



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

**«ΜΕΛΕΤΕΣ FTIR ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ ΠΡΟΩΘΗΜΕΝΕΣ**  
**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Υποβληθείσα στο**  
**Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος**  
**του**  
**Πολυτεχνείου Κρήτης**

**ΚΟΥΚΙΟΥ ΣΟΦΙΑ**

**ΧΑΝΙΑ, 2007**

## **Μεταπτυχιακή Διατριβή**

### **«ΜΕΛΕΤΕΣ FTIR ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ ΠΡΟΩΘΗΜΕΝΕΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ»**

**Σοφία Γ. Κούκιου**

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης

#### **Τριμελής Επιτροπή:**

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

## Αντί Προλόγου

Φτάνει η στιγμή που η προσπάθεια ολοκληρώνεται. Ο στόχος πραγματοποιείται. Δε θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στους ανθρώπους που συνέβαλαν σημαντικά στην επίτευξη αυτού του στόχου. Στον κο Ιωάννη Γεντεκάκη, καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τη συνεργασία και την καλή διάθεση να με βοηθήσει με κάθε δυνατό τρόπο. Στον κο Διονύσιο Μαντζαβίνο, αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την καλή συνεργασία κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κο Μιχάλη Κονσολάκη, λέκτορα του Γενικού Τμήματος, για την συμπαράσταση, τη βοήθεια, την υπομονή, τις συμβουλές και την υποστήριξη *επί τω έργω* κατά τη διάρκεια του χρόνου που διήρκεσε η μεταπτυχιακή διατριβή. Η συμβολή του υπήρξε τεράστια στο τελικό αποτέλεσμα. Ευχαριστώ πολύ όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η συμπαράστασή τους ήταν καταλυτική για την πορεία της παρούσης εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ όλους εκείνους που με τον τρόπο τους βοήθησαν στην πραγματοποίηση του αρχικού στόχου.

Αθήνα, 2007

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	2
2. ΘΕΩΡΙΑ .....	4
2.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΚΙΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ .....	4
2.1.2 Επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία .....	6
2.1.3 Επιδράσεις στο περιβάλλον .....	8
2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ & ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ .....	10
2.2.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή των NO <sub>x</sub> .....	12
2.2.2 Καταλυτικός Μετατροπέας .....	14
2.2.3 Χημικές Αντιδράσεις Καταλυτικού Μετατροπέα .....	15
2.2.4 Μορφολογία Τριοδικού Καταλυτικού Μετατροπέα .....	16
2.2.4.1 Καταλυτικός Φορέας .....	19
2.2.4.2 Καταλυτικά Ενεργή Φάση .....	19
2.2.4.3 Προωθητές ή Ενισχυτές .....	21
2.3 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ .....	25
2.3.1 Βασικές Αρχές Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας .....	27
2.3.2 Βασικές Αρχές Φασμάτων Δόνησης .....	29
2.3.3 Θεμελιώδεις Τρόποι Δόνησης .....	34
2.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ .....	37
2.4.1 Πηγές .....	38
2.4.2 Συμβολόμετρο .....	39
2.4.3 Ανιχνευτές υπέρυθρης ακτινοβολίας .....	42
2.4.3.1 Ανιχνευτής MCT .....	43
2.4.3.2 Τεχνικές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και Κατάλυση .....	44
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	47
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ .....	47
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	48
3.2.1 Πειράματα Ενεργότητας .....	48
3.2.2 Πειράματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας .....	50
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	53
4.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΤΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ΚΑΤΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ .....	53
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ DRIFTS .....	56
4.2.1 Ρόφηση NO ως συνάρτηση του χρόνου σε δείγματα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
4.2.2 Ρόφηση NO συναρτήσει του χρόνου σε προωθημένους με Na καταλύτες Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
4.2.3 Θερμική σταθερότητα των ροφημένων ειδών NO <sub>x</sub> .....	68
4.2.4 Ο ρόλος των κέντρων Pt κατά τη ρόφηση NO .....	75
4.2.5 Ο ρόλος του προωθητή νατρίου στο σχηματισμό των NO <sub>x</sub> ειδών .....	79
4.2.6 Δραστικότητα των ροφημένων ειδών NO <sub>x</sub> στον μη προωθημένο καταλύτη .....	82
4.2.7 Δραστικότητα των NO <sub>x</sub> ροφημένων ειδών στον προωθημένο με Na καταλύτη Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	87
4.2.8 Προτεινόμενος Μηχανισμός Αντίδρασης .....	99
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	102
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	104
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	106

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση που έχει προκληθεί από τις εκπομπές καυσαερίων των αυτοκινήτων αποτελεί πλέον ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Αέριοι ρύποι όπως είναι τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες ( $\text{HCs}$ ) είναι μερικά μόνο από τα συστατικά που επιβαρύνουν καθημερινά την ατμόσφαιρα. Οι αυστηροί περιορισμοί που τίθενται με την πάροδο του χρόνου, επιβάλλουν τη σωστή αντιμετώπιση των αερίων αυτών ρύπων. Τη λύση στο πρόβλημα έδωσε η καταλυτική χημεία με τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς (TWCs), χρησιμοποιώντας συστατικά που συντελούν στην μετατροπή των βλαβερών αερίων σε αβλαβή πριν την διάθεσή τους στην ατμόσφαιρα. Μεταξύ των άλλων καταλυτών, τα ευγενή μέταλλα (λευκόχρυσος (Pt), παλλάδιο (Pd), ρόδιο (Rh)) διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στον τομέα αυτό είτε ανάγοντας τα  $\text{NO}_x$ , είτε οξειδώνοντας το  $\text{CO}$  και τους άκαυστους υδρογονάνθρακες. Το ρόδιο (Rh) αποτελεί το σημαντικότερο από τα παραπάνω συστατικά λόγω της υψηλής ενεργότητάς του για τη διασπαστική ρόφηση του  $\text{NO}$ . Ωστόσο η σπανιότητα (π.χ του Rh) και το υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων οδηγεί την επιστημονική κοινότητα στην εύρεση τρόπων μερικής ή ολικής αντικατάστασης αυτών. Προς την κατεύθυνση αυτή κινούνται οι έρευνες οι οποίες εστιάζονται στην βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων, μέσω του φαινομένου την προώθησης ή της ενίσχυσης.

Μελέτες έχουν δείξει ότι η ενίσχυση του Pd και του Pt από πρόσθετα όπως  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Na}$  κ.ά βελτιώνει τις καταλυτικές ιδιότητες των ευγενών μετάλλων επιδεικνύοντας ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Προς την ίδια κατεύθυνση κινήθηκαν οι εργασίες των Yentekakis et al [9, 10] οι οποίοι έδειξαν οι ηλεκτροθετικοί προωθητές, όπως είναι τα αλκάλια, μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις καταλυτικές ιδιότητες του Pd και του Pt κατά την επιτέλεση σπουδαίων περιβαλλοντικά αντιδράσεων απομάκρυνσης των  $\text{NO}_x$ . Στην περίπτωση του Pd, η προώθηση με νάτριο οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης αναγωγής του  $\text{NO}$  κατά μια τάξη μεγέθους ενώ παράλληλα εμφανίστηκε μεγάλη αύξηση της εκλεκτικότητας προς  $\text{N}_2$  [9]. Όσον αφορά το Pt τα αποτελέσματα της προώθησης με νάτριο ήταν ακόμη πιο ενθαρρυντικά [10]. Συγκεκριμένα, η τροποποίηση του καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  με φόρτιση νατρίου 5 – 10% κ.β., οδήγησε σε αύξηση της ενεργότητας κατά δύο τάξεις μεγέθους ενώ η εκλεκτικότητα παρουσίασε άνοδο από ~15% (στον μη προωθημένο καταλύτη) σε τιμές μεγαλύτερες από 95% για ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (200 – 500°C). Για την ίδια αντίδραση αναγωγής του  $\text{NO}$  από προπυλένιο, ο μη προωθημένος καταλύτης εμφανίζεται ανενεργός, δίνοντας μέγιστη μετατροπή του  $\text{NO}$  ~10%.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, στόχος της παρούσας εργασίας είναι η κατανόηση του τρόπου και του μηχανισμού δράσης του προωθητή Na κατά την επιτέλεση της αντίδρασης αναγωγής του NO από προπυλένιο. Προκειμένου να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος χρησιμοποιείται η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy). Η τεχνική αυτή παίζει δυναμικό ρόλο στην ταυτοποίηση των επιφανειακών ειδών που ροφώνται στην καταλυτική επιφάνεια και τα οποία αναμένονται να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για την «επιφανειακή» χημεία των προς μελέτη υλικών.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο κύριες σειρές πειραμάτων. Η πρώτη αφορά τη ρόφηση του NO σε επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}(\text{Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στόχος της σειράς αυτής είναι ο επιμερισμός του ρόλου του κάθε συστατικού ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Na, Pt) στον σχηματισμό όλων των ροφημένων ειδών  $\text{NO}_x$ . Η δεύτερη σειρά πειραμάτων αφορά την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων κατά την αλληλεπίδραση του προπυλενίου με τα ροφημένα είδη  $\text{NO}_x$ , τόσο στον μη προωθημένο καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (που εμφανίζεται ανενεργός για την συγκεκριμένη διεργασία) όσο και στον ενισχυμένο με 5%κ.β. Na (που παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά). Ο τρόπος αλληλεπίδρασης του υδρογονάνθρακα με τα ροφημένα είδη μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τον ρόλο των ενδιάμεσων ειδών στην καταλυτική αναγωγή του NO και για τον πιθανό μηχανισμό της αντίδρασης.

## 2. ΘΕΩΡΙΑ

### 2.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΚΙΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ

#### 2.1.1 Γενικά

Η αλματώδης ανάπτυξης της τεχνολογίας από τα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα συνοδεύεται από μια εκτεταμένη οικολογική καταστροφή του πλανήτη γη. Μια από τις πολλές μορφές ρύπανσης είναι η ατμοσφαιρική. Η προσθήκη κάθε υλικού (μοριακής ή σωματιδιακής φύσης) στην ατμόσφαιρα, έχει ως αποτέλεσμα (βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα) τη δηλητηρίαση της ζωής, συνθέτοντας έτσι το πολύπλοκο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ως κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης θεωρούνται **οι βιομηχανικές καύσεις καυσίμων, η οικιακή θέρμανση, οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι ανεπιθύμητες καύσεις, οι βιομηχανικές εκπομπές και φυσικά οι κινητές πηγές.**

**Κινητή πηγή μόλυνσης** χαρακτηρίζεται εκείνη η πηγή που μετακινείται από ένα μέρος σε κάποιο άλλο με ενέργεια που παράγει η ίδια. Οι κινητές πηγές περιλαμβάνουν κινούμενα διαφόρων τύπων που κινούνται σε διαφορετικά επίπεδα (αέρας, ξηρά και θάλασσα), χρησιμοποιούν μηχανές διαφορετικών κύκλων και διαφορετικά καύσιμα και εκπέμπουν ποικίλους, σε ποσότητα και είδος, απλούς και σύνθετους ρύπους. Η επικρατέστερη κινητή πηγή μόλυνσης στα αναπτυγμένα κράτη είναι αναμφισβήτητο το αυτοκίνητο που κινείται παράγοντας ενέργεια με τις μηχανές εσωτερικής καύσης [1]. Τα τελευταία 60 χρόνια ο αριθμός των αυτοκινήτων παγκοσμίως έχει αυξηθεί από περίπου 40 εκατ. σε περισσότερα από 700 εκατ. και προβλέπεται να φτάσει τα 920 εκατ. μέχρι το έτος 2010 [2].

Η καύση των υδρογονανθράκων (HC) στην ιδανική περίπτωση οδηγεί στο σχηματισμό νερού και διοξειδίου του άνθρακα. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης όμως, βασίζονται στη σχεδόν στιγμιαία καύση (υπό μορφή έκρηξης) ενός μίγματος καυσίμου με αέρα. Στην περίπτωση αυτή, λόγω ανεπαρκούς ποσότητας οξυγόνου ή χρόνου για την πλήρη μετατροπή των υδρογονανθράκων σε CO<sub>2</sub> υφίσταται ατελής καύση. Έτσι, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εμφανίζονται στο θάλαμο καύσης και του μη βέλτιστου ελέγχου αυτής, τα καυσαέρια περιέχουν σημαντικές ποσότητες ρύπων. Στους κυριότερους αέριους ρύπους που εκπέμπονται κατά τη λειτουργία του αυτοκινήτου και γενικότερα των μηχανών εσωτερικής καύσης, συγκαταλέγονται τα οξείδια του άνθρακα (CO και CO<sub>2</sub>), τα οξείδια του αζώτου (NO, NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O) και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC) όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 [1]. Μεταξύ των οξειδίων του αζώτου, το NO αποτελεί περίπου το 95% των εκπομπών που περιέχουν άζωτο [3]. Σχηματίζεται από την αντίδραση του αζώτου και του οξυγόνου του αέρα στις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα

(υψηλή θερμοκρασία και πίεση). Το NO<sub>2</sub> παράγεται κυρίως δευτερογενώς μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων του NO μετά την έξοδό του στην ατμόσφαιρα, ενώ το N<sub>2</sub>O αποτελεί παραπροϊόν των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στον καταλυτικό μετατροπέα.

Οι παραπάνω ρύποι χαρακτηρίζονται ως «πρωτογενείς» μιας και εκπέμπονται απευθείας από τις πηγές συμμετέχοντας ωστόσο μέσω φωτοχημικών, ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων, στην παραγωγή νέων οντοτήτων που αποτελούν πλέον τους «δευτερογενείς» ρύπους. Το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού τόσο των πρωτογενών όσο και των δευτερογενών ρύπων.

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι / έτος)					
	CO	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	NO, NO <sub>2</sub>	HC	Σωματίδια	Σύνολα
<b>ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ:</b>						
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
<b>ΚΑΥΣΕΙΣ:</b>						
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
Σύνολα	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.8

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



### 2.1.2 Επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, ελάχιστα διαλυτό στο νερό και αναφλέξιμο. Σε ήπιες συγκεντρώσεις προκαλεί δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία. Σε μεγαλύτερες οδηγεί σε ακαριαίο θάνατο. Μπορεί και επιδρά στο κεντρικό νευρικό σύστημα ακόμα και σε συγκεντρώσει της τάξης των ~ 10ppm. Η τοξική του δράση είναι ιδιαίτερα έντονη και σχετίζεται με το αναπνευστικό σύστημα. Στην περίπτωση αυτή το CO ανταγωνίζεται τη δέσμευση του οξυγόνου από την αιμοσφαιρίνη του αίματος (τον μεταφορέα του οξυγόνου στους ιστούς ενός οργανισμού) παράγοντας καρβοξυαιμοσφαιρίνη, ένα μόριο που δεν διαθέτει την ικανότητα δέσμευσης και μεταφοράς του οξυγόνου. Η χημική συγγένεια του CO με την ενεργή θέση της αιμοσφαιρίνης για την δέσμευση του O<sub>2</sub> είναι 210 φορές μεγαλύτερη από αυτή του O<sub>2</sub>, με αποτέλεσμα να αρκούν μικρές μερικές πιέσεις CO για να δεσμεύσουν ισχυρά σημαντική ποσότητα αιμοσφαιρίνης. Έτσι παρεμποδίζεται η μεταφορά οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς με απώτερο αποτέλεσμα τη μείωση της φυσικής και πνευματικής ικανότητας και άλλες σοβαρές επιπτώσεις στα λειτουργικά όργανα και κυρίως στον εγκέφαλο. Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι στον καθαρό αέρα το αίμα του ανθρώπου αναπτύσσει μια ποσότητα καρβοξυαιμοσφαιρίνης της τάξης του 0.5%, ποσοστό που οφείλεται στη φυσική καταστροφή μορίων αιμοσφαιρίνης. Έκθεση 8 ή περισσότερων ωρών σε συγκέντρωση CO 10 – 15ppm αυξάνει το επίπεδο της καρβοξυαιμοσφαιρίνης σε 2.0 – 2.5%. Όταν η συγκέντρωση του CO διπλασιαστεί σε ~30ppm για τον ίδιο χρόνο έκθεσης, η καρβοξυαιμοσφαιρίνη φτάνει το ποσοστό του 5% επηρεάζοντας έντονα την κυκλοφορία του οξυγόνου στο αίμα και προκαλώντας κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Τα επίπεδα του μονοξειδίου του άνθρακα σε αστικές περιοχές αγγίζουν τα 50ppm και μπορεί να αυξηθούν μέχρι και 140ppm για μικρό διάστημα σε περίπτωση έντονης κυκλοφοριακής δραστηριότητας [1].

Οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HCs) και κυρίως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) παρουσιάζονται ως ανενεργές σχετικά ενώσεις οι οποίες για να εκδηλώσουν τις βιολογικές τους δράσεις πρέπει πρώτα να υποστούν ορισμένες αλλαγές στην χημική τους δομή, μέχρι μια μεταβολική ενεργοποίηση. Μεταβολίτες των ΠΑΥ μπορούν να αντιδράσουν με το DNA και το RNA σχηματίζοντας διάφορα πρωτεϊνικά σύμπλοκα, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν κυτταροτοξικότητα, μεταλλαξιγένεση και μετασχηματισμό των κυττάρων. 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 κτλ [1].

Τα οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) επιδρούν εξίσου σημαντικά στην ανθρώπινη υγεία, με το  $\text{NO}_2$  να εμφανίζεται ιδιαίτερα επικίνδυνο σε σχέση με το  $\text{NO}$  στα επίπεδα που βρίσκονται στον περιβάλλοντα αέρα. Το  $\text{NO}_2$  είναι ιδιαίτερα τοξικό, προσβάλλει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας δυσχέρεια στην αναπνοή, πνευμονικό οίδημα ή ακόμη και θάνατο. Επιδρά στον ανθρώπινο οργανισμό παρόμοια με το  $\text{O}_3$  καταστρέφοντας τον ιστό του πνεύμονα. Σε επίπεδα συγκέντρωσης 0.063 – 0.083 ppm σε  $\text{NO}_2$  για χρόνο έκθεσης 6 μηνών σε 24ωρη βάση παρατηρήθηκαν φαινόμενα οξείας βρογχίτιδας σε νήπια και παιδιά προσχολικής ηλικίας. Βιοχημικές μελέτες έχουν δείξει ότι στα αποτελέσματα των επιδράσεων κυριότερο ρόλο παίζουν τα επίπεδα συγκέντρωσης του  $\text{NO}_2$  και δευτερεύοντα ο χρόνος έκθεσης στον αέριο ρύπο. Η μικρότερη συγκέντρωση στην οποία εμφανίστηκε επίδραση στην πνευμονική λειτουργία ήταν 0.950ppm, ενώ βιοχημικές μεταβολές ξεκινούν με από ημίωρη έκθεση σε συγκέντρωση 0.2ppm. Επιδημιολογικές μελέτες αποκαλύπτουν ότι οι συγκεντρώσεις σε οξειδία του αζώτου που είναι επικίνδυνες για υγιείς ανθρώπους ανέρχονται σε 0.05ppm για έκθεση πάνω από 24h [3]. Τέτοιες συγκεντρώσεις ίσως και μεγαλύτερες εμφανίζονται σε πόλεις με έντονη κυκλοφοριακή κίνηση ή κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Τέλος, το  $\text{N}_2\text{O}$  δεν είναι άμεσα τοξικό τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα. Ο ρόλος του όμως γίνεται εμφανής παρακάτω.

Όσον αφορά την επίδραση των παραπάνω ρύπων στην ανθρώπινη υγεία αξίζει να αναφερθούν οι επιπτώσεις των φωτοχημικών οξειδωτικών (Φ.Ο.) που προκύπτουν όταν ενεργές οργανικές ουσίες αντιδράσουν με τα οξειδία του αζώτου παρουσία φωτός. Από τις αντιδράσεις αυτές σχηματίζονται διάφορες δευτερογενείς ουσίες όπως οξειδία, όζον και νιτρικά υπεροξυαλκύλια. Τα φωτοχημικά οξειδωτικά συνδέονται με ένα είδος ομίχλης που ονομάζεται **φωτοχημικό νέφος** και προκαλεί έντονο ερεθισμό στα μάτια και δυσχέρεια στην αναπνευστική λειτουργία. Αρνητικές επιδράσεις στην υγεία υπό μορφή ελαττωμένης απόδοσης αναφέρονται όταν οι μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις σε φωτοχημικά οξειδωτικά ξεπερνούν τα 0.07ppm και ερεθισμοί των ματιών για συγκέντρωση 0.10ppm έστω και στιγμιαία. Υπάρχει επίσης μια αυξημένη συχνότητα άσθματος σε ένα αστικό περιβάλλον τις μέρες που η συγκέντρωση των φωτοχημικών οξειδωτικών ξεπεράσει την τιμή των 0.25ppm με ένα επίπεδο μέση ωριαίας συγκέντρωσης περίπου 0.15ppm [1].

### 2.1.3 Επιδράσεις στο περιβάλλον

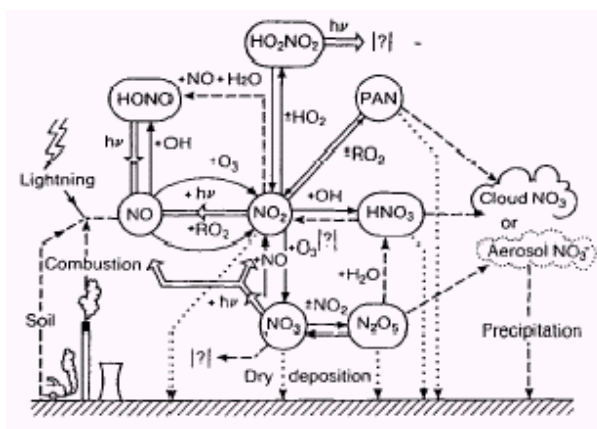
Το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης δεν είναι αποτέλεσμα αποκλειστικά και μόνο των πρωτογενών ρύπων. Οι δευτερογενείς ρύποι είναι υπεύθυνοι κατά κύριο λόγο για πολλά φαινόμενα που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Έτσι, ακόμη κι αν είναι γνωστή η χημική διαδικασία μέσω της οποίας παράγονται οι δευτερογενείς ρύποι, ο πλέον ενδεδειγμένος τρόπος για να ελέγξουμε τα φαινόμενα αυτά είναι η παρέμβαση στη δημιουργία των πρωτογενών ρύπων από τους οποίους προέρχονται.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η ενίσχυση του **φαινομένου του θερμοκηπίου**, με άμεση συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη και την εκδήλωση ακραίων καιρικών φαινομένων. Αν και το κυριότερο αέριο που συνεισφέρει στο φαινόμενο αυτό είναι το  $\text{CO}_2$ , είναι πλέον γνωστή και η δράση σε μικρότερο βαθμό άλλων αερίων όπως το  $\text{CH}_4$ , το  $\text{N}_2\text{O}$ , το  $\text{O}_3$ , οι χλωροφθοράνθρακες και οι υδρογονο-χλωροφθοράνθρακες. Το  $\text{N}_2\text{O}$  αποτελεί τον πέμπτο κατά σειρά επίδρασης στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αέριο ρύπο όπως φαίνεται στον Πίνακα 2 [1]. Επίσης, το  $\text{CO}$  επιδρά με έναν έμμεσο, τριπλής όμως αρνητικής διάστασης τρόπο, στο εν λόγω φαινόμενο: Ι) αντιδρά με τις ρίζες  $\text{OH}$  που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα παράγοντας  $\text{CO}_2$  ΙΙ) η έλλειψη ριζών  $\text{OH}^*$  ελαττώνει την οξείδωση του  $\text{CH}_4$  και ΙΙΙ) η έλλειψη  $\text{OH}^*$  μειώνει τη διάσπαση του όζοντος στην τροπόσφαιρα. Έτσι, αυξάνονται τα επίπεδα και των τριών αερίων του θερμοκηπίου ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_3$ ). Το  $\text{NO}_2$  σε συνδυασμό με υδρογονάνθρακες και ηλιακή ακτινοβολία, συμμετέχει σε φωτοχημικές αντιδράσεις παραγωγής φωτοχημικού νέφους, το οποίο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε  $\text{O}_3$ .

Αέριο	Μέσος χρόνος ζωής	% συμμετοχή στο Φ.Θ.(1988)	% συμμετοχή στο Φ.Θ. (2040)
$\text{CO}_2$	200χρόνια	48	37
$\text{CH}_4$	11 χρόνια	17	12
$\text{N}_2\text{O}$	120 χρόνια	6	9
$\text{O}_3$ κ.ά.	~ 3 μέρες	11	20
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια		

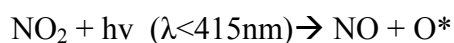
**Πίνακας 2.** Συμμετοχή των διαφόρων αερίων ρύπων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [1].

Άλλο σημαντικό φαινόμενο που λαμβάνει στις μέρες μας μεγάλες διαστάσεις ιδιαίτερα στο βόρειο ημισφαίριο είναι η αποψίλωση των δασών. Η κύρια αιτία του προβλήματος αυτού είναι η εμφάνιση της **όξινης βροχής**. Ο σχηματισμός της όξινης βροχής πραγματοποιείται στα σύννεφα όπου τα οξείδια του αζώτου αντιδρούν με υγρασία, οξυγόνο ή άλλα οξειδωτικά και μετατρέπονται σε  $\text{HNO}_3$  το οποίο οξινίζει τη βροχή, το χιόνι ή την ομίχλη λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς του στο νερό. Η όξινη αυτή καθίζηση διαταράσσει τα υδάτινα οικοσυστήματα μεταβάλλοντας κατά περίπτωση την κατανομή των φυτικών οργανισμών και των υδρόβιων ειδών, τη σύνθεση του εδάφους, το pH του νερού και το θρεπτικό του περιεχόμενο. Σε περιπτώσεις έντονης οξύτητας μπορεί να προκαλέσει βιολογικό θάνατο των λιμνών και των ποταμών, καταστροφή της χλωρίδας και μακροπρόθεσμα άγνωστες ακόμη αλλοιώσεις του περιβάλλοντος. Οι χημικοί μετασχηματισμοί των οξειδίων του αζώτου παρουσιάζονται στο σχήμα 1.



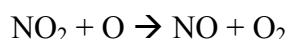
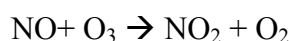
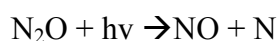
**Σχήμα 1.** Χημικοί μετασχηματισμοί του ατμοσφαιρικού  $\text{NO}_x$  : ( $\Rightarrow$ ) φωτοχημικές διεργασίες, ( $\rightarrow$ ) θερμικές διεργασίες αέριας φάσης, ( $\cdots\rightarrow$ ) ξηρή εναπόθεση, ( $\dashrightarrow$ ) ετερογενείς αντιδράσεις [3].

Τα οξείδια του αζώτου συντελούν επίσης σε φωτοχημική ρύπανση προωθώντας το σχηματισμό όζοντος μέσω των παρακάτω αντιδράσεων [3]:



Ενώ η παρουσία του όζοντος είναι επιθυμητή στην στρατόσφαιρα, η αυξημένη συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα επιβλαβής μιας και συμμετέχει σε φωτοχημικές αντιδράσεις συμβάλλοντας στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και όχι μόνο.

Σχετικά με το στρατοσφαιρικό όζον ένα άλλο εξίσου σημαντικό φαινόμενο που ανακαλύφθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '80 πάνω από την Ανταρκτική ήταν η **τρύπα του όζοντος**. Το όζον της στρατόσφαιρας αποτελεί μια προστατευτική ασπίδα για κάθε βιολογική διεργασία που λαμβάνει μέρος στον πλανήτη, ενώ βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ της αντίδρασης σχηματισμού του και της διάσπασής του. Ένας σημαντικός παράγοντας καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος μεταξύ άλλων, είναι και το  $N_2O$ . Το υποξείδιο του αζώτου έχει μεγάλη διάρκεια ζωής (περίπου 120 χρόνια) καταφέροντας έτσι να φθάσει στην στρατόσφαιρα. Εκεί φωτοδιασπάται σε NO και μέσω των παρακάτω αντιδράσεων δρα καταστροφικά για το στρατοσφαιρικό όζον [1]:



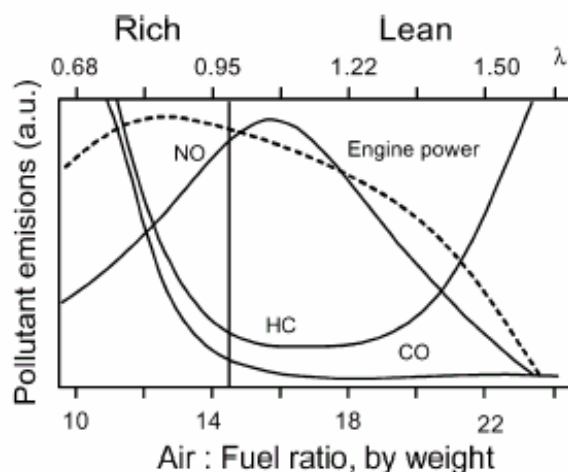
Από τα παραπάνω, γίνεται εμφανής η συμβολή των αερίων ρύπων που παράγονται κατά την λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $N_2O$ ,  $HCs$ ) σε φαινόμενα παγκοσμίου ενδιαφέροντος και τεράστιας σημασίας για την ανθρώπινη υγεία και τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος, η όξινη βροχή και το φωτοχημικό νέφος.

## 2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ & ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

Οι διάφορες τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για τον έλεγχο των αερίων εκπομπών των αυτοκινήτων μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: I) Τροποποιημένης καύσης (combustion modification) και II) Αντιμετώπισης των εκπομπών (exhaust after-treatment) [4].

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει μεθόδους που εφαρμόζονται πριν ή κατά τη διάρκεια της καύσης, όπως είναι η καθυστέρηση ανάφλεξης (spark retard), ο καθορισμός του λόγου Αέρα/Καύσιμο (A/F) σε συνθήκες πλούσιες ή φτωχές σε καύσιμο, η έγχυση νερού (water injection), η ανακυκλοφορία αερίων εκπομπών, η τροποποίηση του ρυθμού καύσης κ.ά. Επιτυγχάνοντας για παράδειγμα συνθήκες φτωχές σε καύσιμο (lean-burn) μειώνονται οι εκπομπές

σε HCs και CO. Ωστόσο τα επίπεδα των εκπεμπόμενων NO<sub>x</sub> εμφανίζονται αρκετά υψηλά στις συνθήκες αυτές, ενώ όταν το μίγμα είναι αναγωγικό δηλ. πλούσιο σε καύσιμο περιορίζονται οι εκπομπές των NO<sub>x</sub> (σχ.2). Κάτω λοιπόν από οποιεσδήποτε συνθήκες του λόγου Αέρα/ Καύσιμο παράγονται ανεπιθύμητοι ρύποι για τους οποίους είναι αναγκαία η περαιτέρω επεξεργασία.



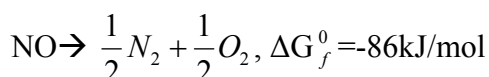
**Σχήμα 2.** Επίδραση του λόγου Αέρα / Καύσιμο (w/w) στις εκπομπές και την υποδύναμη της μηχανής.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει μεθόδους καταστροφής των αερίων ρύπων που σχηματίζονται κατά την καύση του καυσίμου στον κινητήρα. Σπουδαίο ρόλο στον τομέα αυτό παίζει η ετερογενής κατάλυση παρέχοντας τη βέλτιστη λύση για την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου και την οξείδωση των άκαυστων υδρογονανθράκων που παράγονται από τις κινητές πηγές.

### 2.2.1 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή των NO<sub>x</sub>

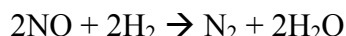
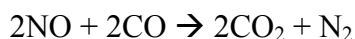
Η καταλυτική απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου από τις εκπομπές των αυτοκινήτων μπορεί να επιτευχθεί με: α) διάσπαση β) μη εκλεκτική αναγωγή και γ) εκλεκτική αναγωγή.

Η χημική *διάσπαση* είναι ένας μηχανισμός που δυναμικά μπορεί να βοηθήσει στον έλεγχο των NO<sub>x</sub>. Είναι γνωστό ότι το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές σε σχέση με το N<sub>2</sub> και το O<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες κάτω των 900<sup>0</sup>C (Hightower and Van Leirsburg, 1975)



Θεωρητικά το NO θα έπρεπε να διασπάται αμέσως μετά το σχηματισμό του. Ωστόσο, η αντίδραση διάσπαση εμποδίζεται από την υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης (364 kJ/mol) κι έτσι γίνεται απαραίτητη η παρουσία ενός καταλύτη προκειμένου να μειωθεί η ενέργεια αυτή. Ωστόσο, δεν έχει ακόμη βρεθεί ο καταλύτης που διασπά το NO διατηρώντας ταυτόχρονα την ενεργότητά του υψηλή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία O<sub>2</sub> είτε λόγω τροφοδοσίας είτε λόγω παραγωγής του κατά τη διάσπαση, το οποίο ανταγωνίζεται το NO κατά τη ρόφηση από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Έτσι, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ή / και αέρια αναγωγικά μέσα προκειμένου να απομακρύνουν το O<sub>2</sub> απ την επιφάνεια ώστε να επανακτηθεί η καταλυτική ενεργότητα [4].

Επίσης, τα NO<sub>x</sub> μπορούν να αναχθούν έως 90% σε στοιχειομετρική αναλογία καυσαερίων, παρουσία τριοδικών ή μη εκλεκτικών καταλυτών. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον τα οξείδια ανάγονται χημικά από CO, HC, H<sub>2</sub> και άλλα προϊόντα καύσης που υπάρχουν στα καυσαέρια. Η διεργασία αυτή καλείται **μη εκλεκτική** γιατί το CO, οι HC και το H<sub>2</sub> μπορούν αθροιστικά να δράσουν ως αναγωγικά μέσα για τα NO<sub>x</sub>. Οι επιμέρους αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με το κάθε αναγωγικό μέσο έχουν ως εξής:



όπου το CH<sub>2</sub> αντιπροσωπεύει το σύνολο των υδρογονανθράκων στα καυσαέρια.

Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς ωστόσο, σε τυπικές θερμοκρασίες καύσης δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί για την απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> παρουσία περίσσειας O<sub>2</sub>. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η καταλυτική αναγωγή των NO<sub>x</sub> που πραγματοποιούνταν με χρήση

αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) ή άλλα αναγωγικά μέσα, με έγχυση στα καυσαέρια, συχνά απευθείας πάνω στον καταλύτη (Kivosky et al., 1980). Η διεργασία καταλυτικής αναγωγής με χρήση συγκεκριμένου αναγωγικού μέσου αναφέρεται ως *εκλεκτική καταλυτική αναγωγή* (Selective Catalytic Reduction, SCR). Η χρήση της αμμωνίας στην παραπάνω περίπτωση εφαρμόστηκε κυρίως για τον έλεγχο των  $\text{NO}_x$  από μη κινητές πηγές μιας και η  $\text{NH}_3$  αντιδρά με  $\text{NO}$  σε φτωχό περιβάλλον προς σχηματισμό  $\text{N}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ . Ωστόσο η συγκεκριμένη τεχνολογία δε βρίσκει εφαρμογή σε κινητές πηγές λόγω κυρίως του κινδύνου της παρουσίας αμμωνίας σε κινούμενη δεξαμενή.

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των  $\text{NO}_x$  μπορεί επίσης να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας έναν υδρογονάνθρακα ως αναγωγικό μέσο. Η διεργασία αναφέρεται ως HC – SCR και οι υδρογονάνθρακες ή τα ενδιάμεσα προϊόντα αυτών αντιδρούν περισσότερο με τα  $\text{NO}_x$  σε σχέση με το  $\text{O}_2$ . Στην περίπτωση των μηχανών εσωτερικής καύσης οι υδρογονάνθρακες που είναι παρόντες στα καυσαέρια δεν εμφανίζονται σε επαρκείς ποσότητες για την πλήρη αναγωγή των  $\text{NO}_x$ . Μια πιθανή πηγή προσθήκης HC είναι το καύσιμο. Στον τομέα αυτό έχει πραγματοποιηθεί πλήθος μελετών και τεχνικών για την προσθήκη υδρογονανθράκων από το καύσιμο και τη χρήση αυτού ως αναγωγικό μέσο [4].

