



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ « ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ »

**« Καινοτόμοι και ολοκληρωμένοι καταλυτικοί
μετατροπείς βενζινοκίνητων αυτοκινήτων βασιζόμενοι σε
ένα μόνο μέταλλο. Μελέτες σε συνθήκες προσομοίωσης
των καυσαερίων »**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
ΤΟΥ
Πολυτεχνείου Κρήτης

Ραπακούσιος Ιωάννης

ΧΑΝΙΑ, 2005

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**« Καινοτόμοι και ολοκληρωμένοι καταλυτικοί μετατροπείς
βενζινοκίνητων αυτοκινήτων βασιζόμενοι σε ένα μόνο μέταλλο.
Μελέτες σε συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων »**

Ραπακούσιος Ιωάννης

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
του
Πολυτεχνείου Κρήτης

Τριμελής Επιτροπή :

- Ιωάννης Γεντεκάκης
Αναπληρωτής Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης
(επιβλέπων)
- Διονύσιος Μαντζαβίνος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο
Κρήτης
- Μιχαήλ Κονσολάκης
Λέκτορας, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη μονομεταλλικών μονολιθικών καταλυτών Pt ή Pd, ενισχυμένων με προωθητή Na αλλά και με σταθεροποιητές CeO₂ και La₂O₃, και η διερεύνηση της απόδοσής τους για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των NO, CO και C₃H₆ σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα πραγματικά καυσαέρια των συμβατικών βενζινοκίνητων αυτοκινήτων.

Παρασκευάστηκαν 9 συνολικά μονολιθικοί καταλύτες Pt και Pd με σταθερή φόρτιση σε μέταλλο (0.5% κ.β) και La₂O₃ (2% κ.β.) και διάφορες περιεκτικότητες σε Na (0-10% κ.β για τον Pt και 0-8% κ.β. για το Pd) και σταθεροποιητή CeO₂ (6-20% κ.β.). Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε καταρχάς μετρήσεις της μετατροπής των τριών ρύπων (NO, CO και C₃H₆) και της εκλεκτικότητας προς N₂ των προωθημένων με Na μονομεταλλικών καταλυτών Pt και Pd συναρτήσει της θερμοκρασίας σε στοιχειομετρικές συνθήκες, και σύγκριση της συμπεριφοράς τους με έναν καταλύτη Rh με παρόμοια φόρτιση σε μέταλλο καθώς και έναν εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη Pt-Rh με σχεδόν τετραπλάσια ποσότητα σε ευγενή μέταλλα. Αφετέρου, μελετήθηκε η επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου S καθώς και της παρουσίας ατμού στην τροφοδοσία (παρών στα πραγματικά καυσαέρια) στην συμπεριφορά του αποδοτικότερου μονομεταλλικού καταλύτη Pt σε σχέση με εκείνη του εμπορικού καταλύτη.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι απουσία H₂O στην τροφοδοσία, ο βέλτιστα προωθημένος με Na καταλύτης Pt εμφανίζει συγκρίσιμη ενεργότητα και υψηλότερη εκλεκτικότητα προς N₂ σε σχέση με τον εμπορικό. Η παρουσία ατμών H₂O βελτιώνει δραματικά την απόδοση του εμπορικού καταλύτη, κυρίως εξαιτίας της καλύτερης αλληλεπίδρασης του Rh έναντι του Pt με το CeO₂ και της ικανότητάς τους να προωθούν την αντίδραση water-gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Ωστόσο, αύξηση της περιεκτικότητας σε CeO₂ (20% κ.β.) βελτιώνει σημαντικά την απόδοση του μονομεταλλικού καταλύτη Pt, οδηγώντας σε πλήρη μετατροπή των τριών ρύπων στην μέση θερμοκρασία λειτουργίας των καταλυτικών μετατροπών (450-500°C).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΘΕΩΡΙΑ	3
2.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΚΙΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ	3
2.1.1 Γενικά	3
2.1.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	4
2.1.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	7
2.2 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ	9
2.2.1 Γενικά	9
2.2.2 Χαρακτηριστικά εκπομπών και σύσταση καυσαερίων	10
2.2.3 Εξέλιξη επιτρεπτών ορίων εκπομπής στις Η.Π.Α και την Ευρώπη	11
2.3 ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ	14
2.3.1 Γενικά	14
2.3.2 Ο λήπτης λάμδα	16
2.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ	18
2.5 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ	20
2.5.1 Μετατροπείας 1 ^{ης} Γενιάς : Οξειδωτικός καταλύτης (1976-1979)	20
2.5.2 Μετατροπείας 2 ^{ης} Γενιάς : Καταλύτης Διπλής Κλίνης (1979-1986)	25
2.5.3 Μετατροπείας 3 ^{ης} Γενιάς : Τριοδικός καταλύτης (1986-Σήμερα)	28
2.6 ΔΟΜΗ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ	30
2.6.1 Γενικά	30
2.6.2 Κεραμικό ή μεταλλικό μονολιθικό υπόστρωμα	33
2.6.3 Φορέας των καταλυτικών συστατικών	35
2.6.4 Καταλυτική ενεργός ύλη	37
2.6.5 Προωθητές ή Σταθεροποιητές	41
2.7 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΤΡΙΟΔΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	43
2.7.1 Έλεγχος εκπομπών CO και HC κατά την εκκίνηση του κινητήρα	44
2.7.2 Τροποποίηση καταλυτικών ιδιοτήτων Pt και Pd	46
2.7.2.1 Ενίσχυση των μετάλλων Pt και Pd με χρήση ενεργών ή εμπλουτισμένων φορέων	47
2.7.2.2 Ενίσχυση των μετάλλων Pt και Pd με χρήση προωθητών	53
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΔΙΑΤΑΞΗ	64
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	64
3.1.1 Γενικά	64
3.1.2 Παρασκευή καταλυτικών σωματιδίων	65
3.1.3 Υγρή λειοτρίβιση καταλυτικών σωματιδίων	68
3.1.4 Παρασκευή καταλυτικών αιωρημάτων και εμποτισμός μονόλιθων	68
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ	71
3.2.1 Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής	71
3.2.2 Αντιδραστήρας	72
3.2.3 Φούρνοι	72
3.2.4 Σύστημα Ανάλυσης	73
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	75
3.3.1 Είδη πειραμάτων	75
3.3.2 Περιγραφή πειραματικών τεχνικών	77
3.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	78
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	80
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	111
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	116

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύγχρονη τεχνολογία των καταλυτικών μετατροπών, αυτοκινήτων που λειτουργούν με τους συμβατικούς βενζινοκινητήρες, βασίζεται στους διμεταλλικούς ή τριμεταλλικούς μονολιθικούς καταλύτες Pt-Rh και Pt-Rh-Pd αντιστοίχως. Με τους συγκεκριμένους καταλύτες επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη απομάκρυνση των επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον εκπεμπόμενων ρύπων (μονοξειδίο του άνθρακα, άκαυστοι υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου) σε ικανοποιητικό βαθμό, όταν αυτοί λειτουργούν στο στοιχειομετρικό σημείο ($\text{Air/fuel} = 14,63$). Ωστόσο, η σπανιότητα του Rh στη φύση σε σχέση με τον Pt και το Pd, η δυσκολία στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των ευγενών μετάλλων από παλαιωμένους καταλυτικούς μετατροπείς, καθώς και η χαμηλή εκλεκτικότητα προς παραγωγή N_2 (παραγωγή του ανεπιθύμητου N_2O) έχει στρέψει το ενδιαφέρον των ερευνητών στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων, ικανών να ανταπεξέλθουν στις σύγχρονες περιβαλλοντικές απαιτήσεις μειώνοντας παράλληλα την ποσότητα των ευγενών μετάλλων στον καταλυτικό μετατροπέα. Μια τέτοια εξέλιξη, θα έχει ως αποτέλεσμα την μερική ή ολική αντικατάσταση του Rh, με συνεπακόλουθο την μείωση στο κόστος παραγωγής των καταλυτικών μετατροπών, αλλά και την πλέον οικονομικά συμφέρουσα διαδικασία ανακύκλωσής τους.

Στα πλαίσια αυτής της ερευνητικής προσπάθειας εντάσσεται και η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η αποδοτικότητα μονολιθικών μονομεταλλικών καταλυτικών μετατροπών Pt ή Pd ενισχυμένων με Na, υποστηριγμένων σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσάεiria των κλασσικών βενζινοκινητήρων (στοιχειομετρική αναλογία οξειδωτικών και αναγωγικών, *stoichiometric point*). Οι προωθημένοι καταλύτες Pt ή Pd συγκρίνονται με τους αντίστοιχους μη προωθημένους, έναν εμπορικό καθώς επίσης και τον καταλύτη Rh, ως προς την μετατροπή των ρύπων (CO , C_3H_6 , NO_x) αλλά και την εκλεκτικότητα προς N_2 . Εκτιμάται μεταξύ των άλλων και η επίδραση που έχει στην απόδοση των μελετούμενων μονολιθικών καταλυτών η παρουσία σταθεροποιητών (CeO_2 , La_2O_3), οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως καθώς ενισχύουν την θερμική σταθερότητα

των καταλυτικών μετατροπών στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους (300-900°C).

Επιπροσθέτως, μελετάται η επίδραση της μεταβολής της στοιχειομετρικής αναλογίας των καυσαερίων στην τροφοδοσία (αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες), πάνω στην αποδοτικότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών καθώς επίσης και η επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην ενεργότητα του προωθημένου με Na καταλύτη Pt (σύγκριση μεθόδου υγρού εμποτισμού και sol-gel μεθόδου κατά την εναπόθεση των επιστρωμάτων πάνω στον μονόλιθο). Τέλος, οι εξεταζόμενοι καταλύτες ελέγχονται ως προς την θερμική τους σταθερότητα (*stability test*) κάτω από συνθήκες αντίδρασης για μακροχρόνιο διάστημα.

2. ΘΕΩΡΙΑ

2.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΚΙΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ

2.1.1 Γενικά

Οι κυριότεροι ρύποι που εμπεριέχονται στα καυσαέρια των αυτοκινήτων και γενικότερα των μηχανών εσωτερικής καύσης είναι τα οξειδία του αζώτου NO_x (NO , NO_2 και N_2O), το μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα CO και CO_2 , καθώς επίσης και διάφοροι άκαυστοι υδρογονάνθρακες HCs . Το NO σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση του N_2 και του O_2 του αέρα στις υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την λειτουργία του κινητήρα, το NO_2 παράγεται κυρίως δευτερογενώς μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα μετά την έξοδο του NO από την εξάτμιση, ενώ το N_2O αποτελεί παραπροϊόν των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα. Το CO και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες αποτελούν προϊόντα ατελούς καύσης κυρίως κατά την λειτουργία του κινητήρα σε ακραίες αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες.

Στον Πίνακα 2.1 [1] παρουσιάζεται η συνεισφορά διαφόρων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στις εκπομπές των παραπάνω πρωτογενών ρύπων. Μία χονδρική κατανομή θα χρέωνε το 60% των συνολικών ετησίων εκπομπών στις κινητές πηγές. Οι γεννήτριες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συνεισφέρουν κατά 10-15%, η οικιακή θέρμανση περίπου 10%, οι βιομηχανικές καύσεις κατά 20% και οι ανεπιθύμητες καύσεις κατά 5%. Η αναγκαιότητα απομάκρυνσης των προαναφερθέντων ρύπων στην πηγή τους επιβάλλεται από το γεγονός ότι η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα συνοδεύεται από την παραγωγή μίας άλλης κατηγορίας δευτερογενών ρύπων μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων (φωτοχημικά οξειδωτικά) με σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (φωτοχημικό νέφος, όξινη βροχή) [1].

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι/ έτος)					
	CO	SO ₂ , SO ₃	NO, NO ₂	HC	Σωματίδια	Σύνολα
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ :						
Αυτοκίνητο	67.3	0.3	7.0	12.7	0.7	88.0
Άλλα	3.9	0.1	1.0	1.1	0.5	6.6
Σύνολο	71.2	0.4	8.0	13.8	1.2	94.6
ΚΑΥΣΕΙΣ :						
Παρ. Ενέργειας	0.1	14.0	3.5	-	2.3	19.9
Βιομηχανία	0.3	5.5	3.1	0.1	3.0	12.0
Οικιακή Θέρμανση	1.3	1.8	0.5	0.6	0.4	4.6
Άλλα	0.2	0.7	0.4	-	0.3	1.6
Σύνολο	1.9	22.0	7.5	0.7	6.0	38.1
Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων	4.5	0.1	0.7	1.4	1.2	7.9
Διάφορες Κατεργασίες	7.8	7.2	0.2	3.5	5.9	24.6
Διάφορα	1.2	0.6	0.2	4.2	0.4	6.6
ΣΥΝΟΛΑ	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.8

Πίνακας 2.1 : Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους [1].

2.1.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Οι αρνητικές επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου προέρχονται κυρίως από την δράση του NO₂, το οποίο στις συνηθισμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι αέριο με κόκκινο-κίτρινο-κάστανο χρώμα και χαρακτηριστική οσμή. Έχει βρεθεί ότι το NO₂ προσβάλλει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας μεταβολές στην πνευμονική λειτουργία, μορφολογικές μεταβολές, οίδημα και σε μερικές περιπτώσεις ακόμα και τον θάνατο. Εκτός από τις επιδράσεις του στην αναπνοή έχει παρατηρηθεί ελάττωση στον ρυθμό ανάπτυξης, αλλαγές στην αναπαραγωγή καθώς και επίδραση στο νευρικό σύστημα. Βιοχημικές μελέτες έχουν δείξει ότι στα αποτελέσματα των επιδράσεων πρωτεύοντα ρόλο παίζουν τα επίπεδα συγκέντρωσης του NO₂

και δευτερεύοντα ο χρόνος έκθεσης στον αέριο ρύπο. Η μικρότερη συγκέντρωση στην οποία έχει παρατηρηθεί επίδραση στην πνευμονική λειτουργία ήταν 1500 mg/m^3 (0.950 ppm), ενώ βιοχημικές μεταβολές ξεκινούν κατόπιν ημίωρης έκθεσης σε περίπου 350 mg/m^3 (0.2 ppm). Από ατυχήματα, με επακόλουθο την έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις NO_2 προκύπτει ότι βραχυπρόθεσμες εκθέσεις μιας ώρας σε συγκεντρώσεις 47-140 mg/m^3 μπορούν να προκαλέσουν πνευμονία και βρογχίτιδα, ενώ εκθέσεις σε 560-940 mg/m^3 μπορεί να προκαλέσουν λιποθυμία, οίδημα και ασφυξία [1].

Το CO είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, ελάχιστα διαλυτό στο νερό και αναφλέξιμο. Επιδρά στο κεντρικό νευρικό σύστημα ακόμα και σε συγκεντρώσεις ελάχιστων ppm (~10 ppm) και αποτελεί σοβαρό συντελεστή καρδιολογικών προβλημάτων. Η τοξική του δράση συνίσταται στο ότι ανταγωνίζεται έντονα την δέσμευση του O_2 από την αιμοσφαιρίνη του αίματος, τον φορέα δηλαδή του O_2 στους ιστούς ενός οργανισμού, παράγοντας καρβοξυ-αιμοσφαιρίνη, ένα μόριο που εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης και μεταφοράς οξυγόνου. Η χημική συγγένεια του CO με την ενεργή θέση της αιμοσφαιρίνης είναι κατά 210 φορές μεγαλύτερη από αυτή του O_2 , με αποτέλεσμα να αρκούν πολύ μικρές πιέσεις CO για να δεσμεύσουν ισχυρά σημαντική ποσότητα αιμοσφαιρίνης [1]. Στον καθαρό αέρα το ανθρώπινο αίμα αναπτύσσει μια ποσότητα καρβοξυ-αιμοσφαιρίνης της τάξης του 0.5%, που οφείλεται στην φυσική καταστροφή μορίων αιμοσφαιρίνης. Μετά από παρατεταμένη έκθεση για 8 ώρες σε 10 ppm CO το ποσοστό αυτό ανέρχεται σε 2%, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η κυκλοφορία του O_2 στο αίμα επηρεάζεται όταν το επίπεδο της καρβοξυ-αιμοσφαιρίνης φτάσει το 5% που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 30 ppm του CO στον αέρα. Τα επίπεδα του CO σε αστικές περιοχές συχνά φτάνουν τα 50 ppm και μπορεί να αυξηθούν μέχρι και 140 ppm για μικρό χρονικό διάστημα σε περίπτωση έντονης κυκλοφοριακής δραστηριότητας [1]. Επίσης το CO έχει διαπιστωθεί ότι συμβάλλει στην δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία όπως η χοληστερόλη.

Οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες HCs ή VOCs παρουσιάζονται ως ανενεργές σχετικά ενώσεις οι οποίες για να εκδηλώσουν τις βιολογικές τους δράσεις

πρέπει πρώτα να υποστούν ορισμένες αλλαγές στην χημική τους δομή, ως μία μεταβολική ενεργοποίηση. Μεταβολιτές των HCs, και πιο συγκεκριμένα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) που αποτελούν προϊόντα πυρόλυσης στις μηχανές εσωτερικής καύσης, μπορούν να αντιδράσουν με το DNA και το RNA σχηματίζοντας διάφορα πρωτεϊνικά σύμπλοκα, τα οποία είναι δυνατόν να προκαλέσουν κυτταροτοξικότητα, μεταλλαξιγένεση και μετασχηματισμό των κυττάρων [1]. Αυτή η ομοιοπολική πρόσδεση των ΠΑΥ με τις πρωτεΐνες του κυττάρου αποτελεί την εκκίνηση της διαδικασίας καρκινογένεσης. Ανάλυση ατμοσφαιρικού αέρα αστικών περιοχών έδειξε μια ποικιλία τέτοιων μεταλλαξιογόνων και καρκινογόνων αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων, όπως το φθορανθένιο, πυρένιο, βενζοφθορανθένιο, βενζανθρακένιο, βενζοπυρένιο, χρυσένιο κτλ. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και ο Οργανισμός Περιβαλλοντικής Προστασίας θεωρούν ότι ο κίνδυνος που προέρχεται από την χρόνια έκθεση του πληθυσμού σε αυτές τις ενώσεις είναι εξαιρετικά μεγάλος και ως εκ τούτου λαμβάνονται πλέον εντατικά μέτρα.

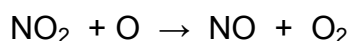
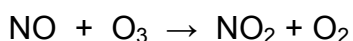
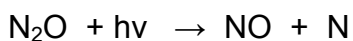
Τα φωτοχημικά οξειδωτικά (τροποσφαιρικό O_3 , νιτρικά υπεροξυαλκύλια ή PAN, αλδεΐδες), τα οποία προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των NO_x μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων τόσο με ενεργές οργανικές ενώσεις όσο και με άλλες οντότητες της ατμόσφαιρας (υγρασία, ρίζες $O\cdot$ ή $OH\cdot$), συνδέονται με τον σχηματισμό του λεγόμενου φωτοχημικού νέφους το οποίο προκαλεί έντονο ερεθισμό στα μάτια και δυσχέρεια στην αναπνευστική λειτουργία [1]. Αναφέρονται αρνητικές επιδράσεις στην υγεία και υπό μορφή ελαττωμένης απόδοσης, όταν οι μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις των φωτοχημικών οξειδωτικών ξεπερνούν τα $130 \mu g/m^3$ (0.07 ppm), και ερεθισμοί των ματιών όταν η μόλυνση φθάσει τα επίπεδα των $200 \mu g/m^3$ (0.10 ppm), έστω και στιγμιαία. Υπάρχει επίσης μία αυξημένη συχνότητα άσθματος σε ένα αστικό περιβάλλον τις μέρες που η συγκέντρωση των φωτοχημικών οξειδωτικών ξεπεράσει την τιμή των $490 \mu g/m^3$ (0.23 ppm) με ένα επίπεδο μέσης ωριαίας συγκέντρωσης $300 \mu g/m^3$ (0.15 ppm).

2.1.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Επί των ημερών μας, η αποψίλωση των δασών του βορείου ημισφαιρίου και ο βιολογικός θάνατος λιμνών και ποταμών, εξαιτίας της μόλυνσης της ατμόσφαιρας, θεωρούνται ως δύο από τα πιο σοβαρά οικολογικά προβλήματα. Παρόλο που τα αίτια των φαινομένων αυτών μπορούν να αποδοθούν σε μία πλειάδα παραγόντων, ο σχηματισμός της λεγόμενης όξινης εναπόθεσης οφείλεται επί το πλείστον στην καταλυτική παρουσία των οξειδίων του αζώτου. Η δημιουργία της όξινης βροχής λαμβάνει χώρα στα σύννεφα όπου τα NO_x αντιδρούν με την υγρασία, το O_2 , το O_3 και διάφορες οξειδωτικές ρίζες και μετατρέπονται σε νιτρικό οξύ (HNO_3), το οποίο οξινίζει την βροχή, το χιόνι ή την ομίχλη εξαιτίας της μεγάλης διαλυτότητάς του στο νερό. Με αυτό τον τρόπο έχουμε μία όξινη καθίζηση με άμεσο αποδέκτη τους φυσικούς πόρους του πλανήτη (υδάτινα στρώματα, χλωρίδα), φαινόμενο που μπορεί να προκαλέσει των βιολογικό θάνατο των λιμνών και των ποταμών καθώς και την αποψίλωση των δασικών εκτάσεων [1].

Η παρουσία των NO_x στην τροπόσφαιρα συνδέεται με την ανεπιθύμητη παραγωγή O_3 μέσω διάφορων φωτοχημικών μεταβολών. Όσο η παρουσία του όζοντος είναι ευεργετική, όταν εντοπίζεται στην στρατόσφαιρα, άλλο τόσο είναι καταστρεπτική σε χαμηλά ατμοσφαιρικά στρώματα. Επειδή αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό μέσο, συμμετέχει σε μία τεράστια ποικιλία επιβλαβών φωτοχημικών αντιδράσεων, ενώ παράλληλα συμβάλλει εμμέσως και στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [1].

Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το οποίο στα επίπεδα συγκέντρωσης που συναντάται μέχρι τώρα στην ατμόσφαιρα είναι μη-τοξικό, χαρακτηρίζεται από μεγάλη διάρκεια ζωής (~120 χρόνια) με αποτέλεσμα να συγκεντρώνεται στα υψηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα όπου συμμετέχει στην καταστροφή του λεγόμενου ως “καλού” στρατοσφαιρικού O_3 μέσω της ακόλουθης αλληλουχίας αντιδράσεων :



Η δράση του N_2O δεν περιορίζεται μόνο στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού O_3 αλλά επεκτείνεται και στην συμμετοχή του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο συνδέεται με την άνοδο της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη την τελευταία 15ετία και τις επαγόμενες ακραίες καιρικές συνθήκες που παρατηρούνται. Το N_2O αποτελεί τον πέμπτο κατά σειρά σπουδαιότητας συντελεστή επιδείνωσης του φαινομένου μετά τα CO_2 , CH_4 , O_3 και τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Αν η τάση που σκιαγραφεί σήμερα την ανθρώπινη δραστηριότητα συνεχιστεί αναλλοίωτη, η ισχύς του φαινομένου του θερμοκηπίου θα διπλασιαστεί στα επόμενα 50 χρόνια.

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζεται η συνεισφορά των διαφόρων αερίων του θερμοκηπίου μέχρι το 1988 και εκείνη που αναμένεται το 2040. Δεν θα πρέπει να παραβλέψουμε και τον έμμεσο τρόπο συνεισφοράς του CO στο συγκεκριμένο φαινόμενο : (i) αντιδρά με τις ρίζες OH που υφίστανται στην ατμόσφαιρα παράγοντας CO_2 , (ii) η έλλειψη ριζών OH περιορίζει την οξειδωση του CH_4 και (iii) την διάσπαση του O_3 στην τροπόσφαιρα. Επομένως, η παρουσία του CO οδηγεί σε αύξηση των επιπέδων και των τριών σημαντικότερων αερίων του θερμοκηπίου (CO_2 , CH_4 και O_3) [1].

Αέριο	Χρόνος ζωής	% συμμετοχή Φ.Θ. (1988)	% συμμετοχή Φ.Θ. (2040)
CO_2	200 χρόνια	48	37
CH_4	11 χρόνια	17	12
O_3 και άλλα	~ 3 μέρες	11	20
N_2O	120 χρόνια	6	9
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια		

Πίνακας 2.2 : Συμμετοχή των διαφόρων αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και προβλέψεις [1].

2.2 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ

2.2.1 Γενικά

Η ατμοσφαιρική ρύπανση από τις κινητές πηγές αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα παγκοσμίου ενδιαφέροντος. Τα τελευταία 60 χρόνια ο αριθμός των αυτοκινήτων, σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει αυξηθεί στα 700 εκατομμύρια από τα 40 που ήταν στα μέσα του περασμένου αιώνα, και ενδέχεται να φθάσει τα 920 μέχρι το 2010 [8]. Η ανάγκη για έλεγχο των εκπομπών ρύπων από κινητές και στατικές πηγές που χρησιμοποιούσαν καύσιμα παραγόμενα από ακατέργαστο πετρέλαιο, χρονολογείται από το 1909. Ο νόμος *Clean Air* που ψηφίστηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1970 αποτελεί την πρώτη ουσιαστική προσπάθεια για μείωση των εκπομπών από τα αυτοκίνητα. Ως σημείο αναφοράς, οι ομοσπονδιακές απαιτήσεις εκπομπών για 49 Πολιτείες κατά τα έτη 1975-76 ήταν 0.93 g/Km HC, 9.3 g/Km CO και 1.9 g/Km NO_x [2].

Παράλληλα, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency) εγκαθιδρύει μία γενική διαδικασία ελέγχου των εκπομπών (Federal Test Procedure ή FTP) που προσομοιάζει τις μέσες συνθήκες οδήγησης στους αυτοκινητόδρομους των Ηνωμένων Πολιτειών [2]. Η διαδικασία FTP περιλαμβάνει μετρήσεις των εκπομπών σε τρεις διαφορετικές συνθήκες : (1) κατά το κρύο ξεκίνημα του κινητήρα, μετά από αδρανή λειτουργία για 8 ώρες, (2) κατά το ζεστό ξεκίνημα του κινητήρα και (3) συνδυασμός των συνθηκών οδήγησης σε αστικές και υπεραστικές αποστάσεις. Δείγματα από κάθε περίπτωση συλλέγονται σε ειδικές σακούλες και ο υπολογισμός των εκπομπών γίνεται με την χρήση συγκεκριμένων συντελεστών βαρύτητας . Τυπικές τιμές συνολικών εκπομπών κατά την διαδικασία FTP, πριν την εισαγωγή του καταλυτικού μετατροπέα στο σύστημα ελέγχου των καυσαερίων, ήταν 52-56 g/Km CO, 8-10 g/Km HC και 2.1-4.2 g/Km NO_x.

2.2.2 Χαρακτηριστικά εκπομπών και σύσταση καυσαερίων

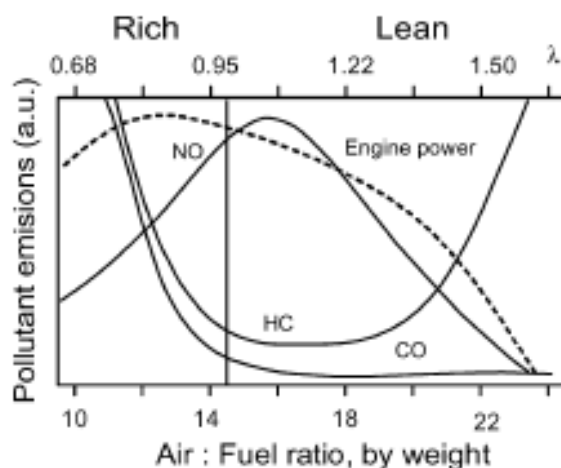
Τα καυσαέρια των μηχανών εσωτερικής καύσης αποτελούν ένα πολύπλοκο μείγμα, η σύνθεση του οποίου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το είδος της μηχανής (πετρελαιοκινητήρας, δίχρονος ή τετράχρονος βενζινοκινητήρας) και οι συνθήκες οδήγησης (αστικές ή υπεραστικές αποστάσεις, ταχύτητα αυτοκινήτου, επιτάχυνση/επιβράδυνση) [2,8]. Στον Πίνακα 2.3 αναφέρονται τυπικές συστάσεις καυσαερίων για τους πιο κοινούς τύπους μηχανών [8].

Σύσταση καυσαερίων και συνθήκες	Πετρελαιοκινητήρας	Δίχρονος Βενζινοκινητήρας	Τετράχρονος Βενζινοκινητήρας
NO _x	350 – 1000 ppm	100 – 200 ppm	100 – 4000 ppm
HC	50 – 330 ppm	20000 – 30000 ppm	500 – 5000 ppm
CO	300 – 1200 ppm	1 – 3 %	0.1 – 6%
O ₂	10 – 15%	0.2 – 2%	0.2 – 2%
H ₂ O	1.4 -7%	10 – 12%	10 –12%
CO ₂	7%	10 – 13%	10 – 13.5%
SO _x	10 – 100 ppm	≈ 20 ppm	15 –60 ppm
Θερμοκρασία	650°C	1000°C	1100°C
GHSV (h ⁻¹)	30,000 – 100,000	30,000 – 100,000	30,000 – 100,000
λ (A/F)	≈ 1.8 (26)	≈ 1 (14.7)	≈ 1 (14.7)

Πίνακας 2.3 : Παραδείγματα σύστασης καυσαερίων για διάφορους τύπους κινητήρων [8].

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3, τα καυσαέρια περιέχουν κυρίως τρεις πρωτογενείς ρύπους, άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC), μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και οξείδια του αζώτου (NO_x), καθώς επίσης και διάφορες άλλες ενώσεις όπως H₂O, CO₂, H₂, N₂ και O₂. Τα οξείδια του θείου (SO_x), παρόλο που αποτελούν σημαντικούς ρύπους, είναι δύσκολο να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα συστήματα ελέγχου, καθώς ο αποτελεσματικότερος τρόπος για την απομάκρυνσή τους είναι η αναγωγή προς στοιχειακό S, το οποίο αποτελεί ισχυρό δηλητήριο για τον καταλυτικό μετατροπέα. Επομένως, είναι προτιμότερο να ελαχιστοποιηθεί η περιεκτικότητα του καυσίμου σε S.

Γενικά, τα επίπεδα των εκπομπών καθορίζονται από τον λόγο Αέρα/Καύσιμο (A/F), όπως εξηγείται και στο Σχήμα 2.1 [2,8]. Η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς παρατηρείται όταν ο κινητήρας ρυθμίζεται να λειτουργεί σε τροφοδοσία πλούσια σε καύσιμο (αναγωγικές συνθήκες), η οποία ωστόσο συνοδεύεται από υψηλή κατανάλωση καυσίμου. Στις συνθήκες αυτές, οι εκπομπές του CO και των HC μεγιστοποιούνται λόγω έλλειψης της αναγκαίας ποσότητας O₂ για την πλήρη καύση της βενζίνης. Απεναντίας, οι εκπομπές των NO_x μειώνονται επειδή χαμηλώνει η αδιαβατική θερμοκρασία ανάφλεξης του καυσίμου. Σε πολύ μεγάλους λόγους A/F ($\lambda > 1.50$) οι εκπομπές NO_x ελαχιστοποιούνται ενώ η αναποτελεσματική ανάφλεξη στον κινητήρα οδηγεί σε αυξημένες ποσότητες άκαυστων υδρογονανθράκων. Η συγκέντρωση των NO_x παρουσιάζει μέγιστο σε ελαφρώς οξειδωτικές συνθήκες όπου η θερμοκρασία ανάφλεξης είναι η μέγιστη δυνατή [2].

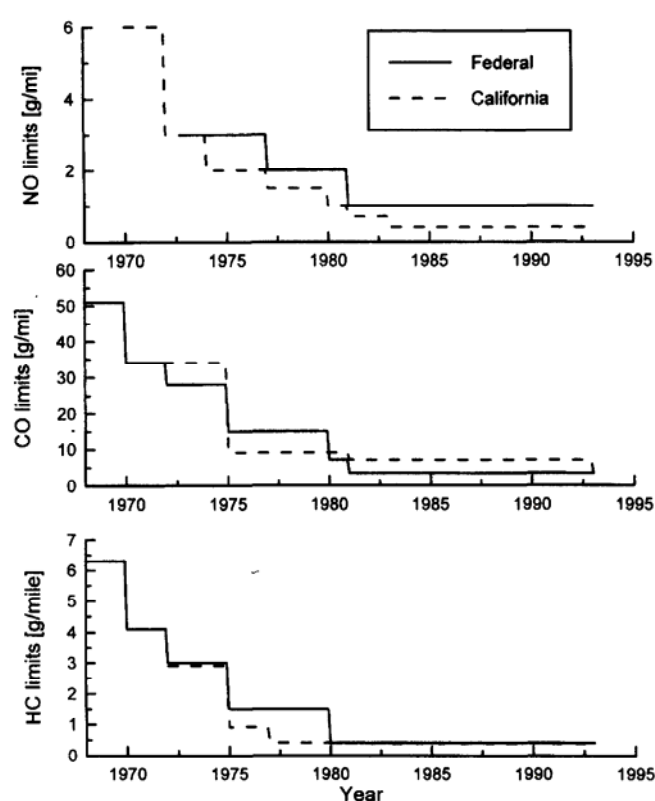


Σχήμα 2.1 : Διακύμανση των εκπομπών των NO, CO και HC από έναν βενζινοκινητήρα συναρτήσει του λόγου A/F [8].

2.2.3 Εξέλιξη επιτρεπτών ορίων εκπομπής στις Η.Π.Α και την Ευρώπη

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η εξέλιξη των επιτρεπτών ορίων εκπομπής στις Η.Π.Α και την Πολιτεία της Καλιφόρνιας κατά τα τελευταία 25 έτη [9]. Στο παρελθόν, τα όρια εκπομπής από τα επιβατικά αυτοκίνητα και τα άλλα οχήματα τροποποιούνταν βηματικά κάθε λίγα χρόνια. Η σκέψη αυτή βασιζόταν στο γεγονός ότι ο σχεδιασμός των αυτοκινήτων γινόταν με τέτοιο τρόπο ώστε οι εκπομπές να είναι πάντοτε χαμηλότερες από τα επιτρεπτά

όρια κατά έναν συντελεστή ασφαλείας. Με αυτόν τον τρόπο, οι επιτυγχανόμενες εκπομπές αποτελούσαν την νέα βάση για τις τροποποιήσεις της νομοθεσίας. Αυτή η προσέγγιση ευνοούσε τις αυτοκινητοβιομηχανίες καθώς μόνο μικρές αλλαγές απαιτούνταν κάθε 2-3 χρόνια. Ωστόσο, οι αυξήσεις στην παραγωγή και χρήση αυτοκινήτων απέφεραν την εισαγωγή νέων αυστηρότερων πιστοποιήσεων. Στην πιο πρόσφατη νομοθεσία της EPA αλλά και στην οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 94/12/EEC αναφέρεται ρητά ότι η πρόταση για τα επιτρεπτά όρια εκπομπών για τα μοντέλα του 2000 θα πρέπει να στοχεύει σε ουσιαστική μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.



Σχήμα 2.2 : Χρονική εξέλιξη των επιτρεπόμενων ορίων εκπομπής για τα NO, CO και HC στις Η.Π.Α και την Πολιτεία της Καλιφόρνια τα τελευταία 25 έτη [9].

Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζεται το πλάνο εφαρμογής των τροποποιήσεων του νόμου Clean Air έως το 2004 [2,9]. Σήμερα στις Ηνωμένες Πολιτείες βρίσκεται σε ισχύ η 3^η βαθμίδα τροποποιήσεων (Tier 2), σύμφωνα με την οποία οι εκπομπές υδρογονανθράκων έχουν περιοριστεί στα 0.08 g/Km (από 0.25 g/Km το 1991), του CO στα 1.06 g/mile (από 2.11 g/Km το 1991) και των NO_x στα 0.124 g/Km (από 0.62 g/Km το 1991). Ένα πολύ σημαντικό

στοιχείο του Πίνακα 2.4 είναι η απαίτηση για αντοχή των καταλυτικών μετατροπών πάνω από 160,000 χιλιόμετρα, για όλα τα μοντέλα αυτοκινήτων μετά το 1994. Στην Καλιφόρνια μάλιστα έχουν θεσπιστεί αυστηρότερα όρια, με τις εκπομπές των HC να έχουν μειωθεί στα 0.046 g/Km από το 2000 για το 96% των αυτοκινήτων σε κυκλοφορία. Από το 2003 και μετά το 10% εξ αυτών θα πρέπει να έχει εκπομπές κάτω από 0.025 g/Km, ενώ άλλο ένα 10% να χαρακτηρίζεται από μηδενικές εκπομπές υδρογονανθράκων [2].

Εκπομπές	Αντοχή (Km)	MY 91 → (Tier 0)	MY 94 → (Tier I)	MY 2003 (Tier II)
HC	80,000	0.25	0.25	
	160,000		0.16	0.08
CO	80,000	2.11	2.11	
	160,000		2.6	1.06
NO _x	80,000	0.62	0.25	
	160,000		0.37	0.124

Πίνακας 2.4 : Χρονοδιάγραμμα νομοθετικών τροποποιήσεων για τις εκπομπές ρύπων στις Ηνωμένες Πολιτείες. Οι εκπομπές αναφέρονται σε g/Km [9].

Στην Ευρώπη, αφορμές για την λήψη ουσιαστικών μέτρων για την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται από τα αυτοκίνητα, αποτέλεσαν η Παγκόσμια Συνδιάσκεψη για το Περιβάλλον στο Ρίο το 1992 αλλά και το Πρωτόκολλο του Κιότο το 1997. Η οδηγία 94/12 της Ευρωπαϊκής Ένωσης που τέθηκε σε εφαρμογή από το 1996/97 σηματοδοτεί την θέσπιση επιτρεπτών ορίων εκπομπών για τα βενζινοκίνητα οχήματα στην Ευρώπη (Πίνακας 2.5) [4]. Από το 2005 και μετά, σύμφωνα με τις δεσμεύσεις των Ευρωπαϊκών κρατών μετά την υπογραφή του Πρωτοκόλλου του Κιότο το 1999 για μείωση των εκπομπών μέχρι το 2008, τα επιτρεπτά όρια μειώνονται κατά 70% περίπου σε σχέση με τα επίπεδα το 1997.

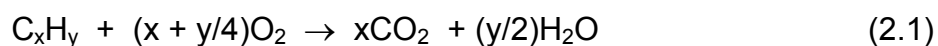
Εκπομπές	Αντοχή (Km)	1996/97 (g/Km)	2000/01 (g/Km)	2005/06 (g/Km)
HC	160,000	0.341	0.2	0.1
CO	160,000	2.7	2.3	1.0
NO _x	160,000	0.252	0.15	0.08

Πίνακας 2.5 : Εξέλιξη επιτρεπτών ορίων εκπομπής HC, CO και NO_x από τα βενζινοκίνητα οχήματα στην Ευρώπη [4].

2.3 ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

2.3.1 Γενικά

Η εγκατάσταση του καταλυτικού μετατροπέα στο αυτοκίνητο συνοδεύεται από ένα ειδικό κλειστό κύκλωμα ελέγχου που απαρτίζεται από τον λήπτη λάμδα (lamda sensor λ) και ένα ηλεκτρονικό σύστημα (Σχήμα 2.3), με το οποίο γίνεται συνεχής ρύθμιση του λόγου Αέρα/Καύσιμο (A/F) στον κινητήρα [1,2,6,8]. Η παρουσία του πολύπλοκου αυτού συστήματος εξασφαλίζει την αποδοτική καύση στον κινητήρα αλλά και την βέλτιστη λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα για την απομάκρυνση των ρύπων. Το ζήτημα – κλειδί είναι η διατήρηση της ανάμιξης αέρα – καυσίμου στην στοιχειομετρική αναλογία. Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα – καυσίμου υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα C_xH_y, που υποθέτουμε ότι αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο [1] :

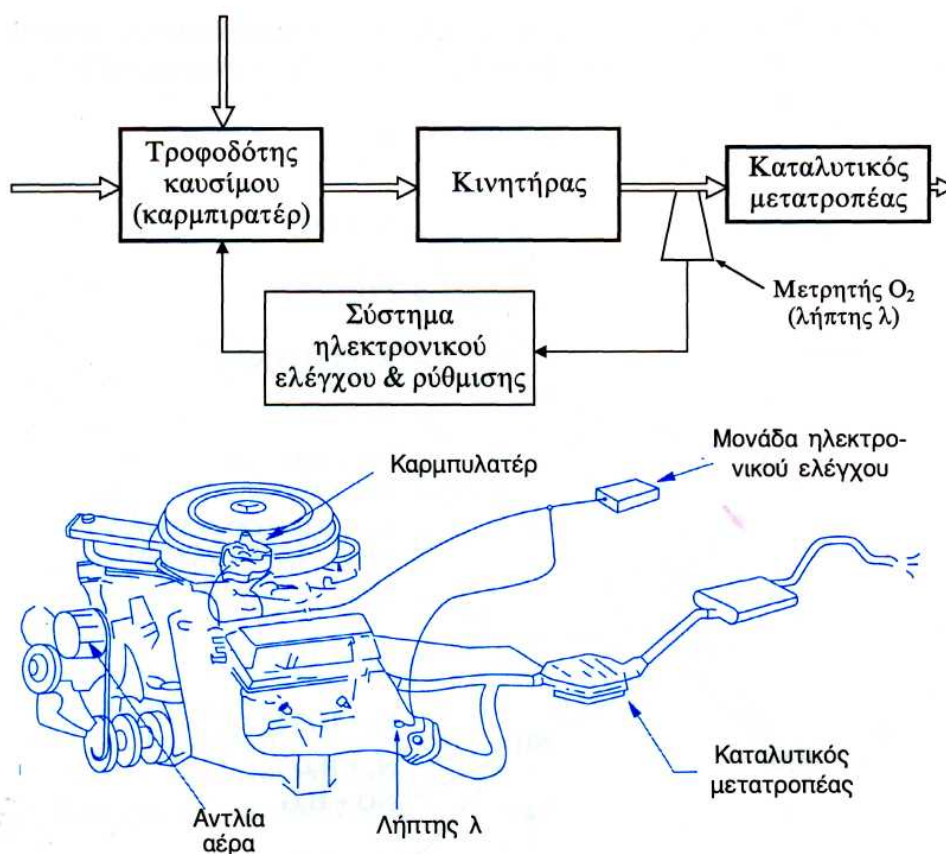


$$(Αέρας/Καύσιμο)_{στοιχ.} = (A/F)_{στοιχ.} = 34.41 \frac{4(x/y)+1}{12(x/y)+1} \quad (2.2)$$

Ο λόγος x/y αντιστοιχεί στην μέση αναλογία αριθμού ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο καύσιμο. Για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην πράξη, ο

στοιχειομετρικός λόγος (A/F) είναι περίπου ίσος με 14.63 (δηλαδή κάτι μεταξύ των μοριακών τύπων C_7H_{13} και C_7H_{14}). Το πηλίκο της πραγματικής προς την στοιχειομετρική αναλογία αέρα – καυσίμου ονομάζεται δείκτης λ ή λόγος ισοδυναμίας λ :

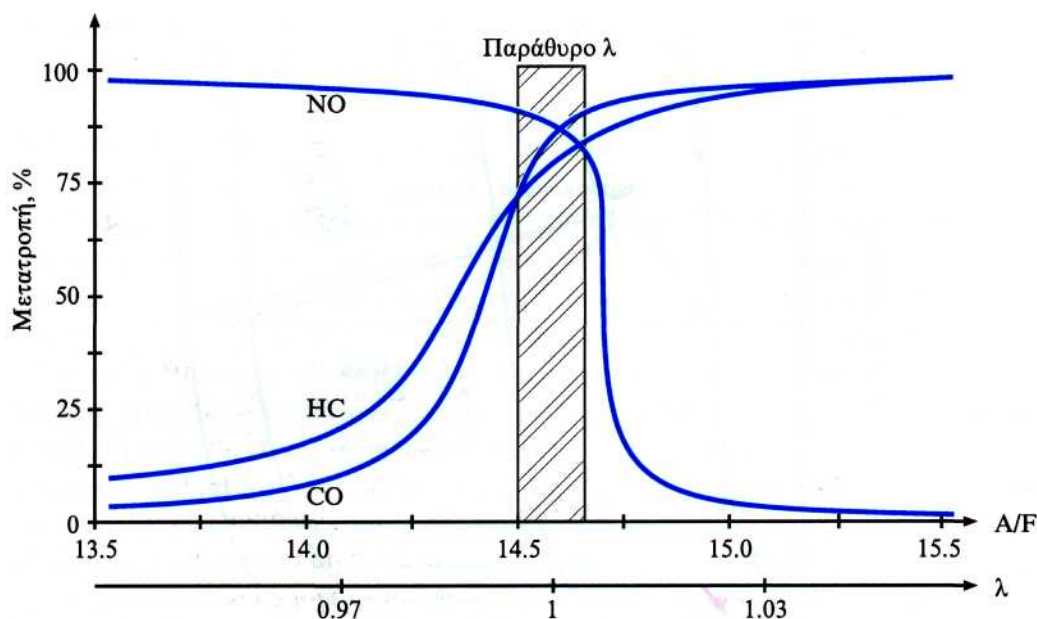
$$\lambda = (A/F)/(A/F)_{\text{στοιχ.}} \quad (2.3)$$



Σχήμα 2.3 : Κλειστό σύστημα ελέγχου καυσαερίων σύγχρονων βενζινοκίνητων αυτοκινήτων [1].

