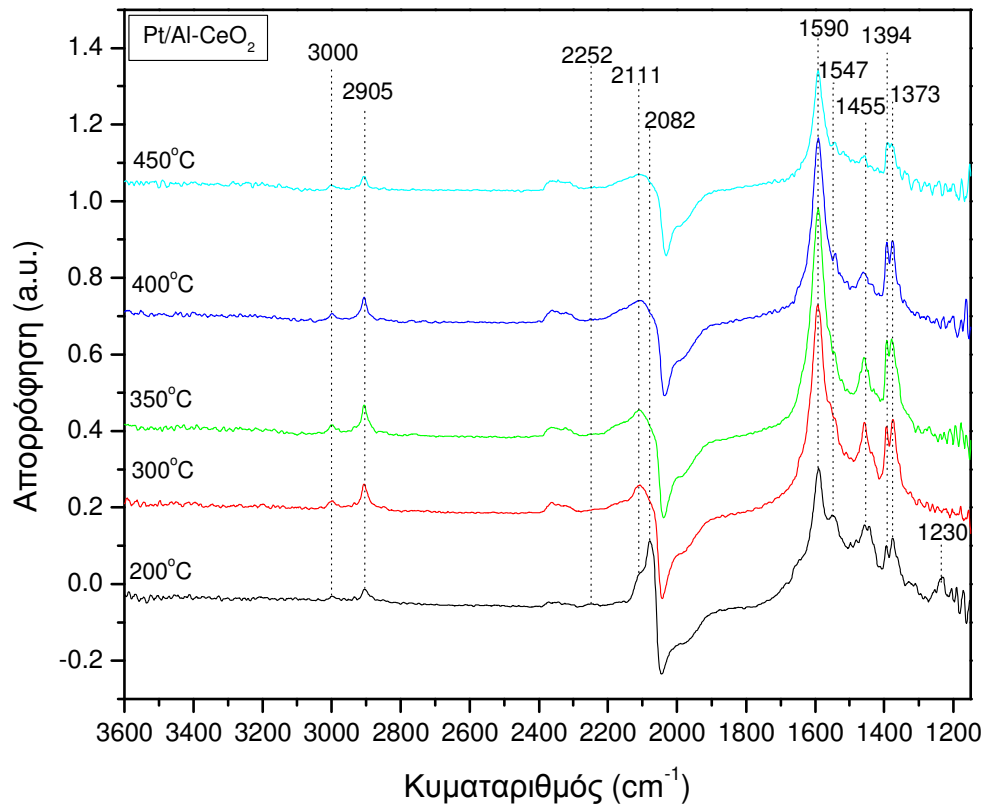
Ειδικότερα, σε αντίθεση με τον μη προωθημένο καταλύτη, στην επιφάνεια των τροποποιημένων με μικτά οξείδια Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> στους 200°C, παρατηρούνται τρεις

κορυφές στην περιοχή  $2300-1800\text{ cm}^{-1}$ , μια στα  $2111\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο CO σε οξειδωμένα κέντρα Pt, ενώ οι κορυφές στα  $2082$  και  $2071\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδονται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένα κέντρα Pt σε πολλαπλά επίπεδα (terrace sites) και αναβαθμούς (step sites), αντίστοιχα [24]. Όπως είναι φανερό, η ένταση των κορυφών αυτών εξαρτάται σημαντικά από τη σύσταση του μικτού οξειδίου. Λαμβάνοντας υπόψη όμως τις σημαντικές διαφορές στη διασπορά του Pt (πίνακας 5.2) ανάμεσα στους τροποποιημένους καταλυτικούς μετατροπείς που μελετούνται, δικαιολογούνται και οι διαφορές στις εντάσεις των καρβονυλικών ειδών, άρα και το σχετικό πληθυσμό των ειδών αυτών. Είναι επίσης αξιοσημείωτο, ότι στην επιφάνεια του μη προωθημένου καταλύτη δεν παρατηρήθηκαν κορυφές καρβονυλικών ειδών σε ανηγμένα κέντρα μετάλλου, σε αντίθεση με τους τροποποιημένους καταλύτες, που χαρακτηρίζονται από αυξημένες ποσότητες γραμμικά ροφημένου CO τόσο σε οξειδωμένα αλλά κυρίως σε ανηγμένα κέντρα Pt. Αυτή είναι μια πολύ σημαντική παρατήρηση που υποδηλώνει ότι η προσθήκη μικτών οξειδίων βασισμένων στο Ce επιφέρει σημαντική τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης και της μορφολογίας του Pt. Καθώς, όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα ανηγμένα κέντρα Pt θεωρούνται πιο ενεργά κατά την επιτέλεση αντιδράσεων που σχετίζονται με την τριοδική καταλυτική χημεία [25], τα παρόντα αποτελέσματα μπορούν να εξηγήσουν τη βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά των τροποποιημένων με μικτά οξείδια καταλυτών.

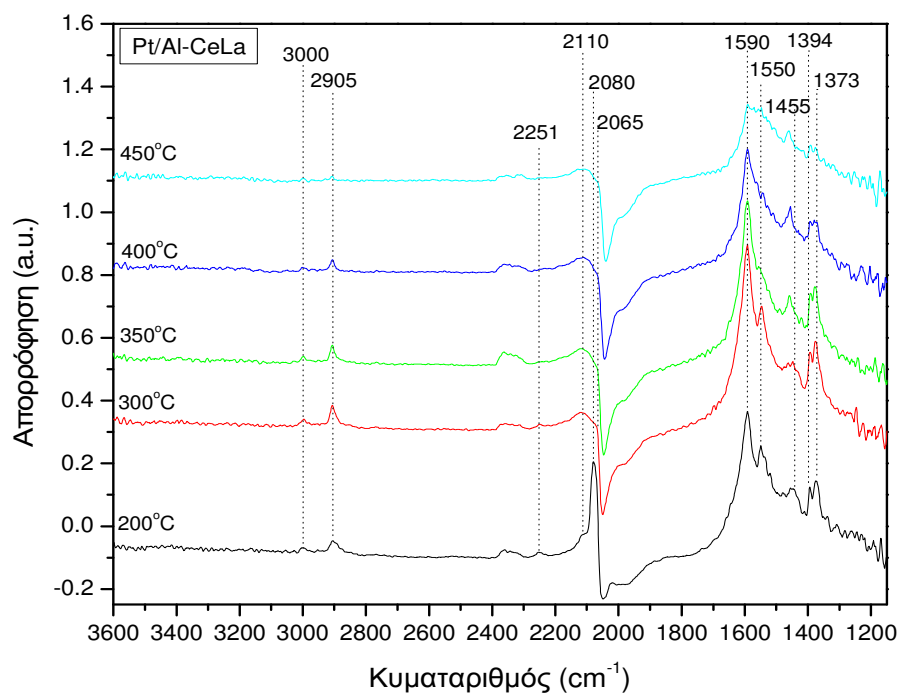
Επίσης, σημαντικές διαφορές παρατηρούνται και στην επιφάνεια του φορέα, στην περιοχή απορρόφησης  $1700-1100\text{ cm}^{-1}$ . Όπως και στην περίπτωση του μη προωθημένου καταλύτη Pt/Al, στην επιφάνεια των τροποποιημένων φορέων, σχηματίζονται φορμικά ( $1590, 1394$  και  $1373\text{ cm}^{-1}$ ), οξικά ( $1547$  και  $1455\text{ cm}^{-1}$ ) και νιτρώδη είδη ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ). Σε αντίθεση όμως με τον μη προωθημένο καταλύτη όπου τα καρβοξυλικά είδη εμφανίζονται σε θερμοκρασίες ανώτερες των  $300^\circ\text{C}$ , στους τροποποιημένους καταλύτες εμφανίζονται από τους  $200^\circ\text{C}$ , σε μεγάλες ποσότητες όπως φαίνεται από τις εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών απορρόφησης, υποδηλώνοντας ότι τα μικτά οξείδια του Ce ενεργοποιούν την οξείδωση του  $C_3H_6$  σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, μέσω του σχηματισμού καρβοξυλικών ειδών, τα οποία θεωρούνται ενεργά ενδιάμεσα για την αντίδραση αυτή [26]. Στους  $300^\circ\text{C}$ , η ένταση

των καρβοξυλικών ειδών μεγιστοποιείται και στη συνέχεια ελαττώνεται βαθμιαία με την άνοδο της θερμοκρασίας, υποδεικνύοντας την έναρξη της οξείδωσης του  $C_3H_6$  στη θερμοκρασία αυτή, όπως επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα ενεργότητας.

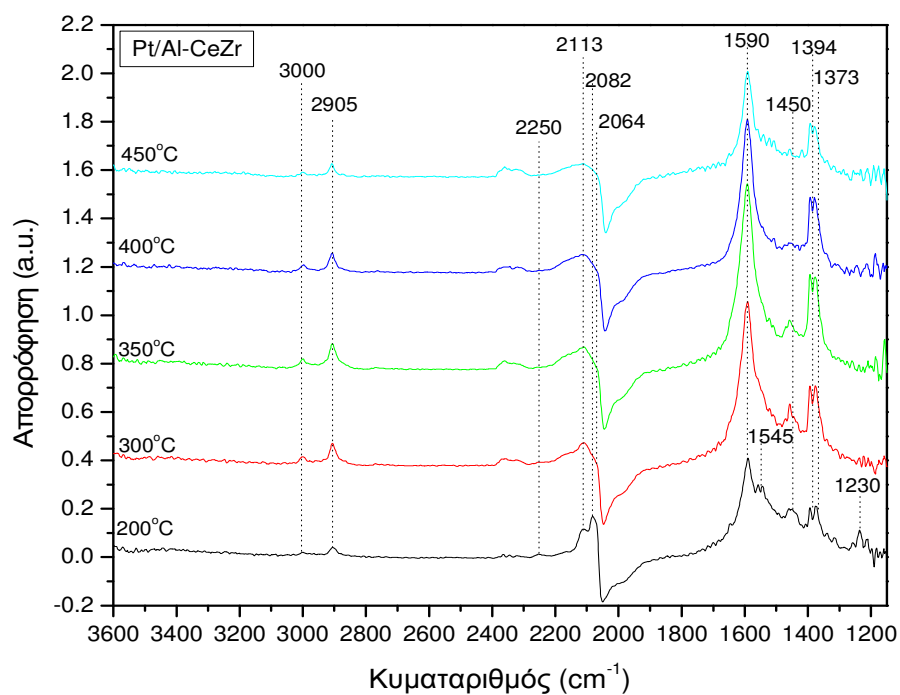
Σημαντική επίσης διαφορά μεταξύ των ενισχυμένων και του μη ενισχυμένου καταλύτη αποτελεί η εμφάνιση ισοκυανικών ειδών ( $2252\text{ cm}^{-1}$ ) στους τροποποιημένους καταλύτες από τους  $200^\circ\text{C}$ , σε αντίθεση με τον μη ενισχυμένο  $Pt/Al$ , όπου εμφανίζονται σε θερμοκρασίες άνω των  $300^\circ\text{C}$ . Όπως συζητήθηκε εκτενέστατα στο κεφάλαιο 4, τα ισοκυανικά είδη θεωρούνται εξαιρετικά ενεργά ενδιάμεσα κάτω από τις παρούσες συνθήκες.



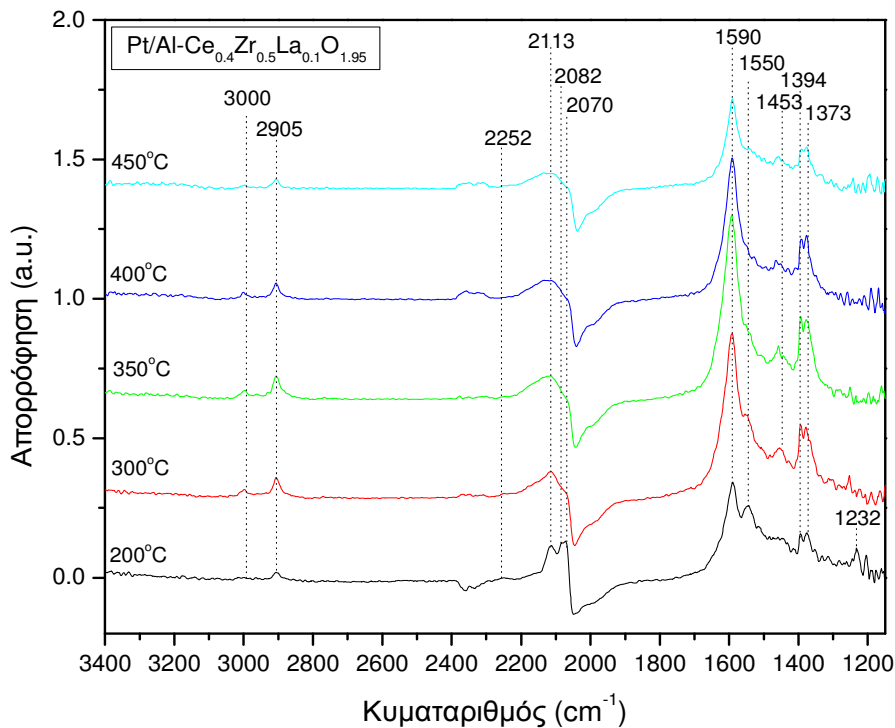
**Σχήμα 5.12** Φάσματα DRIFT για τον 'φρέσκο'  $Pt/Al-Ce$ , κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1%  $NO$ , 0.7%  $CO$ , 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ ,  $F_{tot} = 80\text{ cm}^3/\text{min}$ ).



**Σχήμα 5.13** Φάσματα DRIFT για τον ‘φρέσκο’ Pt/Al-CeLa, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).



**Σχήμα 5.14** Φάσματα DRIFT για τον ‘φρέσκο’ Pt/Al-CeZr, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).



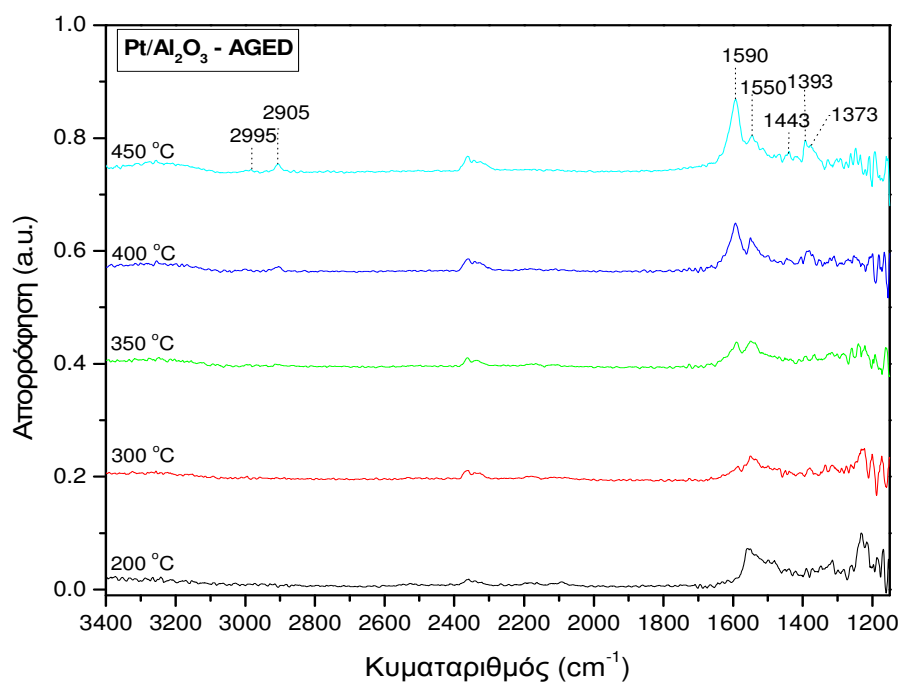
**Σχήμα 5.15** Φάσματα DRIFT για τον ‘φρέσκο’ Pt/Al-CeZrLa, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).

Στα σχήματα 5.16-5.20 παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C για τους ‘γηρασμένους’ καταλύτες, ο φορέας των οποίων τροποποιήθηκε με μικτά οξείδια του Ce. Συγκρίνοντας τα φάσματα με τα αντίστοιχα των σχημάτων 5.11-5.15 που ελήφθησαν για τους ‘φρέσκους’ καταλύτες, παρατηρείται καταστολή των ζωνών απορρόφησης των ροφημένων ειδών σε όλα τα δείγματα, τόσο στα κέντρα μετάλλου όσο και στο φορέα. Όπως προκύπτει από τους πίνακες 5.2 και 5.3, όπου παρουσιάζεται η διασπορά, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Pt και η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων που μελετήθηκαν, η μείωση της έντασης των κορυφών απορρόφησης των ροφημένων ειδών μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια ειδικής επιφάνειας του φορέα [26] γεγονός που ευνοεί τη συσσωμάτωση του μετάλλου, μετά από θερμική επεξεργασία των δειγμάτων στους 900°C, όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του πίνακα 5.2.

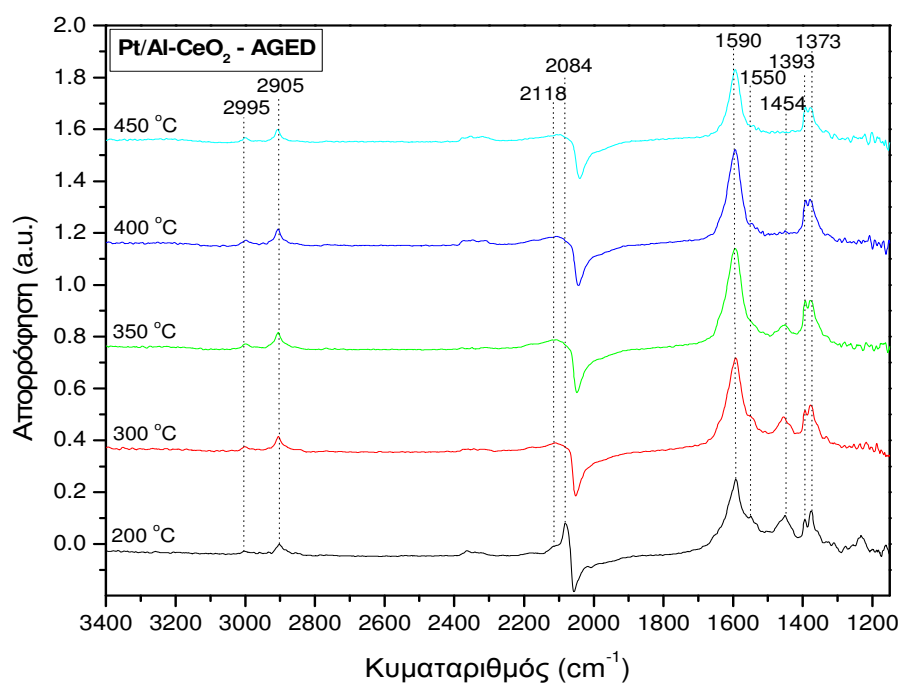
Ειδικότερα, στην επιφάνεια του Pt/Al παρατηρείται απουσία καρβονυλικών ειδών ροφημένων στο μέταλλο σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε, ενώ η ένταση των ροφημένων ειδών στο φορέα έχει μειωθεί αισθητά, εξηγώντας την αμελητέα καταλυτική απόδοσή του μετά τη θερμική γήρανση. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στη συσσωμάτωση των σωματιδίων του Pt κατά τη θερμική επεξεργασία όπως επιβεβαιώνεται και από τη σημαντική αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt (πίνακας 5.2) αλλά και από μετρήσεις XRD που πραγματοποιήθηκαν.

Αντίθετα, τα δείγματα με τους τροποποιημένους φορείς παρουσιάζονται πιο ανθεκτικά στην απενεργοποίηση λόγω θερμικής επεξεργασίας, εμφανίζοντας ζώνες απορρόφησης μεγαλύτερης έντασης τόσο στο μέταλλο όσο και στο φορέα, εξηγώντας την αυξημένη καταλυτική απόδοση των υλικών αυτών ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση. Πιο αναλυτικά, στην επιφάνεια των ενισχυμένων καταλυτών, σχηματίζονται όλες οι ζώνες απορρόφησης που παρατηρήθηκαν στους 'φρέσκους' καταλύτες, αλλά σε μικρότερη ένταση: γραμμικά ροφημένο CO σε οξειδωμένα ( $2115-2118\text{ cm}^{-1}$ ) και ανηγμένα κέντρα Pt ( $2072-2084\text{ cm}^{-1}$ ), φορμικά ( $1590, 1393$  και  $1373\text{ cm}^{-1}$ ), οξικά ( $1550$  και  $1443\text{ cm}^{-1}$ ) και νιτρώδη είδη ( $1232\text{ cm}^{-1}$ ) ροφημένα στο φορέα.

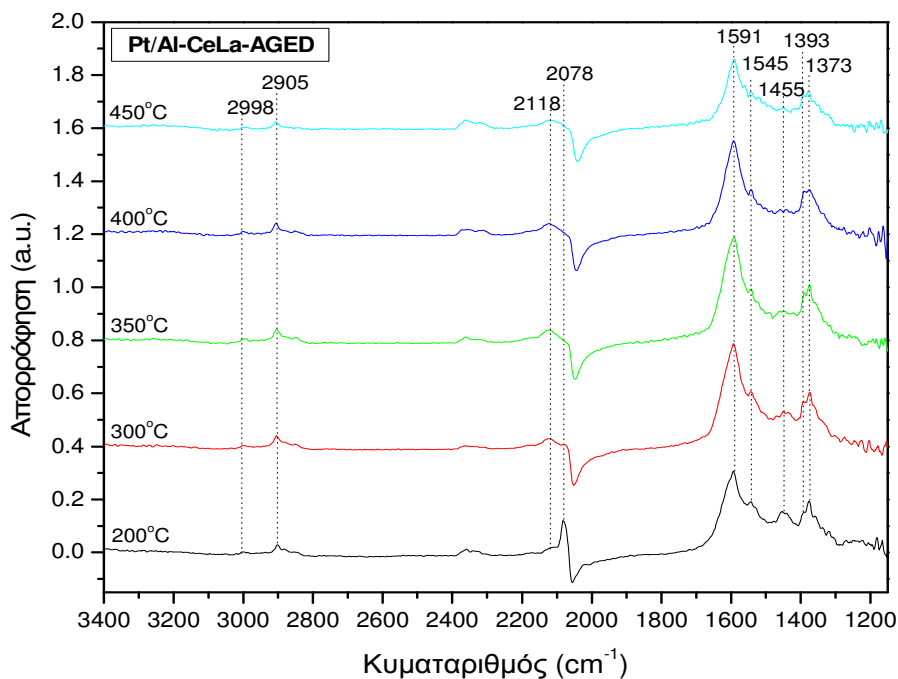




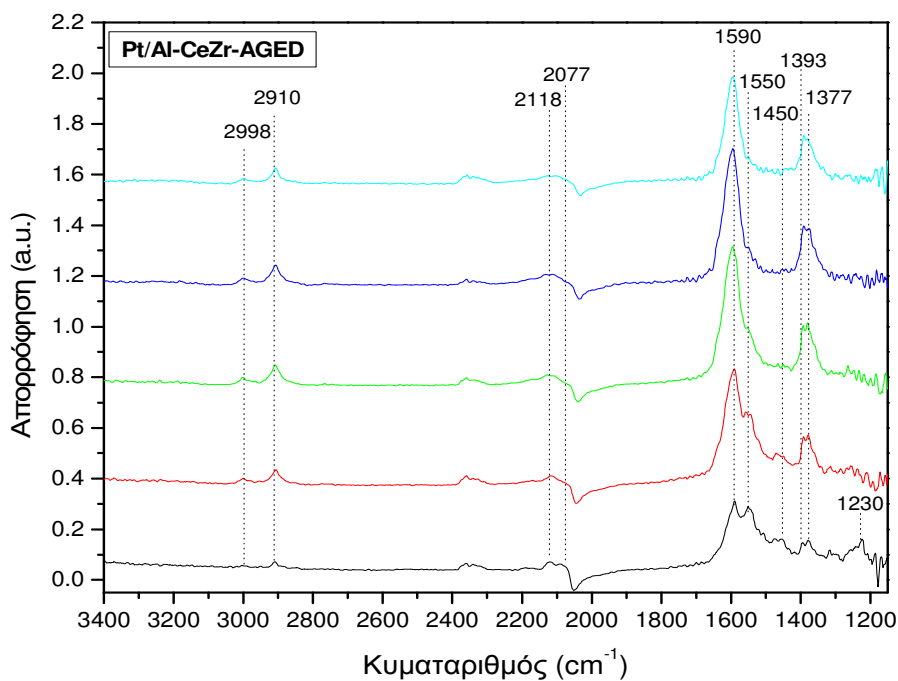
**Σχήμα 5.16** Φάσματα DRIFT για τον 'ξηρασμένο' καταλύτη Pt/Al, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).



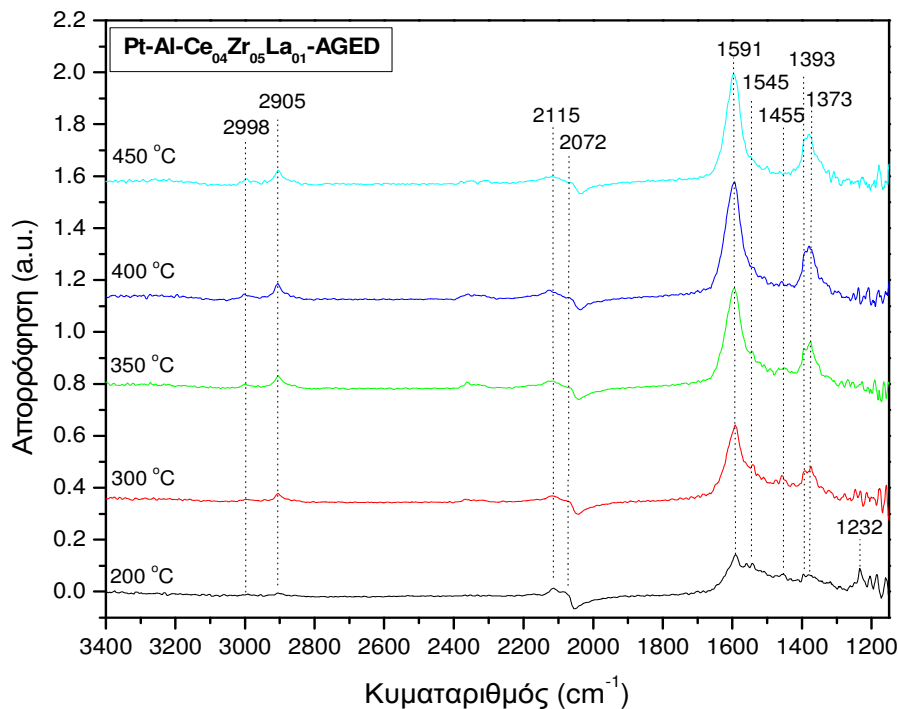
**Σχήμα 5.17** Φάσματα DRIFT για τον 'ξηρασμένο' καταλύτη Pt/Al-Ce, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).



**Σχήμα 5.18** Φάσματα DRIFT για τον 'γηρασμένο' καταλύτη Pt/Al-CeLa, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).



**Σχήμα 5.19** Φάσματα DRIFT για τον 'γηρασμένο' καταλύτη Pt/Al-CeZr, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).



**Σχήμα 5.20** Φάσματα DRIFT για τον ‘ξηρασμένο’ καταλύτη Pt/Al-CeZrLa, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min).

### 5.3.6 Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού, επιβεβαιώνεται η ευεργετική δράση του CeO<sub>2</sub> στην τριοδική συμπεριφορά καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα έναυσης (σχήματα 5.1-5.4) αλλά και τον πίνακα 5.2 όπου παρουσιάζεται η διασπορά και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του μετάλλου, το CeO<sub>2</sub>, βελτιώνει την ενεργότητα των καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τη διασπορά του Pt από 10 σε 76% στα ‘φρέσκα’ δείγματα και τη διατηρεί σε υψηλά ποσοστά ακόμα και μετά από θερμική γήρανση. Εντούτοις, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα έναυσης στα ‘ξηρασμένα’ δείγματα (σχήματα 5.5-5.8), το CeO<sub>2</sub> αδυνατεί να σταθεροποιήσει επαρκώς το φορέα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, περιορίζοντας έτσι τη θερμική σταθερότητα αυτού του καταλύτη. Το μειονέκτημα αυτό του CeO<sub>2</sub> οφείλεται στη μεγάλη απώλεια ειδικής επιφάνειας (57%) κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων CeO<sub>2</sub> (όπως αποκαλύπτεται και από τα διαγράμματα XRD που

ελήφθησαν για τις ανάγκες της δεύτερης διδακτορικής διατριβής που χρηματοδότησε το έργο ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606) και κατ' επέκταση στην απώλεια της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και τη φτωχή θερμική σταθερότητα [1]. Οι Morterra et al. [27], παρατήρησαν ότι η προσθήκη  $CeO_2$  στην  $Al_2O_3$  δεν επιφέρει ουσιαστική σταθεροποίησή της, αλλά τροποποιεί τις επιφανειακές της ιδιότητες όπως επιβεβαιώθηκε και από τα πειράματα DRIFTS. Ειδικότερα, οι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι η παρουσία κατιόντων Ce σταθεροποιεί σε υψηλές θερμοκρασίες τα όξινα κατά Lewis κέντρα του συστήματος  $CeO_2-Al_2O_3$ . Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, η σταθεροποίηση της  $Al_2O_3$  από το  $CeO_2$  ενισχύεται κάτω από αναγωγικές συνθήκες μέσω του σχηματισμού του περοβσκίτη  $CeAlO_3$  [28], όπου τα ιόντα  $Ce^{3+}$  είναι διασπαρμένα στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$ . Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες, η σταθεροποίηση είναι αναποτελεσματική εξαιτίας της μερικής οξείδωσης των ιόντων  $Ce^{3+}$  με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων  $CeO_2$ , τα οποία έχουν την τάση να συσσωματώνονται στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$ .