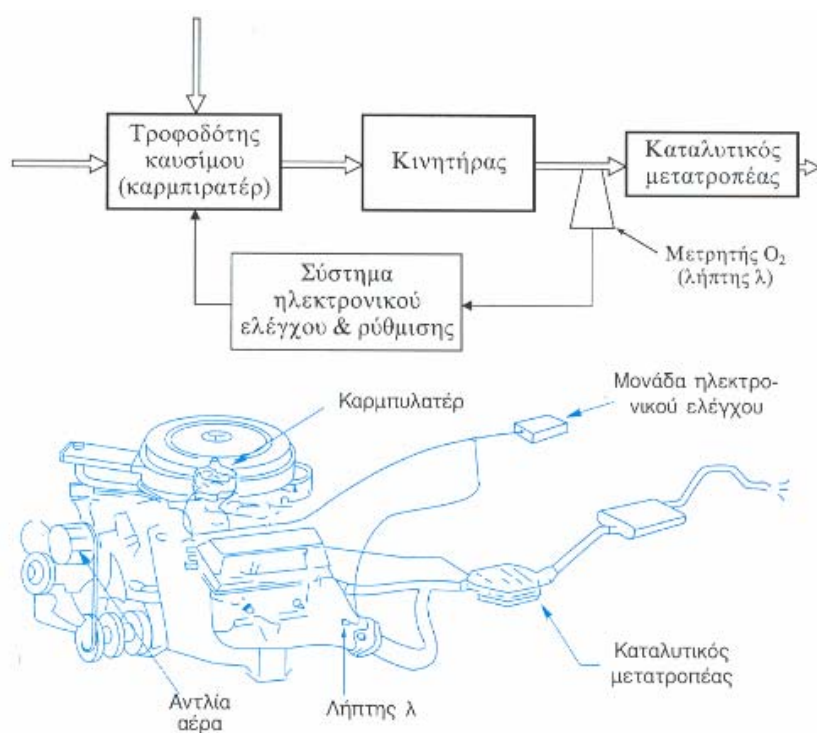
Έτσι, η διεργασία HC – SCR είναι μια από τις πλέον υποσχόμενες μεθόδους για την απομάκρυνση των  $\text{NO}_x$ . Τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των  $\text{NO}_x$  από υδρογονάνθρακες χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: ζεόλιθοι, οξειδία μετάλλων και υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα. Αν και οι ζεόλιθοι εμφανίζονται ιδιαίτερα ενεργοί για την διεργασία αυτή (αναγωγή  $\text{NO}$  από HC) πάσχουν από χαμηλή θερμική σταθερότητα καθώς και από τάση απενεργοποίησης παρουσία νερού και  $\text{SO}_2$ , καθιστώντας δύσκολη την εφαρμογή τους στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα οξειδία των μετάλλων δείχνουν μεν μεγάλη αντοχή και σταθερότητα αλλά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Απ την άλλη, η ομάδα των ευγενών μετάλλων φαίνεται να υπερπηδά τα περισσότερα από τα μειονεκτήματα αυτά, προσφέροντας υψηλή ενεργότητα, καλή θερμική σταθερότητα και αντοχή στα δηλητήρια. Ωστόσο, το στενό θερμοκρασιακό παράθυρο εφαρμογής τους και η υψηλή εκλεκτικότητα προς  $\text{N}_2\text{O}$  είναι ιδιαίτερα σημαντικά προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν προκειμένου η τεχνολογία αυτή να εφαρμοστεί και πρακτικά.

Σε επίπεδο εφαρμογής, η επικρατέστερη τεχνολογία ελέγχου των εκπομπών του αυτοκινήτου είναι ο **καταλυτικός μετατροπέας**.



### 2.2.2 Καταλυτικός Μετατροπέας

Ο καταλυτικός μετατροπέας είναι μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων (σχήμα 3) και έχει ως σκοπό την μετατροπή των εκπεμπόμενων ρύπων σε αβλαβή για την ατμόσφαιρα καυσαέρια, όπως  $N_2$ ,  $H_2O$  και  $CO_2$ .



**Σχήμα 3.** Τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων

Η πρώτη εμφάνιση των καταλυτών έγινε στις ΗΠΑ περίπου το 1974 ενώ η Ευρώπη άρχισε να εμπλέκεται στην παραγωγή και τη χρήση τους μόλις το 1984. Στην Ελλάδα άρχισαν να παρουσιάζονται το 1987 κι έτσι σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό των αυτοκινήτων που κυκλοφορούν, αλλά και το σύνολο αυτών που παράγονται, είναι καταλυτικά.

Οι καταλυτικοί μετατροπείς προκειμένου να εξελιχθούν στη σημερινή τους μορφή πέρασαν από τα ακόλουθα στάδια:

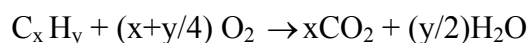
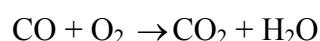
- i) Ξεκίνησαν από τους οξειδωτικούς καταλυτικούς μετατροπείς (ή διοδικούς) που σκοπό είχαν την αντιμετώπιση κυρίως των  $CO$  και των άκαυστων υδρογονανθράκων.

- ii) Πέρασαν στους καταλύτες διπλής κλίνης, στους οποίους ο οξειδωτικός καταλυτικός μετατροπέας συνδυάστηκε με ένα αναγωγικό που στόχο είχε την αντιμετώπιση των οξειδίων του αζώτου.
- iii) Εξελίχθηκαν στους λεγόμενους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς (Three Way Converters, TWC) οι οποίοι αποτελούν τη νέα γενιά καταλυτικών μετατροπέων μιας κλίνης και επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη μετατροπή όλων των ρύπων.

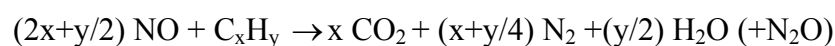
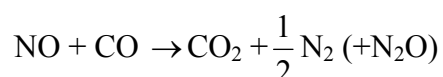
### 2.2.3 Χημικές Αντιδράσεις Καταλυτικού Μετατροπέα

Οι κυριότερες αντιδράσεις καταστροφής ρύπων που επιτελούνται σε έναν καταλυτικό μετατροπέα είναι οι ακόλουθες:

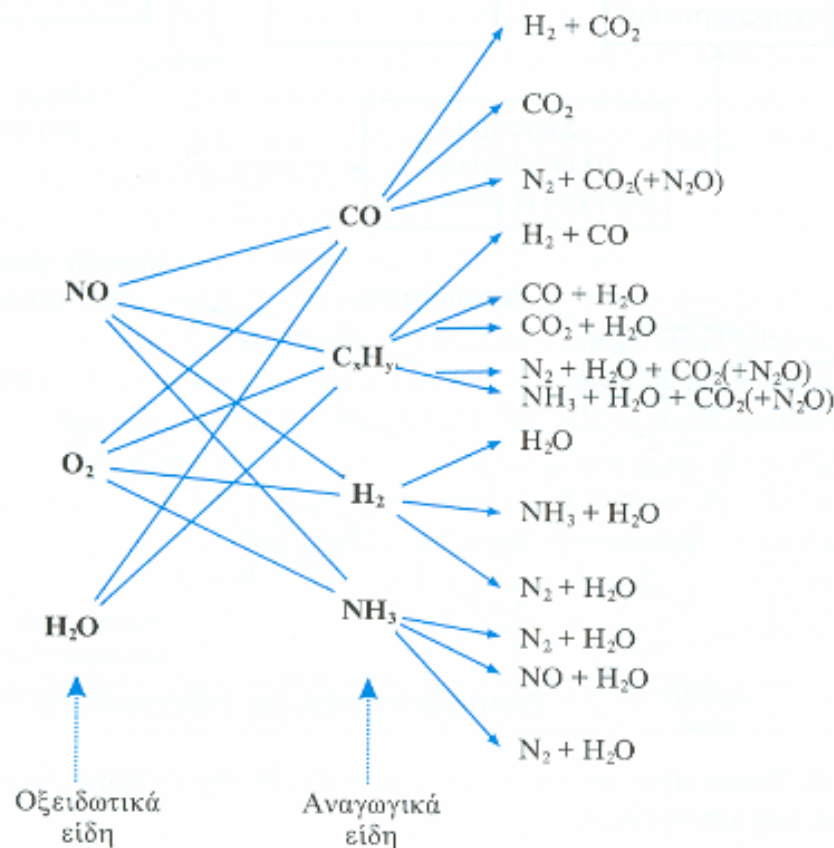
#### I. Αντιδράσεις οξείδωσης



#### II. Αντιδράσεις αναγωγής των NO<sub>x</sub>



Αυτές είναι μόνο μερικές, αν και οι κυριότερες από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στον μετατροπέα. Μια πληρέστερη εικόνα δίνεται στο σχήμα 4.



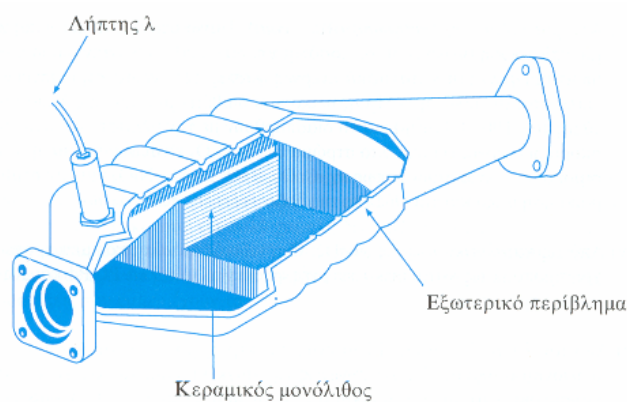
**Σχήμα 4.** Πιθανές αντιδράσεις που συμβαίνουν στους καταλυτικούς μετατροπέες [1]

## 2.2.4 Μορφολογία Τριοδικού Καταλυτικού Μετατροπέα

Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από τα εξής μέρη:

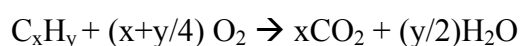
- Ένα μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα
- Ένα κεραμικό (συνήθως) μονόλιθο. Ο μονόλιθος έχει κυψελοειδή μορφή με διαμήκη κανάλια μέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Το υλικό κατασκευής του είναι κορδιερίτης, ένα ιδιαίτερα θερμοανθεκτικό υλικό με σχεδόν μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής.
- Μια ενδιάμεση επίστρωση σε ποσότητα περίπου 20%κ.β. στην οποία είναι υποστηριγμένες οι καταλυτικά ενεργές φάσεις (συνήθως γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Τις καταλυτικά ενεργές φάσεις: Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας χρησιμοποιεί ως καταλυτικά ενεργές φάσεις τα μέταλλα Pt, Pd και Rh ή συνδυασμό αυτών.
- Τους προωθητές ή σταθεροποιητές.

Η εγκατάσταση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα συνοδεύεται από ένα κλειστό σύστημα ελέγχου που αποτελείται από τον λήπτη λάμδα (λ) και ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Ο λήπτης λάμδα (λ) είναι ένας ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρας οξυγόνου, ο οποίος ελέγχει συνεχώς τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια (στο σημείο εισόδου τους στον μετατροπέα). Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού συστήματος, γίνεται αυτόματη ρύθμιση στην αναλογία καυσίμου προς αέρα στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα, για την βελτιστοποίηση της διεργασίας καύσης του κινητήρα και της λειτουργίας του μετατροπέα [1].



**Σχήμα 5.** Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά του στοιχεία

Το σύστημα διατηρεί στον κινητήρα την ανάμιξη αέρα-καύσιμο σε στοιχειομετρική αναλογία. Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου υπολογίζεται βάσει της αντίδρασης τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα  $C_xH_y$  που υποτίθεται ότι αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο



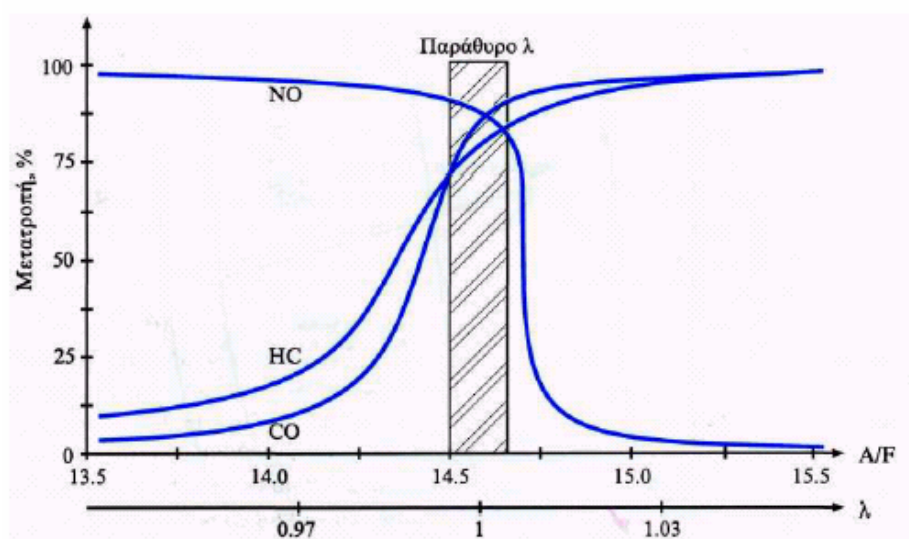
$$(Αέρας/ καύσιμο)_{στοιχ.} = (A/F)_{στοιχ.} = \frac{28.9(100/21)(x + y/4)}{12x + y} = 34.41 \frac{4(x/y) + 1}{12(x/y) + 1}$$

Ο λόγος  $x/y$  αντιστοιχεί στη 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 14.7 (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  $\lambda$  (ή λόγος ισοδυναμίας  $\lambda$ ):

$$\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{stoic}}$$

Για  $\lambda > 1$  το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό σε καύσιμο, ενώ για  $\lambda < 1$  πλούσιο. Από τον μετατροπέα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO και των HC σε συνθήκες περίσσειας αέρα ( $\lambda > 1$ ) ενώ αντίθετα μια τέτοια κατάσταση δεν ευνοεί τις αναγωγικές αντιδράσεις λόγω της ανταγωνιστικής διάθεσης του οξυγόνου προς το NO. Η απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> ευνοείται σε συνθήκες όπου  $\lambda < 1$  (αναγωγικές συνθήκες). Οι τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς αυτορυθμίζονται ώστε να λειτουργούν σε μια περιοχή του  $\lambda$  κοντά στην τιμή 1, με μια μικρή τάση προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος ( $\lambda < 1$ ). Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο  $\lambda$  (σχ. 6) [1]. Έτσι, ο λήπτης  $\lambda$ , ανιχνεύοντας το O<sub>2</sub>, σε κάθε απόκλιση από την στοιχειομετρική αναλογία ( $\lambda = 1$ ) ενεργοποιεί αυτόματα μια μεταβολή στην ανάμιξη αέρα-καυσίμου στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα για τη σχετική διόρθωση.



**Σχήμα 6.** Απόδοση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων συναρτήσει του λόγου αέρα / καύσιμο (A/F). Παράθυρο  $\lambda$ . [1]

#### 2.2.4.1 Καταλυτικός Φορέας

Συχνά ένας καταλύτης μπορεί να παρουσιάσει τα παρακάτω μειονεκτήματα: α) πολύ μικρή ειδική επιφάνεια β) μικρό χρόνο ζωής γ) μικρή μηχανική αντοχή δ) ευαισθησία σε δηλητήρια ε) μικρό μέγεθος σωματιδίων στ) ακατάλληλο σχήμα και κατανομή μεγέθους πόρων. Ένας τρόπος για να μειωθούν κατά το δυνατό τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι μέσω της διασποράς της καταλυτικά ενεργού φάσης σε ένα υλικό, το οποίο ονομάζεται φορέας (ή υπόστρωμα). Ο φορέας είναι αδρανές κεραμικό υλικό υψηλού πορώδους και εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας, με μεγάλη μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, κατάλληλο μέγεθος τεμαχιδίων, σχήμα και κατανομή μεγέθους πόρων [5].

Τα σημαντικότερα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς καταλυτών είναι τα εξής: α -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , γ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , η -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$  και συνδυασμός αυτών. Από τα παραπάνω οξείδια, η γ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αποτελεί τη συχνότερη επιλογή για την στήριξη των καταλυτών λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της μεγάλης ανθεκτικότητας στις συνθήκες των καυσαερίων και του χαμηλού της κόστους.

#### 2.2.4.2 Καταλυτικά Ενεργή Φάση

Η φάση εκείνη που είναι υπεύθυνη για την εκδήλωση της καταλυτικής ικανότητας αποτελεί την καταλυτικά ενεργή φάση (ή ενεργό ύλη). Η ενεργός ύλη δημιουργεί συγκεκριμένες θέσεις για χημορρόφηση και επιφανειακή αντίδραση, που ονομάζονται ενεργά κέντρα. Είναι συνήθως μέταλλο ή ημιαγωγός (μεταλλοξείδιο) και στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς οι καταλυτικά ενεργές φάσεις αποτελούνται από τα ευγενή μέταλλα Pt, Pd και Rh ή συνδυασμό αυτών.

Μέχρι την επιλογή όμως των παραπάνω ευγενών μετάλλων αξίζει να αναφερθεί η προσπάθεια που έγινε πολύ πριν το 1975 και την εμπορευματοποίηση των καταλυτικών μετατροπών, για την εφαρμογή των μη ευγενών μετάλλων στον τομέα της κατάλυσης κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους και της μεγάλης διαθεσιμότητας αυτών. Ωστόσο, πολύ σύντομα έγινε προφανές ότι τα βασικά μέταλλα (όπως τα οξείδια Ni, Cu, Co, Mn και Cu/Cr) στερούνταν δραστηρότητας, αντοχής και ανθεκτικότητας σε δηλητήρια άρα και της χρήσης αυτών στους καταλυτικούς μετατροπείς. Έτσι, η έρευνα στράφηκε στην μελέτη των ευγενών μετάλλων λόγω της εξαιρετικής θερμικής τους σταθερότητας, της μικρότερης τάσης αλληλεπίδρασης με τους φορείς σε σχέση με τα βασικά

μέταλλα και τέλος λόγω της υψηλότερης ανθεκτικότητας στην δηλητηρίαση και απενεργοποίηση από τα υπολείμματα του S στα καυσαέρια [6].

Η επιμέρους συνεισφορά καθενός από τα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Rh) που χρησιμοποιούνται σήμερα στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς έχει ως εξής:

### **Λευκόχρυσος (Pt)**

Ο λευκόχρυσος αποτελεί έξοχο καταλύτη για τη μετατροπή των CO και των υδρογονανθράκων μέσω αντιδράσεων οξείδωσης, αλλά εμφανίζει ασήμαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα προς  $N_2$  κατά τις αντιδράσεις αναγωγής των  $NO_x$ . Είναι πολύ δραστικότερος των άλλων δύο ευγενών μετάλλων σε δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) από διάφορες προσμίξεις που εμπεριέχουν τα καυσαέρια [1]. Ωστόσο, η ενεργότητα του Pt εξαρτάται έντονα τόσο από τον φορέα στον οποίο διασπείρεται η ενεργή του φάση όσο και από την συγκέντρωση του λευκόχρυσου. Η μειωμένη του δραστικότητα κατά τις αντιδράσεις αναγωγής των  $NO_x$  οφείλεται στην παρεμπόδιση της διασπαστικής ρόφησης αυτών παρουσία  $O_2$  μέσω των εξής δύο τρόπων: α) η επιφάνεια του Pt εμφανίζεται λιγότερο καταλυτικά ενεργή παρουσία υψηλής μερικής πίεσης  $O_2$  και β) η ρόφηση του  $O_2$  έναντι το NO είναι ευνοϊκότερη στα καταλυτικά ενεργά κέντρα στις συνθήκες των καυσαερίων [4].

### **Παλλάδιο (Pd)**

Το παλλάδιο είναι ένας καλός καταλύτης οξείδωσης του CO και ακόμη καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Η αναγωγική του δράση δεν είναι τόσο χαμηλή όσο του λευκόχρυσου, ωστόσο δεν είναι επαρκής για αποτελεσματική απομάκρυνση των  $NO_x$  [1]. Σε σχέση με το Rh εμφανίζει σημαντικά μικρότερη ικανότητα αναγωγής και στενότερο παράθυρο λειτουργίας για το λόγο αέρα/καύσιμο. Συγκρινόμενο επίσης με το λευκόχρυσο είναι λιγότερο ανθεκτικό στη δηλητηρίαση από προσμίξεις των καυσαερίων, απαιτώντας καθαρή, αμόλυβδη βενζίνη. Έτσι, ο κυριότερος λόγος για την χαμηλή αναγωγική δράση του παλλαδίου οφείλεται στην δηλητηρίαση του από τους υδρογονάνθρακες μέσω της ευνοϊκότερης ρόφησης αυτών και άρα της μείωσης των διαθέσιμων ενεργών κέντρων για ρόφηση των οξειδίων του αζώτου[4]. Ωστόσο, υπερτερεί έντονα έναντι των άλλων δυο ευγενών μετάλλων λόγω του χαμηλού του κόστους και της μεγαλύτερης διαθεσιμότητάς του [1]. Αυτή είναι η κυριότερη αιτία για την οποία το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον για την επέκταση της χρήσης του παλλαδίου είναι ιδιαίτερα υψηλό.

### Ρόδιο (Rh)

Το ρόδιο αποτελεί το συστατικό κλειδί για την διάσπαση των οξειδίων του αζώτου μιας κι έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής διασπαστικής ρόφησης του NO. Η εξαιρετική του αναγωγική ικανότητα απαιτεί μικρά ποσά ροδίου κι έτσι η χρήση του περιορίζεται στα 0.18 – 0.3 g ανά καταλυτικό μετατροπέα [4]. Επίσης, η N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O εκλεκτικότητα που επιτυγχάνει προσεγγίζει το 100% ενώ συνεισφέρει σημαντικά και στην απομάκρυνση των δύο άλλων ρύπων, του CO και των υδρογονανθράκων. Η φύση του φορέα στον οποίο διασπείρεται η καταλυτικά ενεργή φάση επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα αλλά όχι την εκλεκτικότητα του ροδίου για την αναγωγή του NO [4]. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι το ρόδιο εμφανίζει την μικρότερη εκλεκτικότητα προς NH<sub>3</sub> κάτω από συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο σε σύγκριση με τα άλλα δύο ευγενή μέταλλα [6].

Ωστόσο, το ρόδιο είναι πολύ σπανιότερο των άλλων ευγενών μετάλλων (Πίνακας 3) κι επομένως σημαντικά ακριβότερο. Κάθε ενέργεια που θα οδηγούσε σε μερική ή ολική αντικατάστασή του στον καταλυτικό μετατροπέα – χωρίς επίδραση στην απόδοσή του – θα είχε τεράστια οικονομικά οφέλη. Η μειωμένη χρήση του είναι επίσης επιθυμητή από περιβαλλοντική άποψη ώστε να αποφευχθεί μια ακόμη διατάραξη άλλης μιας ισορροπίας της φύσης (ο κύριος καταναλωτής Rh στις μέρες μας είναι ο καταλυτικός μετατροπέας ο οποίος το χρησιμοποιεί σε πολύ διαφορετικά ποσοστά, Rh:Pt = 1:5 από αυτά που υποδεικνύει η φύση ~1:15) [1].

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

**Πίνακας 3.** Η αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυκτά της Ν. Αφρικής [1]

#### 2.2.4.3 Προωθητές ή Ενισχυτές

Οι προωθητές (ή ενισχυτές) είναι υλικά που χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές συνήθως ποσότητες στην καταλυτική επιφάνεια (ή στον φορέα) είτε για να διατηρήσουν τη φυσική υπόσταση του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Από μόνοι τους οι ενισχυτές δεν εμφανίζουν καταλυτικές ιδιότητες για το εκάστοτε



αντιδρών σύστημα, μπορούν όμως έντονα να μεταβάλλουν την ενεργότητα και εκλεκτικότητα της καταλυτικά ενεργού φάσης.

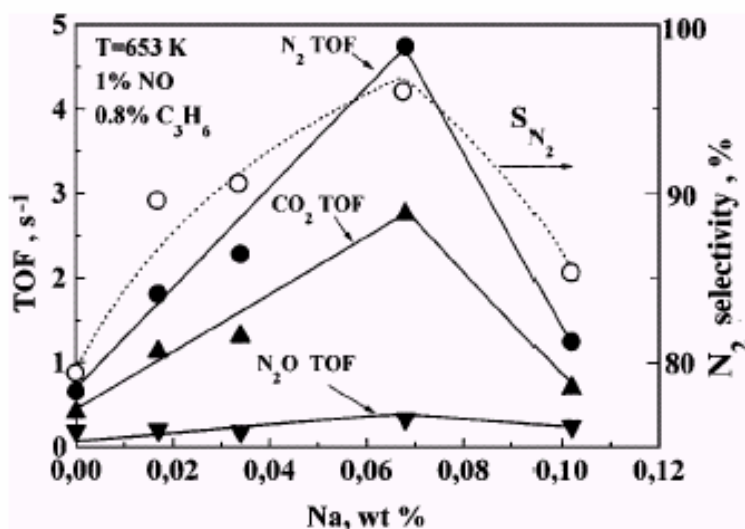
Αν και από θεωρητικής πλευράς το πρόβλημα της ενίσχυσης των καταλυτών είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο, από πρακτική άποψη το συγκεκριμένο πεδίο βρίσκει τεράστια εφαρμογή. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εστιάζεται στη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων της ομάδας του Pt από προωθητές με στόχο: α) τη μείωση της φόρτισης των ευγενών μετάλλων που απαιτούνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς και β) τη μείωση ή αντικατάσταση του Rh λόγω της σπανιότητάς του σε σχέση με τον Pt και το Pd (~1:15) και άρα του αναμενόμενα υψηλού κόστους του.

Οι προσπάθειες που γίνονται στον τομέα αυτό στοχεύουν στην τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων που σχετίζονται με την τριοδική καταλυτική χημεία «ντοπάροντας» τον φορέα ή την ενεργή φάση με πρόσθετα όπως BaO, Na<sub>2</sub>O ή K<sub>2</sub>O, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οξείδιο κοβαλτίου, MnO<sub>x</sub>, οξείδια περοβσκίτη, Mo και Na. Οι ενέργειες αυτές έχουν βελτιώσει σημαντικά την ενεργότητα και εκλεκτικότητα των ευγενών μετάλλων για την αναγωγή του NO.

Οι Burch et al [7] μελέτησαν την επίδραση ενός μεγάλου αριθμού προωθητών, συμπεριλαμβανομένων των Cs, Mg, Ba και K, σε καταλύτες Pt για την αναγωγή του NO από προπυλένιο κάτω από lean burn συνθήκες (παρουσία περίσσειας 5% O<sub>2</sub>), χωρίς να καταλήξουν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για την επίδραση των συγκεκριμένων συστατικών. Οι Shinjoh et al [8] μελέτησαν την επίδραση των ίδιων προωθητών καθώς και των Li, Na, Sr και Ca κατά την οξείδωση του προπυλενίου από το NO και το O<sub>2</sub> σε στοιχειομετρικές συνθήκες αντίδρασης σε καταλύτες Pd / γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην περίπτωση των αλκαλικών γαιών η βελτίωση της ενεργότητας ήταν εμφανής για όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες, σε αντίθεση με την επίδραση των αλκαλίων που ήταν θετική ή αρνητική ανάλογα με τον προωθητή.

Μελέτες των Yentekakis et al σχετικές με τους ηλεκτροθετικούς προωθητές (αλκάλια και αλκαλικές γαίες) για την τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων του Pt και Pd, κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο κάτω από στοιχειομετρικές ή lean – burn συνθήκες, αποκάλυψαν τη σημαντική επίδραση των πρόσθετων αυτών ουσιών τόσο στην ενεργότητα όσο και στην εκλεκτικότητα για το συγκεκριμένο αντιδρών σύστημα. Αξίζει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των προωθημένων καταλυτών με αλκάλια [9 – 10] η ενεργότητα αυξήθηκε κατά δύο τάξεις μεγέθους ενώ μεγάλη ήταν και η αύξηση της εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι το Pd και ο Pt μπορούν με κατάλληλη ενίσχυση να συμπεριφερθούν όπως το Rh σε αντιδράσεις καταλυτικής χημείας.

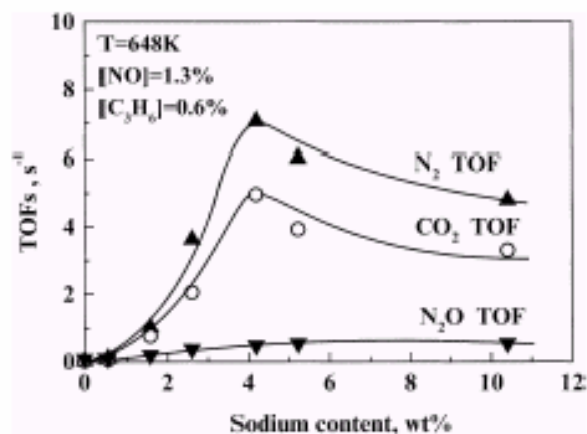
Σχετικά με την ενίσχυση του Pd οι Yentekakis et al [9] πέτυχαν 10πλάσια προσαύξηση των ρυθμών καθώς και βελτίωση της εκλεκτικότητας από περίπου 75% στους μη προωθημένους καταλύτες σε τιμές μεγαλύτερες από 95% στους καταλύτες με βέλτιστη φόρτιση σε νάτριο.



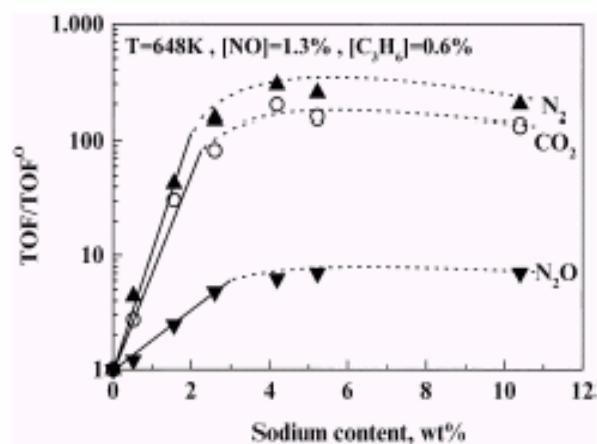
**Σχήμα 7.** Η επίδραση της φόρτισης του Na στους ρυθμούς παραγωγής N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O καθώς και στην εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> για του καταλύτες Pd/YZS, για συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης αντιδρώντων.

Όσον αφορά την προώθηση καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έρευνες των Yentekakis et al [10] έδειξαν ότι η ενίσχυσή τους με νάτριο (Na) φόρτισης 5 – 10% κ.β. οδηγεί σε 100% μετατροπή του NO καθώς και σε τιμές εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub> ιδιαίτερα υψηλές (95%) σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (200 – 500 °C). Για την ίδια αντίδραση ο μη προωθημένος καταλύτης Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίστηκε σχεδόν ανενεργός, δίνοντας μέγιστη μετατροπή του NO ~ 10% και πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα ~ 30%. Μερικά από τα αποτελέσματα της παραπάνω έρευνας παρουσιάζονται στα διαγράμματα του σχήματος 8.

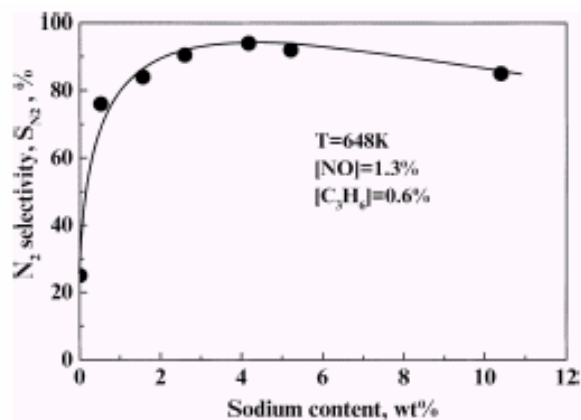
(I)



(II)



(III)



**Σχήμα 8.** Επίδραση της ποσότητας του προωθητή Na στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για την αντίδραση αναγωγής του NO από προπυλένιο. I) Επίδραση στην ενεργότητα II) Σύγκριση της ενεργότητας των προωθημένων με νάτριο καταλυτών Pt προς αυτή του μη- προωθημένου III) Επίδραση στην N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O εκλεκτικότητα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υπήρξαν πολύ ικανοποιητικά για να διερευνηθεί περαιτέρω η αλληλεπίδραση του NO με τους τροποποιημένους με νάτριο καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ένα επόμενο βήμα είναι η μελέτη της επίδρασης του συγκεκριμένου προωθητή στο σχηματισμό των ροφημένων ειδών που παίζουν κύριο ρόλο κατά την αναγωγή του NO. Για την κατανόηση του μηχανισμού της καταλυτικής αναγωγής του NO από προπυλένιο (HC – SCR), απαιτείται η γνώση των μορφών των ροφημένων οξειδίων του αζώτου στην εκάστοτε καταλυτική επιφάνεια. Η πιο ισχυρή και αποτελεσματική μέθοδος για το σκοπό αυτό είναι η **υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR)**, μιας και παρέχει άμεσες πληροφορίες για τη φύση των διαφόρων επιφανειακών ειδών [11]. Οι πιο κοινές εφαρμογές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας στον τομέα της κατάλυσης είναι: α) η ταυτοποίηση των ροφημένων ειδών β) η μελέτη του τρόπου με τον οποίο αυτά τα είδη χημοροφώνται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια και γ) η ταυτοποίηση των φάσεων που είναι παρούσες σε πρόδρομα στάδια κατά την παρασκευή των καταλυτών. Συχνά επίσης, η μελέτη των υπέρυθρων φασμάτων ροφημένων μορίων όπως το CO και το NO δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τις θέσεις ρόφησης που είναι διαθέσιμες στην επιφάνεια ενός καταλύτη. Έτσι, προκειμένου να γίνει εμφανής ο ρόλος των επιμέρους συστατικών του καταλύτη εφαρμόζεται η ίδια πειραματική διαδικασία σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt(Na)/Al<sub>2</sub>, κάνοντας χρήση της *in situ* υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

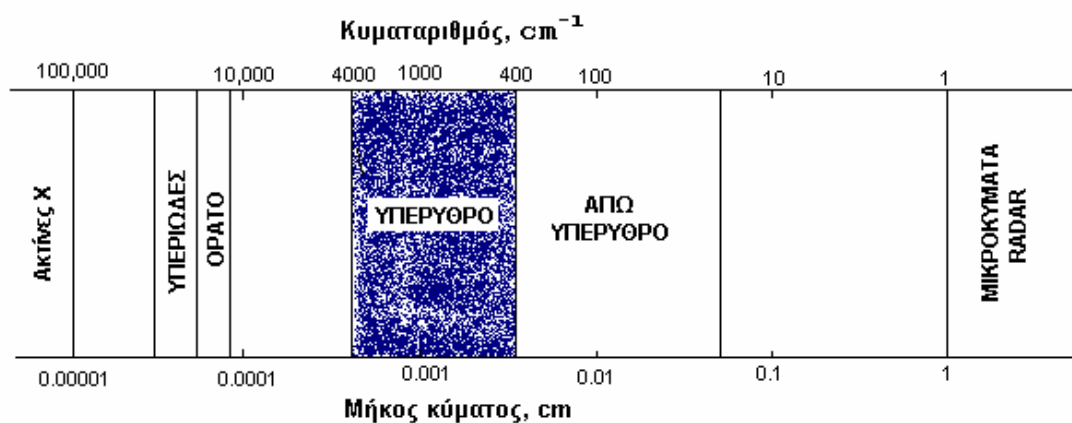
## 2.3 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η ύλη ως γνωστό, αποτελείται από μόρια ή άτομα κι αυτά με τη σειρά τους αποτελούνται από πυρήνες (οι οποίοι περιέχουν πρωτόνια και νετρόνια) και ηλεκτρόνια που περιστρέφονται γύρω από τους πυρήνες. Αυτό σημαίνει ότι η ύλη αποτελείται από ταλαντωτές διαφόρων κατευθύνσεων. Κάθε ένας από αυτούς μπορεί να διεγερθεί σε ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, ανάλογα με τις ταλαντώσεις των ηλεκτρικών φορτίων χωρίζεται στις εξής περιοχές (σχήμα 9):

- ❖ ακτίνες γ: στον ατομικό πυρήνα
- ❖ ακτίνες x: από τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στην περιοχή γύρω από τους πυρήνες των ατόμων
- ❖ ορατή και υπεριώδης ακτινοβολία: από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια των μορίων και των ατόμων

- ❖ υπέρυθρη ακτινοβολία: από τη δόνηση και την περιστροφή των μορίων
- ❖ μικροκύματα



**Σχήμα 9.** Η θέση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Αναλυτικότερα, κάθε χημικό είδος που περιέχει περισσότερα από ένα άτομα π.χ. πολυατομικά μόρια, ιόντα, ρίζες και κάθε κρύσταλλος, μπορεί να περιγραφεί βάσει της θέσης των ατόμων, του μήκους των δεσμών και της γωνίας αυτών. Ωστόσο, κάθε άτομο δονείται γύρω από τη θέση ισορροπίας του σε οποιεσδήποτε συνθήκες, εμφανίζοντας έτσι περισσότερο ή λιγότερο πολύπλοκες μορφές δόνησης. Στο απόλυτο μηδέν όλα τα πολυατομικά χημικά είδη βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση δόνησης. Μπορούν όμως να διεγερθούν ώστε να καταλάβουν υψηλότερες ενεργειακές στάθμες.