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται η απόδοση ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα συναρτήσει του δείκτη λ . Για $\lambda > 1$ το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό (σε καύσιμο) ενώ για $\lambda < 1$ πλούσιο. Από τον μετατροπέα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων σε συνθήκες περίσσειας αέρα δηλ. για $\lambda > 1$, ενώ αντίθετα μία τέτοια κατάσταση δεν ευνοεί

τις αναγωγικές αντιδράσεις λόγω ανταγωνιστικής διάθεσης του O_2 προς το NO . Η απομάκρυνση των NO_x ευνοείται σε αναγωγικές συνθήκες όπου $\lambda < 1$. Καθώς ο λόγος λ πλησιάζει την μονάδα (στοιχειομετρικό σημείο) εμφανίζεται μία περιοχή (προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος) όπου η μετατροπή και των τριών ρύπων κυμαίνεται πάνω από 70%. Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο λ [1].



Σχήμα 2.4 : Ταυτόχρονη μετατροπή των NO , CO και HC σε έναν τριοδικό καταλύτη ως συνάρτηση του λόγου (A/F) [1].

2.3.2 Ο λήπτης λάμδα

Υπεύθυνος για την λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα εντός των ορίων του παραθύρου λ είναι ο λήπτης λάμδα. Πρόκειται για έναν αισθητήρα O_2 που τοποθετείται πριν από τον καταλυτικό μετατροπέα. Αποτελείται από έναν ανιονικό στερεό ηλεκτρολύτη σταθεροποιημένης ζirkονίας με ηλεκτρόδια Pt υψηλής ειδικής επιφάνειας. Το ένα ηλεκτρόδιο του αισθητήρα τοποθετείται άμεσα στο ρεύμα των καυσαερίων που εξέρχονται από τον κινητήρα για την μέτρηση της συγκέντρωσης του O_2 , ενώ το δεύτερο εκτίθεται στην ατμόσφαιρα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς [1-2,6].

Το ηλεκτρόδιο είναι ουσιαστικά ένας καταλύτης, ο οποίος μετατρέπει το CO και τους HC , εφόσον υπάρχει επαρκής ποσότητα O_2 στα καυσαέρια. Όταν το

μίγμα των καυσαερίων είναι αναγωγικό η συγκέντρωση του O_2 στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνεται. Απεναντίας, για οξειδωτικό μίγμα καυσαερίων, το ηλεκτρόδιο ανιχνεύει την σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση του O_2 . Σε οποιαδήποτε από τις δύο περιπτώσεις, στο κύκλωμα του λήπτη λάμδα παράγεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο εξαρτάται από την συγκέντρωση του O_2 στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και δίνεται από την εξίσωση :

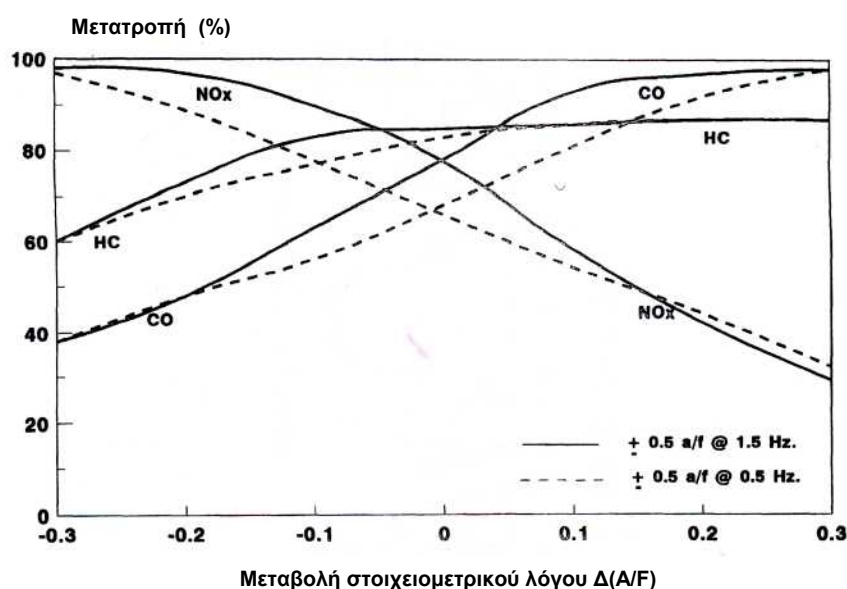
$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(PP_{O_2})_{ref.}}{(PP_{O_2})_{exhaust}} \quad (2.4)$$

όπου n : ο αριθμός των μεταφερόμενων e^-
 F : η σταθερά του Farraday
 E_o : το δυναμικό σταθερής κατάστασης
 $(PP_{O_2})_{ref.}, (PP_{O_2})_{exhaust}$: οι μερικές πιέσεις του O_2
 στον ατμοσφαιρικό αέρα
 και τα καυσαέρια

Το ηλεκτρονικό σήμα του λήπτη λάμδα επιστρέφει στο καρμπιρατέρ ή στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου για την αναγκαία ρύθμιση στον λόγο (A/F). Οι σύγχρονοι αισθητήρες έχουν τροποποιηθεί ώστε να είναι ανθεκτικότεροι σε δηλητήρια όπως ο P και το S. Επίσης, για την βελτίωση του εύρους λειτουργίας τους κατά το κρύο ξεκίνημα του κινητήρα, έχουν αναπτυχθεί οι θερμαινόμενοι τύποι αισθητήρων [2,6].

Θα πρέπει, ωστόσο, να τονιστεί ότι υπάρχει μία χρονική υστέρηση κατά την ρύθμιση του λόγου (A/F). Αυτό έχει ως συνέπεια μία ταλαντωτική διακύμανση της σύστασης των καυσαερίων γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο, που σημαίνει ότι ο καταλυτικός μετατροπέας βλέπει μία συνεχή εναλλαγή ελαφρά αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών. Η απόδοση του καταλυτικού μετατροπέα εξαρτάται από το μέγεθος των διακυμάνσεων του λόγου (A/F) και από την συχνότητα απόκρισης του λήπτη λάμδα [2].

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η μεταβολή στις μετατροπές των NO_x , CO και HC συναρτήσει του πλάτους των διακυμάνσεων γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο, για έναν εμπορικό τριοδικό καταλύτη Pt-Rh [2]. Η ογκομετρική παροχή και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές ενώ μεταβάλλονται το εύρος και η συχνότητα των διακυμάνσεων. Αύξηση του πλάτους των ταλαντώσεων στην σύσταση των καυσαερίων, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των απολύτων μετατροπών και την διεύρυνση των καμπυλών απόκρισης. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται μειώνοντας την συχνότητα των διακυμάνσεων. Τα βέλτιστα αποτελέσματα αντιστοιχούν σε πλάτος διακυμάνσεων μικρότερο από ± 0.5 (A/F) και συχνότητες μεγαλύτερες από 1.5 Hz.



Σχήμα 2.5 : Επίδραση του εύρους και της συχνότητας των διακυμάνσεων της σύστασης των καυσαερίων στις μετατροπές των NO, CO και HC [2].

2.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ

Στον Πίνακα 2.6 αναφέρονται οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν καταλυτικό μετατροπέα [1]:

Αντιδράσεις Οξειδωσης :	
$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(2.5)
$\text{C}_x\text{H}_y + (x+y/4) \text{O}_2 \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O}$	(2.6)
$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(2.7)
Αντιδράσεις Αναμόρφωσης με Ατμό :	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (water-gas shift)	(2.8)
$\text{C}_x\text{H}_y + x \text{H}_2\text{O} \rightarrow x \text{CO} + (x + y/2) \text{H}_2$	(2.9)
Αναγωγή των NO_x :	
$2 \text{CO} + 2 \text{NO} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{N}_2$	(2.10)
$\text{C}_x\text{H}_y + (2x + y/2) \text{NO} \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O} + (x + y/4) \text{N}_2$	(2.11)
$3 \text{NO} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 5/2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	(2.12)
$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(2.13)
Άλλες Ανεπιθύμητες Αντιδράσεις :	
$\text{NO} + 5/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(2.14)
$\text{C}_x\text{H}_y + (2x + y/2 + 1) \text{NO} \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O} + (x + y/4 + 1/2) \text{N}_2\text{O}$	(2.15)
$2 \text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$	(2.16)
$2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	(2.17)
$\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	(2.18)
$\text{SO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$	(2.19)
$2 \text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$	(2.20)

Πίνακας 2.6 : Χημικές αντιδράσεις σε έναν καταλυτικό μετατροπέα [1].

Οι σπουδαιότερες από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι η καύση των CO και των HC, καθώς επίσης και η αναγωγή των NO_x προς N_2 από τους άλλους δύο ρύπους . Όταν το μίγμα είναι πλούσιο σε καύσιμο (χαμηλή τιμή του λόγου A/F) υπάρχει έλλειψη οξειδωτικών μέσων και τα CO, HC και H_2 ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την αντίδραση με το NO και το O_2 . Αντίθετα για μείγμα φτωχό σε καύσιμο, η έλλειψη αναγωγικών μέσων έχει ως αποτέλεσμα τον ανταγωνισμό μεταξύ NO και O_2 για την αντίδραση με το CO και τους HC. Εφόσον ο κινητήρας λειτουργεί σε λόγο (A/F) κοντά στον στοιχειομετρικό θα υπάρχουν αρκετά αναγωγικά αέρια για την αναγωγή του NO και αρκετό O_2 για την οξείδωση του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων.

Η παραγωγή του ανεπιθύμητου N_2O οφείλεται στην ανταγωνιστική ρόφηση του O_2 έναντι του NO επί της καταλυτικής επιφάνειας κυρίως σε οξειδωτικές συνθήκες (μεγάλη τιμή του λόγου A/F). Η παρουσία υδρατμών στα καυσαέρια σε σημαντικό ποσοστό (10%) συνδέεται με την αντίδραση water gas-shift (2.8) η οποία συνεισφέρει σημαντικά στην απομάκρυνση του CO αλλά και του NO μέσω της αναγωγής του συγκεκριμένου μορίου από το παραγόμενο H_2 .

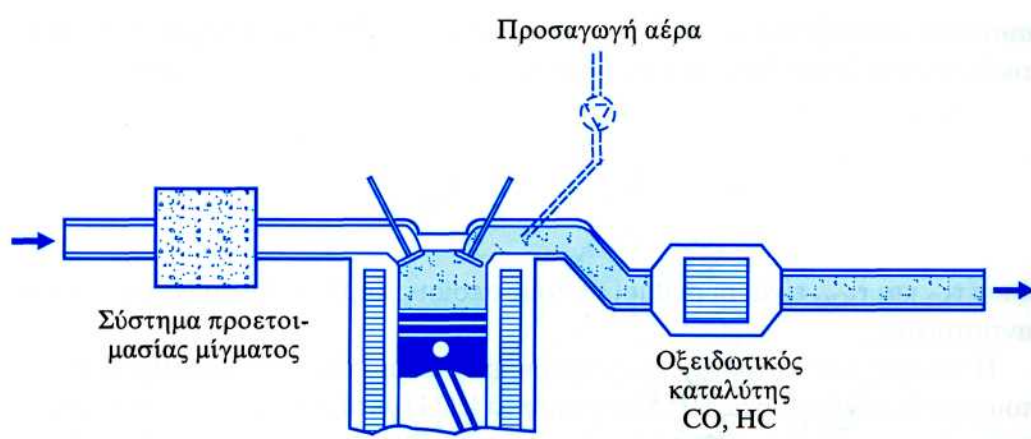
2.5 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ

2.5.1 Μετατροπέας 1^{ης} Γενιάς : Οξειδωτικός Καταλύτης (1976-1979)

Κατά την πρώτη εφαρμογή του νόμου Clean Air στις Ηνωμένες Πολιτείες στα μέσα της δεκαετίας του 70, η χρήση του καταλυτικού μετατροπέα αποσκοπούσε στην απομάκρυνση κυρίως του μονοξειδίου του άνθρακα και των άκαυστων υδρογονανθράκων. Για την μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου και την ικανοποίηση των ορίων εκπομπής, οι κατασκευάστριες εταιρείες κινητήρων καταφεύγουν στην μερική ανακύκλωση των καυσαερίων (Σχήμα 2.6) [1,2]. Με την τροποποίηση αυτή επιτυγχανόταν τόσο η αραίωση του μίγματος των καυσαερίων όσο και η μείωση της θερμοκρασίας καύσης στον κινητήρα και ως εκ τούτου η μείωση των παραγόμενων ποσοτήτων NO_x . Ο κινητήρας λειτουργούσε σε ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες (περίσσεια καυσίμου) για επιπρόσθετη μείωση των εκπομπών NO_x , ενώ πριν από την είσοδο του καταλυτικού μετατροπέα παρεμβλλόταν μία δευτερογενής αντλία αέρα η οποία παρείχε την αναγκαία ποσότητα οξυγόνου για την αποτελεσματική οξείδωση του CO και των άκαυστων HC [2].

Κατά την περίοδο αυτή εξετάζονται διάφορα καταλυτικά υλικά καθώς επίσης και τρόποι για την θερμική σταθεροποίηση της $\gamma-Al_2O_3$ στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του κινητήρα. Από έρευνες ήταν ήδη γνωστό ότι τα μέταλλα Pd και Pt αποτελούσαν έξοχους οξειδωτικούς καταλύτες, ωστόσο το κόστος των συγκεκριμένων υλικών στεκόταν εμπόδιο στην ευρεία χρησιμοποίησή τους. Παράλληλα εξετάζονται οι περιπτώσεις διάφορων

βασικών μετάλλων (Cu, Cr, Ni και Mn) τα οποία χαρακτηρίζονταν από χαμηλότερες αποδόσεις αλλά ήταν φθηνότερα και σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα. Στον Πίνακα 2.7 αναφέρονται οι σχετικές ενεργότητες των Pd και Pt έναντι των αντιστοιχών για οξείδια διαφόρων βασικών μετάλλων, κατά την οξείδωση τριών διαφορετικών ρύπων στους 300°C [1].



Σχήμα 2.6 : Οξειδωτικός καταλύτης [1].

<i>Reactant</i>	<i>1% CO</i>	<i>0,1% C₂H₄</i>	<i>0,1% C₂H₆</i>
Pd	500	100	1
Pt	100	12	1
Co ₂ O ₃	80	0.6	0.05
CuO•Cr ₂ O ₃	40	0.8	0.02
Au	15	0.3	<0.2
MnO ₂	4.4	0.04	
CuO	45	0.6	
LaCoO ₃	35	0.03	
Fe ₂ O ₃	0.4	0.006	
Cr ₂ O ₃	0.03	0.004	0.008
NiO	0.013	0.0007	0.0008
Αντίδραση σε οξειδωτικές συνθήκες στους 300°C			

Πίνακας 2.7 : Σχετικές ενεργότητες καταλυτών πολύτιμων και βασικών μετάλλων κατά την οξείδωση τριών διαφορετικών ρύπων [2].

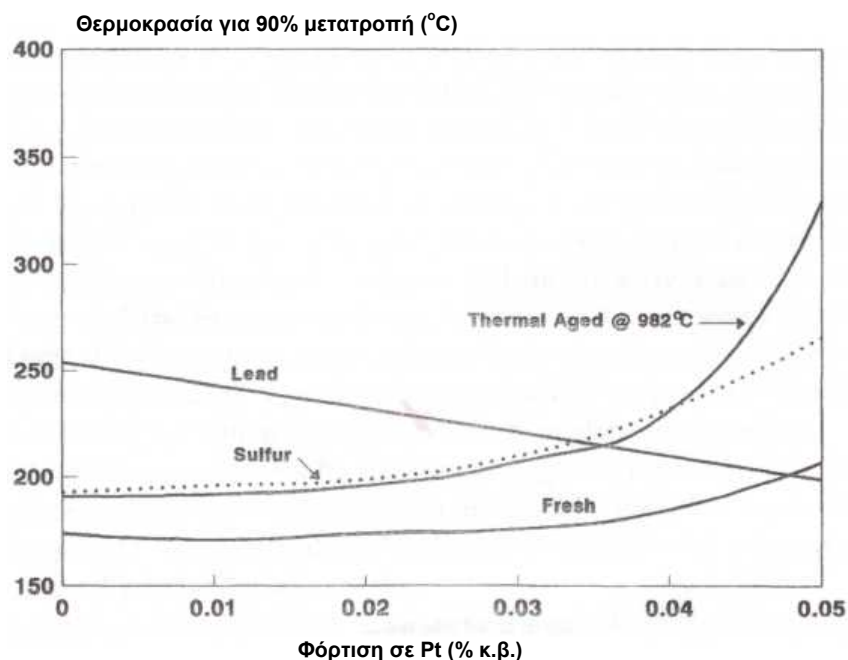
Από τα στοιχεία του Πίνακα 2.7 προκύπτει ότι το Pd είναι το πιο ενεργό για την οξείδωση του CO και του C₂H₄, ενώ ο Pt εμφανίζει παραπλήσια ενεργότητα για την οξείδωση του C₂H₆. Άλλο ένα σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης οξειδίων βασικών μετάλλων αποτελούσε η απαίτηση μεγαλύτερων όγκων καταλυτικής κλίνης και συνεπώς υψηλότερων ταχυτήτων χώρου αντιδραστήρα, δεδομένου του περιορισμένου όγκου του συστήματος των σωληνώσεων της εξάτμισης του αυτοκινήτου [2]. Επιπροσθέτως, έρευνες είχαν δείξει ότι τα μεταλλικά οξείδια ήταν επιρρεπή σε δηλητηρίαση από Pb και P, τα οποία εμπεριέχονταν στο καύσιμο και τα λιπαντικά του κινητήρα αντιστοίχως [2,3].

Επομένως, οι οξειδωτικοί καταλύτες πρώτης γενιάς αποτελούνταν από τον συνδυασμό των Pd και Pt σε φορέα γ-Al₂O₃ και λειτουργούσαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 250°C και 600°C, με ταχύτητες χώρου της τάξεως των 10.000-100.000 h⁻¹ ανάλογα με το μέγεθος του κινητήρα και τις συνθήκες οδήγησης (επιτάχυνση, επιβράδυνση ή σταθερή λειτουργία). Τυπικές αναλογίες πολύτιμων μετάλλων για τους συγκεκριμένους καταλύτες ήταν Pt/Pd 2.5:1 ή 5:1 (κατά βάρος) με την συνολική ποσότητα να κυμαίνεται από 1.55 έως 3.10 gr ανά όχημα.

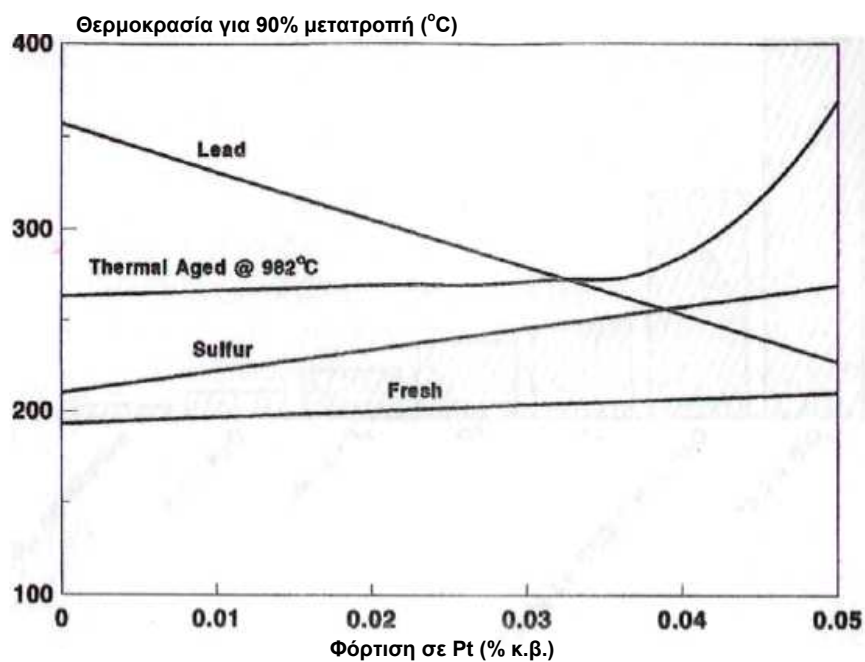
Η απόδοση των οξειδωτικών καταλυτών επηρεαζόταν σημαντικά από την παρουσία S και (C₂H₅)₄Pb στα καυσαέρια, συστατικά και τα δύο της βενζίνης, καθώς επίσης και από ίχνη P και Zn από το λιπαντικό του κινητήρα. Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα μελετών της επίδρασης των συγκεκριμένων στοιχείων στην ενεργότητα του οξειδωτικού καταλύτη κατά την οξείδωση CO και C₃H₆ παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.7 και 2.8 αντιστοίχως [2].

Για σταθερή περιεκτικότητα 0,05% κ.β. σε ευγενή μέταλλα, παρατηρούμε ότι αύξηση της αναλογίας Pt/Pd βελτιώνει την αντοχή του καταλύτη σε δηλητηρίαση από Pb (συνεχής μείωση της θερμοκρασίας T₉₀ για μετατροπή του 90% των δύο ρύπων), ενώ αύξηση της περιεκτικότητας σε Pd καθιστά τον καταλύτη ανθεκτικότερο στην παρουσία S. Άλλο ένα σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από τα παραπάνω Σχήματα είναι ότι μετά από θερμική γήρανση σε οξειδωτική ατμόσφαιρα στους 982°C, οι καταλύτες με υψηλές

περιεκτικότητες σε Pd εξακολουθούν να χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές ενεργότητες σε αντίθεση με τους καταλύτες Pt, οι κρυσταλλίτες των οποίων υφίστανται θερμική συσσωμάτωση σε μεγαλύτερο βαθμό υπό την επίδραση των συγκεκριμένων συνθηκών .



Σχήμα 2.7 : Επίδραση των Pb, S και της θερμικής γήρανσης στην οξειδωτική ενεργότητα μετατροπής του CO για οξειδωτικούς καταλύτες Pt – Pd [2].



Σχήμα 2.8 : Επίδραση των Pb, S και της θερμικής γήρανσης στην οξειδωτική ενεργότητα μετατροπής του C₃H₆ για οξειδωτικούς καταλύτες Pt – Pd [2].

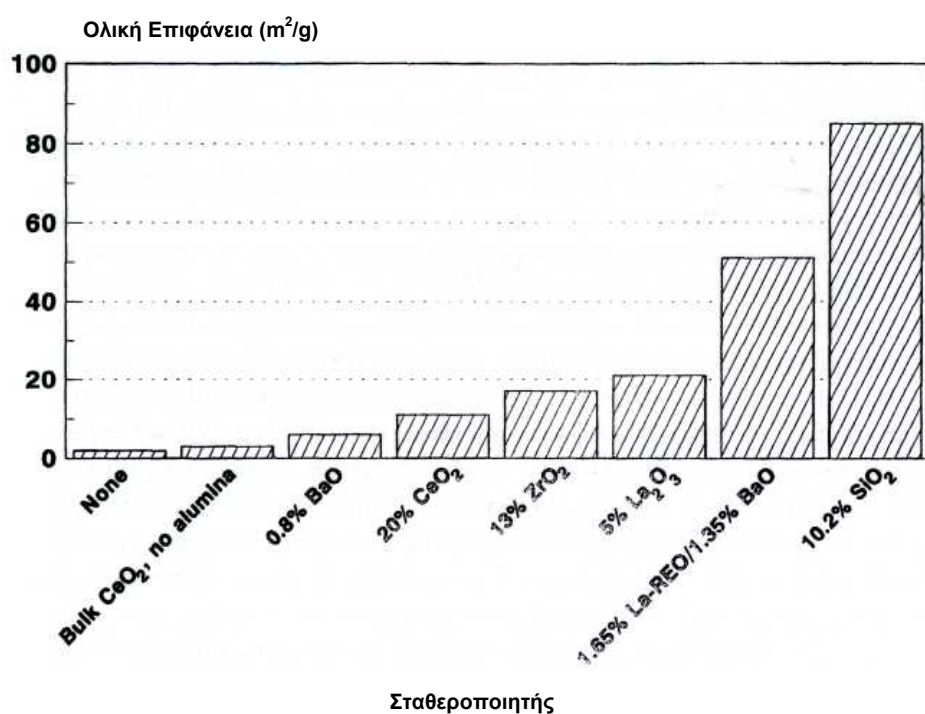
Όσο οι έρευνες για την βελτιστοποίηση της σύστασης του οξειδωτικού καταλύτη συνεχίζονταν, η παρουσία του Pb ως ενισχυτικού της καύσης στους κυλίνδρους του κινητήρα εξακολουθούσε να προκαλεί την απενεργοποίηση όλων των καταλυτικών υλικών που εξετάζονταν. Η δηλητηρίαση των κρυσταλλινών Pt ή Pd από ίχνη Pb (περίπου 3-4 mg/γαλόνι στην αμόλυβδη βενζίνη) διαπιστώθηκε ότι οφείλεται στον σχηματισμό κραμάτων χαμηλής ενεργότητας της ακόλουθης μορφής :



Μελέτες μικροσκοπίας ηλεκτρονίων έδειξαν ότι ο Pb επικάθεται υπό τη μορφή ενός λεπτού στρώματος στα ανώτερα στρώματα του φορέα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, κοντά στην διεπιφάνεια καταλύτη-αερίων . Η διαπίστωση ότι ο Pt ήταν ανθεκτικότερος από το Pd στην δηλητηρίαση από Pb οδήγησε στην τροποποίηση της μεθόδου παρασκευής των καταλυτών, με την εναπόθεση του Pt στα εξωτερικά στρώματα της επιφάνειας του καταλυτικού επιστρώματος και την εισχώρηση του Pd σε μεγαλύτερο βάθος. Η τεχνική αυτή , αφενός προκάλεσε μία μικρή μείωση στην απόδοση αφετέρου αύξησε τον χρόνο ζωής των οξειδωτικών καταλυτών. Παράλληλα, τα αποτελέσματα βιολογικών μελετών, για τις αρνητικές επιδράσεις του Pb στο περιβάλλον και κυρίως στην ανθρώπινη υγεία, οδήγησαν στην απόφαση για σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας του Pb στην βενζίνη, καθιστώντας τους καταλυτικούς μετατροπείς ως την ενδεικτικότερη λύση για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα αυτοκίνητα [2].

Άλλο ένα σημαντικό πρόβλημα των καταλυτικών μετατροπών πρώτης γενιάς ήταν η μείωση της ενεργότητάς λόγω θερμικής συσσωμάτωσης του φορέα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000°C). Εφαρμογή τεχνικών χαρακτηρισμού (BET, XRD) σε καταλύτες που είχαν υποστεί θερμική γήρανση στους 900°C με μίγμα Αέρα/Ατμού, παρόμοιας σύστασης με εκείνη των πραγματικών καυσαερίων, έδειξε ότι η μερική απενεργοποίησή τους οφείλεται στην μετατροπή σημαντικού μέρους της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, μια περισσότερο κρυσταλλική φάση με μικρότερη ειδική επιφάνεια. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η μικροπορώδης δομή της $\gamma\text{-}$

Al_2O_3 καταρρέει, με αποτέλεσμα τα ενεργά καταλυτικά σωματίδια να εγκλωβίζονται στο εσωτερικό των πόρων και να καθίστανται απρόσιτα στα μόρια των αντιδρώντων. Από την στιγμή που δεν είχε βρεθεί κάποιος άλλος φορέας που να εμφανίζει τις επιθυμητές ιδιότητες της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε στην κατανόηση και την ελαχιστοποίηση των μηχανισμών της θερμικής συσσωμάτωσης του φορέα. Οι προσπάθειες για την θερμική σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ έδειξαν ότι η προσθήκη, κατά την διαδικασία παρασκευής, υλικών όπως τα CeO_2 , La_2O_3 , BaO , και SiO_2 μειώνουν σημαντικά τον ρυθμό απώλειας της επιφάνειας του φορέα (Σχήμα 2.9) [2].

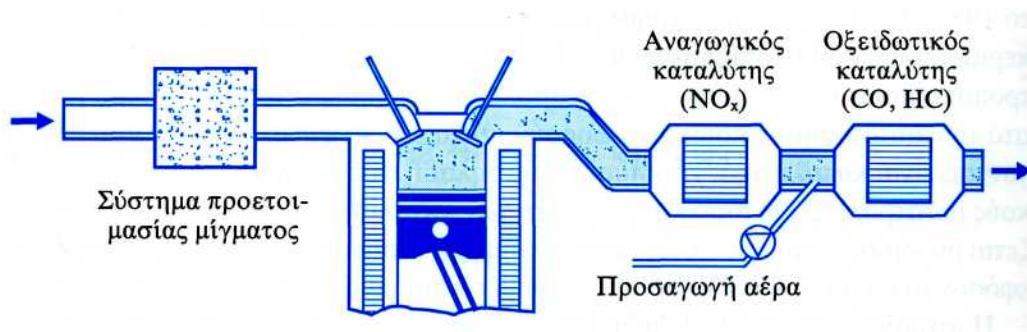


Σχήμα 2.9 : Θερμική σταθεροποίηση $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ για διαφορετικά πρόσθετα μετά από γήρανση στους 1200°C [2].

2.5.2 Μετατροπές 2^{ης} Γενιάς : Καταλύτης Διπλής Κλίνης (1979 - 1986)

Η δια νόμου απαίτηση, στις αρχές της δεκαετίας του 80, για μείωση των εκπομπών NO_x κάτω από το 1 gr/mile επέβαλε την τροποποίηση του συστήματος του οξειδωτικού καταλύτη. Ήταν ήδη γνωστό ότι η αναγωγή των NO_x ευνοείται, σε αντίθεση με την οξείδωση των CO και HC , σε συνθήκες

έλλειψης O_2 . Το πρόβλημα μπορούσε να αντιμετωπιστεί καθιστώντας το μίγμα των καυσαερίων που εξέρχονταν από τον κινητήρα επαρκώς αναγωγικό, έτσι ώστε με την τοποθέτηση ενός αναγωγικού καταλύτη πριν από το σύστημα άντλησης αέρα και τον οξειδωτικό καταλύτη να επιτυγχάνεται αποτελεσματική απομάκρυνση των NO_x (Σχήμα 2.10). Με την διαρρύθμιση αυτή το μεγαλύτερο ποσοστό των NO_x μπορούσε να αναχθεί από τα H_2 , CO και HC στην πρώτη κλίνη, ενώ ότι παρέμενε οξειδωνόταν στην δεύτερη [1,2].

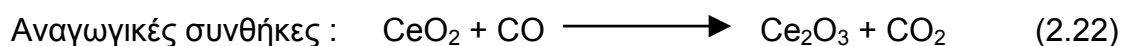


Σχήμα 2.10 : Καταλύτης διπλής κλίνης [1].

Ένας καταλύτης με αξιοσημείωτη ενεργότητα για την αναγωγή των NO_x ήταν το Ru. Ωστόσο, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και σε θερμοκρασίες πάνω από τους $700^\circ C$ βρέθηκε ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είχε την τάση να σχηματίζει πτητικά οξείδια της μορφής RuO [1,3]. Προσπάθειες για την σταθεροποίηση του Ru περιελάμβαναν την εφαρμογή του με τη μορφή οξειδίων του τύπου $MRuO_3$ (όπου M : Ba, Sr ή La) καθώς επίσης και υποκατεστημένων μεικτών οξειδίων της μορφής $LaNi_xRu_{1-x}O_3$ και $BaMn_xRu_{1-x}O_3$. Το κέρδος στην σταθεροποίηση του Ru είχε ως αντίτιμο σημαντική μείωση της ενεργότητας για την αναγωγή των NO_x και κυρίως αύξηση της εκλεκτικότητας προς NH_3 . Παράλληλα, η χρήση των Pt και Pd στην θέση του Ru εμφάνιζε το μειονέκτημα της αναγωγής του NO κυρίως προς NH_3 και λιγότερο προς το επιθυμητό N_2 . Η παραγόμενη NH_3 στον αναγωγικό καταλύτη θα μετατρέπονταν πάλι προς NO_x κατά την είσοδό της στον οξειδωτικό καταλύτη που ακολουθούσε. Οριστική λύση στο πρόβλημα ήρθε να δώσει το Rh, το οποίο σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες σε αναγωγικές συνθήκες, χαρακτηριζόταν από άριστη ενεργότητα για την αναγωγή των NO_x και υψηλότερη εκλεκτικότητα προς N_2 συγκριτικά με τον Pt ή το Pd [3].

Σταδιακά διαπιστώθηκε ότι εφόσον ο κινητήρας δούλευε κοντά στο στοιχειομετρικό λόγο Αέρα/Καύσιμο, τότε θα ήταν εφικτή (θεωρητικά) η ταυτόχρονη απομάκρυνση και των τριών ρύπων και θα εξαλειφόταν η ανάγκη χρήσης του καταλυτικού μετατροπέα διπλής κλίνης. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις στις μετατροπές των NO_x, CO και HC ανάλογα με τον λόγο Αέρα/Καύσιμο. Όσο ο λόγος A/F πλησιάζει το στοιχειομετρικό σημείο εμφανίζεται ένα στενό παράθυρο λειτουργίας, εντός του οποίου η μετατροπή και για τους τρεις ρύπους κυμαίνεται πάνω από 70%. Το ζήτημα-κλειδί για την υιοθέτηση της συγκεκριμένης τεχνολογίας ήταν η διατήρηση του λόγου Αέρα/Καύσιμο εντός των ορίων του παραθύρου μέγιστης απόδοσης του καταλυτικού μετατροπέα. Αυτό ήταν δυνατό με την ανάπτυξη του αισθητήρα O₂ (λήπτη λάμδα) ο οποίος τοποθετήθηκε πριν από την είσοδο του καταλύτη .

Για την διατήρηση της υψηλής απόδοσης του καταλυτικού μετατροπέα κατά τις διακυμάνσεις της σύστασης των καυσαερίων γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο, ήταν αναγκαία η ύπαρξη ενός συστατικού που θα μπορούσε να προσροφά ή να ελευθερώνει O₂ ανάλογα με την περίπτωση. Σε αναγωγικές συνθήκες το υλικό αυτό θα απελευθερώνει O₂ υποβοηθώντας την οξείδωση του CO και των HC, ενώ αντίστροφα σε οξειδωτικές συνθήκες θα αποθήκευε την περίσσεια O₂. Ανάμεσα στα υλικά που εξετάστηκαν ήταν το NiO, Fe₂O₃ και το CeO₂ με το τελευταίο να εμφανίζει την καλύτερη οξειδοαναγωγική συμπεριφορά και υψηλότερη χωρητικότητα αποθήκευσης O₂ [2,11]. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την αμφοτερίζουσα συμπεριφορά του CeO₂ είναι :



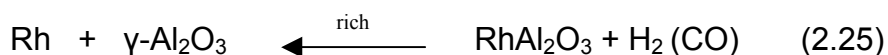
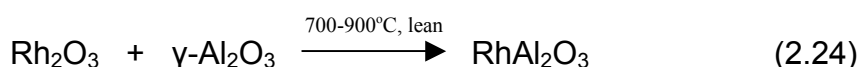
Οι πρώτοι τριοδικοί καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 80, υπό μορφή πελλετών ή υποστηριγμένοι πάνω σε κεραμικούς μονόλιθους, αποτελούνταν από 0.1-0.15% κ.β. πολύτιμα μέταλλα

με λόγο Pt/Rh 5:1, 10-20% wt CeO₂ , και το υπόλοιπο γ-Al₂O₃ σταθεροποιημένη με 1-2% wt La₂O₃ ή/και BaO [2].

2.5.3 Μετατροπές 3^{ης} Γενιάς : Τριοδικός Καταλύτης (1986-Σήμερα)

Στα τέλη της δεκαετίας του 80, οι συνεχώς μεταβαλλόμενες στρατηγικές όσο αφορά την λειτουργία των βενζινοκινητήρων, απαιτούσαν επιπρόσθετες βελτιώσεις στο σύστημα ελέγχου των καυσαερίων : η οικονομία στον καύσιμο έπρεπε να συμβιβαστεί με την απαίτηση για μεγαλύτερες ταχύτητες λειτουργίας. Μία τέτοια κατάσταση είχε ως αποτέλεσμα την έκθεση του καταλυτικού μετατροπέα σε ακόμα πιο υψηλές θερμοκρασίες. Υψηλότερη οικονομία στο καύσιμο επιτεύχθηκε με την διακοπή της παροχής καυσίμου κατά την επιβράδυνση. Ο καταλύτης, επομένως, σε αυτή την περίπτωση ήταν εκτεθειμένος σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες, οι οποίες ευνοούσαν την απενεργοποίηση των κρυσταλλιτών του Rh μέσω της αλληλεπίδρασής τους με τον φορέα της γ-Al₂O₃ [2].

Οι περισσότερες έρευνες την περίοδο αυτή στόχευαν στον περιορισμό της αντίδρασης των κρυσταλλιτών του Rh με φορείς μεγάλης ειδικής επιφάνειας όπως είναι η σταθεροποιημένη γ-Al₂O₃. Είχε παρατηρηθεί ότι σε οξειδωτικές συνθήκες και θερμοκρασίες πάνω από τους 700°C, το Rh αντιδρά με τον φορέα σχηματίζοντας ανενεργά είδη της μορφής RhAl₂O₃. Ευτυχώς, η αλληλεπίδραση αυτή ήταν μερικώς αντιστρέψιμη υπό αναγωγικές συνθήκες :



Ο ενδεικτικότερος τρόπος αποφυγής των φαινομένων αλληλεπίδρασης με την γ-Al₂O₃ ήταν η αναζήτηση εναλλακτικών φορέων για την υποστήριξη του μετάλλου. Ιδανική περίπτωση που εξασφάλιζε υψηλές ενεργότητες για την μετατροπή των NO_x και CO, φάνηκε να αποτελεί το CeO₂ και ένας από τους λόγους που οι περισσότεροι καταλυτικοί μετατροπείς στα τέλη της δεκαετίας

του 80 περιείχαν υψηλές φορτίσεις σε CeO_2 (έως και 50% κ.β. του επιστρώματος), ήταν η μεγιστοποίηση της πιθανότητας της επαφής των κρυσταλλιτών του Rh με τα σωματίδια του CeO_2 . Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι σε οξειδωτικό περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών το Rh αντιδρά και με το CeO_2 [3]. Την λύση σε αυτό το πρόβλημα ήρθε να δώσει η σταθεροποίηση του CeO_2 με ZrO_2 , τεχνική που εφαρμόζεται μέχρι και σήμερα [11]. Άλλος ένας τρόπος αντιμετώπισης ήταν ο διαχωρισμός των δύο συστατικών με την εφαρμογή ξεχωριστών επιστρωμάτων στον ίδιο καταλυτικό μετατροπέα.

Τα προβλήματα απενεργοποίησης των καταλυτών εξαιτίας της παρουσίας P και S εξακολουθούσαν να υφίστανται. Ο P, συστατικό του λιπαντικού του κινητήρα, εξερχόμενος από τον θάλαμο καύσης επικάθονταν στην εξωτερική επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με τη μορφή ενός λεπτού φιλμ P_2O_5 , προκαλώντας φράξιμο των πόρων του φορέα και εισάγοντας κατά αυτόν τον τρόπο περιορισμούς στην μεταφορά μάζας των αντιδρώντων προς τα ενεργά καταλυτικά κέντρα Pt, Rh και Pd. Η βελτιστοποίηση της πορώδους δομής του φορέα (μείωση του ποσοστού των μικροπόρων) επέφερε αύξηση στην διάρκεια ζωής των καταλυτών με μια μικρή απώλεια στην ενεργότητα λόγω μείωσης της ειδικής επιφάνειας [2].

Η αρνητική επίδραση της παρουσίας του S στην απόδοση των καταλυτικών μετατροπέων ήταν ήδη γνωστή από τις αρχές του 70. Εξάλλου, η τελική επιλογή της χρήσης των πολύτιμων μετάλλων αντί των οξειδίων των βασικών μετάλλων οφείλεται σε έναν μεγάλο βαθμό στην μεγαλύτερη ανθεκτικότητα που επεδείκνυαν έναντι της δηλητηρίασης από S. Η μέση περιεκτικότητα της βενζίνης σε S, την περίοδο αυτή, κυμαίνεται μεταξύ 200-500 ppm. Κατά την καύση της βενζίνης οι οργανο-θειούχες ενώσεις μετατρέπονται σε SO_2 ή SO_3 . Το SO_2 προσροφάται στα ενεργά καταλυτικά κέντρα σε θερμοκρασίες κάτω από τους 300°C μειώνοντας τις μετατροπές των NO_x , CO και HC. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το SO_2 μετατρέπεται σε SO_3 και αλληλεπιδρά με την $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σχηματίζοντας τα χαμηλής πυκνότητας επιφανειακά είδη της μορφής $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, με άμεση συνέπεια την σταδιακή μείωση της επιφάνειας του φορέα και την απενεργοποίηση του καταλύτη [2].