Αντίθετα, οι ενισχυμένοι με μικτά οξείδια βασισμένα στο Ce, καταλύτες  $Pt/Al_2O_3$  επέδειξαν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά πριν και κυρίως μετά από θερμική γήρανση (σχήματα 5.1-5.4 και 5.5-5.8). Είναι πλέον ευρέως γνωστό ότι ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους αντιμετώπισης της φτωχής θερμικής σταθερότητας του  $CeO_2$ , αποτελεί η προσθήκη  $ZrO_2$  στο πλέγμα του. Πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι τα μικτά οξείδια  $CeO_2-ZrO_2$  παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC) σε σχέση με το  $CeO_2$ , καλύτερες οξειδωαναγωγικές ιδιότητες, αυξημένη θερμική σταθερότητα και βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [5,6,9,10,29-36]. Οι βελτιωμένες αυτές ιδιότητες, οφείλονται στη δημιουργία ατελειών οι οποίες προκαλούνται από την εισαγωγή του  $Zr^{4+}$  στο πλέγμα του  $CeO_2$ , αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου [9,30-38]. Διάφοροι μελετητές αναφέρουν [7,33,37,39,40] ότι τα στερεά διαλύματα  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  που επιδεικνύουν τις υψηλότερες τιμές ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και οξειδωαναγωγικής συμπεριφοράς, είναι αυτά με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Zr, τα οποία χαρακτηρίζονται από κυβική συμμετρία (c). Οι Nelson και Schulz [41], αναφέρουν ότι για ατομικές περιεκτικότητες σε Ce στο μικτό οξείδιο από 25 έως 100% δεν

παρατήρησαν άλλες φάσεις εκτός από την φάση κυβικής συμμετρίας που χαρακτήριζε τα μικτά οξείδια διαφορετικών αναλογιών Ce/Zr που μελετήθηκαν. Επίσης, οι Guo et al. [42], παρατήρησαν ότι η ειδική επιφάνεια των μικτών οξειδίων  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , αυξανόταν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ce, σε αντίθεση με τη θερμική σταθερότητα η οποία μειωνόταν με αύξηση της ατομικής αναλογίας Ce/Zr. Οι Kaspar et al. [40], μελέτησαν τα φυσικοχημικά και δομικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά μιας σειράς μικτών οξειδίων  $CeZrO_2$  και παρατήρησαν ότι υψηλές περιεκτικότητες σε Zr μειώνουν δραματικά το ρυθμό συσσωμάτωσης διατηρώντας την κυβική συμμετρία του μικτού οξειδίου μετά από θερμική επεξεργασία στους  $1000^\circ C$ . Σύμφωνα με τους συγγραφείς, το σύστημα αυτό χαρακτηρίζεται από πληθώρα ατελειών, γεγονός το οποίο απέδωσαν στην αντιστρεπτή μετάπτωση από την ψευδο-κυβική δομή ( $t''$ ) στην  $t'$ , στις περιεκτικότητες αυτές. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η ύπαρξη ατελειών στα συστήματα  $CeO_2-ZrO_2$  συσχετίζεται άμεσα με την ικανότητα αποθήκευσης/απελευθέρωσης  $O_2$  και κατ' επέκταση τις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών αυτών [29,40,43]. Επίσης είναι σημαντική η σταθεροποίηση της κυβικής συμμετρίας σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς τα μικτά οξείδια αυτής της δομής περιέχουν τα πιο ευκίνητα και ευκόλως αναγόμενα οξυγόνα, με αποτέλεσμα αυτή η φάση να παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου σε σύγκριση με την τετραγωνική και την μονοκλινή δομή [44].

Παρότι η προσθήκη  $ZrO_2$  στο πλέγμα του  $CeO_2$  προσφέρει βελτιωμένης θερμικής σταθερότητας στερεά διαλύματα, ο διαχωρισμός φάσης του μικτού οξειδίου είναι πιθανός σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [45]. Ο διαχωρισμός φάσης του στερεού διαλύματος  $CeO_2-ZrO_2$  είναι ανεπιθύμητος καθώς οδηγεί στο σχηματισμό μιας φάσης πλούσιας σε Ce η οποία χαρακτηρίζεται από φτωχή θερμική σταθερότητα και μια φάση πλούσια σε Zr η οποία χαρακτηρίζεται από φτωχή καταλυτική απόδοση. Για τη σταθεροποίηση της κυβικής συμμετρίας ακόμα και για υψηλές περιεκτικότητες σε Zr σε υψηλές θερμοκρασίες, πολλοί ερευνητές [46-55], πρότειναν την προσθήκη μικρών ποσοτήτων τρισθενών κατιόντων όπως  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  και  $Bi^{3+}$  στα μικτά οξείδια  $CeO_2-ZrO_2$ . Οι Vidmar et al. [46], υποστήριξαν ότι τα τρισθενή αυτά κατιόντα προωθούν την ομοιογένεια των υλικών αυτών και βελτιώνουν την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου ακόμα και σε χαμηλές

θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι He et al. [47], αναφέρουν ότι η παρουσία  $Y^{3+}$  σε καταλύτες  $Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$  εκτός από τα παραπάνω, αυξάνει τη συγκέντρωση ιόντων  $Ce^{3+}$ , την κινητικότητα του πλεγματικού  $O_2$  και κατά συνέπεια την τριοδική καταλυτική συμπεριφορά. Οι Jiachiu et al. [48], αναφέρουν ότι καταλύτες  $Pt-Rh/Ce_{0.35}Zr_{0.55}Y_{0.1}$  επιδεικνύουν καλύτερη τριοδική συμπεριφορά ακόμα και μετά από υδροθερμική επεξεργασία στους  $1000^{\circ}C$  για 5 hrs, σε σύγκριση με τον αντίστοιχο καταλύτη  $Pt-Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , ενώ ταυτόχρονα το στερεό διάλυμα  $Ce_{0.35}Zr_{0.55}Y_{0.1}O_{1.95}$ , χαρακτηρίζεται από την ίδια κυβική δομή με το  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , παρουσιάζοντας μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια μετά από θερμική επεξεργασία στους  $1000^{\circ}C$  για 5 hrs. Η ίδια ερευνητική ομάδα αναφέρει ότι η προσθήκη La σε καταλύτες  $Pd/Ce_xZr_{1-x}O_2$ , μειώνει τις θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων και περιορίζει τη μεταβολή των μετατροπών του NO και του  $C_3H_8$ , κατά τη συνεχή εναλλαγή του λόγου A/F, ενώ αυξάνει τη θερμική σταθερότητα των συστημάτων αυτών [49]. Επιπλέον, οι Atribak et al. [50], μελέτησαν τις φυσικοχημικές ιδιότητες και την καταλυτική απόδοση δειγμάτων  $CeO_2$ ,  $Ce_xY_{1-x}O_2$ ,  $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$  και  $Ce_{0.85-x}Zr_{0.15}Y_xO_2$  μετά από έψηση στους  $1000^{\circ}C$  και αναφέρουν ότι όλοι οι καταλύτες  $Ce_xY_{1-x}O_2$  που μελετήθηκαν είναι πιο ενεργοί από το  $CeO_2$  για την αντιμετώπιση της αιθάλης από μηχανές diesel, ενώ οι καταλύτες  $Ce_{0.85-x}Zr_{0.15}Y_xO_2$  εμφανίζουν τις υψηλότερες μετατροπές και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης. Τα αποτελέσματα αποδόθηκαν στο γεγονός ότι η παρουσία  $Y^{3+}$  εμποδίζει την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών ενώ ταυτόχρονα ευνοεί τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου. Οι παραπάνω αναφορές επιβεβαιώνονται και από τα παρόντα αποτελέσματα καθώς ο τροποποιημένος καταλύτης με το μικτό οξείδιο  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  εμφανίζει καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες ως προς τη μετατροπή των τριών ρύπων πριν και μετά από θερμική γήρανση στους  $900^{\circ}C$  σε σύγκριση με τον  $Pt/Al-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ .

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε τις κυριότερες παρατηρήσεις από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την εφαρμογή των τεχνικών περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) στους καταλύτες που μελετήθηκαν, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για τις ανάγκες της δεύτερης διδακτορικής διατριβής του έργου ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606 [1].

Σύμφωνα με τις μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε απουσία ξεχωριστών κορυφών  $ZrO_2$  και  $La_2O_3$  στα δείγματα που περιέχουν Zr και La, γεγονός που αντικατοπτρίζει το σχηματισμό στερεού διαλύματος κυβικής συμμετρίας μεταξύ των οξειδίων-τροποποιητών καθώς και τη διατήρησή του μετά τη θερμική γήρανση. Επίσης στα δείγματα αυτά, δεν παρατηρήθηκε  $\alpha-Al_2O_3$  σε αντίθεση με το γηρασμένο δείγμα Pt/Al, γεγονός που υποδεικνύει ότι η παρουσία των μικτών οξειδίων καθυστερεί το μετασχηματισμό της  $\gamma-Al_2O_3$  σε  $\alpha-Al_2O_3$  [1].

Επιπλέον, μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) που πραγματοποιήθηκαν σε 'φρέσκο' και 'γηρασμένο' δείγμα του βέλτιστα τροποποιημένου Pt/Al- $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , έδειξαν ότι το μικτό οξείδιο βρίσκεται υψηλά και ομοιόμορφα διασπαρμένο στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$  ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση [1]. Με αυτό τον τρόπο περιορίζεται η επαφή των σωματιδίων της  $Al_2O_3$  μεταξύ τους, καθυστερώντας έτσι την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων της και κατ' επέκταση το μετασχηματισμό της σε  $\alpha-Al_2O_3$ . Ταυτόχρονα η παρουσία της  $Al_2O_3$  εμποδίζει το διαχωρισμό φάσης του στερεού διαλύματος μετά από θερμική γήρανση, δικαιολογώντας την αυξημένη θερμική σταθερότητα των καταλυτικών υλικών που έχουν τροποποιηθεί με μικτά οξείδια  $Ce_xZr_yLa_zO_\delta$ .

Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν και άλλοι ερευνητές οι οποίοι μελέτησαν την αλληλεπίδραση της  $Al_2O_3$  με μικτά οξείδια  $CeO_2-ZrO_2$  [2,8,36,56-62]. Οι Kozlón et al. [56], μελέτησαν τη δομή δειγμάτων  $Ce_{0.45}Zr_{0.55}O_2-Al_2O_3$  παρασκευασμένων με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και παρατήρησαν τη δημιουργία ενός και μοναδικού στερεού διαλύματος υψηλά διασπαρμένου στην  $Al_2O_3$ , ακόμα και μετά από θερμική γήρανση υπό οξειδωτικές συνθήκες στους  $900^\circ C$ . Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η  $Al_2O_3$  σταθεροποιεί το μέγεθος κρυσταλλιτών του μικτού οξειδίου κάτω από ισχυρή οξειδωαναγωγική και θερμική επεξεργασία. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν πρόσφατα και οι Chuang et al. [57], οι οποίοι συνέθεσαν καταλυτικά υλικά  $Al_2O_3-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  που χαρακτηρίζονται από μια και μοναδική φάση  $CeO_2-ZrO_2$ , η οποία διατηρείται ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ( $1200^\circ C$ ), εμποδίζοντας το σχηματισμό  $\alpha-Al_2O_3$ . Τα υλικά αυτά εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα, αντίσταση στο διαχωρισμό των φάσεων και στην ανάπτυξη των σωματιδίων του

στερεού διαλύματος, διατηρώντας σε υψηλά επίπεδα το φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η  $Al_2O_3$  δρα σαν παρεμποδιστής των φαινομένων διάχυσης στο μικτό οξείδιο. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μικτών οξειδίων  $CeO_2-ZrO_2$  θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της άμεσης επαφής των σωματιδίων μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση η ύπαρξη ενός οξειδίου ( $Al_2O_3$ ) που δεν αντιδρά με το μικτό οξείδιο στη στερεά φάση, εμποδίζει την άμεση επαφή των σωματιδίων του άρα και την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Morikawa et al. [58], οι οποίοι αναφέρουν την αυξημένη ειδική επιφάνεια δειγμάτων  $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$  σε σύγκριση με δείγματα χωρίς  $Al_2O_3$  μετά από γήρανση υπό ατμόσφαιρα αέρα στους  $1000^\circ C$ . Συγκεκριμένα, το δείγμα που περιείχε  $Al_2O_3$  εμφάνιζε ειδική επιφάνεια  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  σε αντίθεση με αυτό χωρίς  $Al_2O_3$  που εμφάνιζε  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μικτού οξειδίου ήταν  $9.7 \text{ nm}$  σε σύγκριση με τα δείγματα χωρίς  $Al_2O_3$  που έφτανε τα  $19.6 \text{ nm}$ . Επιπλέον, οι υποστηριγμένοι καταλύτες Pt επέδειξαν υψηλότερες τιμές απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC-r) όταν ο φορέας περιείχε και  $Al_2O_3$ , καθώς και μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών Pt μετά από θερμική γήρανση στους  $1000^\circ C$ . Επιπλέον, η ερευνητική ομάδα του Kaspar [60], μελέτησε την αλληλεπίδραση του  $H_2$  με καταλύτες  $Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2/Al_2O_3$  και απέδειξαν ότι οι αυξημένη ικανότητα διάχυσης (spillover) του συστήματος  $Pt/CeO_2-ZrO_2$  διατηρείται και ότι μετά από επανοξειδωση των καταλυτών η σταθερότητα των ειδών  $Ce(III)$  αυξάνεται υπό την παρουσία της  $Al_2O_3$ .

Τα αποτελέσματα της επιτόπιας φασματοσκοπικής μελέτης (DRIFTS) κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων επέδειξαν την τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης και της μορφολογίας του Pt από τα μικτά οξείδια που βασίζονται στο  $CeO_2$  και τη δημιουργία ανηγμένων κέντρων Pt, τα οποία θεωρούνται εξαιρετικά ενεργά ως προς τη μετατροπή του CO και του NO [63], σε αντίθεση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη Pt/Al ο οποίος εμφανίζει μικρής έντασης κορυφές απορρόφησης CO σε οξειδωμένα κέντρα Pt. Μια άλλη απόδειξη ότι η τροποποίηση του φορέα με μικτά οξείδια  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$  επιδρά στη μορφολογία του Pt, είναι η εμφάνιση ζωνών απορρόφησης CO σε κέντρα Pt στη διεπιφάνεια μετάλλου-μικτού οξειδίου κατά τη ρόφηση CO στα πειράματα προσδιορισμού της διασποράς του Pt, τα οποία θεωρούνται εξαιρετικά ενεργά για την μετατροπή του



CO [63,64] και του NO [63,64]. Επιπλέον, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές [65-68], τα ανηγμένα κέντρα  $Ce^{3+}$  είναι ενεργά για την αναγωγή του NO προς  $N_2$  ή  $N_2O$ , συμβάλλοντας έτσι στην αυξημένη μετατροπή του σε καταλύτες των οποίων ο φορέας περιέχει  $CeO_2$ .

Εντούτοις, οι διαφορές στην καταλυτική απόδοση των ενισχυμένων μονολιθικών δοκιμών, δεν μπορεί να συσχετιστεί με τις τιμές διασποράς του πίνακα 5.2 αφού ο βέλτιστος ενισχυμένος καταλύτης  $Pt/Al-CeZrLa$  παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές διασποράς του Pt τόσο πριν όσο και μετά από θερμική γήρανση, υποδεικνύοντας ότι η διασπορά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Pt δεν αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους κάτω από τις παρούσες συνθήκες.

Με βάση την εκτενή συζήτηση που πραγματοποιήθηκε παραπάνω, οι διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων δειγμάτων θα πρέπει πιθανόν να αποδοθούν στην δημιουργία ατελειών στο πλέγμα του  $CeO_2$  κατά την ενσωμάτωση των ιόντων  $Zr^{4+}$  και  $La^{3+}$ , οι οποίες προωθούν την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και κατ' επέκταση την καταλυτική απόδοση καθώς και την τροποποίηση της επιφανειακής χημείας των καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  από τα μικτά οξείδια  $Ce_xZr_yLa_zO_8$ . Όπως αποκαλύφθηκε από τη μελέτη των καταλυτών με περίθλαση ακτίνων-X, στον βέλτιστο ενισχυμένο καταλύτη παρεμποδίζεται ο μετασχηματισμός της  $\gamma-Al_2O_3$  σε  $\alpha-Al_2O_3$ , ενώ ταυτόχρονα δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσης του στερεού διαλύματος μετά από θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$  για 5 hrs [1]. Ταυτόχρονα, το στερεό διάλυμα είναι υψηλά και ομοιόμορφα διασπαρμένο στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$  όπως αποκάλυψε η μελέτη του δείγματος αυτού με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) [1], αυξάνοντας έτσι την επαφή των σωματιδίων Pt με το μικτό οξείδιο, δημιουργώντας εξαιρετικά ενεργά καταλυτικά κέντρα στη διεπιφάνεια Pt-μικτού οξειδίου [63,64].

#### 5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά και η θερμική σταθερότητα μονολιθικών δοκιμών  $Pt/Al_2O_3$  των οποίων ο φορέας έχει τροποποιηθεί με μικτά οξείδια του τύπου  $Ce_xZr_yLa_zO_8$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Τα αποτελέσματα ενεργότητας έδειξαν ότι η προσθήκη των μικτών οξειδίων βασισμένων στο  $CeO_2$  βελτιώνει σημαντικά την

ενεργότητα και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$  του μη ενισχυμένου καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$ , ενώ η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με την τροποποίηση του φορέα με το μικτό οξείδιο  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ . Επιπλέον, η παρουσία 10% $H_2O$ +10% $CO_2$  στον αντιδρόν αέριο μίγμα βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου με μικτά οξείδια καταλύτη  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , μετατοπίζοντας τις καμπύλες έναυσης των τριών ρύπων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες έως και 113°C, ενώ ο στοιχειομετρικός λόγος  $\lambda$  επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητά του, υποβαθμίζοντας τις μετατροπές του  $C_3H_6$  σε καθαρά αναγωγικές ( $\lambda=0.8$ ) και του  $NO$  σε οξειδωτικές συνθήκες ( $\lambda=1.2$ ), αντίστοιχα. Παρόλα αυτά η καταλυτική του απόδοση υπερέχει σε σύγκριση με αυτή που παρουσιάζει ο μη ενισχυμένος καταλύτης  $Pt/Al_2O_3$  σε όλο το εύρος συνθηκών που μελετήθηκε.

Η βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων με μικτά οξείδια  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$  καταλυτών μπορεί να αποδοθεί στην τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του  $Pt$  παρέχοντας ιδιαίτερα ενεργά ανηγμένα κέντρα  $Pt$  για τη ρόφηση του  $CO$  και του  $NO$ , τα οποία ευνοούν το σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών (ισοκυανιούχα είδη). Επιπλέον, η αυξημένη διασπορά τόσο του  $Pt$  όσο και των μικτών οξειδίων στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$  δημιουργεί ενεργά κέντρα στη διεπιφάνεια μετάλλου-μικτού οξειδίου, συμβάλλοντας στην αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. Η παρουσία των μικτών οξειδίων επιδρά θετικά στη θερμική σταθερότητα του καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$ , καθυστερώντας το μετασχηματισμό της  $\gamma-Al_2O_3$  σε  $\alpha-Al_2O_3$ , ενώ ταυτόχρονα η παρουσία των σωματιδίων της  $Al_2O_3$  περιορίζει τα φαινόμενα διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες, παρεμποδίζοντας έτσι τη συσσωμάτωση του μικτού οξειδίου.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Αγγελική Παπαβασιλείου, 'Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt', Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009.
- [2] R. Di Monte, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, C. Pazé and G. Gubitosa, *Inorg. Chim. Acta* 334 (2002) 318.
- [3] S. H. Oh, *J. Catal.* 124 (1990) 477.
- [4] A. Törnroona, M. Skoglundh, P. Thormählen, E. Fridell and E. Jobson, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 131.
- [5] J. Kašpar, P. Fornasiero and M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285.
- [6] A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa and J. Soria, *Appl. Catal. B* 38 (2002) 151.
- [7] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103.
- [8] R. Di Monte and J. Kašpar, *Catal. Today* 100 (2005) 27.
- [9] J. Kašpar, M. Graziani and P. Fornasiero, Ceria-Containing Three-way Catalysts, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science B.V., vol. 29 (2000) p. 159.
- [10] J. Kašpar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [11] J.R. González-Velasco, J.A. Botas, J.A. González-Marcos and M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 61.
- [12] J.A. Botas, M.A. Gutiérrez-Ortiz, M.P. González-Marcos, J.A. González-Marcos and J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 243.
- [13] T. Bunluesin, R.J. Gorte and G.W. Graham, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 107.
- [14] L. Ilieva, G. Pentaleo, J.W. Sobczak, I. Ivanov, A.M. Venezia and D. Andreeva, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 107.
- [15] Z. Lijuan, M. Xiaobo, C. Yaoqiang, Z. Junbo, W. Jianli, Z. Ming and G. Maochu, *J. Rare Earths* 25 (2007) 512.
- [16] X. Wu, L. Xu and D. Weng, *Appl. Surf. Sci.* 221 (2004) 375.
- [17] A. Holmgren, B. Andersson and D. Duprez, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 215.
- [18] W. Schießler, H. Vinek and A. Jentys, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 263.

- [19] D. K. Captain and M.D. Amiridis, *J. Catal.* 184 (1999) 377.
- [20] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 101.
- [21] A. Satsuma and K. Shimizu, *Prog. Energy Comb. Science* 29 (2003) 71.
- [22] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno and J. Skrzypek, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 311.
- [23] P. Panagiotopoulou and D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
- [24] O.S. Alexeev, S.Y. Chin, M.H. Engelhard, L. Ortiz-Soto and M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23430.
- [25] A. Kotsifa, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 136.
- [26] A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, A.B. Hungria, A. Iglesias-Juez, K. Duncan, R. Smith, J.A. Anderson, J.C. Conesa and J. Soria, *J. Catal.* 204 (2001) 238.
- [27] C. Morterra, V. Bolis and G. Magnacca, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1991.
- [28] A. Piras, A. Trovarelli and G. Dolcetti, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 77.
- [29] R. Di Monte and J. Kašpar, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633.
- [30] M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, *J. Alloys Compd.* 193 (1993) 73.
- [31] G. Colon, F. Valdivieso, M. Pijolat, R.T. Baker, J.J. Calvino and S. Bernal, *Catal. Today* 50 (1999) 271.
- [32] C. Bozo, F. Gaillard and N. Guilhaume, *Appl. Catal. A* 220 (2001) 69.
- [33] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergio, G. Gubitosa, A. Ferrero and M. Graziani, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- [34] M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon and S. Osuwan, *Catal. Today* 68 (2001) 53.
- [35] C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K. M. Rahmoeller and D. Belton, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 105.
- [36] M. Sugiura, *Catal. Surv. Asia* 7 (2003) 77.
- [37] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar and M. Graziani, *J. Catal.* 168 (1997) 386.
- [38] H. Muraki and G. Zhang, *Catal. Today* 63 (2000) 337.

- [39] P. P. Silva, F.A. Silva, L.S. Portela, L.V. Mattos, F.B. Noronha and C.E. Hori, *Catal. Today* 107-108 (2005) 734.
- [40] J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey and V. Serigo, *Inorg. Chim Acta* 349 (2003) 217.
- [41] A.E. Nelson and K.H. Schulz, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 206.
- [42] Y. Guo, G. Lu, Z. Zhang, S. Zhang, Y. Qi and Y. Liu, *Catal. Today* 126 (2007) 296.
- [43] E. Montov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne and S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11110.
- [44] G. Colon, M. Pijolat and F. Valdivieso, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3717.
- [45] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Catalytic Science Series vol. 2, Imperial College Press, London, 2001.
- [46] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa and M. Graziani, *J. Catal.* 171 (1997) 160.
- [47] H. He, H.X. Dai, L.H. Ng, K.W. Wong and C.T. Au, *J. Catal.* 206 (2002) 1.
- [48] G. Jiaxiu, Y. Shuhua, G. Maochu, S. Mei, Z. Junbo and C. Yaoqiang, *J. Rare Earths* 25 (2007) 179.
- [49] G. Jiaxiu, Y. Shuhua, G. Maochu, Z. Lei, W. Dongdong, Z. Ming and C. Yaoqiang, *Acta Phys.-Chem. Sin.* 23 (2007) 73.
- [50] I. Atribak, A. Bueno-Lopez and A. Garcia-Garcia, *J. Mol. Catal. A* 300 (2009) 103.
- [51] K. Minami, T. Masui, N. Imanaka, L. Dai and B. Pacaud, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 1132.
- [52] B. Yue, R. Zhou, X. Zheng and W. Lu, *Mat. Chem. Phys.* 114 (2009) 722.
- [53] H. Yucai, Y. Pin, L. Tao, J. Wei and L. Bing, *J. Rare Earths* 24 (2006) 86.
- [54] H. Yucai, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2949.
- [55] L.N. Ikryannikova, A.A. Aksenov, G.L. Markaryan, G.P. Muraveva, B.G. Kostyuk, A.N. Kharlanov and E.V. Lunina, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 225.
- [56] A.I. Kozlov, H.K. Do, A. Yezerets, P. Andersen, H.H. Kung and M.C. Kung, *J. Catal.* 209 (2002) 417.
- [57] C. Chuang, H. Hsiang, J.S. Hwang and T.S. Wang, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 387.

- [58] A. Morikawa, T. Suzuki, T. Kanazawa, K. Kikuta, A. Suda and H. Shinjo, *Appl. Catal. B* 78 (2008) 210.
- [59] M. Ozawa, K. Matuda and S. Suzuki, *J. Alloys Compd.* 303-304 (2000) 56.
- [60] P. Fornasiero, J. Kaspar, T. Montini, M. Graziani, V. Dal Santo, R. Psaro and S. Recchia, *J. Mol. Catal. A* 204-205 (2003) 683.
- [61] O. Adamopoulos, E. Bjorkman, Y. Zhang, M. Muhammed, T. Bog, L. Mussmann and E. Lox, *J. Europ. Ceram. Soc.* 29 (2009) 677.
- [62] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183.
- [63] J. Fan, X. Wu, R. Ran and D. Weng, *Appl. Surf. Science* 245 (2005) 162.
- [64] M. Itoh, M. Saito, M. Takehara, K. Motoki, J. Iwamoto and K. Machida, *J. Mol. Catal. A* 304 (2009) 159.
- [65] G. Ranga Rao, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kašpar, G. Vlaic, G. Balducci, S. Meriani, G. Gubitosa, A. Cremona and M. Graziani, *J. Catal.* 162 (1996) 162.
- [66] M. Adamowska, S. Muller, P. Da Costa, A. Krzton and P. Burg, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 278.
- [67] M. Daturi, N. Bion, J. Saussey, J.-C. Lavalley, C. Hedouin, T. Seguelon and G. Blanchard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 252.
- [68] A. Martinez-Arias, J. Soria, J.C. Conesa, X.L. Soane, A. Arcoya and J. Cataluna, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 1679.

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>

---

### 6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη ως προς την επίδραση μιας σειράς μικτών οξειδίων βασισμένων στο CeO<sub>2</sub>, στην τριοδική καταλυτική συμπεριφορά, τη θερμική σταθερότητα και την επιφανειακή χημεία καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Για την παρασκευή των τροποποιημένων φορέων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης, η οποία είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σύνθεση ομοιογενών στερεών διαλυμάτων.

Σύμφωνα με πολλούς ερευνητές, εκτός από τα κατάλληλα υλικά ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται και στη μέθοδο παρασκευής που επιλέγεται, αφού έχει πλέον αποδειχτεί ότι επιδρά άμεσα στην απόδοση του καταλυτικού συστήματος καθώς και στην θερμική του σταθερότητα [1-7] καθορίζοντας την ομοιογένεια του υλικού. Πράγματι, είναι κοινώς αποδεκτό [3,5,8] ότι η πλήρης ενσωμάτωση των κατιόντων προσθήκης στο μητρικό πλέγμα του CeO<sub>2</sub> είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ενίσχυση της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς και τη διατήρηση της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων του CeO<sub>2</sub> ακόμα και σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Προς την κατεύθυνση αυτή, στο κεφάλαιο αυτό αναζητείται η βέλτιστη μέθοδος παρασκευής αλλά και οι βέλτιστες πρόδρομες ενώσεις για την ανάπτυξη θερμικά σταθερών καταλυτικών μετατροπέων Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο φορέας των οποίων έχει τροποποιηθεί με στερεό διάλυμα Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>. Όπως αποδείχτηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο ο καταλυτικός μετατροπέας Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ενισχυμένος με το

συγκεκριμένο στερεό διάλυμα μικτών οξειδίων, παρουσίασε την καλύτερη θερμική και καταλυτική συμπεριφορά σε σύγκριση με μια σειρά μικτών οξειδίων  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$  που μελετήθηκαν.

## 6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ως κύριο υποστηρικτικό υλικό χρησιμοποιήθηκε φορέας  $\gamma-Al_2O_3$  ενισχυμένος με στερεό διάλυμα  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  σε ποσοστό 20 wt.%. Ως ενεργός φάση χρησιμοποιήθηκε ένα μόνο ευγενές μέταλλο, Pt, σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 wt.%). Για την παρασκευή του σύνθετου αυτού καταλυτικού φορέα μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής: (α) ταυτόχρονη συγκαταβύθιση των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων των μετάλλων Al, Ce, Zr και La ή χρήση της πρόδρομης ένωσης  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ , (β) διαδοχική συγκαταβύθιση των συστατικών αυτών και (γ) υγρός εμποτισμός με χρήση εμπορικής  $Al_2O_3$  (Aldrich, 150 mesh, 5.8 nm) ή αλούμινας προερχόμενης από καταβύθιση  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , όπως περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 3.1.1. Η εναπόθεση του Pt στον τροποποιημένο φορέα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Μετά από ξήρανση στους  $110^\circ C$  για 12 hrs ακολούθησε θερμική επεξεργασία με αέρα στους  $600^\circ C$  για 2 hrs. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι η παρασκευή των μονολιθικών δοκιμών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της κας Αγγελικής Παπαβασιλείου [9]. Στον Πίνακα 6.1 αναφέρεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης και τις πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν.



Πίνακας 6.1 Ταξινόμηση των καταλυτικών συστημάτων με βάση την μέθοδο παρασκευής .