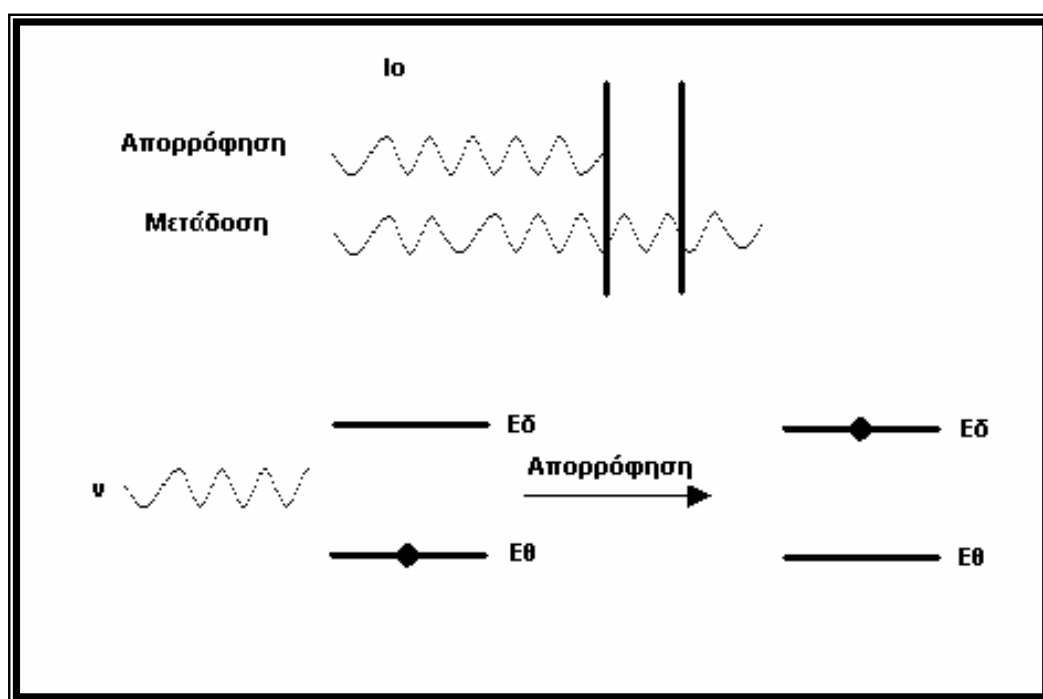
Ο απλούστερος τρόπος διέγερσης των χημικών ειδών είναι η απορρόφηση κβάντων από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας ώστε να επιτευχθεί μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση δόνησης σε μια διεγερμένη στάθμη. Έτσι, η ανάλυση τόσο των κβάντων που απορροφώνται από το χημικό είδος όσο κι εκείνων που δεν απορροφώνται δίνει πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύσταση και τη γεωμετρική δομή του μορίου. Πάνω στην αρχή αυτή βασίζεται η υπέρυθρη φασματοσκοπία που αναπτύχθηκε τις τελευταίες δεκαετίες του 19<sup>ου</sup> αιώνα και έγινε μια από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές στον τομέα της χημικής ανάλυσης, με τεράστια εφαρμογή στο πεδίο της κατάλυσης [12].

### 2.3.1 Βασικές Αρχές Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

Η ακτινοβολία ενός μορίου με ακτινοβολία υπέρυθρου φωτός έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας κάτω από ορισμένες συνθήκες. Έτσι, αν η ενέργεια ακτινοβολίας είναι μικρότερη από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της διεγερμένης και της θεμελιώδους κατάστασης του μορίου, καμιά απορρόφηση δε θα λάβει μέρος. Αν η συχνότητα ακτινοβολίας που απορροφάται από το μόριο είναι  $\nu$ , τότε η ενέργεια  $h\nu$  του υπέρυθρου φωτός που έχει απορροφηθεί είναι ίση με μια διαφορά ενέργειας μεταξύ ενός επιπέδου δόνησης του μορίου (με ενέργεια  $E_\theta$ ) και ενός άλλου ενεργειακού επιπέδου δόνησης (με ενέργεια  $E_\delta$ ). Δηλαδή:

$$E_\delta - E_\theta = \Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

όπου  $E_\delta$ ,  $E_\theta$  είναι οι απόλυτες ενέργειες της διεγερμένης και της θεμελιώδους κατάστασης.



Με άλλα λόγια, η απορρόφηση υπέρυθρου φωτός συμβαίνει λόγω μετάπτωσης μεταξύ ενεργειακών επιπέδων μοριακής δόνησης. Για το λόγο αυτό, ένα φάσμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι φάσμα δόνησης του μορίου.

Οι διάφοροι δεσμοί σε ένα μόριο δεν είναι συμπαγείς και ακλόνητοι σαν μεταλλικές ράβδοι, αλλά ελαστικοί όπως ένα ελατήριο. Η ακτινοβολία ενός μορίου με υπέρυθρο φως έχει σαν

αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας που προκαλεί δονήσεις των δεσμών του μορίου μεταξύ των διαφόρων σταθμών ενέργειας δόνησης και περιστροφής στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση του μορίου. Τα λαμβανόμενα φάσματα υπέρυθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους, σε αντίθεση με τα φάσματα υπεριώδους - ορατού, που προκαλούνται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και χαρακτηρίζονται από ταινίες απορρόφησης μεγάλου εύρους. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα (0.75 – 1000  $\mu\text{m}$ ), αλλά μόνο η ενδιάμεση περιοχή από τα 2.5 $\mu\text{m}$  (4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ως τα 25 $\mu\text{m}$  (400  $\text{cm}^{-1}$ ) χρησιμοποιείται.

Για το χαρακτηρισμό του υπέρυθρου χρησιμοποιούνται μονάδες μήκους κύματος ( $\lambda$  σε  $\mu\text{m}$ ) και συνηθέστερα αντίστροφα μήκη κύματος  $\text{cm}^{-1}$  που αναφέρονται σαν κυματαριθμός ή Kayser.

Οι δύο κλίμακες μπορούν να αλληλομετατραπούν βάσει της παρακάτω σχέσης:

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

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται στο εγγύς υπέρυθρο, τη θεμελιώδη περιοχή ή απλώς υπέρυθρο που είναι και η πλέον χρησιμοποιούμενη και το άπω υπέρυθρο, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Περιοχή	Μήκος κύματος ( $\mu\text{m}$ )	Ενέργεια (meV) (1meV=8.0655 $\text{cm}^{-1}$ )	Συχνότητα ( $\text{cm}^{-1}$ )
Άπω	1000 – 50	1.2 – 25	10 – 200
Θεμελιώδες	50 – 2.5	25 – 496	200 – 4000
Εγγύς	2.5 – 1	496 – 1240	4000 – 10000

**Πίνακας 4.** Διαίρεση της υπέρυθρης ακτινοβολίας ανάλογα με το μήκος κύματος.

Η πιο χρήσιμη περιοχή του IR είναι από 4000  $\text{cm}^{-1}$  ως τα 400  $\text{cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση  $E = \frac{1,20 \times 10^{-2} \text{ KJ/mol}}{\lambda}$  μπορούν να υπολογιστούν τα επίπεδα ενέργειας της ακτινοβολίας IR, που κυμαίνονται μεταξύ 48,0KJ/mol και 4,8KJ/mol.

### 2.3.2 Βασικές Αρχές Φασμάτων Δόνησης

Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας εξαρτάται από την αύξηση της ενέργειας δόνησης ή περιστροφής που συνδέεται με τον ομοιοπολικό δεσμό, καθώς η αύξηση αυτή οδηγεί σε μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου. Αυτό σημαίνει πως όλα σχεδόν τα μόρια που περιέχουν ομοιοπολικούς δεσμούς θα εμφανίσουν σε κάποιο βαθμό εκλεκτική απορρόφηση στο IR.

Ένα μόριο επομένως θα έχει απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία *μόνο εφόσον η διπολική ροπή του μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης*, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση.

Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου είναι συνάρτηση του αριθμού ατόμων και της γεωμετρίας του και μπορεί να υπολογισθεί εύκολα. Ένα μη γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα έχει τη δυνατότητα  $3N-6$  δονήσεων (από τους  $3N$  βαθμούς ελευθερίας αφαιρούνται ανά 3 βαθμοί για κίνηση και περιστροφή του μορίου), ενώ σε ένα γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα οι δυνατές δονήσεις είναι  $3N-5$ . π.χ. το μόριο του νερού που είναι μη γραμμικό, έχει 3 δυνατές δονήσεις ( $3*3-6=3$ ), ενώ το μόριο του  $\text{CO}_2$  που είναι γραμμικό, έχει 4 δονήσεις ( $3*3-5=4$ ).

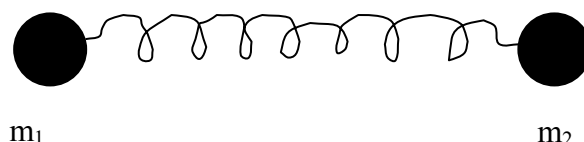
Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μελετώντας το φάσμα IR μπορούν να διαπιστωθούν οι κινήσεις του μορίου. Από την ερμηνεία των κινήσεων προκύπτουν συμπεράσματα για το είδος των δεσμών (λειτουργικές ομάδες) που υπάρχουν στο μόριο.

Οι μοριακές δονήσεις μπορούν να συμβούν με δυο διαφορετικούς μηχανισμούς:

1. τα άτομα δονούνται με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργώντας έτσι το υπέρυθρο φάσμα.
2. τα ίδια αποτελέσματα επιτυγχάνονται με την απορρόφηση κβάντων ορατού φωτός – φαινόμενο Raman.

Τα περισσότερα μόρια είναι αρκετά μεγάλα και δίνουν πολύπλοκα φάσματα δόνησης. Για απλούστερη εισαγωγή των βασικών εννοιών που διέπουν τα φάσματα αυτά, γίνεται παραλληλισμός ενός απλού διατομικού μορίου  $A - B$  με ομοιοπολικό δεσμό με έναν αρμονικό ταλαντωτή, με δύο σφαίρες ενωμένες με ελατήριο κατά μήκος του άξονα που τις συνδέει (σχήμα 10). Η ακαμψία του ελατηρίου περιγράφεται από τη σταθερά δύναμης,  $k$ . Οι συχνότητες τέτοιων δονήσεων εξαρτώνται κυρίως από τις μάζες των δονούμενων ατόμων  $A$  και  $B$  και από την ισχύ του δεσμού  $A - B$  και επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από άλλα άτομα που συνδέονται μαζί τους.





**Σχήμα 10.** Αναπαράσταση δύο ατόμων ενός μορίου που δονούνται κατά τη διεύθυνση του δεσμού.

Ένα τέτοιο απλό σύστημα θα τεθεί σε παλμική κίνηση με απορρόφηση ακτινοβολίας IR, που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας. Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας τα άτομα του μορίου δονούνται κατά μήκος του δεσμού, όπως δονούνται δυο σφαίρες ενωμένες με ελατήριο, με μεταβολή του μήκους του δεσμού με εναλλάξ συρρίκνωση και επέκταση του δεσμού. Ο νόμος του Hooke εφαρμοζόμενος στο διατομικό μόριο δίνει για τη συχνότητα δόνησης  $\nu$  του δεσμού:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (\text{σε cm}^{-1}) \quad (2)$$

όπου  $k$ : η σταθερά δύναμης του δεσμού (σταθερά ισχύος του δεσμού) σε dyn/cm

και  $\mu$ : η ανηγμένη μάζα, δηλαδή ο αρμονικός μέσος όρος των ατομικών μαζών που δίνεται από την σχέση:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \Rightarrow \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

όπου  $m_A$ ,  $m_B$  είναι οι μάζες των δύο ατόμων σε gr.

Συνδυάζοντας την εξίσωση (2) με τη σχέση  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$  έχουμε:  $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu}$

Η σταθερά δύναμης  $k$  του δεσμού εξαρτάται κυρίως από το είδος του (απλός, διπλός ή τριπλός) και το είδος των ατόμων που συνδέει και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο ισχυρότερος είναι ο χημικός δεσμός. Για παράδειγμα για το δεσμό C-C είναι περίπου  $5 \cdot 10^5$  dynes/cm, για το δεσμό C=C είναι περίπου  $10 \cdot 10^5$  dynes/cm και για το δεσμό C≡C είναι περίπου  $15 \cdot 10^5$  dynes/cm. Επίσης, οι χαρακτηριστικές ομάδες που υπάρχουν σε ένα μόριο μπορούν να θεωρηθούν ως ανεξάρτητοι ταλαντωτές, ασχέτως από τη συνολική δομή του μορίου στο οποίο ανήκουν. Για παράδειγμα ο

διπλός δεσμός C=C στην ομάδα  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  δε διαφέρει σημαντικά στο φάσμα του προπυλενίου ( $1651\text{ cm}^{-1}$ ) από το φάσμα του  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $1632\text{ cm}^{-1}$ ). Έτσι η ιδιαιτερότητα που έχουν οι διάφορες τιμές του  $k$  και του  $\mu$  ανάλογα με το είδος των δεσμών μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων και οι διαφορές στο ποσοστό του πολλαπλού δεσμού μεταξύ τους καθιστούν τις συχνότητες δόνησης των δεσμών ένα σημαντικό και αδιαφιλονίκητο στοιχείο για την πιστοποίηση της ύπαρξης ενός συγκεκριμένου δεσμού. Παράλληλα, η μετατόπιση της συχνότητας δόνησης προς χαμηλότερες τιμές δεδομένου ότι τα άτομα που εμπλέκονται στο δεσμό παραμένουν τα ίδια (άρα το  $\mu$  διατηρείται σταθερό) υποδηλώνει τη μείωση της σταθεράς δεσμού  $k$  κι επομένως την εξασθένηση του χημικού δεσμού. Τέλος, η αντικατάσταση ατόμων με ισότοπά τους μπορεί να προβλεφθεί άμεσα με την υπέρυθρη φασματοσκοπία (πίνακας 5) μιας και η χρήση ισωτόπων μετατοπίζει τις κορυφές βάσει ενός παράγοντα, όπως φαίνεται στον πίνακα 6 [11].

Μόριο	Συχνότητα δόνησης ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2143
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	2096
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	2091
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	2042

**Πίνακας 5.** Μεταβολές στη συχνότητα δόνησης του μορίου CO λόγω παρουσίας ισωτόπων

Mode 1	Mode 2	Isotopic shift factor	Mode 1 (cm <sup>-1</sup> )	Mode 2 (cm <sup>-1</sup> )
<sup>14</sup> N – <sup>14</sup> N	<sup>14</sup> N – <sup>15</sup> N	0.98319	2250	2212
	<sup>15</sup> N – <sup>15</sup> N	0.96609	2250	2174
<sup>14</sup> N – <sup>16</sup> O	<sup>15</sup> N – <sup>16</sup> O	0.98206	1900	1866
	<sup>14</sup> N – <sup>18</sup> O	0.97373	1900	1850
	<sup>15</sup> N – <sup>18</sup> O	0.95530	1900	1815
<sup>14</sup> N – H	<sup>15</sup> N – H	0.99778	3500	3492
	<sup>14</sup> N – D	0.73030	3500	2556
	<sup>15</sup> N – D	0.72725	3500	2545

**Πίνακας 6.** Υπολογισμένες μετατοπίσεις λόγω παρουσίας ισοτόπων σε ορισμένες δονήσεις τάσης που περιέχουν άτομα N και O.

Σε πρώτη προσέγγιση, η υπόθεση των αρμονικών δυνάμεων είναι σε συμφωνία με τα πραγματικά μόρια σε ΚΣ. Πάντως, η μοριακή κίνηση διέπεται από την κβαντική θεωρία, που περιορίζει την αποθηκευμένη ενέργεια στη δόνηση,  $E_v$ , έτσι ώστε να επιτρέπονται οι ενεργειακές μεταπτώσεις που καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό  $v$ .

$$E_v = (v+1/2) h \nu \quad (3)$$

Όπου  $v=0, 1, 2, 3, \dots$

Αν ένα μόριο υφίσταται μια μετάπτωση από τη χαμηλότερη στάθμη ( $v=0$ ) στην πρώτη ( $v=1$ ), απορροφώντας υπέρυθρη ακτινοβολία, η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας δίνεται από την αρχή του Bohr,  $h \nu = E_1 - E_0$

Η εξίσωση (3) δίνει  $E_0 = \frac{1}{2} h \nu$  και  $E_1 = \frac{3}{2} h \nu$ .

Με αντικατάσταση:  $(E_1 - E_0) / h = \nu$

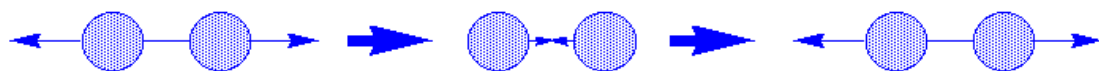
Συνοπτικά, η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί τη διέγερση του μορίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες: η κανονική δόνηση έχει την ίδια

συχνότητα με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η διαδικασία απορρόφησης συμβαίνει μόνο αν υπάρχει μεταβολή στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού.

Με τον ίδιο τρόπο μια μετάπτωση από τη χαμηλότερη στάθμη ( $v=0$ ) στη δεύτερη ( $v=2$ ) θα συμβεί με μια συχνότητα  $2\nu$ .

Σύμφωνα με το νόμο κατανομής του Boltzmann, όλα σχεδόν τα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη δόνησης ( $v=0$ ) στη θερμοκρασία δωματίου. Άρα οι μεταπτώσεις δόνησης σ ένα μόριο περιορίζονται σ αυτές που προέρχονται από τη χαμηλότερη στάθμη. Πάντως, ένας κανόνας επιλογής απαγορεύει τις μεταπτώσεις που οι μεταβολές του κβαντικού αριθμού  $v$  είναι μεγαλύτερες από μια μονάδα. Αυτός ο κανόνας περιορίζει τις παρατηρούμενες μεταπτώσεις στις θεμελιώδεις συχνότητες  $\nu$  δηλαδή τα φάσματα δόνησης θα έχουν μόνο χαρακτηριστικές συχνότητες που αντιστοιχούν στους διάφορους δεσμούς μέσα στο μόριο.

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δεν μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη. Δηλαδή, ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Ας πάρουμε για παράδειγμα την επιμήκυνση του δεσμού. Αν και συνήθως αναφερόμαστε στα μήκη δεσμών σα να ήταν δεδομένα, οι αριθμοί που αναφέρονται αποτελούν μέσους όρους. Στην πραγματικότητα, οι δεσμοί συνεχώς δονούνται και κάμπτονται, με συνέπεια το μήκος τους να αυξομειώνεται. Έτσι, ένας τυπικός δεσμός C – H, με μέσο μήκος  $1,10 \text{ \AA}$ , στην πραγματικότητα πάλλεται σε ορισμένη συχνότητα και διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται. Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο δονητικών συχνοτήτων.



Σ αυτόν τον κανόνα επιλογής υπακούουν μόνο οι τέλει αρμονικές δονήσεις. Στην πράξη, ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα υπερύθρου μιας ουσίας συνήθως είναι διαφορετικός από τον θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για τους εξής λόγους :

- Ορισμένες από τις δονήσεις του μορίου είναι ανενεργές
- Δύο δονήσεις είναι δυνατόν να έχουν την ίδια ακριβώς συχνότητα, λόγω συμμετρίας οπότε ταυτίζονται (εκφυλισμένες δονήσεις)

- Μια ταινία απορρόφησης είναι δυνατόν να βρίσκεται έξω από την περιοχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου
- Οι συχνότητες δύο δονήσεων διαφέρουν τόσο λίγο μεταξύ τους, ώστε το φασματοφωτόμετρο να μη μπορεί να διαχωρίσει τις αντίστοιχες ταινίες

Ο μεγάλος αριθμός των ταινιών απορρόφησης συχνά καθιστά το φάσμα υπέρυθρου μιας ένωσης πολύ πολύπλοκο, αυτή όμως η πολυπλοκότητα προσδίδει στο φάσμα τη μοναδικότητα και ιδιαιτερότητά του, οι οποίες επιτρέπουν την ταυτοποίηση της ένωσης με πλήρη βεβαιότητα και τη διάκριση της από άλλες ενώσεις, παρόμοιας σύνταξης.

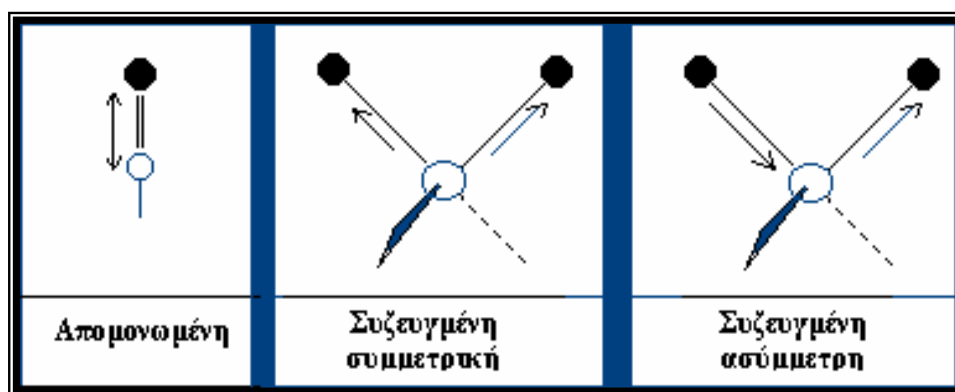
Βασική προϋπόθεση για να εμφανιστεί απορρόφηση κατά τη δόνηση ενός δεσμού είναι να προκαλείται μεταβολή της πολικότητας του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησης αυτής. Για το λόγο αυτό οι πολικές ομάδες: O–H, N–H, C=O, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> δίνουν τις εντονότερες απορροφήσεις ενώ αντίθετα οι συμμετρικές ενώσεις όπως π.χ. R – C ≡ C – R, R<sub>2</sub> – C = C – R<sub>2</sub> κλπ, δεν παρουσιάζουν απορροφήσεις για τις συμμετρικές δονήσεις τάσης των πολλαπλών δεσμών, που συμπίπτουν με τους άξονες συμμετρίας των μορίων αυτών. Μερικοί από τους δεσμούς αυτούς δίνουν απορροφήσεις πολύ χαμηλής έντασης στο IR αλλά απορροφούν έντονα στη φασματοσκοπία Raman.

### 2.3.3 Θεμελιώδεις Τρόποι Δόνησης

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

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

1. **Δονήσεις τάσης (stretching vibrations).** Είναι εκείνες κατά τις οποίες δυο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Είτε είναι μεμονωμένες δονήσεις (όπως ο δεσμός O – H) είτε συζευγμένες (π.χ. η ομάδα μεθυλενίου). Οι συζευγμένες δονήσεις είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 11.** Δονήσεις τάσης

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

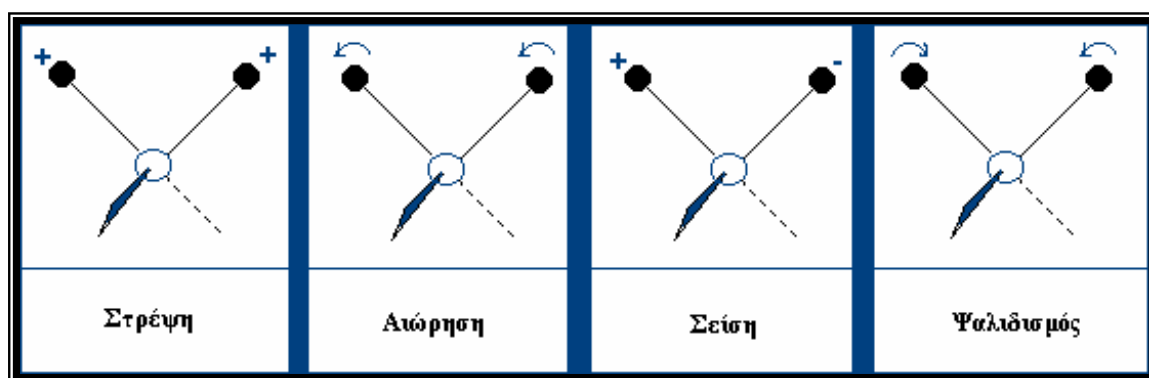
2. **Δονήσεις κάμψης (bending vibrations).** Χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Οι δονήσεις κάμψης δίνουν απορροφήσεις σε μικρότερες συχνότητες από τη βασική. Οι κάμψεις αρωματικών ομάδων, π.χ. C-H που λαμβάνουν χώρα στο επίπεδο του πυρήνα του φαινυλίου σημειώνονται με το σύμβολο  $\delta(\text{C-H})$ , ενώ αυτές που συμβαίνουν εκτός του επιπέδου σημειώνονται με  $\gamma(\text{C-H})$ .

3. **Δονήσεις σείσης (wagging vibrations).** Παράγονται όταν μια μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δυο δεσμούς. Τέτοιες δονήσεις σημειώνονται με το σύμβολο  $\omega(\text{AB})$ .

4. **Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations).** Συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας. Το σύμβολο με το οποίο σημειώνουμε αυτό τον τρόπο δόνησης είναι το  $\rho(AB)$ .

5. **Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations).** Συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου. Τέτοιες δονήσεις αναφέρονται με το σύμβολο  $\tau(AB)$ .

6. **Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations).** Παράγονται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση. Στις δονήσεις αυτές δίνεται το σύμβολο  $s(AB)$ .



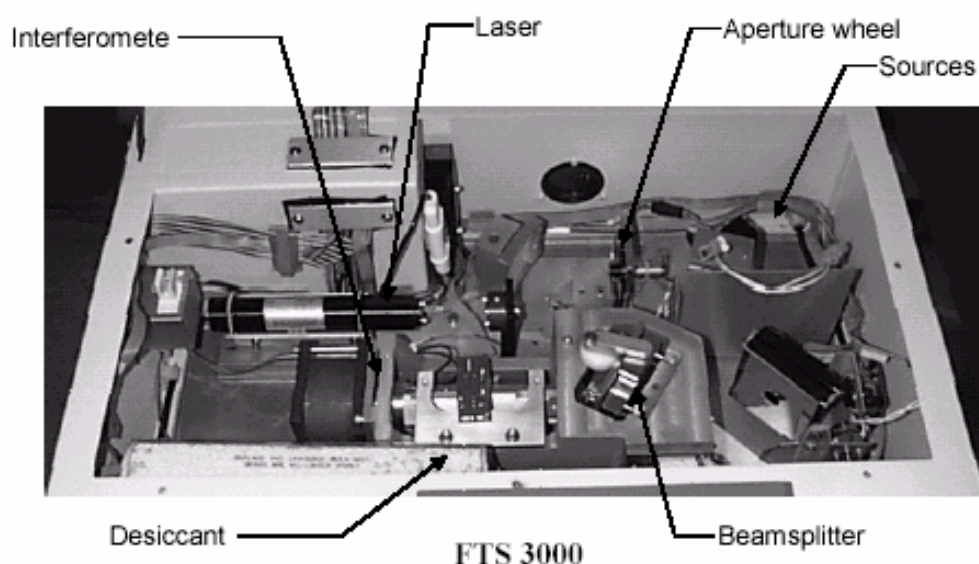
**Σχήμα 12.** Θεμελιώδεις τρόποι δόνησης εκτός των δονήσεων τάσης.

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

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

## 2.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Ένα φασματομέτρο FTIR αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο, τον ανιχνευτή και άλλες οπτικές συσκευές (διαχωριστή δέσμης, καθρέφτες κλπ). Καθένα από τα παραπάνω είναι σχεδιασμένο για να λειτουργεί σε ένα συγκεκριμένο εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ο συνδυασμός συγκεκριμένης πηγής, διαχωριστή δέσμης και ανιχνευτή καθορίζει την εμβέλεια απόδοσης και τη βέλτιστη λειτουργία του φασματοφωτομέτρου. Η επιλογή καθενός από τα παραπάνω συστατικά του συστήματος εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται και διαφέρει όταν στοχεύει σε ανάλυση δειγμάτων στο εγγύς, το θεμελιώδες ή το άπω της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Τέλος, ο χειρισμός των δεδομένων λαμβάνει συνήθως μέρος σε ένα σύστημα υπολογιστή.



**Σχήμα 13.** Η οργανολογία ενός φασματοφωτομέτρου FTIR



### 2.4.1. Πηγές

Η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν εξαρτάται από τον τύπο της οργανολογίας που χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει την ακτινοβολία. Ωστόσο μια ιδανική πηγή ακτινοβολίας πρέπει να εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα υψηλής και ομοιόμορφης έντασης σε όλη την περιοχή του μήκους κύματος που ενδιαφέρει. Οι πηγές πρέπει να διαθέτουν τις παρακάτω ιδιότητες:

- σταθερή ένταση ακτινοβολίας
- μεγάλη ένταση ακτινοβολίας
- ένταση ακτινοβολίας ανεξάρτητη από το μήκος κύματος
- η παραγόμενη ακτινοβολία να καλύπτει όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ως πηγες υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται οι λυχνίες βολφραμίου για το εγγύς υπέρυθρο ενώ για το θεμελιώδες και το άπω χρησιμοποιούνται κεραμικές πηγές. Δύο πολύ γνωστές πηγές είναι οι λυχνία Global και η Nernst.

#### *Λυχνία Global*

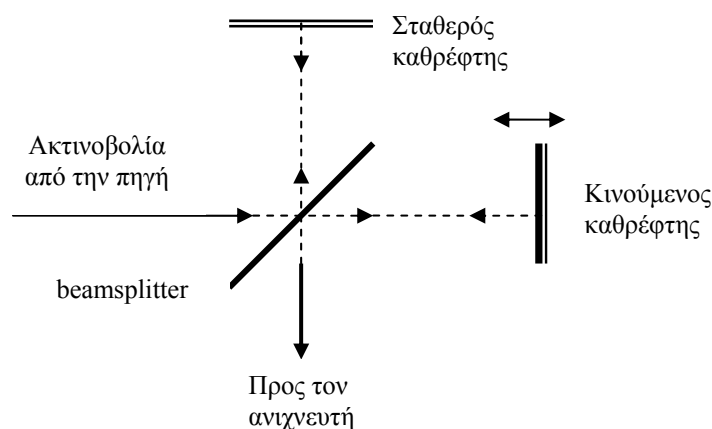
Αυτή η πηγή είναι φτιαγμένη από καρβίδιο πυριτίου (SiC) και τα άκρα της λειτουργούν ως ηλεκτρόδια. Η ροή ηλεκτρικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας, που προκαλεί εκπομπή ακτινοβολίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000°C. Η ψύξη με νερό απαιτείται γι αυτόν τον τύπο πηγής γιατί τα ηλεκτρόδια πρέπει να ψύχονται. Αυτό το επιπλέον επίπεδο πολυπλοκότητας κάνει τη συγκεκριμένη πηγή λιγότερο εύχρηστη και πιο ακριβή. Ωστόσο, ένα πλεονέκτημά της είναι η μεγάλη ικανότητα εκπομπής κάτω από 80cm<sup>-1</sup>, κάτι που την καθιστά χρήσιμη στην περιοχή του άπω υπέρυθρου φάσματος.

#### *Λυχνία Nernst*

Πρόκειται για μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας που αποτελεί μίγμα οξειδίων ύτριου και ζirkονίου κι έχει ένα φάσμα εκπομπής που μοιάζει με εκείνο του μέλανος σώματος στους 1800K. Είναι μονωτής σε θερμοκρασία δωματίου και γίνεται αγωγός μετά από προθέρμανση. Επρόκειτο για δημοφιλή πηγή αλλά έχει σταματήσει να χρησιμοποιείται ευρέως λόγω των πολλών μειονεκτημάτων που παρουσιάζει, όπως η μικρή διάρκεια ζωής και η μηχανική αστάθεια.

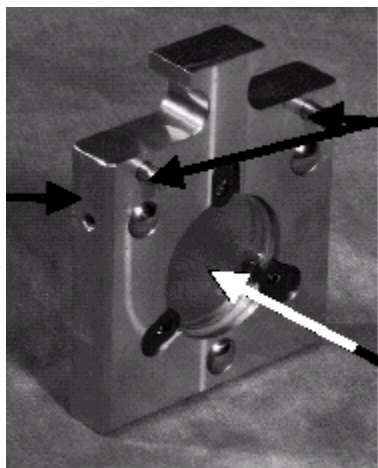
### 2.4.2. Συμβολόμετρο

Το συμβολόμετρο αποτελείται από 2 επίπεδους καθρέφτες, ένα σταθερό και έναν ελεύθερο να κινείται, καθώς και ένα διαχωριστή δέσμης. Η ακτινοβολία από την πηγή του υπέρυθρου χτυπά το διαχωριστή με γωνία  $45^0$ . Η χαρακτηριστική ιδιότητά του είναι ότι διαπερνά και αντανακλά ίσα μέρη της ακτινοβολίας. Όταν η φωτεινή δέσμη προσπίπτει στο διαχωριστή ένα μέρος ανακλάται στον σταθερό καθρέφτη και ένα μέρος μεταδίδεται σε ένα κινητό καθρέφτη. Οι ακτίνες που ανακλώνται από τους καθρέφτες επανέρχονται στο διαχωριστή όπου το μισό κάθε ακτίνας μεταδίδεται και το μισό ανακλάται. Μια δέσμη ενωμένη πλέον διέρχεται στη διεύθυνση του ανιχνευτή και μια άλλη επανέρχεται πίσω στην πηγή. Επειδή οι αποστάσεις των δύο κατόπτρων δεν είναι ίσες, τα δύο κύματα που φτάνουν στον ανιχνευτή δε βρίσκονται στην ίδια φάση. Αν τα κύματα είναι στην ίδια φάση αλληλεπιδρούν αθροιστικά δίνοντας ένα κύμα με διπλάσια ένταση. Όταν τα κύματα έχουν διαφορά φάσης  $180^0$  αλληλεπιδρούν αρνητικά και εξουδετερώνονται. Για ενδιάμεση διαφορά φάσης λαμβάνει χώρα μερική εξουδετέρωση.



**Σχήμα 14.** Σχηματική αναπαράσταση ενός συμβολομέτρου

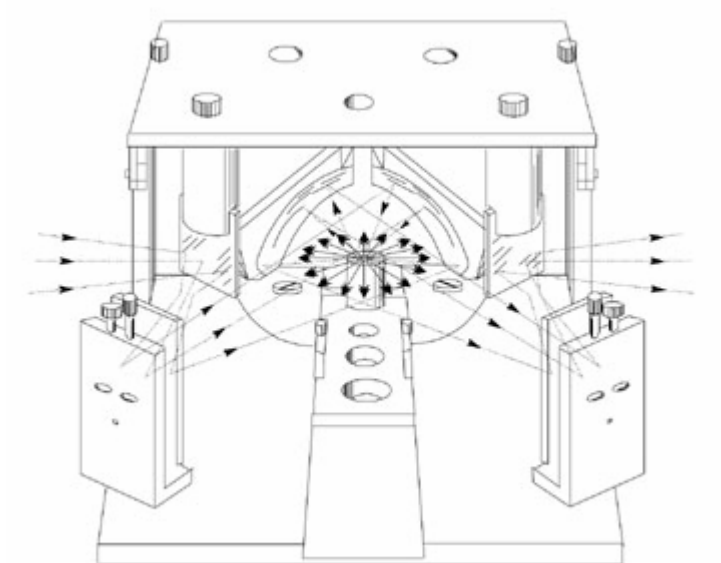
Ο διαχωριστής δέσμης ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται μπορεί να είναι τύπου Mylar (άπω υπέρυθρο), φθοριούχου ασβεστίου ή χαλαζία (εγγύς υπέρυθρο) ή βρομιούχου καλίου (θεμελιώδεις υπέρυθρο).



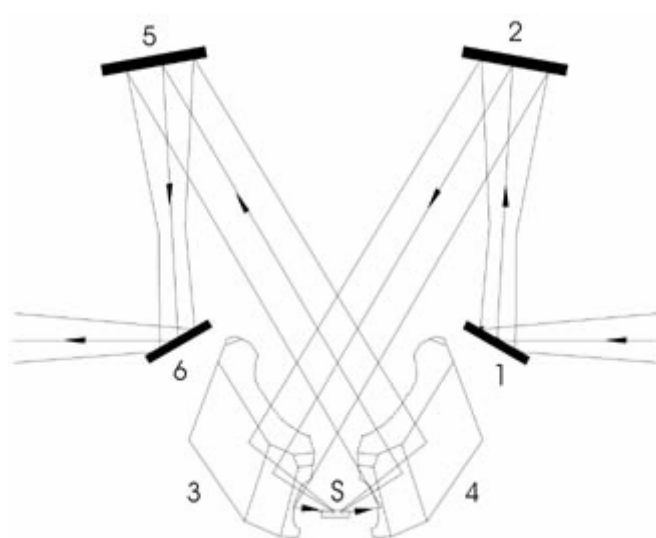
**Σχήμα 15.** Διαχωριστής δέσμης

Έτσι, σ' ένα φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην έξοδο του συμβολόμετρου και τον ανιχνευτή. Εφόσον το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, το συμβολόγραμμα περιέχει το φάσμα της πηγής και το φάσμα του δείγματος. Πρώτα καταγράφεται το συμβολόγραμμα του υπόβαθρου και μετασχηματίζεται σε φάσμα και στη συνέχεια καταγράφεται το συμβολόγραμμα δείγματος και μετασχηματίζεται σε φάσμα. Το πηλίκο του δεύτερου φάσματος με το πρώτο, είναι το φάσμα του υπέρυθρου του δείγματος.