Επιπρόσθετες μελέτες έδειξαν ότι το SO_3 αντιδρά και με τις σπάνιες γαίες (Ce, La) που περιέχει το επίστρωμα, η παρουσία των οποίων αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης του φορέα σε S [6]. Άλλες εργαστηριακές μελέτες υποστήριζαν ότι η ανασταλτική επίδραση του S στην ενεργότητα των καταλυτών είναι μεγαλύτερη σε αναγωγικές συνθήκες. Για την ακρίβεια, κατά την διάρκεια πειραμάτων που προσομοιάζουν τις διακυμάνσεις στην σύσταση των καυσαερίων γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο, παρατηρήθηκε ότι ο αποθηκευμένος στον φορέα S, μπορούσε εύκολα να απομακρυνθεί μέσω αναγωγής με H_2 στους 700°C , ενώ καμία επίδραση δεν είχε η κατεργασία σε οξειδωτικές συνθήκες. Ωστόσο, τα ευγενή μέταλλα παρουσίαζαν την αντίθετη συμπεριφορά : ανάκτηση της ενεργότητας τους σε οξειδωτικές συνθήκες και καμία μεταβολή σε αναγωγικές. Επιφανειακές μελέτες σε λεπτά ελάσματα Pt έδειξαν ότι το SO_2 σε αναγωγικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες ροφάται διασπαστικά στους κρυσταλλίτες του μετάλλου. Η απομάκρυνση του στοιχειακού S μπορούσε να επιτευχθεί μόνο με οξείδωση [6].

2.6 ΔΟΜΗ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ

2.6.1 Γενικά

Στις αρχές της δεκαετίας του 70, παράλληλα με τις πρωτοπόρες έρευνες σχετικά με την απόδοση, απενεργοποίηση και σταθερότητα των καταλυτικών μετατροπών, υπήρχαν καίρια ζητήματα μηχανικής φύσεως τα οποία έπρεπε να διευθετηθούν : (i) η παρουσία του καταλυτικού μετατροπέα θα προκαλούσε επιπρόσθετη πτώση πίεσης στο πολύπλοκο σύστημα εξάτμισης των αυτοκινήτων, η οποία μεταφραζόταν σε αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και μείωση της απόδοσης του κινητήρα, (ii) ο καταλυτικός μετατροπέας θα έπρεπε να είναι ικανός να διατηρεί την φυσική ακεραιότητα και το σχήμα του στις ακραίες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και το διαβρωτικό περιβάλλον της εξάτμισης, (iii) η προσθήκη βάρους από την παρουσία του καταλύτη θα έπρεπε να είναι η ελάχιστη δυνατή, (iv) η μορφολογία του καταλύτη θα

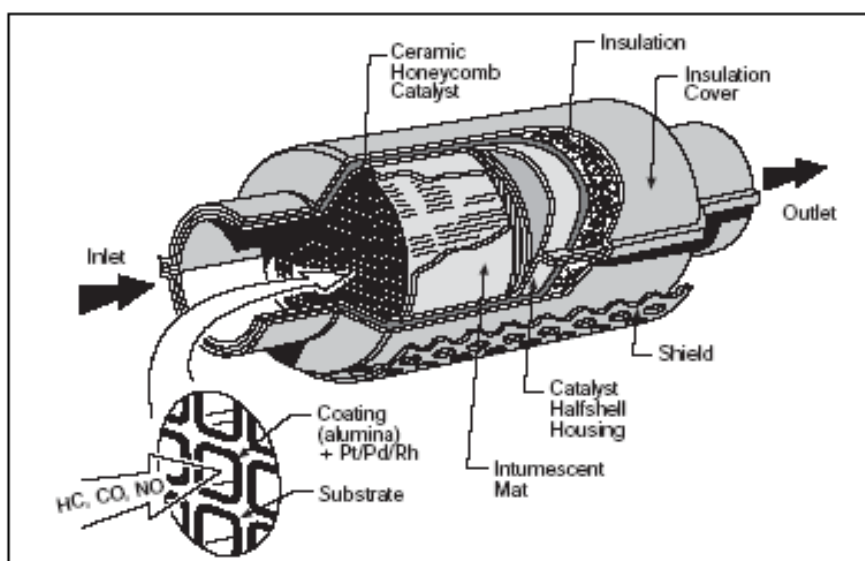
έπρεπε να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική απόδοση τόσο σε σταθερές όσο και σε δυναμικές συνθήκες λειτουργίας [2].

Οι πρώτοι καταλυτικοί μετατροπείς που βγήκαν στο εμπόριο είχαν την μορφή σφαιρικών σωματιδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, διαμέτρου 1/8 ή 1/4 της ίντσας, στα οποία εμπεριέχονταν οι διάφοροι σταθεροποιητές και τα ενεργά καταλυτικά συστατικά. Τα σφαιρίδια αυτά φορτώνονταν σε ένα σπυροειδές μεταλλικό αντιδραστήρα πριν από τον σιγαστήρα της εξάτμισης. Η αιτιολογία της απόφασης για την υιοθέτηση της συγκεκριμένης τεχνολογίας ήταν απλή : οι κατασκευάστριες βιομηχανίες για μαζική παραγωγή καταλυτών αυτής της μορφής ήταν καλά εδραιωμένες, ενώ παράλληλα τα επιστημονικά μοντέλα πρόβλεψης της συμπεριφοράς τους ήταν ήδη γνωστά. Ωστόσο, σημαντικά μειονεκτήματα των καταλυτικών σφαιριδίων ήταν η μειωμένη ανθεκτικότητά τους σε τριβή λόγω των μηχανικών καταπονήσεων καθ'όλη την διάρκεια ζωής του καταλυτικού μετατροπέα αλλά και η μεγάλη πτώση πίεσης στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης στις υψηλές ταχύτητες χώρου [2].

Μία εναλλακτική προσέγγιση για την υποστήριξη των καταλυτικών συστατικών, αποτέλεσαν οι κεραμικοί μονόλιθοι. Η χρήση των συγκεκριμένων υλικών ήταν ήδη γνωστή από τα μέσα του 60, για την μείωση των παραγόμενων ρύπων από εκφορτωτικά οχήματα και στατικές μηχανές. Η πρόοδος στον τομέα της τεχνολογίας επιστρωμάτων σε συνδυασμό με την ανακάλυψη του κορδιερίτη, ενός κεραμικού υλικού το οποίο χαρακτηριζόταν από υψηλή μηχανική αντοχή και αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα, οδήγησαν στην σταδιακή εδραίωση της χρήσης μονολιθικών καταλυτικών μετατροπέων για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα αυτοκίνητα [2].

Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζεται η εσωτερική δομή ενός σύγχρονου τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Ο κεραμικός μονόλιθος με τα επιστρωμένα καταλυτικά συστατικά, αφού τυλιχθεί με μία ειδική ψάθα για προστασία έναντι των κραδασμών, τοποθετείται στο εσωτερικό ενός κάνιστρου από ανοξείδωτο χάλυβα. Ανάμεσα στον μονόλιθο και το εξωτερικό περίβλημα παρεμβάλλεται μονωτικό υλικό για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας από το

μέταλλο και την εξασφάλιση ταχύτατης θέρμανσης του καταλύτη για την επιτέλεση των αντιδράσεων απομάκρυνσης των ρύπων.



Σχήμα 2.11 : Δομή ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα.

Στις επόμενες παραγράφους επιχειρείται μια σύντομη περιγραφή των επιμέρους συστατικών ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα, με την παράθεση, ταυτόχρονα, των σημαντικότερων ιδιοτήτων τους, όπως προέκυψαν από τις συστηματικές ερευνητικές προσπάθειες στον τομέα της τριοδικής καταλυτικής χημείας τα τελευταία 25 έτη. Στον Πίνακα 2.8 αναφέρονται τα τυπικά γεωμετρικά και χημικά χαρακτηριστικά ενός εμπορικού τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Σε γενικές γραμμές, ένας τριοδικός καταλύτης αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη :

A) το κεραμικό ή μεταλλικό μονολιθικό υπόστρωμα

B) τον φορέα των καταλυτικών συστατικών

Γ) την καταλυτική ενεργό ύλη

Δ) τους προωθητές ή σταθεροποιητές

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ	
ΦΟΡΕΑΣ	Μονόλιθος κορδιερίτη (~ 400 κανάλια/in ² , πάχος τοιχώματος ~ 0.15 mm)
ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ	γ-Al ₂ O ₃ (+ 10-30% κ.β. CeO ₂ , 2-6% κ.β. La ₂ O ₃ , 1-2% κ.β BaO, NiO)
ΕΝΕΡΓΗ ΦΑΣΗ	Pt – Rh ή Pd – Rh : Pd/Pt/Rh = 10/5/1 (1.25 – 1.5 g/l)
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	300 – 1100°C
ΧΡΟΝΟΣ ΧΩΡΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	50,000 – 200,000 h ⁻¹
ΚΥΒΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΗΡΑ / ΟΓΚΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ	0.8 – 1.5
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΡΥΠΩΝ	Σε λ = 0.99 ± 0.06 : HCs > 80%, CO και NO > 70%

Πίνακας 2.8 : Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα και συνθήκες λειτουργίας [1].

2.6.2 Κεραμικό ή μεταλλικό μονολιθικό υπόστρωμα

Ο μονόλιθος είναι ένα κεραμικό ή μεταλλικό ενιαίο σώμα κυψελωτής δομής το οποίο περιέχει ομοιόμορφα και παράλληλα κανάλια διαφόρων διατομών (τετραγωνικής, τριγωνικής, κυκλικής, εξαγωνικής κτλ.). Οι εμπορικοί κεραμικοί μονόλιθοι αποτελούνται συνήθως από συνθετικό κορδιερίτη (2MgO•2Al₂O₃•5SiO₂), ένα κεραμικό υλικό που μπορεί να παραχθεί από την ανάμιξη και εξώθηση καολίνης, τάλκης, αλούμινας, υδροξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του πυριτίου. Οι μεταλλικοί μονόλιθοι αποτελούνται από κατάλληλα επεξεργασμένο σε υψηλές θερμοκρασίες ανοξειδωτο χάλυβα με προσμίξεις αργιλίου.

Χαρακτηριστικό μέγεθος των μονόλιθων είναι η πυκνότητα καναλιών, εκφρασμένη με τον αριθμό τους ανά τετραγωνική ίντσα, η οποία για τους κεραμικούς μονόλιθους κυμαίνεται μεταξύ 300-600 κελιά/in² ενώ στην περίπτωση των μεταλλικών μπορεί να φθάσει και τα 900 κελιά/in². Άλλη μια σημαντική ιδιότητα είναι το πάχος του τοιχώματος των καναλιών, το οποίο

καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την μηχανική αντοχή του μονόλιθου. Οι μεταλλικοί μονόλιθοι χαρακτηρίζονται από λεπτότερα κατά 25% περίπου τοιχώματα σε σχέση με τους κεραμικούς (0.004-0.005 cm έναντι 0.015-0.02 cm), ως απόρροια του καλύτερα ελεγχόμενου τρόπου παρασκευής των μεταλλικών ελασμάτων έναντι της μεθόδου της εξώθησης για τους κεραμικούς μονόλιθους. Στην βελτιστοποίηση των δύο παραπάνω ιδιοτήτων οφείλεται το σημαντικότερο πλεονέκτημα των μονολιθικών διατάξεων σε σύγκριση με τα καταλυτικά σφαιρίδια : η κυψελωτή δομή τους εξασφαλίζει υψηλή εμπρόσθια ανοιχτή επιφάνεια για την ροή των καυσαερίων (65-70% για τους κεραμικούς και 85-90% για τους μεταλλικούς) ελαχιστοποιώντας την πτώση πίεσης [2,8].

Η ευρεία χρήση των κεραμικών μονόλιθων κορδιεριστικής σύστασης, για την υποστήριξη των καταλυτών, οφείλεται στην ικανότητά τους να αντέχουν σε ένα περιβάλλον έντονης θερμικής, μηχανικής και χημικής καταπόνησης, όπως αυτό των καυσαερίων των αυτοκινήτων. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τους καθιστούν ελκυστικούς φορείς καταλυτικών επιστρωμάτων είναι :

- Χαμηλή θερμοχωρητικότητα, ώστε ο καταλύτης να φθάνει γρήγορα στη θερμοκρασία έναυσης
- Μικρή πτώση πίεσης διαμέσου της καταλυτικής κλίνης
- Χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής , ο οποίος εξασφαλίζει υψηλή ανθεκτικότητα σε θερμικά σοκ
- Καλή συνάφεια με το καταλυτικό επίστρωμα
- Υψηλό σημείο τήξης άνω των 1400°C
- Μηχανική αντοχή σε παραμορφώσεις, δονήσεις και τριβές
- Αντίσταση σε διάβρωση
- Χαμηλό κόστος

Οι εμπορικοί κεραμικοί μονόλιθοι χαρακτηρίζονται από μεγάλους πόρους και χαμηλή επιφάνεια (της τάξεως των 0.3 m²/g), συνεπώς είναι αναγκαία η εναπόθεση ενός φορέα υψηλής ειδικής επιφάνειας για την στήριξη των καταλυτικών ενεργών συστατικών στα τοιχώματά τους. Το επίστρωμα συνήθως

συγκεντρώνεται στις γωνίες των τοιχωμάτων. Το πάχος του επιστρώματος είναι συνάρτηση της γεωμετρίας των καναλιών του μονόλιθου και της μεθόδου εναπόθεσης. Θα πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχει ένα όριο στην ποσότητα του επιστρώματος που μπορεί να επικαθίσει στα τοιχώματα του μονόλιθου, η υπέρβαση του οποίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αποτελεσματικής διαμέτρου των καναλιών και επομένως την αύξηση της πτώσης πίεσης σε ανεπιθύμητα επίπεδα [2].

2.6.3 Φορέας των καταλυτικών συστατικών

Ο φορέας, ένα κεραμικό ανόργανο υλικό μεγάλης επιφάνειας και πολύπλοκης πορώδους δομής, χρησιμοποιείται για την υποστήριξη των δραστικών συστατικών του καταλύτη και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και διασποράς τους. Η σταθεροποίηση και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας είναι περισσότερο εμφανής στους καταλύτες οξειδίων μεταβατικών μετάλλων, ενώ η βελτίωση της διασποράς στους καταλύτες ευγενών μετάλλων. Οι επιθυμητές ιδιότητες του φορέα είναι ίδιες με εκείνες που αναφέρθηκαν προηγουμένως για τους μονόλιθους.

Υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς είναι διάφορες μορφές της Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, SnO_2 , ThO_2 , MgO , La_2O_3 , CeO_2 , $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ κ.α. Από τα παραπάνω οξείδια, η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αποτελεί την συχνότερη επιλογή για τους τριοδικούς καταλύτες καθώς διαθέτει την απαραίτητη μεγάλη επιφάνεια ($S=100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$) για την διασπορά των καταλυτικών κρυσταλλινών και εμφανίζει αξιοσημείωτη ανθεκτικότητα στις αντίξοες υδροθερμικές συνθήκες των καυσαερίων. Ωστόσο, και άλλες μεταβατικές αλούμινες όπως είναι η $\delta\text{-}$ ή $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, όπως είναι οι close-coupled καταλύτες, οι οποίοι προορίζονται μελλοντικά για την μείωση των εκπομπών των υδρογονανθράκων κατά το ξεκίνημα και προθέρμανση του κινητήρα.

Οι υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 1000°C , που μπορούν να αναπτυχθούν στον καταλυτικό μετατροπέα, επιβάλλουν την σταθεροποίηση των

μεταβατικών μορφών της αλούμινας, ώστε να αποφευχθεί ο μετασχηματισμός τους σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία εμφανίζει ειδική επιφάνεια μικρότερη από $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ένας μεγάλος αριθμός σταθεροποιητών που έχουν εξεταστεί για τον παραπάνω σκοπό, με τις περισσότερες έρευνες να επικεντρώνονται στα οξείδια ή άλατα των La, Ba, Sr, Ce και πιο πρόσφατα του Zr. Ο ακριβής μηχανισμός, με τον οποίο επιδρούν στην σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, εξαρτάται από την ποσότητα του σταθεροποιητή και τις συνθήκες παρασκευής.

Η αποτελεσματικότητα καθενός προσθετικού στην σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι δύσκολο να προβλεφθεί, εξαιτίας της πολυπλοκότητας των παραμέτρων κατά την σύνθεση. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση του CeO_2 η μέγιστη σταθεροποίηση της αλούμινας επιτυγχάνεται με προσθήκη 5% wt CeO_2 . Απεναντίας, οι Morterra et al. [13] παρατήρησαν ότι η προσθήκη CeO_2 δεν έχει καμία σημαντική επίδραση στην σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ωστόσο τροποποιεί τις επιφανειακές της ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία των κατιόντων του Ce σταθεροποιεί σε υψηλές θερμοκρασίες τα όξινα κατά Lewis κέντρα των μεικτών οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Άλλοι ερευνητές έχουν παρατηρήσει ότι η σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι αποτελεσματικότερη κάτω από αναγωγικές παρά οξειδωτικές συνθήκες με τον σχηματισμό περοβσκιτών της μορφής CeAlO_3 [12]. Επιπροσθέτως, η ευεργετική επίδραση ενισχύεται όσο αυξάνει η διασπορά των ιόντων Ce^{3+} στην επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Σε οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες η σταθεροποίηση είναι αναποτελεσματική εξαιτίας της οξείδωσης μέρους των κατιόντων Ce^{3+} προς CeO_2 , και συσσωμάτωσής τους πάνω στους κρυσταλλίτες της αλούμινας.

Στην περίπτωση του ZrO_2 η σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ φαίνεται να οφείλεται κυρίως στην ικανότητα του συγκεκριμένου οξειδίου να απλώνεται πάνω από την επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και λιγότερο στον σχηματισμό μεικτών οξειδίων [8]. Έχει παρατηρηθεί ότι με προσθήκη ZrO_2 μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητική διατήρηση της ειδικής επιφάνειας της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (της τάξεως των $50 \text{ m}^2/\text{g}$) μετά από θερμική γήρανση στους 1200°C . Συνεπώς, τα μεικτά

οξειδία $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ εμφανίζονται αποτελεσματικότερα για την θερμική σταθεροποίηση της αλούμινας σε σχέση με τα πλούσια σε CeO_2 συστήματα.

2.6.4 Καταλυτική ενεργός ύλη

Η επιλογή των ευγενών μετάλλων (Pt, Pd, Rh) ως των ενεργών καταλυτικών συστατικών στους τριοδικούς καταλύτες ήταν συνέπεια των ακόλουθων διαπιστώσεων : (α) μόνο τα συγκεκριμένα μέταλλα επιδεικνύουν την απαιτούμενη ενεργότητα για την ταυτόχρονη αποδοτική απομάκρυνση των τριών κυριότερων ρύπων (NO_x , CO και άκαυστων HC) στους μικρούς χρόνους παραμονής και τις υψηλές ογκομετρικές παροχές που συναντώνται στο σύστημα ελέγχου καυσαερίων των αυτοκινήτων, (β) τα ευγενή μέταλλα εμφανίζουν την υψηλότερη ανθεκτικότητα, συγκρινόμενα με τα βασικά οξειδία, στην δηλητηρίαση και απενεργοποίηση από τα υπολείμματα του S στα καυσαέρια, και (γ) παρουσιάζουν την μικρότερη προδιάθεση για αλληλεπίδραση με τους σταθεροποιητές Ce, La και Zr που εμπεριέχονται στο επίστρωμα, η οποία οδηγεί στην θερμική απενεργοποίηση του καταλύτη στις υψηλές θερμοκρασίες.

Ο Pt ως καταλύτης : Η ενεργότητα των υποστηριγμένων καταλυτών λευκοχρύσου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του φορέα και την περιεκτικότητα σε Pt. Οι Kudo et al. [14] αναφέρουν ότι η αναγωγή του NO από το CO μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (ξεκινώντας ακόμα και από τους 30°C) όταν ο Pt υποστηριχθεί σε φορείς TiO_2 , Nb_2O_3 και SrTiO_2 , με τον καταλύτη Pt/ TiO_2 να είναι ο πιο ενεργός. Οι Summers et al. παρατήρησαν ότι η μετατροπή του NO σε στοιχειομετρικές συνθήκες στους 450°C για έναν καταλύτη Pt με περιεκτικότητα 33g/ft^3 ήταν 55% , σε αντίθεση με εκείνον του Pd παρόμοιας σύστασης, η μετατροπή του οποίου δεν ξεπερνούσε το 11% [15]. Παρόλο που ο Pt αποτελεί έναν έξοχο καταλύτη για την οξείδωση του CO και των άκαυστων HC, η χαμηλή ενεργότητά του για την αναγωγή των NO_x αποδίδεται στην μειωμένη ικανότητά του για διασπαστική ρόφηση του NO παρουσία O_2 [6]. Η παρεμποδιστική δράση του O_2 στις υψηλές θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα με δύο τρόπους : (α) η ενεργότητα της επιφάνειας του Pt μειώνεται κατά την

έκθεση σε υψηλές μερικές πιέσεις O_2 και (β) οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την ανταγωνιστική ρόφηση του O_2 στα καταλυτικά κέντρα [16].

Το Pd ως καταλύτης : Η χρήση του Pd στους τριοδικούς καταλύτες τυγχάνει τελευταίως ιδιαίτερης προσοχής, εξαιτίας του χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τα άλλα δύο ευγενή μέταλλα και αποτελεί τον επικρατέστερο υποψήφιο για την αντικατάσταση του Rh. Ωστόσο, παρουσιάζει σημαντικά μικρότερη ικανότητα για αναγωγή των NO_x συγκριτικά με το Rh και στενότερο παράθυρο λειτουργίας για τον λόγο Αέρα/Καύσιμο [5,7]. Επιπροσθέτως, παρόλο που είναι καλύτερος καταλύτης από τον Pt για την οξείδωση του CO και των ακόρεστων HC, εμφανίζει χαμηλότερη ανθεκτικότητα σε δηλητήρια (Pb, P, S) [2,3]. Η διεύρυνση του παραθύρου λειτουργίας για τους καταλύτες Pd, ειδικά σε αναγωγικές συνθήκες, προϋποθέτει την χρήση καθαρότερης και αμόλυβδης βενζίνης.

Άλλο ένα μειονέκτημα του Pd αποτελεί η χαμηλή ενεργότητα για την μετατροπή κορεσμένων υδρογονανθράκων μικρής ανθρακικής αλυσίδας, όπως είναι το αιθάνιο και το προπάνιο. Ο κυριότερος λόγος για την χαμηλή ενεργότητά του στην αναγωγή των NO_x είναι η δηλητηρίαση από τους HC, με την έννοια ότι ευνοεί την ρόφησή τους μειώνοντας την πιθανότητα εύρεσης ροφημένων μορίων NO σε γειτονικά ενεργά κέντρα για την έναρξη των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [5]. Η επίδραση του συγκεκριμένου φαινομένου έχει βρεθεί ότι μπορεί να μετριασθεί είτε με περιοδική λειτουργία μεταξύ αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών, είτε με την χρήση βασικών μετάλλων ή σπανίων γαιών ως προωθητών της ενεργότητας του Pd. Για παράδειγμα παρατηρήθηκε ότι οι μετατροπές των NO_x και CO βελτιώνονται με την αύξηση περιεκτικότητας σε La, ενώ καμία ωστόσο μεταβολή δεν σημειώνεται στην απομάκρυνση των HC [17]. Παράλληλα, η παρουσία La διευρύνει το παράθυρο λειτουργίας του Pd για την μετατροπή του NO σε αναγωγικές συνθήκες σε σχέση με τον μη-προωθημένο καταλύτη, ωστόσο σε οξειδωτικές συνθήκες η ενεργότητά του δεν παύει να είναι χαμηλότερη από εκείνη του Rh.

Το Rh ως καταλύτης : Το Rh αποτελεί το κατεξοχήν υπεύθυνο ευγενές μέταλλο για την αναγωγή των NO_x . Εμφανίζει αξιοσημείωτη ενεργότητα για την μετατροπή του NO προς N_2 και ταυτόχρονα την χαμηλότερη εκλεκτικότητα προς NH_3 [7]. Το Rh συνεισφέρει σημαντικά και στην απομάκρυνση των δύο άλλων ρύπων (CO και HC). Έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης O_2 του τριοδικού καταλύτη, διευρύνοντας το παράθυρο λειτουργίας στις οξειδωτικές συνθήκες, στις οποίες η μετατροπή του NO για τα άλλα δύο μέταλλα παρουσιάζει απότομη πτώση.

Έρευνες έχουν δείξει ότι το Rh εμφανίζει καλύτερη συνάφεια με το CeO_2 συγκρινόμενα με την $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της ικανότητάς του να προωθεί την διασπαστική ρόφηση του NO [7]. Μελέτες ρόφησης του NO σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh έδειξαν ότι η θερμική απενεργοποίηση κατά την διάσπαση του NO στην επιφάνεια των κρυσταλλινών του μετάλλου, προχωρά με πολύ μικρότερο ρυθμό στην περίπτωση του Rh/ CeO_2 σε σχέση με τον Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, γεγονός που οφείλεται στην ικανότητα των ανηγμένων κατιόντων Ce^{3+} να καθαρίζουν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα από το ατομικά ροφημένο O_2 [7].

Κινητικές μελέτες για τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις $\text{NO} + \text{CO}$ και $\text{CO} + \text{O}_2$ σε πολυκρυσταλλικές επιφάνειες των τριών ευγενών μετάλλων αλλά και υποστηριγμένους καταλύτες σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, έδειξαν ότι στην περίπτωση του Rh το NO ανταγωνίζεται καλύτερα το O_2 για την οξείδωση του CO [7]. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδόθηκε στην αυξημένη συγκέντρωση, υπό συνθήκες αντίδρασης, ατομικά ροφημένου N_2 στην επιφάνεια του Rh, παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ρόφηση του O_2 . Ανάμεσα στις ιδιότητες του Rh συγκαταλέγεται και η ικανότητά του να προωθεί την αντίδραση water-gas shift, η οποία παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του τριοδικού καταλύτη για την απομάκρυνση των NO και CO. Ένα σημαντικό μειονέκτημα του Rh είναι ο σχηματισμός N_2O , συνήθως στο θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C και υψηλές ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα [6,7].

Καταλύτες Pt/Rh και Pd/Rh : Στην πλειοψηφία τους, οι σύγχρονοι τριοδικοί καταλύτες εμπεριέχουν συνδυασμούς του Rh με τα άλλα δύο ευγενή μέταλλα Pt ή Pd, για λόγους καθαρά οικονομικούς (υψηλό κόστος και σπανιότητα του Rh στην φύση). Ένας υποστηριγμένος καταλύτης Rh χαμηλής περιεκτικότητας (της τάξεως του 0.002% wt), παρόλο που χαρακτηρίζεται από ικανοποιητική ενεργότητα για την αναγωγή των NO_x προς N₂, εμφανίζει ανεπαρκή οξειδωτική δράση για την αποτελεσματική απομάκρυνση του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων [5].

Έχει παρατηρηθεί, ωστόσο, ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt/Rh και Pd/Rh, συγκρινόμενοι με έναν μονομεταλλικό αποτελούμενο από Rh, εμφανίζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς NH₃ σε αναγωγικές συνθήκες, ενώ σε οξειδωτικές η μετατροπή του NO μειώνεται πιο απότομα. Για τον περιορισμό των δύο προηγούμενων ανεπιθύμητων φαινομένων, οι παρασκευάστριες εταιρείες καταφεύγουν στην εναπόθεση των δύο μετάλλων σε ξεχωριστά επιστρώματα, με το Rh να βρίσκεται στο ανώτερο-εξωτερικό επίστρωμα. Η συγκεκριμένη τεχνική έχει πολλαπλά πλεονεκτήματα : (i) αύξηση της οξειδωτικής ενεργότητας χωρίς σημαντικές απώλειες για την αναγωγή των NO_x, (ii) προστασία των ευπαθέστερων σε δηλητηρίαση μετάλλων Pd και Pt και (iii) περιορισμός της πιθανότητας σχηματισμού ανενεργών κραμάτων Rh-Pd ή Rh-Pt λόγω σύντηξης των κρυσταλλιτών σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωτικές συνθήκες .

Στην πράξη, ο συνδυασμός Pd/Rh συνήθως αποφεύγεται λόγω χαμηλότερης ανθεκτικότητας συγκριτικά με εκείνον του Pt/Rh. Σε οξειδωτικές συνθήκες και θερμοκρασίες μέχρι τους 750°C, το Pd έχει την τάση να σχηματίζει πτητικά οξείδια, τα οποία διαχέονται προς το εξωτερικό επίστρωμα και επικαλύπτουν τους κρυσταλλίτες του Rh, υποβαθμίζοντας κατά αυτό τον τρόπο την ενεργότητα του καταλύτη για αναγωγή των NO_x [3]. Από την άλλη, μελέτες της ενεργότητας μονομεταλλικών και πολυμεταλλικών καταλυτών Pt, Pd και Rh, οι οποίοι υπέστησαν θερμική γήρανση σε εναλλασσόμενες αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες, έδειξαν ότι ο καταλύτης Pt/Rh εξακολουθεί να εμφανίζει υψηλή απόδοση για την μετατροπή και των τριών ρύπων (NO_x, CO και HC), και η συμπεριφορά του προσεγγίζει εκείνη του

μονομεταλλικού από Rh [18]. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στην ικανότητα του Pt, στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα που χαρακτηρίζονται από διακυμάνσεις της σύστασης των καυσαερίων γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο, να προωθεί την αναγέννηση και επαναδιασπορά των οξειδωμένων κρυσταλλιτών του Rh. Παράλληλα, ο καταλύτης Pt/Rh παρουσίασε μία σημαντική διεύρυνση του παραθύρου λειτουργίας λ, την στιγμή που τόσο οι μονομεταλλικοί όσο και οι υπόλοιποι διμεταλλικοί συνδυασμοί χαρακτηρίζονταν από μερική υποβάθμιση της ενεργότητάς τους μετά από την θερμική γήρανση.

2.6.5 Προωθητές ή Σταθεροποιητές

Οι πραγματικές συνθήκες λειτουργίας ενός καταλυτικού μετατροπέα είναι πολύπλοκες και συνεχώς μεταβαλλόμενες. Το ρεύμα των καυσαερίων ποικίλλει από καθαρά οξειδωτικό (κατά την επιβράδυνση) έως καθαρά αναγωγικό (κατά την επιτάχυνση), καθιστώντας έτσι δύσκολη την ταυτόχρονη μετατροπή των NO_x , CO και HC. Επιπλέον, η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών (μέχρι και 1000°C) μπορεί να προκαλέσει την αναντίστροφη θερμική απενεργοποίηση του καταλύτη. Ταυτόχρονα, μπορεί να λάβει χώρα και χημική απενεργοποίηση από την παρουσία στοιχείων όπως ο P, το S και ο Pb που αποτελούν συστατικά της βενζίνης και των λιπαντικών της μηχανής.

Για να διατηρηθεί η υψηλή απόδοση του καταλύτη σε τόσο αντίξοες συνθήκες λειτουργίας, χρησιμοποιούνται διάφοροι σταθεροποιητές και προωθητές, οι οποίοι προστίθενται στην πορώδη δομή του καταλυτικού επιστρώματος με τη μορφή αλάτων ή οξειδίων. Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα προωθητικά και σταθεροποιητικά υλικά.

- Ce : Το δημήτριο αποτελεί πλέον αναντικατάστατο συστατικό του επιστρώματος των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων, καθώς έχει την ικανότητα να διευρύνει το παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη και επομένως να επιτρέπει την ταυτόχρονη υψηλή μετατροπή και των τριών ρύπων HC, CO και NO. Η παρουσία του αντισταθμίζει τις διακυμάνσεις στην σύσταση των

καυσαερίων, αποθηκεύοντας ή απελευθερώνοντας O_2 στο/από το κρυσταλλικό του πλέγμα υπό οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες αντίστοιχα. Ανάμεσα στις ευεργετικές επιδράσεις που έχουν αποδοθεί στο Ce ξεχωρίζουν οι ακόλουθες [11] :

- (1) Πρωθεί την διασπορά των ευγενών μετάλλων
 - (2) Αυξάνει την θερμική σταθερότητα του φορέα της $\gamma-Al_2O_3$
 - (3) Πρωθεί την αντίδραση water-gas shift και την αναμόρφωση των HC με τον Ατμό
 - (4) Ευνοεί την καταλυτική ενεργότητα στην διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα
 - (5) Πρωθεί την οξείδωση του CO με την χρήση πλεγματικού O_2
 - (6) Αποθηκεύει και ελευθερώνει O_2 σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες αντίστοιχα
- La : Το λανθάνιο σε αντίθεση με το Ce, εμφανίζει αμελητέα ικανότητα αποθήκευσης O_2 , ωστόσο συμβάλλει περισσότερο από κάθε άλλο συστατικό στην σταθεροποίηση του φορέα της $\gamma-Al_2O_3$ και την παρεμπόδιση του αναντίστρεπτου μετασχηματισμού της σε $\alpha-Al_2O_3$ σε $T > 1000^\circ C$. Η δράση του έγκειται στην επικάλυψη της επιφάνειας των άλλων οξειδίων του καταλυτικού επιστρώματος χωρίς να αποκλείεται το ενδεχόμενο αλληλεπίδρασης μεταξύ τους όταν χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερες από τις συνηθισμένες ποσότητες (πάνω από 2-3% κ.β. στο επίστρωμα). Η σταθερότητα του φορέα της $\gamma-Al_2O_3$ οφείλεται στον σχηματισμό δύο φάσεων, του περοβσκίτη $LaAlO_3$ και της $\delta-Al_2O_3$, οι οποίες εμφανίζουν μεγάλη διεπιφανειακή συνοχή μεταξύ τους.

Άλλη μια δράση του La_2O_3 αποτελεί ο περιορισμός της διείσδυσης του Rh, μέσω διάχυσης σε οξειδωτικές συνθήκες και $T > 600^\circ C$, στο κρυσταλλικό πλέγμα της $\gamma-Al_2O_3$, φαινόμενο που οδηγεί σε μείωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας και κατά συνέπεια της ενεργότητας του καταλύτη.

- **Zr :** Η παρουσία του Zr με τη μορφή μεικτού οξειδίου με το CeO_2 έχει αποδειχθεί ότι παρεμποδίζει την θερμική σύντηξη του CeO_2 σε $T > 800^\circ\text{C}$, η οποία συνδέεται με την μείωση της επιφάνειας του CeO_2 και κατ' επέκταση της ικανότητας αποθήκευσης O_2 , μίας ιδιότητας ιδιαίτερα σημαντικής στην ενεργότητα του τριοδικού καταλύτη [11]. Παράλληλα, ενισχύει την θερμική σταθερότητα και της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρεμποδίζοντας τον μετασχηματισμό της προς $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και τα φαινόμενα σύντηξης των κρυσταλλινών των ευγενών μετάλλων που επακολουθούν.
- **NiO :** Το συγκεκριμένο οξείδιο χαρακτηρίζεται από σημαντική οξειδοαναγωγική συμπεριφορά κατά τις διακυμάνσεις της σύστασης των καυσαερίων γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο. Παράλληλα λειτουργεί ως παγίδα συλλογής του H_2S που παράγεται από το περιεχόμενο στο καύσιμο S κατά την λειτουργία του κινητήρα σε αναγωγικές συνθήκες.

2.7 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΤΡΙΟΔΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

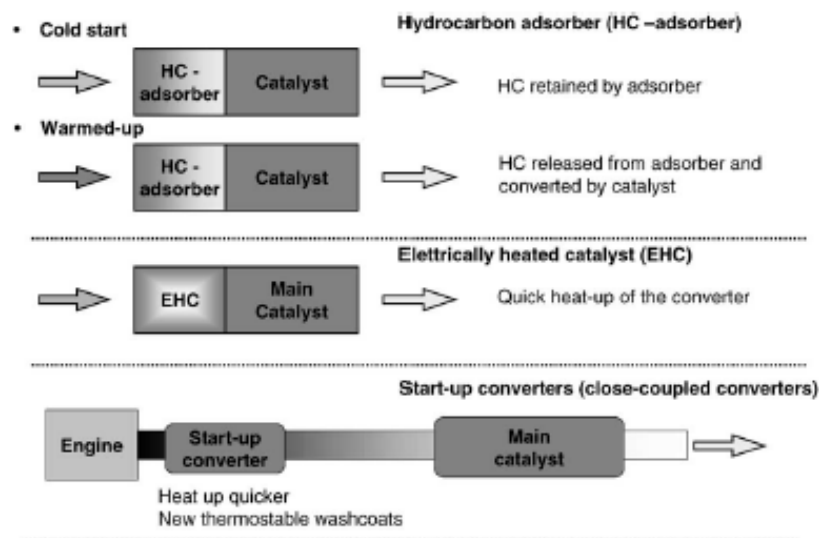
Οι σύγχρονες τάσεις στον τομέα της τριοδικής καταλυτικής χημείας κινούνται κυρίως προς δύο κατευθύνσεις. Η μία έγκειται σε μία μικρή τροποποίηση των υπαρχόντων καταλυτικών συστημάτων με σκοπό τον περιορισμό των εκπομπών κατά την κρύα εκκίνηση ή την προθέρμανση του κινητήρα, όπου σημειώνεται το 90% και 80% των συνολικών εκπομπών του CO και των HC αντίστοιχα (βάσει της διαδικασίας μέτρησης των ρύπων FTP). Η άλλη κατεύθυνση στοχεύει στην τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων Pt και Pd, έτσι ώστε η συμπεριφορά τους να προσεγγίζει εκείνη του Rh, γεγονός που θα επιτρέψει την μερική ή ολική αντικατάστασή του και ως εκ τούτου την μείωση του κόστους των καταλυτικών μετατροπών. Βασική προϋπόθεση είναι ότι τα τροποποιημένα συστήματα θα πρέπει, τουλάχιστον, να χαρακτηρίζονται από παρόμοια αποδοτικότητα σε σχέση με τα ήδη υπάρχοντα. Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται οι σημαντικότερες

προσεγγίσεις και τα αξιολογότερα επιστημονικά επιτεύγματα υπό το πρίσμα των προαναφερθέντων κατευθύνσεων.

2.7.1 Έλεγχος εκπομπών CO και HC κατά την εκκίνηση του κινητήρα

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζονται ορισμένες πιθανές λύσεις για τον έλεγχο των εκπομπών κατά το κρύο ξεκίνημα του κινητήρα [8]. Η πρώτη εκδοχή βασίζεται στην τοποθέτηση μίας παγίδας από υδροφοβικό ζεόλιθο πριν από τον καταλυτικό μετατροπέα για την συλλογή των HC. Η διάταξη αυτή επιτρέπει την ρόφηση των HC στην παγίδα σε χαμηλές θερμοκρασίες και την εκρόφησή τους σε $T > 250-300^{\circ}\text{C}$ όπου μπορούν πλέον να απομακρυνθούν από τον τριοδικό καταλύτη που ακολουθεί. Το υλικό που θα αποτελεί την παγίδα θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική σταθερότητα στις ισχυρές υδροθερμικές συνθήκες των καυσαερίων και τις υψηλές θερμοκρασίες που μπορούν να αναπτυχθούν ($850-900^{\circ}\text{C}$).

Άλλη μια προσέγγιση αποτελεί ο ηλεκτρικά ή χημικά (μέσω καύσης) προθερμαινόμενος καταλυτικός μετατροπέας. Στην δεύτερη περίπτωση H_2 και O_2 ή πλούσιο σε CO μείγμα διαβιβάζεται στον καταλύτη και οι επιτελούμενες εξωθερμικές αντιδράσεις οξειδωσης των CO και H_2 επιτρέπουν την ταχεία άνοδο της θερμοκρασίας του καταλυτικού μετατροπέα. Ωστόσο, η αποθήκευση H_2 στα αυτοκίνητα ή η λειτουργία σε πλούσιο σε καύσιμο λόγο (A/F) για την παραγωγή των αναγκαίων ποσοτήτων CO, αυξάνουν την πολυπλοκότητα του συστήματος : η λειτουργία σε $\lambda < 1$ συνοδεύεται από την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων HC, για την αντιμετώπιση των οποίων απαιτείται η επιπρόσθετη εγκατάσταση της παγίδας των HC.



Σχήμα 2.12 : Στρατηγικές για την αντιμετώπιση των εκπομπών HC κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα [8].

Η υιοθέτηση των δύο προαναφερθέντων πολύπλοκων συστημάτων θα συνοδευτεί από μία αναπόφευκτη αύξηση του κόστους. Επομένως, η προσοχή εστιάζεται στην βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του καταλυτικού επιστρώματος. Μία τέτοια προοπτική θα επιτρέψει την εγκατάσταση ενός μικρού καταλυτικού μετατροπέα ακριβώς μετά την έξοδο των καυσαερίων από τον κινητήρα και πριν από τον κοινό τριοδικό καταλύτη, για την απομάκρυνση των αρχικών εκπομπών HC και CO. Αυτή είναι η γενική φιλοσοφία των λεγόμενων close-coupled καταλυτικών μετατροπέων. Η παρουσία τους θα έχει και δύο επιπρόσθετα ωφέλη : Την ταχύτερη θέρμανση του δευτερεύοντος TWC αλλά και την μείωση της φόρτισής του σε ευγενή μέταλλα.

Τα τελευταία 5 χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική εξέλιξη στην ανεύρεση θερμοανθεκτικών καταλυτικών υλικών για την εφαρμογή τους σε αυτό τον τύπο καταλυτικών μετατροπέων. Οι περισσότερες προσπάθειες επικεντρώνονται στην σταθεροποίηση του CeO_2 . Έχει αποδειχθεί ότι η ικανότητα του συγκεκριμένου υλικού να αποθηκεύει/ απελευθερώνει O_2 κατά τις διακυμάνσεις του λόγου (A/F) γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο είναι ευθέως ανάλογη με το μέγεθος της ειδικής του επιφάνειας. Τα μεικτά οξειδία $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ φαίνεται να αποτελούν μία ελκυστική λύση και ένας μεγάλος αριθμός εργασιών αφιερώνεται στην εξιχνίαση των λόγων που παρουσιάζουν

υψηλότερη αποθηκευτική ικανότητα συγκριτικά με το αμιγές CeO_2 [19-22]. Άλλες μελέτες επικεντρώνονται στην εύρεση του βέλτιστου μοριακού λόγου Ce/Zr και την ανάπτυξη υλικών που συνδυάζουν υψηλή ικανότητα αποθήκευσης O_2 , οξειδοαναγωγική συμπεριφορά και ανθεκτικότητα σε γήρανση. Τα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρρυντικά : τα μεικτά οξειδία με 60-80% (μοριακή αναλογία) περιεκτικότητα σε Ce εμφανίζουν υψηλότερη θερμοανθεκτικότητα από το καθαρό CeO_2 αλλά κυρίως διατηρούν ή επαυξάνουν την αποθηκευτική ικανότητα σε O_2 μετά από θερμική γήρανση [23-25]. Επιπροσθέτως εμφανίζουν αξιοσημείωτη ενεργότητα για την οξείδωση του CO και των HC κάτω από συνθήκες που προσομοιάζουν τα πραγματικά καυσαέρια.