Κωδικός Δειγμάτων	Μέθοδος παρασκευής	Πρόδρομη ένωση Ce	Πρόδρομη ένωση Al
C <sub>1</sub>	Ταυτόχρονη συγκαταβύθιση	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O
C <sub>2</sub>	Ταυτόχρονη συγκαταβύθιση	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O
SC <sub>1</sub>	Διαδοχική συγκαταβύθιση	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O
Imp <sub>1</sub>	Υγρός εμποτισμός	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Εμπορική σκόνη
Imp <sub>2</sub>	Υγρός εμποτισμός	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Σκόνη από καταβύθιση Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O

Για την παρασκευή των καταλυτικών μετατροπέων ακολούθησε εμβάπτιση κορδιερωτικών μονολιθικών υποστρωμάτων διαμέτρου 22 mm και μήκους 10 mm, μέσα στα αιωρήματα των καταλυτικών κόνεων. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή φόρτιση στο επίστρωμα (20 % κ.β. επί του συνολικού). Η αναλυτική διαδικασία περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3, παράγραφος 3.1.2. Στο τελευταίο στάδιο τα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε θέρμανση στους 600°C για 2 hrs (τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως 'φρέσκα'). Ακόμη, προκειμένου να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε μια επιπλέον θερμική κατεργασία στους 900°C για 5 hrs (τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως 'ξηρασμένα'). Η αξιολόγηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως επίστρωμα (washcoat) πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των τεχνικών της ποροσιμετρίας N<sub>2</sub> [9] και φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) σε 'φρέσκα' και 'ξηρασμένα' δείγματα σκόνης τα οποία είχαν υποστεί την ίδια θερμική επεξεργασία με τους μονόλιθους (αναλυτική περιγραφή των τεχνικών παρατίθεται στο κεφάλαιο 3, παράγραφοι 3.3.3 και 3.4).

Η καταλυτική αξιολόγηση των μονολιθικών δοκιμίων πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (0.1%

NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>), χρησιμοποιώντας πολύ υψηλές ταχύτητες χώρου (GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>). Πριν από τη διεξαγωγή οποιουδήποτε πειράματος ενεργότητας, τα εξεταζόμενα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε αναγωγή με 20% H<sub>2</sub>/He στους 400°C για 1 ώρα και στη συνέχεια προεπεξεργασία σε συνθήκες αντίδρασης για 1 ημέρα στους 500°C, με σκοπό την εξάλειψη υπολειμμάτων από τις πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις αλλά και τη διασφάλιση της σταθερής λειτουργίας τους.

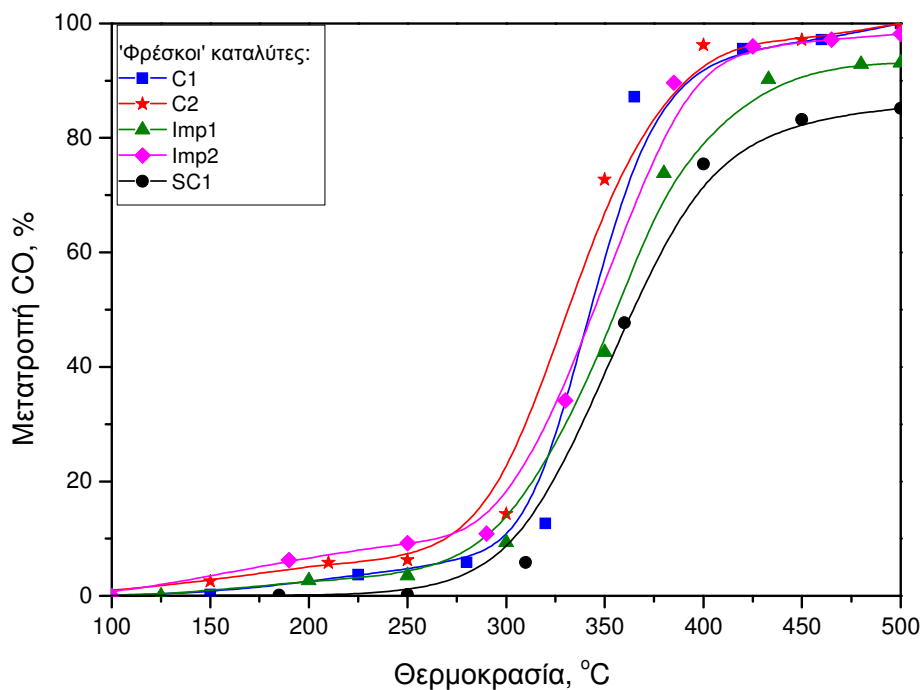
### 6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 6.3.1 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο

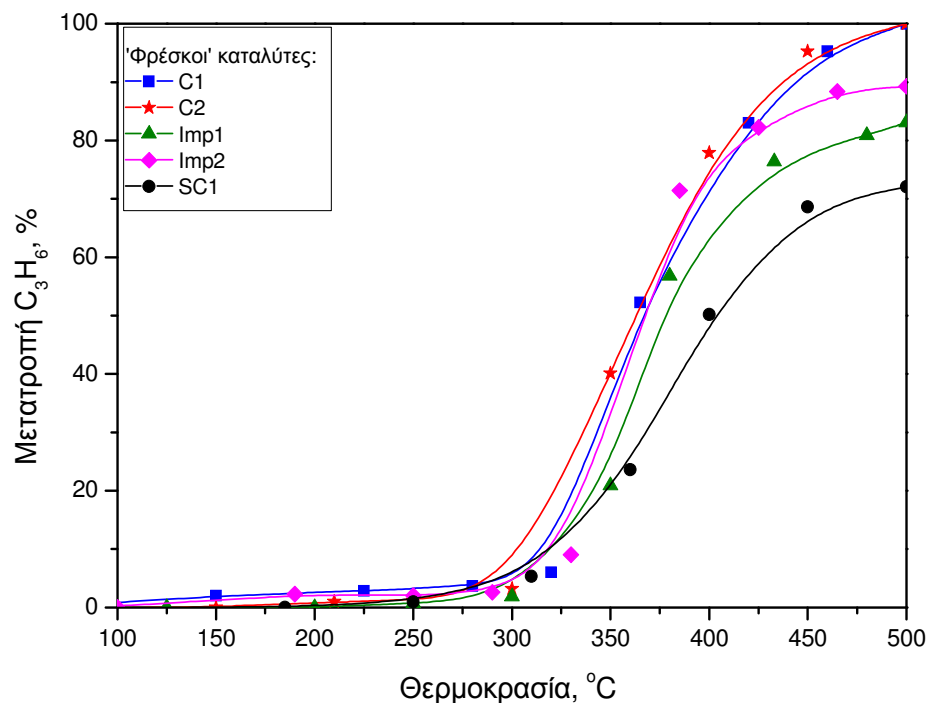
Στα σχήματα 6.1-6.4 παρουσιάζονται οι μετατροπές των ρύπων NO, CO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> καθώς και η εκλεκτικότητα ως προς N<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα.

Από την μελέτη των διαγραμμάτων για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα, είναι εμφανές ότι η μέθοδος παρασκευής επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα των καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (σχήματα 6.1-6.3). Συγκεκριμένα, οι καταλυτικοί μετατροπείς το επίστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης (C<sub>1</sub> και C<sub>2</sub>) παρουσιάζουν την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, με ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά από τον C<sub>2</sub>, επιδεικνύοντας 100 % μετατροπή και για τους τρεις ρύπους (NO, CO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), και χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης έως και 60°C σε σύγκριση με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τις άλλες μεθόδους. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (Imp<sub>1</sub> και Imp<sub>2</sub>), εμφανίζουν υποδεέστερη συμπεριφορά, επιτυγχάνοντας μέγιστες μετατροπές 93% και 98% για το CO, 83% και 89% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 79% και 86% για το NO, αντίστοιχα. Η χειρότερη καταλυτική συμπεριφορά παρουσιάζεται από τον καταλύτη που παράχθηκε με τη μέθοδο της διαδοχικής συγκαταβύθισης (SC<sub>1</sub>), ο οποίος παρουσιάζει μέγιστες μετατροπές 85%, 71% και 61% για το CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και το NO, αντίστοιχα, ενώ παράλληλα χαρακτηρίζεται από τις υψηλότερες θερμοκρασίες έναυσης και για τους τρεις ρύπους: 365°C για το CO, 404°C για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 430°C για το NO.

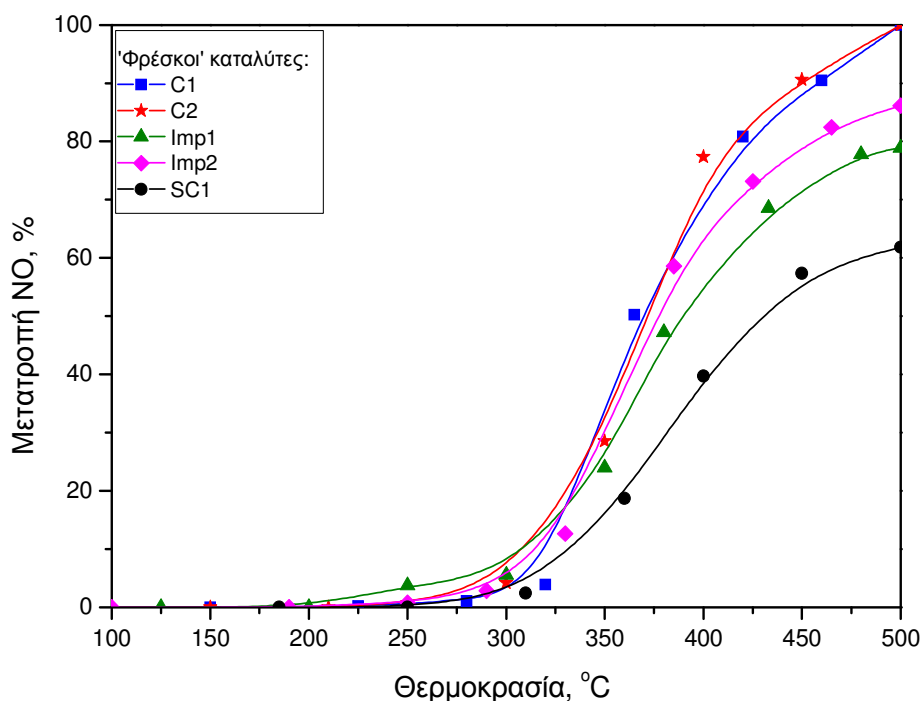
Σε αντίθεση με τους  $C_1$  και  $C_2$ , οι οποίοι επιτυγχάνουν τιμές εκλεκτικότητας οι οποίες κυμαίνονται σε πολύ υψηλά επίπεδα (87-97%), ο καταλύτης  $SC_1$  παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας προς  $N_2$  (56-87%). Ο καταλύτης  $Imp_1$  επιτυγχάνει τιμές εκλεκτικότητας οι οποίες κυμαίνονται από 63 έως 90%, ενώ η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  για το καταλυτικό δείγμα  $Imp_2$  ανέρχεται πάνω από 90% για όλο το θερμοκρασιακό διάστημα που μελετήθηκε (σχήμα 6.4).



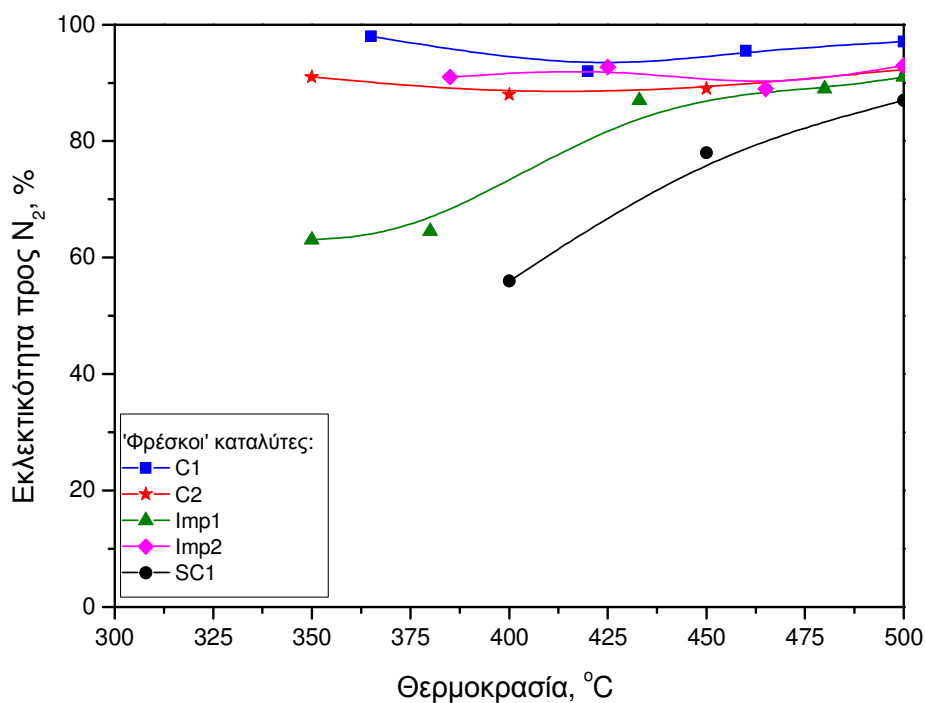
**Σχήμα 6.1** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 6.2** Μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 6.3** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 6.4** Εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.

### 6.3.2 Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στη θερμική σταθερότητα

Στα σχήματα 6.5-6.8 απεικονίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα καταλυτικής απόδοσης των θερμικά 'γηρασμένων' μονολιθικών δοκιμίων. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα αντίστοιχα των 'φρέσκων' καταλυτών (σχήματα 6.1-6.3) καθώς και τα δεδομένα των πινάκων 6.2 και 6.3 όπου παρουσιάζονται συγκριτικά οι μετατροπές στους 500°C και οι θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων πριν και μετά από θερμική γήρανση, είναι εμφανής η έντονη υποβάθμιση της τριοδικής καταλυτικής συμπεριφοράς όλων των δειγμάτων, υποδηλώνοντας την αρνητική επίδραση της θερμικής γήρανσης στην καταλυτική απόδοση. Ωστόσο, αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι η σημαντική επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην καταλυτική αποδοτικότητα.

Αναλυτικότερα, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με ταυτόχρονη συγκαταβύθιση εμφανίζονται ανθεκτικότεροι στην απενεργοποίηση εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας, σε αντίθεση με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τις άλλες μεθόδους. Οι C<sub>1</sub> και C<sub>2</sub> επιδεικνύουν μετατροπές κατά 20-30% υψηλότερες καθώς και θερμοκρασίες έναυσης χαμηλότερες έως και 65°C σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των υπόλοιπων δειγμάτων. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και της διαδοχικής συγκαταβύθισης παρουσιάζουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες έναυσης, 488-542°C, ενώ παράλληλα δεν καταφέρνουν να επιτύχουν μετατροπές μεγαλύτερες από 50-60% στο θερμοκρασιακό διάστημα που μελετήθηκε (σχήματα 6.5-6.7 και πίνακας 6.3). Σε αντίθεση με τα 'φρέσκα' δείγματα η χειρότερη καταλυτική συμπεριφορά παρουσιάζεται από τον Imp<sub>1</sub>, ο οποίος παρασκευάστηκε με χρήση εμπορικής Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ οι Imp<sub>2</sub> και SC<sub>1</sub> επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά, επιτυγχάνοντας μετατροπές στους 500°C, 47% και 53% για το CO, 36% και 38% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 32% και 28% για το NO, αντίστοιχα.

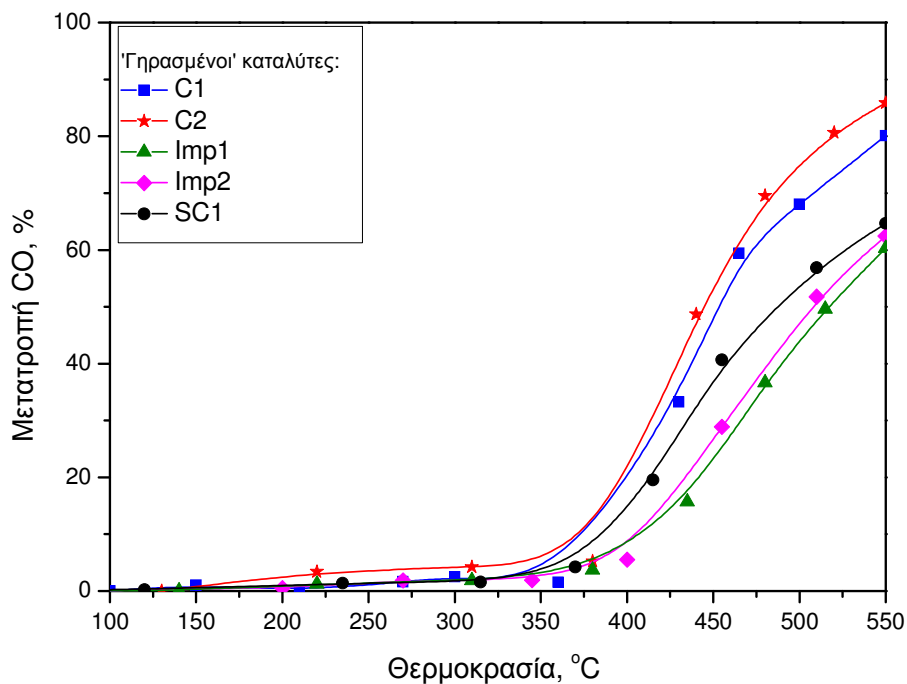
Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>. Τα δείγματα C<sub>1</sub> και C<sub>2</sub> επιδεικνύουν τις υψηλότερες τιμές οι οποίες κυμαίνονται από 90 έως 100%. Αντίθετα, οι καταλύτες Imp<sub>1</sub> και Imp<sub>2</sub> παρουσιάζουν σαφώς χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας (71-88%), ενώ ενδιάμεσες τιμές ελήφθησαν για τον SC<sub>1</sub> (88-95%).

**Πίνακας 6.2** Μετατροπή στους 500°C, του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

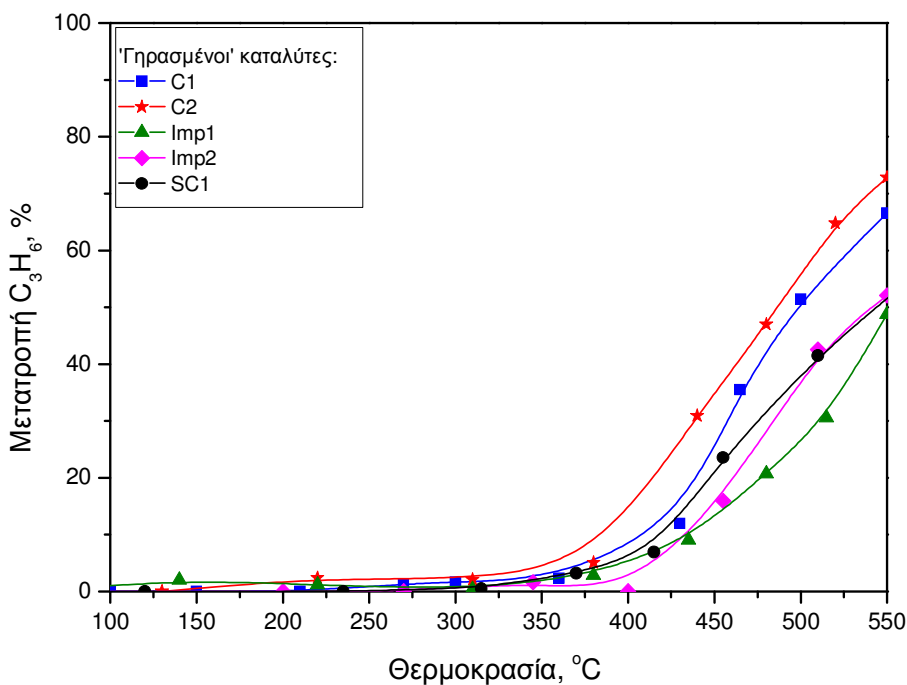
Καταλύτες	Μετατροπή CO (%)		Μετατροπή C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)		Μετατροπή NO (%)	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
<b>C<sub>1</sub></b>	100	68	100	51	100	50
<b>C<sub>2</sub></b>	100	75	100	56	100	53
<b>SC<sub>1</sub></b>	85	53	71	38	61	28
<b>Imp<sub>1</sub></b>	93	43	83	27	79	22
<b>Imp<sub>2</sub></b>	98	47	89	36	86	32

**Πίνακας 6.3** Θερμοκρασίες έναυσης  $T_{50}$  (°C) για τη μετατροπή του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Καταλύτες	Μετατροπή CO		Μετατροπή C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		Μετατροπή NO	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
<b>C<sub>1</sub></b>	340	453	365	498	370	498
<b>C<sub>2</sub></b>	332	445	363	485	369	496
<b>SC<sub>1</sub></b>	365	487	404	542	430	>550°C
<b>Imp<sub>1</sub></b>	355	507	377	>550°C	389	>550°C
<b>Imp<sub>2</sub></b>	345	518	366	542	377	>550°C

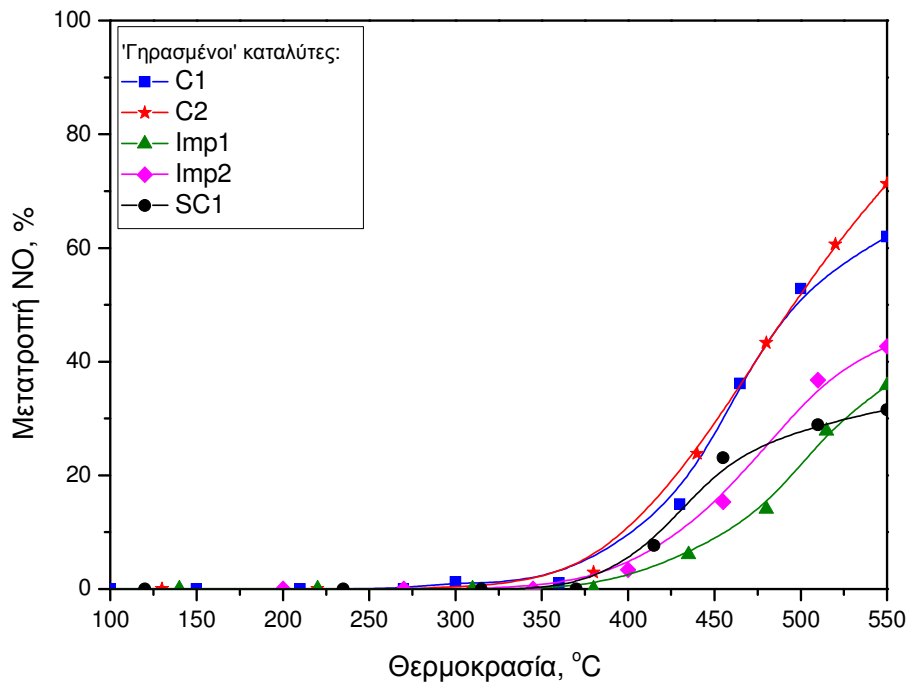


**Σχήμα 6.5** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'ξηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.

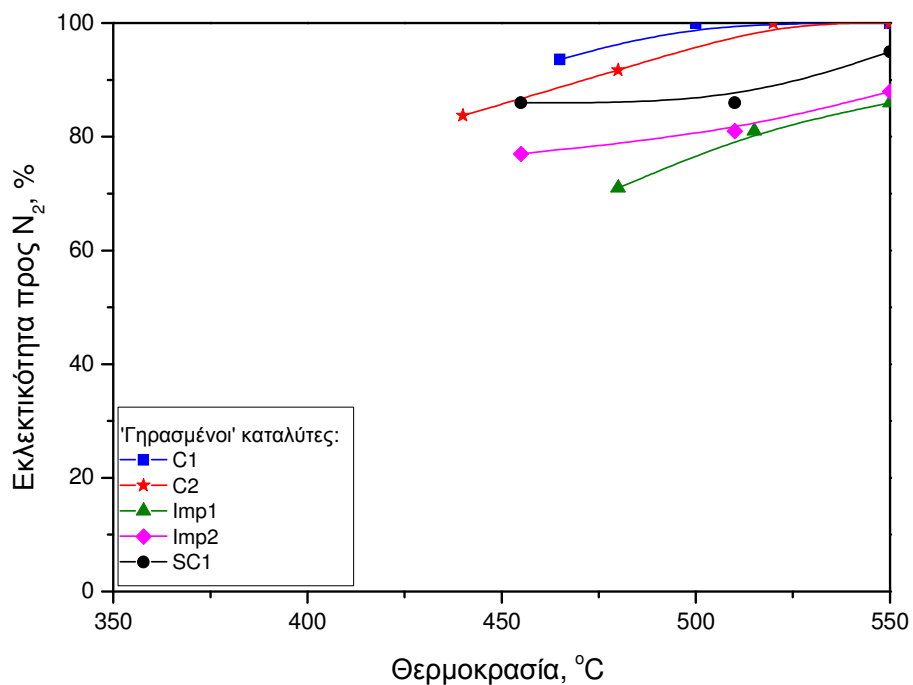


**Σχήμα 6.6** Μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'ξηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, GHSV=50000 hr<sup>-1</sup>.





**Σχήμα 6.7** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'ξηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 6.8** Εκλεκτικότητα προς  $N_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'ξηρασμένα' καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

### 6.3.3 Μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτικών δειγμάτων

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας ( $S_{\text{BET}}$ ) των καταλυτικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ποροσιμετρίας N<sub>2</sub> (BET) στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της κας Αγγελικής Παπαβασιλείου [9]. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των 'φρέσκων' και θερμικά 'γηρασμένων' καταλυτικών δειγμάτων συνοψίζονται στον πίνακα 6.4. Είναι εμφανές ότι όλα τα 'φρέσκα' δείγματα παρουσιάζουν υψηλές και παρόμοιες τιμές ειδικής επιφάνειας. Η διαφορά στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού οφείλεται στη διαφορά των αρχικών τιμών ειδικής επιφάνειας των διαφορετικών ειδών Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση· 155 m<sup>2</sup>/g για την εμπορική Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 207 m<sup>2</sup>/g για την Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε με καταβύθιση. Επίσης, από τα δεδομένα του πίνακα 6.4 προκύπτει ότι το ποσοστό απώλειας της ειδικής επιφάνειας μετά από θερμική γήρανση στους 900°C κυμαίνεται σε εύρος 41 με 51 %, με τα δείγματα C<sub>1</sub> και SC<sub>1</sub> να επιδεικνύουν το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας (51 και 50%, αντίστοιχα) [9].

Ο προσδιορισμός της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt, πραγματοποιήθηκε με ρόφηση CO στους 25°C, χρησιμοποιώντας την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFTS), συσχετίζοντας την ολοκληρωμένη ένταση (εμβασμό) των κορυφών  $\nu(\text{CO})$  με τη διασπορά (αναλυτική περιγραφή της μεθόδου παρατίθεται στην παράγραφο 3.3.3). Οι τιμές της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt πριν και μετά από θερμική γήρανση συνοψίζονται στον πίνακα 6.5. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του πίνακα 6.5, όσον αφορά τα 'φρέσκα' δείγματα η μέθοδος παρασκευής δεν επιδρά σημαντικά στη διασπορά των καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, καθώς όλα τα καταλυτικά δείγματα εμφανίζουν υψηλές και παρόμοιες τιμές διασποράς και μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών Pt. Εντούτοις, μετά από θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs, διαπιστώνεται σημαντική μείωση της διασποράς του μετάλλου σε ποσοστά περίπου 60% για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης και 75-86% για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τις υπόλοιπες μεθόδους. Συνεπακόλουθα, αυξάνεται και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Pt. Είναι εμφανές ότι η μέθοδος σύνθεσης των καταλυτών αυτών επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του Pt, με τη μέθοδο της ταυτόχρονης

συγκαταβύθισης να επιδεικνύει καταλύτες με διασπορές κατά τουλάχιστον 100% μεγαλύτερες εν συγκρίσει με τους καταλύτες που παρήχθησαν με τις υπόλοιπες μεθόδους.

**Πίνακας 6.4** Τιμές ειδικής επιφάνειας για τα 'φρέσκα' και 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους [9].

Δείγματα	S <sub>BET</sub>	S <sub>BET</sub>	Ποσοστό απώλειας ειδικής επιφάνειας ΔS <sub>BET</sub> , %
	'φρέσκα' (m <sup>2</sup> /g)	'γηρασμένα' (m <sup>2</sup> /g)	
C <sub>1</sub>	195	95	51
C <sub>2</sub>	200	111	44.5
SC <sub>1</sub>	175	88	50
Imp <sub>1</sub>	126	75	41
Imp <sub>2</sub>	180	107	41

**Πίνακας 6.5** Τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για τα 'φρέσκα' και 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα.

Κωδικός καταλύτη	Φρέσκα Δείγματα			Γηρασμένα Δείγματα			Ποσοστό απώλειας διασποράς ΔD %
	Εμβαδό κορυφών ν(CO)	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Εμβαδό κορυφών ν(CO)	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	
C <sub>1</sub>	3.34	52	2.7	1.12	19	7.3	63
C <sub>2</sub>	4.10	63	2.2	1.50	24	5.8	62
SC <sub>1</sub>	3.15	49	2.8	0.33	7	19.7	86
Imp <sub>1</sub>	3.11	48	2.9	0.68	12	11.5	75
Imp <sub>2</sub>	3.76	58	2.4	0.57	10	13.8	83

### 6.3.4 Μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε τις κυριότερες παρατηρήσεις από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την εφαρμογή των τεχνικών περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) στους καταλύτες που μελετήθηκαν, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο

Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια της δεύτερης διδακτορική διατριβής που χρηματοδότησε το έργο ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606 [9]. Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση των 'ξηρασμένων' δειγμάτων καθώς σε αυτά εστιάζονται σημαντικές διαφορές ως προς τα δομικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά.

#### Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων – Χ

Στην περίπτωση των 'ξηρασμένων' δειγμάτων  $C_1$ ,  $C_2$  και  $SC_1$  που προκύπτουν από τις μεθόδους της συγκαταβύθισης, στα διαγράμματα XRD ανιχνεύθηκαν οι εξής κρυσταλλικές φάσεις:  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\delta-Al_2O_3$ ,  $Pt^0$  και μία φάση κυβικής συμμετρίας σύμφωνη με τις χαρακτηριστικές κορυφές του  $CeO_2$ , που αντιστοιχεί στο στερεό διάλυμα οξειδίων  $CeO_2 - ZrO_2$ . Η απουσία επιπλέον κορυφών μη συμβατών με την κυβική συμμετρία – τετραγωνικής,  $t$ , συμμετρίας που αντιστοιχεί σε πλούσια σε  $ZrO_2$  φάση – καθώς και η διατήρηση του συμμετρικού σχήματος των κορυφών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσης του στερεού διαλύματος  $CeO_2-ZrO_2$  με θερμική κατεργασία και συνεπώς ότι με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται ομοιογένεια φάσης. Επιπλέον δεν παρατηρήθηκε έντονη κρυστάλλωση του υλικού, αφού δεν διαπιστώθηκε ιδιαίτερη αύξηση της έντασης αλλά ούτε και όξυνση των κορυφών. Εντούτοις ανιχνεύθηκαν ορισμένες κορυφές της  $\delta$ -αλούμινας επιβεβαιώνοντας την έναρξη του μετασχηματισμού της  $\gamma-Al_2O_3$  σε  $\delta-Al_2O_3$  [9].