Ο τρόπος που αλληλεπιδρά η ακτινοβολία με το δείγμα φαίνεται στα παρακάτω σχήματα. Ένας από τους δύο ελλειψοειδείς καθρέφτες εστιάζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία στο δείγμα ενώ ο δεύτερος συλλέγει την ακτινοβολία που έχει διαχυθεί από το δείγμα. Και οι δυο ελλειψοειδείς καθρέφτες έχουν μια ελαφρά κλίση προς τα μπρος. Έτσι η κατοπτρική συνιστώσα εκτρέπεται πίσω στον καθρέφτη και επιτρέπει τη συγκέντρωση της αρχικά διαχεόμενης συνιστώσας ανάκλασης.



**Σχήμα 16.** Τρόπος αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με το δείγμα



**Σχήμα 17.** Η πορεία της ακτινοβολίας από την πηγή προς το δείγμα και του ανιχνευτή με τη βοήθεια των κατόπτρων.

### 2.4.3 Ανιχνευτές υπέρυθρης ακτινοβολίας

Η οπτική δέσμη μετά την έξοδό της από το δείγμα ανιχνεύεται από ειδικές διατάξεις οι οποίες καλούνται φωτοανιχνευτές. Κάθε ανιχνευτής απορροφά την ενέργεια των φωτονίων που προσκρούουν πάνω του, και τη μετατρέπει σε μια μετρήσιμη ποσότητα, όπως είναι το μαύρισμα μιας φωτογραφικής πλάκας, το ηλεκτρικό ρεύμα ή οι θερμικές μεταβολές. Οι σύγχρονοι ανιχνευτές παράγουν ένα ηλεκτρικό σήμα, που μπορεί να μετρηθεί με ένα όργανο ανάγνωσης, έναν καταγραφέα ή έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το παραγόμενο σήμα πρέπει να σχετίζεται ποσοτικά με την ένταση που προσκρούει στον ανιχνευτή. Ο «θόρυβος» του ανιχνευτή έχει σχέση με το σήμα «υποστρώματος» που παράγεται όταν καμιά ακτινοβολία δε φτάνει στον ανιχνευτή από το δείγμα. Ο θόρυβος προκαλείται είτε από τυχαίες μεταβολές μέσα στον ανιχνευτή, είτε από άλλα παρασιτικά σήματα.

Ένας ανιχνευτής πρέπει να διαθέτει:

- i. μεγάλη ευαισθησία και χαμηλό θόρυβο, ώστε να ανιχνεύει ακτινοβολία μικρής έντασης
- ii. μικρή χρονική απόκριση
- iii. μεγάλη χρονική σταθερότητα για εξασφάλιση ποσοτικής απόκρισης
- iv. ένα ηλεκτρονικό σήμα που εύκολα ενισχύεται για τις συνηθισμένες συσκευές ανάγνωσης.

Τυπικά, η περιγραφή ενός ανιχνευτή δεν περιορίζεται στο όργανο που αλλάζει την εισερχόμενη ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα, αλλά περιλαμβάνει επίσης τα παράθυρα, τα διαφράγματα, τα δοχεία Dewar κλπ. Όλα τα παραπάνω αποτελούν τον ανιχνευτή.

Υπάρχουν δύο γενικά τάξεις ανιχνευτών υπέρυθρου. Η μια αφορά τους θερμικούς ανιχνευτές και άλλη τους ανιχνευτές φωτονίων. Οι θερμικοί ανιχνευτές λειτουργούν με διακυμάνσεις στη θερμοκρασία ενός μετάλλου λόγω της έκθεσής του στην εισερχόμενη ακτινοβολία. Η άλλη κατηγορία, οι ανιχνευτές φωτονίων ή κβάντων όπως αναφέρονται, είναι ευαίσθητοι σε αλλαγές στην ποσότητα των μη φορτισμένων φορέων στο στερεό, που εμφανίζονται από την επίδραση με την εξερχόμενη ακτινοβολία. Πρόκειται για ημιαγώγιμες διατάξεις στις οποίες ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια ενός φωτονίου της υπέρυθρης ακτινοβολίας και να διεγερθεί από τη στιβάδα σθένους στη στιβάδα επαγωγής. Οι ανιχνευτές αυτοί είναι πιο ευαίσθητοι και ταχύτεροι περιορίζονται όμως σε μικρή περιοχή φάσματος. Το μειονέκτημά τους είναι ότι πρέπει να ψυχθούν σε θερμοκρασία ίση ή μικρότερη αυτής του υγρού αζώτου.

### 2.4.3.1.Ανιχνευτής MCT

Ένας από τους πιο διαδεδομένους ανιχνευτές στην υπέρυθη φασματοσκοπία είναι ο ανιχνευτής MCT (mercury cadmium telluride). Πρόκειται για ανιχνευτή φωτονίων που λειτουργεί με υγρό άζωτο σε θερμοκρασία 77K. Αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα (10 – 20  $\mu\text{m}$ ) HgCdTe με μεταλλικά τμήματα επαφής που ορίζουν την ενεργή περιοχή. Το φωτόνια που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού διεγείρουν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα του υλικού. Το μήκος κύματος της κορυφής απόκρισης εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα του υλικού και μεταβάλλεται ανάλογα με τη σύσταση του κράματος.

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται μερικοί τυπικοί συνδυασμοί των στοιχείων του φασματοφωτομέτρου και οι αντίστοιχες συχνότητες.

#### Mid-IR

Source	Beamsplitter	Detector	Approximate Range ( $\text{cm}^{-1}$ )
Standard ceramic	KBr – extended	DTGS Peltier cooled	7500-400
Standard ceramic	KBr – extended	MCT - high sensitivity	7500-700
Standard ceramic	KBr – extended	MCT - Broad Band	7500-450
Standard ceramic	KBr – extended	MCT - linearized high sensitivity	7500-700
Standard ceramic	KBr – extended	MCT - linearized broad band	7500-450
Standard ceramic	KBr – extended	MCT - DC-coupled high sensitivity	7500-700
Standard ceramic	KBr – extended	MCT - DC-coupled broad band	7500-450

#### Near-IR

Source	Beamsplitter	Detector	Range ( $\text{cm}^{-1}$ )
Tungsten halogen	Quartz	PbSe	11000-2800
Tungsten halogen	Quartz	InSb	10800-2800
Tungsten halogen	Quartz	Silicon	15000-9000
Tungsten halogen	Calcium fluoride	PbSe	10000-2000
Tungsten halogen	Calcium fluoride	InSb	10800-1850

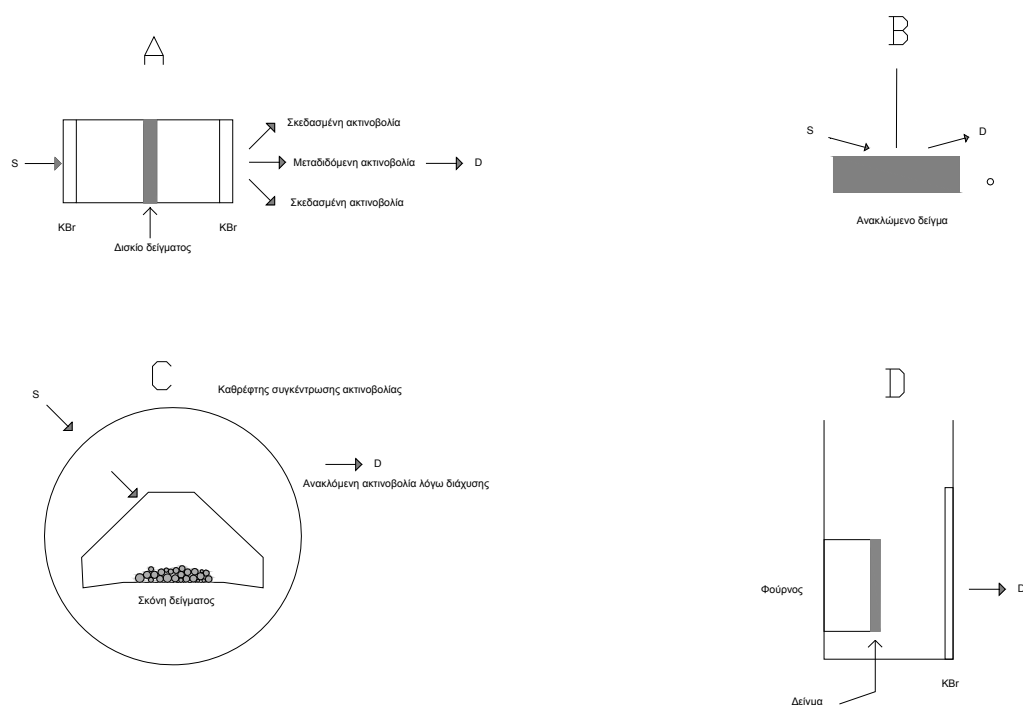
#### Far-IR

Source	Beamsplitter	Detector	Range ( $\text{cm}^{-1}$ )
Standard ceramic	Mylar (6.25 $\mu$ )	DTGS (Far-IR)	550-100
Standard ceramic	Mylar (12.5 $\mu$ )	DTGS (Far-IR)	500 - 75

**Πίνακας 7.** Συνδυασμοί στοιχείων φασματοφωτομέτρου και συχνότητες φάσματος.

### 2.4.3.2 Τεχνικές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και Κατάλυση

Υπάρχουν αρκετές μορφές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας που χρησιμοποιούνται στον τομέα της κατάλυσης, προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες για τη χημεία της επιφάνειας των διαφόρων στερεών όπως φαίνεται στο σχήμα 18 [12] .



**Σχήμα 18.** A: Μετάδοσης/ απορρόφησης IR, B: Ολικής ανάκλασης, IRRAS, C: Διαχεώμενης ανάκλασης IR, D: εκπομπής IR, S: πηγή, D: ανιχνευτής.

Ωστόσο, κάποιες από τις τεχνικές αυτές βρίσκουν συγκεκριμένη εφαρμογή σε μέταλλα ή ημιαγωγούς ή έχουν μόνο περιορισμένη εφαρμογή. Στον τομέα χαρακτηρισμού των καταλυτών οξειδίων μετάλλων δύο τεχνικές είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες: (α) η τεχνική μετάδοσης / απορρόφησης (transmission/absorption) και (β) η τεχνική διαχεώμενης ανάκλασης (diffuse reflection).

Σχετικά με την πρώτη τεχνική αξίζει να αναφερθεί ότι είναι μια από τις πλέον δυναμικές στον τομέα της κατάλυσης και ίσως η πλέον χρησιμοποιούμενη. Απαιτεί την προετοιμασία του

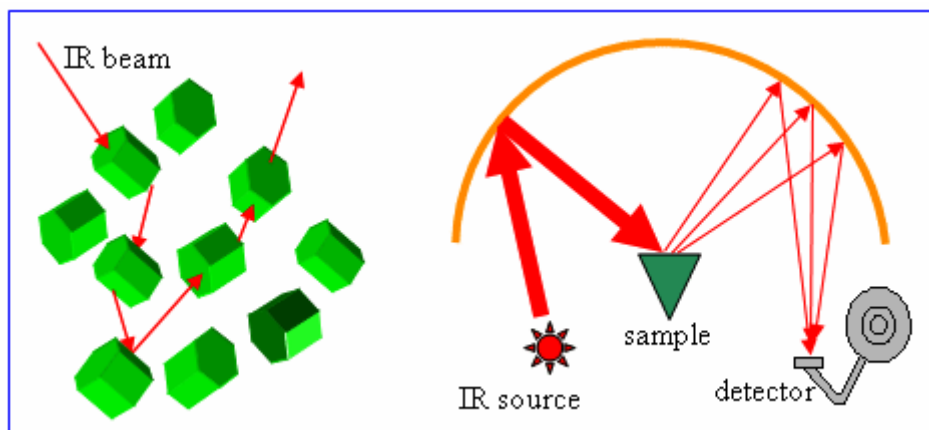
δείγματος του καταλύτη (10 – 100mg) υπό μορφή δισκίου που επιτυγχάνεται με συμπίεση καθαρής σκόνης καταλύτη με ειδική πρέσα (αποφεύγεται όμως η ανάμειξη του καταλύτη με συνδετικά υλικά για να μην υπάρξει επιμόλυνση σε υψηλές θερμοκρασίες). Έτσι, λαμβάνεται ένα συμπιεσμένο δισκίο επιφάνειας περίπου  $1\text{cm}^2$  και πάχους μερικών δεκάδων χιλιοστών. Η τεχνική transmission IR εφαρμόζεται όταν ο φορέας απορροφά ασθενώς. Αυτή είναι τυπική περίπτωση φορέων οξειδίων μετάλλων που απορροφούν σε συχνότητες πάνω από  $1000\text{cm}^{-1}$  περίπου, ενώ οι καταλύτες των οποίων ο φορέας περιέχει άνθρακα δε μπορούν να μελετηθούν με τη μέθοδο αυτή. Μια άλλη σημαντική συνθήκη είναι ότι τα σωματίδια του φορέα πρέπει να είναι μικρότερα από το μήκος κύματος της IR ακτινοβολίας για να αποφευχθούν φαινόμενα σκέδασης.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των τεχνικών της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μελέτη καταλυτών *in situ*. Το σημαντικό σημείο στην περίπτωση αυτή είναι η κατασκευή ενός διαπερατού στο υπέρυθρο «παράθυρου» το οποίο θα αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Στην περίπτωση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διαχεώμενης ανάκλασης (Diffuse reflectance IR – DRIFT) τα δείγματα μπορούν να μελετηθούν υπό μορφή σκόνης. Η τεχνική αυτή δεν απαιτεί ιδιαίτερη προσπάθεια για την προετοιμασία του δείγματος και πλεονεκτεί έναντι της προηγούμενης γιατί δεν εμφανίζονται προβλήματα περιορισμού διάχυσης που σχετίζονται με τα έντονα συμπιεσμένα δισκία. Αποτελεί την πλέον κατάλληλη μέθοδο για σωματίδια που απορροφούν έντονα ή σκεδάζουν την ακτινοβολία, όπως συμβαίνει στα πολύ πορώδη υλικά.

Όταν η IR ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα μπορεί είτε να ανακλαστεί από την επιφάνεια ενός σωματιδίου είτε να μεταδοθεί μέσα απ το σωματίδιο. Το πρώτο μέρος της ακτινοβολίας που ανακλάται, τυπικά χάνεται. Το μέρος εκείνο που διαπερνά το σωματίδιο μπορεί πάλι είτε να ανακλαστεί είτε να διαπεράσει στο επόμενο σωματίδιο. Η διαδικασία αυτή μπορεί να συμβεί πολλές φορές στο εσωτερικό του δείγματος, αυξάνοντας το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Με τη μέθοδο DRIFT η σκεδασμένη λόγω διάχυσης ακτινοβολία συγκεντρώνεται σε έναν ελλειψοειδή καθρέφτη και στη συνέχεια εστιάζεται στον ανιχνευτή όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.





**Σχήμα 19.** Τρόπος επίδρασης της ακτινοβολίας στην μέθοδο DRIFTS

Το υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης στην περίπτωση αυτή περιγράφεται από τη συνάρτηση Kubelka – Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

όπου:

K: συντελεστής απορρόφησης που είναι συνάρτηση της συχνότητας  $\nu$

S: συντελεστής σκέδασης

$R_{\infty}$ : η ανάκλαση δείγματος άπειρου πάχους, συνάρτηση της συχνότητας  $\nu$

Ένα σημαντικό πρόβλημα της τεχνικής αυτής υπήρξε η μείωση της κατοπτρικής ανάκλασης από το δείγμα, που δημιουργεί «αρνητικές» ζώνες στο φάσμα και δημιουργεί φαινομενικές μετατοπίσεις στις πραγματικές ζώνες απορρόφησης. Το μειονέκτημα αυτό ξεπεράστηκε με το σχεδιασμό κατάλληλων για την μέθοδο αυτή κελιών. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής έναντι της προηγούμενης συνοψίζονται ως εξής: (α) ευκολότερη προετοιμασία δείγματος, (β) εφαρμογή σε δείγματα που διαχέουν πολύ μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας για να εφαρμοστούν στην μέθοδο μετάδοσης / απορρόφησης, υποθέτοντας ότι η ειδική επιφάνεια είναι αρκετά υψηλή ώστε να ανιχνευτούν οι επιφανειακές δονήσεις και (γ) ελαφρώς χαμηλότερη ευαισθησία σε φαινόμενα αγωγιμότητας απ το δείγμα λόγω επίδρασης του λόγου επιφάνεια / μέγεθος δείγματος.

Μετρήσεις σε δείγματα καταλυτών τόσο με τη μέθοδο DRIFT όσο και τη Transmission έδειξαν περιορισμό σε συχνότητες πάνω από την περιοχή που απορροφά ο φορέας (κάτω από  $1250\text{cm}^{-1}$ ). Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται η τεχνική εκπομπής της IR (Infrared Emission Spectroscopy – IRES). Όταν ένα υλικό θερμαίνεται στους  $100^{\circ}\text{C}$  ή και παραπάνω, εκπέμπει φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας στο οποίο όλες οι χαρακτηριστικές δονήσεις εμφανίζονται ως κορυφές. Παρόλο που η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι ανιχνεύει τις χαμηλές συχνότητες όπως είναι εκείνες των δεσμών μετάλλου – οξυγόνου, έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών.

Για τη λήψη υπέρυθρων φασμάτων ρόφησης αερίων στην επιφάνεια μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί η υπέρυθρη φασματοσκοπία απορροφούμενης ανάκλασης (Reflection absorption infrared spectroscopy – RAIRS ή IRAS). Στην περίπτωση αυτή η ακτίνα IR πέφτει πάνω στο δείγμα υπό γωνία πχ. σχεδόν παράλληλη στην επιφάνεια. Κατά την ανάκλαση η κάθετη στην επιφάνεια συνιστώσα της ακτίνας διεγείρει εκείνες τις στάθμες δόνησης του χημοροφημένου μορίου για τις οποίες η διπολική ροπή του αλλάζει. Αυτός ο κανόνας είναι τυπικός στην τεχνική IRAS.

### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

#### **3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ**

Ο φορέας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των καταλυτών είναι  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich) με ειδική επιφάνεια  $\text{BET } 155\text{m}^2/\text{g}$ .

Για την παρασκευή των προωθημένων με νάτριο καταλυτών Pt ο φορέας αλούμινας αρχικά εμποτίστηκε με διάλυμα  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  κατάλληλης συγκέντρωσης προκειμένου να επιτευχθεί φόρτιση 0.5wt% σε Pt. Μετά από ξήρανση σε αέρα για 12h στους  $110^{\circ}\text{C}$  το δείγμα χωρίστηκε σε δύο μέρη. Καθένα από αυτά εμποτίστηκε με υδατικό διάλυμα  $\text{NaNO}_3$  κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να προκύψουν οι προωθημένοι καταλύτες  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  με 5.0 και 10.0wt%Na αντίστοιχα. Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση των δειγμάτων στους  $110^{\circ}\text{C}$  για 12h και στη συνέχεια στους  $450^{\circ}\text{C}$  για 24h. Οι καταλύτες 0.5wt%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  με 5.0 και 10.0wt% Na αναφέρονται στο εξής ως  $\text{Pt}(\text{Na}5)/\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}(\text{Na}10)/\text{Al}_2\text{O}_3$  αντίστοιχα ενώ ο μη προωθημένος ως  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

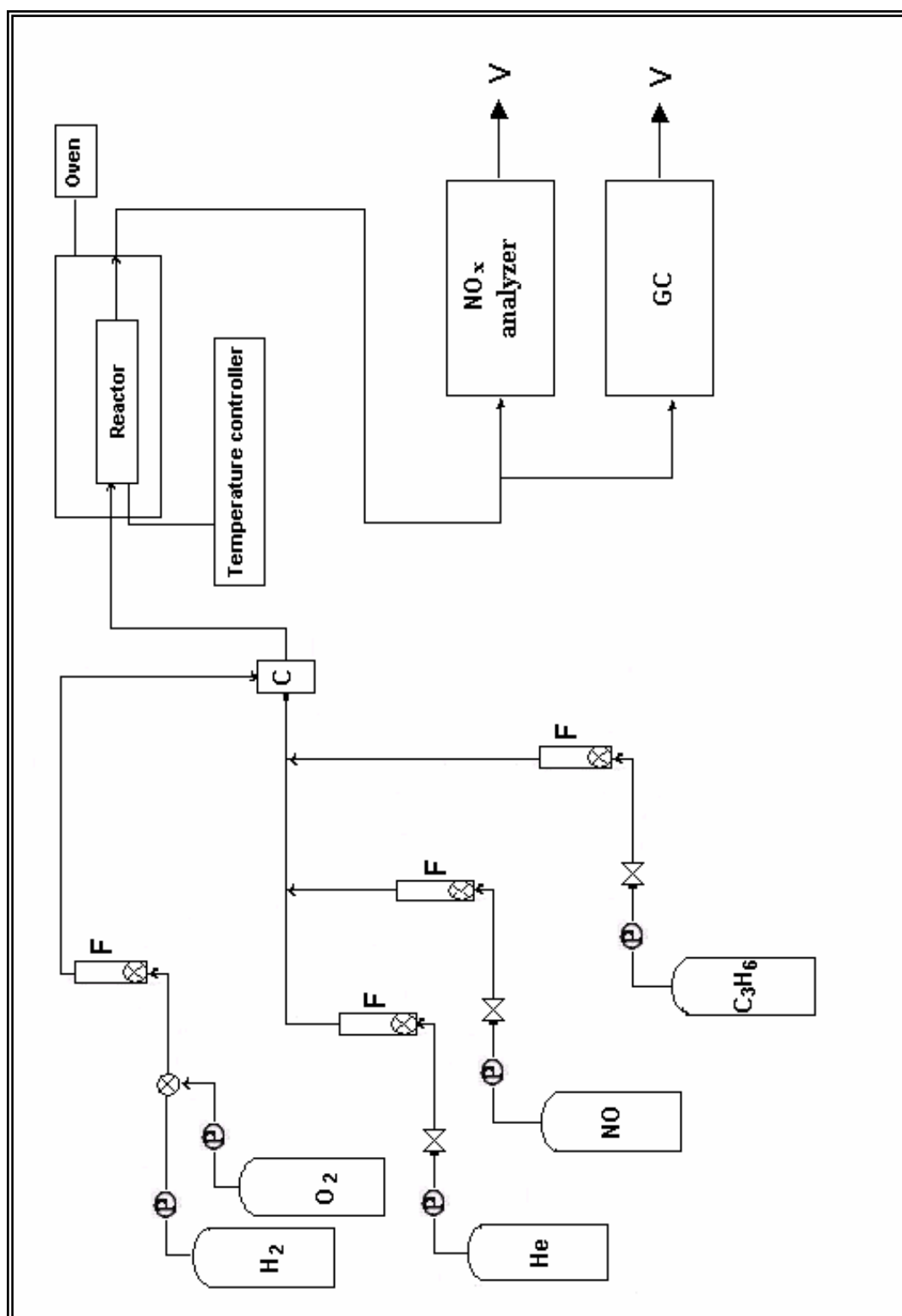
Ο καταλύτης  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό του φορέα σε υδατικό διάλυμα  $\text{NaNO}_3$  προκειμένου να επιτευχθεί φόρτιση 10wt% Na. Ακολούθησε ξήρανση του δείγματος σε αέρα στους  $110^\circ\text{C}$  και στους  $45^\circ\text{C}$  για 24h. Ο καταλύτης αυτός αναφέρεται στο εξής ως  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Τέλος, σημειώνεται ότι η φόρτιση του κάθε καταλύτη σε Na επιλέχθηκε βάσει προηγούμενων μελετών που αφορούν την επίδραση του νατρίου στις καταλυτικές ιδιότητες του καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  κατά την αναγωγή του NO από  $\text{C}_3\text{H}_6$  [10].

## 3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 3.2.1 Πειράματα Ενεργότητας

Η αρχική επιλογή για φόρτιση σε Na των καταλυτών  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  που μελετήθηκαν με τη μέθοδο DRIFTS, οφείλεται στα αποτελέσματα των πειραμάτων που είχαν πραγματοποιηθεί από την ερευνητική ομάδα των Yentekakis et al [10]. Ωστόσο, στους καταλύτες της παρούσης εργασίας πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ενεργότητας. Οι δύο καταλύτες που μελετήθηκαν ήταν οι  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}(\text{Na5})/\text{Al}_2\text{O}_3$  με σκοπό να επαληθευτεί η προωθητική δράση του Na κατά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από προπυλένιο.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: ο αντιδραστήρας φορτίζεται με ποσότητα του καταλυτικού δείγματος 7,5 mg (κοκκομετρίας 180 – 250  $\mu\text{m}$ ) που έχει αναμιχθεί με 80 mg  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η καταλυτική κλίνη συγκρατείται μεταξύ δύο διαχωριστών από υαλοβάμβακα Quartz και ένα θερμοστοιχείο τύπου K τοποθετείται στο κέντρο αυτής για συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας. Μίγμα αντιδρώντων σταθερής σύστασης 1000ppm NO, 1000ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  με συνολική ογκομετρική παροχή 80cc/min διοχετεύεται διαμέσου του αντιδραστήρα και η θερμοκρασία μεταβάλλεται από RT μέχρι  $500^\circ\text{C}$  βηματικά. Σε κάθε θερμοκρασία και μετά από αναμονή ~20min για επίτευξη μόνιμης κατάστασης λαμβάνονται οι μετρήσεις. Η ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων πραγματοποιείται στον αέριο χρωματογράφο (SHIMADZU – 14B) και στον αναλυτή οξειδίων αζώτου (Thermo Environmental Instruments). Ο διαχωρισμός των αερίων  $\text{N}_2$ , NO,  $\text{C}_3\text{H}_6$  και CO επιτυγχάνεται στη στήλη molecular sieve 5A στους 353K ενώ τα  $\text{CO}_2$  και  $\text{N}_2\text{O}$  διαχωρίζονται στη στήλη porapak – N στην ίδια θερμοκρασία. Η πειραματική διάταξη εμφανίζεται στο σχήμα 20a.

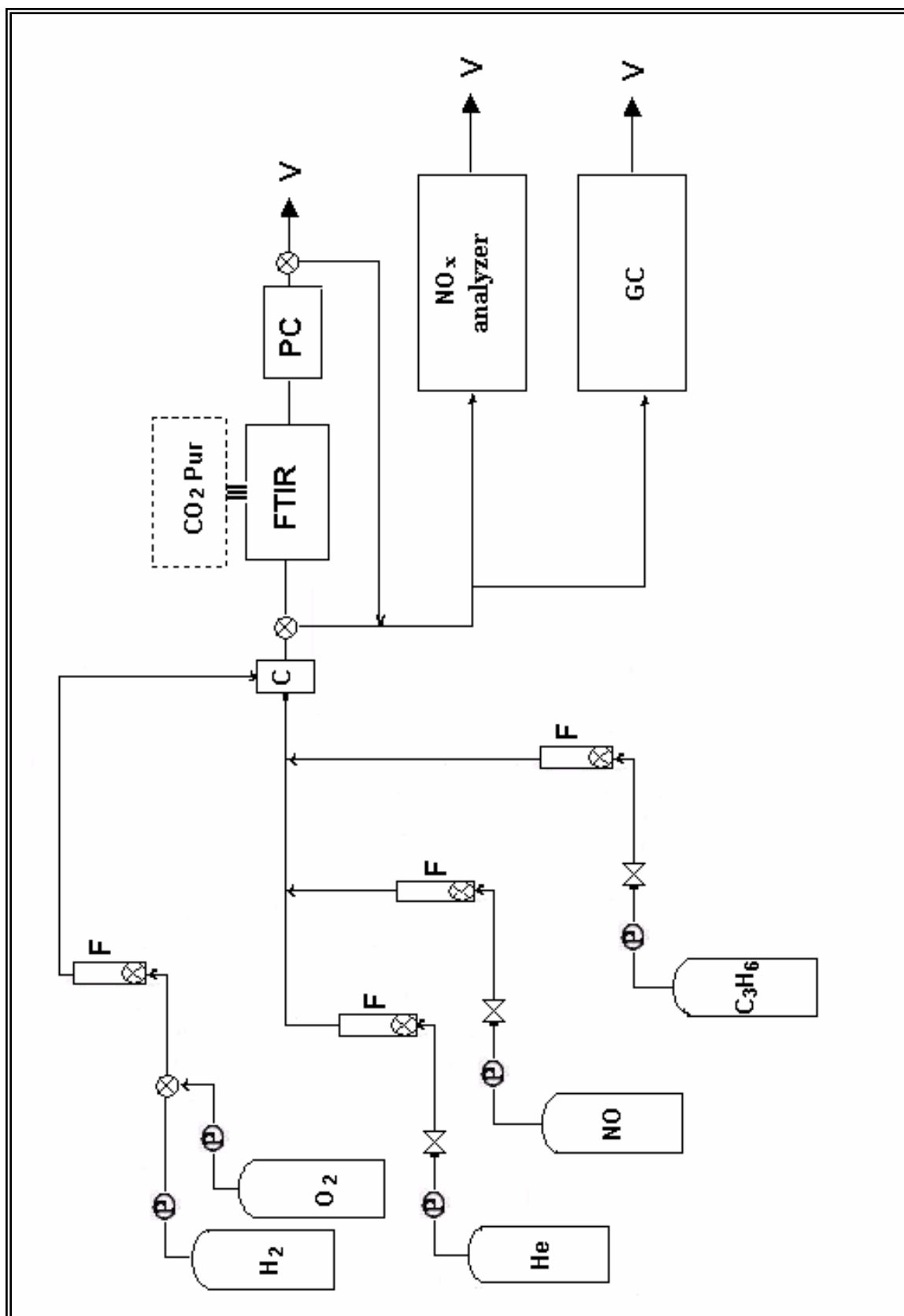


Σχήμα 20α. Πειραματική διάταξη πειραμάτων ενεργότητας

### 3.2.2 Πειράματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων DRIFTS χρησιμοποιήθηκαν: α) Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής και β) Φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000 εφοδιασμένο με σύστημα καθαρισμού αέρα (claind Italy, CO<sub>2</sub> – PUR model) και ηλεκτρονικό υπολογιστή για την επεξεργασία των δεδομένων (σχήμα 20β).

Το σύστημα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων και είναι εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, βαλβίδες και ροόμετρα για την επιλογή του μίγματος των αερίων που πρόκειται να διαβιβαστεί στο κελί του φασματοφωτόμετρου. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν 7.83% NO/He, 20.7% O<sub>2</sub>, 100%H<sub>2</sub> και 10%C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/He. Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης τα παραπάνω αέρια αραιώνονταν επιπλέον με He μεγάλης καθαρότητας (99.999%).



**Σχήμα 20β.** Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης (P: ρυθμιστής πίεσης, F: ροόμετρο μπίλιας, C: θάλαμος ανάμιξης, V: απαγωγός).

Το κάθε δείγμα καταλύτη που μελετήθηκε ήταν τοποθετημένο σε ειδικά σχεδιασμένο για *in situ* προεργασία IR κελί (Specac, Environmental Chamber DRIFT model) υπό μορφή λεπτόκοκκης σκόνης (μάζας ~80mg) με επιμελώς επίπεδη επιφάνεια για μεγιστοποίηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Το αέριο μίγμα διοχετεύτηκε στο IR κελί σε πίεση 1bar με συνολική παροχή για το κάθε πείραμα 60cm<sup>3</sup>/min.

Για τη λήψη των φασμάτων το φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000 είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή υδραργύρου καδμίου τελλουρίου MCT (Mercury – Cadmium – Telluride) που λειτουργεί με υγρό άζωτο σε θερμοκρασία 77K. Τα φάσματα ελήφθησαν με ανάλυση 2cm<sup>-1</sup> και σάρωση 64scans. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων οι εξωτερικοί καθρέφτες καθαρίζονταν με ξηρό αέρα απαλλαγμένο από CO<sub>2</sub> που προερχόταν από ένα σύστημα καθαρισμού αέρα (claind Italy, CO<sub>2</sub> – PUR model).

Πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας και μια σειρά πειραμάτων ενεργότητας. Η πρώτη σειρά περιλαμβάνει τη ρόφηση του NO στους 27<sup>0</sup>C ως συνάρτηση του χρόνου μέχρι την λήψη φασμάτων αμετάβλητων με το χρόνο. Πριν από τη ρόφηση το δείγμα υποβλήθηκε σε κατάλληλη επεξεργασία. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με σκοπό την μελέτη της θερμικής σταθερότητας των ροφημένων ειδών. Έτσι, υπό ροή He η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 20<sup>0</sup>C/min και ελήφθησαν φάσματα σε κάθε επιθυμητή θερμοκρασία. Η τρίτη σειρά πειραμάτων αφορά τη μελέτη της δραστηριότητας των ροφημένων στην καταλυτική επιφάνεια ειδών NO<sub>x</sub> καθώς το δείγμα εκτίθεται σε προπυλένιο. Οι δυο καταλύτες που μελετήθηκαν είναι Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το κάθε δείγμα εκτέθηκε σε NO για 1 hr στους 300<sup>0</sup>C κι έπειτα σε He για 5min ώστε να καθαρίσει η επιφάνεια από την αέρια φάση και τα ασθενώς ροφημένα είδη. Ακολούθησε ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> προκειμένου να διευκρινιστεί η δραστηριότητα των ροφημένων ειδών NO<sub>x</sub> με το αναγωγικό μέσο.

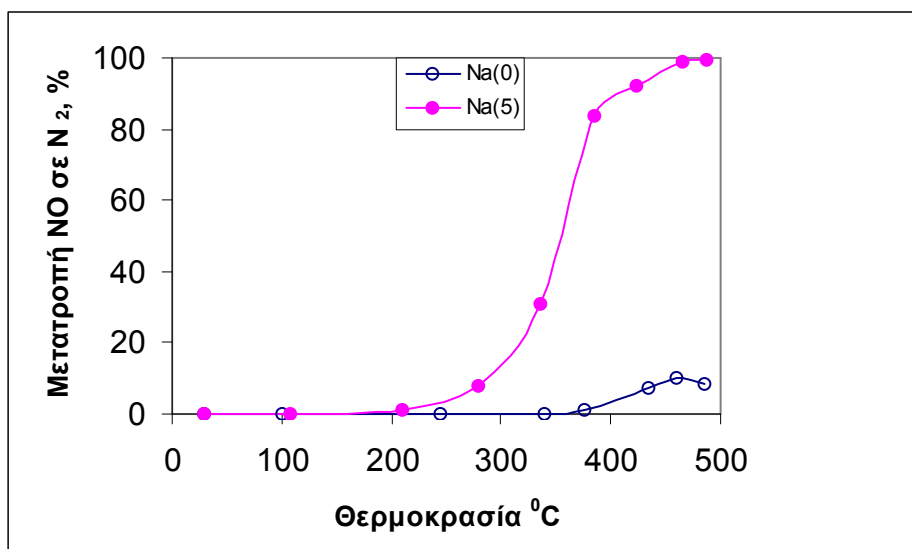
Μετά την προεργασία και πριν τη ρόφηση καταγράφηκαν φάσματα υπόβαθρου για το κάθε δείγμα και την κάθε θερμοκρασία υπό ροή He.

Η *in situ* προεργασία του δείγματος καθώς και η διαδικασία κατά τη διάρκεια των 3 σειρών πειραμάτων για τη λήψη των φασμάτων περιγράφονται στον Πίνακα I του Παραρτήματος.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΤΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ΚΑΤΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ.

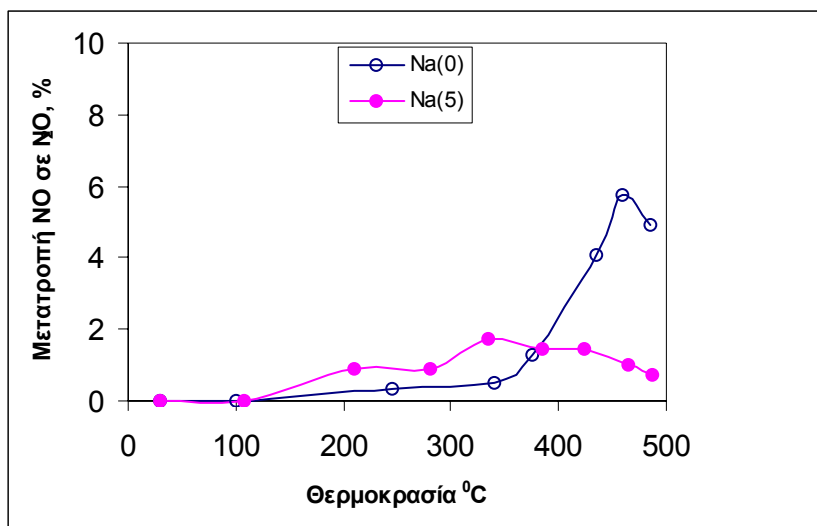
Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας, αναλύονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ενεργότητας. Το διάγραμμα του σχήματος 21 αναπαριστά την % μετατροπή του NO σε  $\text{N}_2$  για τον καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και τον προωθημένο  $\text{Pt}(\text{Na}5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Όπως γίνεται φανερό σε θερμοκρασίες καταλυτικού ενδιαφέροντος  $\sim 400^\circ\text{C}$  ο τροποποιημένος καταλύτης εμφανίζει πολύ μεγάλη αναγωγή του NO σε  $\text{N}_2$ , ξεπερνώντας το 90% όταν ο μη προωθημένος πλησιάζει το 7,5%.