Ορισμένοι ερευνητές έχουν προχωρήσει στην μελέτη της συμπεριφοράς υποστηριγμένων καταλυτών Pt [26] , Pd [27] και Rh [28] σε φορέα $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$. Τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν αξιόλογη οξειδωτική ενεργότητα για την απομάκρυνση των CO και HC με το 50% της μετατροπής να επιτυγχάνεται στους $130-150^\circ\text{C}$, αλλά και σημαντική αναγωγική ενεργότητα για την μετατροπή του NO (60%) σε κυκλικές στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας.

2.7.2 Τροποποίηση καταλυτικών ιδιοτήτων Pt και Pd

Όπως προαναφέρθηκε, κάθε προσπάθεια που θα οδηγούσε στην μερική ή ολική αντικατάσταση του Rh στα υπάρχοντα τριοδικά καταλυτικά συστήματα θα ήταν επιθυμητή τόσο από οικονομική όσο και από περιβαλλοντική άποψη : Η χρήση του συγκεκριμένου μετάλλου στους καταλυτικούς μετατροπείς αντιστοιχεί στο 87% των παγκοσμίων συνολικών απαιτήσεων σε Rh . Παράλληλα η αναλογία χρήσης των Rh και Pt στους καταλυτικούς μετατροπείς (1:5) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από εκείνη με την οποία εξορύσσονται από την φύση (1:15), με αποτέλεσμα την περιοδική απότομη αύξηση της τιμής του στην αγορά.

Οι περισσότερες προσπάθειες για την ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των άλλων δύο ευγενών μετάλλων Pt και Pd, σε αντιδράσεις σχετικές με την τριοδική καταλυτική χημεία βασίζονται σε 2 κυρίως τρόπους :

(α) Την χρήση ενεργών ή εμπλουτισμένων με διάφορα πρόσθετα φορέων, η οποίοι επαυξάνουν την ενεργότητα, αντοχή και εκλεκτικότητα των ευγενών μετάλλων.

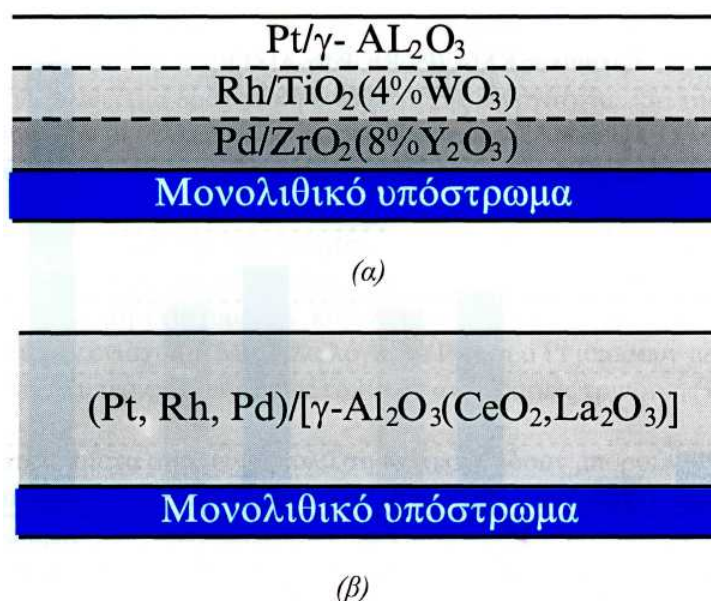
(β) Την χρήση προωθητών, συνήθως ηλεκτροθετικών ατόμων άλλων στοιχείων, τα οποία φέρονται σε άμεση επαφή με τα ευγενή μέταλλα τροποποιώντας την καταλυτική τους ενεργότητα.

2.7.2.1 Ενίσχυση των μετάλλων Pt και Pd με χρήση ενεργών ή εμπλουτισμένων φορέων

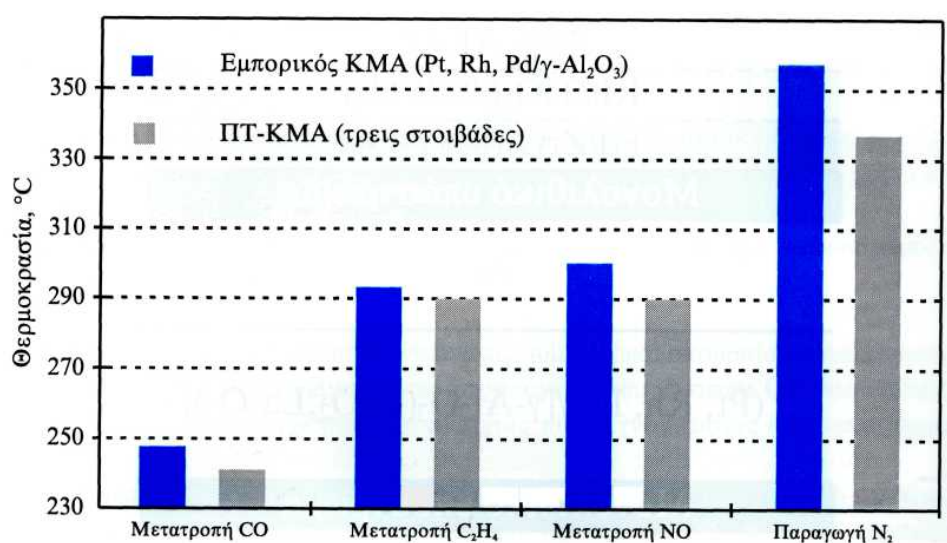
Από τις προηγούμενες ενότητες έγινε κατανοητό ότι η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αποτελεί την συχνότερη επιλογή για την διασπορά της ενεργής φάσης στους εμπορικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Ωστόσο, η εμφάνιση αρνητικών φαινομένων αλληλεπίδρασης μεταξύ φορέα-μετάλλων (όπως στην περίπτωση $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$) η οποία οδηγεί στην σταδιακή υποβάθμιση της απόδοσης του καταλύτη, ώθησε πολλούς ερευνητές στην αναζήτηση εναλλακτικών φορέων για την υποστήριξη των ευγενών μετάλλων.

Για παράδειγμα η επιστημονική ομάδα αποτελούμενη από τους Yentekakis, Pliangos, Papadakis, Verykios και Vayenas [29-31] μελέτησε λεπτομερώς την επίδραση διαφόρων φορέων στις καταλυτικές ιδιότητες των τριών μετάλλων Pt, Pd και Rh κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν καταλυτικό μετατροπέα. Ανάμεσα στους φορείς που μελετήθηκαν ήταν οι $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , εμπλουτισμένη ZrO_2 με 8% Y_2O_3 (YSZ), TiO_2 και ντοπαρισμένη TiO_2 με 4% WO_3 . Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι ο Pt υποστηριγμένος σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, το Pd σε YSZ και το Rh σε $(4\% \text{WO}_3)/\text{TiO}_2$, εμφανίζουν πάνω από 10 φορές υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με την περίπτωση που και τα τρία μέταλλα εναποθέτονται σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα αξιοσημείωτα αυτά αποτελέσματα οδήγησαν τους συγκεκριμένους ερευνητές

στην ανάπτυξη ενός τριστοιβαδικού καταλυτικού μετατροπέα με την διάταξη των τριών στρωμάτων όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13. Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε υψηλότερη απόδοση για την μετατροπή των τριών ρύπων NO, CO και C₂H₄ σε στοιχειομετρικές συνθήκες, συγκρινόμενος με έναν κοινό εμπορικό καταλύτη (Pt, Pd, Rh)/ [(CeO₂, La₂O₃)/γ-Al₂O₃], παρόλο που περιείχε σχεδόν την μισή ποσότητα σε ευγενή μέταλλα (Σχήμα 2.14).



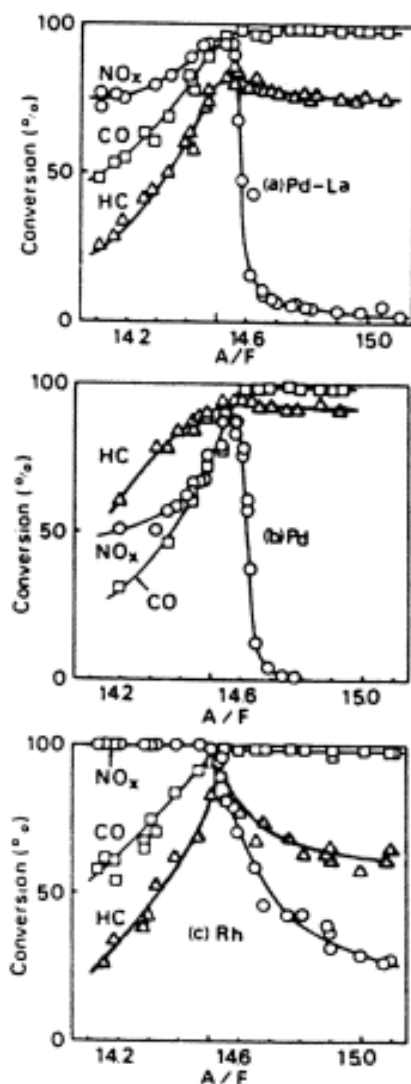
Σχήμα 2.13 : (α) Κατανομή ενεργών φάσεων στον προηγμένης τεχνολογίας τριστοιβαδικό καταλυτικό μετατροπέα, και (β) σε έναν εμπορικό τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα [29-31].



Σχήμα 2.14 : Σύγκριση των θερμοκρασιών όπου επιτυγχάνεται 50% μετατροπή των NO, CO και C₂H₄, για τον τριστοιβαδικό και τον εμπορικό καταλυτικό μετατροπέα [29-31].

Οι Williamson et al. [32] και Gandhi et al. [33] μελέτησαν την επίδραση του εμπλουτισμού του φορέα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με MoO_3 στην τριοδική ενεργότητα υποστηριγμένων καταλυτών Pt, ως υποψηφίων αντικαταστατών του Rh στους εμπορικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά, με τους ντοπαρισμένους με MoO_3 καταλύτες να εμφανίζουν αξιοσημείωτη ενεργότητα για την αναγωγή του NO προς N_2 , παρόμοια με εκείνη του Rh. Ωστόσο, παρατηρήθηκε σημαντική απώλεια της ενεργότητας μετά από θερμική γήρανση, οφειλόμενη στην τάση του Mo να σχηματίζει πτητικά οξείδια σε υψηλές θερμοκρασίες ή να αλληλεπιδρά με την $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σχηματίζοντας ανενεργά επιφανειακά είδη της μορφής MoAlO_3 .

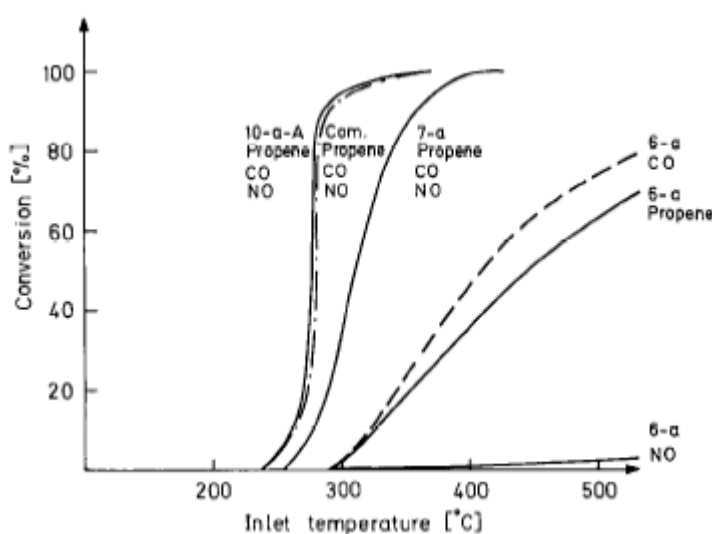
Οι Muraki et al. [17] μελέτησαν το ενδεχόμενο χρήσης του Pd ως αντικαταστάτη του Rh, υποστηρίζοντάς το σε ντοπαρισμένο με La_2O_3 φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η μεταβολή των μετατροπών για τα NO, CO και HC συναρτήσει του λόγου (A/F) για τους καταλύτες Pd- Al_2O_3 , Pd- La_2O_3 - Al_2O_3 και Rh- Al_2O_3 . Η αλληλεπίδραση Pd-La είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής για τα NO και CO σε αναγωγικές συνθήκες συνοδευόμενη από μία αισθητή μείωση της μετατροπής του HC. Ωστόσο, καμία σημαντική βελτίωση δεν παρατηρήθηκε σε οξειδωτικές συνθήκες : ο καταλύτης Rh εξακολουθούσε να χαρακτηρίζεται από ευρύτερο παράθυρο λειτουργίας. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές απέδωσαν την βελτίωση της ενεργότητας του Pd, στην επαγόμενη από το La ενίσχυση της ρόφησης των NO και CO, καθώς επίσης και στην εξασθένιση των φαινομένων δηλητηρίασης από το C_3H_6 .



Σχήμα 2.15 : Μετατροπές των NO,CO και HC συναρτήσει του λόγου (A/F) για υποστηριγμένους καταλύτες (a) Pd-La, (b) Pd και (c) Rh [17].

Πολύ πρόσφατα, οι Yin et al. [34] μελέτησαν την απόδοση διμεταλλικών καταλυτών Pt-Rh υποστηριγμένων σε ντοπαρισμένους, με μεικτά οξείδια της μορφής $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{1.0}\text{O}_x$ (όπου $\text{M}=\text{Co}$ ή Cu), φορείς Al_2O_3 και SiO_2 σε στοιχειομετρικές συνθήκες καυσαερίων. Παρατήρησαν ότι τόσο οι ντοπαρισμένοι φορείς όσο και οι υποστηριγμένοι καταλύτες χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα για την οξείδωση των CO και C_3H_6 . Σε γενικές γραμμές, οι υποστηριγμένοι σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ εμπλουτισμένοι με CoO_2 καταλύτες χαρακτηρίζονταν από χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης. Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζονται οι μετατροπές των NO, CO και C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της φόρτισης σε Pt-Rh για τον βέλτιστα ντοπαρισμένο με Co φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~6% κ.β. Co). Μικρή προσθήκη ευγενών μετάλλων της

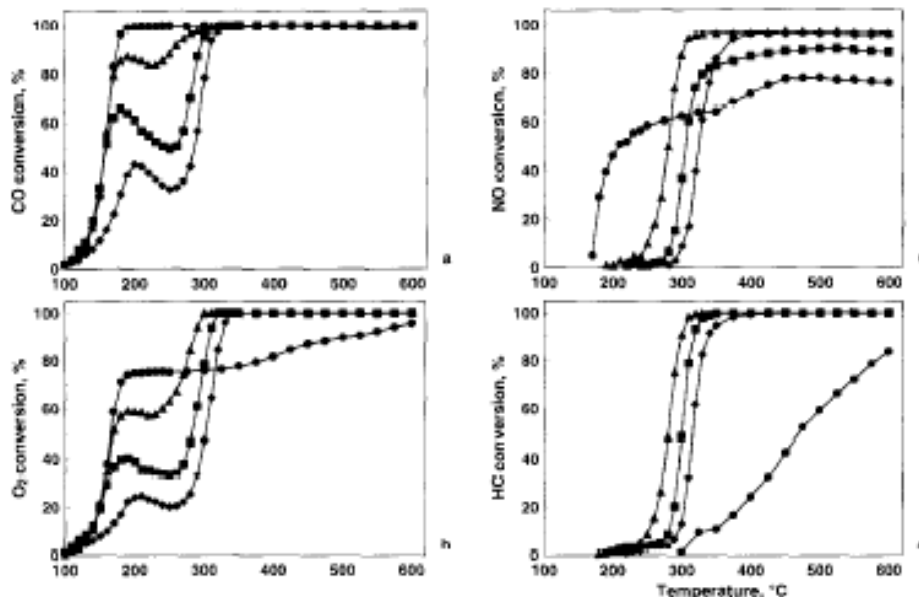
τάξης των 0.04 mg/g_{cat} (καταλύτης 7-a) επέφερε δραματική βελτίωση της ενεργότητας (σε σχέση με τον ντοπαρισμένο φορέα 6-a). Αύξηση της ποσότητας των Pt-Rh στα 0.5 mg/g_{cat} (10-a-A) ήταν αρκετή για την εξασφάλιση παρόμοιας συμπεριφοράς με έναν εμπορικό τριοδικό καταλύτη ο οποίος περιείχε σχεδόν τετραπλάσια ποσότητα ευγενών μετάλλων. Η προωθητική δράση του μεικτού οξειδίου του Co έναντι εκείνου του Cu αποδόθηκε, βάσει επιφανειακών αναλύσεων, στην καλύτερη διασπορά του στην επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και κατά συνέπεια αποτελεσματικότερη αλληλεπίδραση με τους κρυσταλλίτες των ευγενών μετάλλων.



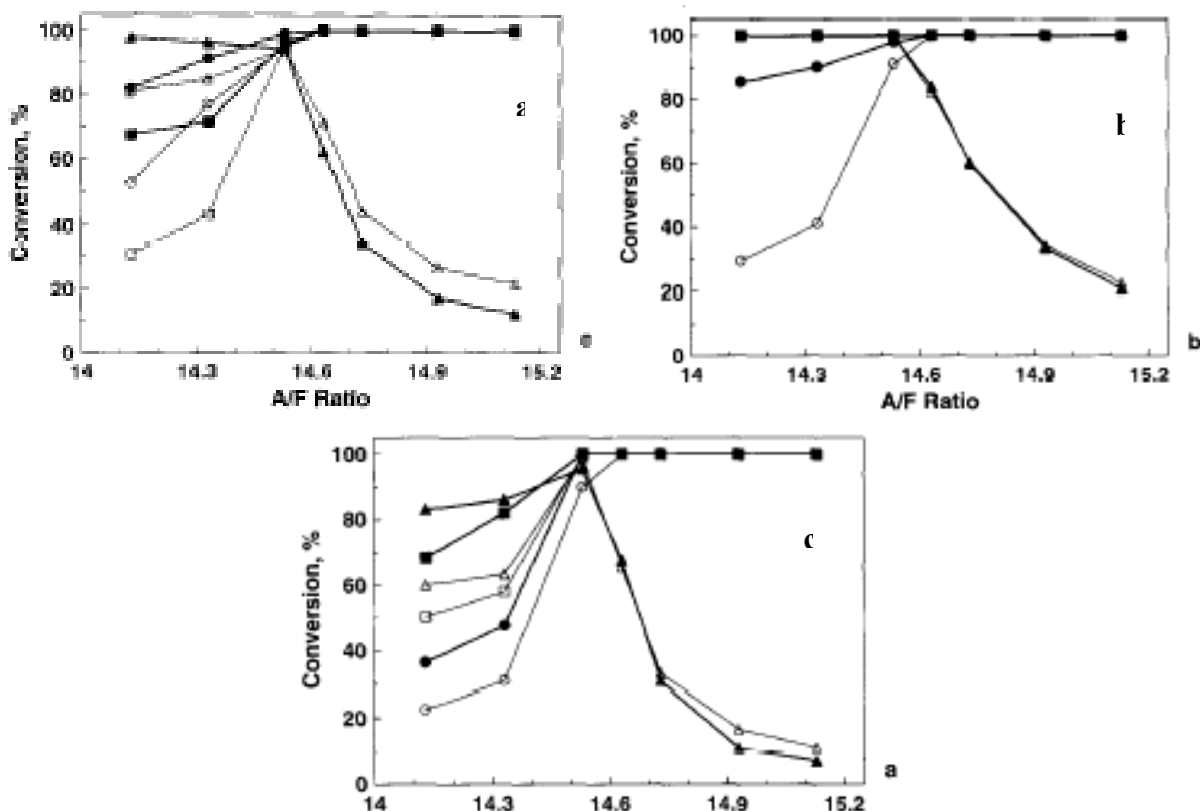
Σχήμα 2.16 : Μετατροπές των NO, CO και C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους εμπλουτισμένους με Co καταλύτες $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6-a), με 0.04 mg Pt-Rh (7-a) και 0.5 mg Pt-Rh (10-a-A) και έναν εμπορικό TWC. Συνθήκες : 300 ppm C_3H_6 , 1.6% CO, 1000 ppm NO και 0.89% O_2 ($\text{SV} = 90,000 \text{ h}^{-1}$) [34].

Οι Gonzalez et al. [35] μελέτησαν την επίδραση του ατμού και της φύσης του υδρογονάνθρακα – CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 και C_4H_8 – στην τριοδική συμπεριφορά ενός τροποποιημένου με CeO_2 (~9% κ.β.) καταλύτη 0.08% κ.β. Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, τόσο σε κυκλικές στοιχειομετρικές συνθήκες (εναλλαγή της τροφοδοσίας μεταξύ αναγωγικών $\text{A/F} = 14.13$ και οξειδωτικών συνθηκών $\text{A/F} = 15.17$ με συχνότητα 1 Hz) όσο και σε στατικές συνθήκες ως συνάρτηση του λόγου A/F . Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζονται οι μετατροπές των ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας και του είδους του υδρογονάνθρακα. Στην περίπτωση των ολεφινών (εκτός από το CH_4) επιτεύχθηκαν μετατροπές πάνω

από 90% και για τους τρεις ρύπους στους 550°C. Η παρουσία τόσο του ατμού όσο και του CeO_2 διαπιστώθηκε ότι συμβάλλουν σημαντικά στην απομάκρυνση του CO στο θερμοκρασιακό διάστημα 150-300°C, περιορίζοντας τα φαινόμενα δηλητηρίασης της καταλυτικής επιφάνειας σε χαμηλές θερμοκρασίες από ισχυρά ροφημένο CO ή HC αλλά και μέσω της αντίδρασης water-gas shift. Στο Σχήμα 2.18 παρουσιάζεται η επίδραση του ατμού στις μετατροπές των NO, CO και C_3H_6 συναρτήσει του λόγου A/F για τον καταλύτη 0.08% Pt/ [(9% CeO_2)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$] καθώς και για δύο εμπορικούς καταλύτες (A) 0.041% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (B) 0.164% Pt – 0.042% Rh/ [(4.93% CeO_2)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$]. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τον προωθητικό ρόλο της αντίδρασης water-gas shift για την μετατροπή του CO σε αναγωγικές έως και στοιχειομετρικές συνθήκες, η οποία ευνοείται ακόμα περισσότερο από την παρουσία CeO_2 ή/και Rh. Η δε βελτίωση της απομάκρυνσης του υδρογονάνθρακα σε αναγωγικές συνθήκες αποδόθηκε στην αντίδραση αναμόρφωσης με τον ατμό που γίνεται σημαντική για $T > 400^\circ\text{C}$.



Σχήμα 2.17 : Επίδραση της φύσης του HC (● CH_4 , ▲ C_2H_4 , ■ C_3H_6 , ◆ C_4H_8) στην απομάκρυνση των NO, CO και HC σε κυκλικές στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας [35].



Σχήμα 2.18 : Επίδραση της παρουσίας (μαύρα σύμβολα) ή όχι ατμού (ανοιχτά σύμβολα) και του λόγου A/F στις μετατροπές των CO (●), C₃H₆ (■) και NO (▲) για τους καταλύτες (a) Pt-CeO₂-Al₂O₃, (b) εμπορικός καταλύτης [Pt-Rh]-CeO₂-Al₂O₃ και (c) Pt-Al₂O₃ [35].

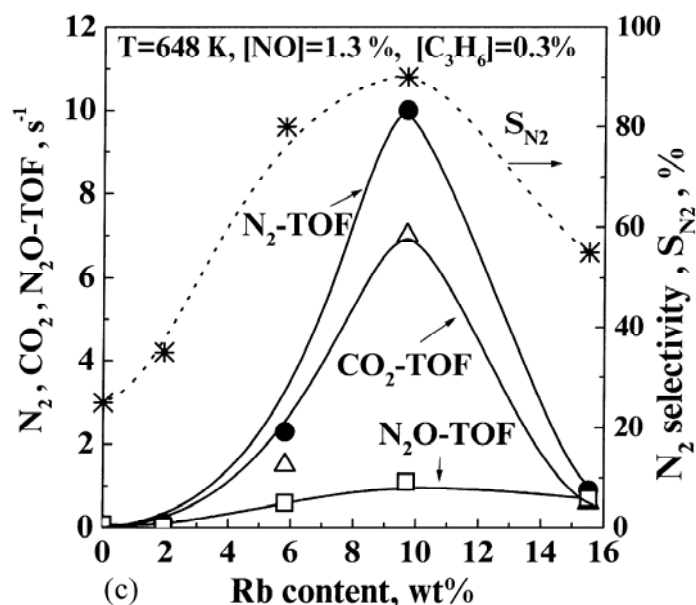
2.7.2.2 Ενίσχυση των μετάλλων Pt και Pd με χρήση προωθητών

Την τελευταία 15ετία ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων Pt και Pd από διάφορους ηλεκτροθετικούς προωθητές (αλκάλια, αλκαλικές γαίες και μέταλλα μετάπτωσης) σε αντιδράσεις σχετιζόμενες με τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς όπως είναι η αναγωγή του NO από το C₃H₆ ή το CO καθώς επίσης και σε συνθήκες που προσομοιάζουν την σύσταση των πραγματικών καυσαερίων (ταυτόχρονη απομάκρυνση NO, CO και C₃H₆ παρουσία O₂).

Οι Burch et al [36] διερεύνησαν την επίδραση ενός μεγάλου αριθμού προωθητών, ανάμεσα στους οποίους συγκαταλέγονταν τα K, Cs, Mg και Ba, στην ενεργότητα του Pt κατά την αναγωγή του NO από το C₃H₆ σε συνθήκες περίσσειας O₂ χωρίς ωστόσο να παρατηρήσουν κάποια σημαντική βελτίωση στην απόδοση από την παρουσία των συγκεκριμένων ενισχυτών. Οι Shinjoh

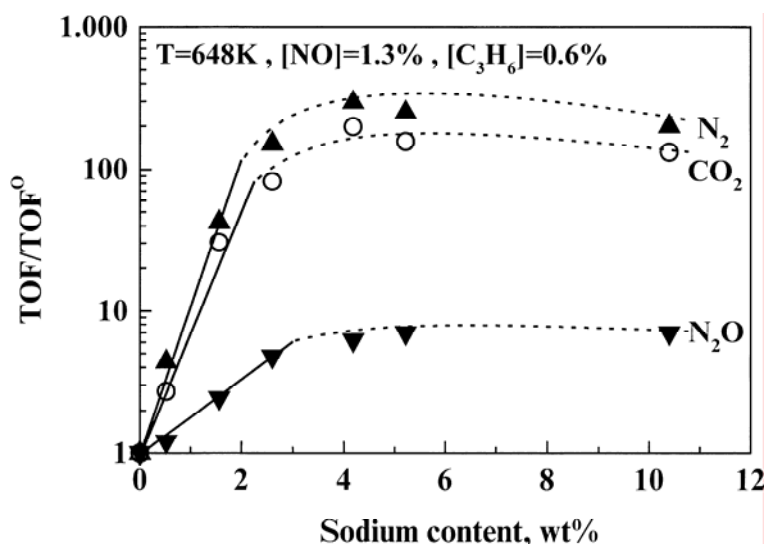
et al. [37] μελέτησαν την επίδραση των ίδιων προωθητών και επιπρόσθετα των Li, Na, Sr και Ca κατά την οξειδωση του C_3H_6 από το NO και το O_2 σε στοιχειομετρικές συνθήκες σε υποστηριγμένους καταλύτες Pd/ γ - Al_2O_3 . Παρατήρησαν σημαντική βελτίωση της οξειδωτικής ενεργότητας στην περίπτωση των αλκαλικών γαιών για όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες, σε αντίθεση με τα αλκάλια, η επίδραση των οποίων ήταν θετική ή αρνητική ανάλογα με την ταυτότητα του προωθητή.

Οι Yentekakis et al [38-42] μελέτησαν διεξοδικά την επίδραση διαφόρων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (Na, Rb, K, Cs, Li και Ba) στην κινητική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Pd [38] και Pt [39-42] κατά την αναγωγή του NO από το C_3H_6 . Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε αύξηση στον ρυθμό της αντίδρασης αλλά και στην εκλεκτικότητα προς N_2 σε σχέση με τους μη-προωθημένους καταλύτες για μία βέλτιστη περιεκτικότητα σε προωθητή. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του καταλύτη Pd/YSZ η προσθήκη 0.068% κ.β. Na οδήγησε σε επαύξηση του ρυθμού παραγωγής N_2 και CO_2 κατά δέκα φορές και βελτίωση της εκλεκτικότητας προς N_2 πάνω από 95% συγκριτικά με το 75% για τον μη-προωθημένο καταλύτη. Τα αποτελέσματα της ενισχυτικής δράσης των αλκαλίων ήταν ακόμη πιο εντυπωσιακά στην περίπτωση του καταλύτη Pt/ γ - Al_2O_3 (Σχήμα 2.19) : η προσθήκη 15.5% κ.β. Rb επέφερε δραματική επαύξηση των αντίστοιχων ρυθμών κατά 420 και 280 φορές σε σχέση με τον μη-προωθημένο καταλύτη. Επιπροσθέτως, η εκλεκτικότητα προς N_2 αυξήθηκε κατά 70 περίπου ποσοστιαίες μονάδες συγκριτικά με το μόλις 20% για τον καταλύτη Pt/ γ - Al_2O_3 . Παρόμοια επίδραση είχε και η προσθήκη Na, με τον βέλτιστα προωθημένο καταλύτη Pt (4.18% κ.β. Na) να παρουσιάζει επαύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κατά δύο τάξεις μεγέθους περίπου και την εκλεκτικότητα προς N_2 να προσεγγίζει το 100% (Σχήμα 2.20).



Σχήμα 2.19 : Η επίδραση της φόρτισης σε Rb στους ρυθμούς παραγωγής N_2 , CO_2 και N_2O και στην εκλεκτικότητα προς N_2 για τους καταλύτες Pt/γ- Al_2O_3 . Συνθήκες : $T=375^\circ C$, $[NO] = 1.3\%$, $[C_3H_6] = 0.3\%$ [40].

Η ίδια επιστημονική ομάδα επέκτεινε την μελέτη της προωθητικής δράσης των Rb, K και Cs στο σύστημα $NO + CO$ [41] για τον καταλύτη Pt/γ- Al_2O_3 . Για άλλη μια φορά η βέλτιστη προώθηση παρατηρήθηκε στην περίπτωση του Rb με τους ρυθμούς παραγωγής των N_2 και CO_2 να παρουσιάζονται κατά 110 και 45 φορές υψηλότεροι συγκριτικά με τον μη-προωθημένο καταλύτη και την εκλεκτικότητα προς N_2 να ανέρχεται στο 82% στους $350^\circ C$ σε σχέση με το 24% για τον μη-προωθημένο καταλύτη. Παράλληλα, σε πειράματα ενεργότητας σε στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας ($[NO] = [CO] = 1000$ ppm) οι προωθημένοι με Rb καταλύτες επέδειξαν αξιοσημείωτη ενεργότητα επιτυγχάνοντας 100% μετατροπές για τους δύο ρύπους σε $T < 350^\circ C$ την στιγμή που ο μη-προωθημένος καταλύτης δεν ξεπέρασε το 60% ακόμα και σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $480^\circ C$.

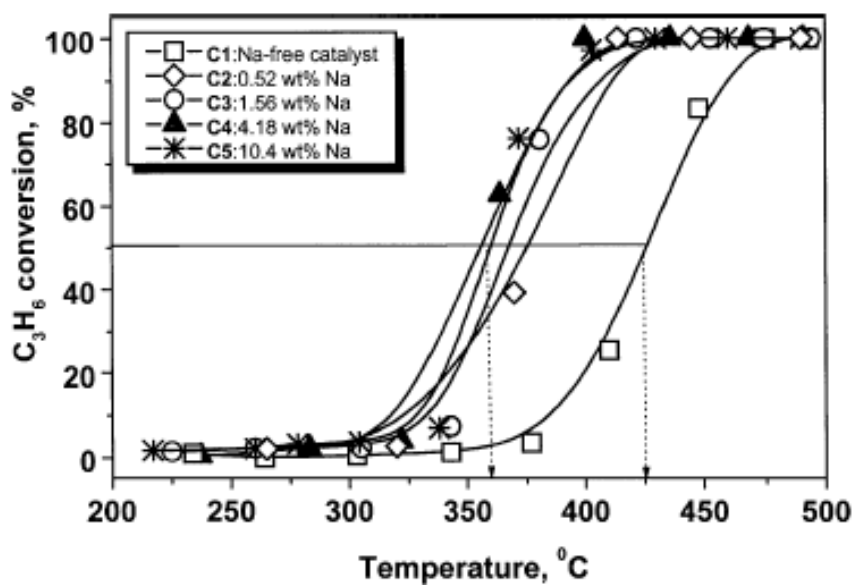


Σχήμα 2.20 : Η επαύξηση των ρυθμών παραγωγής N_2 , CO_2 και N_2O συναρτήσει της φόρτισης σε Na για τους καταλύτες Pt/γ- Al_2O_3 . Συνθήκες : $T = 375^\circ C$, $[NO] = 1.3\%$, $[C_3H_6] = 0.3\%$ [39].

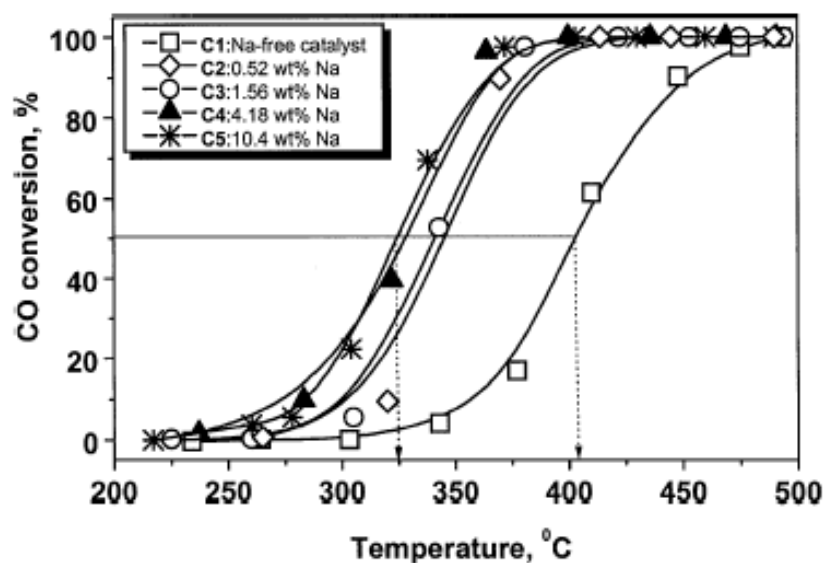
Οι Skoglundh et al. [43] εξέτασαν την επίδραση της παρουσίας La και Co στην ενεργότητα μονολιθικών καταλυτών Pd σε στατικές και δυναμικές στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας ($NO/CO/C_3H_6/O_2/N_2$) που προσομοιάζουν τα πραγματικά καυσαέρια. Η προσθήκη 5% κ.β. La και 10-20% κ.β. Co οδήγησε σε σημαντική αύξηση της οξειδωτικής ενεργότητας για την απομάκρυνση των CO και C_3H_6 (πλήρης απομάκρυνση στους $280^\circ C$), μετατοπίζοντας τις θερμοκρασίες έναρξης των μετατροπών των δύο ρύπων κατά περίπου $100^\circ C$ χαμηλότερα συγκριτικά με τον μη-προωθημένο καταλύτη. Σε κυκλικές συνθήκες λειτουργίας που προσομοιάζουν τις διακυμάνσεις στην σύσταση των πραγματικών καυσαερίων, παρατηρήθηκε βελτίωση της ενεργότητας για την αναγωγή του NO από το 60% στον μη-προωθημένο σε 75% στους $500^\circ C$ στον βέλτιστα προωθημένο καταλύτη. Τα αποτελέσματα αυτά αποδόθηκαν στην οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των επιφανειακών ειδών του Co (ανάλογη με εκείνη του Ce) και της ικανότητάς τους να προωθούν τις εξώθερμες αντιδράσεις οξείδωσης των CO και C_3H_6 και κατά συνέπεια την αναγωγή του NO.

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της προωθητικής δράσης του Na στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt κατά την αναγωγή του NO από το C_3H_6 οι Konsolakis et al [44] μελέτησαν την ενεργότητα των προωθημένων με Na

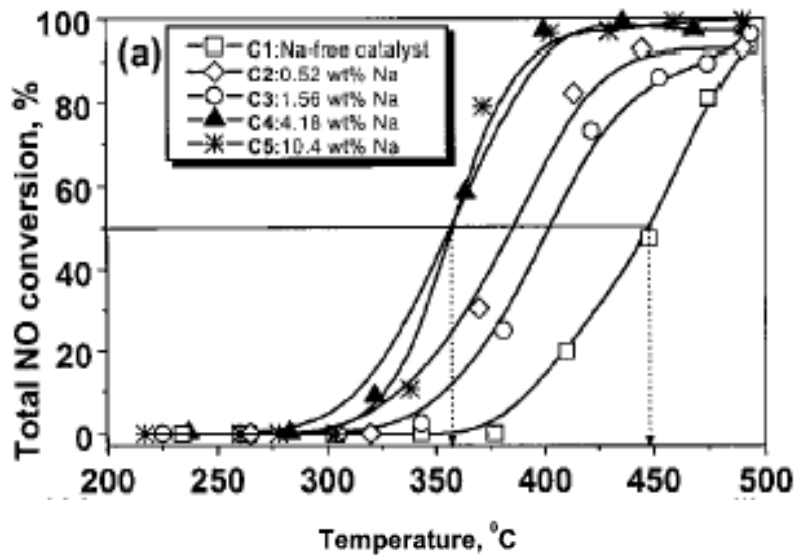
καταλυτών σε στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 0.7% CO και 0.78% O₂). Στα Σχήματα 2.21, 22, 23 και 24 παρουσιάζονται οι μετατροπές των τριών ρύπων και η εκλεκτικότητα προς N₂ για διάφορες φορτίσεις σε Na. Στην περίπτωση του βέλτιστα προωθημένου καταλύτη (4.18% κ.β. Na) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της θερμοκρασίας όπου επιτυγχάνεται το 50% της απομάκρυνσης των ρύπων κατά 100°C, και αύξηση της μετατροπής του NO στους 400°C σε 90% συγκριτικά με το 11% για τον μη-προωθημένο καταλύτη. Επιπροσθέτως, η παρουσία του Na επέφερε σημαντική βελτίωση στην εκλεκτικότητα προς N₂ από 75% σε 100% για T>400°C.



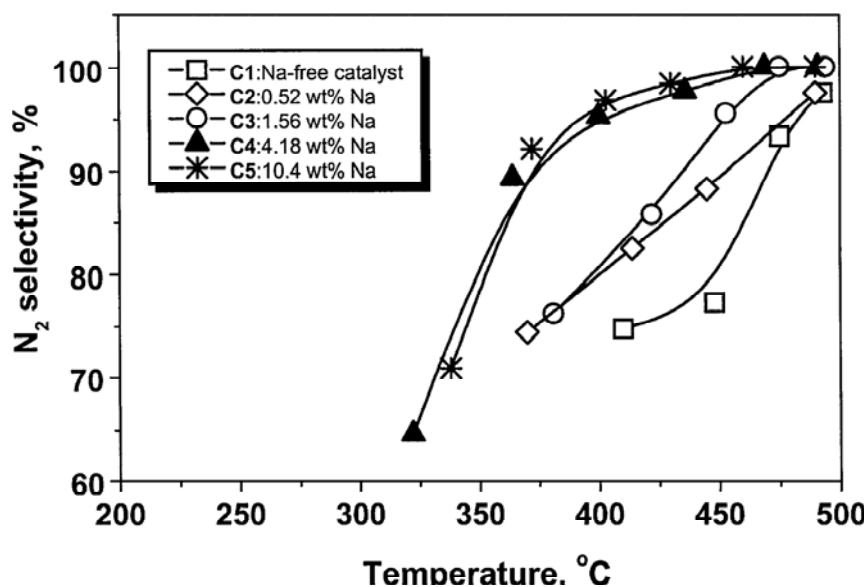
Σχήμα 2.21 : Μετατροπή του C₃H₆ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pt/γ-Al₂O₃. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂ (S=1), F_{tot}= 80 cm³min⁻¹, m_{cat} = 80 mg [44].



Σχήμα 2.22 : Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pt/γ-Al₂O₃. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂ (S=1), F_{tot}= 80 cm³min⁻¹, m_{cat} = 80 mg [44].



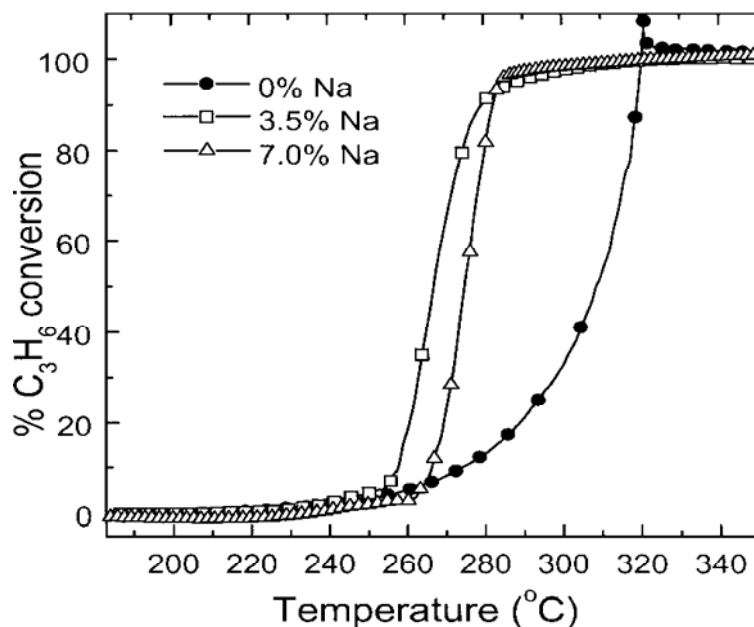
Σχήμα 2.23 : Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pt/γ-Al₂O₃. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂ (S=1), F_{tot}= 80 cm³min⁻¹, m_{cat} = 80 mg [44].