Στην περίπτωση των δειγμάτων  $Imp_1$  και  $Imp_2$  που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού στα διαγράμματα XRD ανιχνεύθηκαν οι εξής κρυσταλλικές φάσεις:  $\gamma-Al_2O_3$ , η κυβική φάση που αντιστοιχεί στο στερεό διάλυμα οξειδίων,  $Pt^0$  και η τετραγωνική φάση του  $ZrO_2$ . Ο εντοπισμός της τετραγωνικής φάσης επιβεβαιώνει την μέχρι τώρα διαπίστωση, ότι με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού δεν επιτυγχάνεται η πλήρης ενσωμάτωση του Zr στο πλέγμα του  $CeO_2$  [5]. Ο διαχωρισμός αυτός όμως του στερεού διαλύματος οδηγεί στην αύξηση του αριθμού των σωματιδίων των οξειδίων προωθητών που παρεμβάλλονται μεταξύ των σωματιδίων της αλούμινας, τα οποία λειτουργούν ως εμπόδια διάχυσης με επακόλουθο την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του φορέα της αλούμινας

αφού δεν παρατηρήθηκε μετασχηματισμός της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι με αύξηση της θερμοκρασίας στους 900°C για 5 ώρες αποκαλύφθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του μεταλλικού Pt<sup>0</sup> [9] λόγω μεγέθυνσης των κρυσταλλιτών Pt, επιβεβαιώνοντας τις χαμηλές τιμές διασποράς των δειγμάτων αυτών (πίνακας 6.4).

#### Μελέτη των καταλυτών με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)

Από την εξέταση των εικόνων TEM που ελήφθησαν διαπιστώθηκε πως η μορφολογία των φρέσκων καταλυτικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους της συγκαταβύθισης συνίστανται από δύο περιοχές: μία αποτελούμενη από νανοκρυσταλλικά σωματίδια αλούμινας και οξειδίων και μία από φυλλοειδείς σχηματισμούς αυξημένου μεγέθους της τάξης των 0.5 μm. Οι φυλλοειδείς αυτοί σχηματισμοί μετά από χημικές αναλύσεις EDS και διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων βρέθηκε ότι είναι μονοκρύσταλλοι γ-αλούμινας. Η νανο-σωματιδιακή φύση του καταλυτικού φορέα διατηρείται ακόμα και μετά από θερμική γήρανση, όπου και πάλι διακρίθηκαν σφαιρικά σωματίδια της τάξης των 5-8 nm [9].

Στην περίπτωση των δειγμάτων που προέκυψαν από τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού μετά την γήρανση εντοπίζονται μεγεθυμένοι κρύσταλλοι του ευγενούς μετάλλου λόγω της φτωχής διασποράς των οξειδίων στην επιφάνεια της αλούμινας, όπως επέδειξαν οι χάρτες κατανομής Ce που ανακτήθηκαν σε πλήθος περιοχών. Αυτά τα ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης δεν παρατηρήθηκαν στην περίπτωση των δειγμάτων της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης [9].

#### **6.3.5 Συζήτηση**

Οι διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής που μελετήθηκαν, επιδεικνύουν καταλύτες με παρόμοια δομή και βελτιωμένη καταλυτική απόδοση πριν τη θερμική γήρανση. Ωστόσο, η θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs, τροποποιεί σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτικών δειγμάτων και οδηγεί σε σημαντική καταστολή της ενεργότητάς τους. Η απώλεια ειδικής επιφάνειας διευκολύνει τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών Pt, όπως επιβεβαιώνεται από την απώλεια της διασποράς του Pt και από μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) [9]. Η ανεπιθύμητη αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt έχει ως αποτέλεσμα την περιορισμένη καταλυτική συμπεριφορά, ενώ η έκταση της

απενεργοποίησης επηρεάζεται σημαντικά από τη μέθοδο παρασκευής που ακολουθείται.

Οι παρατηρούμενες διαφορές στην ειδική επιφάνεια των 'ξηρασμένων' δειγμάτων δεν μπορούν να εξηγήσουν τις διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά, καθώς για παράδειγμα τα δείγματα  $C_2$  και  $Imp_2$  χαρακτηρίζονται από ίδιες τιμές ειδικής επιφάνειας αλλά μεγάλη διαφορά ως προς την ενεργότητα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι όλα τα καταλυτικά δείγματα έχουν την ίδια σύσταση, προκύπτει ότι οι διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά πρέπει να αποδοθούν σε άλλους παράγοντες όπως η ομοιογένεια του υλικού, η διασπορά του Pt και ο πιθανός διαχωρισμός των φάσεων του στερεού διαλύματος.

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα XRD, BET, TEM [9] και τη διασπορά του Pt, σε συνδυασμό με την καταλυτική απόδοση των καταλυτικών δειγμάτων, προκύπτει ότι η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης οδηγεί στην ανάπτυξη καταλυτικών υλικών ανώτερης καταλυτικής απόδοσης και αυξημένης θερμικής σταθερότητας. Πιο συγκεκριμένα, η ταυτόχρονη συγκαταβύθιση των νιτρικών πρόδρομων ενώσεων όλων των υλικών επιτρέπει τη σύνθεση πιο ομοιογενών καταλυτικών υλικών με αυξημένη διασπορά του μικτού οξειδίου στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$  όπως αποκαλύφθηκε από τις εικόνες TEM που ελήφθησαν [9]. Επιπλέον, η συγκαταβύθιση επιτρέπει την εισαγωγή των κατιόντων Zr και La στο πλέγμα του  $CeO_2$  και παρέχει το σχηματισμό ενός μοναδικού στερεού διαλύματος μεταξύ των οξειδίων τροποποιητών [9]. Σαν αποτέλεσμα των ιδιοτήτων αυτών, παρατηρείται η αυξημένη αντίσταση στη συσσωμάτωση κατά τη θερμική επεξεργασία και η μειωμένη αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Pt. Η μέθοδος DRIFTS που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διασποράς και κατ' επέκταση το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Pt επιβεβαιώνει την παραπάνω θεώρηση (πίνακας 6.4). Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν βασιζόμενοι στην εργασία των Nagai et al. [10], οι οποίοι μελέτησαν τον μηχανισμό παρεμπόδισης της συσσωμάτωσης του Pt σε καταλύτες  $Pt/Al_2O_3$  και  $Pt/CeZrY$  κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και υποστήριξαν ότι η συσσωμάτωση του Pt λαμβάνει χώρα σύμφωνα με το μοντέλο μοριακής μετακίνησης. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η μετακίνηση αυτή παρεμποδίζεται από τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα με το σχηματισμό του δεσμού

Pt-O-Ce, ο οποίος δρα σαν 'άγκυρα' για τα άτομα Pt. Επομένως στην περίπτωση των καταλυτών της παρούσας μελέτης, η καλύτερη διασπορά των μικτών οξειδίων στην επιφάνεια της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως επιβεβαιώθηκε από τις εικόνες TEM που ελήφθησαν, παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση του Pt [9]. Με βάση τα παραπάνω, η βελτιωμένη ομοιογένεια του φορέα που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης συντελεί στη διατήρηση υψηλών τιμών διασποράς του Pt μετά τη θερμική γήρανση. Αυτό έχει ως επακόλουθο τη βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων αυτών σε σύγκριση με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Ο παράγοντας 'κλειδί' για την επιτυχία αυτής της μεθόδου αποτελεί η χρήση της πρόδρομης ένωσης Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O αντί για χρήση εμπορικής σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, επιτρέποντας την ανάμιξη όλων των συστατικών σε μοριακό επίπεδο.

Από τα διαγράμματα 6.1-6.8 είναι εμφανές ότι οι διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις CeO<sub>2</sub> (καταλύτες C<sub>1</sub> και C<sub>2</sub>) δεν επηρεάζουν σημαντικά την τριοδική συμπεριφορά ή τη θερμική σταθερότητα των υλικών που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές [3,11] στην περίπτωση του C<sub>1</sub> αναμένεται ο διαχωρισμός φάσης μετά από θερμική γήρανση, γεγονός το οποίο δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση αυτή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην παρουσία της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο εμποδίζει σημαντικά την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του μετασταθούς στερεού διαλύματος Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (όπως επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση TEM [9]) που θα μπορούσε να οδηγήσει στον ανεπιθύμητο διαχωρισμό φάσης μετά από θερμική γήρανση [12,13].

Τα μονολιθικά δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους της διαδοχικής συγκαταβύθισης και του υγρού εμποτισμού επέδειξαν σημαντικά μειωμένη καταλυτική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση όπως φαίνεται χαρακτηριστικά από τις καμπύλες έναυσης (σχήματα 6.1-6.8), παρουσιάζοντας παρόμοιες τιμές μετατροπής και για τους τρεις ρύπους (μικρότερες από 50%) και υψηλές θερμοκρασίες έναυσης. Όσον αφορά το δείγμα SC<sub>1</sub>, η χαμηλή καταλυτική απόδοση πριν τη θερμική γήρανση μπορεί να αποδοθεί στην ανομοιομορφία του υλικού, καθώς σύμφωνα με την ανάλυση των εικόνων TEM, διαπιστώθηκαν μεγάλες περιοχές όπου κυριαρχεί η Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι οποίες αναπτύχθηκαν περαιτέρω μετά από τη θερμική επεξεργασία του δείγματος στους 900°C [9]. Η ανομοιομορφία αυτή κατανομή του στερεού διαλύματος έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη επαφή της

ενεργής φάσης (Pt) με το στερεό διάλυμα, δικαιολογώντας τη χαμηλή απόδοση του καταλύτη SC<sub>1</sub> ως προς τη μετατροπή των τριών ρύπων και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>. Από τα παρόντα αποτελέσματα αλλά και σύμφωνα με άλλους ερευνητές [14-17], αναδύεται η σημασία της υψηλής διασποράς του στερεού διαλύματος στην επιφάνεια της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως προς την επίτευξη αυξημένων κέντρων στη διεπιφάνεια μεταξύ του Pt και του υποστρώματος και συνεπακόλουθα την υψηλή καταλυτική απόδοση.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (Imp<sub>1</sub> και Imp<sub>2</sub>), επέδειξαν υψηλές μετατροπές των τριών ρύπων μετά από έψηση στους 600°C. Εντούτοις, μετά από θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs, παρατηρήθηκε σημαντική απώλεια της ενεργότητάς τους, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη διασπορά του στερεού διαλύματος και του Pt στην επιφάνεια της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, όπως επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των δειγμάτων με TEM [9]. Επιπλέον, στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε διαχωρισμός φάσης του στερεού διαλύματος, γεγονός ανεπιθύμητο καθώς οδηγεί στη δημιουργία δυο φάσεων· μιας πλούσιας σε Ce με φτωχή θερμική σταθερότητα και μιας πλούσιας σε Zr φάση με περιορισμένη καταλυτική απόδοση εξαιτίας της μικρής αναγωγιμότητας της τετραγωνικής φάσης [3,8,13,18-20]. Η καταλυτική απόδοση είναι στενά συνυφασμένη με την υψηλή αναγωγιμότητα του στερεού διαλύματος και ως εκ τούτου την διατήρηση της κυβικής συμμετρίας. Παρόλα αυτά, ο διαχωρισμός φάσης του στερεού διαλύματος ευνοεί τη θερμική σταθερότητα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εξαιτίας του αυξημένου πληθυσμού παρεμποδιστών των φαινομένων διάχυσης, εμποδίζοντας την άμεση επαφή των σωματιδίων της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και κατ' επέκταση καθυστερώντας την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και το μετασχηματισμό της [15,21-23]. Το γεγονός αυτό εξηγεί την απουσία της δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καθώς και τη μικρότερη απώλεια ειδικής επιφάνειας μετά τη θερμική γήρανση.

#### 6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής (ταυτόχρονη συγκαταβύθιση, διαδοχική συγκαταβύθιση και υγρός εμποτισμός) για τη σύνθεση καταλυτικών μετατροπέων Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ο φορέας των οποίων έχει τροποποιηθεί με το στερεό διάλυμα Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>. Οι καταλυτικοί μετατροπείς



που αναπτύχθηκαν αξιολογήθηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, τόσο πριν, όσο και μετά από θερμική γήρανση στους 900°C για 5 hrs.

Ανάμεσα στις μεθόδους σύνθεσης που μελετήθηκαν, τα καλύτερα αποτελέσματα επιδεικνύει η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης καθώς παρέχει υλικά ανώτερης καταλυτικής συμπεριφοράς και θερμικής σταθερότητας μετά από γήρανση στους 900°C για 5 hrs. Η ανωτερότητα αυτή αποδίδεται στην ομοιογένεια του επιστρώματος που περιορίζει σημαντικά τη συσσωμάτωση του Pt, διατηρώντας τον αυξημένο αριθμό ενεργών κέντρων στη διεπιφάνεια μετάλλου-μικτού οξειδίου.

Η μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτικών επιστρωμάτων έδειξε ότι η ειδική επιφάνεια δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο, καθώς τα καταλυτικά υλικά που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια ειδικής επιφάνειας σε σύγκριση με αυτά που παρασκευάστηκαν με υγρό εμπότισμό. Αντίθετα, κρίσιμος παράγοντας για την καταλυτική απόδοση αποδείχθηκε ότι είναι η υψηλή διασπορά του στερεού διαλύματος στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$ , εμποδίζοντας την ανεπιθύμητη συσσωμάτωση τόσο του φορέα όσο και του μετάλλου. Τέλος, οι διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις Ce δεν επιδρούν σημαντικά στην ενεργότητα ή στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του επιστρώματος.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, P. Rumori, G. Gubitosa and M. Graziani, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 157.
- [2] M. Ozawa, K. Matuda, S. Suzuki, *J. Alloys Compd.* 303–304 (2000) 56.
- [3] C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller and D. Belton, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 105.
- [4] Y. Guo, G. Lu, Z. Zhang, S. Zhang, Y. Qi and Y. Liu, *Catal. Today* 126 (2007) 296.
- [5] A.I. Kozlov, H.K. Do, A. Yezerets, P. Andersen, H.H. Kung and M.C. Kung, *J. Catal.* 209 (2002) 417.
- [6] A. Morikawa, T. Suzuki, T. Kanazawa, K. Kikuta, A. Suda and H. Shinjo, *Appl. Catal. B* 78 (2008) 210.
- [7] O. Adamopoulos, E. Björkman, Y. Zhang, M. Muhammed, T. Bog, L. Mussmann and E. Lox, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 677.
- [8] R. Di Monte and J. Kašpar, *Catal. Today* 100 (2005) 27.
- [9] Αγγελική Παπαβασιλείου, 'Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt', Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009.
- [10] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103.
- [11] S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. De Avillez, M.IP. Da Silva, M.A. Fraga and L.G. Appel, *Appl. Catal. B* 58 (2005) 203.
- [12] R.D. Monte and J. Kašpar, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633.
- [13] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Catalytic Science Series, vol.2, Imperial College Press, London, 2001.
- [14] A. Törnroona, M. Skoglundh, P. Thormählen, E. Fridell and E. Jobson, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 131.
- [15] A. Morikawa, T. Suzuki, T. Kanazawa, K. Kiruta, A. Suda and H. Shinjoh, *Appl. Catal. B* 78 (2008) 210.
- [16] A. Iglesias-Juez, A. Martinez-Arias and M. Fernandez-Garcia, *J. Catal.* 221 (2004) 148.

- [17] A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa and J. Soria, *Appl. Catal. B* 38 (2002) 151.
- [18] M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon and S. Osuwan, *Catal. Today* 68 (2001) 53.
- [19] J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R.D. Monte, N. Hickey and V. Sergo, *Inorg. Chim. Acta* 349 (2003) 217.
- [20] P. Fornasiero, G. Balducci, R.D. Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero and M. Graziani, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- [21] H. Shinjoh, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 1061.
- [22] X. Wu, B. Yang and D. Weng, *J. Alloys Compd.* 376 (2004) 241.
- [23] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183.

### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ, ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> ΚΑΙ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

---

#### 7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο 4, έγινε μια εκτενής μελέτη της επίδρασης των ηλεκτροθετικών προωθητών (Na) στις ιδιότητες του καταλυτικού μετατροπέα Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, του οποίου ο φορέας είχε τροποποιηθεί με CeO<sub>2</sub> και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα επέδειξαν τη θεαματική βελτίωση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub> του ενισχυμένου με Na καταλύτη, καθώς και την αυξημένη θερμική σταθερότητα αυτού, σε αντίθεση με τον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Σε μια προσπάθεια ενίσχυσης της καταλυτικής συμπεριφοράς και της θερμικής σταθερότητας, στα κεφάλαια 5 και 6 μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση των μικτών οξειδίων του τύπου Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> στις ιδιότητες του καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα επέδειξαν αυξημένη ενεργότητα και θερμική σταθερότητα των δομικά ενισχυμένων με μικτά οξείδια Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται μια περαιτέρω ενίσχυση των βέλτιστα δομικά τροποποιημένων με μικτά οξείδια καταλυτών (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>), μέσω της προσθήκης επιφανειακών ενισχυτών (Na), προκειμένου να διαπιστωθεί η τυχόν συνέργεια των δομικών και επιφανειακών ενισχυτών.

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται αρχικά η καταλυτική συμπεριφορά όλων των καταλυτικών δειγμάτων που αναπτύχθηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο, τόσο πριν όσο και μετά από θερμική γήρανση στους 900°C για 5 hrs. Κατόπιν, με βάση τα βέλτιστα ενισχυμένα

καταλυτικά υλικά ελέγχεται η επίδραση ατμού και  $CO_2$  καθώς και η επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου λ στην καταλυτική απόδοση. Με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των δομικών και των επιφανειακών ενισχυτών στην επιφανειακή χημεία και κατ' επέκταση στην καταλυτική συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκε επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη, πριν και μετά από θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$ , κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο σε δυο επιλεγμένα καταλυτικά δείγματα με ίδια φόρτιση σε Na. Επιπλέον, η ενεργότητα του βέλτιστα ενισχυμένου με Na καταλυτικού μετατροπέα συγκρίνεται με αυτή ενός εμπορικού καταλύτη με 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα.

## **7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Τα καταλυτικά υλικά που μελετήθηκαν στο κεφάλαιο αυτό συνίστανται από τον φορέα  $\gamma-Al_2O_3$  τροποποιημένο με 20 wt.% μικτό οξείδιο  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  ή  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καθώς και από ένα μόνο ευγενές μέταλλο (Pt) σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 wt.%), ενισχυμένο με διαφορετικές φορτίσεις ηλεκτροθετικού προωθητή (Na). Η παρασκευή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της κας Αγγελικής Παπαβασιλείου [1]. Η παρασκευή του τροποποιημένου φορέα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης (αναλυτική περιγραφή στην παράγραφο 3.1.1) ενώ η προσθήκη του Pt στους φορείς διαφορετικής σύστασης πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας νιτρικό διάλυμα Pt, κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να προκύψει φόρτιση σε Pt 0.5 wt.%. Η προσθήκη του ηλεκτροθετικού προωθητή Na, πραγματοποιήθηκε επίσης με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας διάλυμα  $NaNO_3$  σε κατάλληλες ποσότητες ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις σε Na στα καταλυτικά επιστρώματα. Μετά από ξήρανση στους  $110^\circ C$  για 12 hrs ακολούθησε θερμική επεξεργασία με αέρα στους  $600^\circ C$  για 2 hrs.

Για την παρασκευή των καταλυτικών μετατροπέων ακολούθησε εμβάπτιση κορδιερίτικων μονολιθικών υποστρωμάτων διαμέτρου 22 mm και μήκους 10 mm, μέσα στα αιωρήματα των διαφορετικών καταλυτικών κόνεων. Η διαδικασία, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.1.2, επαναλαμβάνεται έως

επιτεύξεως της επιθυμητής φόρτισης σε επίστρωμα (20 wt.% επί του συνολικού). Στο τελευταίο στάδιο τα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε θέρμανση στους 600°C για 2 hrs· τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως ‘φρέσκα’. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στις καταλυτικές ιδιότητες μια σειρά δοκιμών υφίσταται επιπλέον θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs· τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως ‘γηρασμένα’. Στον πίνακα 7.1 αναφέρεται η σύσταση και ο κωδικός των μονολιθικών δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

**Πίνακας 7.1** Σύσταση επιστρώματος (washcoat) μονολιθικών καταλυτικών δοκιμών.

Κωδικός καταλύτη	Μοριακός τύπος μικτού οξειδίου	Σύσταση επιστρώματος (wt.%)				
		Pt	Na	CeO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Pt/Al-CeZrLa	Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	0	9.38	2.22	8.40
Pt/Al-CeLa	Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	0	16.17	3.83	-
Pt(Na)/Al	-	0.5	10	-	-	-
Pt(Na5)/Al-CeZrLa	Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	5	9.38	2.22	8.40
Pt(Na10)/Al-CeZrLa	Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	0.5	10	9.38	2.22	8.40
Pt(Na5)/Al-CeLa	Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	5	16.18	3.82	-
Pt(Na10)/Al-CeLa	Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	10	16.18	3.82	-
Pt(Na15)/Al-CeLa	Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.5	15	16.18	3.82	-

Η καταλυτική αξιολόγηση των μονολιθικών δοκιμών πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικό αντιδραστήρα χαλαζία (L=300mm, ID=24mm) συνεχούς ροής στο κέντρο του οποίου τοποθετήθηκαν τα μονολιθικά δοκίμια. Η καταλυτική απόδοση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών μελετήθηκε κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (S=1) χωρίς και υπό την παρουσία ατμού και CO<sub>2</sub> στο μίγμα, καθώς και κάτω από συνθήκες μεταβαλλόμενης σύστασης του μίγματος τροφοδοσίας από αναγωγικές (S=0.8) σε οξειδωτικές (S=1.2) στους 400°C. Η πειραματική διάταξη και διαδικασία των πειραμάτων ενεργότητας περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.2.

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της επιφανειακής συμπεριφοράς των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σαν επίστρωμα (washcoat) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) και της ποροσιμετρίας N<sub>2</sub> [1], σε

‘φρέσκα’ και ‘ξηρασμένα’ δείγματα σκόνης τα οποία υπέστησαν την ίδια θερμική επεξεργασία με τα μονολιθικά δοκίμια. Η πειραματική διάταξη και διαδικασία παρουσιάζονται αναλυτικά στις παραγράφους 3.3 και 3.4.

Στον πίνακα 7.2, παρουσιάζεται η διασπορά και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου (Pt) για τα ‘φρέσκα’ και ‘ξηρασμένα’ δείγματα, όπως προσδιορίστηκαν με την τεχνική DRIFTS μετά από ρόφηση CO στους 25°C, καθώς και το ποσοστό απώλειας διασποράς μετά τη θερμική γήρανση, ενώ στον πίνακα 7.3 η ειδική επιφάνεια  $S_{BET}$  των δειγμάτων αυτών.

**Πίνακας 7.2** Τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου (Pt) και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για τα ‘φρέσκα’ και ‘ξηρασμένα’ τροποποιημένα με μικτά οξειδία  $Ce_xZr_yLa_zO_\delta$  και Na καταλυτικά δείγματα  $Pt/Al_2O_3$ .

Κωδικός καταλύτη	Φρέσκοι καταλύτες			Ξηρασμένοι καταλύτες		
	Εμβαδό κορυφών $\nu(CO)$	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Εμβαδό κορυφών $\nu(CO)$	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
Pt/Al-CeZrLa	3.34	52	2.6	1.13	19	7.3
Pt/Al-CeLa	5.90	90	1.5	3.50	54	2.5
Pt(Na)/Al	0.5	9.3	14.8	<0.20	<5.0	>28
Pt(Na5)/Al-CeZrLa	1.18	19.4	7.1	<0.20	<5.0	>28
Pt(Na10)/Al-CeZrLa	1.03	17.3	8.0	<0.20	<5.0	>28
Pt(Na5)/Al-CeLa	2.11	33.4	4.1	<0.20	<5.0	>28
Pt(Na10)/Al-CeLa	0.99	16.6	8.3	<0.20	<5.0	>28
Pt(Na15)/Al-CeLa	0.32	6.6	21.0	<0.20	<5.0	>28

**Πίνακας 7.3** Τιμές ειδικής επιφάνειας για τα ‘φρέσκα’ και ‘ξηρασμένα’ τροποποιημένα με μικτά οξειδία  $Ce_xZr_yLa_zO_6$  και Na καταλυτικά δείγματα  $Pt/Al_2O_3$  [9].

Κωδικός καταλύτη	$S_{BET}$ ‘φρέσκα’ δείγματα ( $m^2/g$ )	$S_{BET}$ ‘ξηρασμένα’ δείγματα ( $m^2/g$ )	Ποσοστό απώλειας ειδικής επιφάνειας $\Delta S_{BET}, \%$
Pt/Al-CeZrLa	195	95	51
Pt/Al-CeLa	196	74	62
Pt(Na)/Al	71	80	-
Pt(Na5)/Al-CeZrLa	121	77	36
Pt(Na10)/Al-CeZrLa	51	32	37
Pt(Na5)/Al-CeLa	134	63	53
Pt(Na10)/Al-CeLa	39	41	-
Pt(Na15)/Al-CeLa	15	9	40

### 7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 7.3.1 Επίδραση του Na στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο

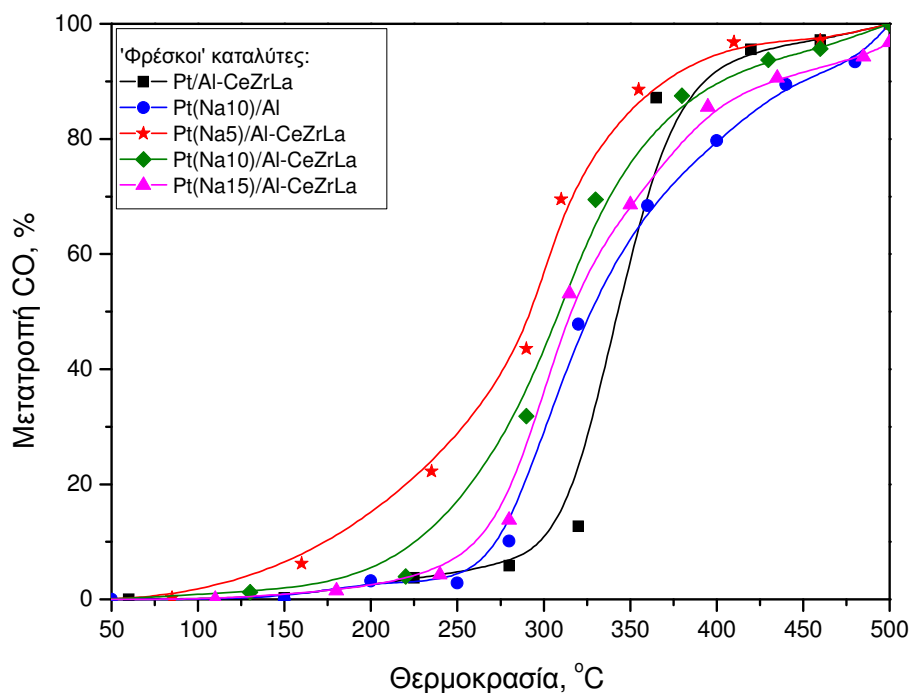
Στα σχήματα 7.1-7.4 παρουσιάζεται η τριοδική καταλυτική συμπεριφορά καθώς και η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων για τα ‘φρέσκα’ μονολιθικά δοκίμια  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  που έχουν ενισχυθεί με διαφορετικές φορτίσεις Na. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται και η απόδοση ενός προωθημένου με 10 wt% Na καταλυτικού δείγματος  $Pt/\gamma-Al_2O_3$ , του οποίου ο φορέας δεν έχει τροποποιηθεί με μικτά οξειδία βασισμένα στο  $CeO_2$ . Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα θερμοκρασιακής έναυσης (σχήματα 7.1-7.4), η προσθήκη Na στον βέλτιστα τροποποιημένο με μικτά οξειδία  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , οδηγεί πρωτίστως στη μετατόπιση των θερμοκρασιών έναυσης των τριών ρύπων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες έως και 60°C. Εντούτοις, η παρουσία του Na σε φόρτιση 10 και 15 wt.% επιφέρει αρνητική επίδραση στην καταλυτική απόδοση σε θερμοκρασίες ανώτερες των 360°C-380°C. Είναι αξιοσημείωτο ότι η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  παραμένει στο 100% σε όλο το



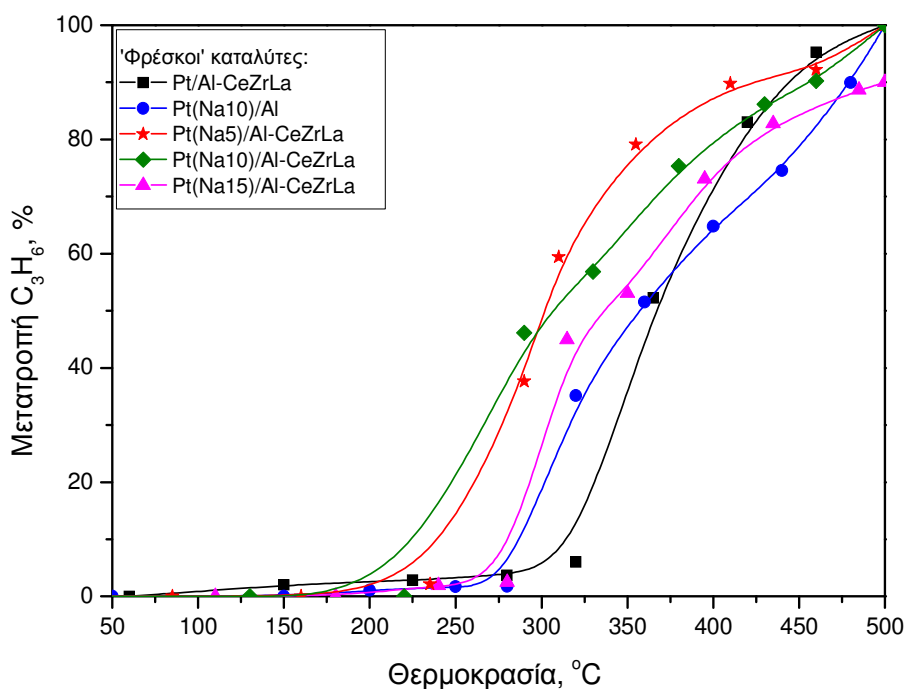
θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε για τους τρεις καταλυτικούς μετατροπείς  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  που έχουν προωθηθεί με διαφορετικές φορτίσεις Na.