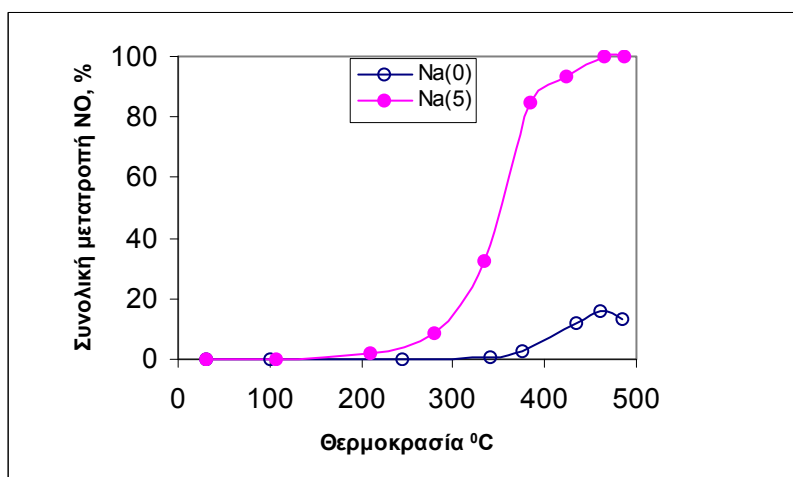
**Σχήμα 21.** Η μετατροπή του NO προς  $\text{N}_2$  στους καταλύτες  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}(\text{Na}5)/\text{Al}_2\text{O}_3$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες:  $[\text{NO}] = 1000\text{ppm}$  και  $[\text{C}_3\text{H}_6] = 1000\text{ ppm}$ . Συνολική παροχή  $80\text{cc/min}$ .



Απ την άλλη η μετατροπή του NO σε N<sub>2</sub>O στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή εμφανίζεται ιδιαίτερα χαμηλή για τον προωθημένο καταλύτη όπως φαίνεται στο σχήμα 22, ενώ στο σχήμα 23 παρουσιάζεται η συνολική μετατροπή του NO που αγγίζει τιμές 100% σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400°C.



**Σχήμα 22.** Η μετατροπή του NO προς N<sub>2</sub>O στους καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες: [NO] = 1000ppm και [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] = 1000 ppm. Συνολική πααροχή 80cc/min.

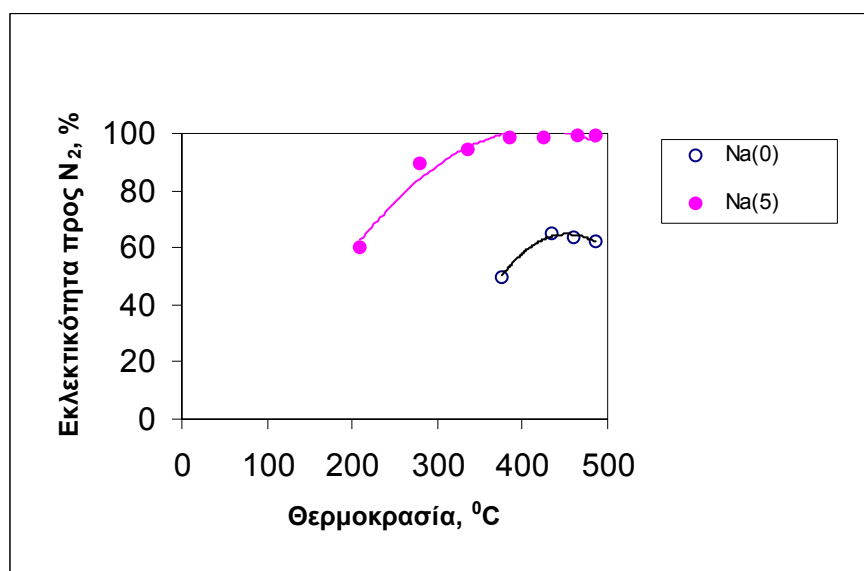


**Σχήμα 23.** Η συνολική μετατροπή του NO στους καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες: [NO] = 1000ppm και [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] = 1000 ppm. Συνολική πααροχή 80cc/min.

Τέλος στο σχήμα 24 εμφανίζεται η εκλεκτικότητα προς  $N_2$  που δίνεται από τη σχέση:

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

Ο μη προωθημένος καταλύτης εμφανίζει χαμηλότερη εκλεκτικότητα προς  $N_2$  σε σχέση με τον τροποποιημένο σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Yentekakis et al [10]. Ωστόσο οι τιμές των αποτελεσμάτων απ τα πειράματα ενεργότητας δεν ταυτίζονται με εκείνες της παραπάνω ερευνητικής ομάδας, αλλά συγκλίνουν στο ίδιο συμπέρασμα που αφορά την προώθηση του νατρίου κατά την εκλεκτική αναγωγή του NO από προπυλένιο στους συγκεκριμένους καταλύτες.



**Σχήμα 24.** Εκλεκτικότητα προς  $N_2$  του καταλύτη Pt/ $Al_2O_3$  και του προωθημένου καταλύτη Pt(Na5)/ $Al_2O_3$ .

## 4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ DRIFTS


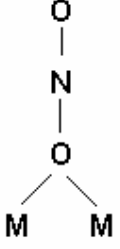
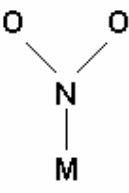
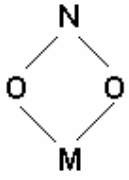
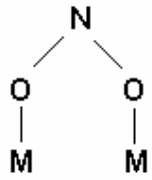
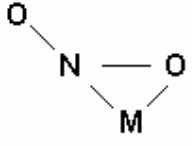
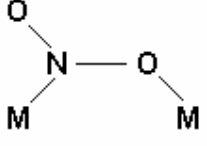
Πριν την παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο DRIFTS αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν πολλές μελέτες και πειραματικά δεδομένα που έχουν ληφθεί με χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας στον τομέα της καταλυτικής αναγωγής του NO. Οι περισσότερες έρευνες αναφέρονται στη χρήση του NO ως αρχικό μόριο υπό εξέταση και στην κατανόηση των μηχανισμών διαφόρων αντιδράσεων όπως της αναγωγής του NO, NO+CO, SCR των NO<sub>x</sub> κλπ. Όπως συμβαίνει σε κάθε καινούριο τομέα της επιστήμης, έτσι κι εδώ η ερμηνεία των υπέρυθρων φασμάτων που έχει προταθεί από διάφορους ερευνητές είναι σχετικά διαφορετική. Αυτή η διαφωνία οφείλεται κατά κύριο λόγο στην έλλειψη βάσης δεδομένων για ροφημένα είδη N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> αλλά θεωρείται δικαιολογημένη για τους εξής λόγους:

A. Εμφανίζονται πολλά είδη που συνυπάρχουν στην καταλυτική επιφάνεια. Έτσι η κατάσταση οξείδωσης του αζώτου ποικίλει από 1 – 5 (εξαιρώντας το N<sub>2</sub> και τα είδη NH<sub>x</sub>). Οι ενώσεις του αζώτου με οξυγόνο μπορούν να ροφηθούν με πολλούς τρόπους, άλλοτε μέσω του N, άλλοτε μέσω του O, ή ακόμα και ταυτόχρονα με N και O. Οι διαφορετικές δομές των συμπλόκων μεταφράζονται με αλλαγή κάθε φορά της συχνότητας δόνησης.

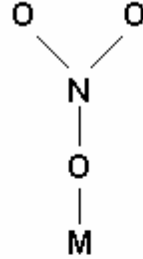
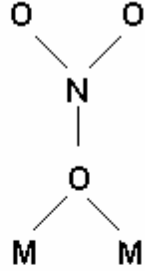
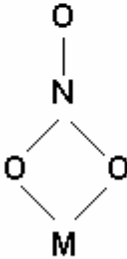
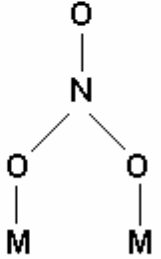
B. Στα φάσματα δόνησης είναι δυνατό και σύνηθες κάποιες ζώνες να συμπίπτουν, δυσχεραίνοντας ακόμη περισσότερο την ερμηνεία τους.

Γ. Οι περιοχές δόνησης κι επομένως οι χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων εξαρτώνται από το δείγμα της καταλυτικής επιφάνειας κι έτσι σε συγκεκριμένες περιοχές του φάσματος καθίσταται δύσκολη η ερμηνεία των ζωνών.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι πιθανές δομές των επιφανειακών ειδών NO<sub>x</sub>. Όσον αφορά τα νιτρώδη υπάρχουν δυο διαφορετικές δομές που εξαρτώνται από τον τρόπο σύνδεσης με την επιφάνεια. Όταν τα NO<sub>2</sub><sup>-</sup> συνδέονται με το ένα ή και τα δύο άτομα οξυγόνου που διαθέτουν, τότε τα αντίστοιχα είδη στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται ως σύμπλοκα nitrito. Στην περίπτωση που τα NO<sub>2</sub><sup>-</sup> συνδέονται με την επιφάνεια μέσω του N τότε καλούνται nitro είδη, ενώ όταν είναι συνδεδεμένα μέσω του O και του N καλούνται nitro – nitrito. Στην ανάλυση που ακολουθεί και στις δύο περιπτώσεις αναφέρονται ως νιτρώδη εκτός αν κρίνεται απαραίτητη η διάκρισή τους.

 <p><b>Μονοδραστικά νιτρώδη</b> Monodentate nitrito</p>	 <p><b>Μονοδραστικά γεφυρωμένα νιτρώδη</b> Bridging Monodentate nitrito</p>	 <p><b>Νιτρώδη</b> Nitro</p>	
 <p><b>Διδραστικά δακτυλιωτά νιτρώδη</b> Chelating Bidentate nitrito</p>	 <p><b>Διδραστικά γεφυρωμένα νιτρώδη</b> Bridging Bidentate nitrito</p>	 <p><b>Δακτυλιωτά νιτρώδη</b> Chelating nitro - nitrito</p>	 <p><b>Γεφυρωμένα νιτρώδη</b> Bridging nitro - nitrito</p>

**Πίνακας 8.** Πιθανές δομές των επιφανειακών ειδών  $NO_2^-$

 <p><b>Μονοδραστικά νιτρικά</b> Monodentate nitrate</p>	 <p><b>Μονοδραστικά γεφυρωμένα νιτρικά</b> Bridging Monodentate nitrate</p>
 <p><b>Διδραστικά δακτυλιωτά νιτρικά</b> Chelating Bidentate nitrate</p>	 <p><b>Διδραστικά γεφυρωμένα νιτρικά</b> Bridging Bidentate nitrate</p>

**Πίνακας 9.** Πιθανές δομές των επιφανειακών ειδών  $NO_3^-$

#### 4.2.1 Ρόφηση NO ως συνάρτηση του χρόνου σε δείγματα $\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Τα φάσματα που ελήφθησαν *in situ* κατά την αλληλεπίδραση NO με δείγματα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , στους  $27^\circ\text{C}$ , παρουσιάζονται στα Σχήματα 25 και 26 αντίστοιχα. Κατά τη ρόφηση NO σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Σχ.25) ή  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Σχ.26) εμφανίζονται αρκετές κορυφές από το πρώτο λεπτό έκθεσης. Πέρα από την αέρια φάση του NO ( $1876\text{cm}^{-1}$ ) τα φάσματα υποδηλώνουν το σχηματισμό αρκετών ροφημένων ειδών με ζώνες απορρόφησης στην περιοχή  $1650 - 1200\text{cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με τις περισσότερες IR μελέτες που αναφέρονται στην αλληλεπίδραση του NO με στερεά οξείδια όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , οι ζώνες στην παραπάνω περιοχή αποδίδονται σε διαφορετικές δομές νιτρωδών (nitro, nitrites) ( $-\text{NO}_2^-$ ) και νιτρικών (nitrates) ( $-\text{NO}_3^-$ ) συμπλόκων.

Πριν τον προσδιορισμό των παραπάνω ζωνών, σημειώνεται ότι έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την ακριβή απόδοση ανάλογων επιφανειακών ειδών. Ωστόσο, υπάρχει έντονη διαφωνία σχετικά με την ταυτοποίηση των ροφημένων ειδών κατά την έκθεση επιφάνειας  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε NO,  $\text{NO}_2$  ή  $\text{NO}+\text{O}_2$ . Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην επικάλυψη των καταστάσεων δόνησης του δεσμού N-O στην παραπάνω περιοχή. Μια πρόσφατη μελέτη ταυτοποίησης ειδών  $\text{NO}_x$  αποκαλύπτει τη δυσκολία του ακριβούς προσδιορισμού των IR ζωνών [11]. Στον Πίνακα II του Παραρτήματος, συνοψίζονται οι περιοχές στις οποίες αναμένονται οι ζώνες απορρόφησης νιτρωδών ( $-\text{NO}_2^-$ ) και νιτρικών ( $-\text{NO}_3^-$ ) συμπλόκων, λαμβάνοντας υπόψη τη βιβλιογραφία. Είναι προφανές, ότι το μεγάλο εύρος κυματαριθμών για κάθε ροφημένο είδος, καθώς και η σύμπτωση των περιοχών δόνησης, καθιστούν δύσκολη την ταυτοποίηση των ροφημένων ειδών.

Βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων και κυρίως των συνθηκών σχηματισμού των ροφημένων ειδών έγινε προσπάθεια ταυτοποίησης των ζωνών IR. Συγκρίνοντας τα σχήματα 25 και 26 δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται στην  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (σχ.25) και στο  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (σχ.26) πράγμα που δηλώνει ότι τα περισσότερα ροφημένα είδη σχετίζονται με θέσεις Al. Η μεγαλύτερη διαφορά είναι η εμφάνιση μια ασθενούς ζώνης στα  $1787\text{cm}^{-1}$  που εμφανίζεται μόνο στο δείγμα  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (σχ.26) και αποδίδεται σε NO γραμμικά συνδεδεμένο με άτομα Pt [33, 13]. Η χαμηλή ένταση αυτής της κορυφής αποδίδεται στη χαμηλή φόρτιση του μετάλλου (0.5% Pt) καθώς και σε περιορισμένη ποσότητα του NO που σχετίζεται με θέσεις Pt.

Οι κορυφές στην περιοχή  $1650 - 1200\text{cm}^{-1}$  είναι σχεδόν ταυτόσημες για τα δύο δείγματα. Τα κυριότερα είδη που αναμένονται κατά τη ρόφηση NO σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στην περιοχή αυτή είναι νιτρώδη ( $-\text{NO}_2^-$ ,  $-\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ ) και νιτρικά ( $-\text{NO}_3^-$ ) είδη (Πίνακας II).

Από το πρώτο λεπτό έκθεσης της επιφάνειας σε NO εμφανίζεται και στα δύο δείγματα μια κορυφή IR στα  $1230\text{cm}^{-1}$ . Η ένταση της κορυφής αυτής αυξάνεται με το χρόνο, φτάνει σε μέγιστο

σε χρόνο περίπου 5min και μετά μειώνεται. Η ζώνη αυτή αποδίδεται στη δόνηση τάσης  $\nu_3$  των γεφυρωμένων (bridging) νιτρωδών ( $-\text{O}-\text{N}-\text{O}-$ ) ή/και στη δόνηση  $\nu(\text{NO}_{2,s})$  των δακτυλιωτών (chelating) νιτρωδών ειδών ( $-\text{NO}_2^-$ ). Η άλλη δόνηση  $\nu_3$  των ειδών αυτών  $\nu(\text{NO}_{2,as})$  αναμένεται γύρω στα  $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$  (η δόνηση  $\nu(\text{NO}_2)$  χωρίζεται σε δύο συνιστώσες, τη συμμετρική και την ασύμμετρη ανάλογα με τον τρόπο δόνησης στο επίπεδο συμμετρίας). Μετά από 10min η ζώνη στα  $1230 \text{ cm}^{-1}$  εξαφανίζεται, υποδηλώνοντας τον μετασχηματισμό των νιτρωδών σε άλλα επιφανειακά είδη.

Η ένταση των υπόλοιπων κορυφών αυξάνεται με τον χρόνο και φτάνει τη μέγιστη τιμή της μετά από ρόφηση 40min NO. Μετά την πάροδο του χρόνου αυτού δεν παρατηρείται καμία διαφορά στα φάσματα πράγμα που υποδεικνύει τον κορεσμό της επιφάνειας από τα ροφημένα είδη καθώς και την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ αυτών.

Μετά από 60min έκθεσης του NO σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίζονται τρεις ομάδες ζωνών στις περιοχές  $1650 - 1500$ ,  $1450 - 1400$  και  $1350 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ . Η περιοχή υψηλής συχνότητας αποτελείται από τις κορυφές 1615, 1584, 1565 και  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Η περιοχή μέσης συχνότητας χαρακτηρίζεται από τις κορυφές στα 1436 και  $1415 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ η περιοχή χαμηλής συχνότητας από τις κορυφές στα 1340, 1324, 1310 και  $1270 \text{ cm}^{-1}$ . Από τα σχήματα 25 και 26 γίνεται εμφανής η υπερκάλυψη των κορυφών στις τρεις περιοχές. Οι προσδιορισμοί όλων των παραπάνω κορυφών συνοψίζονται στον Πίνακα II (Παράρτημα).

Η ζώνη στα  $1615 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δόνηση  $\nu(\text{N}=\text{O})$  των γεφυρωμένων (bridging) νιτρικών ειδών ενώ οι ζώνες στα 1584 και  $1565 \text{ cm}^{-1}$  σε δόνηση  $\nu(\text{N}=\text{O})$  διδραστικών (bidentate) νιτρικών ειδών. Η ζώνη στα  $1500 \text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται λόγω των μονοδραστικών (monodentate) νιτρικών. Όλες αυτές οι ζώνες αναμένονται να έχουν επιπλέον καταστάσεις δόνησης μεταξύ 1300 και  $1170 \text{ cm}^{-1}$ . Ωστόσο, ο ακριβής προσδιορισμός καθίσταται δύσκολος λόγω της μεγάλης επικάλυψης των κορυφών στην παραπάνω περιοχή.

Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός των νιτρικών, αναμένονται να παρουσιάζουν επιπλέον κατάσταση δόνησης στην χαμηλή αυτή περιοχή συχνοτήτων και νιτρώδη σύμπλοκα (Πίνακας II). Συνεπώς, η φαρδιά ζώνη μεταξύ  $1350 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  έχουσα κέντρο στα  $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$  μπορεί να είναι αποτέλεσμα αρκετών επικαλυμμένων κορυφών που προέρχονται από νιτρικά ή νιτρώδη επιφανειακά είδη.

Βάσει του συσχετισμού των κορυφών με τα επιφανειακά είδη και των βιβλιογραφικών δεδομένων οι κορυφές στα  $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$  και  $1310 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται με επιφύλαξη στην δεύτερη συνιστώσα χαμηλής συχνότητας της δόνησης  $\nu_3$  των νιτρικών ειδών.

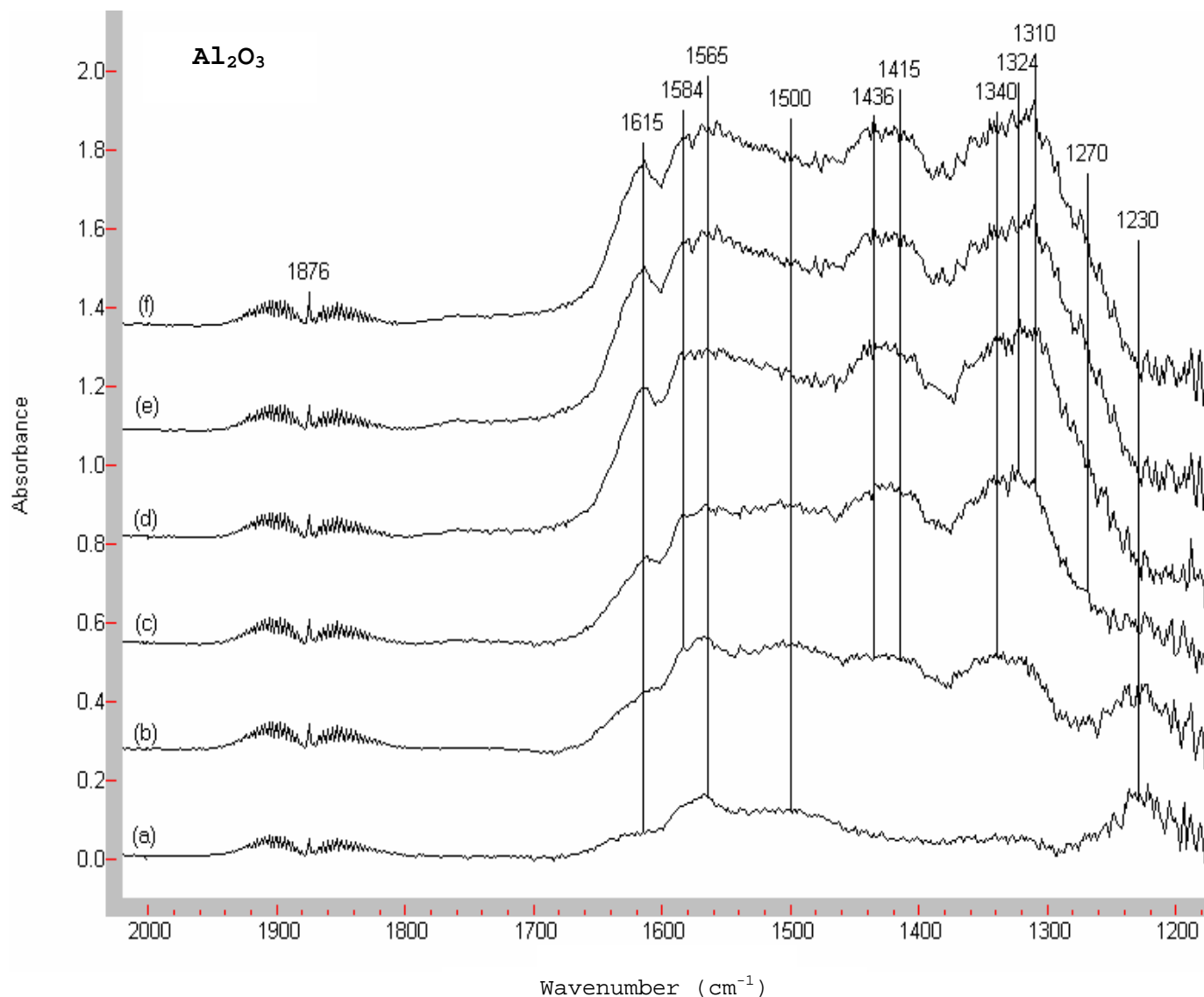
Ο προσδιορισμός των κορυφών στη μεσαία περιοχή ( $1450 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) είναι δύσκολος λόγω της εμφάνισης καταστάσεων δόνησης όλων των ειδών  $\text{NO}_x$  σ αυτήν. Οι Kijlstra et al [14] απέδωσαν

τις κορυφές στα 1415 και 1322  $\text{cm}^{-1}$  σε νιτρώδη ( $-\text{NO}_2$ ) και την κορυφή στα 1466  $\text{cm}^{-1}$  σε γραμμικά νιτρώδη, κατά τη ρόφηση NO σε καταλύτες υποστηριγμένους σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι Sedlmair et al. [15] απέδωσαν τις κορυφές στα 1340 σε δόνηση  $\nu(\text{N}-\text{O})$  και στα 1440  $\text{cm}^{-1}$  σε  $\nu(\text{N}=\text{O})$  των νιτρωδών ( $-\text{NO}_2$ ) και την κορυφή στα 1422  $\text{cm}^{-1}$  σε δόνηση  $\nu(\text{N}=\text{O})$  των νιτρωδών ( $-\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ ), κατά τη ρόφηση NO σε καταλύτες υποστηριγμένους σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι Venkov et al [16] ανακάλυψαν ότι η ρόφηση NO σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  οδηγεί στο σχηματισμό μικρής ποσότητας επιφανειακών νιτρωδών ( $-\text{NO}_2^-$ ,  $-\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ ), με χαρακτηριστικές κορυφές μεταξύ άλλων στα 1461, 1318 και 1228  $\text{cm}^{-1}$ . Υποθέτουν ότι η ρόφηση NO κάτω από αναερόβιες συνθήκες συντελεί κυρίως στο σχηματισμό αυτών των ειδών. Μια λογική απόδοση των κορυφών σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [16] φαίνεται να είναι η εξής: η κορυφή στα 1461  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται σε μονοδραστικά (monodentate) νιτρώδη ( $-\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ ), ενώ στα 1318  $\text{cm}^{-1}$  σε νιτρο - είδη. Η ασύμμετρη δόνηση των νιτρο - ειδών εντοπίζεται μεταξύ 1440 – 1335  $\text{cm}^{-1}$  [16]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα υπονιτρώδη (hyponitrites) ( $\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$ ) είναι επίσης πιθανό να εμφανίσουν κορυφές στην μεσαία περιοχή συχνοτήτων. Η δόνηση τάσης του δεσμού N-N των trans- $\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$  βρίσκεται στα 1419  $\text{cm}^{-1}$  ενώ των cis-  $\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$  στα 1314  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Ωστόσο, οι Venkov et al [16] απέδειξαν με επίδραση  $\text{O}_2$  σε επιφανειακά είδη που προέρχονται από ρόφηση NO σε αλούμινα ότι ο βαθμός οξειδωσης του αζώτου στα είδη αυτά είναι μεγαλύτερος από +2, κάτι που δεν μπορεί να οφείλεται σε υπονιτρώδη.

Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω παρατηρήσεις και τα βιβλιογραφικά δεδομένα του πίνακα II, η κορυφή στα 1436  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται σε γραμμικά νιτρώδη (nitrites) ( $-\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ ) ενώ οι δύο κορυφές στα 1415 και 1340  $\text{cm}^{-1}$  που αυξάνονται παράλληλα σε νιτρώδη (nitro) με δομή ( $-\text{NO}_2^-$ ).

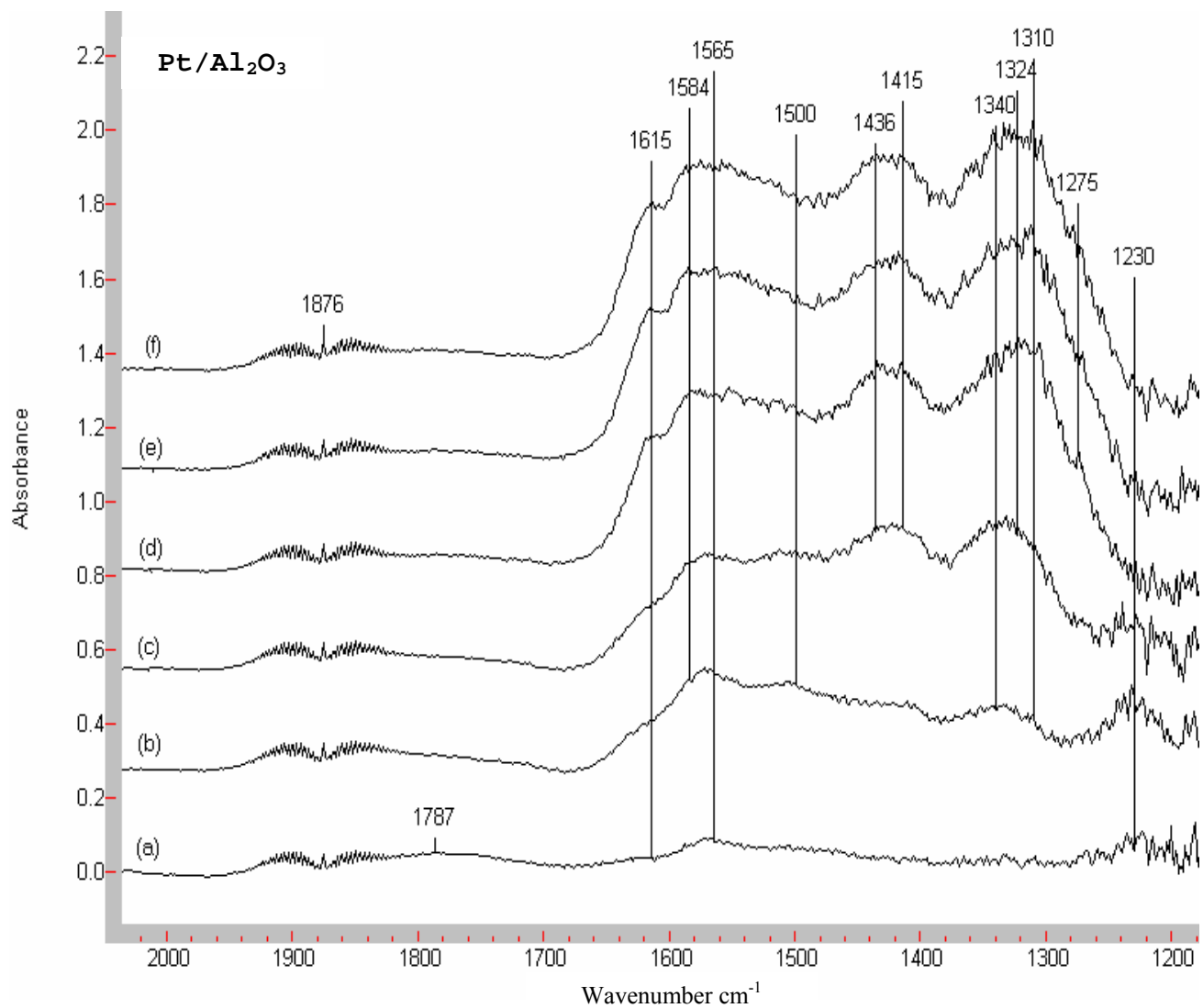
Ανακεφαλαιώνοντας, οι ζώνες στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων (1650-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) αποδίδονται σε νιτρικά είδη, ενώ στην μεσαία περιοχή (1450 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) σε νιτρώδη. Η κορυφή στα 1230  $\text{cm}^{-1}$  θεωρείται ότι οφείλεται σε γεφυρωμένα (bridging) νιτρώδη ( $-\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ ) ή/και σε δακτυλιωτά (chelating) νιτρώδη, ενώ οι άλλες ζώνες στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων (1250 – 1350  $\text{cm}^{-1}$ ) σε αρκετές επικαλυμμένες ζώνες νιτρωδών και νιτρικών ειδών. Ο προσδιορισμός των ζωνών απορρόφησης των επιφανειακών ειδών σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και Pt/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κατά την έκθεση των επιφανειών σε NO συνοψίζεται στον Πίνακα III.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι τόσο τα νιτρώδη όσο και τα νιτρικά είδη σχηματίστηκαν στις επιφάνειες των  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  χωρίς την παρουσία οξυγόνου στην αέρια τροφοδοσία. Αυτό υποδηλώνει ότι η οξείδωση του NO προχωρά μέσω του οξυγόνου του πλέγματος ή το οξυγόνου που υπάρχει στην επιφάνεια ως αποτέλεσμα της οξείδωσης στην προεργασία.



**Σχήμα 25.** Φάσματα DRIFT κατά τη ρόφηση NO σε δείγμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους 27 °C ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης, (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min, (e) 40 min και (f) 60 min. Τροφοδοσία: 7,83% NO σε He, συνολική παροχή: 60  $\text{cm}^3/\text{min}$ .





**Σχήμα 26.** Φάσματα DRIFT κατά τη ρόφηση NO σε δείγμα Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 27 °C ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης, (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min, (e) 40 min και (f) 60 min. Τροφοδοσία: 7,83% NO σε He, συνολική παροχή: 60 cm<sup>3</sup>/min.

#### 4.2.2 Ρόφηση NO συναρτήσει του χρόνου σε προωθημένους με Na καταλύτες $\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Στο σχήμα 27 παρουσιάζονται τα φάσματα που καταγράφηκαν *in situ*, στους  $27^\circ\text{C}$ , κατά την επίδραση NO με την επιφάνεια  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  σε χρόνους 1, 5, 10, 20, 40 και 60min. Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται μεταξύ των ροφημένων ειδών στο δείγμα  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και εκείνων σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (σχ.25) και  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (σχ.26), κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Η κυριότερη διαφορά έγκειται στην απουσία ροφημένων ειδών στην περιοχή  $1450 - 1340\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές στα 1436, 1415 και  $1340\text{cm}^{-1}$  έχουν προηγουμένως αποδοθεί σε επιφανειακά νιτρώδη που σχηματίζονται κατά τη ρόφηση NO σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Οι κορυφές στα 1262 (με μια μικρότερη στα 1230), 1506, 1586 και  $1622\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται μετά τα πρώτα λεπτά έκθεσης του NO. Οι ζώνες στα 1622, 1586 και  $1506\text{cm}^{-1}$  οφείλονται όπως προηγουμένως σε γεφυρωμένα (bridging,) διδραστικά (bidentate) και μονοδραστικά (monodentate) νιτρικά είδη αντίστοιχα.

Η ένταση των κορυφών χαμηλής συχνότητας στα  $1262\text{cm}^{-1}$  και  $1230\text{cm}^{-1}$  αυξάνεται με το χρόνο, φτάνει σε μέγιστο σε περίπου 10min και στη συνέχεια μειώνεται. Μετά από 40min, οι κορυφές αυτές μειώνονται σημαντικά ενώ παράλληλα εμφανίζονται νέες κορυφές στα 1304 και  $1788\text{cm}^{-1}$ . Οι καινούριες κορυφές αυξάνονται μέχρι 60min και στη συνέχεια παραμένουν σταθερές. Η κορυφή στα  $1304\text{cm}^{-1}$  μπορεί να υπάρχει από τα πρώτα λεπτά έκθεσης του NO αλλά δεν είναι ξεκάθαρη λόγω της επικάλυψης από την πλατιά ζώνη στα  $1260\text{cm}^{-1}$ . Έτσι, ενώ οι ζώνες στα 1262 και  $1230\text{cm}^{-1}$  μειώνονται σταδιακά, οι ζώνες στα 1788, 1622, 1586 και κυρίως στα 1506 και  $1304\text{cm}^{-1}$  αυξάνουν σε ένταση, φτάνοντας σε μέγιστο μετά την πλήρη εξαφάνιση των κορυφών στα 1262 και  $1230\text{cm}^{-1}$ . Η παραπάνω διαπίστωση οδηγεί στο συμπέρασμα του μετασχηματισμού των επιφανειακών ειδών που σχετίζονται με τις ζώνες στα 1262 και  $1230\text{cm}^{-1}$  σε ροφημένα είδη με συχνότητα δόνησης στα 1788, 1622, 1506 και  $1304\text{cm}^{-1}$ . Επίσης, οι ζώνες στα 1506 και  $1304\text{cm}^{-1}$  αυξάνονται παράλληλα πράγμα που σημαίνει ότι αντιστοιχούν στο ίδιο επιφανειακό είδος για παράδειγμα σε μονοδραστικά (monodentate) νιτρικά. Έτσι, η κορυφή στα  $1304\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί κυρίως σε δόνηση  $\nu(\text{NO}_2)$  νιτρικών.

Συνεχίζοντας, η αύξηση της κορυφής στα  $1262\text{cm}^{-1}$  (κατά τα πρώτα 10 min) δε συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση των νιτρικών στην περιοχή  $1600 - 1500\text{cm}^{-1}$ , οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η πλατιά ζώνη στα  $1262\text{cm}^{-1}$  δεν οφείλεται σε νιτρικά είδη ή τουλάχιστον τα νιτρικά δεν έχουν μεγάλη συνεισφορά στην κορυφή αυτή. Βάσει της παρατήρησης αυτής και σύμφωνα πάντα με τη βιβλιογραφία (Πίνακας II), η ζώνη στα  $1262\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί σε ελεύθερο νιτρώδες ιόν

(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ή σε δακτυλιωτό (chelating) νιτρώδες σύμπλοκο, ενώ η ζώνη στα 1230 cm<sup>-1</sup> σε γεφυρωμένα (bridged) ή σε δακτυλιωτά (chelating) νιτρώδη.