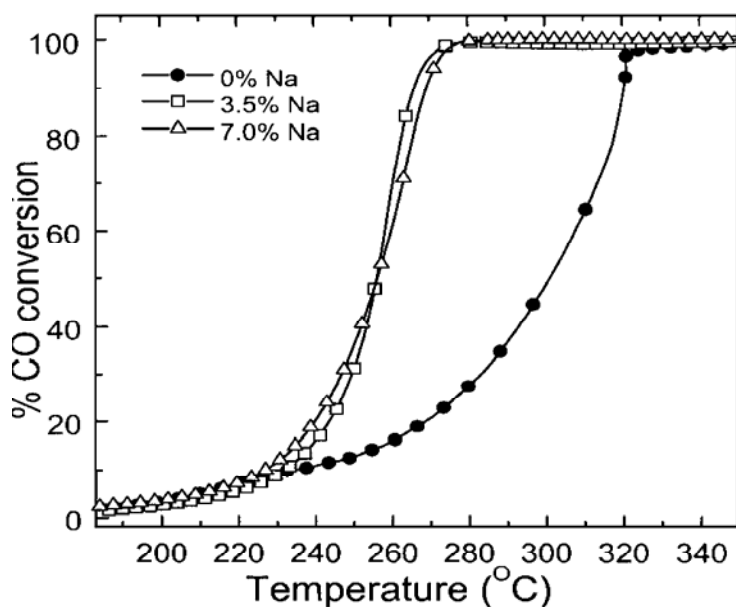
Σχήμα 2.24 : Εκλεκτικότητα προς N_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pt/ γ - Al_2O_3 . Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO, 7800 ppm O_2 ($S=1$), $F_{tot}= 80\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, $m_{cat}= 80\text{ mg}$ [44].

Οι Macleod et al. κατά ανάλογο τρόπο μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης Na στην απόδοση υποστηριγμένων σε φορέα γ - Al_2O_3 καταλυτών Pd [45] και Rh [46] κάτω από στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας αλλά και σε ένα μεγάλο εύρος αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών. Ο βέλτιστα προωθημένος με 7.0% κ.β. Na καταλύτης Pd παρουσίασε αξιοσημείωτη ενεργότητα με τις θερμοκρασίες έναυσης για την απομάκρυνση των τριών ρύπων να μετατοπίζονται κατά 50°C περίπου χαμηλότερα σε σχέση με τον μη-προωθημένο καταλύτη Pd (Σχήματα 2.25, 26 και 27). Σε αναγωγικές συνθήκες ($S<1$) η παρουσία του αλκαλίου περιορίσε την δηλητηρίαση της καταλυτικής επιφάνειας από επικαθήσεις άνθρακα λόγω της ισχυρής ρόφησης του C_3H_6 διατηρώντας την μετατροπή του NO σε υψηλά επίπεδα, ενώ σε οξειδωτικές παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της παραγωγής N_2O με την εκλεκτικότητα προς N_2 στους 325°C να ανέρχεται στο 80% για τον βέλτιστα προωθημένο σε αντίθεση με το 45% για τον μη-προωθημένο καταλύτη (Σχήματα 2.28 και 29). Ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά παρατηρήθηκε στην περίπτωση του Rh, όπου η προσθήκη Na οδήγησε σε σημαντική υποβάθμιση της ενεργότητας, κυρίως στην περίπτωση της οξείδωσης του C_3H_6 και κατά συνέπεια στην απομάκρυνση του NO (Σχήμα 2.30). Η τελείως διαφορετική συμπεριφορά των δύο μετάλλων αποδόθηκε στην ηλεκτρονική επίδραση των

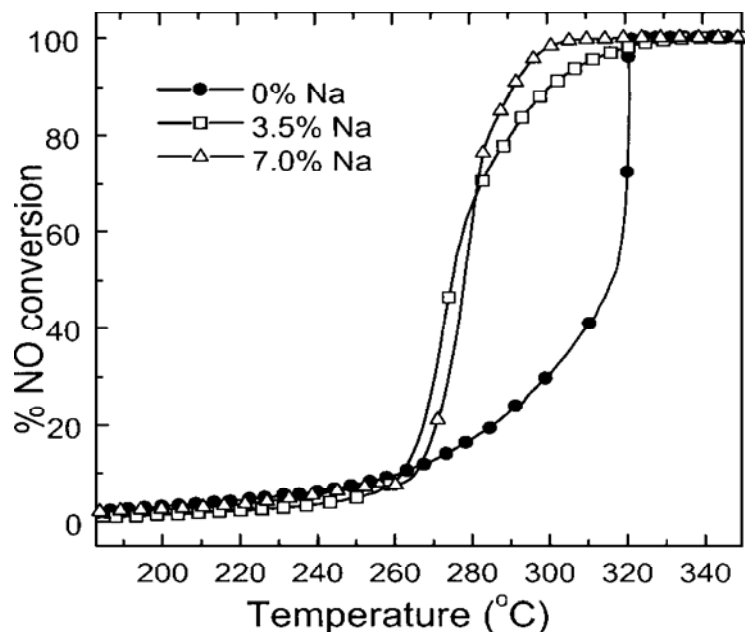
κατιόντων του Na στην ισχύ της ρόφησης και κατ' επέκταση την σχετική κάλυψη των ηλεκτρόφιλων (NO , O_2 και CO) και ηλεκτρόφοβων (C_3H_6) αντιδρώντων επί της καταλυτικής επιφάνειας.



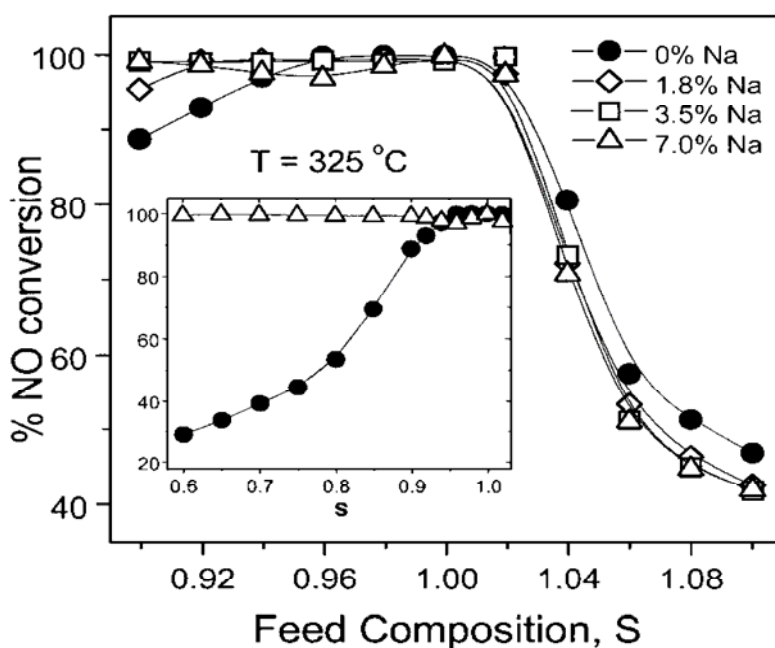
Σχήμα 2.25 : Μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO, 7800 ppm O_2 ($S=1$), $W/F = 0.015 \text{ g s cm}^{-3}$ [45].



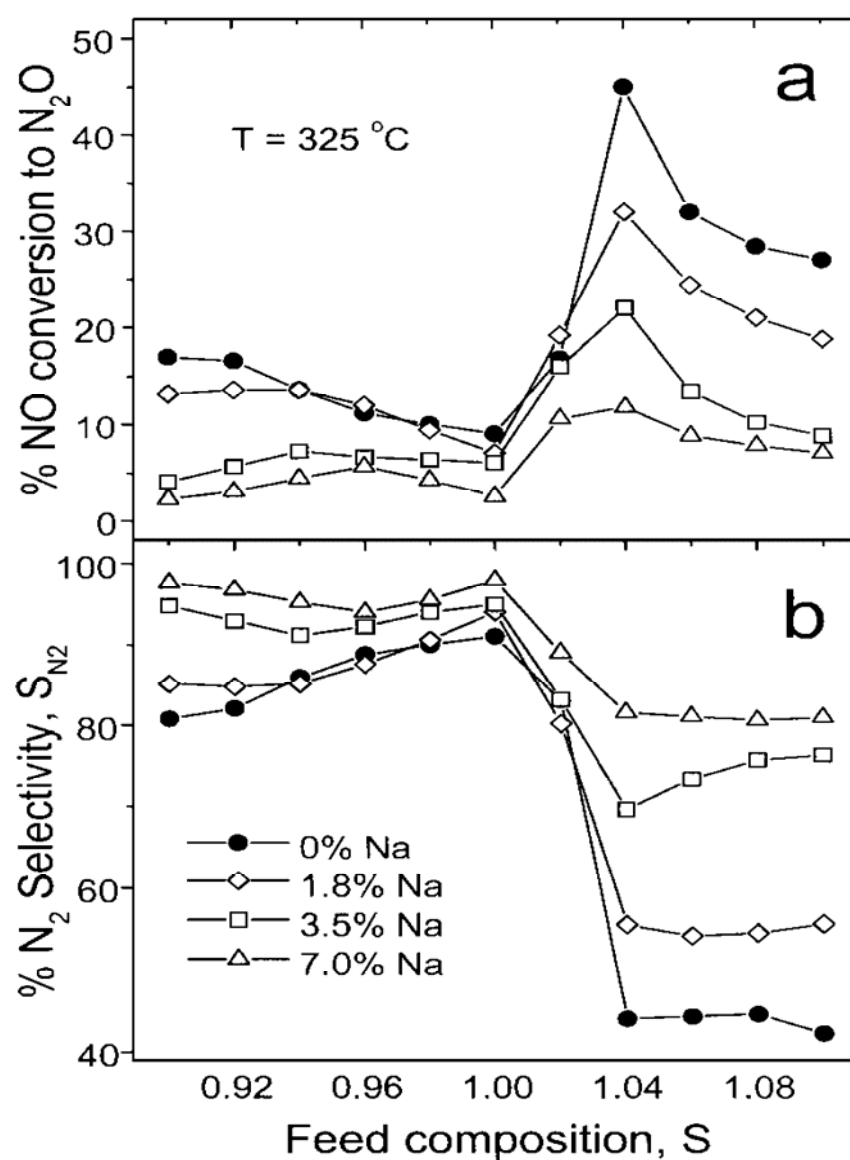
Σχήμα 2.26 : Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO, 7800 ppm O_2 ($S=1$), $W/F = 0.015 \text{ g s cm}^{-3}$ [45].



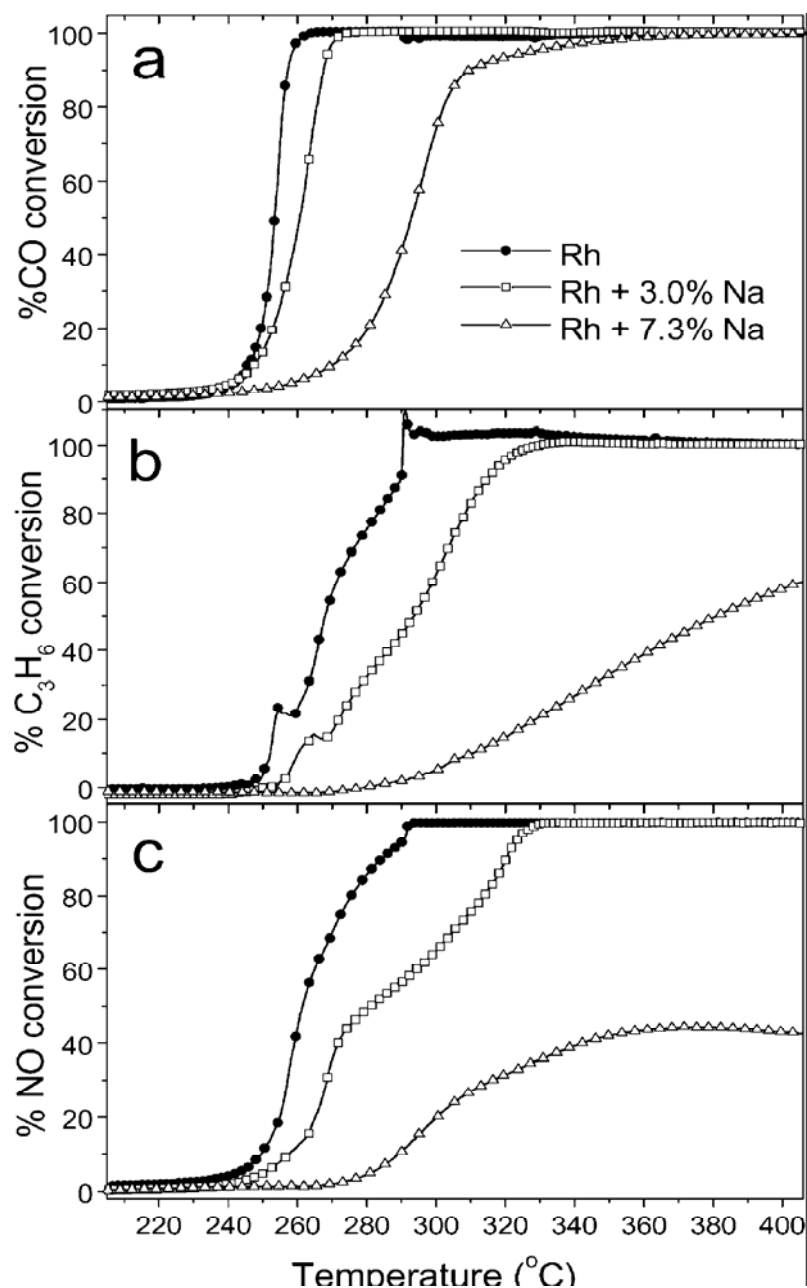
Σχήμα 2.27 : Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pd/γ-Al₂O₃. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂ (S=1), W/F = 0.015 g s cm⁻³ [45].



Σχήμα 2.28 : Επίδραση της σύστασης της τροφοδοσίας στην μετατροπή του NO στους 325°C για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pd/γ-Al₂O₃. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 6970-8630 ppm O₂, W/F = 0.015 g s cm⁻³ [45].



Σχήμα 2.29 : Επίδραση της σύστασης της τροφοδοσίας (a) στην παραγωγή N_2O και (b) στην εκλεκτικότητα προς N_2 στους 325°C για τους προωθημένους με Na καταλύτες Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO, 6970-8630 ppm O_2 , W/F = 0.015 g s cm^{-3} [45].



Σχήμα 2.30 : Μετατροπή του (a) CO, (b) του C₃H₆ και (c) του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους προωθημένους με Na καταλύτες Rh/γ-Al₂O₃. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂, W/F = 0.015 g s cm⁻³ [46].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΔΙΑΤΑΞΗ

3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

3.1.1. Γενικά

Η διαδικασία παρασκευής των μονολιθικών καταλυτών που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια :

- Παρασκευή των καταλυτικών σωματιδίων με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού ή την μέθοδο sol – gel.
- Υγρή λειοτρίβιση των καταλυτικών σωματιδίων σε σφαιρόμυλο για την λήψη της κατάλληλης κοκκομετρίας που εγγυάται ισχυρή πρόσφυση του επιστρώματος επί των μονολιθικών δοκιμίων.
- Παρασκευή των καταλυτικών αιωρημάτων με τις βέλτιστες ρεολογικές ιδιότητες, μέσα στα οποία εμβαπτίζονται οι μονόλιθοι. Οι εμποτισμοί επαναλαμβάνονται έως ότου επιτευχθεί φόρτιση 20-25% κ.β. επί του μονόλιθου, η οποία αποτελεί τυπική τιμή των εμπορικών τριοδικών καταλυτικών μετατροπών.
- Πύρωση των μονολιθικών δοκιμίων μεταξύ των εμποτισμών για την διάσπαση των νιτρικών των προδρόμων ενώσεων αλλά και για τον σχηματισμό ομοιόμορφου και ισχυρά προσφυόμενου επιστρώματος.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται, μεταξύ των άλλων, η επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην ενεργότητα των μονολιθικών καταλυτών. Μία εναλλακτική μέθοδος εναπόθεσης καταλυτικών επιστρωμάτων είναι η sol-gel, η οποία σε αντίθεση με τις συνηθισμένες τεχνικές που βασίζονται στην παρασκευή αιωρημάτων από σκόνες, χαρακτηρίζεται από την χρήση υγρών προδρόμων ενώσεων. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της sol-gel μεθόδου είναι : (i) η σύνθεση υλικών αξιοσημείωτης ενεργότητας, (ii) η απόλυτα ελεγχόμενη

προσθήκη άλλων φάσεων όπως είναι οι σταθεροποιητές ή οι προωθητές, (iii) ο εμποτισμός του μονόλιθου μπορεί να γίνει άμεσα στο κολλοειδές διάλυμα του sol, (iv) το ενεργό καταλυτικό επίστρωμα σχηματίζεται απευθείας πάνω στα τοιχώματα του μονόλιθου μετά από ξήρανση και πύρωση, (v) η πρόσφυση του επιστρώματος στο μονόλιθο δεν οφείλεται μόνο στο μηχανικό αγκίστρωμα μεταξύ των αλληπάλληλων στρώσεων των στερεών σωματιδίων αλλά ενισχύεται και από τις διεπιφανειακές δυνάμεις ανάμεσα στα σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων, (vi) τα σχηματιζόμενα επιστρώματα χαρακτηρίζονται από πολύ μικρό πάχος (10-15 μm) που συνεπάγεται χαμηλή πτώση πίεσης διαμέσου των καναλιών του μονόλιθου . Ωστόσο, δεν θα πρέπει να παραβλέψουμε και ορισμένα σημαντικά προβλήματα : η φόρτιση ανά εμποτισμό είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τα αιωρήματα, η απελευθέρωση κατά την πύρωση των πτητικών συστατικών μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ρωγμών στο επίστρωμα ή ακόμα και στην απώλεια σημαντικού μέρους του και τέλος η εισχώρηση του sol στην πορώδη δομή του μονόλιθου καθιστά την ενεργή καταλυτική φάση απρόσιτη στα αντιδρώντα.

Μία συμβιβάσιμη λύση, η οποία συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των δύο μεθόδων (υψηλή φόρτιση ανά εμποτισμό, σχηματισμός ομοιόμορφου ισχυρά αγκιστρωμένου επιστρώματος), είναι η παρασκευή αιωρημάτων από καταλυτικές σκόρες που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel. Οι σκόρες αυτές μπορούν να έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια και υψηλότερη ενεργότητα από εκείνες που προκύπτουν με τις συμβατικές μεθόδους.

3.1.2 Παρασκευή καταλυτικών σωματιδίων

Μέθοδος υγρού εμποτισμού : Για τα καταλυτικά συστήματα που παρασκευάστηκαν με την συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε φορέας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich, $S = 155 \text{ m}^2/\text{g}$). Προζυγισμένη ποσότητα του φορέα αναμιγνύεται, υπό συνεχή ανάδευση, με τρις-απεσταγμένο H_2O σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Ακολουθεί η προσθήκη 6% κ.β. CeO_2 και 2% κ.β. La_2O_3 (Aldrich) για την σταθεροποίηση του φορέα. Οι συγκεκριμένες ποσότητες σταθεροποιητών έχει βρεθεί ότι μεγιστοποιούν την ειδική επιφάνεια αλλά και την θερμική σταθερότητα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά την θερμική γήρανση σε

θερμοκρασίες πάνω από τους 1000°C [51]. Η εναπόθεση των μετάλλων (Pt, Pd) γίνεται με την χρήση προδρόμων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης ($\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ και $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), από τα οποία λαμβάνονται τέτοιες ποσότητες ώστε ο τελικός καταλύτης να περιέχει 0.5% κ.β. σε μέταλλο. Κατά παρόμοιο τρόπο γίνεται και η προσθήκη Na στην περίπτωση των ενισχυμένων καταλυτών, με την λήψη των αναγκαίων ποσοτήτων προωθητή από πρόδρομο διάλυμα NaNO_3 . Μετά την πάροδο 30 min στο προκύπτον διάλυμα εφαρμόζεται ήπια θέρμανση (60°C) για επαρκή χρόνο (3 – 4 hrs), μέχρι το υλικό να πάρει μία κρεμώδη μορφή. Στη συνέχεια το σχηματιζόμενο γαλάκτωμα τοποθετείται σε πορσελάνινη κάψα και οδηγείται για ξήρανση στους 110°C για 24 hrs. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πύρωση του καταλύτη σε φούρνο, υπό ατμόσφαιρα αέρα, στους 600°C για χρονικό διάστημα 2 hrs για την διάσπαση των νιτρικών των προδρόμων ενώσεων.

Μέθοδος sol – gel : Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στην παρασκευή ενός κολλοειδούς διαλύματος κατά την ανάμιξη μιας πρόδρομης οργανικής ένωσης του αργιλίου με νιτρικό οξύ. Το τελικό υλικό, μετά από ήπια ξήρανση και πύρωση στους 500-700°C έχει βρεθεί ότι μετασχηματίζεται σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [49,50]. Η παρασκευαστική διαδικασία των υποστηριγμένων σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ καταλυτών με την μέθοδο sol-gel έχει ως εξής : Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml ορισμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του Al (AIP ή Aluminum IsoPropoxide, Aldrich) αναμινύεται σε συγκεκριμένη αναλογία με τρις-απεσταγμένο H_2O (1 g AIP/ 10 ml H_2O). Στη συνέχεια προστίθεται, υπό συνεχή ανάδευση, πυκνό νιτρικό οξύ (65% κ.β. HNO_3) σε αναλογία 1 mmol HNO_3 / 1 g AIP για τον σχηματισμό των κολλοειδών σωματιδίων. Σε αντίθεση με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού οι σταθεροποιητές προστίθενται με τη μορφή νιτρικών αλάτων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) σε τέτοιες ποσότητες ώστε να προκύψουν παρόμοιες συστάσεις σε CeO_2 και La_2O_3 στον τελικό καταλύτη (6% και 2% κ.β. αντίστοιχα). Η προσθήκη της ενεργής μεταλλικής φάσης (Pt, Pd) και του ενισχυτή Na γίνεται κατά παρόμοιο τρόπο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, με την χρήση των αντίστοιχων προδρόμων διαλυμάτων. Το τελικό κολλοειδές διάλυμα αναδεύεται συνεχώς για χρονικό διάστημα 24 hrs. Στην συνέχεια εφαρμόζεται ελεγχόμενη ήπια θέρμανση (60°C) για την εξάτμιση του μεγαλύτερου μέρους του H_2O και τον

σχηματισμό του gel. Μετά από ξήρανση στους 110°C για 24 hrs, το προκύπτον υλικό οδηγείται σε φούρνο όπου πυρώνεται στους 600°C για 5 hrs τόσο για την διάσπαση των νιτρικών όσο και για τον σχηματισμό του φορέα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Μετά την πύρωση ακολουθεί χειρονακτική κονιορτοποίηση των καταλυτικών συστημάτων με τη βοήθεια γουδιού και κοσκίνισμα μέχρι κάποιο επιθυμητό βαθμό για την συλλογή κλάσματος των σωματιδίων με μέση διάμετρο μικρότερη από τα 100 μm . Στον Πίνακα 3.1 αναφέρονται όλοι οι μονομεταλλικοί καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τις δύο προηγούμενες μεθόδους καθώς και οι % κ.β. περιεκτικότητες στα επιμέρους συστατικά. Για συγκριτικούς λόγους παρασκευάστηκε και ένας υποστηριγμένος καταλύτης Rh (κωδικός C10) παρόμοιας περιεκτικότητας σε μέταλλο με τους καταλύτες Pt και Pd.

Κωδικός Καταλύτη	Μέθοδος παρασκευής	Είδος μετάλλου	% κ.β. φόρτιση σε μέταλλο	% κ.β. φόρτιση σε Na	% κ.β. φόρτιση σε CeO_2	% κ.β. φόρτιση σε La_2O_3
C1	Υγρός Εμποτισμός	Pt	0.5	0	6	2
C2	Υγρός Εμποτισμός	Pt	0.5	5	6	2
C3	Υγρός Εμποτισμός	Pt	0.5	10	6	2
C4	Υγρός Εμποτισμός	Pt	0.5	0	0	0
C5	Υγρός Εμποτισμός	Pd	0.5	0	6	2
C6	Υγρός Εμποτισμός	Pd	0.5	3	6	2
C7	Υγρός Εμποτισμός	Pd	0.5	8	6	2
C8	sol – gel	Pt	0.5	10	6	2
C10	Υγρός Εμποτισμός	Rh	0.5	0	6	2
C11	Υγρός Εμποτισμός	Pt	0.5	10	20	2

Πίνακας 3.1 : Οι εξεταζόμενοι μονομεταλλικοί τριοδικοί καταλύτες και οι επί τοις % κ.β. περιεκτικότητες του επιστρώματος σε μέταλλο, ενισχυτή και σταθεροποιητές.

3.1.3 Υγρή λειοτρίβιση των καταλυτικών σωματιδίων

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, για την παρασκευή σταθερών αιωρημάτων από τις καταλυτικές σκόνες αλλά και για τον σχηματισμό ομοιόμορφων και ισχυρά προσφυόμενων επιστρωμάτων επί των μονολιθικών δοκιμίων, απαιτείται μείωση της μέσης διαμέτρου των καταλυτικών σωματιδίων κάτω από τα 10 μm [47,48]. Για τον σκοπό αυτό οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τις δύο προηγούμενες μεθόδους υπόκεινται σε υγρή λειοτρίβιση με σφαιρίδια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ειδικά πλαστικά φιαλίδια γεμίζονται με σφαιρίδια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ διαφόρων διαμέτρων (3 – 12 mm) και στη συνέχεια προστίθεται το συλλεγόμενο κατά το κοσκίνισμα κλάσμα του καταλύτη, με σωματίδια μέσης διαμέτρου κάτω από 100 μm . Στη συνέχεια προστίθεται τρις-απεσταγμένο H_2O έως ότου η υγρή φάση να αντιπροσωπεύει το 1/3 του συνολικού όγκου (σφαιρίδια και γαλακτώμα). Για την μείωση του ιξώδους του γαλακτώματος προστίθενται 1-2 σταγόνες ενός οργανικού άλατος του αμμωνίου (NH_4 - PMA ή ammonium salt of poly-methacrylic acid) γνωστού με την εμπορική ονομασία Darvan C (R. T. Vanderbilt Co.), το οποίο λειτουργεί ως μέσο διασποράς εμποδίζοντας την κροκκίδωση του γαλακτώματος [47]. Τα φιαλίδια τοποθετούνται στον σφαιρόμυλο όπου λαμβάνει χώρα άλεση για χρονικό διάστημα 3 hrs για τα καταλυτικά σωματίδια που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, και 48 hrs για εκείνα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel [49].

3.1.4 Παρασκευή καταλυτικών αιωρημάτων και εμποτισμός μονόλιθων

Η παρασκευή του αιωρήματος επικάλυψης γίνεται με ανάμιξη του γαλακτώματος μετά την λειοτρίβιση με επιπλέον 2 ml/ g – καταλύτη υπό συνεχή ανάδευση σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Η μέση περιεκτικότητα των αιωρημάτων σε στερεά κυμαίνεται μεταξύ 20 – 25 % κ.β. . Τα μονολιθικά δοκίμια κυκλικής διατομής, τα φυσικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά των οποίων αναφέρονται στον Πίνακα 3.2, προέρχονται από κεραμικό μονόλιθο κορδιεριτικής σύστασης και πυκνότητας 400 kg/m^3 (CERECO S.A.) από τον οποίο εξάγονται στις επιθυμητές διαστάσεις με την βοήθεια

περιστρεφόμενου κοπτήρα. Για την αποφυγή της συγκέντρωσης του καταλυτικού επιστρώματος σε ατέλειες της εξωτερικής επιφάνειας των δοκιμίων μετά την κοπή, πραγματοποιείται λείανση με την βοήθεια γυαλόχαρτου.

Ολόκληρος μονόλιθος	Μήκος, $L = 5.0 \text{ cm}$ Διάμετρος, $D = 4.6 \text{ cm}$ Καθαρό βάρος, $M_o = 42.71 \text{ g}$ Όγκος, $V = (\pi D^2/4)L = 83.05 \text{ cm}^3$ Φαινόμενη Πυκνότητα, $\rho_\phi = M_o/V = 0.514 \text{ g/cm}^3$
Μονολιθικά δοκίμια	Μήκος, $l = 0.9 \text{ cm}$ Διάμετρος, $d = 2.1 \text{ cm}$ Καθαρό βάρος, $m_o = 1.7 \text{ g}$ Όγκος, $V = m_o/\rho_\phi = 3.307 \text{ cm}^3$

Πίνακας 3.2 : Φυσικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά ολόκληρου μονόλιθου και εξαγόμενων μονολιθικών δοκιμίων

Τα μονολιθικά δοκίμια εμβαπτίζονται στο αιώρημα, θερμοκρασίας 30°C , και ανακινούνται μέσα σε αυτό για 2 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, έως ότου το υγρό παύσει να ρέει στα τοιχώματα του μονόλιθου. Στη συνέχεια οι μονόλιθοι ξηραίνονται στους 110°C για 1 hr και κατόπιν πυρώνονται στους 600°C για 2 hrs, υπό ατμόσφαιρα αέρα, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 2.5°C/min . Τέλος, οι μονόλιθοι ζυγίζονται και προσδιορίζεται η % κ.β. φόρτιση σε επίστρωμα (συγκρίνοντας με το καθαρό βάρος του δοκιμίου) και κατ' επέκταση στα επιμέρους ενεργά συστατικά. Οι εμποτισμοί συνεχίζονται έως ότου επιτευχθεί φόρτιση σε καταλυτικό επίστρωμα της τάξεως του 20 – 25% κ.β. σε σχέση με το αρχικό βάρος των μονολιθικών δοκιμίων. Στον Πίνακα 3.3 αναφέρεται η % κ.β. σύσταση των εξεταζόμενων μονολιθικών καταλυτών (τα ποσοστά αναφέρονται στην συνολική μάζα των καταλυτών : επίστρωμα + μονόλιθος). Στον ίδιο Πίνακα περιλαμβάνεται και η σύσταση ενός εμπορικού διμεταλλικού τριοδικού

καταλύτη Pt-Rh (Toyota Hellas) με τον κωδικό C9, του οποίου η ενεργότητα θα συγκριθεί με εκείνη των προωθημένων με Na μονομεταλλικών καταλυτών Pt και Pd.

Κωδικός καταλύτη	Είδος μετάλλου	% κ.β. φόρτιση σε μέταλλο	% κ.β. φόρτιση σε Na	% κ.β. φόρτιση σε CeO ₂	% κ.β. φόρτιση σε La ₂ O ₃
C1	Pt	0.1	0	1.2	0.4
C2	Pt	0.1	1	1.2	0.4
C3	Pt	0.1	2	1.2	0.4
C4	Pt	0.1	0	0	0
C5	Pd	0.1	0	1.2	0.4
C6	Pd	0.1	0.6	1.2	0.4
C7	Pd	0.1	1.6	1.2	0.4
C8 (sol-gel)	Pt	0.1	2	1.2	0.4
C9 (εμπορικός)	Pt – Rh	0.37 – 0.078	0	11	0.9
C10	Rh	0.1	0	1.2	0.4
C11	Pt	0.1	2	4	0.4

Πίνακας 3.3 : Οι εξεταζόμενοι μονολιθικοί τριοδικοί καταλύτες και οι % κ.β. περιεκτικότητες στα επιμέρους συστατικά (μέταλλο, σταθεροποιητές, προωθητής).

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιείται εργαστηριακή πειραματική συσκευή, της οποίας το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Η πειραματική συσκευή αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα :

- Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής
- Αντιδραστήρας
- Φούρνοι
- Σύστημα ανάλυσης

3.2.1 Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής

Το τμήμα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων και είναι εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, βαλβίδες (δίπορτες ή τρίπορτες) και ροόμετρα μπίλιας για την επιλογή του μίγματος των αντιδρώντων που πρόκειται να διαβιβασθεί προς τον αντιδραστήρα αλλά και τη ρύθμιση, μέτρηση και τον έλεγχο της ροής. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 10.1% CO/He, 7.83% NO/He, 20.7% O₂/He και 10% C₃H₆/He. Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης τα αέρια αυτά αραιώνονται με υπερκάθαρο He (99.999%) και στην συνέχεια διαβιβάζονται στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Η παρουσία μίας τετράπορτης βαλβίδας, αμέσως μετά τον θάλαμο ανάμιξης των αντιδρώντων, προσφέρει την δυνατότητα κατεύθυνσης του αντιδρώντος μίγματος απευθείας στο σύστημα ανάλυσης, παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα, για τον προσδιορισμό των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων.

3.2.2 Αντιδραστήρας

Ως αντιδραστήρας χρησιμοποιείται ένας σωλήνας από χαλαζία (ID= 25 mm, πάχος τοιχωμάτων : 2 mm) συνολικού μήκους 50 cm, κοντά στην έξοδο του οποίου τοποθετούνται οι μονολιθικοί καταλύτες. Οι μονολιθικοί καταλύτες ακινητοποιούνται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με την βοήθεια μικρής ποσότητας αδρανούς υαλοβάμβακα, ο οποίος τοποθετείται εκατέρωθεν της καταλυτικής κλίνης. Η στεγανοποίηση του συστήματος εξασφαλίζεται με την χρήση δύο μεταλλικών κλείστρων στα άκρα του σωλήνα, τα οποία επιτρέπουν και την εύκολη εισαγωγή και εξαγωγή του αντιδραστήρα κατά την αντικατάσταση των καταλυτών. Για ακόμα μεγαλύτερη στεγανότητα τα άκρα του σωλήνα τυλίγονται, πριν από την τοποθέτηση των κλείστρων, με τεφλόν και περιβάλλονται με δύο θερμοανθεκτικούς ελαστικούς δακτυλίους. Το κλείστρο στην έξοδο του αντιδραστήρα περιλαμβάνει μία ειδική οπή για την εισαγωγή του θερμοστοιχείου με το οποίο μετράται η θερμοκρασία του καταλύτη.

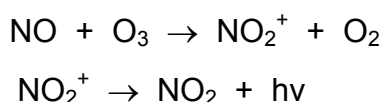
3.2.3 Φούρνοι

Ο αντιδραστήρας περιβάλλεται από δύο φούρνους κυλινδρικής διατομής σε σειρά, για την προθέρμανση των αντιδρώντων αερίων αλλά και για την άνοδο της θερμοκρασίας των καταλυτών. Κάθε φούρνος αποτελείται από δύο ομοαξονικούς κυλίνδρους από χαλαζία, οι οποίοι ακινητοποιούνται με τη βοήθεια δύο εσωτερικών πλακών από θερμοανθεκτικό υλικό και τεσσάρων διαμηκών βιδών (ντίζες). Στην παράπλευρη επιφάνεια του εσωτερικού κυλίνδρου είναι τυλιγμένη πλακοειδής αντίσταση 20Ω. Οι άκρες της αντίστασης συνδέονται με την έξοδο ενός τροφοδοτικού ρυθμιζόμενης τάσης (0-200 V). Από την έξοδο και κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα εισέρχεται ένας λεπτός σωλήνας από χαλαζία, που περιέχει το θερμοζεύγος K – τύπου, για την ρύθμιση της θερμοκρασίας του φούρνου. Ο φούρνος που χρησιμεύει για την προθέρμανση των αντιδρώντων λειτουργεί σταθερά στους 200°C.

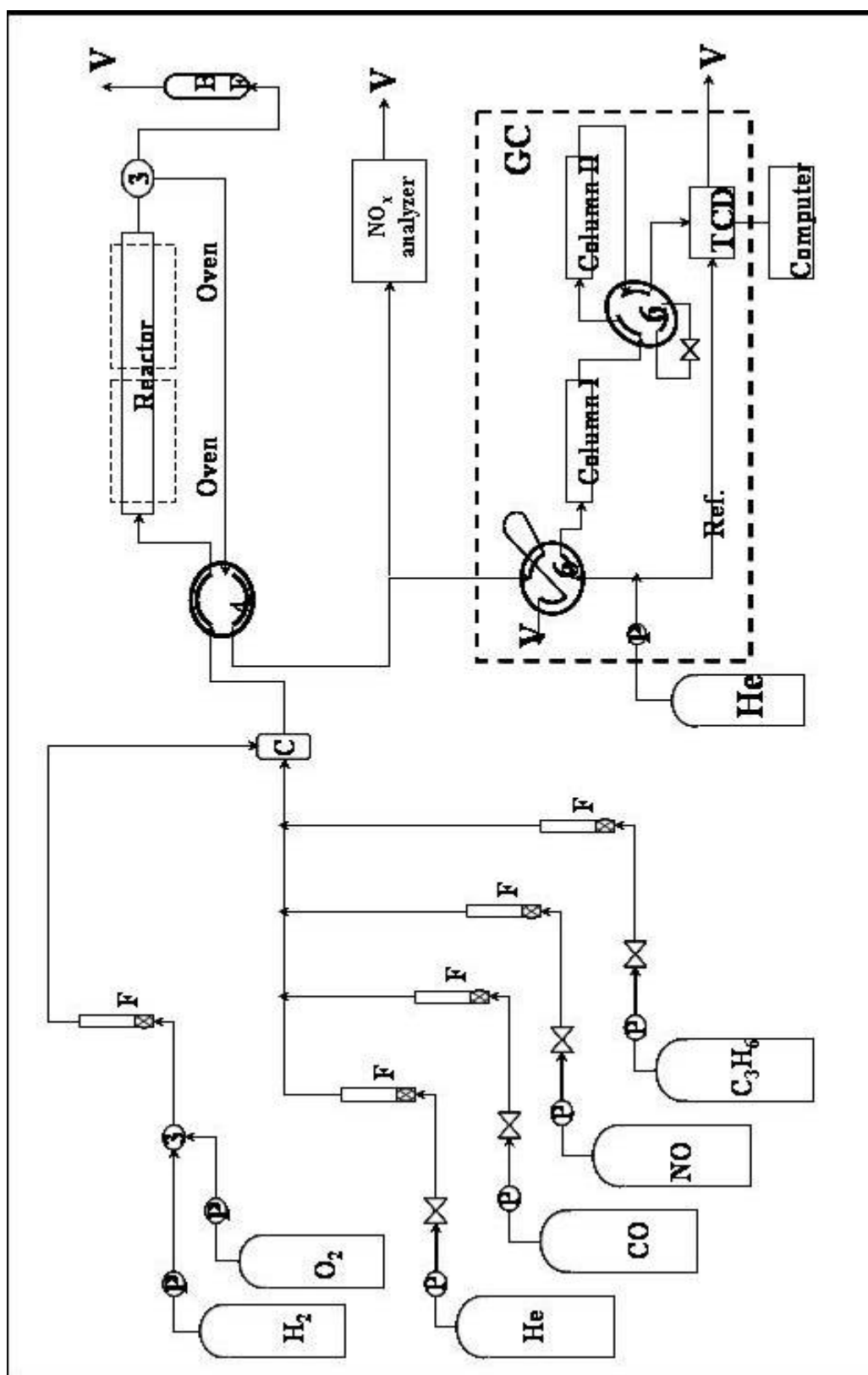
3.2.4 Σύστημα Ανάλυσης

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει χρωματογράφο αερίων (Shimadzu 14B) εφοδιασμένο με δύο στήλες, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα για την ολοκλήρωση των κορυφών έκλουσης των διάφορων συστατικών του αερίου μίγματος προς συγκεντρώσεις (Σχήμα 3.1). Για την δειγματοληψία χρησιμοποιείται εξάπορτη βαλβίδα 1/16", βρόγχου χωρητικότητας 0.5 ml ενώ εναλλακτικά υπάρχει χώρος έκχυσης των αερίων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται He με ροή 25 ml/min σε κάθε στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των απαερίων είναι η Porapak-N και η Molecular Sieve 5A. Οι δύο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η εναλλαγή τους επιτυγχάνεται μέσω μίας τετράπορτης βαλβίδας. Η Molecular Sieve 5A λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά (80°C) και διαχωρίζει τα O₂, N₂ και CO, ενώ η Porapak-N λειτουργεί με πρόγραμμα ανόδου της θερμοκρασίας (80°C → 120°C) και επιτρέπει τον διαχωρισμό των CO₂, N₂O και C₃H₆.

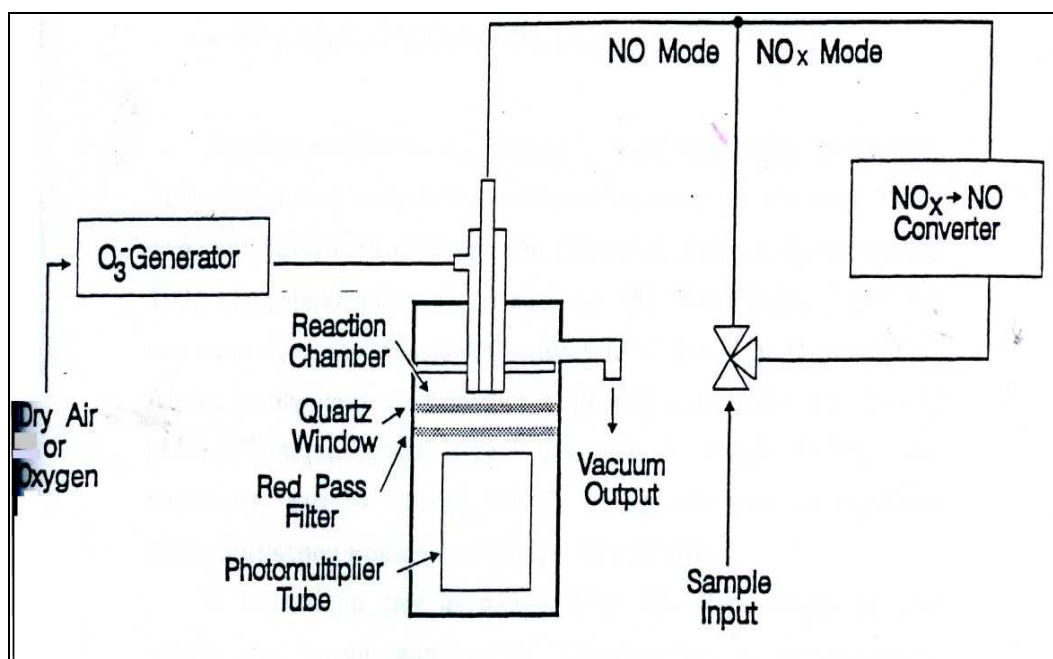
Για την ανίχνευση των NO_x χρησιμοποιείται ο αναλυτής Signal series 4000, ο οποίος λειτουργεί με βάση την αρχή της χημειοφωταύγειας. Η αντίδραση του NO και ενός ισχυρού οξειδωτικού, όπως το O₃, έχει ως αποτέλεσμα την ηλεκτρονική διέγερση των μοριακών ειδών, τα οποία εκπέμπουν ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας επιστρέφοντας στην αρχική τους κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις :



Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η συγκέντρωση των NO_x του δείγματος με βάση την ποσότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας του αναλυτή των οξειδίων του αζώτου. Πριν από την διεξαγωγή των πειραμάτων και σε τακτά χρονικά διαστήματα διενεργείται βαθμονόμηση των δύο οργάνων ανάλυσης με μίγματα των επιμέρους αερίων γνωστών συγκεντρώσεων.