Η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με τον  $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , ο οποίος επιδεικνύει θερμοκρασίες έναυσης 292°C για το CO, 302°C για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 310°C για το NO, ενώ επιτυγχάνει την πλήρη μετατροπή των τριών ρύπων στους 500°C.

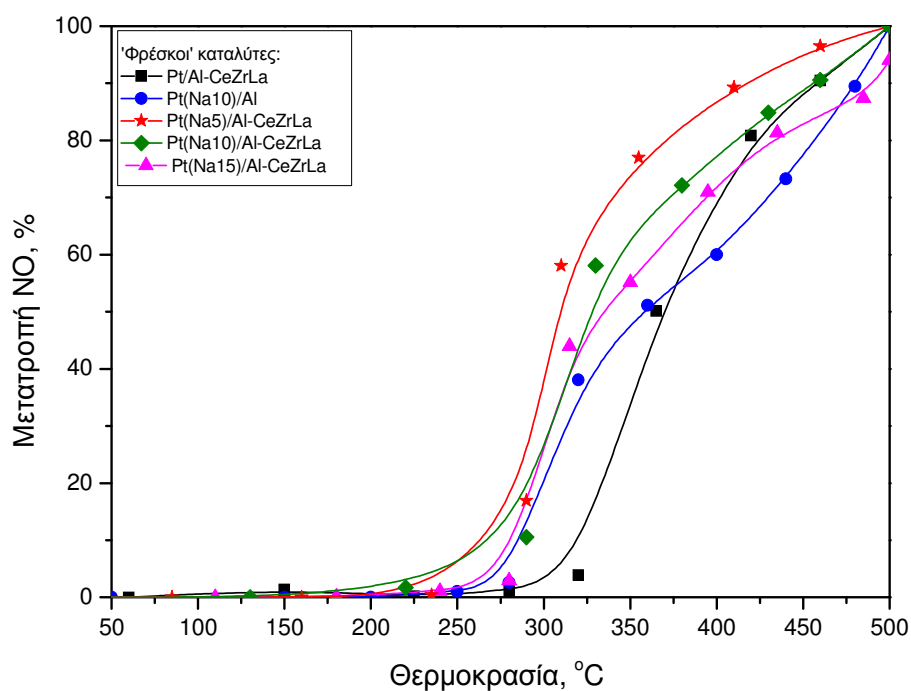
Αντίθετα, ο καταλύτης  $Pt(Na10)/\gamma-Al_2O_3$ , παρόλο που επιτυγχάνει την πλήρη μετατροπή των τριών ρύπων στους 500°C εμφανίζει τις υψηλότερες θερμοκρασίες έναυσης (327°C για το CO, 357°C για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 360°C για το NO), ενώ η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> κυμαίνεται από 90-100% στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε. Τα αποτελέσματα αυτά, καθιστούν εμφανές ότι ο ηλεκτροθετικός προωθητής (Na) δρα συνεργιστικά με το μικτό οξείδιο  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , καθώς η δραστηριότητα του  $Pt(Na10)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  είναι υψηλότερη από αυτή των  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt(Na10)/\gamma-Al_2O_3$ .



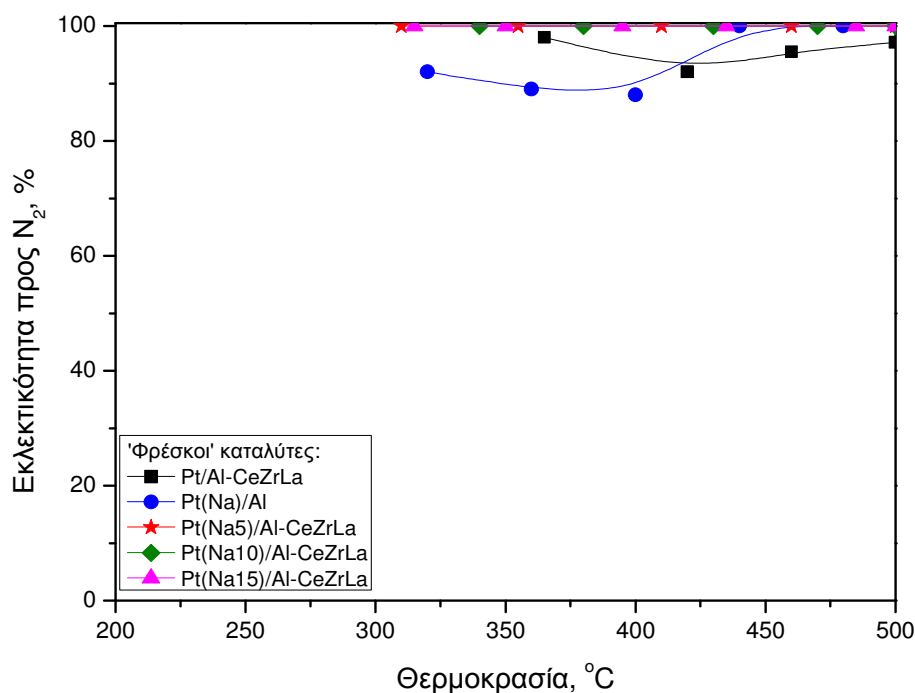
**Σχήμα 7.1** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘φρέσκα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.2** Μετατροπή του  $C_3H_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘φρέσκα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



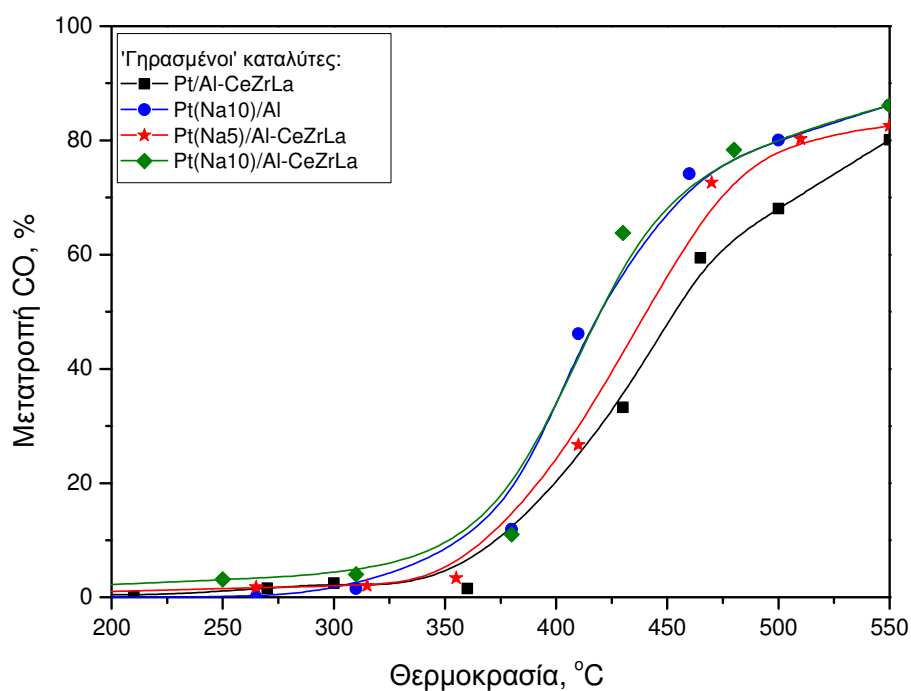
**Σχήμα 7.3** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα'  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



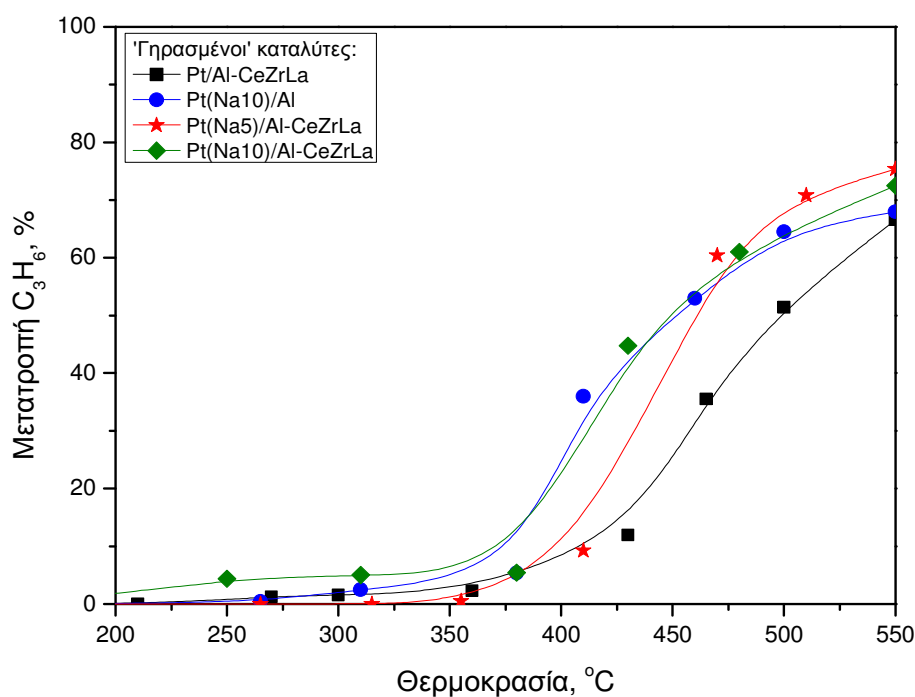
**Σχήμα 7.4** Εκλεκτικότητα προς  $N_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα'  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

**7.3.2 Επίδραση του Na στην θερμική σταθερότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο**

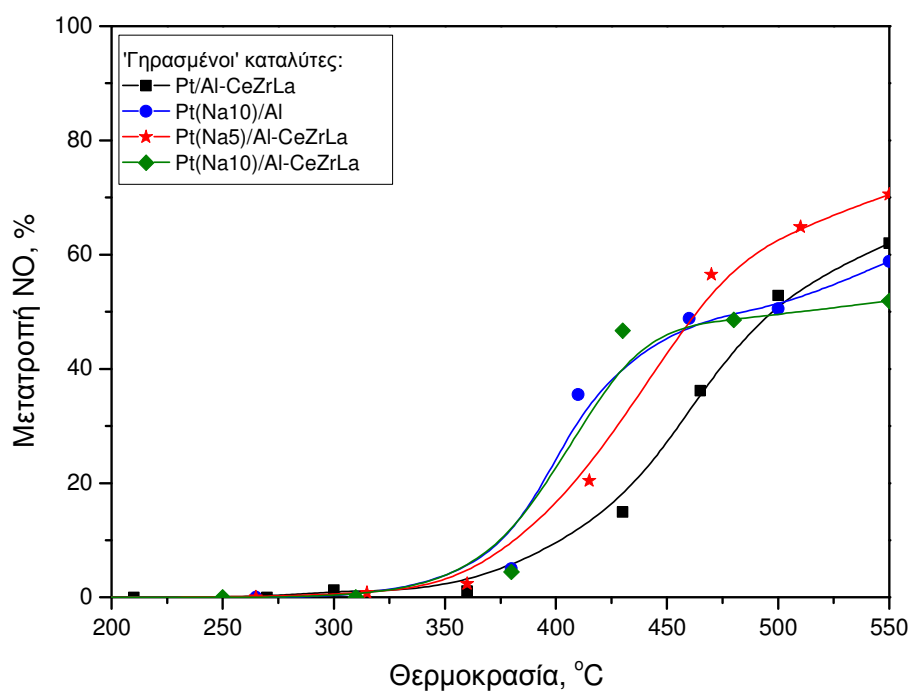
Στα σχήματα 7.5-7.8 παρουσιάζεται η τριοδική καταλυτική συμπεριφορά και η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> των 'ξηρασμένων' μονολιθικών δοκιμών Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τα οποία έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα έναυσης των 'ξηρασμένων' δειγμάτων (σχήματα 7.5-7.8) με τα αντίστοιχα των 'φρέσκων' δειγμάτων (σχήματα 7.1-7.4) καθίσταται εμφανές ότι η θερμική γήρανση επιφέρει υποβάθμιση της καταλυτικής ενεργότητας σε όλα τα δείγματα. Ωστόσο, τα καταλυτικά δείγματα που έχουν ενισχυθεί με Na παρουσιάζονται ανθεκτικότερα στην απενεργοποίηση εξαιτίας της θερμικής γήρανσης, επιτυγχάνοντας μετατροπές στους 500°C από 50% έως 80%, ενώ οι θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων είναι χαμηλότερες έως και 48°C σε σύγκριση με τον μη προωθημένο με Na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, όπως φαίνεται από τους πίνακες 7.4 και 7.5 όπου παρουσιάζονται συγκριτικά οι μετατροπές στους 500°C και οι θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων πριν και μετά τη θερμική γήρανση. Οι καταλύτες Pt(Na10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν την ίδια τριοδική καταλυτική συμπεριφορά μετά τη θερμική γήρανση και εμφανίζονται ανώτεροι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 450°C, ενώ η εκλεκτικότητα του Pt(Na10)/Al παραμένει στο 100% σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε. Ωστόσο, σύμφωνα με τα διαγράμματα 7.5-7.8 ο καταλυτικός μετατροπέας Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, επιτυγχάνει τις μέγιστες μετατροπές στους 500°C (80% για το CO, 68% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 63% για το NO) και η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> κυμαίνεται από 87%-97%.



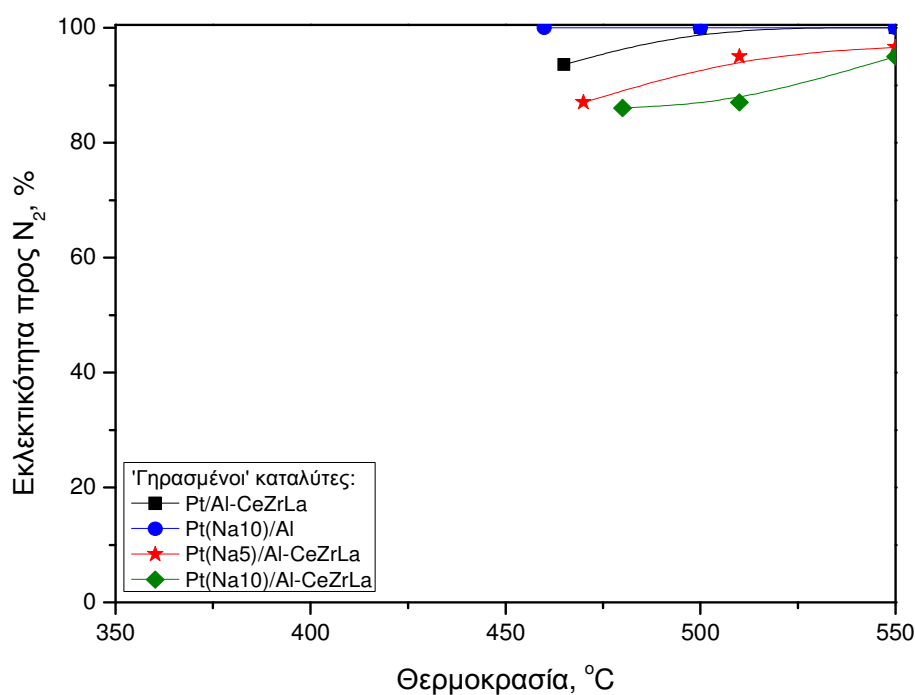
**Σχήμα 7.5** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘γηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.6** Μετατροπή του  $C_3H_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘γηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.7** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘γηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.8** Εκλεκτικότητα προς  $N_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘γηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

**Πίνακας 7.4** Μετατροπή στους 500°C ( $X_{500}$ ) του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Κωδικός καταλύτη	Μετατροπή CO (%)		Μετατροπή C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)		Μετατροπή NO (%)	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	100	68	100	51	100	51
Pt(Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	80	100	63	100	51
Pt(Na5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	100	80	100	68	100	63
Pt(Na10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	100	81	100	64	100	49

**Πίνακας 7.5** Θερμοκρασίες έναυσης ( $T_{50}$ , °C) για τη μετατροπή του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

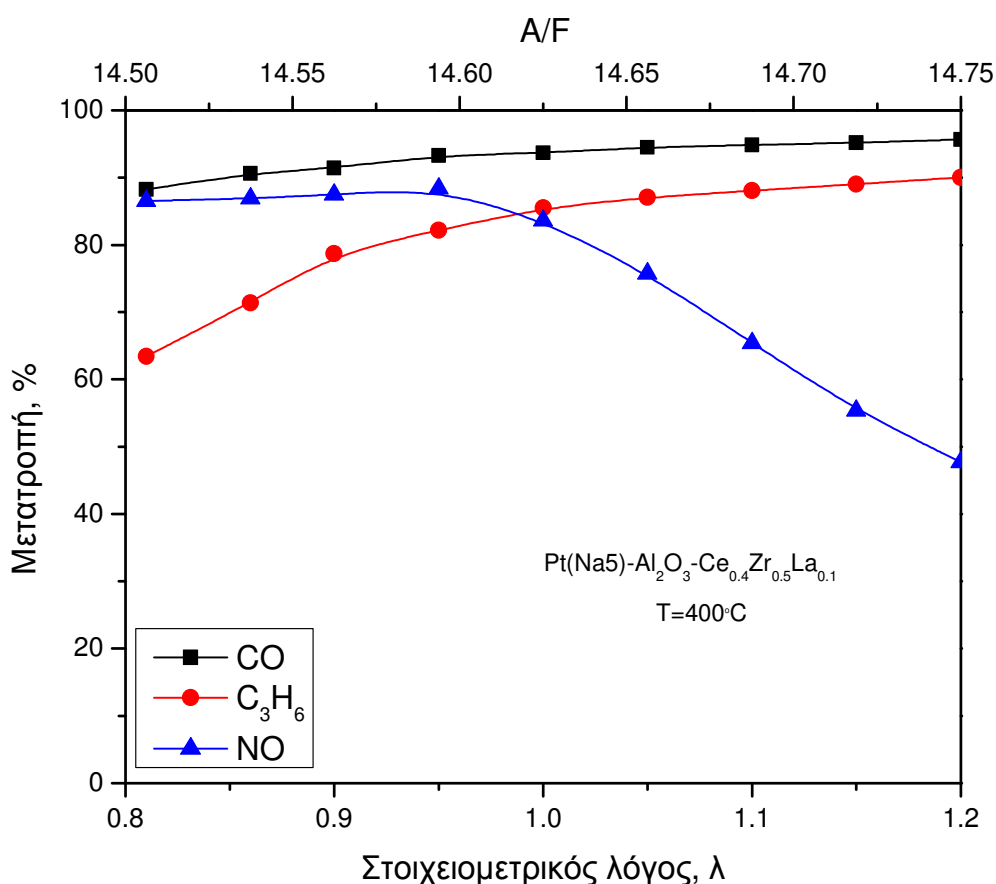
Κωδικός καταλύτη	$T_{50}$ CO		$T_{50}$ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		$T_{50}$ NO	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	340	453	365	498	370	498
Pt(Na)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	327	417	357	452	360	490
Pt(Na5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	292	441	302	462	310	460
Pt(Na10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.5</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	308	417	307	450	328	510

### **7.3.3 Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου λ στην καταλυτική απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου με Na Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> καταλυτικού μετατροπέα**

Στο σχήμα 7.9 παρουσιάζονται οι μετατροπές του CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO σαν συνάρτηση του στοιχειομετρικού λόγου λ, για τον ‘φρέσκο’ Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> στους 400°C. Συγκρίνοντας τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τον μη προωθημένο με Na καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (κεφάλαιο 5, σχήμα 5.10), είναι εμφανής και σε αυτή την περίπτωση η ανωτερότητα του Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> σε όλο το εύρος συνθηκών που μελετήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του CO κυμαίνεται από 88%-96% αυξανόμενη προοδευτικά καθώς η σύσταση μεταβάλλεται προς οξειδωτικές συνθήκες, όπως και στην περίπτωση του μη προωθημένου με Na καταλύτη (διακύμανση μετατροπής CO: 87%-92%). Ουσιαστικότερες διαφορές όμως, εντοπίζονται στη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO, όπου όπως και στην περίπτωση του μη προωθημένου καταλύτη η επίδραση της συγκέντρωσης του O<sub>2</sub> επηρεάζει σημαντικά τις μετατροπές των δυο ρύπων. Αναλυτικότερα, η μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> αυξάνεται από 63% για λ=0.8 σε 90% για λ=1.2, ενώ η μετατροπή του NO

παραμένει σταθερή (87%) υπό αναγωγικές συνθήκες ( $\lambda < 1$ ), ενώ κατά την εναλλαγή σε οξειδωτικές ( $\lambda > 1$ ) παρατηρείται σημαντική μείωση, η οποία καταλήγει σε μετατροπή 48% για  $\lambda = 1.2$ .

Αντίθετα, να υπενθυμίσουμε ότι ο μη προωθημένος με Na καταλύτης  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  παρουσιάζει μετατροπή  $C_3H_6$  60% για  $\lambda = 0.8$  η οποία αυξάνεται όσο οδηγούμαστε προοδευτικά προς οξειδωτικές συνθήκες και μεγιστοποιείται σε 80% για  $\lambda = 1.2$ . Η μετατροπή του NO παραμένει στο 80% υπό αναγωγικές συνθήκες, ενώ μειώνεται δραματικά στο 30% για  $\lambda = 1.2$ .



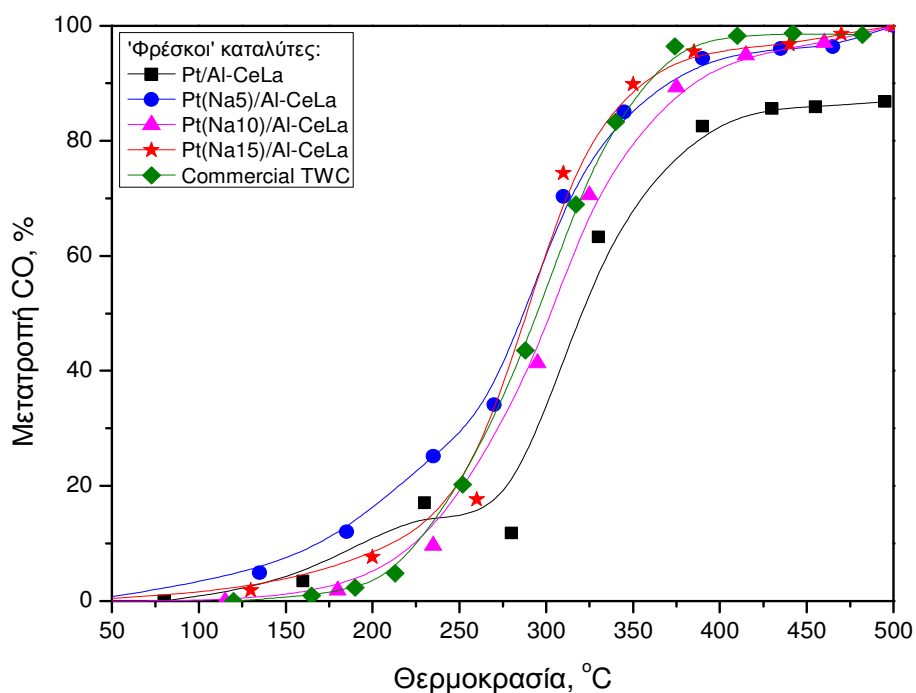
**Σχήμα 7.9** Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου  $\lambda$  στη μετατροπή των CO,  $C_3H_6$  και NO στους 400°C για τον 'φρέσκο' καταλυτικό μετατροπέα  $Pt(Na5)/Al-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ . Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.61-0.95%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



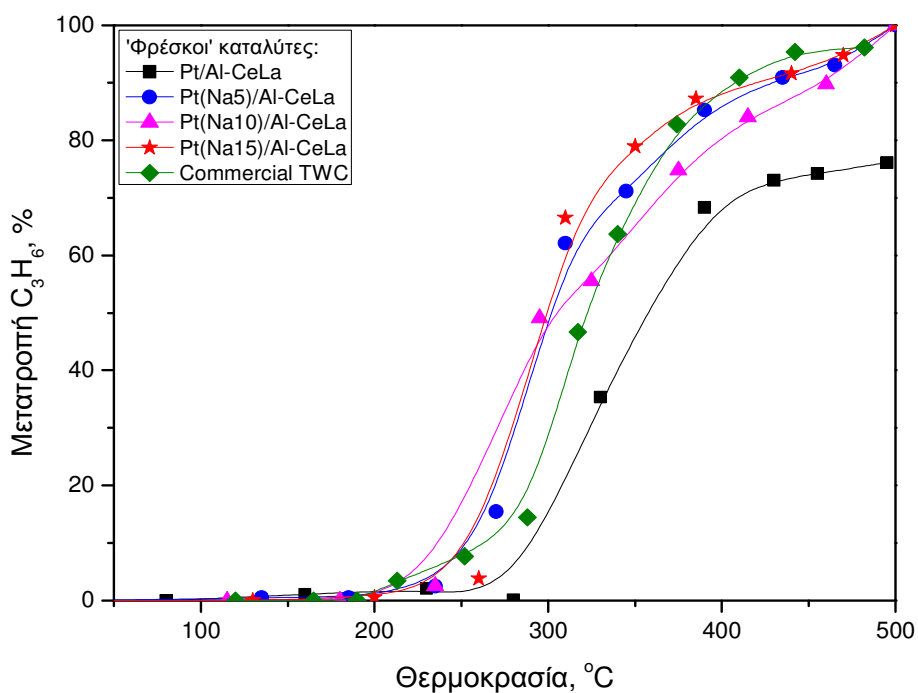
### **7.3.4 Επίδραση του Na στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο**

Στα σχήματα 7.10-7.13 παρουσιάζεται η τριοδική καταλυτική συμπεριφορά καθώς και η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων για τα 'φρέσκα' μονολιθικά δοκίμια Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> που έχουν ενισχυθεί με διαφορετικές φορτίσεις Na καθώς και ενός εμπορικού διμεταλλικού καταλυτικού μετατροπέα. Επικεντρώνοντας αρχικά την προσοχή στην επίδραση του ηλεκτροθετικού προωθητή Na στην καταλυτική συμπεριφορά, είναι φανερό ότι η προσθήκη Na στον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub> καθώς και τη μετατόπιση των θερμοκρασιών έναυσης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες έως και 63°C. Όπως φαίνεται καθαρά από τα διαγράμματα θερμοκρασιακής έναυσης, η προώθηση με Na οδηγεί σε καταλύτες που επιδεικνύουν πλήρη μετατροπή των τριών ρύπων σε αντίθεση με τον μη προωθημένο με Na Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, ο οποίος παρουσιάζει μετατροπές 87% για το CO, 76% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 77% για το NO στους 500°C, ενώ παράλληλα ενισχύεται και η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>, το εύρος της οποίας κυμαίνεται από 93-100% για τους προωθημένους με Na καταλύτες. Η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με την προσθήκη 15 wt.% Na στον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, ο οποίος επιτυγχάνει την πλήρη μετατροπή των τριών ρύπων και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης: 286°C για το CO, 295°C για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 302°C για το NO.

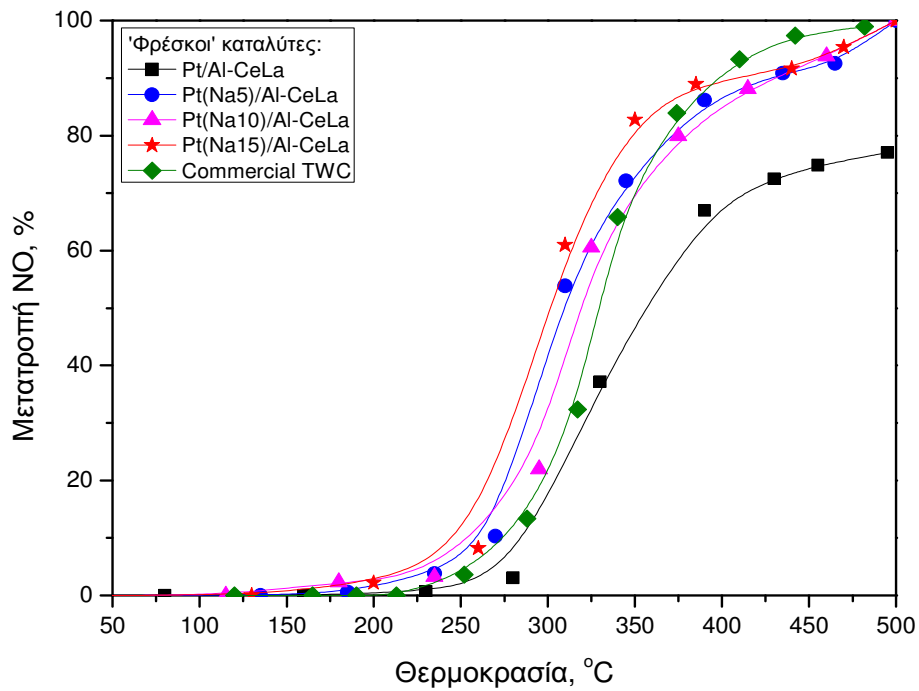
Η καταλυτική συμπεριφορά του βέλτιστα προωθημένου καταλυτικού μετατροπέα Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> μπορεί να συγκριθεί με εκείνη του εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη (Pt-Rh), ο οποίος να υπενθυμίσουμε ότι περιέχει 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα από τα μονολιθικά δοκίμια που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, ο εμπορικός καταλύτης παρουσιάζει μέγιστες μετατροπές στους 500°C σχεδόν 100% για τους τρεις ρύπους αλλά θερμοκρασίες έναυσης υψηλότερες έως και 28°C σε σύγκριση με τον βέλτιστα προωθημένο Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>.