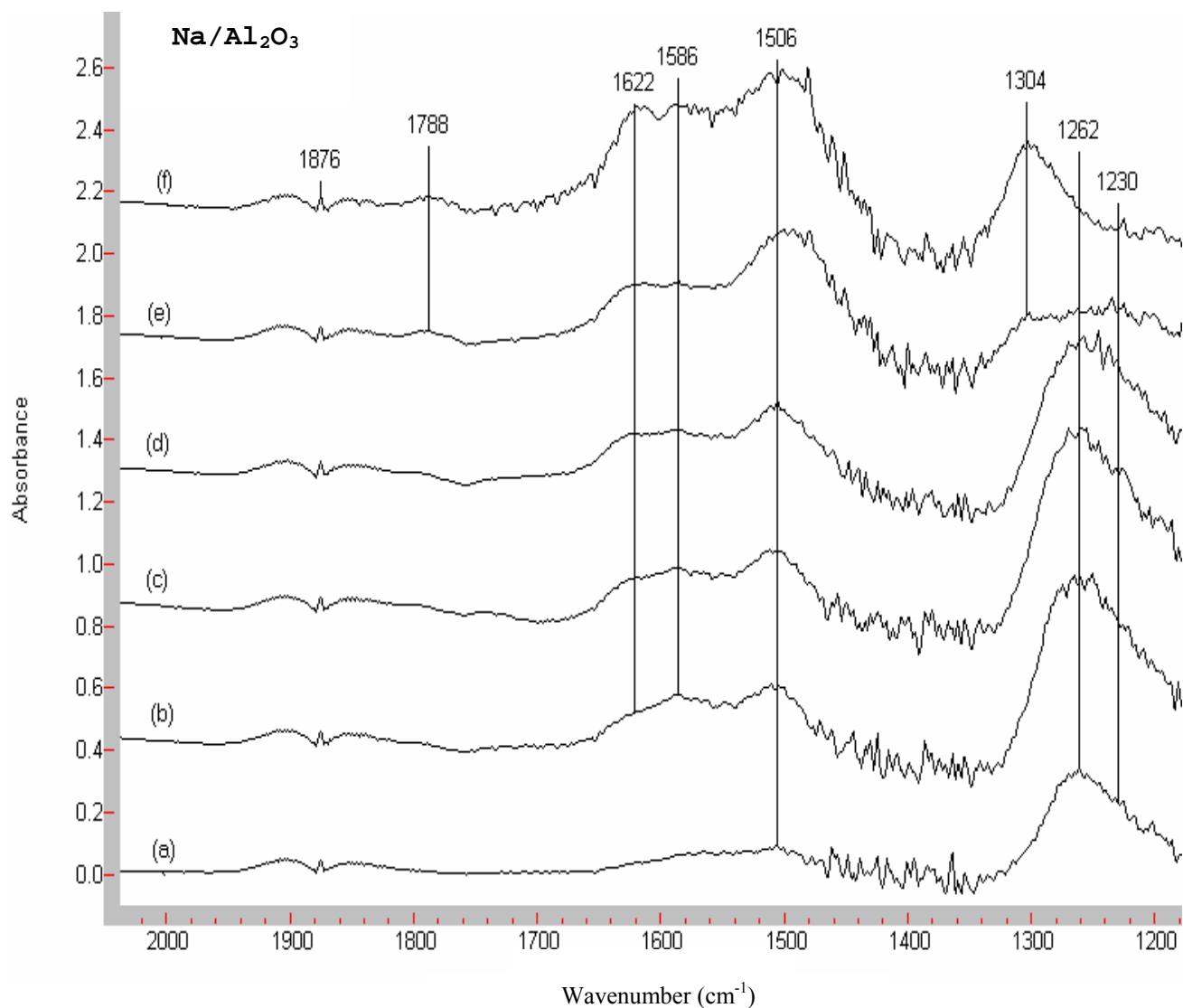
Αν και οι κορυφές στα 1262 και 1230 cm<sup>-1</sup> μπορούν να προέλθουν από διαφορετικά ροφημένα είδη (π.χ. νιτρικά) φαίνεται λογικό ότι στην αρχή της ρόφησης και κάτω από αναερόβιες συνθήκες τα νιτρώδη ιόντα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του δείγματος αναμένονται να έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στην ένταση των κορυφών αυτών. Ωστόσο, τα είδη αυτά δε φαίνονται να είναι σταθερά και μετά από 20min μετασχηματίζονται σε νιτρικά (1622, 1586, 1500 και 1304 cm<sup>-1</sup>). Η κορυφή στα 1788 cm<sup>-1</sup> που σχηματίζεται μετά από 20min ρόφησης NO και αυξάνεται παράλληλα με τις κορυφές των νιτρικών, μπορεί να αποδοθεί σε ελεύθερα νιτρικά ιόντα που συνδέονται με τη φάση του νατρίου. Στα δείγματα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν εμφανίστηκε αντίστοιχη κορυφή υποδηλώνοντας ότι το Na είναι υπεύθυνο για την εμφάνισή της. Οι Toops et al [28, 29] παρατήρησαν παρόμοια κορυφή κατά την έκθεση δείγματος K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε NO+O<sub>2</sub>, η οποία αποδόθηκε σε συνδυασμένη ζώνη που σχετίζεται με ελεύθερα νιτρικά ιόντα.

Συνεπώς, η αλληλεπίδραση του NO με δείγμα Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδηγεί αρχικά στο σχηματισμό νιτρώδων επιφανειακών ειδών (-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -O-N-O<sup>-</sup>) με συχνότητες δόνησης στην περιοχή 1260-1230 cm<sup>-1</sup>, τα οποία ωστόσο δεν είναι σταθερά και μετά από παρατεταμένη έκθεση NO μετασχηματίζονται σε νιτρικά είδη με συχνότητες δόνησης 1622, 1586, 1506 και 1300 cm<sup>-1</sup>.

Το σχήμα 28 δείχνει τα φάσματα που καταγράφηκαν κατά την επίδραση NO με καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προωθημένους με 5.0%wt Na (Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Παρόμοια ήταν και τα φάσματα με φόρτιση 10.0%wt Na. Έτσι, όταν το Na συνυπάρχει με Pt σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τόσο η φύση όσο κυρίως η ποσότητα των ροφημένων ειδών διαφέρουν σημαντικά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα που σχηματίζονται σε επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (σχ.25), Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (σχ.26) ή Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (σχ.27). Η κυριότερη διαφορά εντοπίζεται στην ένταση των κορυφών στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων 1500-1400 cm<sup>-1</sup>. Στο δείγμα Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν παρατηρήθηκαν καθόλου ζώνες απορρόφησης στην περιοχή αυτή, ενώ στα δείγματα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι ζώνες ήταν μέτριας έντασης. Αντιθέτως, κατά τη συνύπαρξη του Na με το Pt μετά από 10min ρόφησης NO, εμφανίζονται πλατιές ζώνες με κέντρο περίπου στα 1440 cm<sup>-1</sup> οι οποίες αυξάνονται ραγδαία μέχρι τα 40min και στη συνέχεια παραμένουν αμετάβλητες. Η ένταση των κορυφών αυτών είναι τόσο υψηλή ώστε οδηγεί στην πλήρη κάλυψη των 1568 και 1500 cm<sup>-1</sup> (οι οποίες έχουν προηγουμένως αποδοθεί σε bidentate και monodentate νιτρικά αντίστοιχα). Οι ίδιες κορυφές στην περιοχή 1500 – 1400 cm<sup>-1</sup> παρατηρήθηκαν και στα δείγματα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αλλά όχι σ' εκείνο του Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και αποδόθηκαν σε νιτρώδη είδη. Είναι εμφανές από τη σύγκριση των σχημάτων 25 – 28 ότι το Na προωθεί το σχηματισμό NO<sub>x</sub> ειδών στην ενδιάμεση περιοχή όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

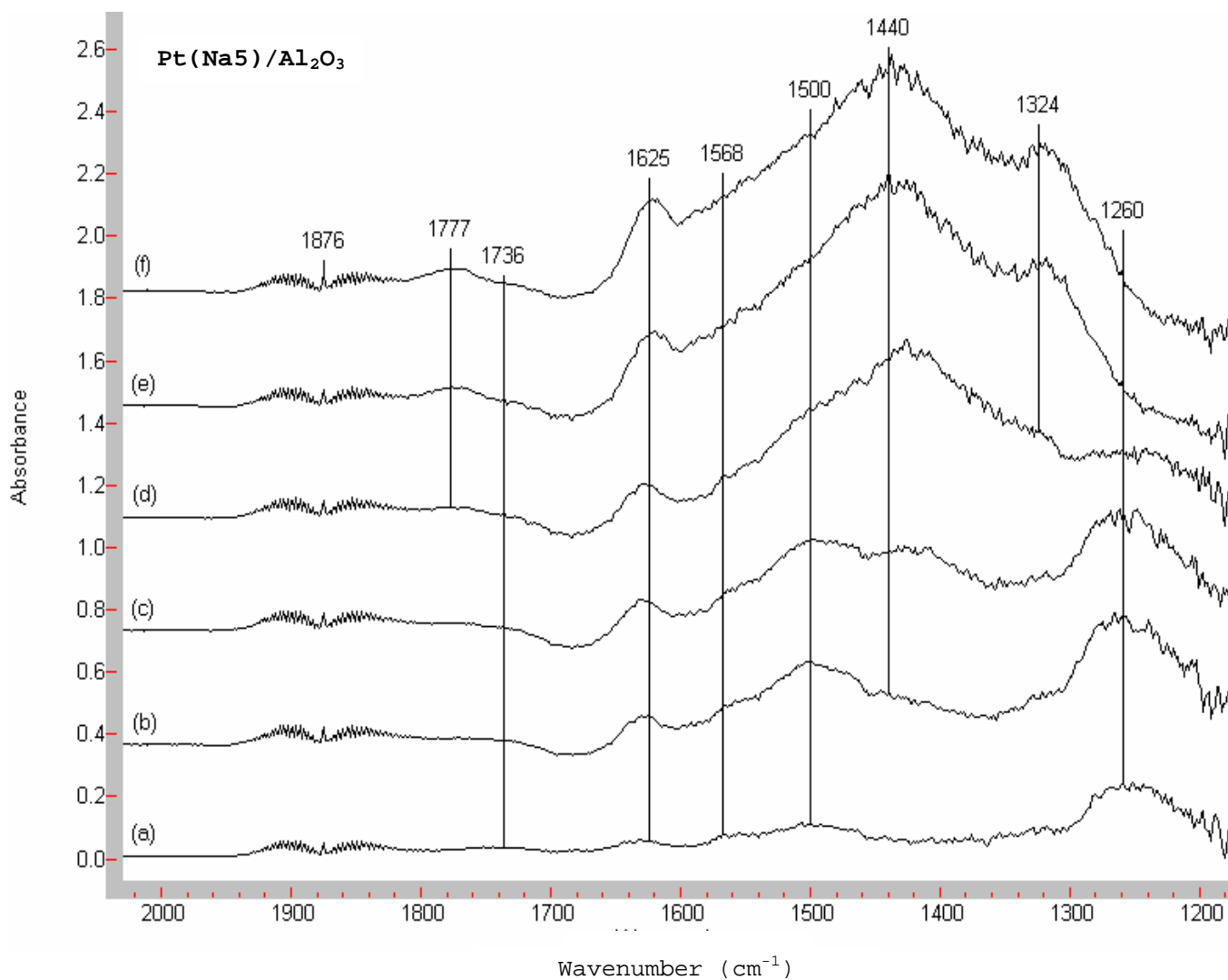
Σχετικά με την ταυτότητα των ειδών αυτών αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη ρόφηση NO σε προωθημένους με Ba καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ανιχνεύτηκαν γραμμικά νιτρώδη που σχετίζονται κυρίως με το Ba και παρουσιάζουν συχνότητες δόνησης στην περιοχή 1500 – 1400 cm<sup>-1</sup> [15, 17, 18, 19]. Ωστόσο, κάτω από συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (για ρόφηση NO<sub>2</sub> ή NO+O<sub>2</sub>) ιόντα νιτρικών κυρίως εμφανίζουν συχνότητες δόνησης στην περιοχή αυτή [17, 19, 15, 20]. Βάσει των παραπάνω μελετών και λαμβάνοντας υπόψη τις αναερόβιες συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, φαίνεται λογικό οι κορυφές που έχουν κέντρο γύρω στα 1440cm<sup>-1</sup> να προέρχονται κυρίως από νιτρώδη ιόντα που σχετίζονται με θέσεις Na ή / και Al.

Συνεπώς, όταν το Na συνυπάρχει με Pt σε φορέα αλούμινας, τα επιφανειακά είδη που κυριαρχούν σε ένταση είναι τα νιτρώδη. Αντιθέτως, στις επιφάνειες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και κυρίως Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τα κυρίαρχα επιφανειακά είδη είναι τα νιτρικά. Λαμβάνοντας υπόψη [10] ότι κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο η ενεργότητα και εκλεκτικότητα του προωθημένου με Na καταλύτη Pt είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με του μη προωθημένου, εμφανίζεται μια πιθανή σχέση μεταξύ της δραστηριότητας των νιτρωδών ειδών και της καταλυτικής ενεργότητας. Βάσει αυτής, το επόμενο στάδιο της εργασίας αφορά τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των ροφημένων ειδών, μιας και ένας τρόπος για να εξακριβωθεί η υπόθεση για τη συμμετοχή των ροφημένων NO<sub>x</sub> στην αντίδραση αναγωγής, είναι η σύγκριση της καταλυτικής ενεργότητας με την σχετική ισχύ των NO<sub>x</sub> που συνδέονται με την επιφάνεια. Η σταθερότητα των νιτρωδών και νιτρικών ειδών μπορεί να αποτελέσει σημαντικό κριτήριο διάκρισης μεταξύ των ενεργών ενδιάμεσων ειδών κατά την αναγωγή του NO.



**Σχήμα 27.** Φάσματα DRIFT κατά τη ρόφηση NO σε δείγμα  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  στους 27 °C ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης, (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min, (e) 40 min και (f) 60 min.

Τροφοδοσία: 7,83% NO σε He, συνολική παροχή: 60  $\text{cm}^3/\text{min}$ .



**Σχήμα 28.** Φάσματα DRIFT κατά τη ρόφηση NO σε δείγμα Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 27 °C ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης, (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 20 min, (e) 40 min και (f) 60 min. Τροφοδοσία: 7,83% NO σε He, συνολική παροχή: 60 cm<sup>3</sup>/min.

### 4.2.3 Θερμική σταθερότητα των ροφημένων ειδών NO<sub>x</sub>

Μετά από ρόφηση NO στους 27<sup>0</sup>C για 60min, το κάθε δείγμα εκτέθηκε σε ροή He και η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά σε 100, 200, 300 και 400<sup>0</sup>C. Το φάσμα που αντιστοιχεί σε καθεμιά από τις παραπάνω θερμοκρασίες καταγράφηκε μετά από αναμονή 15min.

Τα φάσματα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και του Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζονται στα σχήματα 29 και 30 αντίστοιχα και είναι σχεδόν όμοια. Μετά από θέρμανση στους 300<sup>0</sup>C, η ζώνη στα ~1436cm<sup>-1</sup> (γραμμικά νιτρώδη) και εκείνες στα 1415 και 1340 cm<sup>-1</sup> (νιτρώδη) σχεδόν εξαφανίζονται. Απ την άλλη, όλες οι υπόλοιπες ζώνες (1615, 1584, 1560 και 1310 cm<sup>-1</sup>) που έχουν προηγουμένως αποδοθεί σε νιτρικά είδη, διατηρούν την έντασή τους ακόμα και σε θερμοκρασίες τόσο υψηλές όσο οι 400<sup>0</sup>C. Αυτό δείχνει ότι τα νιτρικά είδη συνδέονται ισχυρά με την καταλυτική επιφάνεια, μπλοκάροντας ίσως τα ενεργά κέντρα, ενώ τα νιτρώδη ροφώνται ασθενώς με αποτέλεσμα να εξαφανίζονται πλήρως στις θερμοκρασίες καταλυτικού ενδιαφέροντος.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι σχεδόν ανενεργοί κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (100 – 500<sup>0</sup>C) [10], είναι λογικό να υποτεθεί μια πιθανή σχέση μεταξύ της ανενεργότητας του καταλύτη και της υψηλής θερμικής σταθερότητας των ροφημένων νιτρικών ειδών. Με άλλα λόγια, τα νιτρικά είδη είναι έντονα ροφημένα στα ενεργά κέντρα και έτσι είναι απίθανο να αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα της αντίδρασης αναγωγής. Σύμφωνα μ αυτό έχει πραγματοποιηθεί μια φασματοσκοπική έρευνα από τους Bentrup et al [21] που αφορά τη φύση και την ενεργότητα των ειδών NO<sub>x</sub> που σχηματίζονται σε καταλύτες Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η παραπάνω ερευνητική ομάδα προτείνει ότι μόνο τα μερικώς οξειδωμένα είδη NO<sub>x</sub>, όπως είναι τα νιτρώδη, είναι ικανά να αντιδράσουν με κάποιο αναγωγικό μέσο. Αντιθέτως, τα νιτρικά ροφημένα είδη είναι πολύ θερμικά σταθερά, μπλοκάρουν τα ενεργά κέντρα και δεν ευνοούν την καταλυτική αντίδραση. Επίσης οι Vannice et al [22] συνιστούν ότι τα νιτρικά είδη που σχηματίζονται σε καταλύτη La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διεσπαρμένο σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά τη ρόφηση NO, είναι δύσκολο να αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα στην καταλυτική αναγωγή του NO από CH<sub>4</sub>. Σύμφωνα μ αυτούς είτε τα ροφημένα άτομα O, είτε τα νιτρώδη είναι υπεύθυνα για την ενεργοποίηση του υδρογονάνθρακα.

Τα φάσματα που καταγράφηκαν ύστερα από αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή He από τους 27 στους 400<sup>0</sup>C για τον καταλύτη Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζονται στο σχήμα 31. Γίνεται πάλι εμφανές όπως για τους καταλύτες Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ότι τα νιτρικά είδη που έχουν συχνότητες δόνησης στην περιοχή 1650 – 1500cm<sup>-1</sup> είναι ισχυρά ροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια διατηρώντας την έντασή τους σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ενδιαφέρον αποτελεί η αύξηση των κορυφών στα 1586 και 1560 cm<sup>-1</sup> (bidentate νιτρικά) με την άνοδο της θερμοκρασίας, η οποία ίσως

υποδηλώνει τον μετασχηματισμό των γεφυρωμένων (bridging) ή μονοδραστικών (monodentate) νιτρικών σε διδραστικά (bidentate) είδη. Παρόλα αυτά η επικάλυψη όλων των νιτρικών ειδών δεν επιτρέπει την επιβεβαίωση της παραπάνω υπόθεσης.

Τα αντίστοιχα φάσματα για τον καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζονται στο σχήμα 32. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και ο καταλύτης Pt(Na10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Σημαντικές διαφορές προκύπτουν μεταξύ της θερμικής σταθερότητας των ροφημένων ειδών στον προωθημένο με Na καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε σχέση με τον μη προωθημένο (σχ.30).

Η κορυφή στα 1623 cm<sup>-1</sup> (γεφυρωμένα (bridging) νιτρικά) μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και εξαφανίζεται στους 400°C. Στον μη προωθημένο καταλύτη (σχ.30) η ένταση της ίδιας κορυφής παραμένει υψηλή ακόμα και στους 400°C. Επιπλέον, η ένταση των κορυφών στην περιοχή 1550 – 1500 cm<sup>-1</sup> (μονοδραστικά νιτρικά) αυξάνεται, φτάνοντας σε μέγιστο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300°C. Από την άλλη, η ένταση των κορυφών στη μεσαία περιοχή των συχνοτήτων 1500 - 1400 cm<sup>-1</sup> (ιοντικά νιτρώδη), μειώνεται ελαφρά με άνοδο της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με την πλήρη εξαφάνιση των ίδιων ειδών στον μη προωθημένο καταλύτη.

Η θερμική σταθερότητα των ειδών NO<sub>x</sub> στον προωθημένο καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαφέρει σημαντικά από εκείνη του μη προωθημένου, υποδηλώνοντας αρχικά μια διαφορά στη χημική φύση των θέσεων ρόφησης. Γίνεται σαφές ότι η επιφάνεια του προωθημένου καταλύτη καλύπτεται κυρίως από νιτρώδη είδη σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (100 – 400°C) σε αντίθεση με την επιφάνεια του μη προωθημένου που καλύπτεται κυρίως από νιτρικά είδη.

Τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με εκείνα των Prinetto et al. [19] που ελήφθησαν κατά την αλληλεπίδραση NO με προωθημένους με Ba καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Βρέθηκε ότι η παρουσία του Ba αυξάνει δραστικά την ποσότητα και τη θερμική σταθερότητα των «αποθηκευμένων» ειδών NO<sub>x</sub> που είναι κυρίως νιτρώδη. Έτσι, πιθανότατα η συνύπαρξη του Pt με Na στην καταλυτική επιφάνεια να προωθεί το σχηματισμό θερμικά σταθερών ειδών NO<sub>x</sub> που σχετίζονται με άτομα Na.

Από πειράματα που έχουν γίνει σε καταλυτικές επιφάνειες προκύπτει ότι η ρόφηση του NO είναι ιδιαίτερα «ευαίσθητη» στην δομή της επιφάνειας. Έτσι, η υψηλότερη θερμική σταθερότητα των NO<sub>x</sub> στους τροποποιημένους με Na καταλύτες σε αντίθεση με εκείνη των αντίστοιχων ειδών στους μη προωθημένους, μπορεί επίσης να συσχετιστεί με τη διαφορετική ισχύ ρόφησης του οξυγόνου στην εκάστοτε καταλυτική επιφάνεια. Σύμφωνα με τους Sadykov et al [23, 24] στους καταλύτες που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης, τα νιτρώδη και τα νιτρικά σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση του NO με επιφανειακό οξυγόνο, που σημαίνει ότι η ισχύς του δεσμού ρόφησης του οξυγόνου με τα επιφανειακά κέντρα καθορίζει τη θερμική σταθερότητα των ειδών NO<sub>x</sub> και

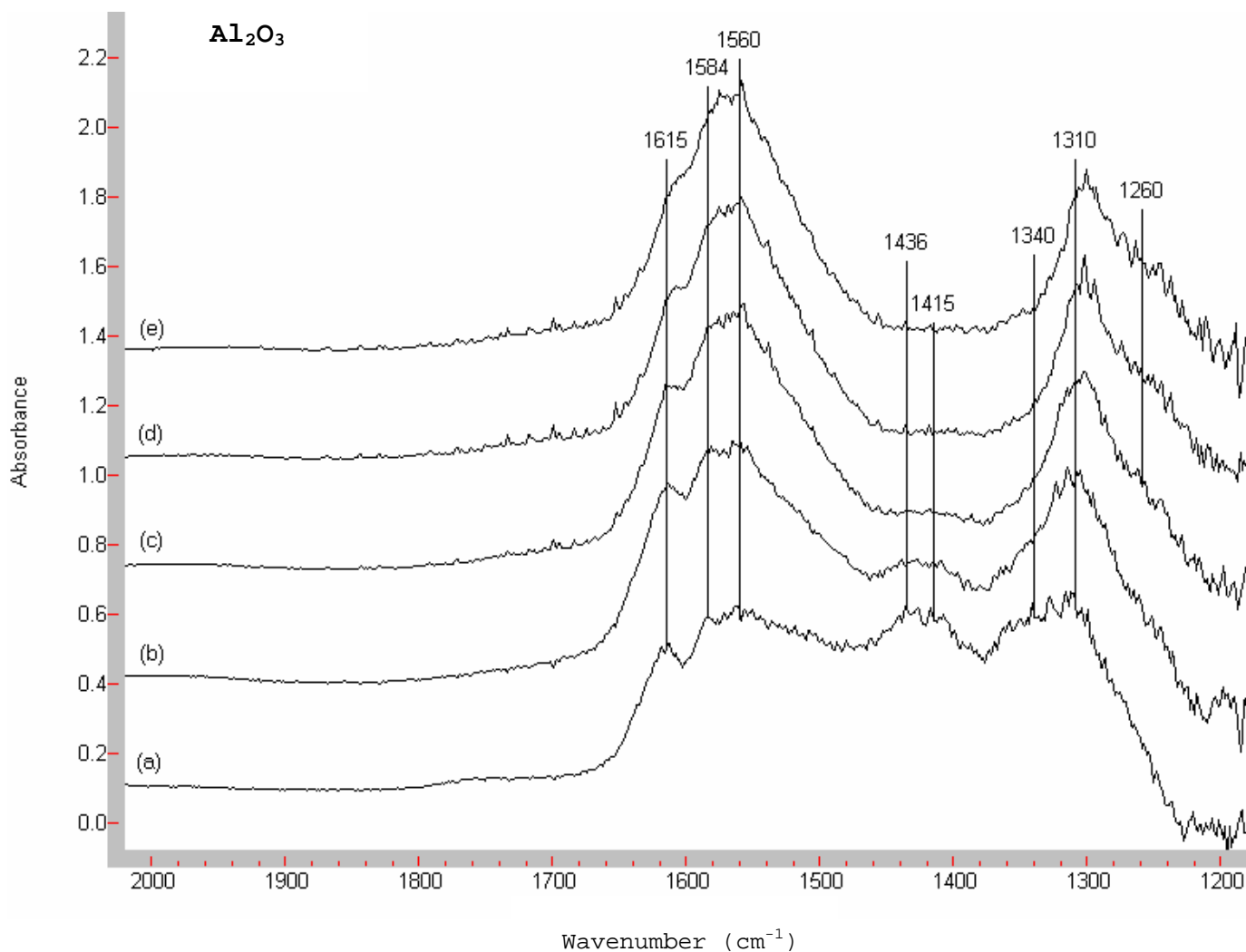


κυρίως των νιτρωδών (M-ONO) ειδών. Ωστόσο, η ισχύς του δεσμού του οξυγόνου με την επιφάνεια εξαρτάται σημαντικά από τη φύση της επιφάνειας, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία αλκαλίων. Έτσι, η προσθήκη νατρίου φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη φύση και τη χημοροφητικές ιδιότητες της επιφάνειας αλλάζοντας την ισχύ δεσμού του οξυγόνου και έτσι την θερμική σταθερότητα των νιτρωδών. Οι ηλεκτροθετικοί προωθητές, όπως τα αλκάλια, ενισχύουν το δεσμό χημορόφησης των ατόμων οξυγόνου, οδηγώντας σε μεγάλη θερμική σταθερότητα των νιτρωδών.

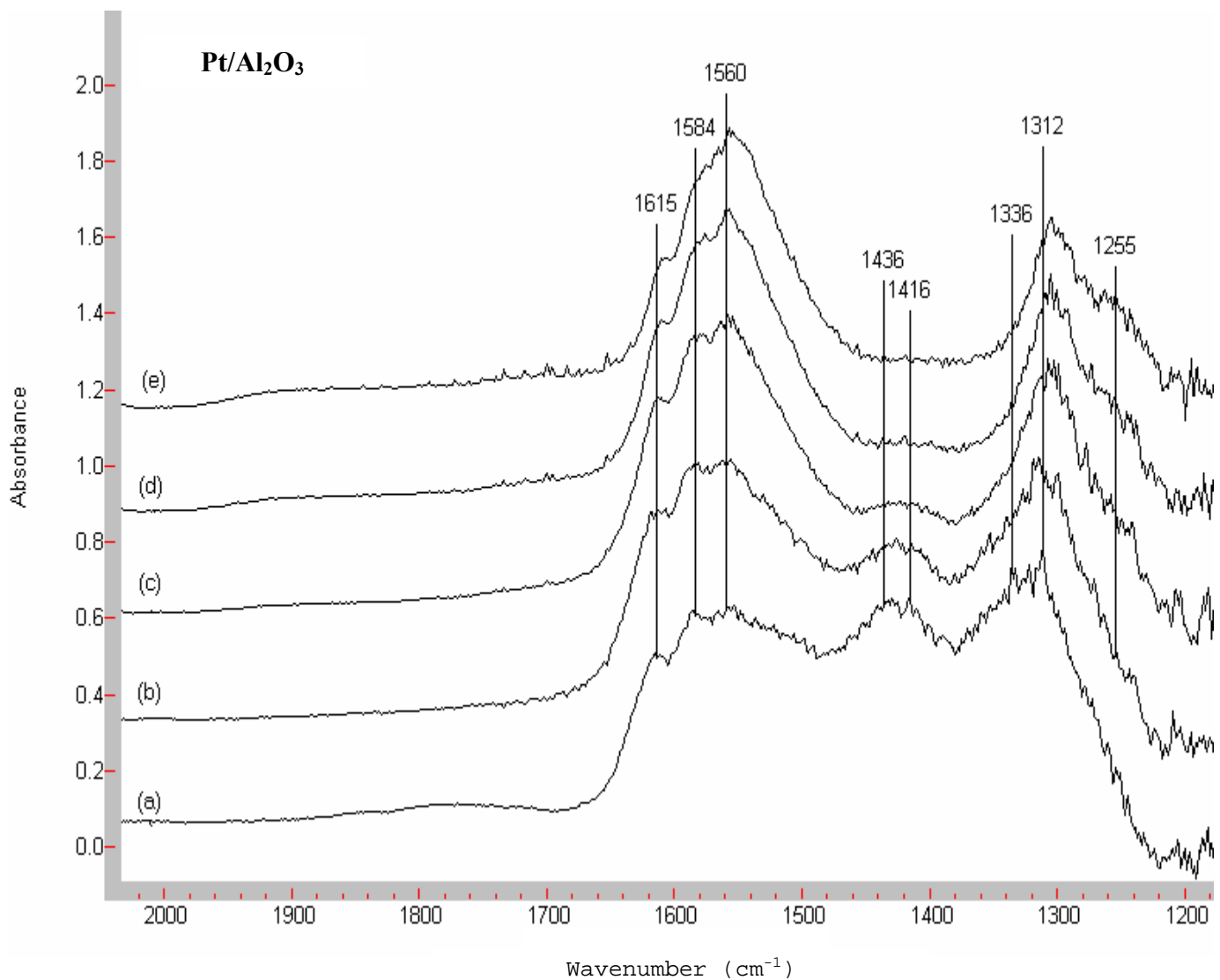
Η υψηλότερη θερμική σταθερότητα των μονοδραστικών (monodentate) νιτρικών (M-ONO<sub>2</sub>) σε σχέση με εκείνη των γεφυρωμένων (bridging) νιτρικών ((M-O)<sub>2</sub>=NO) πιθανότατα να οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία ρόφησης. Στα μονοδραστικά (monodentate) νιτρικά σύμπλοκα ένα άτομο οξυγόνου είναι γραμμικά συνδεδεμένο με επιφανειακό κέντρο, ενώ στα γεφυρωμένα (bridging) νιτρικά είδη δύο άτομα οξυγόνου συνδέονται με δύο ενεργά κέντρα. Ο ασθενέστερος δεσμός των γεφυρωμένων νιτρικών σε σύγκριση με εκείνο των μονοδραστικών αναφέρεται επίσης από τους Sadykov et al [23]. Σύμφωνα με τους συγκεκριμένους ερευνητές η μέγιστη θερμική σταθερότητα των γεφυρωμένων (bridging) νιτρικών αναμένεται πιθανότατα μόνο αν τα χαρακτηριστικά των ατόμων οξυγόνου της επιφάνειας με τα οποία ένα άτομο αζώτου συνδέεται με δύο δεσμούς, είναι ίδια.

Θεωρώντας ότι μόνο οι προωθημένοι με νάτριο καταλύτες εμφανίζουν μεγάλη ενεργότητα κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο, είναι πιθανό ότι η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών Pt(Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οφείλεται κατά ένα βαθμό στην δραστικότητα των νιτρωδών συμπλόκων. Τα είδη αυτά παραμένουν στην καταλυτική επιφάνεια σε μια θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία οι προωθημένοι καταλύτες εμφανίζονται ιδιαίτερα ενεργοί (300 - 400<sup>0</sup>C). Σύμφωνα με τους Sadykov et al [24] τα ισχυρά ροφημένα είδη NO<sub>x</sub> μπορούν να οδηγήσουν στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή ανταγωνιζόμενα το μοριακό οξυγόνο προκειμένου να ενεργοποιήσουν το αναγωγικό μέσο.

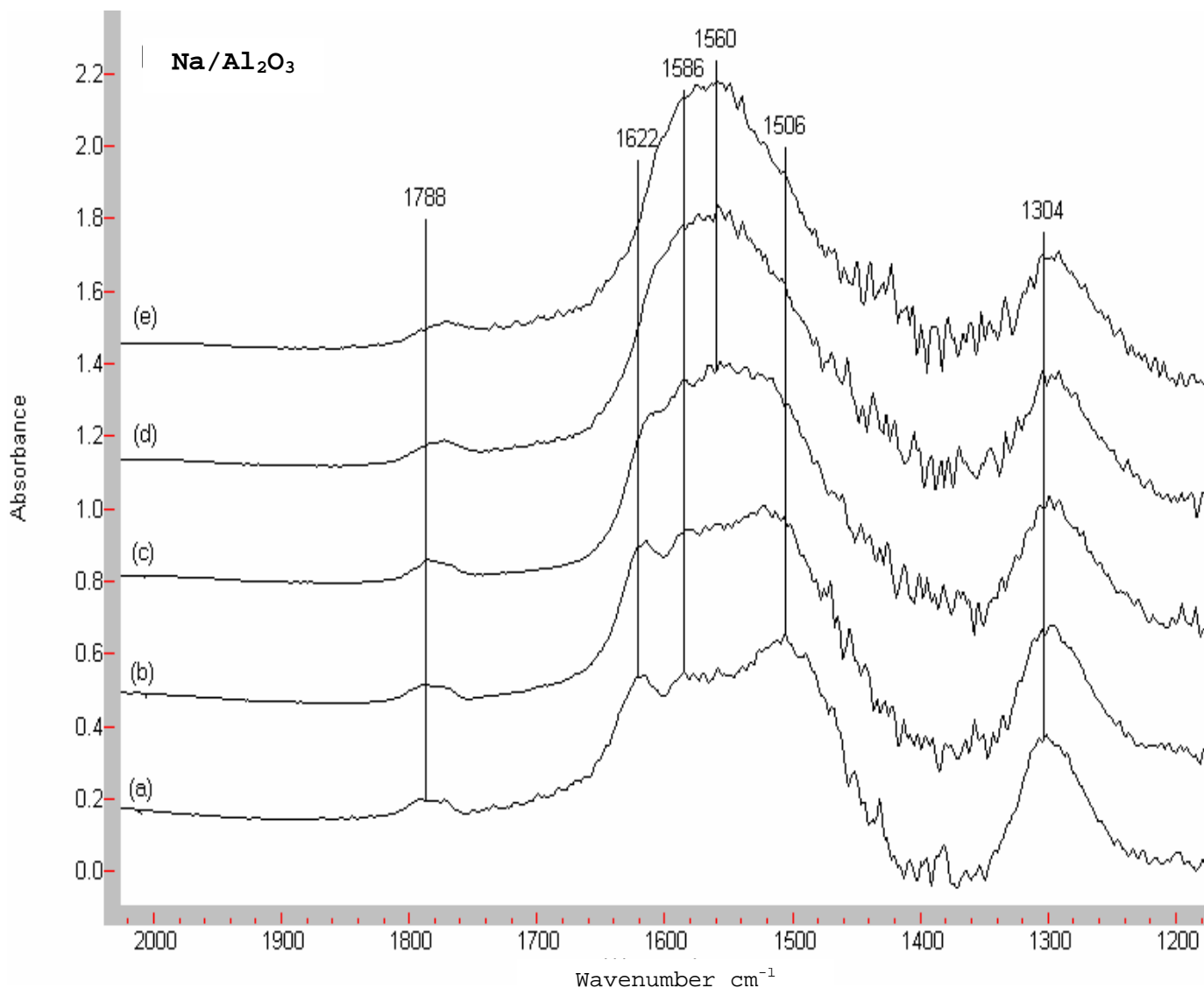
Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι Machida et al [25] ανακάλυψαν ότι η προσθήκη νατρίου σε καταλύτες Pt-ZSM-5 προκαλεί ουσιαστική αύξηση τόσο στην ενεργότητα όσο και στην εκλεκτικότητα κατά την αναγωγή του NO παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Με πειράματα DRIFTS παρατήρησαν ότι η προώθηση με νάτριο αυξάνει τη ρόφηση του NO ως NO<sub>2</sub><sup>-</sup> είδη τα οποία μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ενδιάμεσο ρόλο. Παρόλα αυτά, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν επιπλέον πειράματα προκειμένου να διευκρινιστεί η ικανότητα αντίδρασης των ροφημένων ειδών όπως γίνεται στην τελευταία σειρά πειραμάτων.