Σχήμα 3.1 : Σχηματική αναπαράσταση συσκευής μέτρησης ενεργότητας καταλυτών (P: ρυθμιστής πίεσης, F: ροόμετρο μπίλιας, C: θάλαμος ανάμιξης, 3:τρίοδη βαλβίδα, 4: τετράπορτη βαλβίδα, 6: εξάπορτη βαλβίδα, BF: ροόμετρο φουσαλίδας, V : απαγωγός)



Σχήμα 3.2 : Συσκευή ανάλυσης των οξειδίων του αζώτου NO, NO_x

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.3.1 Είδη πειραμάτων

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα κινητικών μελετών των Yentekakis et al. [39-41] για την προωθητική δράση του Na στις καταλυτικές ιδιότητες υποστηριγμένων σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ καταλυτών Pt και Pd κατά την αναγωγή του NO από το CO ή C_3H_6 , αλλά και στην ευεργετική επίδραση του ίδιου ενισχυτή στην ενεργότητα υψηλά διεσπαρμένων υπό μορφή σκόνης καταλυτών Pt για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των τριών ρύπων (NO, CO και C_3H_6) στο στοιχειομετρικό σημείο [44], επεκτείνουμε την έρευνά μας στην μελέτη της συμπεριφοράς των αντίστοιχων μονολιθικών καταλυτικών συστημάτων σε συνθήκες που προσομοιάζουν την σύσταση των πραγματικών καυσαερίων των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων. Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τις ακόλουθες μελέτες :

- 1) Μελέτη της ενεργότητας των ενισχυμένων με Na μονολιθικών καταλυτών Pt στο στοιχειομετρικό σημείο και σύγκριση με τον μη-

προωθημένο καταλύτη. Μελέτη της επίδρασης των σταθεροποιητών CeO_2 και La_2O_3 στην απόδοση των μονολιθικών συστημάτων σε σχέση με τον καταλύτη $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- 2) Μελέτη της ενεργότητας των ενισχυμένων με Na μονολιθικών καταλυτών Pd στο στοιχειομετρικό σημείο και σύγκριση με τον αντίστοιχο μη-προωθημένο καταλύτη αλλά και τους ενισχυμένους καταλύτες Pt.
- 3) Μελέτη της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής (υγρός εμποτισμός ή sol-gel) στην ενεργότητα του αποδοτικότερου μονομεταλλικού μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd με προωθητή Na.
- 4) Συγκριτική μελέτη της ενεργότητας σε στοιχειομετρικές συνθήκες, του αποδοτικότερου ενισχυμένου με Na μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd με έναν μονομεταλλικό καταλύτη Rh και έναν εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη Pt-Rh.
- 5) Μελέτη της σταθερότητας του αποδοτικότερου μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd ενισχυμένου με Na, κατά την διάρκεια θερμικής γήρανσης στους 700°C για συνολικό χρόνο 25 hrs.
- 6) Μελέτη της επίδρασης του στοιχειομετρικού λόγου S (αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες) στην συμπεριφορά του αποδοτικότερου, ενισχυμένου με Na, μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd.
- 7) Μελέτη της επίδρασης της παρουσίας Ατμού στο μίγμα των καυσαερίων στην ενεργότητα και σταθερότητα του αποδοτικότερου μονομεταλλικού καταλύτη Pt ή Pd. Σύγκριση με την συμπεριφορά, στις ίδιες συνθήκες, του μονομεταλλικού καταλύτη Rh και του εμπορικού Pt-Rh.

3.3.2 Περιγραφή πειραματικών τεχνικών

Κατά την πειραματική διαδικασία οι μονολιθικοί καταλύτες εισάγονται στον αντιδραστήρα και ακινητοποιούνται με τη βοήθεια αδρανούς υαλοβάμβακα. Για την μέτρηση της θερμοκρασίας των καταλυτών χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο Κ-τύπου, το οποίο τοποθετείται στην έξοδο των μονολιθικών καταλυτών.

Στα πειράματα ενεργότητας στο στοιχειομετρικό σημείο, οι ροές των αερίων ρυθμίζονται κατάλληλα μέσω των ροομέτρων μπίλιας, έτσι ώστε η σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας να χαρακτηρίζεται από 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂. Η συνολική ροή ανέρχεται στα 3000 cm³/min και αντιστοιχεί σε μία ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα της τάξεως των 55.000 h⁻¹ (SV= F/V_{mon.}). Ο στοιχειομετρικός λόγος S, που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του μίγματος των καυσαερίων, δίνεται από την σχέση :

$$S = \frac{2[\text{O}_2] + [\text{NO}]}{9[\text{C}_3\text{H}_6] + [\text{CO}]}$$

Οι προηγούμενες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων αντιστοιχούν σε S=1 (στοιχειομετρικό σημείο). Για S>1 το μίγμα των καυσαερίων χαρακτηρίζεται οξειδωτικό ενώ για S<1 αναγωγικό, σε αντιστοιχία με τον δείκτη λ. Η ενεργότητα των καταλυτών για την μετατροπή των τριών ρύπων μετράται με ομαλή αύξηση της θερμοκρασίας (ανά 30-40°C) από τους 100°C έως τους 500°C. Κάθε μέτρηση λαμβάνεται μετά την πάροδο 10-15 mins, έτσι ώστε να έχει αποκατασταθεί η θερμοκρασιακή ισορροπία και το σύστημα να βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση.

Στα πειράματα ενεργότητας που το μίγμα των καυσαερίων περιέχει και ατμό, το ρεύμα των αντιδρώντων (F= 1500 cm³/min) που αποτελείται από 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂ και 10% CO₂ διαβιβάζεται, πριν από την είσοδο του αντιδραστήρα, σε θερμαινόμενο στους 40°C κορεστή, έτσι ώστε να κατά την έξοδο του από τον κορεστή να περιέχει 10% H₂O. Μετά την έξοδο του αντιδραστήρα παρεμβάλλεται ένας

συμπυκνωτής για την αποβολή της πλεονάζουσας ποσότητας των ατμών και την αποφυγή του ενδεχόμενου φραξίματος των στηλών του χρωματογράφου.

Κατά την μελέτη της απόδοσης των καταλυτών συναρτήσει της σύστασης τροφοδοσίας των καυσαερίων (S scan measurments) μεταβάλλεται η συγκέντρωση του O_2 μεταξύ 6150 - 9460 ppm, διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των τριών άλλων συστατικών σταθερές. Κατά συνέπεια ο στοιχειομετρικός λόγος S μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 0.8 και 1.2, που αντιστοιχούν σε αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες. Μετά την ρύθμιση της σύστασης της τροφοδοσίας σε συγκεκριμένη τιμή του S, το αντιδρών μίγμα διαβιβάζεται στον αντιδραστήρα στους 400°C. Όταν το σύστημα ισορροπήσει λαμβάνονται 2-3 σετ μετρήσεων ανά 5 mins.

Η μελέτη της σταθερότητας του αποδοτικότερου από τους εξεταζόμενους μονομεταλλικούς καταλύτες Pt ή Pd, περιλαμβάνει θερμική γήρανση του καταλύτη κάτω από συνθήκες αντίδρασης (στοιχειομετρικό σημείο) στους 700°C, και προσδιορισμό των μετατροπών των τριών ρύπων με την λήψη μετρήσεων στους 400°C ανά τακτά χρονικά διαστήματα 5-10 hrs.

Πριν από την διεξαγωγή οποιουδήποτε πειράματος οι εξεταζόμενοι καταλύτες υπόκεινται σε σύντομη αναγωγή της επιφάνειάς τους με 20% H_2/He ($F=200\text{ cm}^3/\text{min}$) στους 400°C για 1 hr. Στη συνέχεια, μετά τον καθαρισμό του αντιδραστήρα και των σωληνώσεων με He για 15 mins, διοχετεύεται στοιχειομετρικό αντιδρών μείγμα ($F=400\text{ cm}^3/\text{min}$) για χρονικό διάστημα 2-3 hrs, με σκοπό την εξάλειψη των υπολειμμάτων από τις πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις αλλά και την επιβεβαίωση σταθερής λειτουργίας των καταλυτών.

3.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Από την ανάλυση του αντιδρώντος αερίου μίγματος στον χρωματογράφο μπορούμε να γνωρίζουμε την αρχική συγκέντρωση των O_2 , CO και C_3H_6 . Η αρχική καθώς και οι ενδιάμεσες συγκεντρώσεις του NO κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ανιχνεύονται από τον αναλυτή NO_x που λειτουργεί με βάση την αρχή της χημειοφωταύγειας. Η ανάλυση των απαερίων του αντιδραστήρα μας

δίνει τις τελικές συγκεντρώσεις των O_2 , CO και C_3H_6 καθώς και εκείνες των παραγόμενων N_2 , CO_2 και N_2O . Επομένως, οι μετατροπές των ρύπων NO , CO και C_3H_6 δίνονται από τις σχέσεις :

$$X_{NO} = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100\%$$

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100\%$$

$$X_{C_3H_6} = \frac{[C_3H_6]_{in} - [C_3H_6]_{out}}{[C_3H_6]_{in}} \times 100\%$$

Επιπροσθέτως ορίζουμε τις ακόλουθες έννοιες :

$$(\%) \text{ μετατροπή του } NO \text{ προς } N_2 = \frac{2[N_2]}{[NO]_{in}} \times 100\%$$

$$(\%) \text{ μετατροπή του } NO \text{ προς } N_2O = \frac{2[N_2O]}{[NO]_{in}} \times 100\%$$

$$(\%) \text{ Εκλεκτικότητα προς } N_2 : S_{N_2} = \frac{2[N_2]}{X_{NO}} \times 100\% = \frac{[N_2]}{[N_2] + [N_2O]} \times 100\%$$

Για συγκριτικούς λόγους κατά την περιγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι βολικό να αναφερόμαστε στην θερμοκρασία T_{50} όπου επιτυγχάνεται 50% μετατροπή για τον κάθε ρύπο (συχνά αποκαλούμενη ως θερμοκρασία έναυσης). Επίσης ορίζουμε την T_{10} ως την θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η μετατροπή των ρύπων καθώς και την X_{450} που αναφέρεται στο ποσοστό της μετατροπής που σημειώνεται στους $450^\circ C$ (μέση θερμοκρασία λειτουργίας τριοδικών καταλυτικών μετατροπών).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1) Μελέτη της ενεργότητας των ενισχυμένων με Na μονολιθικών καταλυτών Pt στο στοιχειομετρικό σημείο και σύγκριση με το μη-προωθημένο καταλύτη. Μελέτη της επίδρασης των σταθεροποιητών CeO_2 και La_2O_3 στην απόδοση των μονολιθικών συστημάτων σε σχέση με τον καταλύτη Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Μετατροπή του C_3H_6 . Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η μετατροπή του C_3H_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του καταλύτη για τους υποστηριγμένους, σε σταθεροποιημένο (με 6% κ.β. CeO_2 και 2% κ.β. La_2O_3) φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, μονολιθικούς καταλύτες Pt με διάφορες φορτίσεις σε Na (C1-C3, Πίνακας 3.2). Στο ίδιο Διάγραμμα περιλαμβάνεται και ο μη-προωθημένος, χωρίς σταθεροποιητές καταλύτης Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C4). Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελείται από στοιχειομετρικό μίγμα καυσαερίων (1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2), συνολικής ροής $F = 3000 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου 55.000 h^{-1} .

Όσον αφορά την επίδραση της παρουσίας των σταθεροποιητών CeO_2 και La_2O_3 , παρατηρούμε ότι ο καταλύτης Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ χαρακτηρίζεται από μία θερμοκρασία έναρξης $T_{10} = 356^\circ\text{C}$ με το 50% της μετατροπής να επιτυγχάνεται σε $T_{50} = 406^\circ\text{C}$ και την μέγιστη μετατροπή στους 450°C να φθάνει το 79%. Η προσθήκη των σταθεροποιητών επιφέρει μία αισθητή βελτίωση της απόδοσης του μη-προωθημένου καταλύτη C1, με τις θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης να μειώνονται κατά 17° και 25°C αντιστοίχως, και την μετατροπή X_{450} να ανέρχεται σε 93%.

Η παρουσία του προωθητή Na παρατηρούμε ότι επιφέρει επιπρόσθετη βελτίωση της απόδοσης, με τους ενισχυμένους καταλύτες C2 και C3 να εμφανίζουν συγκρίσιμες ενεργότητες για την μετατροπή του C_3H_6 . Ο καταλύτης C3 (10% κ.β. Na) παρουσιάζεται ελαφρώς καλύτερος επιδεικνύοντας $T_{10} = 294^\circ\text{C}$ ($\sim 45^\circ$ και 62°C χαμηλότερη από τους μη-προωθημένους καταλύτες C1 και C4), $T_{50} = 342^\circ\text{C}$ ($\sim 29^\circ$ και 64°C χαμηλότερη

από τους μη-προωθημένους καταλύτες C1 και C4) και σχεδόν πλήρη μετατροπή στους 450°C (97%). Στον Πίνακα 4.1 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι τιμές των T_{10} , T_{50} και X_{400} για την μετατροπή των τριών ρύπων και για τους 4 καταλύτες.

Μετατροπή του CO. Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους μη-προωθημένους και ενισχυμένους με Na καταλύτες Pt (C1-C4). Η παρουσία των σταθεροποιητών CeO_2 και La_2O_3 βελτιώνει και σε αυτή την περίπτωση την ενεργότητα του μη-προωθημένου καταλύτη C1, μειώνοντας την T_{50} (από τους 378°C για τον καταλύτη Pt/ γ - Al_2O_3) κατά 29°C και αυξάνοντας την μέγιστη μετατροπή από 78% σε σχεδόν 100%.

Όσον αφορά τους ενισχυμένους με Na καταλύτες η προωθητική δράση του Na είναι για άλλη μια φορά εμφανής. Η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται πάλι από τον καταλύτη C3 : σημαντική μείωση της θερμοκρασίας έναρξης ($T_{10}=278^\circ\text{C}$) κατά 35°C περίπου σε σχέση με τους μη-προωθημένους καταλύτες, μετατόπιση της θερμοκρασίας έναυσης ($T_{50}=328^\circ\text{C}$) κατά 21° και 50°C χαμηλότερα σε σχέση με τους καταλύτες C1 και C4, και πλήρης μετατροπή του CO στους 450°C.

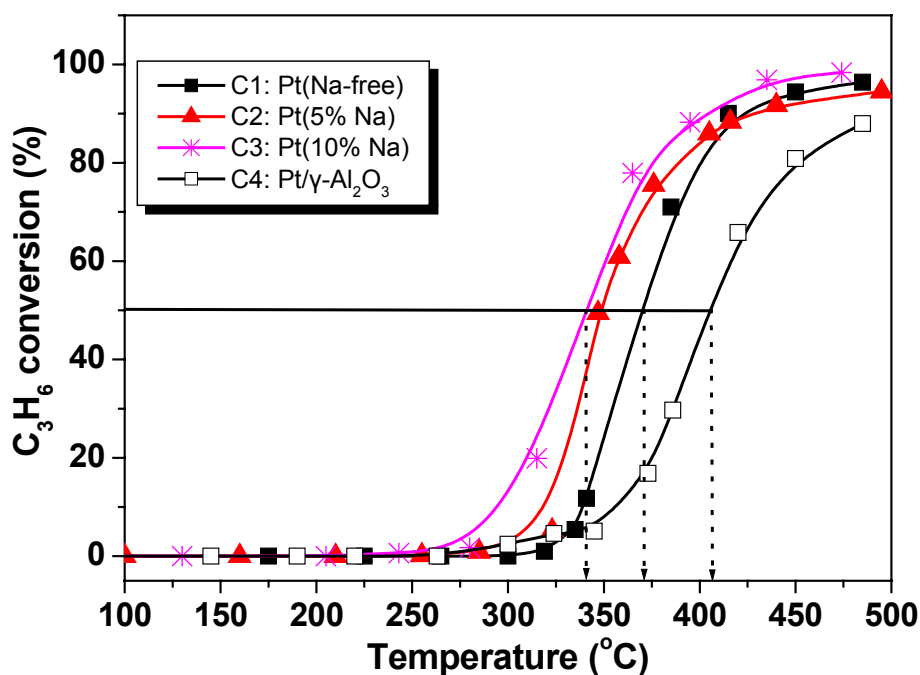
Μετατροπή του NO. Στο Διάγραμμα 4.3a παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην ολική μετατροπή του NO για τους καταλύτες C1-C4 στο στοιχειομετρικό σημείο. Τα Διαγράμματα 4.3b και 4.3c περιλαμβάνουν τις επιμέρους μετατροπές του NO προς N_2 και N_2O αντίστοιχα. Η προσθήκη των σταθεροποιητών (CeO_2 , La_2O_3) επιφέρει μία ανεπαίσθητη μείωση της θερμοκρασίας έναρξης T_{10} κατά 6°C, αλλά σημαντική μείωση της T_{50} κατά 30°C στον μη-προωθημένο καταλύτη C1 συγκριτικά με τον μη-σταθεροποιημένο καταλύτη Pt/ γ - Al_2O_3 (για τον οποίο $T_{10}=329^\circ\text{C}$ και $T_{50}=395^\circ\text{C}$). Παράλληλα παρατηρούμε ότι η μέγιστη μετατροπή στους 450°C αυξάνεται από 84% σε 97%.

Η συμπεριφορά των προωθημένων με Na καταλυτών C2 και C3 επιβεβαιώνει την ευεργετική επίδραση του συγκεκριμένου ενισχυτή για την

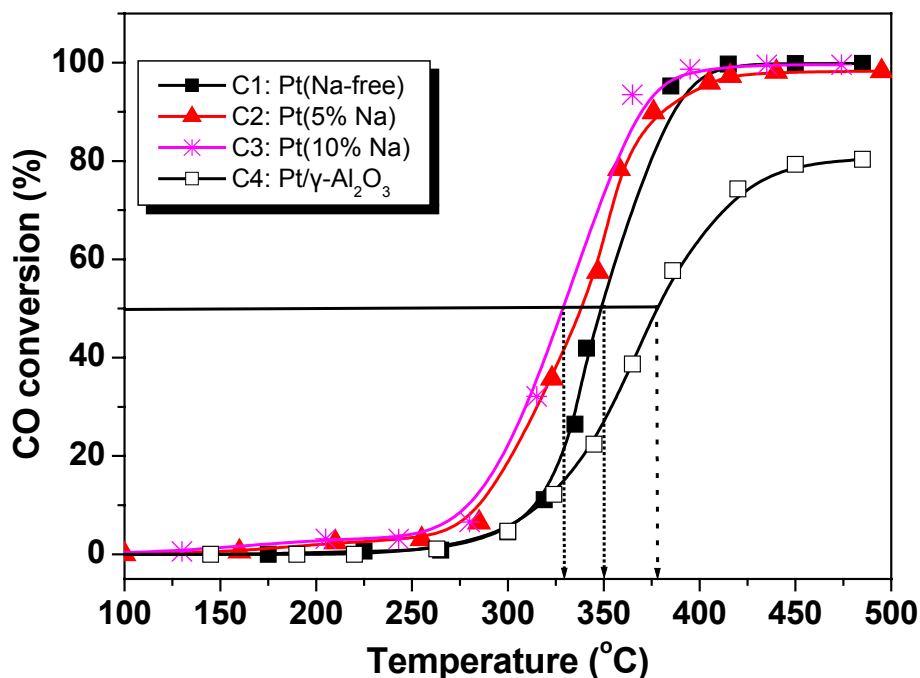
αναγωγή του NO. Οι δύο καταλύτες εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, όσον αφορά την ολική μετατροπή του NO (Διάγραμμα 4.3a), με τον C3 (10% κ.β.Na) να επιδεικνύει $T_{10} = 298^{\circ}\text{C}$ (μειωμένη κατά 30°C περίπου συγκριτικά με τους μη-προωθημένους καταλύτες), $T_{50} = 343^{\circ}\text{C}$ ($\sim 23^{\circ}$ και 52°C χαμηλότερη από τους C1 και C4 αντίστοιχα) και $X_{450} = 97\%$.

Οι ουσιαστικότερες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στους καταλύτες C1-C4 παρατηρούνται στα Διαγράμματα 4.3c και 4.4 όπου παρουσιάζονται αντίστοιχα η επιμέρους παραγωγή προς N_2O και η εκλεκτικότητα προς N_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση του μη-προωθημένου καταλύτη Pt/γ- Al_2O_3 (C4) η παραγωγή N_2O εκτείνεται έως τους 500°C και παρουσιάζει μέγιστο (περίπου 8%) στους 370°C . Ο σταθεροποιημένος μη-προωθημένος καταλύτης C1 χαρακτηρίζεται από ελαφρώς μικρότερη παραγωγή N_2O με το μέγιστο να μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου 5% στους 345°C). Η προσθήκη 5% κ.β. Na (καταλύτης C2) οδηγεί σε σημαντική μείωση της παραγωγής N_2O (μέγιστο στο 3%) σε στενότερη θερμοκρασιακή περιοχή (κατά 50°C μικρότερη σε σχέση με τον C4). Αξιοσημείωτη, τέλος, είναι η συμπεριφορά του καταλύτη C3 που εμφανίζει αμελητέα παραγωγή N_2O σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα.

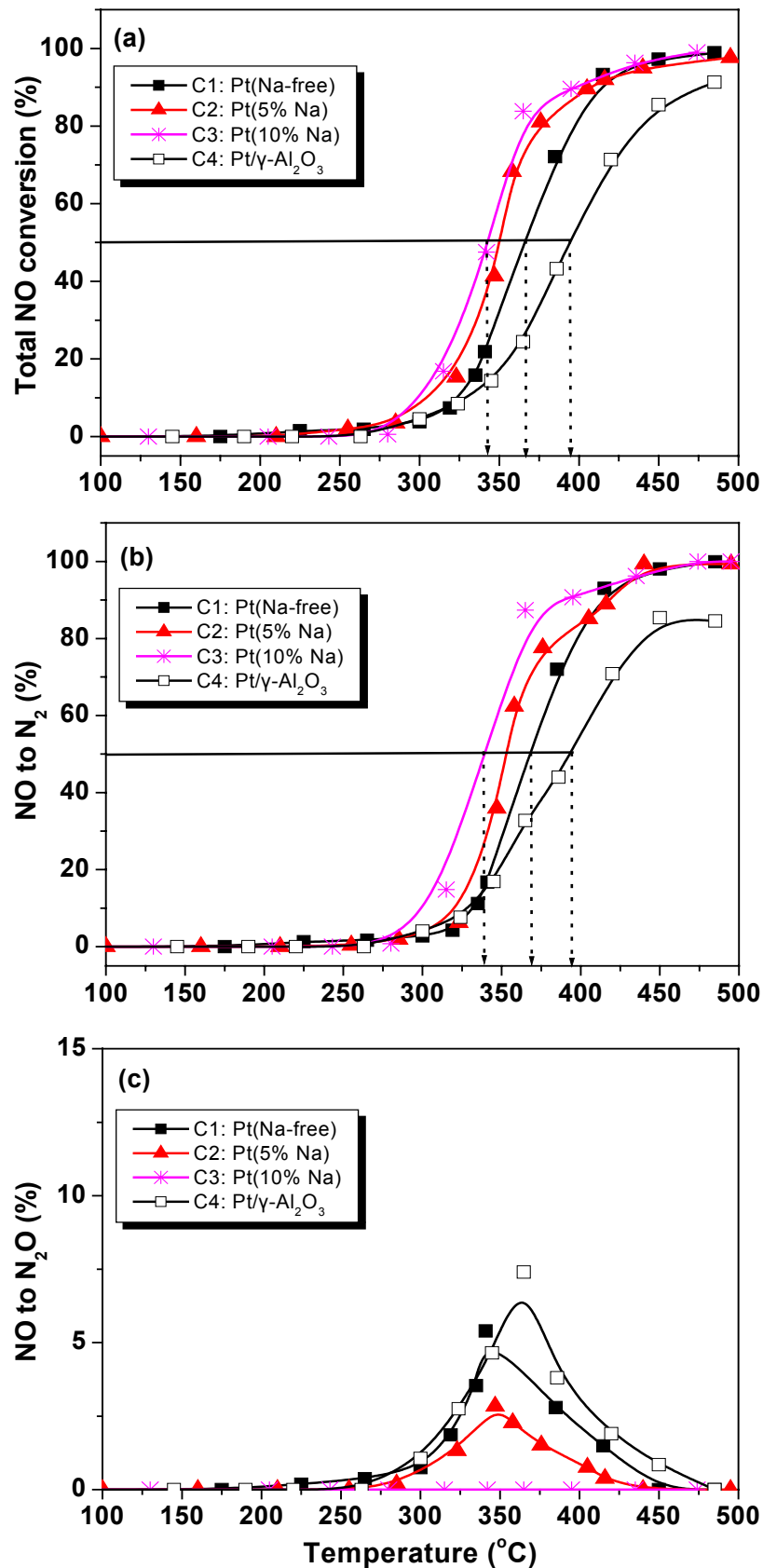
Από το Διάγραμμα 4.4 γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η προσθήκη Na έχει ως αποτέλεσμα ουσιαστική αύξηση της εκλεκτικότητας προς N_2 σε όλη την εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή, και κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, στους 325°C η εκλεκτικότητα για τους μη προωθημένους καταλύτες C1 και C4 κυμαίνεται στο 75%, ενώ για τους ενισχυμένους με Na καταλύτες C2 και C3 ανέρχεται στο 83% και 100% αντίστοιχα. Απόρροια της αμελητέας παραγωγής N_2O από τον καταλύτη C3 είναι η διατήρηση 100% εκλεκτικότητας σε N_2 σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα.



Διάγραμμα 4.1 : Μετατροπή του C_3H_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιτικούς σταθεροποιημένους (CeO_2 , La_2O_3) καταλύτες Pt με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot}= 3000\text{ cm}^3\text{min}$, $SV= 55,000\text{ h}^{-1}$.



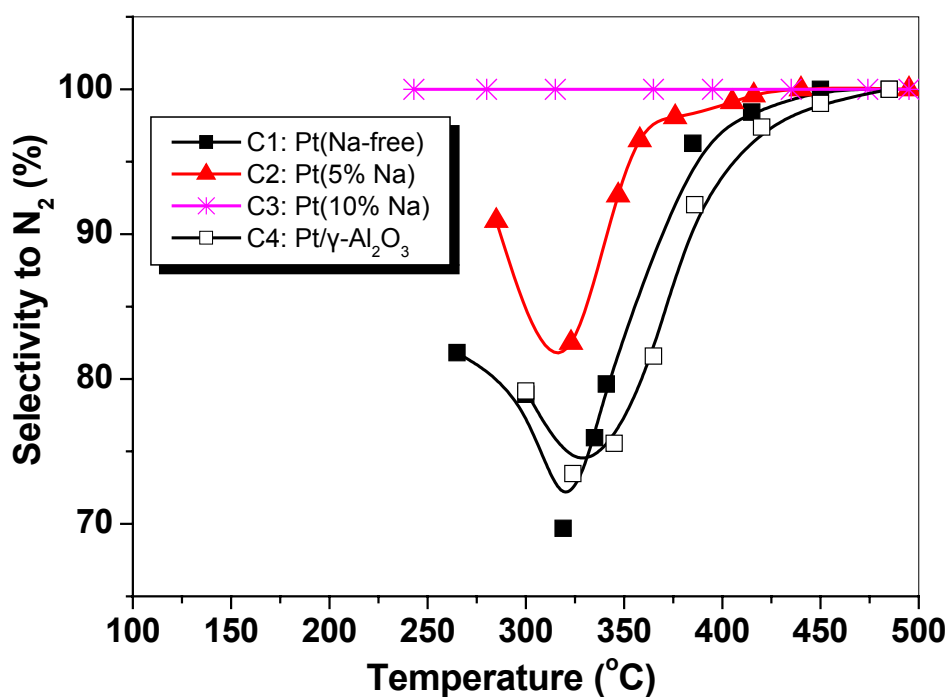
Διάγραμμα 4.2 : Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιτικούς σταθεροποιημένους (CeO_2 , La_2O_3) καταλύτες Pt με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot}= 3000\text{ cm}^3\text{min}$, $SV= 55,000\text{ h}^{-1}$.



Διάγραμμα 4.3 : (a) Ολική μετατροπή του NO, (b) μετατροπή του NO προς N₂, (c) και μετατροπή του NO προς N₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς σταθεροποιημένους (CeO₂, La₂O₃) καταλύτες Pt με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂, F_{tot}= 3000 cm³min⁻¹, SV= 55,000 h⁻¹.

	Μετατροπή C ₃ H ₆			Μετατροπή CO			Μετατροπή NO		
Κωδικός καταλύτη	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)
C1	339	371	93	314	349	99	323	366	97
C2	319	349	92	285	338	98	304	349	95
C3	294	342	97	278	328	99	298	343	97
C4	356	406	79	315	378	78	329	395	84

Πίνακας 4.1 : Οι τιμές των T₁₀, T₅₀ και X₄₅₀ για τις μετατροπές των C₃H₆, CO και NO για τους μονολιθικούς καταλύτες Pt με ή χωρίς ενισχυτή Na. T₁₀ : θερμοκρασία έναρξης, T₅₀ : θερμοκρασία για 50% μετατροπή, X₄₅₀ : μετατροπή στους 450°C.



Διάγραμμα 4.4 : Εκλεκτικότητα προς N₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς σταθεροποιημένους (CeO₂, La₂O₃) καταλύτες Pt με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂, F_{tot}= 3000 cm³min⁻¹, SV= 55,000 h⁻¹.

2) Μελέτη της ενεργότητας των ενισχυμένων με Na μονολιθικών καταλυτών Pd στο στοιχειομετρικό σημείο και σύγκριση με τον αντίστοιχο μη-προωθημένο καταλύτη αλλά και τους ενισχυμένους καταλύτες Pt.

Μετατροπή του C_3H_6 . Στο Διάγραμμα 4.5 παριστάνεται η μετατροπή του C_3H_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς καταλύτες του Pd με τρεις διαφορετικές φορτίσεις σε Na (C5-C7, Πίνακας 3.2). Υπενθυμίζεται ότι ο φορέας της $\gamma-Al_2O_3$ έχει σταθεροποιηθεί και σε αυτή την περίπτωση με 6% κ.β. CeO_2 και 2% κ.β. La_2O_3 . Η σύσταση της τροφοδοσίας είναι παρόμοια με τους καταλύτες Pt : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 (στοιχειομετρικό σημείο). Ο μη-προωθημένος καταλύτης Pd (C5) εμφανίζει θερμοκρασία έναρξης $T_{10}= 304^\circ C$, με το 50% της μετατροπής να επιτυγχάνεται σε $T_{50}= 347^\circ C$ και η μέγιστη μετατροπή στους $450^\circ C$ να ανέρχεται στο 99%. Η προσθήκη Na επιφέρει σημαντική βελτίωση όσον αφορά τις θερμοκρασίες T_{10} και T_{50} : ο καταλύτης C6 (3% κ.β. Na) χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη μείωση κατά 46° και $35^\circ C$ αντίστοιχα στις θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης, σε σχέση με τον μη-προωθημένο καταλύτη. Από την άλλη, καταλύτης C7 (8% ,κ.β. Na) παρουσιάζει μία ενδιάμεση συμπεριφορά με $T_{10}= 285^\circ C$ και $T_{50}= 324^\circ C$. Ωστόσο, η μέγιστη μετατροπή στους $450^\circ C$, και για τους 2 ενισχυμένους καταλύτες, δεν ξεπερνά το 92%.

Μετατροπή του CO. Στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς καταλύτες του Pd. Ο μη-προωθημένος καταλύτης C5 χαρακτηρίζεται από $T_{10}= 290^\circ C$, $T_{50}= 341^\circ C$ και $X_{450}= 99\%$, τιμές συγκρίσιμες με εκείνες του βέλτιστα προωθημένου με Na καταλύτη Pt (C3). Η προσθήκη Na επιφέρει αισθητή μείωση στις θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης, με τον καταλύτη C6 (3% κ.β. Na) να παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά : $T_{10}= 227^\circ C$ και $T_{50}= 287^\circ C$, μειωμένες κατά $60^\circ C$ περίπου σε σχέση με τον μη-προωθημένο καταλύτη C5, ενώ η μέγιστη μετατροπή ανέρχεται σε 95% στους $450^\circ C$. Αύξηση της φόρτισης σε Na (8% κ.β. – C7) οδηγεί σε υποβάθμιση της ενεργότητας σε σχέση με τον καταλύτη C6 , η οποία ωστόσο εξακολουθεί να είναι υψηλότερη

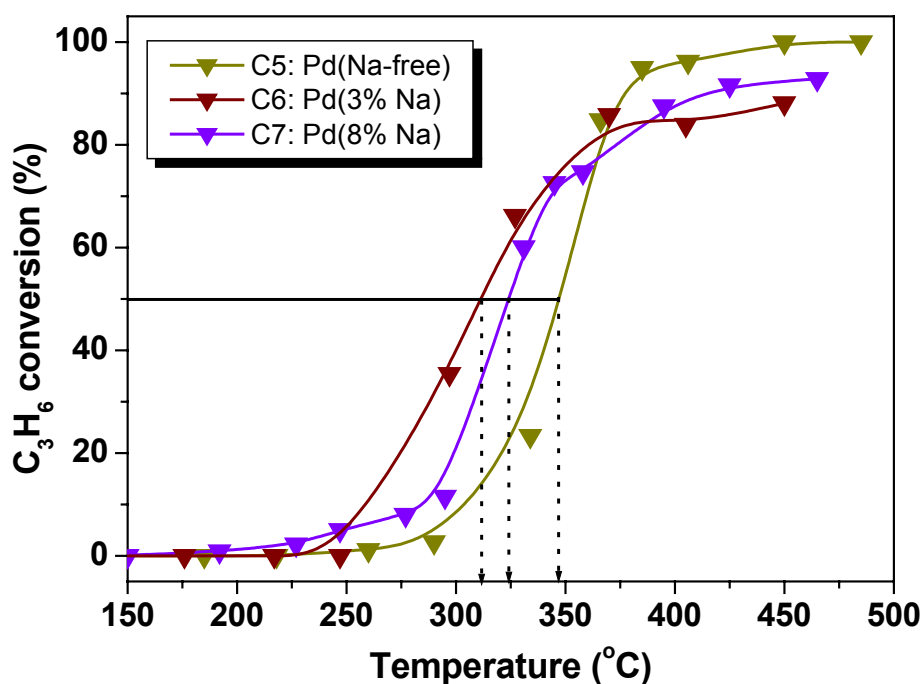
συγκριτικά με τον μη-προωθημένο καταλύτη C5 : $T_{10} = 265^{\circ}\text{C}$, $T_{50} = 312^{\circ}\text{C}$ και $X_{450} = 96\%$.

Μετατροπή του NO. Στα Διαγράμματα 4.7a, 4.7b και 4.7c παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην ολική μετατροπή του NO και τις επιμέρους μετατροπές προς N_2 και N_2O αντίστοιχα. Η συμπεριφορά των καμπυλών της ολικής μετατροπής του NO για τους ενισχυμένους με Na καταλύτες του Pd, μαρτυρά την ύπαρξη φαινομένων δηλητηρίασης της επιφάνειας των καταλυτών από ισχυρά ροφημένο CO ή O_2 . Πιο συγκεκριμένα, ενώ οι δύο ενισχυμένοι καταλύτες εμφανίζουν χαμηλότερη θερμοκρασία έναρξης T_{10} συγκριτικά με τον μη-προωθημένο καταλύτη C5 (255°C έναντι 275°C), η μετατροπή του NO δεν καταφέρνει να ξεπεράσει το 50% σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα από τους 320°C και πάνω. Αντιθέτως, ο μη-προωθημένος καταλύτης εμφανίζει 50% μετατροπή σε $T_{50} = 360^{\circ}\text{C}$ και μέγιστη μετατροπή στους 450°C γύρω στο 85%.

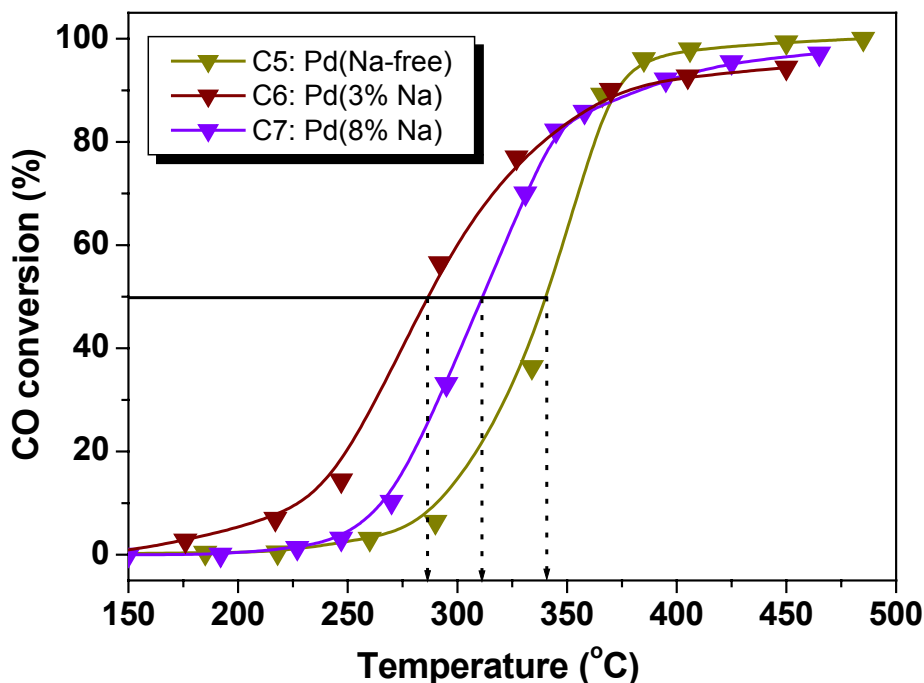
Όσον αφορά την παραγωγή N_2O (Διάγραμμα 4.7c), στην περίπτωση του μη-προωθημένου καταλύτη εντοπίζεται στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 230°C - 500°C και χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός μεγίστου 2.5% στους 355°C περίπου. Ο ενισχυμένος καταλύτης C6 (3% κ.β.) εμφανίζει την μικρότερη παραγωγή σε N_2O με μέγιστο 1.5% στην ίδια περίπου θερμοκρασία με τον μη-προωθημένο καταλύτη, γεγονός που προφανώς αποδίδεται στην χαμηλή ολική μετατροπή του NO. Αύξηση της περιεκτικότητας σε Na (8% κ.β.) προκαλεί αύξηση της παραγωγής του N_2O στα επίπεδα του μη-προωθημένου καταλύτη C5, αλλά σε σαφώς στενότερη περιοχή. Η εκλεκτικότητα προς N_2 (Διάγραμμα 4.8) των ενισχυμένων καταλυτών του Pd σε θερμοκρασίες κάτω από τους 300°C προσεγγίζει το 100%, ενώ για τον μη-προωθημένο καταλύτη ανέρχεται στο 88%. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας γύρω στους 350°C έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο ελαχίστων στο 98 και 90% για τον καταλύτη C6 και C7 αντιστοίχως. Η εκλεκτικότητα σε αυτή τη θερμοκρασία του C7 είναι συγκρίσιμη με εκείνη του μη-προωθημένου καταλύτη C5. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 400°C και οι τρεις καταλύτες εμφανίζουν εκλεκτικότητα προς N_2 πάνω από 95%.

Σύγκριση με τον βέλτιστο καταλύτη Pt . Τα αποτελέσματα της ενεργότητας για τους καταλύτες του Pt έδειξαν ότι ο ενισχυμένος με 10% κ.β. Na καταλύτης C3 χαρακτηρίζεται από την μέγιστη ολική απόδοση (όσον αφορά τις θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης αλλά και την τελική μετατροπή) για την απομάκρυνση και των τριών ρύπων (NO, CO και C₃H₆) αλλά και από 100% εκλεκτικότητα σε N₂ σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό διάστημα. Σε σχέση με τους καταλύτες του Pd μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις : Όσον αφορά τις μετατροπές των C₃H₆ και CO, η ενεργότητα του βέλτιστα προωθημένου καταλύτη Pt προσεγγίζει εκείνη του μη-προωθημένου καταλύτη Pd (Πίνακας 4.2), με τους ενισχυμένους με Na καταλύτες Pd να εμφανίζονται πιο ενεργοί για την απομάκρυνση των δύο συγκεκριμένων ρύπων (αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες T₁₀ και T₅₀). Ωστόσο, οι ενισχυμένοι καταλύτες του Pd χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτη αναποτελεσματικότητα για την απομάκρυνση του NO, με την μετατροπή να μην ξεπερνά το 50% ακόμα και σε θερμοκρασίες πάνω από τους 450°C. Μόνο ο μη-προωθημένος καταλύτης C5 εμφανίζει κάποια ενεργότητα για την αναγωγή του NO, η οποία ωστόσο είναι σαφώς κατώτερη συγκρινόμενη με εκείνη του καταλύτη Pt C3 (υψηλότερη T₅₀ κατά περίπου 20°C και X₄₅₀= 85% έναντι 100%). Παράλληλα και οι τρεις καταλύτες του Pd χαρακτηρίζονται από παραγωγή του ανεπιθύμητου N₂O έστω και σε χαμηλά επίπεδα και κατά συνέπεια από χαμηλότερη εκλεκτικότητα προς N₂.