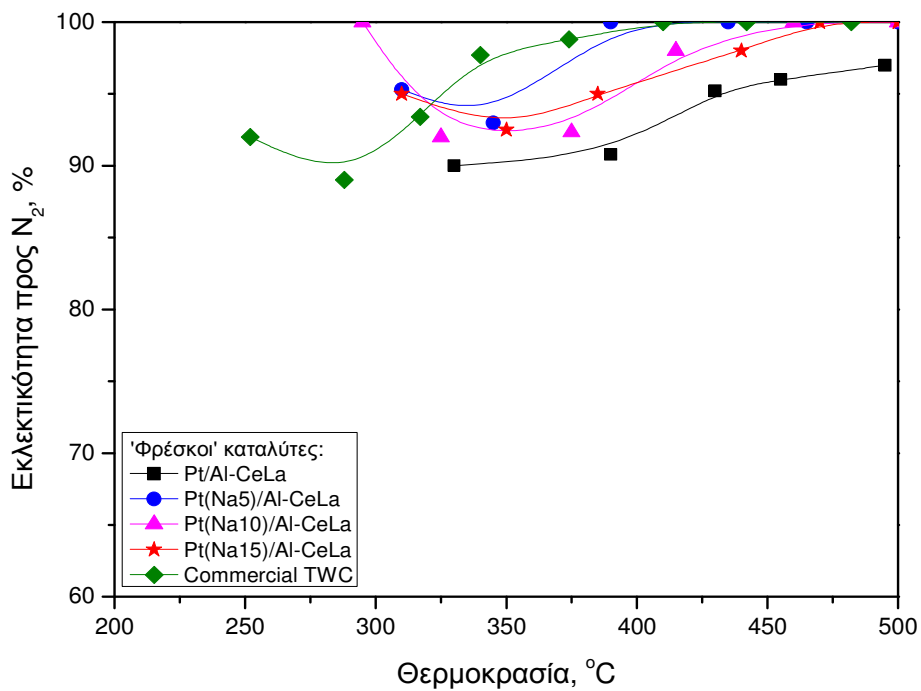
**Σχήμα 7.10** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα'  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.11** Μετατροπή του  $C_3H_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα'  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.12** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα'  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

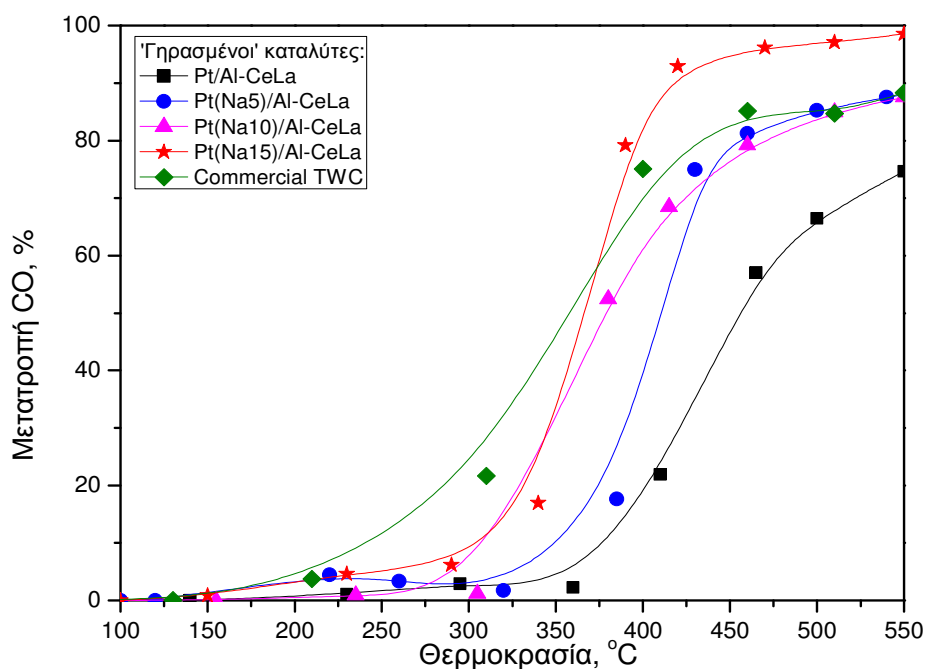


**Σχήμα 7.13** Εκλεκτικότητα προς  $N_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 'φρέσκα'  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

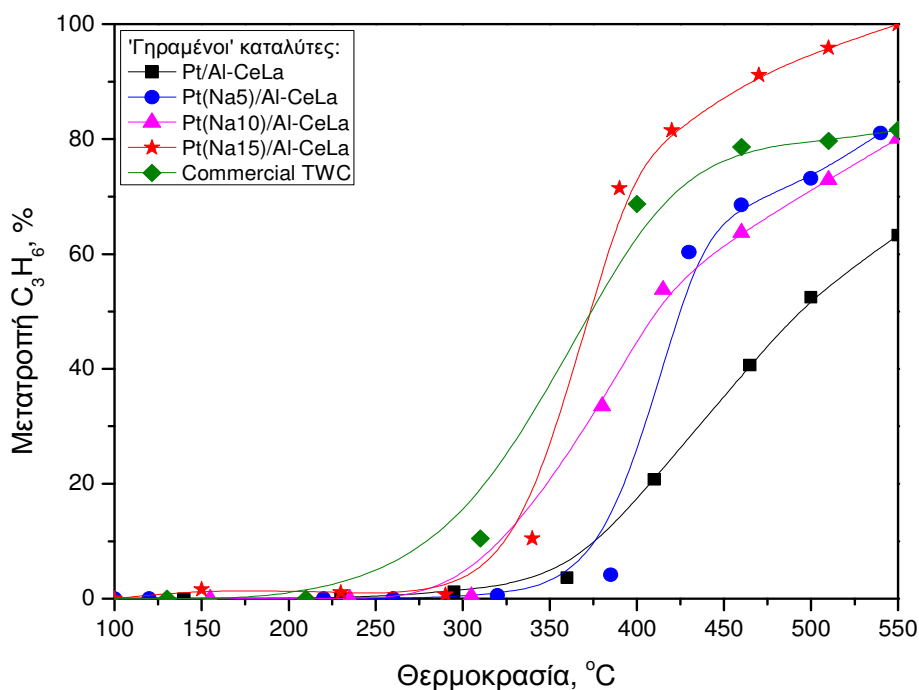
### **7.3.5 Επίδραση του Na στη θερμική σταθερότητα μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο**

Στα σχήματα 7.14-7.17 παρουσιάζεται η τριοδική καταλυτική συμπεριφορά και η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> των 'ξηρασμένων' μονολιθικών δοκιμών Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> καθώς και του εμπορικού καταλυτικού μετατροπέα, μετά από θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs. Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων έναυσης των 'ξηρασμένων' δειγμάτων (σχήματα 7.14-7.17) με τα αντίστοιχα των 'φρέσκων' δειγμάτων (σχήματα 7.5-7.8), καθώς και από τη μελέτη των πινάκων 7.6 και 7.7 όπου παρουσιάζονται συγκριτικά οι μετατροπές στους 500°C και οι θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων, καθίσταται εμφανές ότι η θερμική γήρανση επιφέρει υποβάθμιση της καταλυτικής ενεργότητας σε όλα τα δείγματα, μετατοπίζοντας τις καμπύλες έναυσης προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, τα καταλυτικά δείγματα που έχουν ενισχυθεί με Na παρουσιάζονται ανθεκτικότερα στην απενεργοποίηση εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας σε σύγκριση με τον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>. Αναλυτικότερα, οι προωθημένοι με Na καταλύτες παρουσιάζουν μετατροπές που κυμαίνονται από 70-97% στους 500°C, ενώ η εκλεκτικότητα διατηρείται σε πολύ υψηλές τιμές (90-100%) στο θερμοκρασιακό διάστημα που μελετήθηκε, σε αντίθεση με τον μη προωθημένο Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, ο οποίος παρουσιάζει μετατροπές που κυμαίνονται από 44% έως 65% στους 500°C. Ανθεκτικότερος στη θερμική γήρανση εμφανίζεται ο καταλυτικός μετατροπέας Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, ο οποίος επιτυγχάνει πολύ υψηλές μετατροπές (97% για το CO, 95% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 71% για το NO στους 500°C), αλλά και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης: 366°C για το CO, 374°C για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 401°C για το NO.

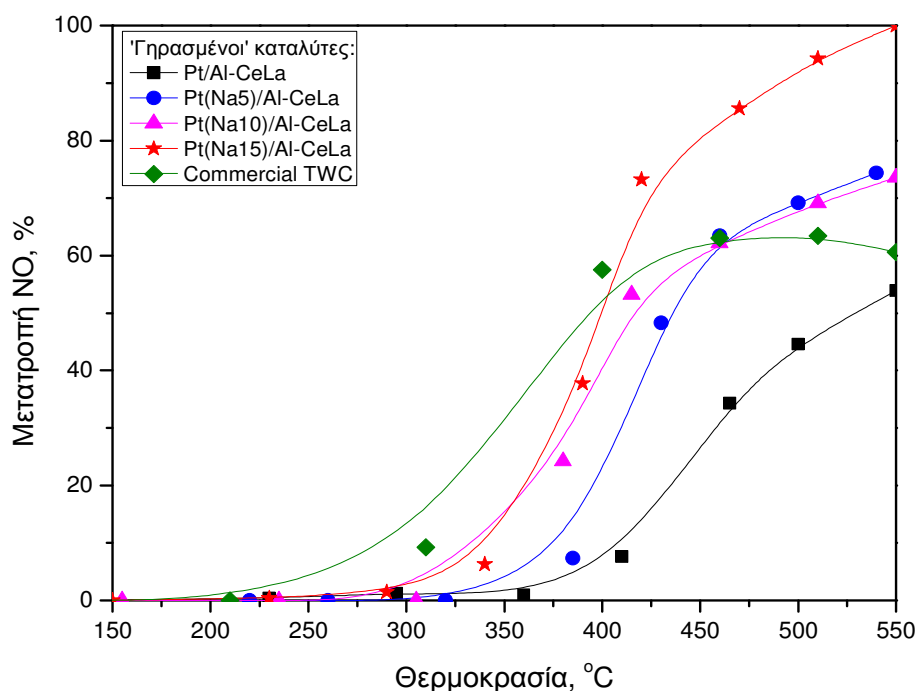
Είναι αξιοσημείωτο ότι ο βέλτιστα προωθημένος Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> καταλυτικός μετατροπέας αν και παρουσιάζει ελάχιστα υψηλότερες θερμοκρασίες έναυσης σε σύγκριση με τον εμπορικό καταλύτη, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400°C επιτυγχάνει υψηλότερες μετατροπές, καθώς το εμπορικό δείγμα παρουσιάζει μετατροπές 85% για το CO, 79% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 63% για το NO στους 500°C.



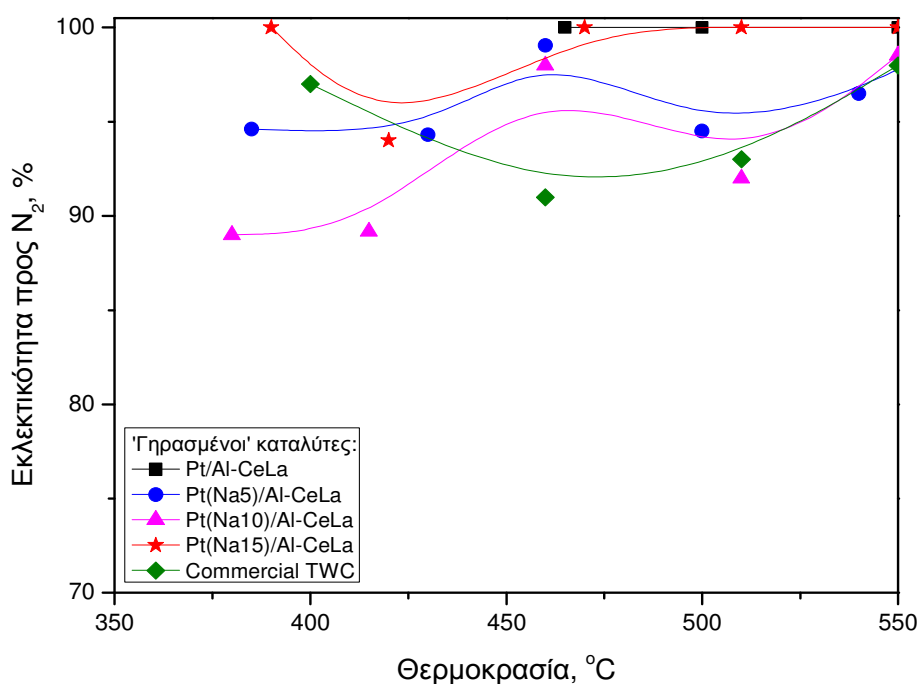
**Σχήμα 7.14** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘ξηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.15** Μετατροπή του  $C_3H_6$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘ξηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.16** Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘γηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .



**Σχήμα 7.17** Εκλεκτικότητα προς  $N_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ‘γηρασμένα’  $Pt(Na)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  καταλυτικά δείγματα. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067%  $C_3H_6$ , 0.78%  $O_2$ , GHSV=50000  $hr^{-1}$ .

**Πίνακας 7.6** Μετατροπή στους 500°C ( $X_{500}$ ) του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Κωδικός καταλύτη	Μετατροπή CO (%)		Μετατροπή C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)		Μετατροπή NO (%)	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	87	65	76	52	77	44
Pt(Na5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	100	85	100	73	100	69
Pt(Na10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	100	83	100	71	100	67
Pt(Na15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	100	97	100	95	100	71
Commercial TWC	98	85	97	79	98	63

**Πίνακας 7.7** Θερμοκρασίες έναυσης ( $T_{50}$ , °C) για τη μετατροπή του CO, του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και του NO, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Κωδικός καταλύτη	$T_{50}$ CO		$T_{50}$ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		$T_{50}$ NO	
	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι	Φρέσκοι	Γηρασμένοι
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	320	455	358	493	358	530
Pt(Na5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	287	411	300	426	310	438
Pt(Na10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	304	377	300	413	328	418
Pt(Na15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	286	366	295	374	302	401
Commercial TWC	295	360	322	370	330	383

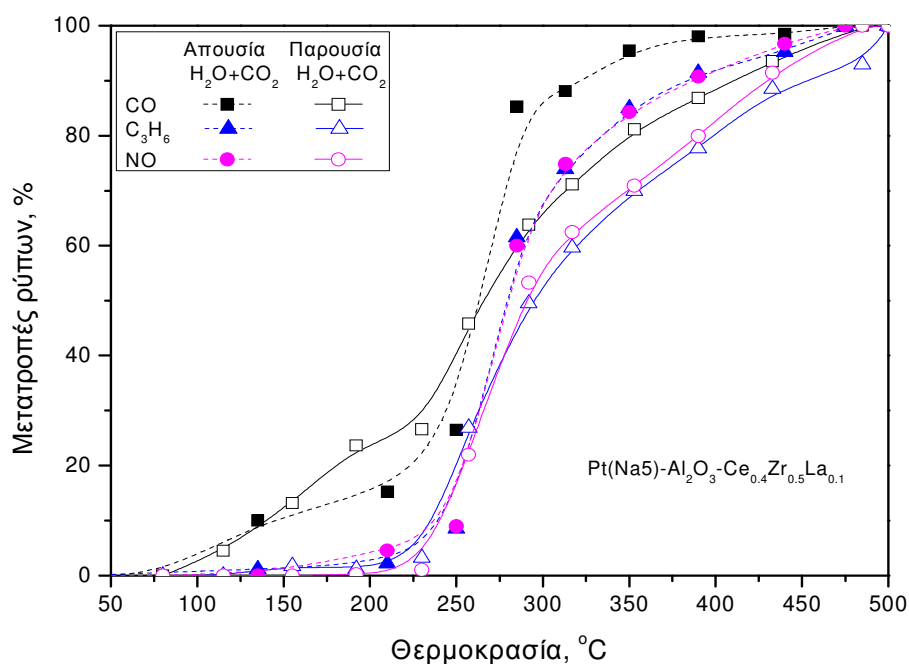
### **7.3.6 Καταλυτική απόδοση των ‘φρέσκων’ $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και $Pt(Na15)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο παρουσία ατμού και CO<sub>2</sub>**

Από τις προηγούμενες παραγράφους έγινε εμφανής η ευεργετική επίδραση του Na τόσο στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> αλλά και στη θερμική σταθερότητα μονολιθικών καταλυτικών μετατροπέων Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, των οποίων ο φορέας είχε πρωτίστως τροποποιηθεί με τα μικτά οξειδία Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>. Στην ενότητα αυτή, μελετάται η καταλυτική συμπεριφορά των βέλτιστα ενισχυμένων Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων παρουσία H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία. Στο σημείο αυτό να υπενθυμίσουμε ότι η τροποποίηση του φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με το μικτό οξείδιο Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> είχε σαν αποτέλεσμα την αυξημένη ενεργότητα κάτω από τις συνθήκες αυτές, μετατοπίζοντας τις καμπύλες

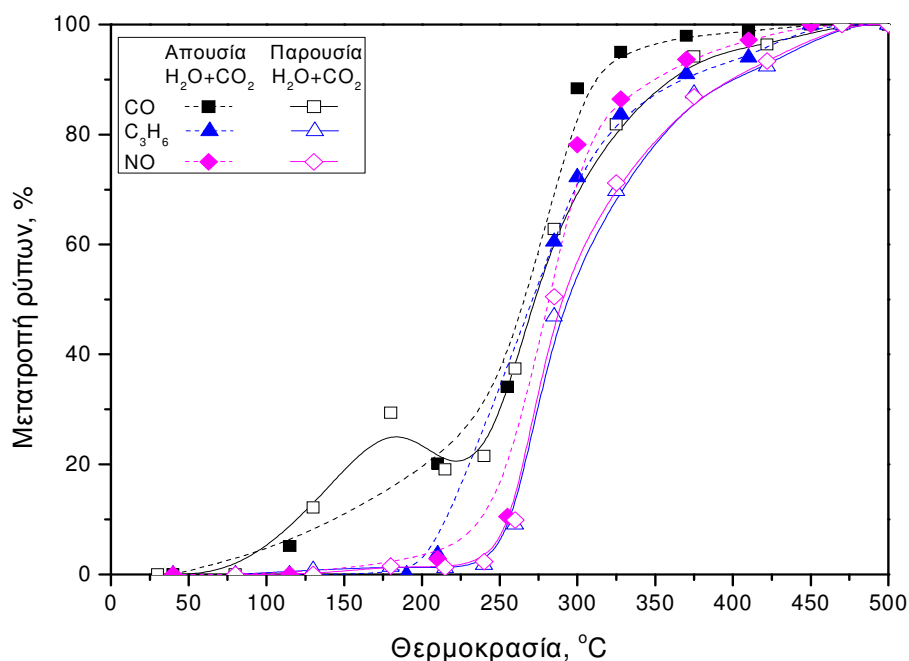
έναυσης του CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσία ατμού και CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία (σχήμα 5.9).

Στα σχήματα 7.18 και 7.19 παρουσιάζεται η καταλυτική απόδοση των βέλτιστα ενισχυμένων με Na καταλυτικών μετατροπέων Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, παρουσία και απουσία H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία. Σε αντίθεση με τον μη προωθημένο με Na καταλυτικό μετατροπέα Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, η παρουσία ατμού και CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία προκαλεί υποβάθμιση στην απόδοση και των δυο καταλυτών, μετατοπίζοντας τις καμπύλες έναυσης προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι μέγιστες μετατροπές στους 500°C παραμένουν στο 100% και για τους τρεις ρύπους. Πιο αναλυτικά, παρουσία ατμού και CO<sub>2</sub>, οι θερμοκρασίες έναυσης ( $T_{50}$ ) του CO και του NO μετατοπίζονται από 4 έως 9°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες και για τα δυο δείγματα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> φτάνουν τους 24°C. Η αρνητική επίδραση της παρουσίας του H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub> στην καταλυτική απόδοση, είναι εμφανέστερη σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 260°C. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες όπου επιτυγχάνεται 90% μετατροπή των ρύπων ( $T_{90}$ ) είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ειδικά στην περίπτωση του Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (σχήμα 7.18) όπου παρατηρείται μετατόπιση κατά 89°C για το CO, 71°C για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 46°C για το NO. Αντίθετα, οι αντίστοιχες διαφορές της  $T_{90}$  για τον βέλτιστα ενισχυμένο καταλύτη Pt(Na15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> δεν ξεπερνούν τους 52°C, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει τις χαμηλότερες θερμοκρασίες  $T_{90}$  για τους τρεις ρύπους σε σύγκριση με τον Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> παρουσία H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία (51°C για το CO και το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 31°C για το NO), επιβεβαιώνοντας την ανωτερότητά του και υπό αυτές τις συνθήκες.





**Σχήμα 7.18** Μετατροπή των ρύπων CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον ‘φρέσκο’ καταλυτικό μετατροπέα Pt(Na5)/Al-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> παρουσία και απουσία ατμού και CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, GHSV=25000 hr<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 7.19** Μετατροπή των ρύπων CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον βέλτιστα προωθημένο ‘φρέσκο’ καταλυτικό μετατροπέα Pt(Na15)/Al-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> παρουσία και απουσία ατμού και CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία. Συνθήκες: 0.1% NO, 0.7% CO, 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.78% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, GHSV=25000 hr<sup>-1</sup>.

### **7.3.7 Πειράματα DRIFTS κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων**

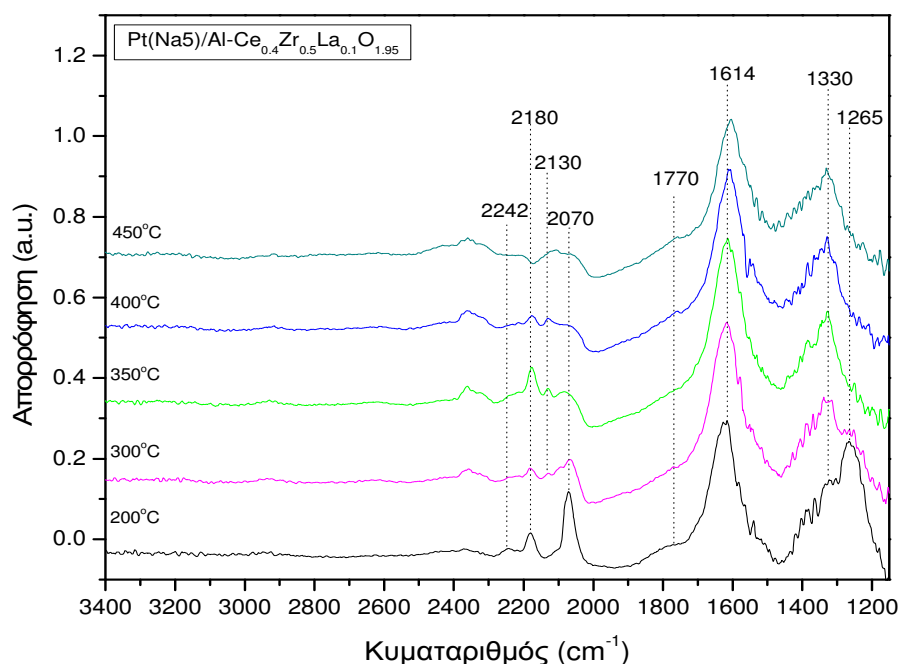
Η επιφανειακή συμπεριφορά των δομικά και επιφανειακά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> μελετήθηκε με χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου διάχυτης ανάκλασης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο, πριν και μετά τη θερμική γήρανση.

Στα σχήματα 7.20 και 7.21 παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης για τα 'φρέσκα' καταλυτικά δείγματα. Σε όλα τα φάσματα είναι εμφανείς δυο περιοχές απορρόφησης: μια στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων 2300-1700 cm<sup>-1</sup> και μια στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων 1650-1200 cm<sup>-1</sup>. Όπως αναφέρθηκε ήδη σε προηγούμενα κεφάλαια, η πρώτη περιοχή σχετίζεται με ροφημένα είδη σε κέντρα μετάλλου ή είδη που ροφούνται αρχικά στο μέταλλο και στη συνέχεια μεταναστεύουν στο φορέα, ενώ η δεύτερη είναι χαρακτηριστική των ροφημένων ειδών στο φορέα. Στους 200°C, στην επιφάνεια του Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> εμφανίζονται τέσσερις κορυφές στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων. Η κορυφή στα 2070 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται σε μοριακά ροφημένο CO σε ανηγμένα κέντρα Pt (Pt<sup>0</sup>) [2-6], ενώ οι κορυφές στα 2180 και 2242 cm<sup>-1</sup> έχουν ήδη αποδοθεί (στο κεφάλαιο 4) σε ισοκυανιούχα είδη (-NCO) σε κέντρα λευκοχρύσου [2,7-13] και στον φορέα, αντίστοιχα. Η ζώνη απορρόφησης στα 1770 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται σε γραμμικά ροφημένο NO σε κέντρα μετάλλου [2,14-16]. Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων 1650-1200 cm<sup>-1</sup>, η οποία σχετίζεται με ροφημένα είδη στο φορέα παρατηρούνται κορυφές στα 1614, 1330 και 1265 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες οφείλονται σε ροφημένα ανθρακικά (CO<sub>3</sub>) και νιτρώδη είδη [3,15-19]. Η απόδοση των ζωνών απορρόφησης στα 1614 και 1330 cm<sup>-1</sup> σε ανθρακικά είδη βασίζεται σε πειράματα ρόφησης CO+O<sub>2</sub> που πραγματοποιήθηκαν στον καταλύτη Pt(10%Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6%CeO<sub>2</sub>-2%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (κεφάλαιο 4, σχήμα 4.10). Παρόλα αυτά στην περιοχή αυτή εμφανίζονται νιτρικά και καρβοξυλικά είδη, όπως είδαμε στην περίπτωση των καταλυτών που δεν περιέχουν Na, οι ζώνες απορρόφησης των οποίων πιθανότατα επικαλύπτονται από αυτές των ανθρακικών ειδών.

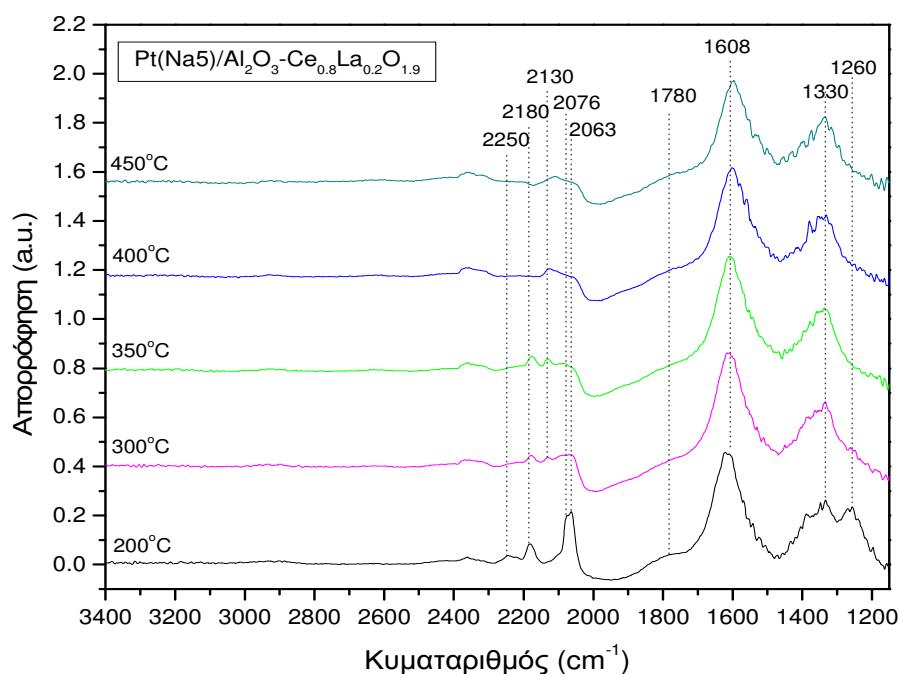
Αντίστοιχη είναι και η εικόνα της επιφάνειας του Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, στην οποία παρατηρούμε γραμμικά ροφημένο CO σε δυο διαφορετικές θέσεις ανηγμένου Pt (2076 και 2063 cm<sup>-1</sup>, σε πολλαπλά επίπεδα (terrace sites) και

αναβαθμούς (step sites) [20] , ισοκυανιούχα είδη σε κέντρα Pt ( $2180\text{ cm}^{-1}$ ) και στο φορέα ( $2250\text{ cm}^{-1}$ ), καθώς και μια κορυφή στα  $1780\text{ cm}^{-1}$ , χαρακτηριστική της μοριακής ρόφησης του NO σε κέντρα Pt [2,14-16]. Αντίστοιχα στο φορέα, εμφανίζονται ζώνες απορρόφησης στα  $1608$ ,  $1330$  και  $1260\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται σε ανθρακικά και νιτρώδη είδη ροφημένα στο φορέα [15-19].

Αύξηση της θερμοκρασίας στους  $300^\circ\text{C}$  έχει ως αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση της έντασης των νιτρωδών ( $1260-1265\text{ cm}^{-1}$ ) και των καρβονυλικών ειδών ( $2070-2076$  και  $2063\text{ cm}^{-1}$ ), γεγονός που υποδεικνύει την αξιοσημείωτη δραστηκότητά τους υπό τις παρούσες συνθήκες, ενώ ταυτόχρονα η ένταση των ανθρακικών ειδών ( $1608-1614$  και  $1330\text{ cm}^{-1}$ ) αυξάνεται. Παράλληλα εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα  $2130\text{ cm}^{-1}$ , η ένταση της οποίας μεγιστοποιείται στους  $350^\circ\text{C}$  και αποδίδεται σε κυανιούχα είδη (-CN) [2,8]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η ζώνη απορρόφησης των νιτρωδών έχει εξαφανιστεί, ενώ η ένταση των ζωνών απορρόφησης των ανθρακικών ειδών αυξάνεται έως τους  $350^\circ\text{C}$  και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά και συνοδεύεται από την αύξηση της έντασης της κορυφής του αέριου  $\text{CO}_2$  στα  $2364\text{ cm}^{-1}$ . Παράλληλα, η ένταση των ισοκυανικών ειδών και του ροφημένου NO μειώνεται ήδη από τους  $300^\circ\text{C}$ , υποδηλώνοντας την έναρξη των αντιδράσεων αναγωγής του NO, όπως επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα θερμοκρασιακής έναυσης (σχήματα 7.3 και 7.12).



**Σχήμα 7.20** Φάσματα DRIFT για τον ‘φρέσκο’ καταλύτη  $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067%  $C_3H_6$  + 0.78%  $O_2$ ,  $F_{tot.} = 80 cm^3/min$ ) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.



**Σχήμα 7.21** Φάσματα DRIFT για τον ‘φρέσκο’ καταλύτη  $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067%  $C_3H_6$  + 0.78%  $O_2$ ,  $F_{tot.} = 80 cm^3/min$ ) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.

Στο σημείο αυτό να υπενθυμίσουμε ότι υπό τις ίδιες συνθήκες, στην επιφάνεια των καταλυτικών δειγμάτων  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  τα οποία δεν έχουν ενισχυθεί με Na (σχήματα 5.14 και 5.15), παρατηρήθηκαν ζώνες απορρόφησης γραμμικά ροφημένου CO σε ανηγμένα ( $2082-2065\text{ cm}^{-1}$ ) και οξειδωμένα κέντρα Pt ( $2113-2110\text{ cm}^{-1}$ ), ισοκυανιούχων ειδών στο φορέα ( $2252\text{ cm}^{-1}$ ), φορμικών ( $1590, 1394$  και  $1373\text{ cm}^{-1}$ ), οξικών ( $1394$  και  $1373\text{ cm}^{-1}$ ) και μικρής έντασης νιτρωδών ειδών ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) στο φορέα.