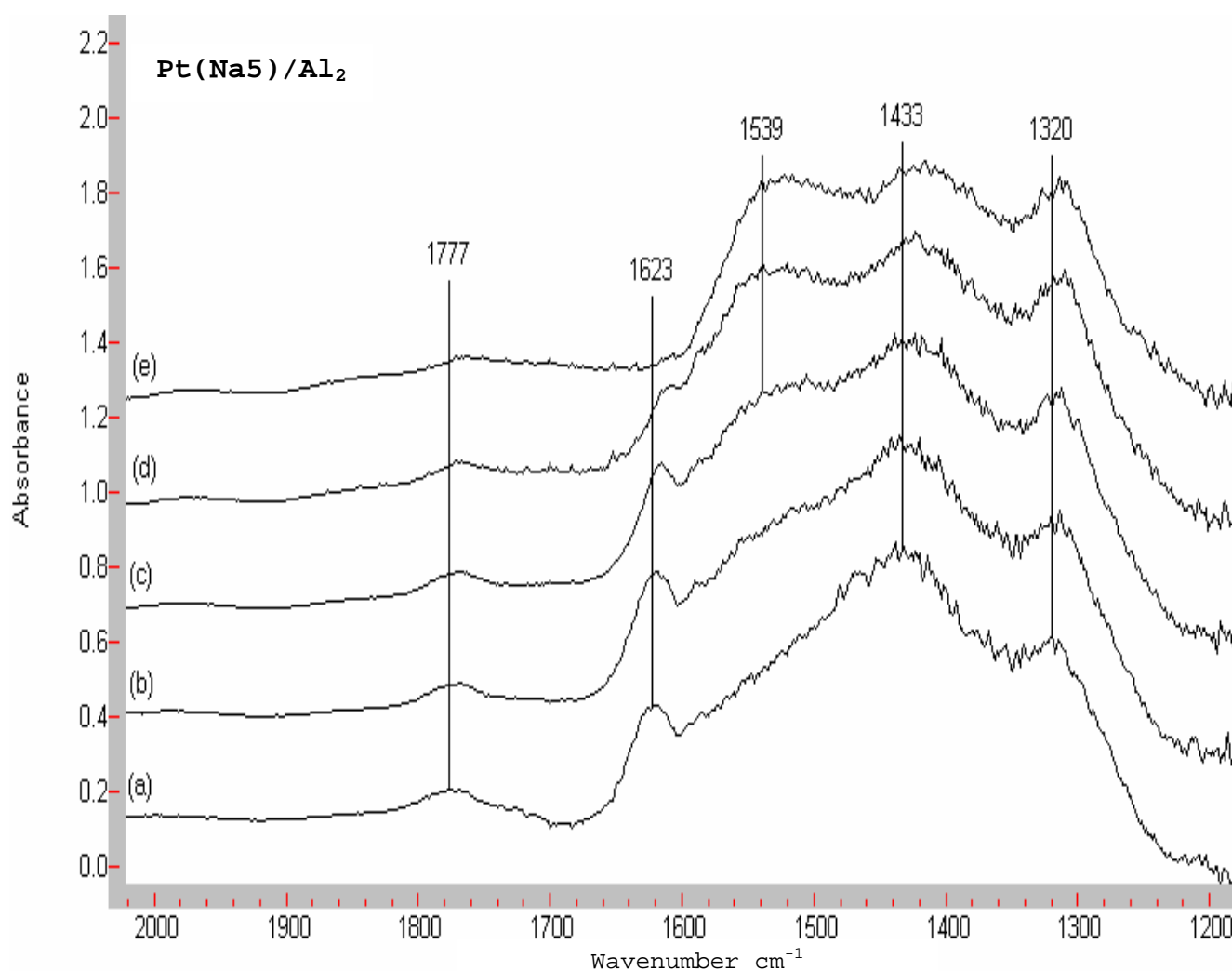
**Σχήμα 29.** Φάσματα DRIFT σε δείγμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με έκθεση σε He για 15 min (μετά τη ρόφιση NO στους 27 °C για 60 min) (a) ακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή He σε (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C και (e) 400 °C. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε κάθε θερμοκρασία με αναμονή 15min. Τροφοδοσία: 100% He, Συνολική παροχή: 60  $\text{cm}^3/\text{min}$ .



**Σχήμα 30.** Φάσματα DRIFT σε δείγμα Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με έκθεση σε He για 15 min (μετά τη ρόφιση NO στους 27 °C για 60 min) (a) ακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή He σε (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C και (e) 400 °C. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε κάθε θερμοκρασία με αναμονή 15min. Τροφοδοσία: 100% He, Συνολική παροχή: 60 cm<sup>3</sup>/min.



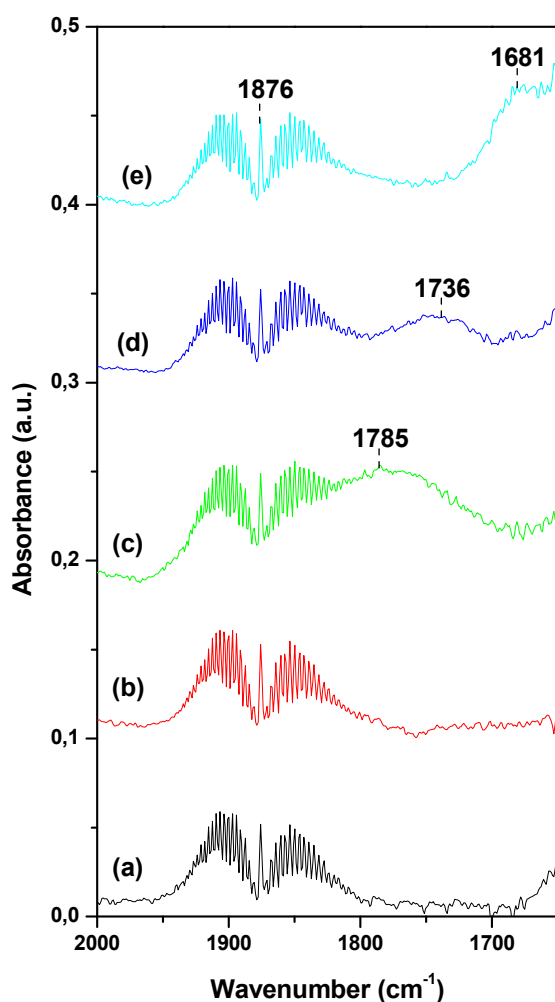
**Σχήμα 31.** Φάσματα DRIFT σε δείγμα  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με έκθεση σε  $\text{He}$  για 15 min (μετά τη ρόφηση  $\text{NO}$  στους  $27\text{ }^\circ\text{C}$  για 60 min) (a) ακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή  $\text{He}$  σε (b)  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $300\text{ }^\circ\text{C}$  και (e)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Τα φάσματα καταγράφηκαν σε κάθε θερμοκρασία με αναμονή 15min. Τροφοδοσία: 100%  $\text{He}$ , Συνολική παροχή:  $60\text{ cm}^3/\text{min}$



**Σχήμα 32.** Φάσματα DRIFT σε δείγμα Pt (Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με έκθεση σε He για 15 min (μετά τη ρόφηση NO στους 27 °C για 60 min) (a) ακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή He σε (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C και (e) 400 °C. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε κάθε θερμοκρασία με αναμονή 15min. Τροφοδοσία: 100% He, Συνολική παροχή: 60 cm<sup>3</sup>/min

#### 4.2.4 Ο ρόλος των κέντρων Pt κατά τη ρόφηση NO

Στο σχήμα 33 εμφανίζονται τα IR φάσματα των επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται κατά τη ρόφηση του NO για 1 min σε καταλύτες  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και προωθημένους με νάτριο  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ο μικρός χρόνος έκθεσης NO στο κάθε δείγμα επιλέχθηκε προκειμένου να γίνει ξεκάθαρη η άμεση αλληλεπίδραση του NO με τις θέσεις Pt. Μετά από παρατεταμένη έκθεση του αερίου είναι πιθανό να εμφανιστούν άλλα φαινόμενα, όπως η διάσπαση του NO ή η αλληλεπίδραση των ροφημένων  $\text{NO}_x$  με άλλα ροφημένα είδη κι έτσι να επηρεάσουν την ένταση των επιφανειακών NO ειδών που συνδέονται με τα κέντρα Pt.



**Σχήμα 33.** Φάσματα DRIFT σε δείγμα (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Pt}(\text{Na}5)/\text{Al}_2\text{O}_3$  και (e)  $\text{Pt}(\text{Na}10)/\text{Al}_2\text{O}_3$  μετά από ρόφηση NO για 1 min στους 27 °C. Τροφοδοσία: 7,83% NO σε He, συνολική παροχή: 60  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Έτσι, ενώ στα δείγματα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή στην περιοχή  $1800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ , όλοι οι καταλύτες που περιέχουν Pt εμφανίζουν ζώνες απορρόφησης στην περιοχή αυτή. Συγκεκριμένα στον καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  παρατηρήθηκε μια ασθενής κορυφή στα  $1780 \text{ cm}^{-1}$  ενώ οι καταλύτες  $\text{Pt}(\text{Na}5)/\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}(\text{Na}10)/\text{Al}_2\text{O}_3$  χαρακτηρίζονται από κορυφές στα  $1736$  και  $1681 \text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων όλες αυτές οι κορυφές – που παρατηρούνται μόνο στα δείγματα που περιέχουν Pt – αποδίδονται σε γραμμικά ή κυρτά είδη NO που συνδέονται με Pt [27, 33, 49].

Πέρα από την εμφάνιση των κορυφών αυτών που υποδηλώνουν την αλληλεπίδραση του NO με θέσεις Pt, αξίζει να αναφερθεί και η συστηματική μετατόπιση της κορυφής προς χαμηλότερες συχνότητες καθώς αυξάνεται η φόρτιση σε νάτριο. Η κορυφή στα  $1780 \text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί σε γραμμικά ροφημένο NO σε μη προωθημένο καταλύτη Pt, μετακινείται στα  $1736 \text{ cm}^{-1}$  και στα  $1681 \text{ cm}^{-1}$  για τον προωθημένο καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  με 5.0 και 10.0% Na αντίστοιχα. Η παραπάνω θεώρηση έρχεται σε πλήρη συμφωνία με το μοντέλο που έχει προταθεί από τους Yentekakis et al [10] προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση των αλκαλίων στην καταλυτική συμπεριφορά των ευγενών μετάλλων. Σύμφωνα με αυτούς η μετατόπιση των συχνοτήτων υποδεικνύει την ενίσχυση του δεσμού Μέταλλο – NO, οδηγώντας σε διασπαστική ρόφηση του NO σε θέσεις Pt κι έτσι σε αύξηση του πληθυσμού των ροφημένων ατόμων N και O στην καταλυτική επιφάνεια. Αυτή η πορεία θεωρείται ως το καθοριστικό βήμα κατά την αναγωγή του NO στις διεργασίες εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής.

Προκειμένου να γίνει παρακάτω κατανοητή η επίδραση του Na στη χημορόφηση του NO κρίνεται απαραίτητη η εμβάθυνση στον τρόπο ρόφησης του NO στην μεταλλική επιφάνεια του Pt. Θεωρητικές μελέτες [26] βασισμένες κυρίως στην περιγραφή των μοριακών τροχιακών κατά τη χημορόφηση ειδών, υποδεικνύουν τη συσχέτιση ανάμεσα στη συχνότητα δόνησης του NO, τις σχετικές ενέργειες των  $\pi$  αντιδεσμικών τροχιακών ( $\pi^*$ ) του NO και των d μοριακών των μετάλλων. Το NO, σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών (σχ.34) παρουσιάζει την παρακάτω ηλεκτρονιακή διαμόρφωση:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1$$

Όπως είναι γνωστό, στη δημιουργία ενός δεσμού (και στη συγκεκριμένη περίπτωση του δεσμού N – O) συνεισφέρουν μόνο τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν δεσμικά μοριακά τροχιακά, ενώ αντίθετα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αντιδεσμικά τροχιακά αποσταθεροποιούν το δεσμό. Έτσι, ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζονται ανάμεσα σε δύο άτομα (τάξη δεσμού) δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Τάξη δεσμού} = (\text{αριθμός δεσμικών } e^- - \text{αριθμός αντιδεσμικών } e^-)/2$$

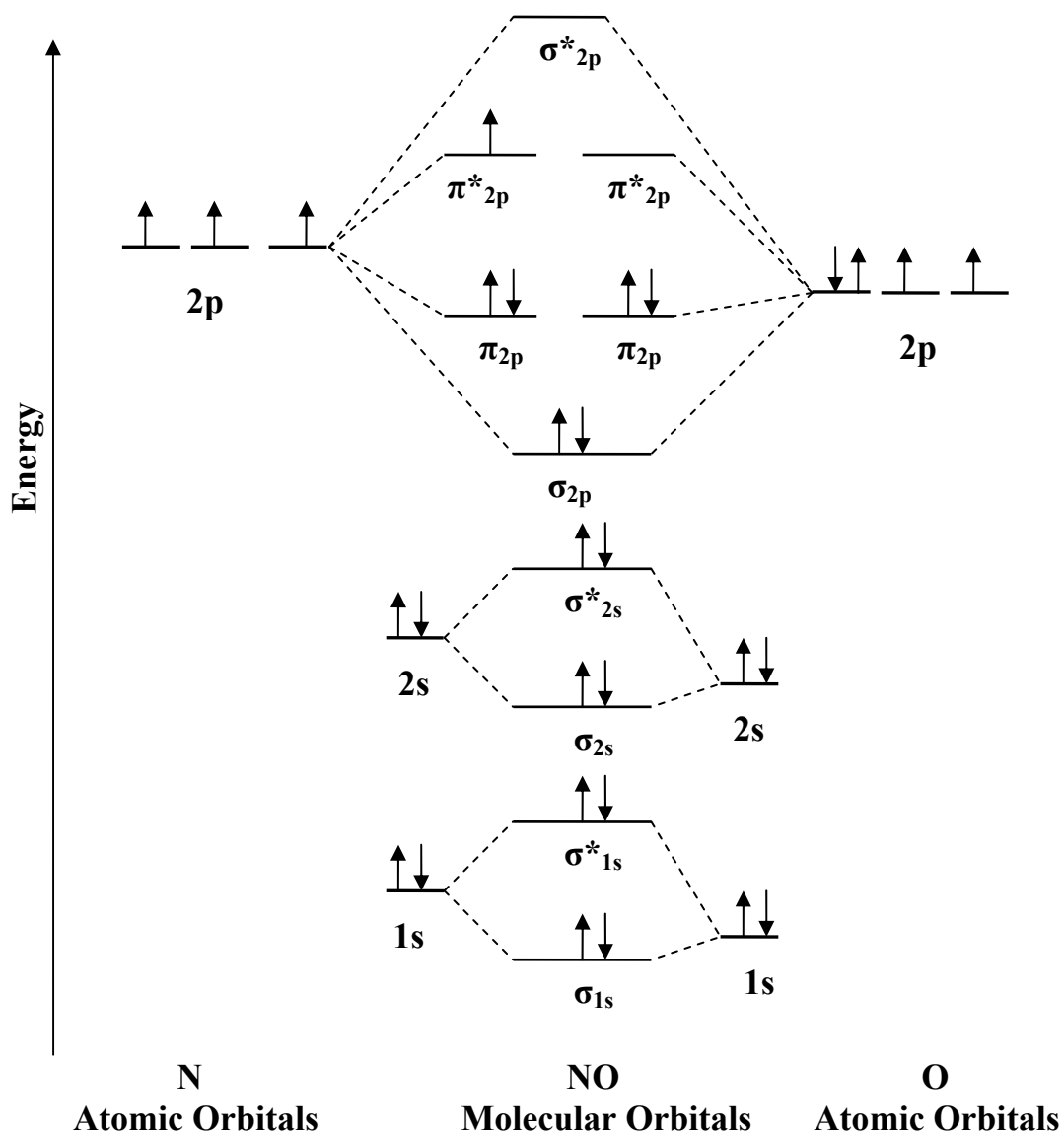
Για το μόριο του NO η τάξη δεσμού είναι 2.5 και όσο αυξάνεται τόσο πιο ισχυρός γίνεται ο δεσμός ενώ εξασθενεί στην αντίθετη περίπτωση.

Προχωρώντας στην επίδραση του μετάλλου στο δεσμό NO, αναμένονται δύο δεσμοί, σ και π αντίστοιχα, μεταξύ του Pt και των ειδών nitrosyl. Ο σ δεσμός προκύπτει κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα κατειλημμένα σ τροχιακά του NO στα μη κατειλημμένα d τροχιακά του μετάλλου. Ο π δεσμός σχηματίζεται κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα d τροχιακά του μετάλλου στα μη δεσμικά  $\pi^*$  τροχιακά του NO. Η σχετική ισχύς των σ και π δεσμών καθορίζει την ισχύ του δεσμού μετάλλου-NO. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς το NO οδηγεί σε εξασθένιση του δεσμού N-O, μιας και στην περίπτωση αυτή υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια στα  $\pi^*$  τροχιακά συντελώντας στη μείωση της τάξης δεσμού άρα στην αποσταθεροποίηση του δεσμού N – O. Επομένως, η ενίσχυση του δεσμού μέταλλο-N και η επακόλουθη απώλεια ενέργειας του δεσμού NO, οδηγεί στην αύξηση της απόστασης N-O και τη μετατόπιση της δόνησης  $\nu(\text{NO})$  σε χαμηλότερους κυματαριθμούς.

Η παραπάνω περίπτωση συμπίπτει με την αναμενόμενη επίδραση των ιόντων αλκαλίων, όπως το  $\text{Na}^+$ , στη συχνότητα δόνησης του NO κατά τη ρόφηση σε μεταλλικό Pt. Είναι γνωστό [50, 51] ότι το ηλεκτρικό πεδίο των θετικά φορτισμένων ιόντων των αλκαλίων (λόγω του χαμηλού δυναμικού ιονισμού) τείνει να χαμηλώσει την ενέργεια των  $\pi^*$  τροχιακών του NO κάτω από εκείνη των d τροχιακών του μετάλλου. Αυτό οδηγεί σε μεταφορά ηλεκτρονίων από το επίπεδο Fermi του μετάλλου στα  $\pi^*$  τροχιακά του NO συντελώντας σε απώλεια του δεσμικού χαρακτήρα του NO και σε αναμενόμενη μετατόπιση της τάσης  $\nu(\text{NO})$  προς χαμηλότερες συχνότητες.

Συνεπώς, η προσθήκη νατρίου σε καταλύτες Pt προκαλεί μεταφορά ηλεκτρονίων στα  $\pi^*$  τροχιακά του NO, εξασθενώντας το δεσμό N-O και μετατοπίζοντας τη δόνηση  $\nu(\text{NO})$  σε χαμηλότερους κυματαριθμούς. Η κορυφή στα  $1780\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί σε γραμμικά ροφημένο NO σε μη προωθημένο καταλύτη, μετατοπίζεται στα  $1736\text{cm}^{-1}$  για τον καταλύτη  $\text{Pt}(\text{Na}5)/\text{Al}_2\text{O}_3$  και στα  $1681\text{cm}^{-1}$  για τον καταλύτη  $\text{Pt}(\text{Na}10)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Έτσι καθώς αυξάνεται η φόρτιση σε νάτριο η συχνότητα δόνησης  $\nu(\text{NO})$  εμφανίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς υποδηλώνοντας την αύξηση της απόστασης N – O. Το Na προωθεί τη διασπαστική ρόφηση του NO σε θέσεις Pt που σχετίζονται με ιόντα ή άτομα νατρίου.





**Σχήμα 34.** Ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του μορίου του NO.

#### 4.2.5 Ο ρόλος του προωθητή νατρίου στο σχηματισμό των NO<sub>x</sub> ειδών

Προκειμένου να αποσαφηνιστεί η ηλεκτρονιακή επίδραση του νατρίου στα ροφημένα είδη που σχηματίζονται στην προωθημένη καταλυτική επιφάνεια, γίνεται μια προσπάθεια σύγκρισης των χαρακτηριστικών που εμφανίστηκαν στο κάθε δείγμα καταλύτη. Οι σημαντικότερες παρατηρήσεις που έχουν προκύψει μέχρι το σημείο αυτό είναι οι ακόλουθες:

Α. Στους καταλύτες Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τα κυριότερα επιφανειακά είδη που ανιχνεύτηκαν κατά τη ρόφηση NO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι νιτρικά με μικρές ποσότητες νιτρώδων συμπλόκων. Μεταξύ αυτών, τα νιτρικά είναι θερμικά σταθερά ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες σε αντίθεση με τα νιτρώδη που αποσυντίθενται στους ~ 300<sup>0</sup>C.

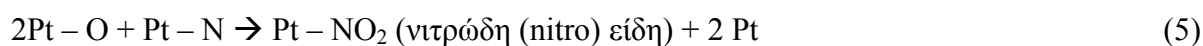
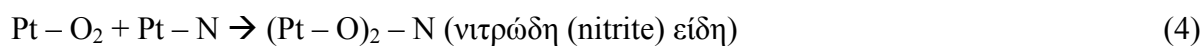
Β. Στο δείγμα Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η καταλυτική επιφάνεια καλύπτεται κυρίως από νιτρικά σύμπλοκα μετά από παρατεταμένο χρόνο ρόφησης NO, τα οποία είναι θερμικά σταθερά.

Γ. Όταν το Na συνυπάρχει με Pt σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η φύση, η ποσότητα και η θερμική σταθερότητα των επιφανειακών ειδών διαφέρουν αισθητά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά του κάθε συστατικού χωριστά (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, και Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Στους προωθημένους καταλύτες η επιφάνεια καλύπτεται κυρίως από νιτρώδη τα οποία είναι θερμικά σταθερά, παραμένοντας στην επιφάνεια σε θερμοκρασίες καταλυτικού ενδιαφέροντος (100 – 400<sup>0</sup>C).

Δ. Η προσθήκη νατρίου στον καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προωθεί τη διάσπαση του NO σε θέσεις Pt, όπως υποδηλώνει η συστηματική μετατόπιση της συχνότητας δόνησης ν(NO) προς χαμηλότερες τιμές, καθώς η φόρτιση σε νάτριο αυξάνεται.

Βάσει των παραπάνω παρατηρήσεων και λαμβάνοντας υπόψη ότι μόνο οι προωθημένοι με νάτριο καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα [10] η εξαίρετη καταλυτική συμπεριφορά αυτών των υλικών οφείλεται πιθανόν σε τουλάχιστον δύο διαφορετικούς παράγοντες: (1) την εκτεταμένη διασπαστική ρόφηση του NO στα ενισχυμένα με Na κέντρα Pt και (2) την πιθανή δραστηριότητα των νιτρώδων κατά την αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Το ερώτημα που προκύπτει στο σημείο αυτό είναι το εξής: Γιατί στους τροποποιημένους με νάτριο καταλύτες το ποσό των νιτρώδων ροφημένων ειδών είναι κατά πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο των μη προωθημένων καταλυτών; Μια πιθανή εξήγηση δίνεται παρακάτω. Το υψηλότερο ποσό των NO<sub>x</sub> ειδών που ροφώνται στην επιφάνεια του προωθημένου καταλύτη Pt(5Na)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ίσως να οφείλεται στην εκτεταμένη διάσπαση του NO στα κέντρα Pt και την επακόλουθη οξείδωση μέσω των αντιδράσεων που ακολουθούν.

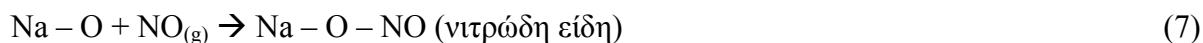
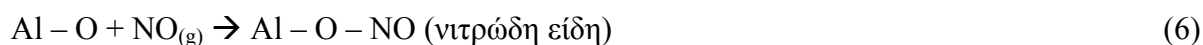




Η εκτενής διάσπαση του NO στα τροποποιημένα με νάτριο κέντρα Pt οδηγεί στο σχηματισμό ατομικού οξυγόνου μέσω της αντίδρασης (2). Αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη νατρίου οδηγεί στην οξείδωση της καταλυτικής επιφάνειας, μιας και κανένα αναγωγικό μέσο (όπως είναι το προπυλένιο) δεν υπάρχει στην επιφάνεια προκειμένου να αναγεννηθούν τα ενεργά κέντρα.

Ωστόσο, μια από τις πλέον γνωστές πορείες σχηματισμού των ειδών NO<sub>x</sub> σε καταλύτες που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω της οξείδωσης του NO από το επιφανειακό οξυγόνο [24]. Συνεπώς, η διάσπαση του NO οδηγεί στην οξείδωση της επιφάνειας η οποία με τη σειρά της συντελεί στο σχηματισμό νιτρωδών ειδών μέσω της αλληλεπίδρασης του Pt - O με το NO (αντίδραση (3) ή ροφημένα άτομα αζώτου (αντιδράσεις (4) και (5)), ενώ η περαιτέρω οξείδωση των νιτρωδών μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό νιτρικών συμπλόκων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογες αντιδράσεις μπορούν να λάβουν μέρος σε οξειδία Al και Na (τα οποία πιθανότατα σχηματίζονται μέσω της οξείδωσης της καταλυτικής επιφάνειας) οδηγώντας στο σχηματισμό NO<sub>x</sub> ειδών που σχετίζονται με θέσεις Al και Na:



Μια άλλη μελέτη που αφορά την επίδραση ενός αλκαλίου (καλίου) στην ικανότητα αποθήκευσης ειδών NO<sub>x</sub>, κατά την προώθηση καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι εκείνη των Toops et al [28]. Βάσει αυτής η σημαντικότερη οδός για την οξείδωση της αλκαλικής φάσης και τον επακόλουθο σχηματισμό NO<sub>x</sub> είναι μέσω των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με θέσεις Pt γειτονικές σε άτομα καλίου.

Τα είδη NO<sub>x</sub> που σχηματίζονται στα δείγματα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αλλά σε σημαντικά μικρότερες ποσότητες σε σύγκριση με τον ενισχυμένο με νάτριο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υποδηλώνουν ότι η συνύπαρξη του νατρίου με τον Pt είναι αναγκαία για το σχηματισμό αυτών των συμπλόκων. Στους μη προωθημένους καταλύτες ο σχηματισμός αυτών των ειδών προωθείται μόνο μέσω της αλληλεπίδρασης του NO με οξειδωμένες θέσεις Al. Αντιθέτως, στην περίπτωση των προωθημένων καταλυτών, η διασπαστική ρόφηση του NO οδηγεί στην οξείδωση της καταλυτικής επιφάνειας κι έτσι στο σχηματισμό επιπλέον ποσότητας ειδών NO<sub>x</sub> μέσω της αλληλεπίδρασης με NO ή ροφημένα άτομα N με οξειδωμένα κέντρα.

Ανακεφαλαιώνοντας, όταν το νάτριο συνυπάρχει με Pt, η χημεία της επιφάνειας του καταλύτη αλλάζει σημαντικά, συντελώντας στο σχηματισμό σημαντικών ποσών NO<sub>x</sub>. Αντιθέτως στους

καταλύτες  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  το περιορισμένο ποσό του επιφανειακού οξυγόνου (λόγω της μειωμένης διασπαστικής ρόφησης του  $\text{NO}$  στον καθένα από αυτούς) οδηγεί στο σχηματισμό μικρότερης ποσότητας  $\text{NO}_x$ .

Ο παραπάνω μηχανισμός για το σχηματισμό των νιτρωδών είναι σε πλήρη συμφωνία με την παρατήρηση ότι κατά τη διάσπαση του  $\text{NO}$  στους ενισχυμένους με νάτριο καταλύτες  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  τα κέντρα  $\text{Pt}$  βρίσκονται κυρίως στην οξειδωμένη τους μορφή π.χ.  $\text{Pt} - \text{O}$  ή  $\text{Pt} - \text{O}_2$ , όπως υποδεικνύουν πειράματα XPS [30]. Επίσης, οι Vanice et al [13] ανακάλυψαν ότι κατά τη ρόφηση  $\text{NO}$  σε προωθημένους με  $\text{Cs}$  καταλύτες  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  το  $\text{Cs}$  προωθεί τη διάσπαση του  $\text{NO}$  σε οξειδωμένες θέσεις μεταλλικού  $\text{Ag}$  και σχηματίζει νιτρώδη και νιτρικά επιφανειακά είδη. Έτσι, αλλάζει τη συμπεριφορά ρόφησης του  $\text{NO}$  και τον τρόπο σύνδεσης του οξυγόνου με την επιφάνεια.

Αν και ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να διευκρινιστεί ο ρόλος του νατρίου ως προωθητής κατά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του  $\text{NO}$  από προπυλένιο, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το  $\text{Na}$  εμφανίζει σημαντικό δυναμικό αποθηκευτικής ικανότητας ευνοώντας το σχηματισμό θερμικά σταθερών  $\text{NO}_x$  ακόμη και χωρίς την παρουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία. Πιο αναλυτικά, η σύγχρονη καταλυτική χημεία στρέφεται σε καταλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά τη λειτουργία μηχανών σε υψηλούς λόγους αέρα προς καύσιμο λόγω της αυξανόμενης απαίτησης για χαμηλότερες εκπομπές  $\text{CO}_2$  και μικρότερη κατανάλωση καυσίμου. Ωστόσο οι τριοδικοί καταλύτες δεν εμφανίζονται ιδιαίτερα αποτελεσματικοί σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Η πλέον υποσχόμενη μέθοδος για την αναγωγή των  $\text{NO}_x$  κάτω από τις συνθήκες αυτές βασίζεται στην ιδέα αποθήκευσης – αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (storage – reduction). Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία αυτή περιέχουν συστατικά που εμφανίζουν αποθηκευτικό δυναμικό (όπως τα αλκάλια ή οι αλκαλικές γαίες) και ευγενή μέταλλα που δρουν οξειδωτικά ή αναγωγικά. Έτσι, είναι πιθανό ο καταλύτης  $\text{Pt}/\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε σύστημα LNT (Lean  $\text{NO}_x$  Trap) για τον έλεγχο των καυσαερίων από πετρελαιομηχανές ή μηχανές εσωτερικής καύσης. Όμως, ο ρόλος του στην διεργασία αυτή χρειάζεται να τεκμηριωθεί.

#### 4.2.6 Δραστικότητα των ροφημένων ειδών $\text{NO}_x$ στον μη προωθημένο καταλύτη

Μετά από 1hr έκθεση της επιφάνειας του μη προωθημένου καταλύτη σε NO σε θερμοκρασία  $300^\circ\text{C}$  (σχ. 35a) παρατηρήθηκαν ζώνες χαμηλής και μέτριας έντασης στα 1590, 1551, 1311 και  $1228\text{ cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω όλες αυτές οι ζώνες αποδίδονται σε νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ) και νιτρώδη ( $\text{NO}_2^-$ ) σύμπλοκα και συγκεκριμένα σε διδραστικά (bidentate) ή μονοδραστικά (monodentate) νιτρικά (1590 και  $1551\text{ cm}^{-1}$ ) και σε γεφυρωμένα (bridging) ή / και δακτυλιωτά (chelating) νιτρώδη ( $1228\text{ cm}^{-1}$ ). Η κορυφή στα  $1311\text{ cm}^{-1}$  θεωρείται αποτέλεσμα της επικάλυψης διαφόρων νιτρώδων και νιτρικών συμπλόκων.

Στη συνέχεια το δείγμα εκτίθεται σε ροή He (σχ. 35b) και η ένταση των κορυφών των νιτρικών μειώνεται ελαφρά, υποδηλώνοντας ότι τα είδη αυτά είναι σχετικά σταθερά συνδεδεμένα με την επιφάνεια. Ωστόσο, η ζώνη λόγω των νιτρώδων ελαττώνεται αισθητά πράγμα που σημαίνει ότι τα νιτρώδη είναι ασθενώς ροφημένα στην επιφάνεια του μη προωθημένου καταλύτη.

Ακόλουθη ροή  $\text{C}_3\text{H}_6$  στους  $300^\circ\text{C}$  (σχ. 35c) οδηγεί στο σχηματισμό ασθενών κορυφών στα 1447, 1393 και  $1373\text{ cm}^{-1}$  που αυξάνονται ελαφρώς με την πάροδο του χρόνου (σχ. 35d, 35e) ενώ την ίδια χρονική περίοδο οι κορυφές στα 1590 και  $1551\text{ cm}^{-1}$  αυξάνονται σημαντικά. Η αύξηση της έντασης των δυο τελευταίων ζωνών μαζί με την εμφάνιση εκείνων στα 1447, 1393 και  $1373\text{ cm}^{-1}$  φανερώνει το σχηματισμό νέων ειδών τα οποία προέρχονται από την αλληλεπίδραση του προπυλενίου με τα  $\text{NO}_x$ . Στην περιοχή πάνω από τα  $2600\text{ cm}^{-1}$  εμφανίστηκαν μόνο κορυφές λόγω της αέριας φάσης του προπυλενίου – ζώνες στην περιοχή  $2900 - 3100\text{ cm}^{-1}$  – οι οποίες δεν παρουσιάζονται στο σχήμα. Ενδιαφέρον σημείο αποτελεί η πλήρης εξαφάνιση των ζωνών στα 1311 και  $1228\text{ cm}^{-1}$  αμέσως μετά την έκθεση σε  $\text{C}_3\text{H}_6$  (σχ. 35c) ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται νέες κορυφές στην περιοχή  $1600 - 1350\text{ cm}^{-1}$ , υποδηλώνοντας την μεγάλη δραστικότητα των νιτρώδων προς το προπυλένιο. Ωστόσο, το περιορισμένο ποσό των  $\text{NO}_2^-$  έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών με χαμηλή ένταση.

Βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων, οι ζώνες στα 1591, 1393 και  $1373\text{ cm}^{-1}$  μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $\delta(\text{CH})$  και  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  ροφημένων φορμικών (formate) ιόντων στην αλούμινα, ενώ οι κορυφές στα 1551 και  $1447\text{ cm}^{-1}$  σε δονήσεις  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  και  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  αντίστοιχα των ροφημένων οξικών (acetate) στην  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ). Οι ζώνες που εμφανίζονται στα 1590 και  $1551\text{ cm}^{-1}$  περιλαμβάνουν λόγω επικάλυψης τόσο τα νιτρικά είδη που έχουν απομείνει όσο και τα καρβοξυλικά που σχηματίστηκαν από την αλληλεπίδραση των  $\text{NO}_x$  με τον υδρογονάνθρακα. Μιας ασθενής κορυφή στα  $2156\text{ cm}^{-1}$  που εμφανίζεται μετά την αλληλεπίδραση του προπυλενίου με την επιφάνεια που έχει εκτεθεί προηγουμένως σε NO

αποδίδεται σε κυανιούχα (cyanate) είδη (-CN). Όλες οι κορυφές που καταγράφηκαν στο συγκεκριμένο τμήμα της εργασίας και οι αντίστοιχες ερμηνείες τους συνοψίζονται στον Πίνακα IV του Παραρτήματος.

Στη συνέχεια, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται στους 400°C υπό ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (σχ. 35f) η μόνη αλλαγή που παρατηρείται είναι μια μικρή αύξηση των κορυφών που αποδόθηκαν παραπάνω σε καρβοξυλικά και κυανιούχα, χωρίς να σχηματίζονται άλλα είδη.