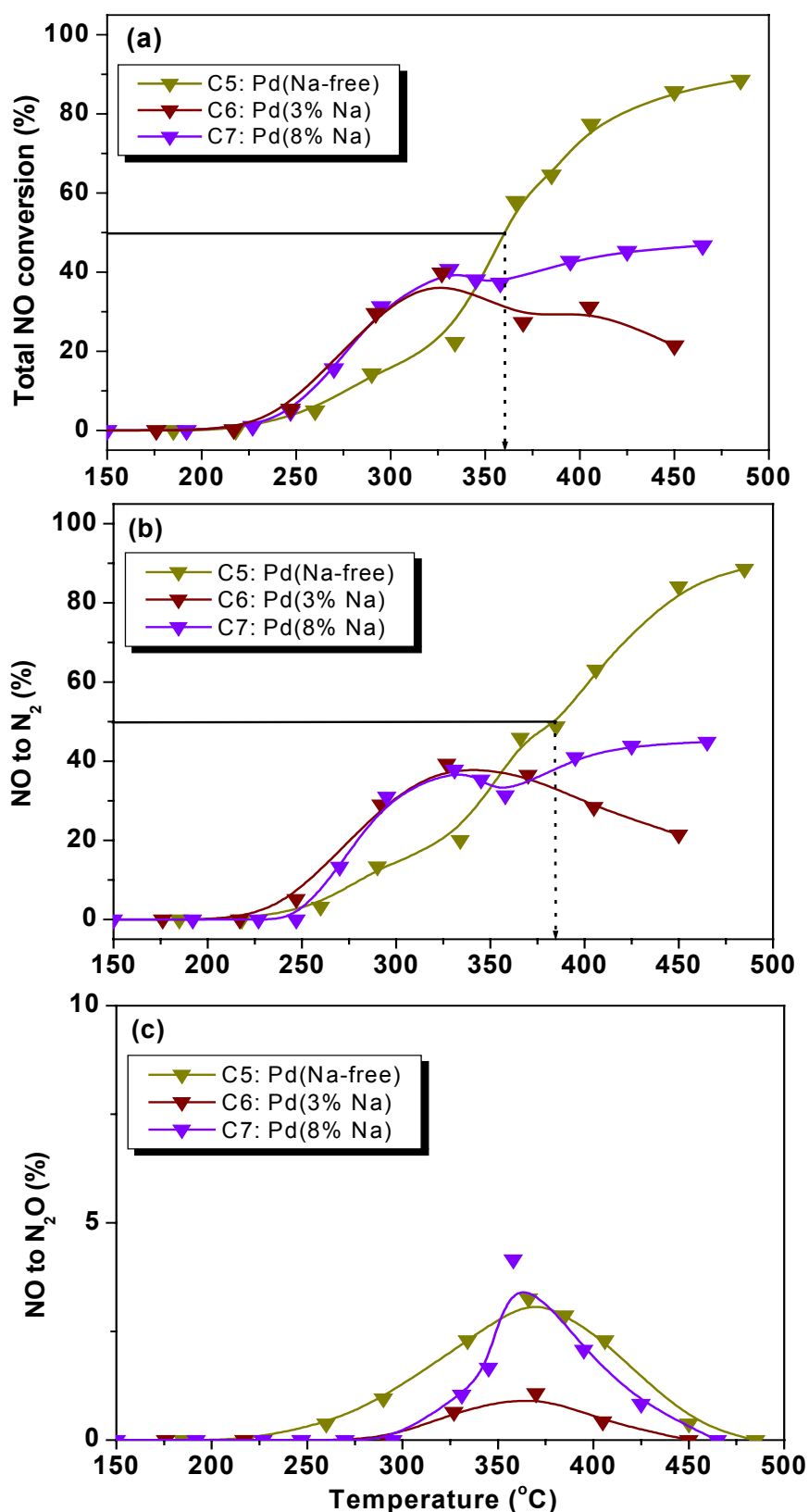
Συνεπώς, η διεξαγωγή των υπολειπόμενων μελετών (επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην ενεργότητα, σύγκριση με τον εμπορικό και τον καταλύτη Rh, μελέτη της σταθερότητας μετά από θερμική γήρανση, επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου S στις μετατροπές των ρύπων και επίδραση της παρουσίας ατμού στα καυσαέρια πάνω στην καταλυτική απόδοση) επικεντρώνεται στον βέλτιστα προωθημένο καταλύτη C3 : 0.5% Pt(10% Na)/γ-Al₂O₃ σταθεροποιημένο με 6% CeO₂ και 2% La₂O₃.



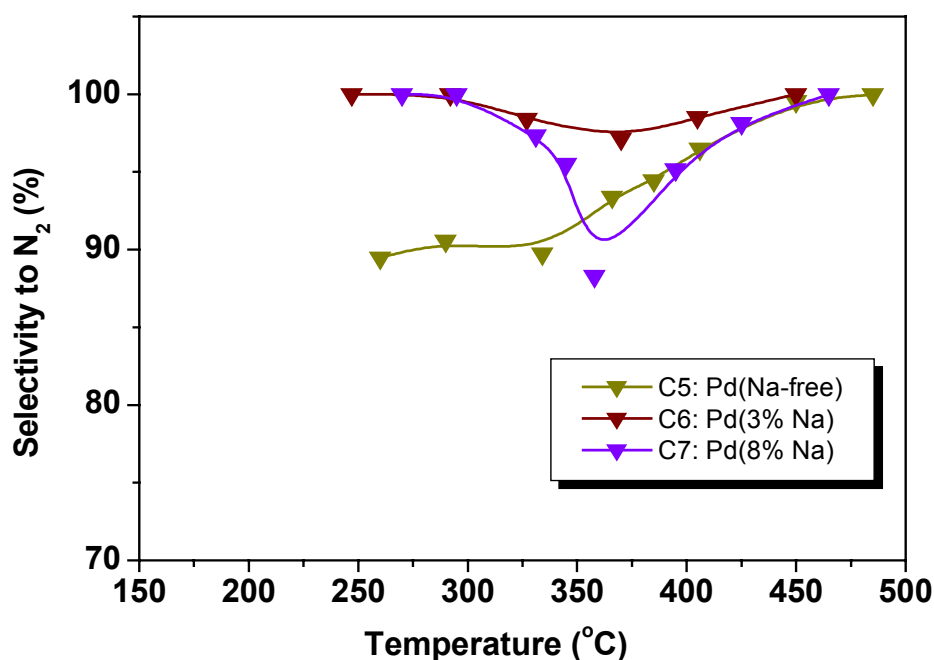
Διάγραμμα 4.5 : Μετατροπή του C_3H_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιτικούς σταθεροποιημένους (CeO_2 , La_2O_3) καταλύτες Pd με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , F_{tot} = 3000 cm^3min , SV = 55,000 h^{-1} .



Διάγραμμα 4.6 : Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιτικούς σταθεροποιημένους (CeO_2 , La_2O_3) καταλύτες Pd με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , F_{tot} = 3000 cm^3min , SV = 55,000 h^{-1} .



Διάγραμμα 4.7 : (a) Ολική μετατροπή του NO, (b) μετατροπή του NO προς N₂, (c) και μετατροπή του NO προς N₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς σταθεροποιημένους (CeO₂,La₂O₃) καταλύτες Pd με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂, F_{tot}= 3000 cm³min⁻¹, SV= 55,000 h⁻¹.



Διάγραμμα 4.8 : Εκλεκτικότητα προς N_2 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς σταθεροποιημένους (CeO_2, La_2O_3) καταλύτες Pd με ενισχυτή Na. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot} = 3000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $SV = 55,000 \text{ h}^{-1}$.

	Μετατροπή C_3H_6			Μετατροπή CO			Μετατροπή NO		
Κωδικός καταλύτη	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	X_{450} (%)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	X_{450} (%)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	X_{450} (%)
C5	304	347	99	290	341	99	276	360	85
C6	258	312	89	227	287	94	252	-	22
C7	285	324	92	265	312	96	258	-	47
C3	294	342	97	278	328	99	298	343	97

Πίνακας 4.2 : Οι τιμές των T_{10} , T_{50} και X_{450} για τις μετατροπές των C_3H_6 , CO και NO για τους μονολιθικούς καταλύτες Pd με ή χωρίς ενισχυτή Na, αλλά και για τον βέλτιστα προωθημένο καταλύτη Pt C3. T_{10} : θερμοκρασία έναρξης, T_{50} : θερμοκρασία για 50% μετατροπή, X_{450} : μετατροπή στους 450°C.

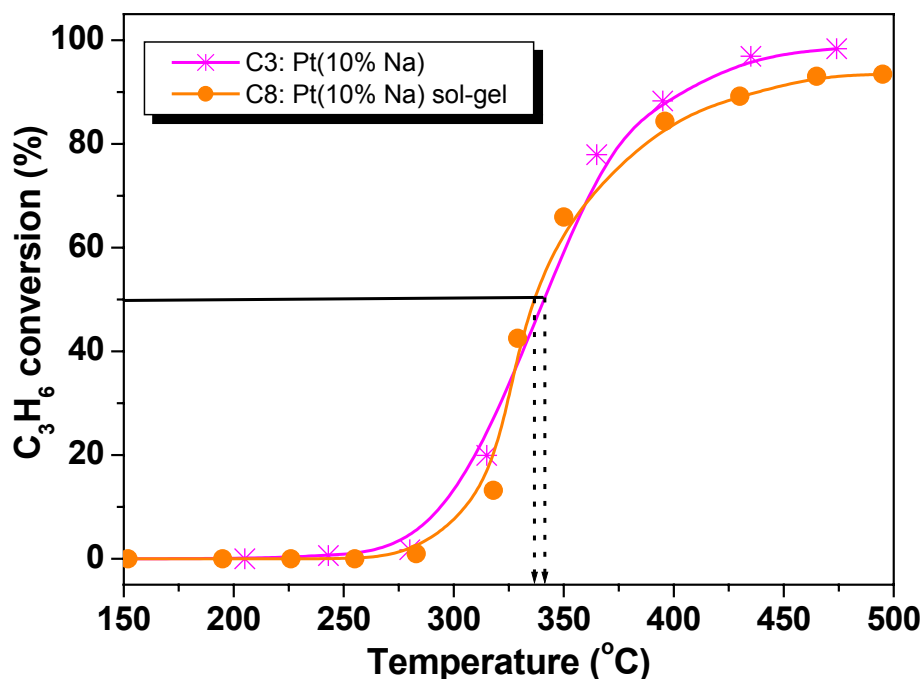
3) Μελέτη της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής (υγρός εμποτισμός ή sol-gel) στην ενεργότητα του αποδοτικότερου μονομεταλλικού μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd με προωθητή Na.

Μετατροπή του C_3H_6 . Στο Διάγραμμα 4.9 παρουσιάζεται η μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με 10% κ.β. Na καταλύτες Pt (C3 και C8), οι οποίοι διαφέρουν ως προς τη μέθοδο παρασκευής των καταλυτικών σωματιδίων (μέθοδος υγρού εμποτισμού και sol-gel αντίστοιχα). Η τροφοδοσία αποτελείται από στοιχειομετρικό μίγμα καυσαερίων : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 . Η μετατροπή του C_3H_6 , στην περίπτωση του καταλύτη C8 ξεκινά σε $T_{10}=305^{\circ}C$ (~ $10^{\circ}C$ υψηλότερα σε σχέση με τον καταλύτη C3). Η συμπεριφορά των δύο καταλυτών μέχρι την επίτευξη του 50% της μετατροπής είναι παρόμοια με τις T_{50} να είναι 342° και $336^{\circ}C$ για τον C3 και C8 αντίστοιχα. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους $350^{\circ}C$ παρατηρείται μία αισθητή διαφοροποίηση στην ενεργότητα των δύο καταλυτών, με την μετατροπή που επιτυγχάνεται από τον καταλύτη C3 να κυμαίνεται συνεχώς σε υψηλότερα επίπεδα από την αντίστοιχη του C8. Η μεταξύ τους διαφορά μεγιστοποιείται στους $450^{\circ}C$, όπου η μετατροπή για τον C8 ανέρχεται στο 90%, κατά 10 περίπου ποσοστιαίες μονάδες χαμηλότερη από εκείνη του καταλύτη C3.

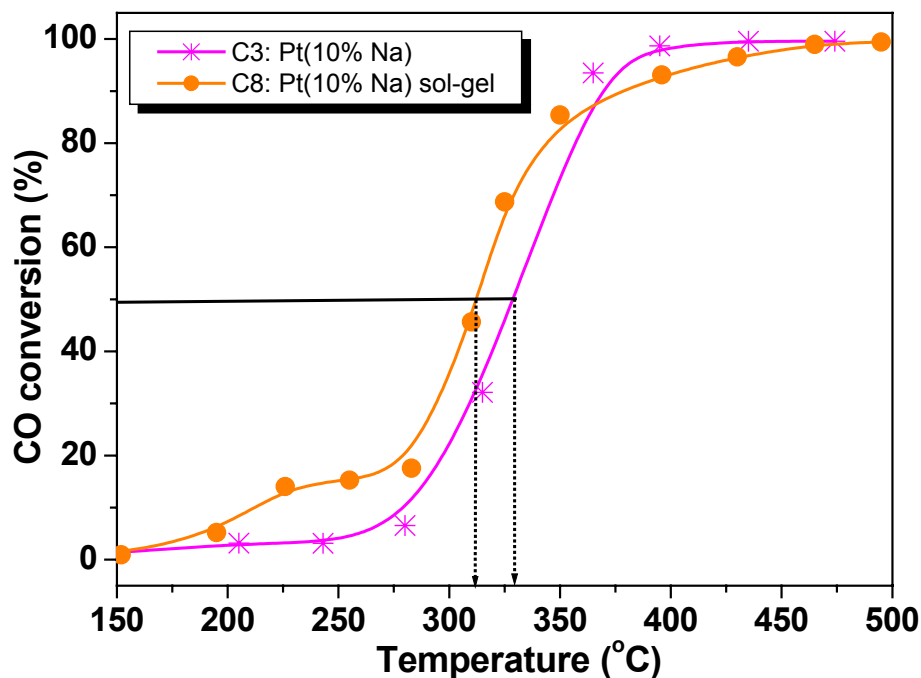
Μετατροπή του CO. Η μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3 και C8 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.10. Στην περίπτωση του καταλύτη C8, αν και η μετατροπή του CO ξεκινά σε $T_{10}=211^{\circ}C$ (κατά $68^{\circ}C$ χαμηλότερα από την αντίστοιχη για τον καταλύτη C3), παρατηρούμε ότι σταθεροποιείται στο 15% περίπου μέχρι τους $270^{\circ}C$, γεγονός που πρέπει να οφείλεται σε φαινόμενα δηλητηρίασης της επιφάνειας του καταλύτη από ισχυρά ροφημένο CO ή C_3H_6 , παρεμποδίζοντας την αναγκαία για την οξείδωση του CO διασπαστική ρόφηση του O_2 . Τα φαινόμενα αυτά εξασθενούν σε θερμοκρασίες πάνω από τους $270^{\circ}C$ και ο καταλύτης C8 χαρακτηρίζεται από μία θερμοκρασία έναυσης $T_{50}=312^{\circ}C$ (~ $26^{\circ}C$ χαμηλότερη από εκείνη του καταλύτη C3). Ο καταλύτης C8 εξακολουθεί να εμφανίζεται πιο ενεργός από τον C3 μέχρι και τους $365^{\circ}C$,

θερμοκρασία μετά την οποία η μετατροπή του CO ανεβαίνει με χαμηλότερο ρυθμό, γεγονός που πρέπει να οφείλεται στην επί το πλείστον κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από C_3H_6 ή τα προϊόντα της διάσπασης του συγκεκριμένου μορίου. Ωστόσο, η μέγιστη μετατροπή που επιτυγχάνει ο καταλύτης C8 στους $450^{\circ}C$ είναι συγκρίσιμη με εκείνη του C3 και ανέρχεται στο 97%.

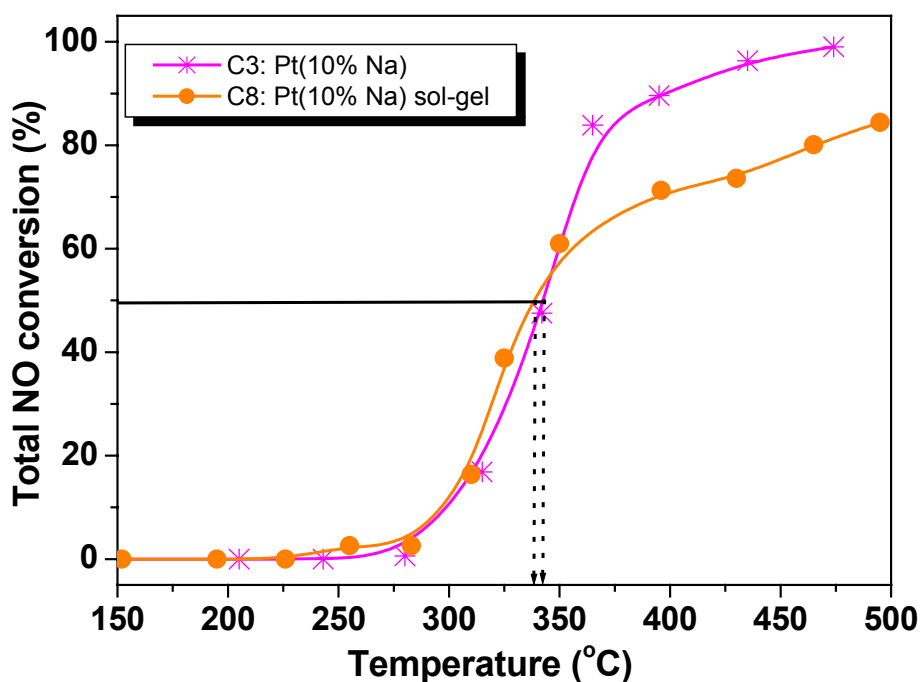
Μετατροπή του NO. Στο Διάγραμμα 4.11 παρουσιάζεται η μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3 και C8. Οι δύο καταλύτες χαρακτηρίζονται από παρόμοια συμπεριφορά έως τους $350^{\circ}C$: εμφανίζουν σχεδόν την ίδια θερμοκρασία έναρξης γύρω στους $295^{\circ}C$ και ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά για την επίτευξη του 50% της μετατροπής του NO ($T_{50} = 338^{\circ}C$ για τον C8 έναντι $342^{\circ}C$ για τον C3). Σε θερμοκρασίες πάνω από τους $350^{\circ}C$, η συμπεριφορά της καμπύλης της μετατροπής του NO για τον καταλύτη C8 μαρτυρά την παρεμποδιστική επίδραση της δηλητηρίασης της επιφάνειας του συγκεκριμένου καταλύτη από ισχυρά ροφημένο C_3H_6 για την αναγωγή του NO από το C_3H_6 . Κατά συνέπεια, ο καταλύτης C8 χαρακτηρίζεται από μειωμένη απόδοση στους $450^{\circ}C$ με την μετατροπή του NO να ανέρχεται στο 77% περίπου, συγκριτικά με το 97% που παρουσιάζει ο καταλύτης C3. Όσον αφορά την επιμέρους μετατροπή προς N_2O , παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης C8, όπως και ο C3, χαρακτηρίζεται από αμελητέα παραγωγή N_2O και κατά συνέπεια 100% εκλεκτικότητα προς N_2 σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό διάστημα, και για αυτό τον λόγο τα αντίστοιχα διαγράμματα παραλείπονται.



Διάγραμμα 4.9 : Μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με 10% κ.β. Na καταλύτες Pt (C3 και C8), παρασκευασμένους με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και τη μέθοδο sol-gel αντίστοιχα. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot}= 3000\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $SV= 55,000\text{ h}^{-1}$.



Διάγραμμα 4.10 : Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με 10% κ.β. Na καταλύτες Pt (C3 και C8), παρασκευασμένους με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και τη μέθοδο sol-gel αντίστοιχα. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot}= 3000\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $SV= 55,000\text{ h}^{-1}$.



Διάγραμμα 4.11 : Μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με 10% κ.β. Na καταλύτες Pt (C3 και C8), παρασκευασμένους με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και τη μέθοδο sol-gel αντίστοιχα. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂, F_{tot}= 3000 cm³min⁻¹, SV= 55,000 h⁻¹.

Κωδικός καταλύτη	Μετατροπή C ₃ H ₆			Μετατροπή CO			Μετατροπή NO		
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)
C3	294	342	97	278	328	99	298	343	97
C8	305	336	90	211	312	97	295	338	77

Πίνακας 4.3 : Οι τιμές των T₁₀, T₅₀ και X₄₅₀ για την μετατροπή των C₃H₆, CO και NO για τους ενισχυμένους με 10% κ.β. Na μονολιθικούς καταλύτες Pt C3 και C8. T₁₀ : θερμοκρασία έναρξης, T₅₀ : θερμοκρασία για 50% μετατροπή, X₄₅₀ : μετατροπή στους 450°C.

4) Συγκριτική μελέτη της ενεργότητας σε στοιχειομετρικές συνθήκες, του αποδοτικότερου ενισχυμένου με Na μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd με έναν μονομεταλλικό καταλύτη Rh και έναν εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη Pt-Rh.

Μετατροπή του C_3H_6 . Στο Διάγραμμα 4.12 παρουσιάζεται η μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον βέλτιστα προωθημένο με 10% κ.β. Na καταλύτη Pt (C3) , για τον εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη Pt-Rh (C9, Πίνακας 3.2) και έναν μονομεταλλικό καταλύτη Rh (C10) παρόμοιας περιεκτικότητας σε μέταλλο με τον C3. Για συγκριτικούς λόγους στο διάγραμμα περιλαμβάνεται και ο προωθημένος με 10% κ.β. Na καταλύτης Pt (C11), ο οποίος περιέχει 20% κ.β. επί του επιστρώματος σταθεροποιητή CeO_2 (βλέπε Πίνακες 3.1 και 3.2), παρόμοια δηλαδή ποσότητα με τον εμπορικό καταλύτη C9. Η ενεργότητα των καταλυτών συγκρίνεται σε στοιχειομετρικές συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 ($F_{tot}= 3000\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$). Όπως ήταν αναμενόμενο ο μονομεταλλικός καταλύτης Rh χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη ενεργότητα : η μετατροπή του C_3H_6 αρχίζει στους 260°C, φτάνει στο 50% σε $T_{50}= 296^\circ\text{C}$ και ανέρχεται στην μέγιστη τιμή της 97% περίπου στους 450°C. Ο εμπορικός καταλύτης C9 χαρακτηρίζεται από μία ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης $T_{10}= 269^\circ\text{C}$, επιτυγχάνει το 50% της μετατροπής στους 330°C και εμφανίζει $X_{450}= 95\%$. Από το διάγραμμα είναι εμφανές ότι ο ενισχυμένος με Na μονομεταλλικός καταλύτης Pt (C3), αν και χαρακτηρίζεται από μία θερμοκρασία έναρξης κατά περίπου 25°C υψηλότερη σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη, σταδιακά εμφανίζει συγκρίσιμη ενεργότητα με την θερμοκρασία έναυσης T_{50} να είναι μόλις 10°C υψηλότερη (Πίνακας 4.4). Μάλιστα, η μετατροπή του C3 στους 450°C κυμαίνεται σε υψηλότερα επίπεδα συγκριτικά με τον εμπορικό καταλύτη (97 έναντι 95%). Επιπροσθέτως, αύξηση της περιεκτικότητας σε CeO_2 στο 20% κ.β. (καταλύτης C11) επιφέρει μία αισθητή βελτίωση της απόδοσης για την απομάκρυνση του C_3H_6 σε θερμοκρασίες πάνω από τους 300°C.

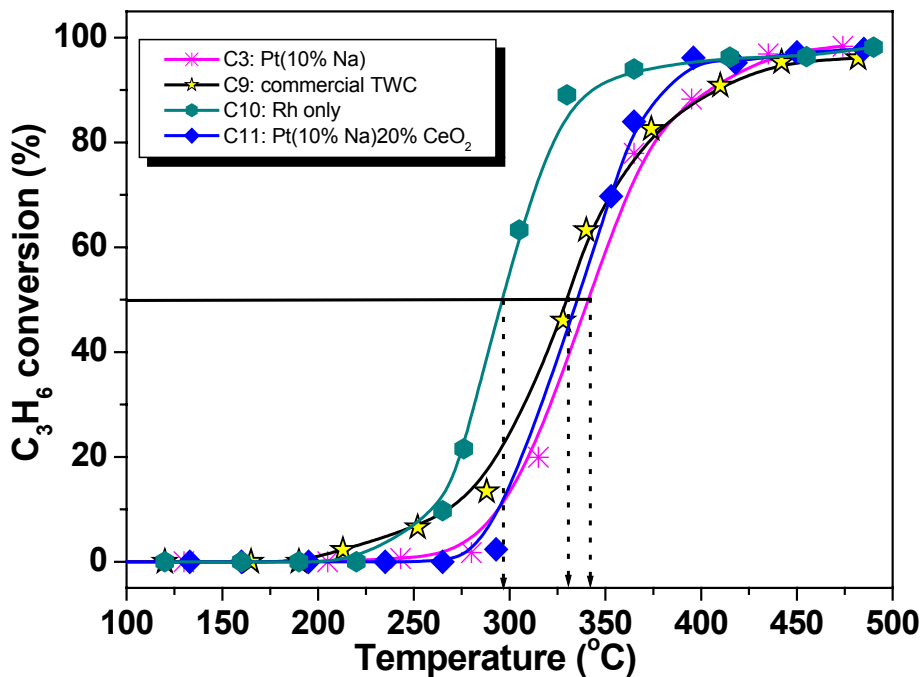
Μετατροπή του CO. Στο Διάγραμμα 4.13 απεικονίζεται η μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11 για στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας. Και σε αυτή την περίπτωση ο καταλύτης Rh παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά : $T_{10}= 220^{\circ}\text{C}$, $T_{50}= 251^{\circ}\text{C}$ και σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση του CO από τους 300°C και πάνω. Απεναντίας ο εμπορικός καταλύτης C9 χαρακτηρίζεται από θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης γύρω στους 224° και 295°C αντίστοιχα, με την μέγιστη μετατροπή να ανέρχεται στο 98% σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 350°C . Οι ενισχυμένοι με Na καταλύτες Pt (C3 και C11) εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά σε ολόκληρο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό διάστημα με παραπλήσιες τιμές για τις T_{10} και T_{50} ($\sim 50^{\circ}$ και 30°C υψηλότερες συγκριτικά με τον εμπορικό καταλύτη) και $X_{450}= 99\%$. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας CeO_2 δεν φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση για την απομάκρυνση του CO, παρόλο που το CeO_2 υποστηρίζεται ότι προωθεί την οξείδωση του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Μετατροπή του NO. Η ολική μετατροπή του NO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.14a. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υψηλή ενεργότητα του Rh για την διασπαστική ρόφηση του NO : Στην περίπτωση του μονομεταλλικού καταλύτη Rh C10 η μετατροπή του NO ξεκινά μόλις στους 229°C , ανέρχεται στο 50% σε $T_{50}= 274^{\circ}\text{C}$ και ολοκληρώνεται γύρω στους 330°C . Ο εμπορικός καταλύτης C9 χαρακτηρίζεται από μία θερμοκρασία έναρξης $T_{10}= 274^{\circ}\text{C}$ ($\sim 35^{\circ}\text{C}$ υψηλότερη από τον καταλύτη του Rh), φθάνει το 50% της μετατροπής σε $T_{50}= 330^{\circ}\text{C}$ ($\sim 55^{\circ}\text{C}$ υψηλότερα από τον καταλύτη Rh) και επιτυγχάνει 97% απομάκρυνση γύρω στους 450°C . Ο ενισχυμένος με 10% κ.β. Na μονομεταλλικός καταλύτης Pt (C3) εμφανίζει παρόμοια ενεργότητα με τον εμπορικό καταλύτη για την απομάκρυνση του NO : ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά όσον αφορά τις θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης (μόλις 25° και 13°C αντίστοιχα) και ισοδύναμη απόδοση σε θερμοκρασίες πάνω από τους 360°C . Η αύξηση του ποσοστού του CeO_2 στο επίστρωμα (καταλύτης C11) έχει ως συνέπεια μία μικρή υποβάθμιση της ενεργότητας του ενισχυμένου καταλύτη Pt, με την καμπύλη μετατροπής του

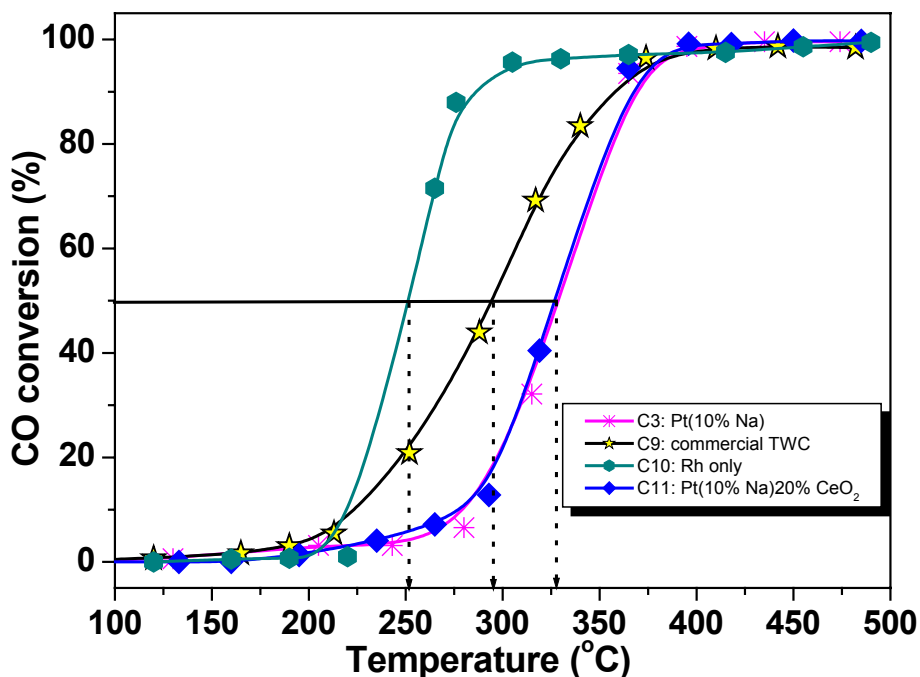
NO να μετατοπίζεται κατά 10-15°C σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τον καταλύτη C3. Παράλληλα, η μέγιστη απομάκρυνση περιορίζεται στο 94% σε θερμοκρασίες πάνω από τους 450°C.

Στα Διαγράμματα 4.14b και 4.14c παρουσιάζονται οι επιμέρους μετατροπές του NO προς N₂ και N₂O αντίστοιχα για τους 4 εξεταζόμενους καταλύτες. Όσον αφορά το Διάγραμμα 4.14b επισημαίνουμε την παραπλήσια ενεργότητα του ενισχυμένου με Na καταλύτη Pt (C3) σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη C9 για την αναγωγή του NO προς N₂, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες πάνω από τους 360°C. Από την άλλη, τόσο ο καταλύτης Rh όσο και ο εμπορικός καταλύτης C9 χαρακτηρίζονται από την παραγωγή του ανεπιθύμητου N₂O στο θερμοκρασιακό διάστημα 230 – 400°C, σε αντίθεση με τους ενισχυμένους καταλύτες Pt (C3 και C11) που εμφανίζουν αμελητέα παραγωγή : Στην περίπτωση του καταλύτη Rh (C10) η παραγωγή μεγιστοποιείται στους 300°C φθάνοντας το 13%, ενώ ο εμπορικός καταλύτης χαρακτηρίζεται από σαφώς μικρότερα επίπεδα N₂O με το μέγιστο (~2%) να μετατοπίζεται στους 325°C.

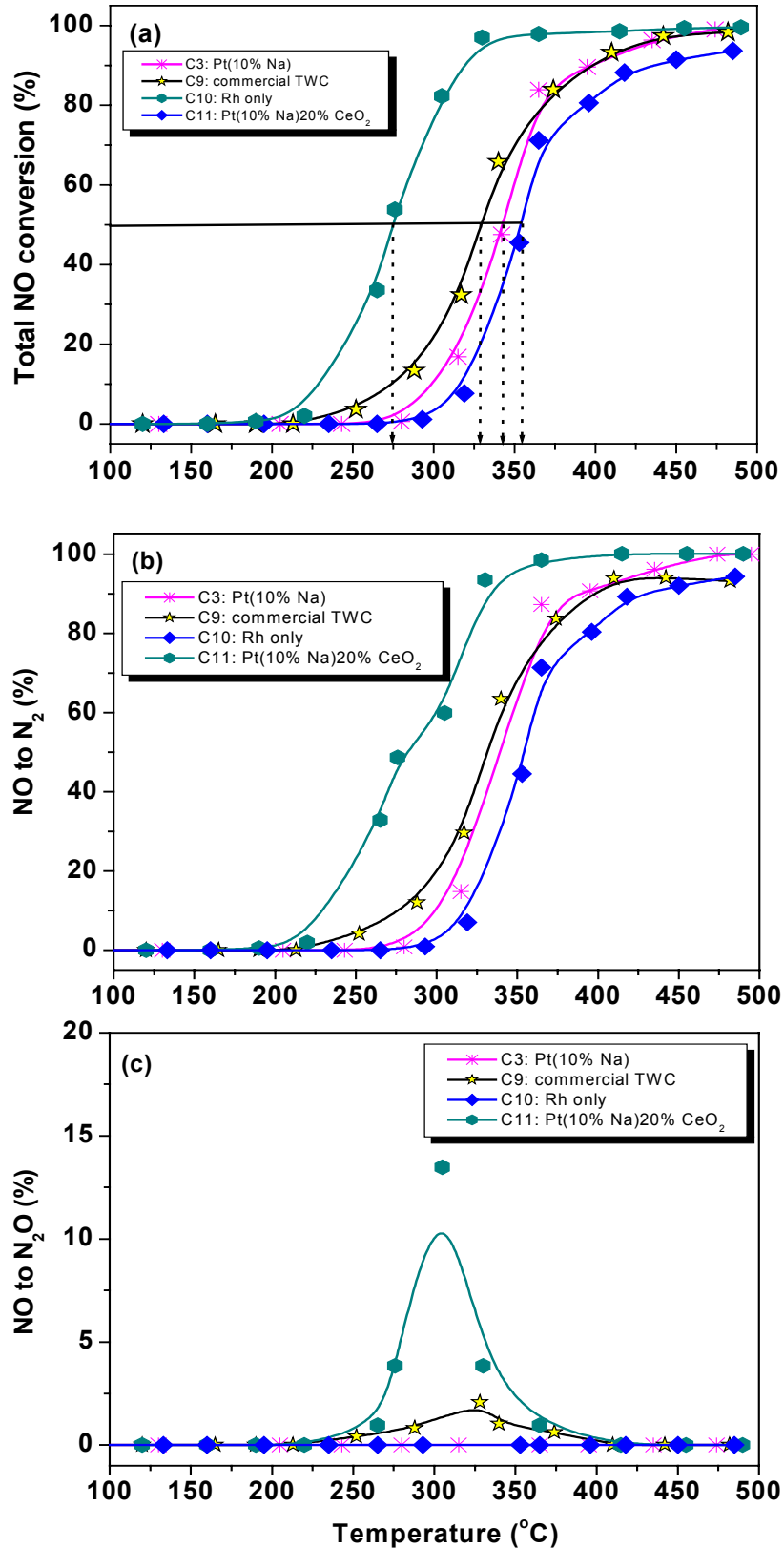
Στο Διάγραμμα 4.15 παρουσιάζεται η μεταβολή της εκλεκτικότητας προς N₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Η εκλεκτικότητα του καταλύτη Rh μειώνεται απότομα από τους 200°C παρουσιάζοντας ελάχιστο 80% στους 305°C. Στην συνέχεια αυξάνεται σταδιακά για να επανέλθει στο 100% γύρω στους 400°C. Ο εμπορικός καταλύτης C9 εμφανίζει συνεχώς σε θερμοκρασίες κάτω από τους 350°C εκλεκτικότητα μικρότερη από 100%, με την ελάχιστη τιμή της να παρατηρείται στους 250°C περίπου (90%). Και σε αυτή την περίπτωση η εκλεκτικότητα αυξάνεται σταδιακά με την άνοδο της θερμοκρασίας. Απεναντίας, οι ενισχυμένοι με Na καταλύτες Pt χαρακτηρίζονται από 100% εκλεκτικότητα προς N₂ σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό διάστημα.



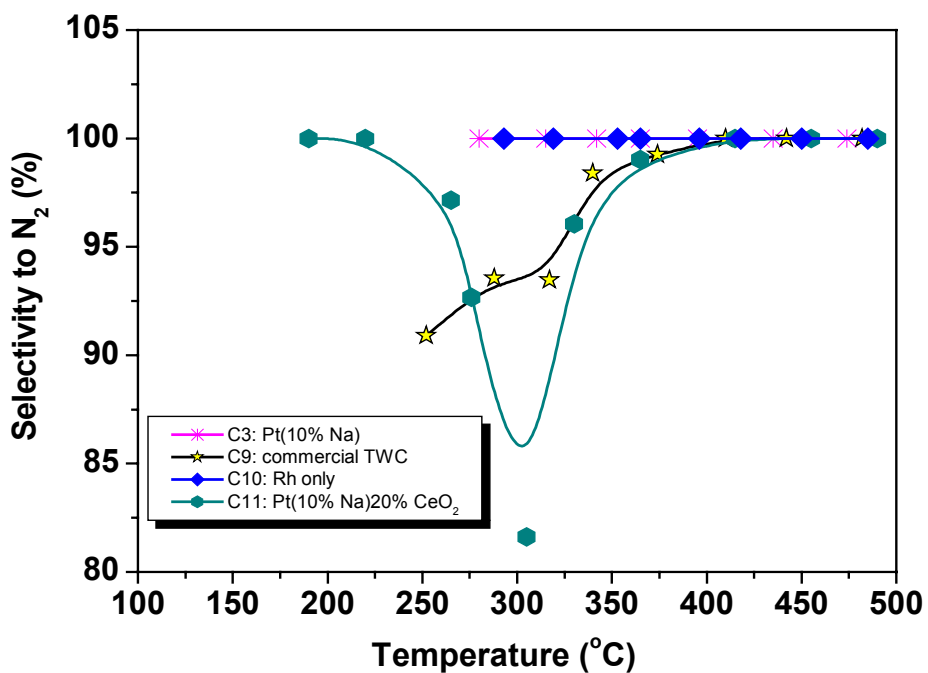
Διάγραμμα 4.12 : Μετατροπή του C_3H_6 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot}= 3000\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, $SV= 55,000\text{ h}^{-1}$.



Διάγραμμα 4.13 : Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot}= 3000\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, $SV= 55,000\text{ h}^{-1}$.



Διάγραμμα 4.14 : (a) Ολική μετατροπή του NO, (b) μετατροπή του NO προς N₂ και (c) μετατροπή του NO προς N₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂, F_{tot}= 3000 cm³min⁻¹, SV= 55,000 h⁻¹.



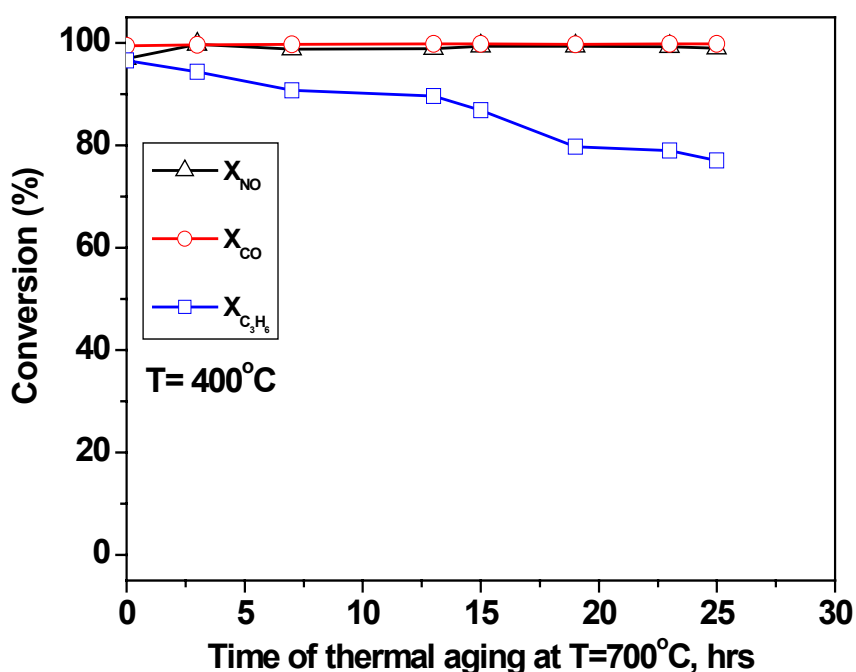
Διάγραμμα 4.15 : Εκλεκτικότητα προς N_2 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους μονολιθικούς καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2 , $F_{tot}= 3000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $SV= 55,000 \text{ h}^{-1}$.

Κωδικός καταλύτη	Μετατροπή C_3H_6			Μετατροπή CO			Μετατροπή NO		
	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	X_{450} (%)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	X_{450} (%)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	X_{450} (%)
C3	294	342	97	278	328	99	298	343	97
C9	269	330	95	224	295	98	274	330	97
C10	260	296	97	220	251	98	229	274	99
C11	294	336	98	280	327	99	317	354	92

Πίνακας 4.4 : Οι τιμές των T_{10} , T_{50} και X_{450} για την μετατροπή των C_3H_6 , CO και NO για τους μονολιθικούς καταλύτες C3, C9, C10 και C11. T_{10} : θερμοκρασία έναρξης, T_{50} : θερμοκρασία για 50% μετατροπή, X_{450} : μετατροπή στους 450°C.

5) Μελέτη της σταθερότητας του αποδοτικότερου μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd ενισχυμένου με Na, κατά την διάρκεια θερμικής γήρανσης στους 700°C για συνολικό χρόνο 25 hrs.

Στο Διάγραμμα 4.16 παρουσιάζεται η μεταβολή στις μετατροπές των NO, CO και C₃H₆ στους 400°C ως συνάρτηση του χρόνου της θερμικής γήρανσης που υφίσταται ο βέλτιστα προωθημένος με 10% κ.β. Na μονολιθικός καταλύτης Pt (C3). Η διαδικασία περιλαμβάνει έκθεση του καταλύτη για τακτά χρονικά διαστήματα στους 700°C υπό συνθήκες αντίδρασης με στοιχειομετρικό μίγμα καυσαερίων (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂, F_{tot}= 400 cm³/min) και λήψη μετρήσεων της ενεργότητας με κάθοδο της θερμοκρασίας στους 400°C. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο καταλύτης διατηρεί την ενεργότητά του τόσο για την αναγωγή του NO όσο και για την οξείδωση του CO, με τις μετατροπές των δύο ρύπων να διατηρούνται σταθερά στο 100%. Ωστόσο, μετά την πάροδο των πρώτων 5 ωρών χαρακτηρίζεται από μία σταδιακή μείωση της απόδοσης για την απομάκρυνση του C₃H₆ η οποία μετά την έλευση 25 ωρών πέφτει στο 77%.



Διάγραμμα 4.16 : Μελέτη της σταθερότητας με τον χρόνο για τον βέλτιστα προωθημένο μονολιθικό καταλύτη C3 κατά την θερμική γήρανση σε στοιχειομετρικές συνθήκες στους 700°C.

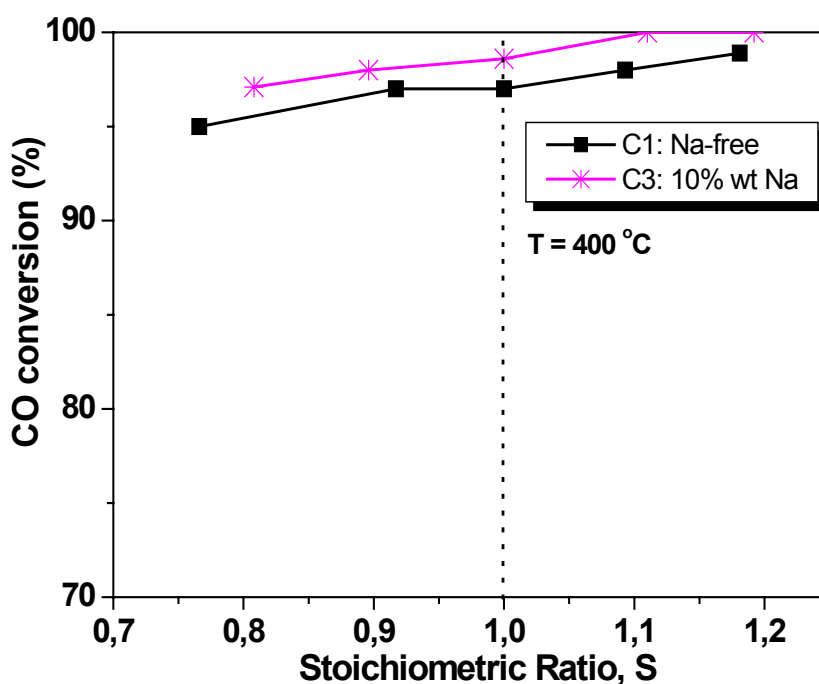
6) Μελέτη της επίδρασης του στοιχειομετρικού λόγου S (αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες) στην συμπεριφορά του αποδοτικότερου, ενισχυμένου με Na, μονολιθικού καταλύτη Pt ή Pd.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του Na στην απόδοση του μονολιθικού καταλύτη Pt κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενεργότητας μεταβάλλοντας τον στοιχειομετρικό λόγο S. Οι μετρήσεις ελήφθησαν στους 400°C μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του O₂ στην τροφοδοσία μεταξύ 6150 ppm (S=0.8) και 9460 ppm (S=1.2) και διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των άλλων συστατικών σταθερές (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆ και 7000 ppm CO, F_{tot}= 3000 cm³min⁻¹). Η μεταβολή των μετατροπών για τα CO, C₃H₆ και NO για τον μη-προωθημένο και τον βέλτιστα προωθημένο με Na καταλύτη (C1 και C3) παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.17, 4.18 και 4.19 αντίστοιχα.