Με βάση τα παραπάνω, είναι εμφανές ότι η προσθήκη Na επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην επιφανειακή χημεία των καταλυτών αυτών, οι οποίες συνοψίζονται ως εξής:

1. Σημαντικά υψηλότερες ποσότητες νιτρωδών ειδών ( $1260-1265\text{ cm}^{-1}$ ) σχηματίζονται στην επιφάνεια των προωθημένων με Na καταλυτών  $Pt(Na_5)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  (σχήμα 5.15) και  $Pt(Na_5)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  (σχήμα 5.14), σε σύγκριση με τα μη προωθημένα δείγματα, στην επιφάνεια των οποίων παρατηρούνται μικρής έντασης κορυφές των ειδών αυτών. Όπως αναλύθηκε εκτενώς στο κεφάλαιο 4, τα νιτρώδη θεωρούνται ενεργά ενδιάμεσα ως προς την αναγωγή του NO, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη σημαντική μείωση της έντασης της κορυφής στα  $1260\text{ cm}^{-1}$  ήδη από τους  $300^\circ\text{C}$ , όπως φαίνεται στα σχήματα 7.20 και 7.21.
2. Σε αντίθεση με την επιφάνεια των μη προωθημένων με Na καταλυτικών δειγμάτων, στο φορέα των οποίων σχηματίζονται κυρίως καρβοξυλικά είδη (φορμικά και οξικά), στο φορέα των προωθημένων με Na δειγμάτων σχηματίζονται μεγάλης έντασης κορυφές ανθρακικών ειδών ( $1608-1614$  και  $1330\text{ cm}^{-1}$ ), η οποία μεγιστοποιείται στους  $350^\circ\text{C}$  και μειώνεται σταδιακά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.
3. Στην περίπτωση των προωθημένων με Na δειγμάτων, παρατηρείται απουσία ροφημένου CO σε οξειδωμένα κέντρα Pt, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο Pt παρουσία Na διατηρείται σε ανηγμένη κατάσταση, εξαιτίας του ηλεκτρονιακού εμπλουτισμού του μετάλλου από τον ηλεκτροθετικό ενισχυτή. Όπως αναφέρθηκε ήδη στα προηγούμενα

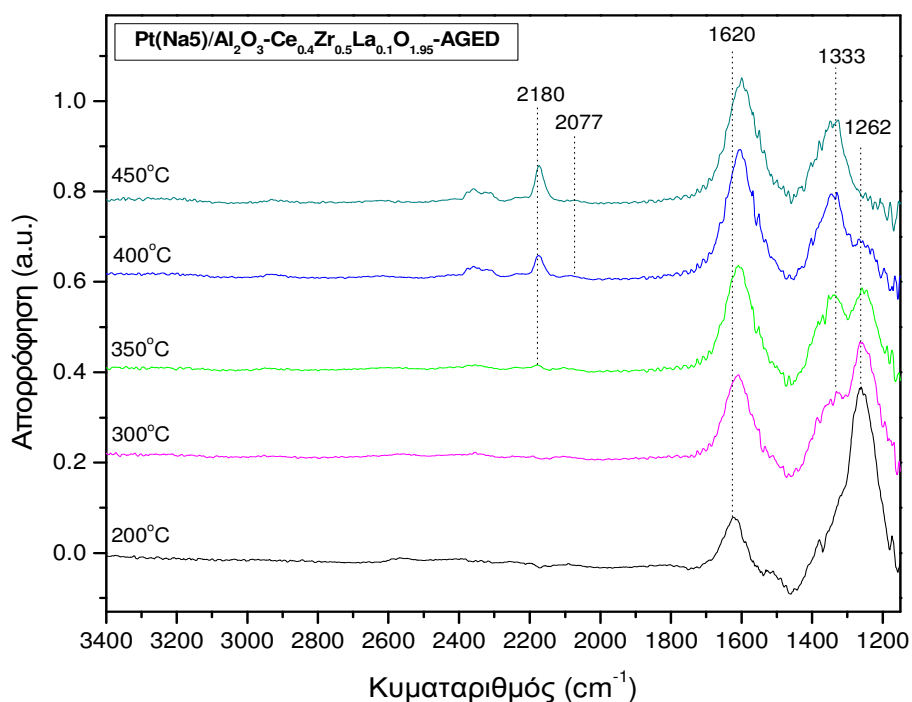
κεφάλαια, τα ανηγμένα κέντρα Pt θεωρούνται πιο ενεργά κάτω από αυτές τις συνθήκες, δικαιολογώντας την αυξημένη μετατροπή του CO και NO στα καταλυτικά δείγματα που έχουν προωθηθεί με Na.

4. Στην επιφάνεια μόνο των προωθημένων με Na δειγμάτων παρατηρούνται δυο ζώνες απορρόφησης στα 1770-1780 cm<sup>-1</sup> και 2180 cm<sup>-1</sup>, που οφείλονται σε γραμμικά ροφημένο NO και NCO, αντίστοιχα σε κέντρα Pt. Όπως αναλύθηκε εκτενώς στο κεφάλαιο 4, η προσθήκη Na ευνοεί τη διασπαστική ρόφηση του NO κάτω από αυτές τις συνθήκες, οδηγώντας στο σχηματισμό των εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ισοκυανικών ειδών. Αποτέλεσμα της δράσης αυτής του Na, αποτελεί και η απουσία ισχυρά ροφημένων ειδών υδρογονάνθρακα ή των προϊόντων διάσπασής του (κορυφές στα 2905 και 3000 cm<sup>-1</sup> στους μη προωθημένους με Na καταλύτες).

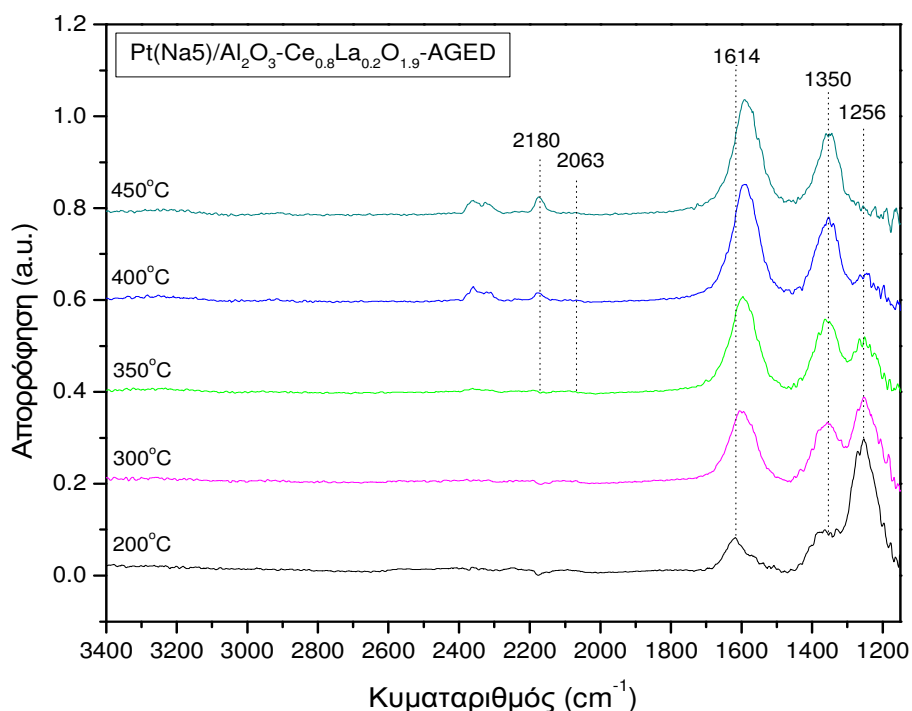
Οι παραπάνω διαφορές στην επιφανειακή χημεία των προωθημένων με Na καταλυτικών δειγμάτων σε σύγκριση με τα μη προωθημένα, τόσο στο μέταλλο αλλά και στο φορέα, είναι σε θέση να δικαιολογήσουν την αξιοσημείωτα αυξημένη καταλυτική απόδοση των καταλυτών Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.

Στα σχήματα 7.22 και 7.23 απεικονίζονται τα φάσματα που ελήφθησαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων για τα 'γηρασμένα' καταλυτικά δείγματα Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-450°C. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 350°C, παρατηρούνται μόνο ανθρακικά (1614-1620 και 1333-1350 cm<sup>-1</sup>) και νιτρώδη (1256-1262 cm<sup>-1</sup>) στο φορέα και απουσία ζωνών απορρόφησης στο μέταλλο. Η ένταση των νιτρωδών μειώνεται σημαντικά ήδη από τους 300°C, ενώ των ανθρακικών αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Στους 350°C, εμφανίζονται δυο ζώνες απορρόφησης σε θέσεις Pt, μια χαμηλής έντασης στα 2077 cm<sup>-1</sup> για τον Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> και 2063 cm<sup>-1</sup> για τον Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, οι οποίες οφείλονται σε γραμμικά ροφημένο CO σε ανηγμένα κέντρα Pt και μια στα 2180 cm<sup>-1</sup> η οποία έχει ήδη αποδοθεί σε ισοκυανιούχα είδη (-NCO). Συγκρίνοντας τα φάσματα αυτά με τα αντίστοιχα των 'φρέσκων' δειγμάτων (σχήματα 7.20 και 7.21), παρατηρείται σημαντική υποβάθμιση της έντασης των ζωνών απορρόφησης τόσο

στο φορέα αλλά κυρίως στο μέταλλο, πιθανότατα σαν αποτέλεσμα της σημαντικής απώλειας ειδικής επιφάνειας του φορέα και της αύξησης του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt μετά τη θερμική γήρανση, όπως επιβεβαιώνεται από τους πίνακες 7.2 και 7.3. Παράλληλα η σημαντική θερμοκρασιακή υστέρηση σχηματισμού ροφημένων ειδών σε κέντρα Pt, αιτιολογεί την μετατόπιση των καμπυλών έναυσης προς υψηλότερες θερμοκρασίες στους ‘γηρασμένους’ καταλύτες. Εντούτοις, ο σχηματισμός ισοκυανιούχων ειδών (κορυφή στα  $2180\text{ cm}^{-1}$ ) και νιτρωδών (κορυφή στα  $1256\text{-}1262\text{ cm}^{-1}$ ) ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση δικαιολογεί σε ένα βαθμό την αυξημένη καταλυτική απόδοση των καταλυτών αυτών.



**Σχήμα 7.22** Φάσματα DRIFT για τον ‘γηρασμένο’ καταλύτη  $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων ( $0.1\% NO + 0.7\% CO + 0.1067\% C_3H_6 + 0.78\% O_2$ ,  $F_{tot.} = 80\text{ cm}^3/\text{min}$ ) στη θερμοκρασιακή περιοχή  $200\text{-}450^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 7.23** Φάσματα DRIFT για τον ‘γήρασμένο’ καταλύτη  $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (0.1% NO + 0.7% CO + 0.1067% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 0.78% O<sub>2</sub>, F<sub>tot.</sub> = 80 cm<sup>3</sup>/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-450°C.

### 7.3.8 Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων απουσία και παρουσία ατμού, καθώς και κάτω από μεταβαλλόμενες τιμές του λόγου λ, μονολιθικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$ , ο φορέας των οποίων έχει τροποποιηθεί με τα μικτά οξειδία  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ , ενώ παράλληλα έχουν προωθηθεί με έναν ηλεκτροθετικό ενισχυτή (Na) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Καθώς η επίδραση των μικτών οξειδίων στην καταλυτική απόδοση πριν και μετά από θερμική γήρανση μελετήθηκε στα δυο προηγούμενα κεφάλαια, σε αυτό το κεφάλαιο εστίασαμε στην επίδραση του προωθητή Na στους ήδη τροποποιημένους καταλύτες με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της ενεργότητας του αρχικού καταλυτικού μετατροπέα  $Pt/Al_2O_3$ .

Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία Na αποδείχτηκε ευεργετική στην απόδοση των μονολιθικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  σε όλο το εύρος συνθηκών που μελετήθηκε (αναγωγικές, στοιχειομετρικές και οξειδωτικές



συνθήκες), καθώς και στη θερμική σταθερότητα αυτών. Αντίθετα, η παρουσία ατμού και  $CO_2$  στην τροφοδοσία επέφερε μικρή μείωση της απόδοσης μετατοπίζοντας τις καμπύλες θερμοκρασιακής έναυσης προς ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του καταλυτικού μετατροπέα  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με 5 wt.% Na, ενώ μεγαλύτερες φορτίσεις οδηγούν σε ανασταλτική δράση του Na. Είναι αξιοσημείωτο, ότι ο ηλεκτροθετικός προωθητής φαίνεται να δρα συνεργιστικά με τα μικτά οξειδία, καθώς ο διπλά ενισχυμένος  $Pt(Na10)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  παρουσιάζει καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από τους  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt(Na10)/Al_2O_3$ .

Στην περίπτωση του  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  απαιτείται φόρτιση σε Na 15 wt.% για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης, ενώ ο καταλυτικός μετατροπέας  $Pt(Na15)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  εμφανίζεται ως ο βέλτιστος ενισχυμένος όλων, επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή των ρύπων στους  $500^\circ C$  και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο βέλτιστος ενισχυμένος  $Pt(Na15)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  είναι ανώτερος του εμπορικού διμεταλλικού μετατροπέα ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$ , ο οποίος υπενθυμίζεται ότι περιέχει 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα.

Είναι αξιοσημείωτο ότι με βάση τα αποτελέσματα των πινάκων 7.2 και 7.3, η ειδική επιφάνεια του φορέα [1] καθώς και η διασπορά του μετάλλου στους ενισχυμένους με Na καταλύτες, μειώνεται σημαντικά σε σύγκριση με τους αντίστοιχους μη προωθημένους, υποδηλώνοντας ότι οι ιδιότητες αυτές δεν αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους ως προς την τριοδική συμπεριφορά των δειγμάτων αυτών. Συνεπώς, όπως αναδύεται από την επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, η δράση του Na έγκειται στη σημαντική τροποποίηση της ηλεκτρονιακής κατάστασης του Pt, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων νιτρωδών και ισοκυανιούχων ειδών και μοριακά ροφημένου  $CO$  σε ανηγμένα κέντρα Pt· είδη τα οποία θεωρούνται εξαιρετικά ενεργά ενδιάμεσα υπό τις παρούσες συνθήκες. Σε αυτό το σημείο όμως δε θα αναλυθεί περαιτέρω ο τρόπος δράσης του Na καθώς αυτό έχει γίνει ήδη εκτενώς στο κεφάλαιο 4.

Οι προωθημένοι με Na καταλυτικοί μετατροπείς παρουσιάζουν αυξημένη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με τους αντίστοιχους μη ενισχυμένους καταλυτικούς μετατροπείς  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ , παρόλο που όπως φαίνεται από τους πίνακες 7.2 και 7.3 παρατηρείται σημαντική αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt και απώλεια ειδικής επιφάνειας του φορέα [1]. Συγκεκριμένα, ο βέλτιστα ενισχυμένος καταλύτης  $Pt(Na15)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ , μετά από θερμική γήρανση διατηρεί την απόδοσή του επιτυγχάνοντας μετατροπές 97% για το CO, 95% για το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 71% για το NO στους 500°C, ενώ παράλληλα η διασπορά του μετάλλου είναι μικρότερη από 5% που μεταφράζεται σε μέγεθος κρυσταλλιτών Pt μεγαλύτερο των 28 nm και ειδική επιφάνεια 9 m<sup>2</sup>/gr [1]. Ταυτόχρονα, τα πειράματα DRIFTS στο 'ξηρασμένο' δείγμα  $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  αναδεικνύουν το σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών σε κέντρα μετάλλου ακόμα και μετά από τη θερμική γήρανση, δικαιολογώντας σε ένα βαθμό την εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών αυτών ακόμα και μετά από τη θερμική επεξεργασία στους 900°C για 5 hrs. Τα αποτελέσματα αυτά, υποδηλώνουν ότι παρόλο που παρατηρείται σημαντική συσσωμάτωση του μετάλλου μετά τη θερμική γήρανση, άρα και μείωση των ενεργών κέντρων που είναι διαθέσιμα για τη ρόφηση των αντιδρώντων, η επιφανειακή χημεία του Pt έχει τροποποιηθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση, διατηρείται η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά, μέσω του σχηματισμού των ενεργών ενδιάμεσων ειδών.

Παράλληλα, σύμφωνα με τις μελέτες περίθλασης ακτίνων-X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) που διενεργήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της δεύτερης διδακτορικής διατριβής του έργου ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606 [1], στα 'ξηρασμένα' δείγματα που μελετήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο, η αυξημένη θερμική σταθερότητα των δειγμάτων αυτών μπορεί να αποδοθεί και στο σχηματισμό της  $\beta/\beta''-Al_2O_3$ , ενός στερεού ηλεκτρολύτη που έχει την ικανότητα να άγει ιόντα Na<sup>+</sup>. Η  $\beta/\beta''-Al_2O_3$  τροφοδοτεί την καταλυτική επιφάνεια με ιόντα Na<sup>+</sup>, μειώνοντας το έργο εξόδου του Pt και ως εκ τούτου τροποποιεί τη χημιορροφητική και καταλυτική του ικανότητα [1].

## **6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στο κεφάλαιο αυτό αξιολογήθηκε η επίδραση του ηλεκτροθετικού προωθητή Na στην ενεργότητα, τη θερμική σταθερότητα και την επιφανειακή χημεία των βέλτιστα δομικά ενισχυμένων με μικτά οξείδια μονολιθικών μετατροπών  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ .

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ενεργότητας επέδειξαν ότι η προσθήκη του Na βελτιώνει αξιοσημείωτα την καταλυτική συμπεριφορά, τη θερμική σταθερότητα και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$  των ήδη ενισχυμένων με μικτά οξείδια καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$ .

Η βέλτιστη φόρτιση σε Na για τον καταλύτη  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  επιτυγχάνεται με 5 wt.% Na ενώ είναι εμφανές ότι ο ηλεκτροθετικός ενισχυτής δρα συνεργιστικά με τα μικτά οξείδια, καθώς ο δομικά και ηλεκτροθετικά προωθημένος  $Pt(Na10)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  παρουσιάζει ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά από τους  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt(Na10)/Al_2O_3$ . Επιπλέον, ο στοιχειομετρικός λόγος λ επηρεάζει κυρίως τις μετατροπές του  $C_3H_6$  και του  $NO$  του δείγματος αυτού, οι οποίες όμως παραμένουν υψηλότερες από τις αντίστοιχες του μη προωθημένου με Na καταλύτη  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  σε όλο το εύρος συνθηκών που μελετήθηκε.

Η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με την προσθήκη 15 wt.% Na στον καταλύτη  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ , ο οποίος επιδεικνύει τις υψηλότερες μετατροπές των τριών ρύπων και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης πριν και μετά από θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$  για 5 hrs, καθώς και υπό την παρουσία  $H_2O$  και  $CO_2$  στο αέριο μίγμα. Ταυτόχρονα, η καταλυτική συμπεριφορά αυτού του καταλύτη είναι ανώτερη από εκείνη ενός εμπορικού διμεταλλικού καταλυτικού μετατροπέα (Rh-Pt) ο οποίος περιέχει 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα.

Ωστόσο παρουσία  $H_2O$  και  $CO_2$  στην τροφοδοσία προκαλεί μικρή υποβάθμιση της ενεργότητας των βέλτιστα προωθημένων καταλυτών  $Pt(Na5)/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt(Na15)/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  μετατοπίζοντας τις θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τις μελέτες DRIFTS, η αξιοσημείωτη ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των προωθημένων με Na καταλυτικών δειγμάτων οφείλεται στον ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό του Pt από το Na, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα το

σχηματισμό εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ειδών  $Pt^0-CO$ ,  $Pt^0-NO$  και  $Pt^0-NCO$ . Αν και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προωθημένων με Na καταλυτικών δειγμάτων έχουν υποβαθμιστεί δραματικά, οι καταλυτικοί αυτοί μετατροπείς παρουσιάζουν αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα, συγκρίσιμη με αυτή του εμπορικού καταλύτη, η οποία έγκειται στο σχηματισμό του στερεού ηλεκτρολύτη  $\beta/\beta''-Al_2O_3$ , ο οποίος άγει ιόντα  $Na^+$  προς την καταλυτική επιφάνεια, καθώς και στο σχηματισμό ισοκυανιούχων ειδών κάτω από συνθήκες αντίδρασης.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Αγγελική Παπαβασιλείου, 'Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt', Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009.
- [2] D.K. Captain and M.D. Amiridis, *J. Catal.* 184 (1999) 377.
- [3] W. Schießer, H. Vinek and A. Jentys, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 263.
- [4] O.S. Alexeev, S.Y. Chin, M.H. Engelhard, L. Ortiz-Soto and M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23430.
- [5] B.A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C.M.P. Marques, L. Petrov and J.M.C. Bueno, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5349.
- [6] A. Wille and E. Fridell, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 294.
- [7] F. Solymosi and J. Rasko, *Appl. Catal.* 10 (1984) 19.
- [8] A. Satsuma and K. Shimizu, *Prog. Energy Comb. Science* 29 (2003) 71.
- [9] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno and J. Skrzypek, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 311.
- [10] J. Rasko and F. Solymosi, *J. Catal.* 71 (1981) 219.
- [11] F. Solymosi, L. Volgyesi and J. Sarkany, *J. Catal.* 54 (1978) 336.
- [12] T. Okuhara, Y. Hasada and M. Misono, *Catal. Today* 35 (1997) 83.
- [13] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa and J. Soria, *J. Catal.* 214 (2003) 220.
- [14] A. Bourane, O. Dularent, S. Salasc, C. Sarda, C. Bourly and D. Bianchi, *J. Catal.* 204 (2001) 77.
- [15] A. Kotsifa, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 136.
- [16] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 101.
- [17] T.J. Toops, D.B. Smith and W.P. Partridge, *Catal. Today* 114 (2006) 112.
- [18] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma and T. Hattori, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 151.
- [19] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497.
- [20] P. Panagiotopoulou and D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.

---

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

---

#### 8.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ( $\text{CeO}_2$ ΚΑΙ $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΦΟΡΑ, ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση δομικών ( $\text{CeO}_2$  και  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) και ηλεκτροθετικών ενισχυτών (Na) στην τριοδική καταλυτική συμπεριφορά και τη θερμική σταθερότητα μονολιθικών μονομεταλλικών καταλυτών  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε εκτενής επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) με σκοπό την εξιχνίαση του τρόπου δράσης των ενισχυτών ως προς την επιφανειακή και κατ' επέκταση την καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών που αναπτύχθηκαν. Τα κυριότερα συμπεράσματα από την ενότητα αυτή, συνοψίζονται στα κάτωθι:

- Η τροποποίηση του φορέα της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με σπάνιες γαίες ( $\text{CeO}_2$  και  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) βελτιώνει την τριοδική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Η βελτιωμένη καταλυτική απόδοση των μονολιθικών δοκιμίων  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  αποδίδεται στην τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του Pt από την παρουσία των δομικών ενισχυτών, οδηγώντας στο σχηματισμό ενεργών ειδών  $\text{Pt}^0\text{-CO}$ , όπως αποκάλυψε η επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) κάτω από συνθήκες αντίδρασης.
- Εντούτοις, η προσθήκη των σπάνιων γαιών βελτιώνει σε μικρό ποσοστό τη θερμική σταθερότητα του μη ενισχυμένου καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , εξαιτίας της ενσωμάτωσης του μετάλλου στο φορέα, μετά από θερμική επεξεργασία στους  $900^\circ\text{C}$  για 5 hrs υπό ατμόσφαιρα αέρα, με αποτέλεσμα την μειωμένη ικανότητα αλληλεπίδρασης του μετάλλου με το αέριο αντιδρών μίγμα και κατ' επέκταση την περιορισμένη καταλυτική απόδοση.

- Η προσθήκη ηλεκτροθετικών προωθητών (Na) στον ήδη ενισχυμένο Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, προωθεί σημαντικά την τριοδική καταλυτική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>. Σύμφωνα με τις μελέτες DRIFTS που πραγματοποιήθηκαν, η προσθήκη Na οδηγεί σε ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό του Pt, ευνοώντας το σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών σε ανηγμένα κέντρα Pt, όπως Pt<sup>0</sup>-CO και Pt<sup>0</sup>-NCO, σαν αποτέλεσμα της αυξημένης ικανότητας διασπαστικής ρόφησης του NO στον Pt.
- Παρόλο που ο αριθμός των ενεργών κέντρων Pt μειώνεται δραστικά μετά από θερμική γήρανση στους 900°C για 5 hrs εξαιτίας της συσσωμάτωσης του μετάλλου, ο ενισχυμένος με 10 wt.% Na καταλύτης Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επέδειξε αξιοσημείωτη αντίσταση στην απενεργοποίηση, επιτυγχάνοντας υψηλές μετατροπές των τριών ρύπων (70-85% στους 500°C), συγκρίσιμες με αυτές ενός εμπορικού διμεταλλικού μετατροπέα, ο οποίος παρουσιάζει 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα. Η αξιοσημείωτη αυτή θερμική σταθερότητα μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό της β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενός στερεού ηλεκτρολύτη που έχει την ικανότητα να άγει ιόντα Na<sup>+</sup> προς την καταλυτική επιφάνεια, καθώς και την αύξηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του Pt, οδηγώντας στο σχηματισμό των εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ειδών Pt<sup>0</sup>-NCO ακόμα και μετά από εκτεταμένη θερμική γήρανση.

## 8.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ Ce<sub>x</sub>Zr<sub>γ</sub>La<sub>2</sub>O<sub>δ</sub> ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά και η θερμική σταθερότητα μονολιθικών δοκιμών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> των οποίων ο φορέας έχει τροποποιηθεί με μικτά οξειδία του τύπου Ce<sub>x</sub>Zr<sub>γ</sub>La<sub>2</sub>O<sub>δ</sub> (CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> και μια σειρά οξειδίων Ce<sub>1-x-γ</sub>Zr<sub>γ</sub>La<sub>2</sub>O<sub>δ</sub>), κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα συνοψίζονται ως εξής:

- Η προσθήκη των μικτών οξειδίων βασισμένων στο CeO<sub>2</sub> βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> του μη ενισχυμένου καταλύτη

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με την τροποποίηση του φορέα με το μικτό οξείδιο Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>.

- Η παρουσία 10%H<sub>2</sub>O+10%CO<sub>2</sub> στον αντιδρών αέριο μίγμα βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική απόδοση του βέλτιστα ενισχυμένου με μικτά οξείδια καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, μετατοπίζοντας τις καμπύλες έναυσης των τριών ρύπων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες έως και 113°C.
- Ο στοιχειομετρικός λόγος λ επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα του βέλτιστα ενισχυμένου καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, υποβαθμίζοντας τις μετατροπές του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε καθαρά αναγωγικές (λ=0.8) και του NO σε οξειδωτικές συνθήκες (λ=1.2), αντίστοιχα. Παρόλα αυτά η καταλυτική του απόδοση υπερέχει σε σύγκριση με αυτή που παρουσιάζει ο μη ενισχυμένος καταλύτης Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε όλο το εύρος συνθηκών που μελετήθηκε.
- Η βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων με μικτά οξείδια Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> καταλυτών μπορεί να αποδοθεί στην τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του Pt παρέχοντας ιδιαίτερα ενεργά ανηγμένα κέντρα Pt για τη ρόφηση του CO και του NO, τα οποία με τη σειρά τους ευνοούν το σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών (ισοκυανιούχα είδη). Επιπλέον, η αυξημένη διασπορά τόσο του Pt όσο και των μικτών οξειδίων στην επιφάνεια της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δημιουργεί ενεργά κέντρα στη διεπιφάνεια μετάλλου-μικτού οξειδίου, συμβάλλοντας στην αυξημένη καταλυτική δραστικότητα.
- Η παρουσία των μικτών οξειδίων επιδρά θετικά στη θερμική σταθερότητα του καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθυστερώντας το μετασχηματισμό της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ ταυτόχρονα η παρουσία των σωματιδίων της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> περιορίζει τα φαινόμενα διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες, παρεμποδίζοντας έτσι τη συσσωμάτωση του μικτού οξειδίου.

### 8.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>

Στην ενότητα αυτή εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής (ταυτόχρονη συγκαταβύθιση, διαδοχική συγκαταβύθιση και υγρός εμποτισμός) για τη σύνθεση καταλυτικών μετατροπέων Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ο φορέας των οποίων έχει



τροποποιηθεί με το στερεό διάλυμα  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ . Οι καταλυτικοί μετατροπείς που αναπτύχθηκαν αξιολογήθηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, τόσο πριν, όσο και μετά από θερμική γήρανση στους  $900^{\circ}C$  για 5 hrs.

Τα βασικότερα συμπεράσματα συνοψίζονται παρακάτω:

- Ανάμεσα στις μεθόδους σύνθεσης που μελετήθηκαν, τα καλύτερα αποτελέσματα επιδεικνύει η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης καθώς παρέχει υλικά ανώτερης καταλυτικής συμπεριφοράς και θερμικής σταθερότητας μετά από γήρανση στους  $900^{\circ}C$  για 5 hrs. Η ανωτερότητα αυτή αποδίδεται στην ομοιογένεια του επιστρώματος που περιορίζει σημαντικά τη συσσωμάτωση του Pt, διατηρώντας τον αυξημένο αριθμό ενεργών κέντρων στη διεπιφάνεια μετάλλου-μικτού οξειδίου.
- Η μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτικών επιστρωμάτων έδειξε ότι η ειδική επιφάνεια δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο, καθώς τα καταλυτικά υλικά που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια ειδικής επιφάνειας σε σύγκριση με αυτά που παρασκευάστηκαν με υγρό εμπότισμό. Αντίθετα, κρίσιμος παράγοντας για την καταλυτική απόδοση αποδείχθηκε ότι είναι η υψηλή διασπορά του στερεού διαλύματος στην επιφάνεια της  $Al_2O_3$ , εμποδίζοντας την ανεπιθύμητη συσσωμάτωση τόσο του φορέα όσο και του μετάλλου.
- Οι διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις Ce δεν επιδρούν σημαντικά στην ενεργότητα ή τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του επιστρώματος.