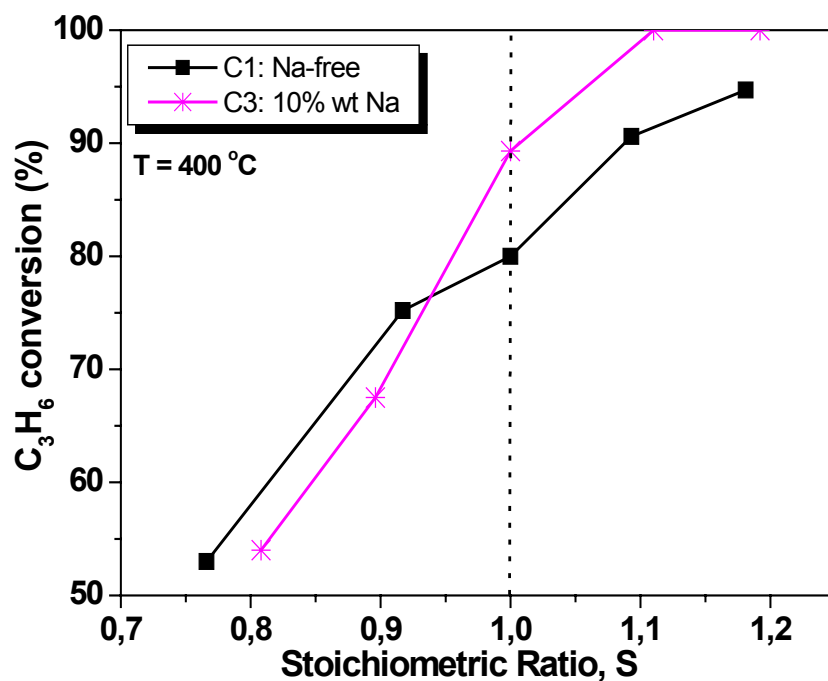
Όσον αφορά το CO, παρατηρούμε ότι και οι δύο καταλύτες χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα με την μετατροπή να διατηρείται πάνω από 95% σε όλο το φάσμα του λόγου S. Εφόσον και οι δύο καταλύτες περιέχουν παρόμοια ποσότητα CeO₂ (6% κ.β.) η ελαφρώς υψηλότερη απόδοση του προωθημένου καταλύτη C3 πρέπει να οφείλεται στην παρουσία του Na : Σε ισχυρά αναγωγικές συνθήκες (S<0.9), όπου τα CO και C₃H₆ ανταγωνίζονται για την ανεπαρκή ποσότητα O₂, προωθεί την ρόφηση του CO και την απομάκρυνσή του μέσω των οξειδωτικών αντιδράσεων με τα NO και O₂. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις χαμηλότερες μετατροπές του C₃H₆, στην ίδια περιοχή του λόγου S, για τον καταλύτη C3 συγκριτικά με τον μη-προωθημένο καταλύτη C1. Σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες (S>1.05) το Na φαίνεται να προωθεί την ισχυρή ρόφηση του O₂ με αποτέλεσμα την πλήρη μετατροπή των αναγωγικών CO και C₃H₆, η οποία συνοδεύεται από απότομη πτώση της μετατροπής του NO.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διακύμανση των μετατροπών του NO και του C₃H₆, στην περιοχή 0.9<S<1.0. Στην περίπτωση του μη-προωθημένου καταλύτη C1, παρατηρείται μία απότομη πτώση της μετατροπής του NO από το 91% για S=0.9 στο 82% για S=1.0, την στιγμή

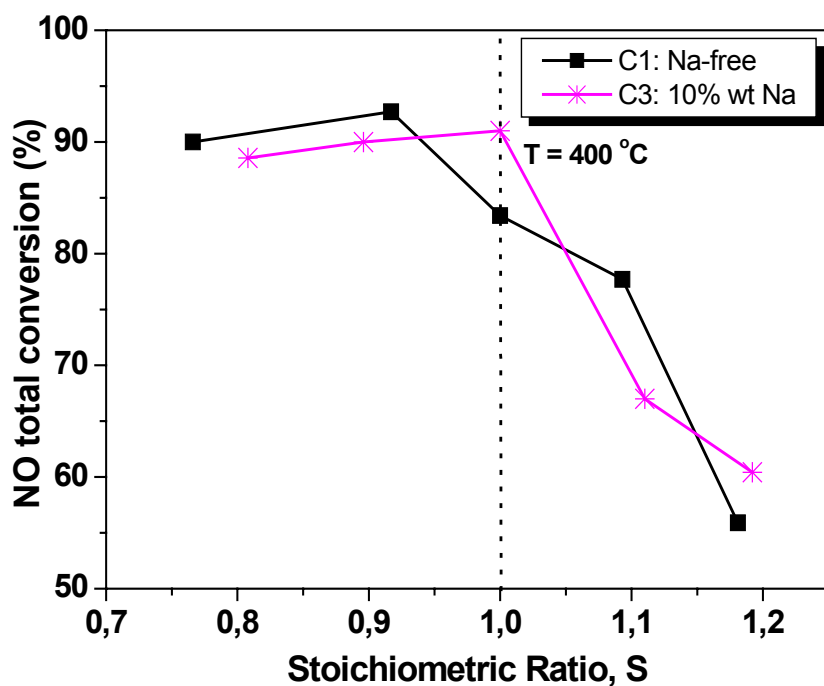
που η μετατροπή του C_3H_6 δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη μεταβολή (από 74% για $S=0.9$ στο 77% για $S=1.0$). Αντίθετα, στην περίπτωση του προωθημένου με Na καταλύτη C3 η μετατροπή του NO διατηρείται στο 90% έως το στοιχειομετρικό σημείο $S=1.0$ συνοδευόμενη από ραγδαία αύξηση της μετατροπής του C_3H_6 από 72% για $S=0.9$ σε 90% για $S=1.0$. Σε αυτές τις συνθήκες, τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης του O_2 στην τροφοδοσία όσο και η ικανότητα του Na να προωθεί την ρόφηση των δύο οξειδωτικών NO και O_2 , συμβάλλουν στην ταχύτερη απομάκρυνση του ισχυρά ροφημένου CO και κατά συνέπεια στην απελευθέρωση ενεργών κέντρων για την ρόφηση του C_3H_6 και την πρόοδο των οξειδωτικών αντιδράσεων $NO + C_3H_6$ και $C_3H_6 + O_2$.



Διάγραμμα 4.17 : Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου S στην μετατροπή του CO στους $450^\circ C$ για τον μη-προωθημένο και βέλτιστα προωθημένο με Na καταλύτη Pt, C1 και C3. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 6150-9460 ppm O_2 , $SV=55,000\ h^{-1}$.



Διάγραμμα 4.18 : Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου S στην μετατροπή του C₃H₆ στους 450°C για τον μη-προωθημένο και βέλτιστα προωθημένο με Na καταλύτη Pt, C1 και C3. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 6150-9460 ppm O₂, SV= 55,000 h⁻¹.



Διάγραμμα 4.18 : Επίδραση του στοιχειομετρικού λόγου S στην μετατροπή του C₃H₆ στους 450°C για τον μη-προωθημένο και βέλτιστα προωθημένο με Na καταλύτη Pt, C1 και C3. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 6150-9460 ppm O₂, SV= 55,000 h⁻¹.

7) Μελέτη της επίδρασης της παρουσίας Ατμού στο μίγμα των καυσαερίων στην ενεργότητα και σταθερότητα του αποδοτικότερου μονομεταλλικού καταλύτη Pt ή Pd. Σύγκριση με την συμπεριφορά, στις ίδιες συνθήκες, του μονομεταλλικού καταλύτη Rh και του εμπορικού Pt-Rh.

Στο σημείο αυτό εξετάζεται η απόδοση του βέλτιστα προωθημένου με 10% Na καταλύτη Pt σε συνθήκες που προσομοιάζουν όσο τον δυνατόν περισσότερο την σύσταση των πραγματικών καυσαερίων, τα οποία χαρακτηρίζονται από την παρουσία σημαντικών ποσοτήτων Ατμού και CO₂. Από προηγούμενες έρευνες είναι γνωστό ότι τόσο το Rh όσο και το CeO₂ υπό αυτές τις συνθήκες έχουν την ικανότητα να προωθούν την αντίδραση water-gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) σε θερμοκρασίες μεταξύ 200-300°C [7,11,35,52]. Παράλληλα, η παρουσία H₂O έχει παρατηρηθεί ότι εξασθενίζει τα φαινόμενα δηλητηρίασης της καταλυτικής επιφάνειας από ισχυρά ροφημένο CO σε χαμηλές θερμοκρασίες (125-200°C), επιτρέποντας την ρόφηση του O₂ και την απευθείας οξείδωση του CO [35,52]. Επιπρόσθετα, σε θερμοκρασίες πάνω από τους 400°C λαμβάνει χώρα η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων από τον Ατμό ($\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$), η οποία λαμβάνει μεγαλύτερη έκταση σε αναγωγικές συνθήκες [52].

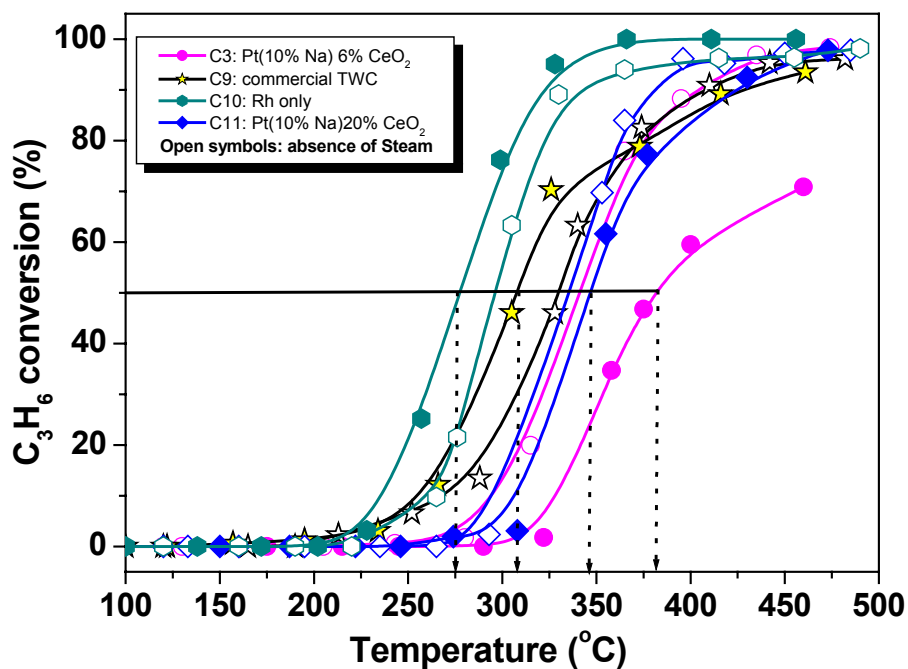
Στα Διαγράμματα 4.20, 4.21 και 4.22 παρουσιάζονται οι μετατροπές των C₃H₆, CO και NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους βέλτιστα προωθημένους με Na καταλύτες Pt C3 και C11 (οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την φόρτιση σε CeO₂ – Πίνακας 3.3), τον μονομεταλλικό καταλύτη Rh (C10) και τον εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη Pt-Rh (C9) σε στοιχειομετρικές συνθήκες που προσομοιάζουν την σύσταση των πραγματικών καυσαερίων : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂, 10% H₂O και 10% CO₂. Η συνολική ροή τροφοδοσίας ανέρχεται στα 1500 cm³min⁻¹ και αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου 27,000 h⁻¹. Για συγκριτικούς λόγους στα Διαγράμματα περιλαμβάνονται και οι καμπύλες των μετατροπών όταν στην τροφοδοσία δεν υπάρχει Ατμός (καμπύλες με ανοιχτά σύμβολα).

Μετατροπή του C_3H_6 . Στο Διάγραμμα 4.20 παρουσιάζεται η επίδραση της παρουσίας Ατμού στο μίγμα των καυσαερίων της τροφοδοσίας πάνω στην μετατροπή του C_3H_6 για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Στην περίπτωση του καταλύτη Rh (C10) οι θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης εντοπίζονται στους 235° και $277^\circ C$ αντίστοιχα (μετατοπισμένες κατά 25° και $20^\circ C$ σε σχέση με εκείνες απουσία Ατμού), ενώ η πλήρης απομάκρυνση του C_3H_6 ολοκληρώνεται γύρω στους $350^\circ C$. Ο εμπορικός καταλύτης C9 χαρακτηρίζεται εξίσου από μία αισθητή βελτίωση της ενεργότητας παρουσία Ατμού με $T_{10} = 255^\circ C$ και $T_{50} = 308^\circ C$, ωστόσο η απόδοσή του σε θερμοκρασίες πάνω από τους $360^\circ C$ είναι μειωμένη σε σχέση με εκείνη που παρατηρείται απουσία ατμού, με την μέγιστη απομάκρυνση να ανέρχεται στο 92% στους $450^\circ C$. Ο προωθημένος με Na καταλύτης Pt C3 χαρακτηρίζεται από σημαντική υποβάθμιση της ενεργότητάς του με την καμπύλη της μετατροπής του C_3H_6 να μετατοπίζεται κατά $30 - 40^\circ C$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τις συνθήκες χωρίς Ατμό, και την μέγιστη απομάκρυνση στους $450^\circ C$ να περιορίζεται στο 69%. Αύξηση της περιεκτικότητας σε CeO_2 (από 6% σε 20% κ.β.) στον προωθημένο καταλύτη C11 οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς : $T_{10} = 306^\circ C$, $T_{50} = 347^\circ C$ και $X_{450} = 98\%$, μειώνοντας τις θερμοκρασιακές διαφορές με τον εμπορικό καταλύτη (αναφορικά με τις T_{10} και T_{50}) στους $40^\circ C$.

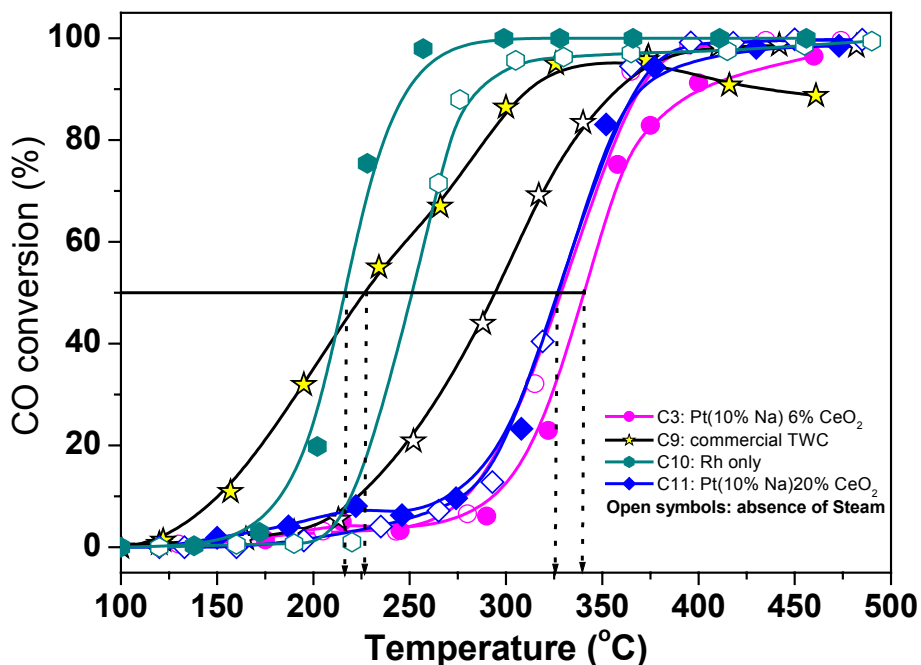
Μετατροπή του CO. Στο Διάγραμμα 4.21 απεικονίζεται η μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους 4 καταλύτες σε στοιχειομετρικές συνθήκες παρουσία ή όχι Ατμού. Ο εμπορικός καταλύτης C9 χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη αρχική ενεργότητα ($T_{10} = 150^\circ C$) με το 50% της μετατροπής να επιτυγχάνεται σε $T_{50} = 226^\circ C$. Ο καταλύτης Rh (C9) εμφανίζει $T_{10} = 183^\circ C$ (κατά $30^\circ C$ περίπου υψηλότερη από τον C9) αλλά σαφώς πιο απότομη αύξηση της μετατροπής στο 50% σε $T_{50} = 216^\circ C$. Όσον αφορά τις μέγιστες μετατροπές παρατηρούμε ότι ο καταλύτης Rh επιτυγχάνει 100% απομάκρυνση ήδη από τους $280^\circ C$, ενώ ο εμπορικός καταλύτης χαρακτηρίζεται από μία μικρή πτώση της μετατροπής από το 95% στους $340^\circ C$ σε 89% γύρω στους $450^\circ C$. Και στις δύο περιπτώσεις ωστόσο παρατηρείται αισθητή βελτίωση της ενεργότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα ελλείψει ατμού στην τροφοδοσία (στην περίπτωση του

εμπορικού καταλύτη παρατηρείται μετατόπιση της T_{50} κατά 70°C χαμηλότερα). Η παρουσία Ατμού φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά την ενεργότητα του ενισχυμένου με Na καταλύτη Pt C3, μετατοπίζοντας ελαφρώς την καμπύλη μετατροπής του CO κατά περίπου 20°C σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας CeO_2 (καταλύτης C11) έχει ως αποτέλεσμα την σταθεροποίηση της απόδοσής του στο επίπεδο που είχε παρατηρηθεί για τροφοδοσία χωρίς Ατμό. Μάλιστα, η απόδοση του συγκεκριμένου καταλύτη σε θερμοκρασίες πάνω από τους 360°C κρίνεται υψηλότερη από του εμπορικού καταλύτη C9, οδηγώντας και σε μεγαλύτερη τελική μετατροπή του CO (100% έναντι 92%).

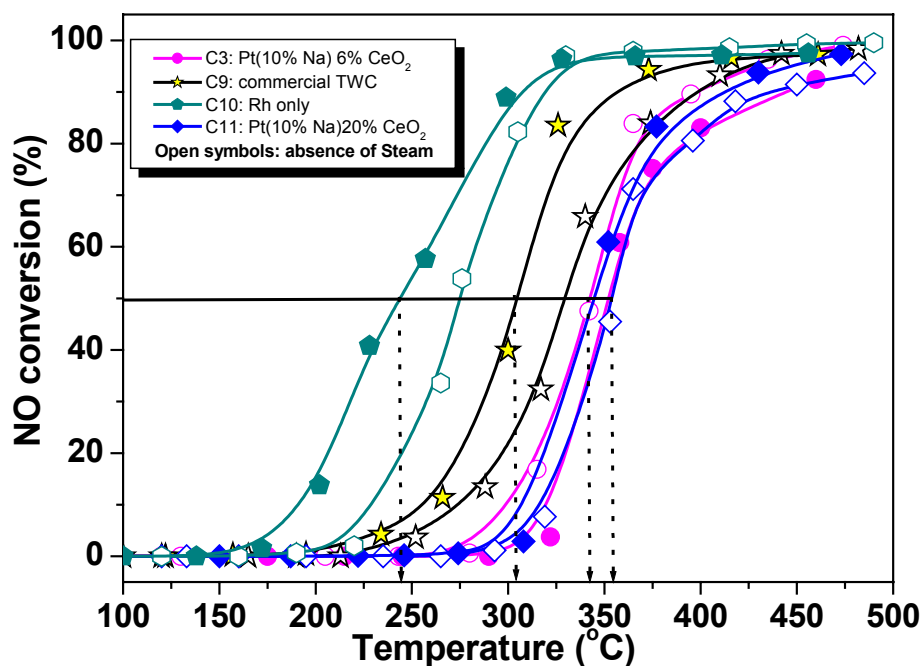
Μετατροπή του NO. Από το Διάγραμμα 4.22 παρατηρούμε ότι η παρουσία Ατμού επιφέρει σημαντική βελτίωση της ενεργότητας των καταλυτών C9 και C10 για την απομάκρυνση του NO, γεγονός που ήταν αναμενόμενο βάσει των παρατηρήσεων για τις μετατροπές των CO και C_3H_6 . Στην περίπτωση του καταλύτη Rh η μετατροπή αρχίζει στους 190°C (κατά 40°C χαμηλότερα συγκριτικά με την ξηρή τροφοδοσία), φτάνει το 50% σε $T_{50} = 244^{\circ}\text{C}$ (κατά 30°C χαμηλότερα από τις συνθήκες χωρίς Ατμό) και ανέρχεται στο 97% για θερμοκρασίες πάνω από τους 320°C . Ο εμπορικός καταλύτης C9 χαρακτηρίζεται από βελτίωση της ενεργότητας κατά $20^{\circ} - 25^{\circ}\text{C}$ αναφορικά με τις T_{10} και T_{50} σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές απουσία Ατμού, χωρίς ωστόσο να καταφέρει να προσεγγίσει την συμπεριφορά του καταλύτη Rh C10 (η διαφορά των $35^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ για τις θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης εξακολουθεί να υφίσταται). Η ενεργότητα του ενισχυμένου με Na καταλύτη Pt C3 φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία Ατμού, με τις T_{10} και T_{50} να μετατοπίζονται κατά $15^{\circ} - 20^{\circ}\text{C}$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η μέγιστη απομάκρυνση πέφτει στο 91% (σε αντίθεση με την πλήρη μετατροπή για ξηρή τροφοδοσία). Η αύξηση της περιεκτικότητας σε CeO_2 στον προωθημένο καταλύτη C11 (περίπου στα επίπεδα του εμπορικού καταλύτη) σταθεροποιεί την απόδοση στο επίπεδο που παρατηρήθηκε για τον καταλύτη C3 υπό συνθήκες χωρίς Ατμό, με τις θερμοκρασίες έναρξης και έναυσης να είναι 307°C και 344°C αντίστοιχα (κατά περίπου 40°C υψηλότερες από εκείνες του εμπορικού καταλύτη C9) και την μέγιστη απομάκρυνση στους 450°C να ανέρχεται στο 95%.



Διάγραμμα 4.20 : Επίδραση της παρουσίας Ατμού στην μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO, 7800 ppm O_2 , 10% H_2O και 10% CO_2 , $SV= 27,000 h^{-1}$. Καμπύλες με ανοιχτά σύμβολα : στοιχειομετρικές συνθήκες ελλείψει Ατμου και CO_2 .



Διάγραμμα 4.21 : Επίδραση της παρουσίας Ατμού στην μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO, 7800 ppm O_2 , 10% H_2O και 10% CO_2 , $SV= 27,000 h^{-1}$. Καμπύλες με ανοιχτά σύμβολα : στοιχειομετρικές συνθήκες ελλείψει Ατμου και CO_2 .



Διάγραμμα 4.22 : Επίδραση της παρουσίας Ατμού στην μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες C3, C9, C10 και C11. Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂, 10% H₂O και 10% CO₂, SV= 27,000 h⁻¹. Καμπύλες με ανοιχτά σύμβολα : στοιχειομετρικές συνθήκες ελλείψει Ατμου και CO₂.

Κωδικός καταλύτη	Μετατροπή C ₃ H ₆			Μετατροπή CO			Μετατροπή NO		
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	X ₄₅₀ (%)
C3	328	382	69	293	341	96	320	353	91
C9	255	308	93	150	226	89	255	305	97
C10	235	277	100	183	216	100	190	244	97
C11	306	347	96	270	326	99	307	344	95

Πίνακας 4.5 : Οι τιμές των T₁₀, T₅₀ και X₄₅₀ για την μετατροπή των C₃H₆, CO και NO για τους μονολιθικούς καταλύτες C3, C9, C10 και C11 σε στοιχειομετρικές συνθήκες παρουσία Ατμού. T₁₀ : θερμοκρασία έναρξης, T₅₀ : θερμοκρασία για 50% μετατροπή, X₄₅₀ : μετατροπή στους 450°C.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η ανάλυση που ακολουθεί επικεντρώνεται στην επεξήγηση του μηχανισμού δράσης του Na αλλά και του ρόλου του CeO_2 στην απόδοση των μονομεταλλικών μονολιθικών καταλυτών Pt, η οποίοι επέδειξαν αξιοσημείωτη ενεργότητα στις διάφορες πειραματικές συνθήκες της παρούσας εργασίας.

Σε στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας απουσία H_2O , η προσθήκη μικρής ποσότητας CeO_2 (6% κ.β.) βελτίωσε σημαντικά την οξειδωτική ενεργότητα του καταλύτη Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, μετατοπίζοντας τις θερμοκρασίες έναυσης (T_{50}) των CO και C_3H_6 κατά 35°C χαμηλότερα (Διαγράμματα 4.1 και 4.2). Σύμφωνα με διάφορους ερευνητές η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στην ικανότητα του CeO_2 να προωθεί την οξείδωση του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω δύο διαφορετικών τρόπων : (i) διαθέτοντας το πλεγματικό του O_2 για την οξείδωση του CO [52] και (ii) επιτρέποντας την ρόφηση των CO και C_3H_6 σε κενά ενεργά κέντρα που δημιουργούνται κατά την μετακίνηση των ιόντων του O_2 [7]. Και στις δύο περιπτώσεις περιορίζονται τα φαινόμενα δηλητηρίασης της καταλυτικής επιφάνειας από την ισχυρή ρόφηση του CO και του C_3H_6 με αποτέλεσμα οι διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις να προχωρούν ευνοϊκότερα.

Κάτω από τις ίδιες συνθήκες τροφοδοσίας, η επιπρόσθετη παρουσία του προωθητή Na (5% ή 10% κ.β.) επέφερε δραματική βελτίωση της αναγωγικής και οξειδωτικής ενεργότητας μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής των NO, CO και C_3H_6 κατά 50°C περίπου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τον μη-προωθημένο καταλύτη, οδηγώντας παράλληλα σε σχεδόν πλήρη απομάκρυνση και των τριών ρύπων στους 450°C (Διαγράμματα 4.1 έως 4.3). Μάλιστα, ο βέλτιστα προωθημένος με 10% κ.β. Na καταλύτης Pt παρουσίασε παραπλήσια απόδοση με έναν εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη Pt-Rh και το κυριότερο 100% εκλεκτικότητα προς N_2 σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό διάστημα σε αντίθεση με τον εμπορικό που χαρακτηρίστηκε από σημαντική παραγωγή N_2O περίπου 3% στους 320°C (Διαγράμματα 4.12 έως 4.15).

Η παρουσία Na είχε ευεργετικά αποτελέσματα στην απόδοση του βέλτιστα προωθημένου καταλύτη Pt και σε αναγωγικές συνθήκες : Διατήρηση της μετατροπής του NO στο επίπεδο του 90% , σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του CO και σημαντική βελτίωση της μετατροπής του C₃H₆ σε ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες (0.9<S<1.0).

Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τις παρατηρήσεις για την προωθητική δράση του Na στην ενεργότητα υποστηριγμένων και υπό μορφή σκόνης καταλυτών Pt, τόσο κατά την αναγωγή του NO από το C₃H₆ [39] όσο και σε παρόμοιες με τις δικές μας στοιχειομετρικές συνθήκες τροφοδοσίας [44]. Οι Yentekakis et al. [38,39], μάλιστα, πρότειναν έναν συγκεκριμένο μηχανισμό για την δράση του Na, ο οποίος έχει επιβεβαιωθεί τόσο θεωρητικά[53] όσο και πειραματικά [54] και φαίνεται να ισχύει και στην προκειμένη περίπτωση. Τα κυριότερα σημεία αυτού του μηχανισμού είναι τα ακόλουθα :

(i) Η παρουσία ηλεκτροθετικών προωθητών με χαμηλό δυναμικό ιονισμού (όπως το Na) σε άμεση επαφή με τον Pt, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και κατ' επέκταση την μείωση του έργου εξόδου του μετάλλου. Η εξέλιξη αυτή ισχυροποιεί την ρόφηση επί της καταλυτικής επιφάνειας των ηλεκτρόφιλων μορίων (NO, CO και O₂) σε βάρος του ηλεκτρόφοβου C₃H₆.

(ii) Άμεση συνέπεια της ενίσχυσης του δεσμού Pt – NO είναι η εξασθένιση του δεσμού N – O στο μόριο του NO και η προαγωγή της διάσπασής του, η οποία αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα για την έναρξη των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τα CO και C₃H₆. Παρόμοιες διαπιστώσεις ισχύουν και για το CO σύμφωνα με τους Liotta et al. [55], οι οποίοι μελέτησαν μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών την ρόφηση του CO σε προωθημένους με Na καταλύτες Pd/SiO₂ και παρατήρησαν μία συστηματική μετατόπιση των κορυφών απορρόφησης του

καρβονυλίου σε μικρότερους κυματάριθμους αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε Na, γεγονός που υποδεικνύει την ενίσχυση του δεσμού Pd – CO και την εξασθένιση του δεσμού C – O στο ροφημένο μόριο του CO.

(iii) Η επαγόμενη από το Na επιτάχυνση της διασπαστικής ρόφησης του NO έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της κάλυψης της καταλυτικής επιφάνειας από μοριακά ροφημένο NO και την αύξηση της συγκέντρωσης των ατομικά ροφημένων N και O, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική καταστολή της παραγωγής N_2O και κατ' επέκταση βελτίωση της εκλεκτικότητας προς N_2 .

Επομένως, η βελτιωμένη σε χαμηλές θερμοκρασίες ενεργότητα των προωθημένων με Na καταλυτών Pt εξηγείται ως εξής : Προηγούμενες κινητικές μελέτες της αντίδρασης $NO + C_3H_6$ τόσο σε κρυσταλλικές επιφάνειες Pt [56] όσο και σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt/γ- Al_2O_3 [39] , έχουν δείξει ότι η συγκεκριμένη αντίδραση ακολουθεί κινητική τύπου Langmuir – Hinshelwood με ανταγωνιστική ρόφηση μεταξύ των δύο αντιδρώντων και ότι απαιτούνται πολύ υψηλές μερικές πιέσεις NO συγκριτικά με το C_3H_6 για να επιτευχθούν συγκρίσιμες καλύψεις για τα δύο αντιδρώντα επί της καταλυτικής επιφάνειας. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την ισχυρότερη ρόφηση του C_3H_6 και των προϊόντων της διάσπασής του έναντι του NO στον Pt. Παρόμοια συμπεράσματα προέκυψαν και για την αντίδραση $C_3H_6 + O_2$ [57] στην επιφάνεια του Pt, όπου η βέλτιστη προώθηση με Na οδήγησε σε διπλασιασμό του ρυθμού οξειδωσης λόγω ενίσχυσης της ρόφησης του O_2 . Στην προκειμένη περίπτωση (ταυτόχρονη παρουσία και των τριών αντιδρώντων) η παρουσία Na προωθεί την ρόφηση των οξειδωτικών NO και O_2 οδηγώντας στην αναγκαία ανακατανομή των σχετικών πληθυσμών των επιμέρους αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια για την έναρξη των οξειδωτικών αντιδράσεων απομάκρυνσης του C_3H_6 . Η απελευθέρωση κατά αυτόν τον τρόπο των ενεργών καταλυτικών κέντρων και ο περιορισμός των φαινομένων δηλητηρίασης από το C_3H_6 , εξηγεί παράλληλα την αξιοσημείωτη αναγωγική ενεργότητα του βέλτιστα προωθημένου με 10% κ.β. Na καταλύτη Pt.

Η προσθήκη ατμού στην τροφοδοσία (Διαγράμματα 4.20 έως 4.22) προκάλεσε μία αισθητή υποβάθμιση της ενεργότητας του βέλτιστα προωθημένου με Na καταλύτη Pt, μετατοπίζοντας τις καμπύλες μετατροπής των τριών ρύπων κατά $20^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συνοδευόμενη από μείωση στις τελικές μετατροπές των NO και C_3H_6 στο 90% και 70% αντίστοιχα. Ωστόσο, αύξηση της περιεκτικότητας σε CeO_2 (από 6% σε 20% κ.β.) βελτίωσε σημαντικά την απόδοση ειδικά όσον αφορά τα NO και CO. Αντίθετα, στην περίπτωση του εμπορικού καταλύτη η παρουσία του H_2O ήταν ιδιαίτερα ευεργετική, κυρίως για την απομάκρυνση του CO (μετατόπιση της T_{50} κατά $\sim 70^{\circ}\text{C}$ χαμηλότερα συγκριτικά με την ξηρή τροφοδοσία).

Η ανωτερότητα του εμπορικού καταλύτη υπό αυτές τις συνθήκες οφείλεται σε τέσσερις κυρίως λόγους : (i) Στην τετραπλάσια σχεδόν συνολική φόρτιση σε ευγενή μέταλλα σε σχέση με τους μονομεταλλικούς καταλύτες Pt (Πίνακας 3.3), (ii) Στην παρουσία του Rh, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την απόδοση του μονομεταλλικού καταλύτη Rh που παρασκευάστηκε για συγκριτικούς λόγους και ο οποίος περιείχε παραπλήσια ποσότητα μετάλλου (0.1% έναντι 0.078% κ.β στον εμπορικό), (iii) Στην αυξημένη περιεκτικότητα σε CeO_2 (πάνω από 30% κ.β. επί του καταλυτικού επιστρώματος) και κυρίως (iv) στην ισχυρότερη αλληλεπίδραση Rh – CeO_2 συγκριτικά με εκείνη μεταξύ Pt – CeO_2 .

Οι δύο πρώτοι λόγοι έχουν να κάνουν με την παρουσία μεγαλύτερου αριθμού ενεργών θέσεων για την ρόφηση των αντιδρώντων και την ικανότητα του Rh να προωθεί τόσο την αναγωγή του NO όσο και την αντίδραση water-gas shift σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τον Pt [7]. Η παρουσία του CeO_2 , σύμφωνα με διάφορους ερευνητές [35,52,58], προωθεί από την μία την απευθείας οξειδωση του CO από το O_2 σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω από τους 150°C , και από την άλλη μέσω της αντίδρασης με το H_2O σε θερμοκρασίες πάνω από τους 250°C . Οι Bunluesin et al. [59,60] μελετώντας το σύστημα $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ πρότειναν έναν μηχανισμό ο οποίος περιλαμβάνει την αντίδραση του ροφημένου στα

μεταλλικά ενεργά κέντρα CO με ιόντα O_2 που προέρχονται από το CeO_2 το οποίο ανάγεται προς Ce_2O_3 και στη συνέχεια οξειδώνεται πάλι από το O_2 της αέριας φάσης ή το H_2O ολοκληρώνοντας τον καταλυτικό κύκλο. Η προηγούμενη διαδικασία συνοδεύεται από παραγωγή H_2 το οποίο συμβάλλει σημαντικά στην απομάκρυνση του NO. Αναφορικά με την αλληλεπίδραση Rh – CeO_2 , οι Schlatter et al [61] μελετώντας την αντίδραση $CO + H_2O$ τόσο σε φορέα CeO_2 όσο και σε καταλύτες Rh/ CeO_2 και Pt/ CeO_2 , παρατήρησαν αξιοσημείωτη ενεργότητα στην περίπτωση του Rh, σε αντίθεση με τον Pt η ενεργότητα του οποίου ήταν παραπλήσια με εκείνη του φορέα.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. R.M Heck, R.J. Farrauto, " Catalytic Air Pollution Control ", Van Nostrand Reinhold, USA, 1995
- [2]. Ι.Β. Γεντεκάκης, "Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες ", Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999
- [3]. H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, Journal of Catalysis 216 (2003) 433
- [4]. R.Burch, Catalysis Reviews, Vol. 46 No. 3-4 (2004) 271
- [5]. S. Bhattacharyya, R.K. Das, International Journal of Energy Research 23 (1999) 351
- [6]. K.C. Taylor, Catalysis Reviews 35 (1993) 457
- [7]. M. Shelef, G.W. Graham, Catalysis Reviews – Science and Engineering 36 Issue 3 (1994) 433
- [8]. J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, Catalysis Today 77 (2003) 419
- [9]. G.C. Koltsakis, A.M. Stamatelos, Progress in Energy Combustion Science 23 (1997) 1
- [10]. C. Wan, J. Detting, U.S. Patent 4.624.940
- [11]. J.Kaspar, P. Fornasiero, M. Graham, Catalysis Today 50 (1999) 285
- [12]. A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti, Applied Catalysis B : Environmental 28 (2000) 77
- [13]. C. Morterra, V. Bolis, G. Magnacca, Journal of Chemical Society 92 (1996) 1991
- [14]. A. Kudo, M. Steinberg, M. Bend, Journal of Catalysis 125 (1990) 565
- [15]. J.C. Summers, J.P. Hiera, W.B. Williamson, SAE 911732, 100, 512
- [16]. A.Amirnazmi, M. Boudart, Journal of Catalysis 39 (1975) 383
- [17]. H. Muraki, H. Sinjoh, Y. Fujitani, Applied Catalysis 22 (1986) 325
- [18]. J.R. Gonzalez-Velasco, J.A. Botas, R. Ferret, Catalysis Today 59 (2000) 395
- [19]. M. Boaro, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, Journal of Catalysis 193 (2000) 338
- [20]. G.S. Putna, T. Bunluesin, X.L. Fan, R.J. Gorte, Catalysis Today 50 (1999) 343

- [21]. G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 378
- [22]. P. Fornasiero, E. Fonda, R. Di Monte, G. Vlaic, J. Kaspar, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 177
- [23]. J.R. Gonzalez-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, J.L. Marc, J.A. Botas, *Applied Catalysis B : Environmental* 22 (1999) 167
- [24]. J.R. Gonzalez-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, J.L. Marc, J.A. Botas, *Applied Catalysis B : Environmental* 25 (2000) 19
- [25]. J.R. Gonzalez-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, *Applied Catalysis B : Environmental* 33 (2001) 303
- [26]. J.R. Gonzalez-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, *Industrial Engineering and Chemical Research* 42 (2003) 311
- [27]. H. He, H.X. Dai, L.H. Ng, K.W. Wong, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 1
- [28]. H. Muraki, G. Zhang, *Catalysis Today* 63 (2000) 337
- [29]. I.V. Yentekakis, C. Pliangos, V.G. Papadakis, X.E. Verykios, C.G. Vayenas, *Studies in Surface Science and Catalysis* 96 (1995) 375
- [30]. C. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, X.E. Verykios, *Applied Catalysis B : Environmental* 14 (1997) 161
- [31]. V.G. Papadakis, C. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios, V.G. Vayenas, *Catalysis Today* 29 (1996) 71
- [32]. W.B. Williamson, D. Lewis, J. Perry, H.S. Gandhi, *Industrial Engineering and Chemical Production Research Development* 23 (1984) 531
- [33]. H. Gandhi, H. Yao, H. Stepien, *Catalysis under Transient Conditions : Symp. Ser. No 178 Ann. Chem. Society, Washington DC, 1982, p. 143*
- [34]. P.Y. Lin, M. Skoglundh, L. Lowendahl, *Applied Catalysis B : Environmental* (1995) 237
- [35]. J.R. Gonzalez-Velasco, J.A. Botas, J.A. Gonzalez-Marcos, *Applied Catalysis B : Environmental* 12 (1997) 61-79
- [36]. R. Burch, T.C. Watling, *Applied Catalysis B : Environmental* 11 (1997) 207
- [37]. H. Shinjoh, N. Isomura, H. Sobukawa, M. Sugiura, *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 116 p. 83, Elsevier Amsterdam/ New York 1998*

- [38]. I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikhov, M. Konsolakis, V. Kiouis, Journal of Catalysis 176 (1998) 82
- [39]. I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Malbantian, Applied Catalysis B : Environmental 22 (1999) 123
- [40]. M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, Applied Catalysis B : Enivronmnetal 29 (2001) 103
- [41]. M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Palermo, R.M. Lambert, Applied Catalysis B : Environmental 33 (2001) 293
- [42]. M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, Journal of Catalysis 198 (2001) 142
- [43]. M. Skoglundh, H. Johansson, L. Lowendahl, Applied Catalysis B : Environmental 7 (1996) 299
- [44]. M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, Journal of Catalysis 193 (2000) 330
- [45]. N. Macleod, J. Isaac, R.M. Lambert, Journal of Catalysis 198 (2001) 128
- [46]. N. Macleod, J. Isaac, R.M. Lambert, Applied Catalysis B : Enivronmnetal 33 (2001) 335
- [47]. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, Journal of Material Science 35 (2000) 951
- [48]. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, Journal of Material Science 20 (2000) 815
- [49]. C.Agrafiotis, A. Tsetsekou, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 423
- [50]. E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, Applied Catalysis A : General 183 (1999) 121
- [51]. H. Ding, D. Weng, X. Wu, Journal of Alloys and Compounds 311 (2000) 26
- [52]. P.Manilla, T. Salmi, H. Haario, M. Luoma, M. Harkoken, Applied Catalysis B : Environmental 7 (1996) 179
- [53]. N.D. Lang, S. Holloway, J.K. Norskov, Surface Science 150 (1985) 24
- [54]. I.R. Harkness, R.M. Lambert, Journal of Chemistry Society – Farraday Transactions 93 (1997) 1425
- [55] L.F. Liotta, G. Deganello, P. Delichere, Ch. Leclercq, G.A. Martin, Journal of Catalysis 164 (1996) 334
- [56]. I.V. Yentekakis, A. Palermo, N.C. Filkin, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, Journal of Physical Chemistry B 101 (1997) 3759

- [57]. N.C. Filkin, M.S. Tikhov, A. Palermo, R.M. Lambert, Journal of Physical Chemistry B 103 (1999) 2680
- [58]. J.A. Botas, M.A. Gutierrez-Ortiz, M.P. Gonzalez-Marcos, J.A. Gonzalez-Marcos, J.R. Gonzalez-Velasco, Applied Catalysis B : Environmental 32 (2001) 243
- [59]. T. Bunluesin, E.S. Putna, R.J. Gorte, Catalysis Letters 41 (1996) 1
- [60]. T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.H. Graham, Applied Catalysis B : Environmental 15 (1998) 107
- [61]. J.C. Schlatter, P.J. Mitchell, Journal of Industrial Engineering and Chemical Production Research Development 19 (1980) 288