#### **8.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΩΘΗΤΩΝ (Na) ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ ΚΑΙ $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ**

Στην ενότητα αυτή αξιολογήθηκε η επίδραση του ηλεκτροθετικού προωθητή Na στην ενεργότητα, τη θερμική σταθερότητα και την επιφανειακή χημεία των βέλτιστα δομικά ενισχυμένων με μικτά οξείδια μονολιθικών μετατροπέων  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και  $Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ . Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της μελέτης αυτής είναι:

- Η προσθήκη του Na βελτιώνει αξιοσημείωτα την ενεργότητα, τη θερμική σταθερότητα και την εκλεκτικότητα προς  $N_2$  των ήδη ενισχυμένων με μικτά οξείδια καταλυτών Pt/ $Al_2O_3$ .
- Η βέλτιστη φόρτιση σε Na για τον καταλύτη Pt/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  επιτυγχάνεται με 5 wt.% Na.
- Ο στοιχειομετρικός λόγος λ επηρεάζει κυρίως τις μετατροπές του  $C_3H_6$  και του NO του δείγματος Pt(Na)/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ , οι οποίες όμως παραμένουν υψηλότερες από τις αντίστοιχες του μη προωθημένου με Na καταλύτη Pt/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  σε όλο το εύρος συνθηκών που μελετήθηκε.
- Η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται με την προσθήκη 15 wt.% Na στον καταλύτη Pt/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ , ο οποίος επιδεικνύει τις υψηλότερες μετατροπές των τριών ρύπων και τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης πριν και μετά από θερμική γήρανση στους  $900^\circ C$  για 5 hrs, καθώς και υπό την παρουσία  $H_2O$  και  $CO_2$  στο αέριο μίγμα.
- Η καταλυτική συμπεριφορά του βέλτιστα προωθημένου καταλυτικού μετατροπέα Pt(Na15)/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  είναι ανώτερη από εκείνη ενός εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη (Rh-Pt) ο οποίος περιέχει 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα.
- Ο ηλεκτροθετικός ενισχυτής δρα συνεργιστικά με τα μικτά οξείδια, καθώς ο δομικά και ηλεκτροθετικά προωθημένος Pt(Na10)/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  παρουσιάζει ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά από τους Pt/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και Pt(Na10)/ $Al_2O_3$ .
- Η παρουσία ατμών και  $CO_2$  στην τροφοδοσία προκαλεί μικρή υποβάθμιση της ενεργότητας των βέλτιστα προωθημένων καταλυτών Pt(Na5)/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  και Pt(Na15)/ $Al_2O_3$ - $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$  μετατοπίζοντας τις θερμοκρασίες έναυσης των τριών ρύπων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Σύμφωνα με τις μελέτες DRIFTS, η αξιοσημείωτη ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των προωθημένων με Na καταλυτικών δειγμάτων οφείλεται στον ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό του Pt από το Na, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό εξαιρετικά ενεργών ενδιάμεσων ειδών  $Pt^0-CO$ ,  $Pt^0-NO$  και  $Pt^0-NCO$ .

- Αν και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προωθημένων με Na καταλυτικών δειγμάτων έχουν υποβαθμιστεί δραματικά, οι καταλυτικοί αυτοί μετατροπείς παρουσιάζουν αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα, συγκρίσιμη με αυτή του εμπορικού καταλύτη, η οποία έγκειται στο σχηματισμό του στερεού ηλεκτρολύτη β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο οποίος άγει ιόντα Na<sup>+</sup> προς την καταλυτική επιφάνεια, καθώς και στο σχηματισμό ισοκυανιούχων ειδών κάτω από συνθήκες αντίδρασης.

### 8.5 ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ

Συνοψίζοντας, η συστηματική μελέτη της επίδρασης δομικών ενισχυτών και των ηλεκτροθετικών προωθητών στην ενεργότητα και τη θερμική σταθερότητα μονομεταλλικών μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επέδειξε ότι τόσο οι δομικοί ενισχυτές υπό τη μορφή μικτών οξειδίων Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> όσο και οι ηλεκτροθετικοί προωθητές (Na) βελτιώνουν αξιοσημείωτα την καταλυτική και τη θερμική συμπεριφορά των καταλυτών αυτών κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Η δράση των μικτών οξειδίων Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> έγκειται αφενός στην τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του Pt καθώς και τη δημιουργία ενεργών κέντρων στη διεπιφάνεια ευγενούς μετάλλου-μικτού οξειδίου και αφετέρου στη σταθεροποίηση του φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> περιορίζοντας την επαφή των σωματιδίων της και ως εκ τούτου παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη τους και το μετασχηματισμό της σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η προσθήκη Na στους ήδη δομικά ενισχυμένους καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> οδηγεί σε αξιοσημείωτη βελτίωση τόσο της ενεργότητας όσο και της θερμικής τους σταθερότητας. Η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων με Na καταλυτικών μετατροπέων έγκειται στην περαιτέρω τροποποίηση της οξειδωτικής βαθμίδας του Pt, οδηγώντας στο σχηματισμό καρβονυλικών και ισοκυανικών ειδών μόνο σε ανηγμένα κέντρα Pt υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας, ενώ η αυξημένη θερμική σταθερότητα στο σχηματισμό του στερεού ηλεκτρολύτη β/β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο οποίος έχει την ικανότητα να άγει ιόντα Na<sup>+</sup> προς την καταλυτική επιφάνεια, μετά από θερμική επεξεργασία στους 900°C.

Ο βέλτιστα ενισχυμένος καταλύτης που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή, Pt(15%Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub> επιδεικνύει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά και αυξημένη θερμική σταθερότητα, εφάμιλλη ενός εμπορικού (Pt-Rh) διμεταλλικού μετατροπέα με 4.5 φορές μεγαλύτερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα. Η υπεροχή του καταλύτη που αναπτύχθηκε σε σύγκριση με τον εμπορικό, έγκειται στη σημαντικά χαμηλότερη φόρτιση σε ευγενή μέταλλα (0.5 wt.%) και την απουσία του σπάνιου και ακριβού Rh στη σύνθεσή του, γεγονός που τον καθιστά οικονομικότερο, ενώ παράλληλα είναι ευκολότερα ανακυκλώσιμος καθώς περιέχει μόνο ένα ευγενές μέταλλο (Pt) στη σύνθεσή του.

## 8.6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ως μελλοντική εργασία προς συμπλήρωση και επέκταση της έρευνας που διεξήχθη στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα είχαν ενδιαφέρον τα εξής:

1. Μελέτη των καταλυτών με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους, όπως XPS και SSITKA, θα βοηθούσε στην περαιτέρω κατανόηση του τρόπου δράσης των ενισχυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.
2. Καθώς η καταλυτική συμπεριφορά είναι πλέον στενά συνδεδεμένη με την ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου και τα αυτοκίνητα της τελευταίας γενιάς είναι εξοπλισμένα με αισθητήρες οξυγόνου πριν και μετά τον καταλυτικό μετατροπέα (OBD, On Board Diagnostics) με σκοπό την αξιολόγηση της αποτελεσματικής λειτουργίας του, θα ήταν χρήσιμη η μέτρηση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου των δομικά ενισχυμένων με μικτά οξειδία Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub> καταλυτών, με χρήση παλμών H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> και CO/O<sub>2</sub> κάτω από δυναμικές συνθήκες (με εναλλαγή της τροφοδοσίας από οξειδωτικές (O<sub>2</sub>) σε αναγωγικές συνθήκες (CO)) ή με τη μέθοδο της ισοθερμοκρασιακής ή θερμοπρογραμματιζόμενης ισοτοπικής εναλλαγής οξυγόνου (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O).
3. Με σκοπό την πρακτική εφαρμογή των καταλυτών που αναπτύχθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι απαραίτητη η διερεύνηση της συμπεριφοράς τους παρουσία H<sub>2</sub>O και SO<sub>2</sub> τα οποία υφίστανται σε πραγματικές συνθήκες

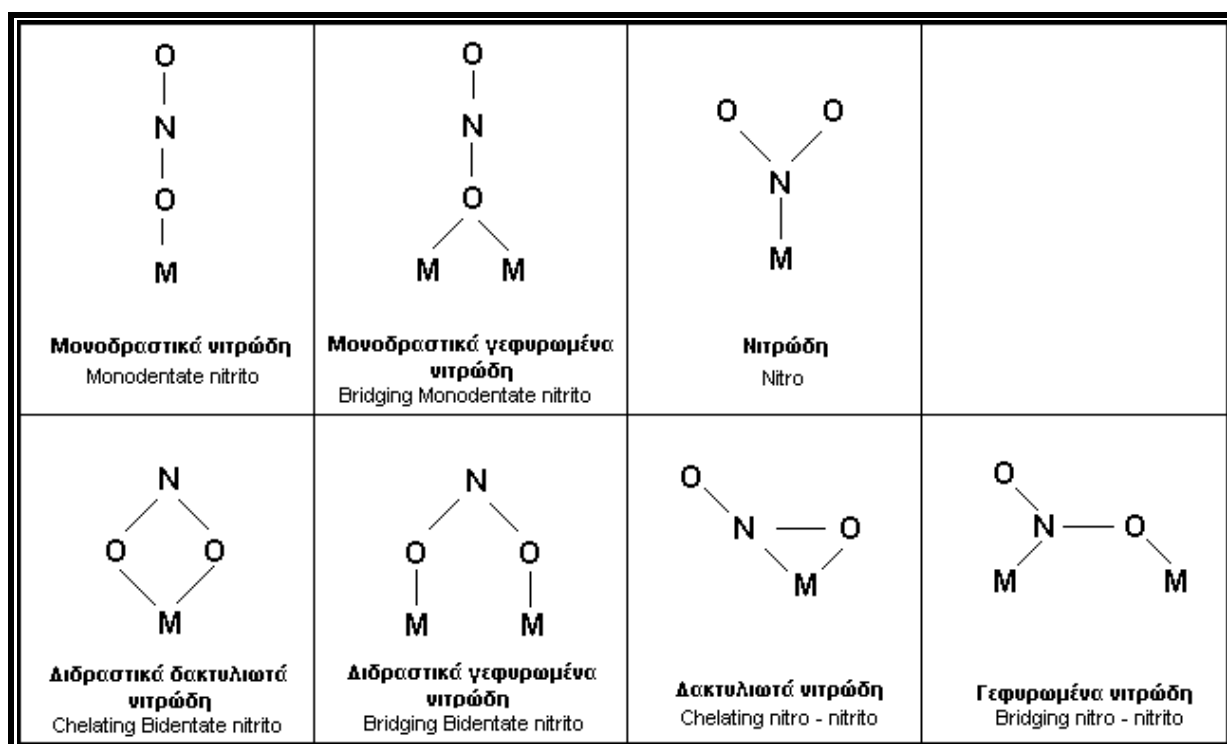
λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα και επηρεάζουν την καταλυτική του απόδοση και τη διάρκεια ζωής του.

4. Μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών που αναπτύχθηκαν μετά από υδροθερμική γήρανση, η οποία προσομοιάζει καλύτερα την απενεργοποίηση που υφίσταται ένας τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας.

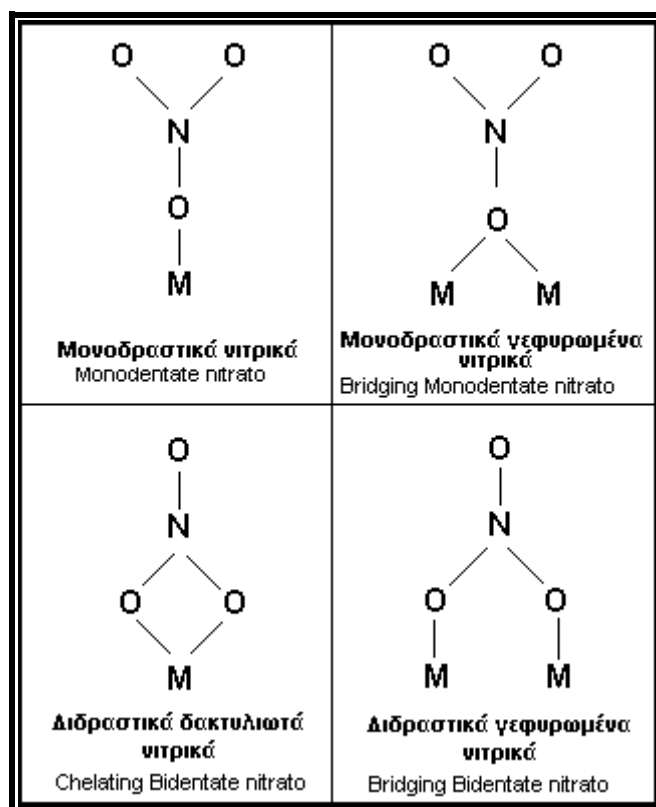
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 1.** Συχνότητες δόνησης των επιφανειακών ειδών που σχηματίστηκαν στα δείγματα της παρούσας διατριβής κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων.

Επιφανειακό είδος	Κυματαριθμός δόνησης (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης
Δακτυλιωτά ή γεφυρωτά νιτρώδη (chelating nitro or bridging nitrite)	1230-1233 1316	$\nu_s(\text{NO}_2)$ $\nu_{as}(\text{NO}_2)$
Νιτρώδη ιόντα (nitrite ion)	1260-1265	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$
Γραμμικά νιτρώδη (linear nitrite)	1465-1470	$\nu(\text{N=O})$
Γεφυρωτά μονοδραστικά ή διδραστικά νιτρικά (bridging or monodentate or bidentate nitrates)	1620-1530	$\nu(\text{N=O})$ ή $\nu_s(\text{NO}_2)$ ή $\nu_{as}(\text{NO}_2)$
Φορμικά (formates)	1373-137 1393-1396 1590	$\nu_s(\text{COO}^-)$ $\delta(\text{CH})$ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$
Οξικά (acetates)	1447-1455 1545-1550	$\nu_s(\text{COO}^-)$ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$
Ανθρακικά (carbonates)	1600-1615 1334	$\nu(\text{CO}_3)$
Γραμμικά ροφημένο NO στον Pt (linear NO on Pt)	1770-1780	$\nu(\text{N-O})$
Καρβονυλικά (carbonyls) σε ανηγμένο Pt	2050-2082	$\nu(\text{CO})$
Καρβονυλικά (carbonyls) σε μερικώς οξειδωμένο Pt	2109-2118	$\nu(\text{CO})$
Κυανιούχα (cyanide)	2130-2150	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
Ισοκυανιούχα (isocyanates) στο φορέα	2230-2250	$\nu(\text{N=C=O})$
Ισοκυανιούχα (isocyanates) στον Pt	2173-2192	$\nu(\text{N=C=O})$
Ροφημένα είδη διάσπασης υδρογονάνθρακων	2905-2909 2995-3000	Δόνηση τάσης -CH



Σχήμα 1. Δομές επιφανειακών νιτρωδών ειδών ( $\text{NO}_2^-$ ).



Σχήμα 2. Δομές επιφανειακών νιτρικών ειδών ( $\text{NO}_3^-$ ).

---

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

**ΒΑΣΙΛΙΚΗ Κ. ΜΑΤΣΟΥΚΑ**

---

### **ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Όνοματεπώνυμο	Βασιλική Ματσούκα
Όνομα πατρός	Κωνσταντίνος
Όνομα μητρός	Αικατερίνη
Οικογενειακή κατάσταση	Άγαμη
Ημερομηνία γέννησης	18 Ιουνίου 1979
Διεύθυνση κατοικίας	Μεσολογγίου και Αγίας Λαύρας 19, 73100 Χανιά, Κρήτη
Τηλέφωνα επικοινωνίας	28210 52574
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο	<a href="mailto:vmatsouka@science.tuc.gr">vmatsouka@science.tuc.gr</a> , <a href="mailto:vmatsouka@yahoo.com">vmatsouka@yahoo.com</a>

### **ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ**

- 11/2005 – Σήμερα: Υποψήφια Διδάκτωρ του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ι. Γεντεκάκη.  
Τίτλος Διδακτορικής Διατριβής: 'Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στην συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξειδωσης υδρογονανθράκων'.
- 10/2003 – 09/2005: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης 'Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική',  
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης
- 10/1997 – 10/2003: Δίπλωμα Μηχανικού Περιβάλλοντος,  
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης  
Βαθμός Διπλώματος: 7,53 (Λίαν Καλώς)



**ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ**

- 11/2005 - 10/2008: Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ (03ΕΔ606) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας του Υπουργείου Ανάπτυξης με τίτλο 'Ανάπτυξη καινοτόμων, εξαιρετικά ενεργών, εκλεκτικών και οικονομικά ανακυκλώσιμων καταλυτών για τον έλεγχο εκπομπών αυτοκινήτων' για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής με τίτλο 'Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στην συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξειδωσης υδρογονανθράκων' (Σύμβαση ανάθεσης έργου, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- 06/2005 – 08/2005: Συμμετοχή σε χρηματοδοτούμενο ερευνητικό πρόγραμμα από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών με τίτλο: 'Μελέτη για τη δυνατότητα χρήσης των Ελληνικών γαιανθράκων ως προσροφητικών και μέσω ιοντοεναλλαγής σε φίλτρα για τον καθαρισμό πόσιμου νερού, αστικών λυμάτων και απόνερων ελαιουργείων' (Σύμβαση ανάθεσης έργου, Πολυτεχνείο Κρήτης).

**ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- 06/2009 – 02/2010: Διεξαγωγή διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2008-2009 στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια του μαθήματος 'Φυσικοχημεία' στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.
- 03/2009 - 08/2009: Διεξαγωγή διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το εαρινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2008-2009 στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια του μαθήματος 'Φυσικοχημεία' στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.
- 11/2008 – 02/2009: Διεξαγωγή διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2008-2009 στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια του μαθήματος 'Φυσικοχημεία' στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

**ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- 08/2006 – 10/2006: Σύμβαση ανάθεσης έργου με την επιτροπή ερευνών του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εκπόνηση Μελέτης Σκοπιμότητας Διαχείρισης Αστικών Στερεών Αποβλήτων με Μονάδα Προχωρημένης Θερμικής Επεξεργασίας, με χρηματοδότηση από το ΥΠΕΧΩΔΕ.
- 12/2002 – 01/2004: Κέντρο Επαγγελματικής Κατάρτισης 'ΚΡΗΤΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΗ Ε.Ε.' (Εφέδρων Πολεμιστών 103, 73136, Χανιά, τηλ. 28210 96140).  
Αντικείμενο εργασίας: α) Συγγραφή προτάσεων προγραμμάτων κατάρτισης και μελετών και β) Συμμετοχή στην οργάνωση και υλοποίηση των προγραμμάτων αυτών.
- 10/1998 – 06/2002: Παράδοση ιδιαίτερων μαθημάτων Μαθηματικών, Φυσικής και Χημείας σε μαθητές Γυμνασίου και Λυκείου.

**ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟ ΕΡΓΟ****ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ**

1. A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, 'A study of the role of Ce, Zr and La dopants into  $Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO_\delta$  - enriched  $\gamma-Al_2O_3$  TWC washcoats', Applied Catalysis A, submitted (2009).
2. V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Papavasiliou and A. Tsetsekou, 'Effect of  $Ce_xZr_yLa_zO_\delta$  mixed oxides on the structural and catalytic behavior of monometallic catalytic converters under simulated exhaust conditions', Topics in Catalysis, vol. 52 (2009) pp. 1873.
3. A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis and N. Boukos, 'Development of a Ce-Zr-La modified  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  TWC's washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behavior and thermal durability', Applied Catalysis B: Environmental, vol. 1-2 (2009) pp. 162.
4. V. Matsouka, M. Konsolakis, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis, 'In situ DRIFTS study of the effect of structure ( $CeO_2-La_2O_3$ ) and surface (Na) modifiers on the catalytic and surface behavior of  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  catalyst under simulated exhaust conditions', Applied Catalysis B: Environmental, vol. 84 (2008) pp. 715.
5. I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, I. A. Rapakousios and V. Matsouka, 'Novel electropositively promoted monometallic (Pt-only) catalytic converters for automotive pollution control', Topics in Catalysis, Vol. 42-43 (2007) pp. 393.

**ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ ΚΑΤΟΠΙΝ ΚΡΙΣΕΩΣ**

1. A. Papavasiliou, V. Matsouka, M. Konsolakis, A. Tsetsekou and I.V. Yentekakis, 'Effect of  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  on the structural and catalytic properties of monometallic Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Three-Way Catalytic Converters', Πρακτικά του 11ου Διεθνούς Συνεδρίου 'Conference on Environmental Science and Technology (CEST) (Χανιά, Σεπτέμβριος 2009).
2. B. Ματσούκα, M. Κονσολάκης, I. Γεντεκάκης, A. Παπαβασιλείου και A. Τσετσέκου, 'Επίδραση των μικτών οξειδίων του τύπου  $Ce_xZr_yLa_zO_\delta$  στην θερμική και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων', Πρακτικά του 7ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (Πάτρα, Ιούνιος 2009).
3. A. Παπαβασιλείου, A. Τσετσέκου, B. Ματσούκα, M. Κονσολάκης και I. Γεντεκάκης, 'Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στη δομική και καταλυτική συμπεριφορά τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τροποποιημένων με στερεό διάλυμα  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ ' Πρακτικά του 7ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (Πάτρα, Ιούνιος 2009).
4. V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Papavasiliou and A. Tsetsekou, 'Effect of  $Ce_xZr_yLa_zO_\delta$  mixed oxides on the structural and catalytic behavior of monometallic catalytic converters under simulated exhaust conditions', Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου 'Catalysis and Automotive Pollution Control VIII' (CaPoC 8), (Βρυξέλλες, Απρίλιος 2009).
5. B. Ματσούκα, M. Κονσολάκης και I. Γεντεκάκης, 'Επιφανειακή συμπεριφορά δομικά (με CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και ηλεκτροθετικά (με Na) ενισχυμένων καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων', Πρακτικά του 10ου Πανελληνίου Συμποσίου Κατάλυσης (Μέτσοβο, Οκτώβριος 2008).
6. V. Matsouka, M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, 'Direct DRIFTS evidences for the active surface intermediates responsible for the improved catalytic performance of Na-promoted Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during NO reduction by hydrocarbons', Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου '1<sup>st</sup> Conference on Hazardous Waste Management' (2008).
7. V. Matsouka, S. Koukiou, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, 'In situ DRIFTS study of surface species formed over sodium promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during the reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>', Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου 'Protection and Restoration of the Environment IX' (Κεφαλονιά, Ιούνιος 2008).
8. I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, I.A. Rapakousios and V. Matsouka, 'Novel electropositively promoted monometallic (Pt – only) catalytic converters for automotive pollution control', Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου 'Catalysis and Automotive Pollution Control VII' (CaPoC), (Βρυξέλλες, Σεπτέμβριος 2006).
9. I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, I.A. Rapakousios and V. Matsouka, 'Novel electropositively promoted monometallic (Pt – only) catalytic converters for automotive pollution control',

Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου 'Protection and Restoration of the Environment VIII' (Χανιά, Ιούλιος 2006).

### **ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

1. A. Papavasiliou, V. Matsouka, M. Konsolakis, A. Tsetsekou and I.V. Yentekakis, '*Effect of  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  on the structural and catalytic properties of monometallic  $Pt/Al_2O_3$  Three-Way Catalytic Converters*', 11<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο 'Conference on Environmental Science and Technology (CEST 2009) (Χανιά, 03-05/09/2009).
2. B. Ματσούκα, M. Κονσολάκης, I. Γεντεκάκης, A. Παπαβασιλείου και A. Τσετσέκου, '*Επίδραση των μικτών οξειδίων του τύπου  $Ce_xZr_yLa_zO_δ$  στην θερμική και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων*', 7<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (Πάτρα 03-05/06/2009).
3. A. Παπαβασιλείου, A. Τσετσέκου, B. Ματσούκα, M. Κονσολάκης και I. Γεντεκάκης, '*Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στη δομική και καταλυτική συμπεριφορά τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων  $Pt/Al_2O_3$  τροποποιημένων με στερεό διάλυμα  $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$* ', 7<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (Πάτρα 03-05/06/2009).
4. B. Ματσούκα, M. Κονσολάκης και I. Γεντεκάκης, '*Επιφανειακή συμπεριφορά δομικά (με  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ) και ηλεκτροθετικά (με Na) ενισχυμένων καταλυτών  $Pt/Al_2O_3$  κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων*', 10<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης (Μέτσοβο, 03-04/10/2008).
5. V. Matsouka, M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, '*Direct DRIFTS evidences for the active surface intermediates responsible for the improved catalytic performance of Na-promoted  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  catalysts during NO reduction by hydrocarbons*', 1<sup>st</sup> International Conference on Hazardous Waste Management' (Χανιά, 01-03/10/2008).
6. V. Matsouka, S. Koukiou, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, '*In situ DRIFTS study of surface species formed over sodium promoted  $Pt/Al_2O_3$  catalysts during the reduction of NO by  $C_3H_6$* ', 'Protection and Restoration of the Environment IX' (Κεφαλονιά, 30/06-03/07/2008).
7. I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, I.A. Rapakousios and V. Matsouka, '*Novel electropositively promoted monometallic (Pt – only) catalytic converters for automotive pollution control*', 'Catalysis and Automotive Pollution Control VII' (Βρυξέλλες, Βέλγιο, 30/08/2006 – 01/09/2006).

8. I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, I.A. Rapakousios and V. Matsouka, 'Novel electropositively promoted monometallic (Pt – only) catalytic converters for automotive pollution control', 'Protection and Restoration of the Environment VIII' (Χανιά, 03/07/2006 – 07/07/2006).

### **ΔΙΑΤΡΙΒΕΣ**

- **Διδακτορική Διατριβή (σε εξέλιξη):** 'Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στην συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξειδωσης υδρογονανθράκων'. Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης. Επιβλέπων: Ι.Β. Γεντεκάκης, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης.
- **Μεταπτυχιακή Διατριβή:** 'Σχεδιασμός φίλτρων λιγνίτη για την επεξεργασία κασίγαρου με τη χρήση του SuperPro Designer', Χανιά 2005. Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιβλέπων: Β. Γκέκας, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης
- **Διπλωματική Εργασία:** 'Σχεδιασμός και προσομοίωση εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων', Χανιά 2003. Εργαστήριο Διαχείρισης Αερίων, Υγρών και Στερεών Αποβλήτων, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιβλέπων: Α. Οικονομόπουλος, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης.

### **ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗΣ**

1. Παρακολούθηση του σεμιναρίου με τίτλο 'Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων' διάρκειας 60 ωρών (30 ώρες θεωρητικής κατάρτισης και 30 ώρες πρακτικής άσκησης) με φορέα υλοποίησης το Πολυτεχνείο Κρήτης. Το σεμινάριο αποτελεί επιμέρους δραστηριότητα του προγράμματος 'Ανθρώπινα Δίκτυα Ερευνητικής και Τεχνολογικής Επιμόρφωσης' της ΓΓΕΤ με τίτλο έργου: 'Κατάλυση: Ζωτικό εργαλείο για την αναβάθμιση του περιβάλλοντος και την παραγωγή ενέργειας' (1/10/2007 – 16/11/2007).
2. Παρακολούθηση σεμιναρίου διάρκειας 850 ωρών στο ΚΕΚ 'ΚΡΗΤΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΗ Ε.Ε.' (Εφέδρων Πολεμιστών 103, 73136, Χανιά, τηλ. 28210 96140) με τίτλο 'Στελέχη Εφαρμογής Επιχειρησιακών Συστημάτων' το οποίο περιελάμβανε 510 ώρες θεωρητικής κατάρτισης και 340 ώρες πρακτικής άσκησης (16/02/2004 – 30/08/2004). Το σεμινάριο υλοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου 'Κοινωνία της Πληροφορίας'. Μετά την επιτυχή παρακολούθηση του προγράμματος κατάρτισης αποκτήθηκε πιστοποίηση από την EUCIP HELLAS στο γνωστικό αντικείμενο του σεμιναρίου.

3. Παρακολούθηση του μαθήματος μικρής διάρκειας (9 ωρών) 'Αρχές Περιβαλλοντικής Τοξικολογίας' στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών 'Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική' (8-10/06/2005).

### **ΓΝΩΣΗ ΞΕΝΩΝ ΓΛΩΣΣΩΝ**

	<b>ΑΓΓΛΙΚΑ (First Certificate In English, University of Cambridge)</b>
Ικανότητα ανάγνωσης	Άριστη
Ικανότητα γραφής	Πολύ καλή
Ικανότητα ομιλίας	Πολύ καλή

	<b>ΓΑΛΛΙΚΑ (D.E.L.F. 1er Degré, A1, A2, A3, A4)</b>
Ικανότητα ανάγνωσης	Άριστη
Ικανότητα γραφής	Πολύ καλή
Ικανότητα ομιλίας	Πολύ καλή

### **ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ**

- Τεχνικές ανάλυσης ποιότητας νερού και υγρών αποβλήτων. Χειρισμός οργάνων προσδιορισμού:
  - φυσικοχημικών παραμέτρων: pH, ειδικής αγωγιμότητας, σκληρότητας, TSS (ολικά αιωρούμενα στερεά), κτλ.
  - οργανικού φορτίου: BOD, COD, TOC
  - βιολογικού φορτίου: ολικών κολοβακτηριδίων, E.coli.
- Τεχνικές ανάλυσης ποιότητας αέρα και αερίων εκπομπών, με χρήση:
  - αέριας χρωματογραφίας (GC),
  - φασματογραφίας μάζας (MS)
  - αναλυτή χημειοφωταύγειας οξειδίων του αζώτου (NOx).
- Τεχνικές φυσικοχημικής και επιφανειακής ανάλυσης υλικών με χρήση:
  - Φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR)
  - Περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)

### **ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ**

- Λειτουργικά συστήματα: Windows 2000 XP/Vista
- Πακέτα λογισμικού: Microsoft Office XP/2007 (Word, Excel, Powerpoint, Access, Internet Explorer)
- Γνώση του τεχνικού πακέτου σχεδίασης με χρήση Η/Υ AutoCad
- Πολύ καλή γνώση τεχνικού πακέτου γραφικών εφαρμογών Origin Pro 8.
- Πολύ καλή γνώση του πακέτου σχεδίασης και προσομοίωσης διεργασιών SuperPro Designer
- Προγραμματισμός: Matlab

### **ΜΕΛΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ**

- Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας από τον Μάρτιο 2004.
- Μέλος του ΠΑΣΔΜΗΠ (Πανελλήνιος Σύλλογος Διπλωματούχων Μηχανικών Περιβάλλοντος) από τον Νοέμβριο 2003.