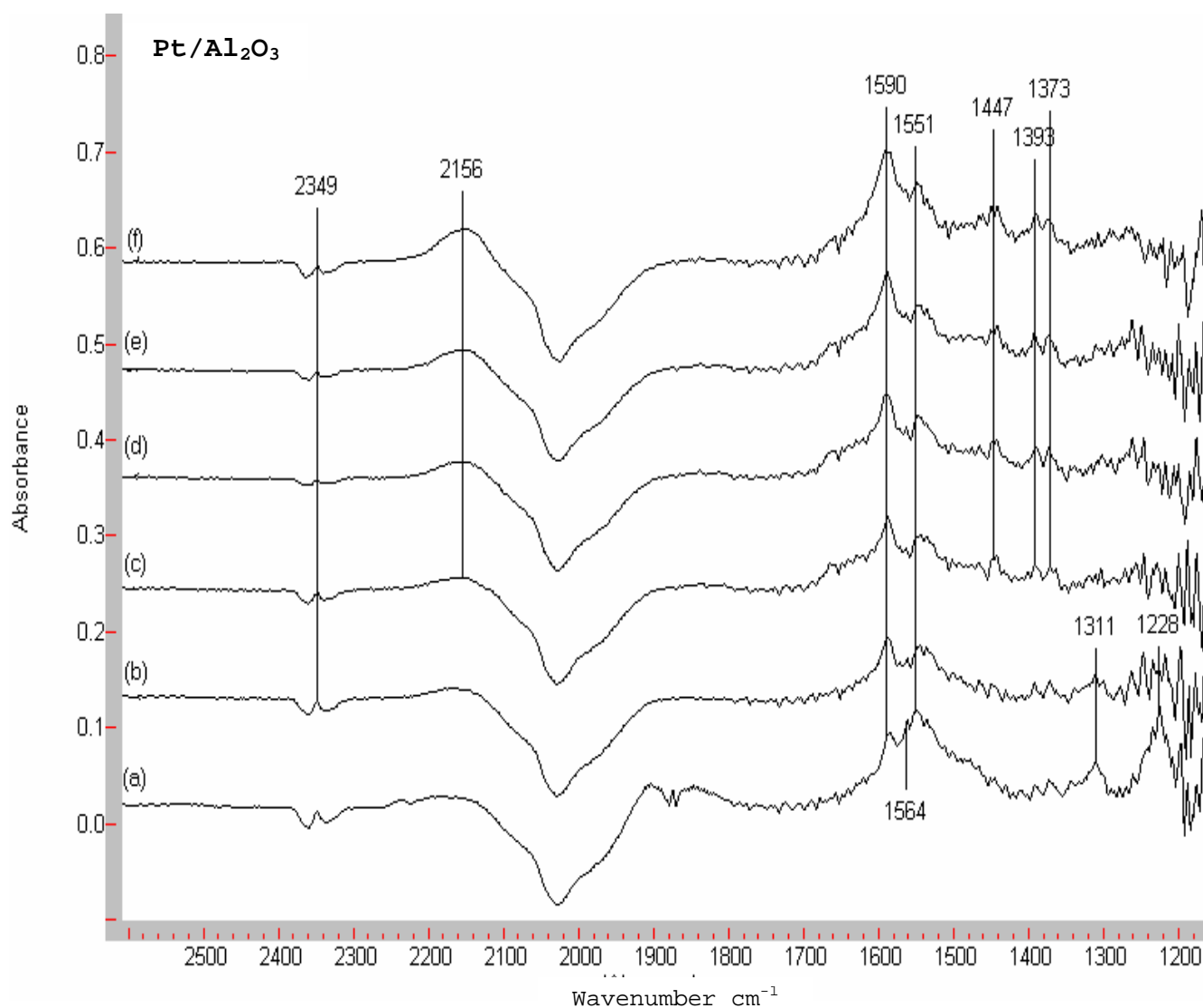
Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η δραστηριότητα των ροφημένων ειδών που σχηματίστηκαν από την αλληλεπίδραση του προπυλενίου με τα NO<sub>x</sub> που είχαν ροφηθεί, αμέσως μετά την κατάσταση που αντιστοιχεί στο φάσμα 35f, η ροή του προπυλενίου αντικαταστάθηκε από NO και καταγράφηκαν φάσματα με την πάροδο του χρόνου (σχ.36). Πέρα από την αύξηση της έντασης των καρβοξυλικών ειδών, στα φάσματα που ελήφθησαν δεν παρατηρούνται άλλες σημαντικές διαφορές. Τα προ – ροφημένα είδη δηλαδή, κυρίως καρβοξυλικά, αλληλεπιδρώντας με NO οδηγούνται μόνο σε επιπλέον οξείδωση. Η αύξηση των καρβοξυλικών ζωνών είναι σύμφωνη με την εμφάνιση μικρών κορυφών στην περιοχή δόνησης του δεσμού C – H (3000 – 2900 cm<sup>-1</sup>) στα 3000 και 2905 cm<sup>-1</sup>, που οφείλονται σε ροφημένα κλάσματα υδρογονάνθρακα [31,32,33]. Η ζώνη του κυανιούχων στα 2156 cm<sup>-1</sup> μετατοπίζεται στα 2144 cm<sup>-1</sup> διατηρώντας ωστόσο την έντασή της καθώς το δείγμα εκτίθεται σε ροή NO.

Λεπτομερής ανάλυση των φασμάτων που εμφανίζονται στο σχήμα 36 φανερώνει την εμφάνιση μιας πολύ ασθενούς κορυφής στα 2235 cm<sup>-1</sup> αμέσως μετά την αλληλεπίδραση του NO με τα προ – ροφημένα επιφανειακά είδη στον καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (σχ.32b). Η κορυφή αυτή σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα αποδίδεται σε ισοκυανικά (isocyanates) σύμπλοκα (NCO) (Πίνακας IV Παράρτημα).

Η αλληλεπίδραση λοιπόν του NO με την επιφάνεια των μη προωθημένων καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συντελεί στο σχηματισμό μικρών ποσοτήτων νιτρικών ειδών και αμελητέων ποσών νιτρωδών. Η ακόλουθη αλληλεπίδραση του προπυλενίου με τα προ – ροφημένα NO<sub>x</sub> οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό καρβοξυλικών και κυανιούχων επιφανειακών ειδών τα οποία εμφανίζονται ιδιαίτερα σταθερά έναντι του NO.

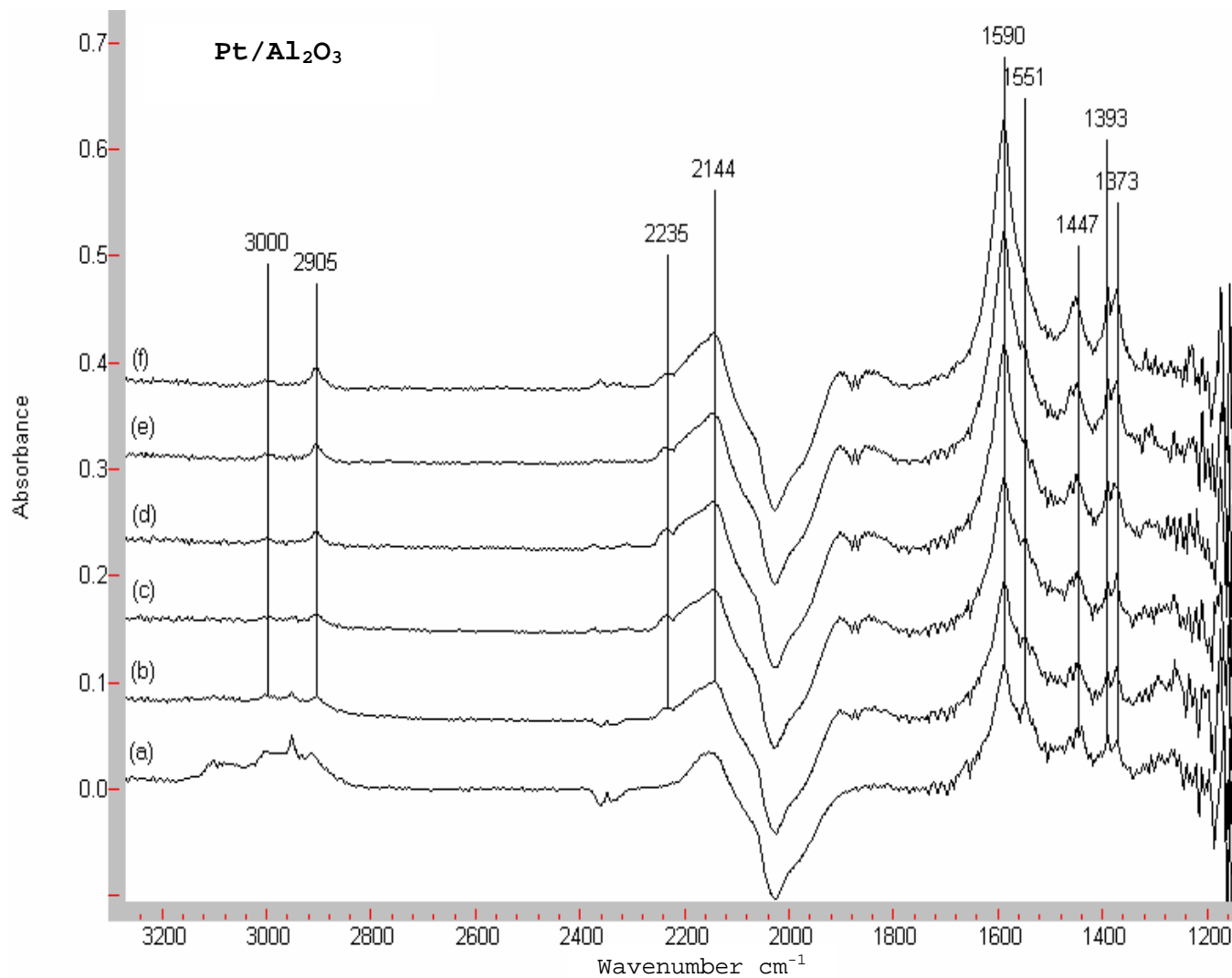
Λαμβάνοντας υπόψη τη μη δραστηριότητα του μη προωθημένου καταλύτη [10] καθώς και την σταθερότητα των καρβοξυλικών και κυανιούχων ειδών στο NO, είναι πιθανόν τα είδη αυτά να ροφώνται ισχυρά στη συγκεκριμένη καταλυτική επιφάνεια και να μην αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα στην αναγωγή του NO από προπυλένιο. Συνεπώς, κάτω από τις δεδομένες συνθήκες, η επιφάνεια του μη προωθημένου καταλύτη κυριαρχείται από κλάσματα υδρογονάνθρακα (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), καρβοξυλικά (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) και κυανιούχα είδη (CN) ακόμη και σε μεγάλους χρόνους επαφής με το NO, με αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση του καταλύτη. Τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε

συμφωνία με τα αντίστοιχα των Amiridis et al [33]. Με τη βοήθεια της *in situ* υπέρυθρης φασματοσκοπίας οι συγκεκριμένοι ερευνητές έδειξαν ότι κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο σε καταλύτες Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (που είναι ιδιαίτερα ενεργοί σε συνθήκες lean burn για τη διεργασία HC – SCR), παρουσία περίσσειας οξυγόνου, σχηματίζονται κυανιούχα (cyanate) (~2150cm<sup>-1</sup>) και ισοκυανικά (isocyanate) είδη ( ~2250 cm<sup>-1</sup>). Ωστόσο, απουσία οξυγόνου (κάτω από συνθήκες πολύ χαμηλής δραστηριότητας) παρατηρούνται μόνο τα καρβοξυλικά και τα κυανιούχα είδη, τα οποία είναι πολύ έντονα ροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια και δεν αντιδρούν με περιβάλλον O<sub>2</sub> ή NO. Η παραπάνω ομάδα [33] προτείνει ότι τα ισοκυανικά είδη μπορούν να αποτελέσουν δυναμικό ενδιάμεσο σύμπλοκο σε αντίθεση με τα κυανιούχα.



**Σχήμα 35.** In situ φάσματα DRIFT ροφημένων ειδών σε δείγμα Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από ροή NO στους 300 °C για 60 min (a), καθαρισμός με He για 5 min (b), διαδοχική ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> για (c) 1min, (d) 10 min και (e) 30 min ακολουθούμενη από (f) θέρμανση στους 400 °C υπό ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> για 30 min.





**Σχήμα 36.** In situ φάσματα DRIFT σε καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά την αλληλεπίδραση NO για (b) 1min, (c) 2 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 20 min στους 400°C με τα προ – ροφημένα είδη. Το φάσμα (a) είναι το ίδιο με το φάσμα 35(f).

#### 4.2.7 Δραστικότητα των NO<sub>x</sub> ροφημένων ειδών στον προωθημένο με Na καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Προκειμένου να διερευνηθεί η δραστικότητα των επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του προωθημένου με νάτριο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με τον μη προωθημένο. Ο καταλύτης που μελετήθηκε στη σειρά αυτή είναι ενισχυμένος με 5%κ.β. Na, και τα φάσματα που ελήφθησαν μετά από έκθεσή του σε NO στους 300°C για 1hr παρουσιάζονται στο σχήμα 37a. Σε πλήρη αντίθεση με το φάσμα του μη προωθημένου καταλύτη (σχ. 35a), η αλληλεπίδραση του NO με την τροποποιημένη καταλυτική επιφάνεια οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικής ποσότητας ειδών NO<sub>x</sub>, όπως φανερώνεται από την εμφάνιση πολλών έντονων κορυφών στην περιοχή ~ 1500 – 1400cm<sup>-1</sup>, στα 1760 και κυρίως 1245 cm<sup>-1</sup>. Σύμφωνα με τις αποδόσεις των κορυφών της προηγούμενης σειράς πειραμάτων η ζώνη στα 1760 cm<sup>-1</sup> – που σχηματίζεται από το πρώτο λεπτό ρόφησης του NO – αποδίδεται στη δόνηση τάσης του NO που είναι ροφημένο σε θέσεις Pt. Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογη κορυφή δεν εμφανίστηκε στην επιφάνεια του μη προωθημένου καταλύτη (σχ. 35a) φανερώνοντας την επίδραση του νατρίου στο δεσμό χημορρόφησης του NO. Οι ζώνες στην περιοχή 1500 – 1400 cm<sup>-1</sup> καθώς κι εκείνη στα 1245 cm<sup>-1</sup> μπορούν όπως προηγουμένως να αποδοθούν στην επικάλυψη διαφόρων νιτρωδών ειδών (NO<sub>2</sub> species). Δυστυχώς, η αρνητική κορυφή στα ~ 1600 cm<sup>-1</sup> που μπορεί να οφείλεται σε απομάκρυνση νερού ή διάσπαση – απομάκρυνση επιφανειακών ειδών, εμποδίζει την ταυτοποίηση των κορυφών των νιτρικών στην περιοχή 1650 – 1500 cm<sup>-1</sup>.

Στη συνέχεια το δείγμα εκτίθεται πάλι σε He (σχ. 37b) αλλά δεν προκαλείται αλλαγή στην ένταση των NO<sub>x</sub> ροφημένων ειδών, πράγμα που δείχνει ότι τα είδη αυτά είναι σταθερά ροφημένα στην προωθημένη καταλυτική επιφάνεια σε αντίθεση με τα αντίστοιχα στο μη προωθημένο καταλύτη (σχ. 35b).

Η ακόλουθη ροή προπυλενίου (σχ. 37c) έχει ως αποτέλεσμα, σε πλήρη αντίθεση με τον μη προωθημένο καταλύτη, σημαντικές αλλαγές στο φάσμα 37b. Από τη μια, η ένταση των νιτρωδών στα 1245 cm<sup>-1</sup> καθώς και η ζώνη στα 1760 cm<sup>-1</sup> σταδιακά μειώνονται κι έτσι γίνεται φανερό η δραστικότητα αυτών των ειδών έναντι του υδρογονάνθρακα. Από την άλλη, εμφανίζονται ζώνες στα 2200, 2130, 2070, 1664 και 1630 cm<sup>-1</sup>, η ένταση των οποίων αυξάνεται με το χρόνο ροής του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (σχ. 37b – 37e).

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, η ζώνη στα 2200 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται με επιφύλαξη σε ισοκυανικά (isocyanate) είδη, ενώ η ζώνη στα 2130 cm<sup>-1</sup> σε ροφημένα κυανιούχα (cyanide) (Πίνακας IV). Ενδιαφέρον αποτελεί η μετατόπιση αυτών των κορυφών προς χαμηλότερες τιμές

συχνοτήτων σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που εμφανίστηκαν στον μη προωθημένο καταλύτη (2235 και 2156  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα). Η μείωση αυτή πιθανότατα να συνδέεται με την ηλεκτρονιακή επίδραση του νατρίου στο δεσμό χημορρόφησης των ειδών αυτών με την καταλυτική επιφάνεια.

Όσον αφορά την απόδοση των ισοκυανικών ειδών (NCO) σε υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων, εμφανίζεται μια έντονη βιβλιογραφική διχογνωμία. Οι περισσότερες IR μελέτες αναφέρουν ότι τα ισοκυανικά είδη παρατηρούνται σε μια περιοχή συχνοτήτων 2270 – 2150  $\text{cm}^{-1}$  κατά την αναγωγή NO από CO ή υδρογονάνθρακες. Ζώνες σε υψηλότερες συχνότητες (2270 – 2220  $\text{cm}^{-1}$ ) συνήθως αποδίδονται σε NCO είδη που συνδέονται με τον φορέα ενώ σε χαμηλότερες συχνότητες (2220 – 2150  $\text{cm}^{-1}$ ) σε NCO που σχετίζονται με το μέταλλο (M- NCO) ή σε ανιονικά ισοκυανικά στο φορέα ( $\text{NCO}^-$ ) (Πίνακας IV).

Οι ερευνητές Haneda et al [46] παρατήρησαν ότι κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο σε υποστηριγμένους καταλύτες Ag, σχηματίζονται δύο ζώνες στα 2135 και 2210  $\text{cm}^{-1}$ , που θεωρούνται ότι ανήκουν σε κυανιούχα και ισοκυανικά είδη αντίστοιχα και σχετίζονται με θέσεις Ag.

Επιπλέον, έρευνες σχετικές με τον σχηματισμό των NCO σε Pt{100} [34] καθώς και σε μη υποστηριγμένο Pt (Pt σε δισκίο NaCl) [35] φανερώουν ότι τα είδη αυτά συνδέονται απευθείας με το μέταλλο δίνοντας μια κορυφή στα 2180  $\text{cm}^{-1}$ . Επίσης, οι Solymosi et al [36] παρατήρησαν μια έντονη κορυφή στα 2180  $\text{cm}^{-1}$  κατά την ρόφηση HNCO σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt, η οποία αποδόθηκε σε είδη NCO που σχετίζονται με το Pt. Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση ήταν η θετική επίδραση των επιφανειακών ατόμων οξυγόνου στη σταθερότητα των NCO στις θέσεις Pt [36].

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω μελέτες οι κορυφές που εμφανίστηκαν στην παρούσα εργασία ερμηνεύονται με επιφύλαξη ως εξής: η ζώνη στα 2200  $\text{cm}^{-1}$  (η οποία στους 400°C μετατοπίζεται στα 2176  $\text{cm}^{-1}$  και αυξάνεται σημαντικά) αποδίδεται σε ισοκυανικά είδη που σχετίζονται με το μέταλλο (Pt – NCO), ενώ η κορυφή υψηλής συχνότητας στα 2235  $\text{cm}^{-1}$  που εμφανίζεται στο μη προωθημένο καταλύτη, σε NCO που συνδέονται με την αλούμινα. Η μη δραστηριότητα των NCO που είναι συνδεδεμένα με το φορέα σε αντίθεση με την υψηλή δραστηριότητα των M – NCO αναφέρεται εκτενώς στη βιβλιογραφία [36, 38, 40]. Επιπλέον, αρκετοί ερευνητές προτείνουν ότι η διασπαστική ρόφηση του NO εμπλέκεται ως πρωταρχικό βήμα του σχηματισμού των NCO στα κέντρα του μετάλλου [35, 37, 38, 39,41]. Η απουσία των ειδών M – NCO από την επιφάνεια του μη προωθημένου καταλύτη είναι σύμφωνη με την τελευταία υπόθεση, όπως θα συζητηθεί παρακάτω.

Η ζώνη στα  $2070\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική των ειδών CO που είναι ροφημένα στο Pt (Πίνακας IV). Η ίδια ζώνη έχει παρατηρηθεί κατά τη ρόφηση CO στην επιφάνεια του καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενισχύοντας έτσι την απόδοση της στα παραπάνω είδη.

Τέλος, οι κορυφές στα  $1664$  και  $1630\text{ cm}^{-1}$  που αυξάνονται παράλληλα με τα κυανιούχα και τα ισοκυανικά είδη αποδίδονται σε δονήσεις ν(ONO) των οργανικών νιτρωδών συμπλόκων (R – ONO) που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση των ειδών που περιέχουν άζωτο (NO ή ροφημένα NO<sub>x</sub>) και των προϊόντων οξείδωσης του προπυλενίου. Στη βιβλιογραφία, οι συχνότητες που παρουσιάζουν αυτά τα είδη και θεωρούνται πρόδρομα των κυανιούχων και ισοκυανικών ειδών εμφανίζονται στην περιοχή  $1660 - 1600\text{ cm}^{-1}$  [23, 42]. Η κορυφή στα  $1630\text{ cm}^{-1}$  μπορεί επίσης να οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης του OH του ροφημένου νερού σύμφωνα με τους Hayes et al [43].

Ανακεφαλαιώνοντας, η αλληλεπίδραση του προπυλενίου με τα προ – ροφημένα είδη NO<sub>x</sub> (νιτρώδη) στην επιφάνεια του καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδηγεί στο σχηματισμό οργανονιτρωδών, καρβονυλικών, κυανιούχων και ισοκυανικών ειδών (σχ.37) τα οποία συνήθως θεωρούνται ως ενεργά ενδιάμεσα της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO. Ανάλογα είδη (εκτός από τα κυανιούχα) δεν παρατηρήθηκαν στο μη προωθημένο καταλύτη κατά την αλληλεπίδραση του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> με τα ροφημένα νιτρικά είδη (σχ.35), ενισχύοντας έτσι την άποψη ότι τα NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ροφημένα είδη που σχηματίζονται στους τροποποιημένους καταλύτες θεωρούνται υπεύθυνα για την εμφάνιση των παραπάνω ειδών.

Ένα σημείο που αξίζει να τονιστεί είναι το γεγονός ότι στους  $300^{\circ}\text{C}$  δεν εμφανίζονται σημαντικές ποσότητες καρβοξυλικών ειδών (σχ. 37c – 37e), σε αντίθεση με το μη προωθημένο καταλύτη (σχ. 35c – 35e), υποδηλώνοντας την ασθενέστερη ρόφηση του προπυλενίου και των κλασμάτων του στην καταλυτική επιφάνεια ή τον πιθανό μετασχηματισμό αυτών των ειδών σε ροφημένα CO, NCO, CN και άλλων οργανικών. Έτσι, κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες η καταλυτική επιφάνεια δε δηλητηριάζεται από ισχυρά ροφημένα καρβοξυλικά είδη, αλλά καλύπτεται από ροφημένο CO, κυανιούχα, ισοκυανικά και οργανονιτρώδη είδη, που μπορούν να διαδραματίσουν ρόλο ενδιάμεσων συμπλόκων για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από προπυλένιο.

Μετά από θέρμανση στους  $400^{\circ}\text{C}$  (θερμοκρασία στην οποία η καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι μέγιστη), το IR φάσμα αλλάζει σημαντικά (σχ. 37f). Η ζώνη λόγω των κυανιούχων ( $2130\text{ cm}^{-1}$ ) και κυρίως εκείνη των ισοκυανικών (η οποία έχει μετατοπιστεί στα  $2176\text{ cm}^{-1}$ ) αυξάνεται σημαντικά, ενώ απ την άλλη εμφανίζονται νέες κορυφές στα  $1590$ ,  $1554$ ,  $1447$  και  $1353\text{ cm}^{-1}$ . Η συχνότητα στα  $1590\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική των φορμικών ιόντων που

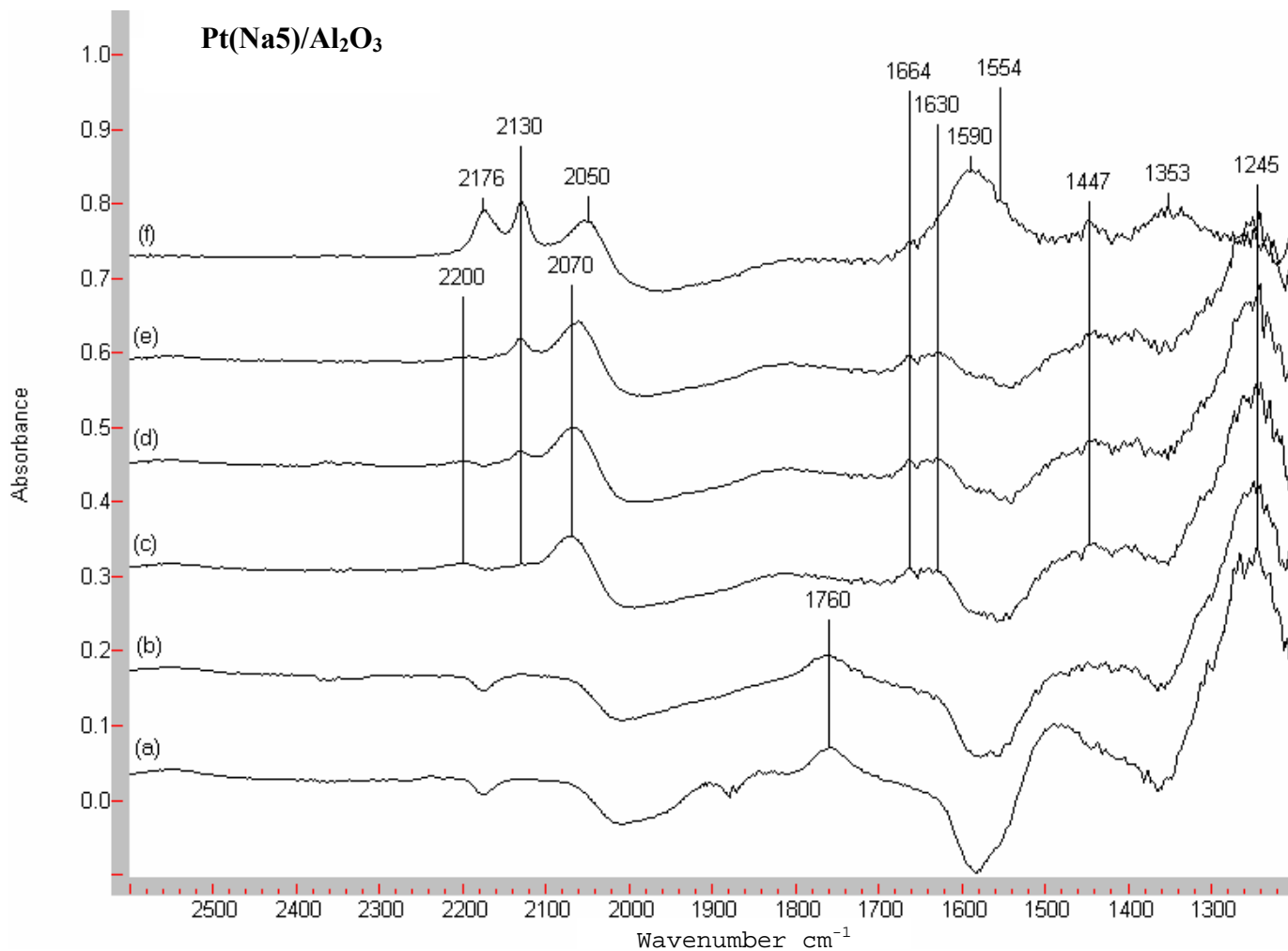
συνδέονται με την αλούμινα, ενώ οι υπόλοιπες ( $1554$ ,  $1447$  και  $1353\text{ cm}^{-1}$ ) αποδίδονται σε δονήσεις  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  και  $\text{C}-\text{H}$  αντίστοιχα, των ροφημένων οξικών ειδών (Πίνακας IV). Με αύξηση της θερμοκρασίας, η ζώνη που οφείλεται σε ροφημένα CO σε κέντρα Pt παραμένει ανεπηρέαστη και μετατοπίζεται στα  $2050\text{ cm}^{-1}$ . Η μετατόπιση αυτή ίσως να οφείλεται στην περαιτέρω αναγωγή του Pt από προπυλένιο μιας και έρευνες δείχνουν ότι το CO που συνδέεται με ανηγμένα μέταλλα εμφανίζει IR κορυφές σε χαμηλότερες συχνότητες σε σχέση με εκείνο που είναι συνδεδεμένο με οξειδωμένες θέσεις Pt [33, 44].

Ενδιαφέρον προκαλεί η πλήρης εξαφάνιση των επιφανειακών νιτρωδών ( $1245\text{ cm}^{-1}$ ) στους  $400^\circ\text{C}$  ενώ παράλληλα η ένταση των καρβοξυλικών ειδών ( $1590$ ,  $1447$  και  $1353\text{ cm}^{-1}$ ), των κυανιούχων ( $2130\text{ cm}^{-1}$ ) και των ισοκυανικών ( $2176\text{ cm}^{-1}$ ) έχει φτάσει στη μέγιστη τιμή της. Η παρατήρηση αυτή δείχνει τη μεγάλη δραστηριότητα των ροφημένων νιτρωδών έναντι των κλασμάτων του υδρογονάνθρακα, που οδηγεί στο σχηματισμό καρβοξυλικών, κυανιούχων και ισοκυανικών επιφανειακών συμπλόκων.

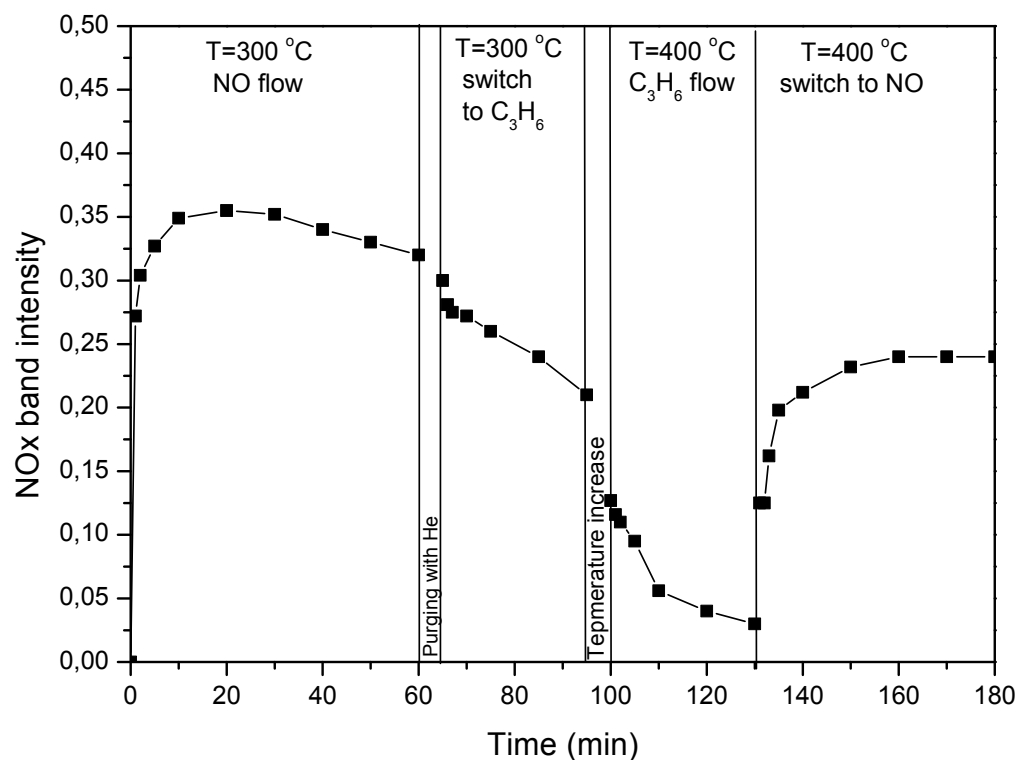
Η μεγάλη δραστηριότητα των νιτρωδών ειδών ( $1245\text{ cm}^{-1}$ ) έναντι του προπυλενίου φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 38 που δείχνει την ένταση των ειδών  $\text{NO}_2^-$  συναρτήσει του χρόνου ροής. Η ένταση των ροφημένων  $\text{NO}_x$  εμφανίζει γρήγορη αύξηση μέχρι τα  $20\text{ min}$  αλληλεπίδρασης του NO με την τροποποιημένη καταλυτική επιφάνεια και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή. Ο καθαρισμός με He οδηγεί σε μικρή μείωση της παραπάνω έντασης, υποδηλώνοντας ότι τα  $\text{NO}_2^-$  παραμένουν ανεπηρέαστα από το αδρανές αέριο. Ωστόσο, η επακόλουθη αλλαγή του εισερχόμενου αερίου σε  $\text{C}_3\text{H}_6$  στους  $300^\circ\text{C}$  που έχει ως αποτέλεσμα μια σημαντική μείωση του ποσού των  $\text{NO}_2^-$ , δείχνει την υψηλή δραστηριότητα των ειδών αυτών με το προπυλένιο. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους  $400^\circ\text{C}$  (και το δείγμα εξακολουθεί να εκτίθεται σε προπυλένιο) τα  $\text{NO}_x$  σχεδόν εξαφανίζονται, ενισχύοντας την υπόθεση ότι τα είδη αυτά είναι πολύ δραστικά ερχόμενα σε επαφή με τον υδρογονάνθρακα. Εξάλλου, η μέγιστη καταλυτική ενεργότητα του προωθημένου καταλύτη  $\text{Pt}(\text{Na5})/\text{Al}_2\text{O}_3$  κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο [10] εμφανίζεται σε θερμοκρασίες  $\sim 400^\circ\text{C}$  κι έτσι διαμορφώνεται μια πιθανή σχέση μεταξύ της δραστηριότητας των  $\text{NO}_x$  ειδών και της καταλυτικής ενεργότητας.

Όσον αφορά τη δραστηριότητα των  $\text{NO}_x$  ειδών, οι Haneda et al. [45] ανακάλυψαν ότι τα ροφημένα αυτά είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια καταλυτών  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίζουν υψηλή δραστηριότητα έναντι του προπυλενίου, οδηγώντας σε γρήγορο σχηματισμό ειδών  $-\text{CN}$  και  $-\text{NCO}$ , τα οποία με τη σειρά τους θεωρούνται ενεργά ενδιάμεσα για την αναγωγή του NO από προπυλένιο σε αντίθεση με τα οξικά και φορμικά είδη που παραμένουν ανενεργά. Δυστυχώς, όπως αναφέρεται από τους ερευνητές ο διαχωρισμός των ροφημένων  $\text{NO}_x$  στην περιοχή  $1335 -$

$1175\text{ cm}^{-1}$  είναι δύσκολος κι έτσι δε μπορεί με βεβαιότητα να γίνει διάκριση της δραστηρότητας των  $\text{NO}_2^-$  από την αντίστοιχη των ειδών  $\text{NO}_3^-$ . Επίσης, οι Bentup et al. [21] μελετώντας τη δραστηρότητα των  $\text{NO}_x$  ειδών που είναι ροφημένα στην επιφάνεια καταλυτών  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  έναντι του προπυλενίου, έδειξαν ότι μόνο τα νιτρώδη (ζώνη στα  $1246\text{ cm}^{-1}$ ) μπορούν να αντιδράσουν με τον υδρογονάνθρακα. Η ερευνητική αυτή ομάδα ισχυρίζεται ότι μόνο τα μερικώς οξειδωμένα ροφημένα είδη είναι ικανά να αντιδράσουν αποτελεσματικά με ένα αναγωγικό μέσο.



**Σχήμα 37.** . In situ φάσματα DRIFT ροφημένων ειδών σε δείγμα Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από ροή NO στους 300 °C για 60 min (a), καθαρισμός με He για 5 min (b), διαδοχική ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> για (c) 1min, (d) 10 min και (e) 30 min ακολουθούμενη από (f) θέρμανση στους 400 °C υπό ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> για 30 min.



**Σχήμα 38.** Εξάρτηση του χρόνου με τη σχετική ένταση της ζώνης των NO<sub>x</sub> ( $1245\text{cm}^{-1}$ ) κατά την αλληλεπίδραση του NO με την επιφάνεια του καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Όπως και στον μη προωθημένο καταλύτη, η δραστηριότητα των ροφημένων συμπλόκων που σχηματίστηκαν στους  $400^{\circ}\text{C}$  υπό ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ερευνάται περαιτέρω με αντικατάσταση του εισερχόμενου αερίου από NO (σχ. 39). Σε πλήρη αντίθεση με το μη προωθημένο καταλύτη, αμέσως μετά τη ροή του NO (σχ. 39b) η ζώνη στα  $2176\text{ cm}^{-1}$  (ισοκυανικά) μειώνεται δραστικά, ενώ παράλληλα η παραγωγή αερίου CO<sub>2</sub> (ζώνη στα  $2345\text{ cm}^{-1}$ ) εμπλουτίζεται σημαντικά. Ταυτόχρονα παρατηρείται σχηματισμός μικρής ποσότητας N<sub>2</sub>O ( $2224\text{ cm}^{-1}$ ). Τα ισοκυανικά εμφανίζονται ιδιαίτερα ενεργά έναντι του NO οδηγώντας στο σχηματισμό προϊόντων αντίδρασης. Ωστόσο, η ζώνη που αντιστοιχεί στα κυανιούχα ( $2128\text{ cm}^{-1}$ ) παραμένει ανεπηρέαστη ενώ εκείνη του CO μετατοπίζεται από τα  $2050\text{ cm}^{-1}$  στα  $2078\text{ cm}^{-1}$  και διατηρεί την έντασή της. Σε αντίθεση



λοιπόν με τα ισοκυανικά (NCO), τα κυανιούχα (CN) και τα καρβονυλικά (CO) είδη είναι σταθερά έναντι του NO όπως και στην περίπτωση του μη προωθημένου καταλύτη. Η μετατόπιση της ζώνης του CO από τα  $2050\text{ cm}^{-1}$  στα  $2078\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στη μερική οξείδωση των κέντρων Pt από την αέρια φάση του NO ή του ατομικού οξυγόνου που προήλθε από την διασπαστική ρόφηση του NO. Από την άλλη, η αύξηση της έντασης των καρβοξυλικών ειδών ( $1597$  και  $1342\text{ cm}^{-1}$ ) σχετίζεται με την υψηλή συγκέντρωση οξειδωτικών παραγόντων στην καταλυτική επιφάνεια. Το ροφημένο οξυγόνο ή η αέρια φάση του NO διευκολύνει την οξείδωση των ροφημένων κλασμάτων υδρογονάνθρακα, άρα την αύξηση της έντασης των καρβοξυλικών ειδών.

Μετά από 2 min αλληλεπίδρασης με το NO (σχ. 39c), η ζώνη των NCO σχεδόν εξαφανίζεται ενώ εκείνες των κυανιούχων και του CO διατηρούνται αμετάβλητες. Την ίδια στιγμή ο ρυθμός παραγωγής του  $\text{CO}_2$  γίνεται μέγιστος. Η δραστηριότητα των NCO έναντι του NO, γίνεται περισσότερο εμφανής στο σχήμα 40 το οποίο αναπαριστά τις αλλαγές της έντασης των κορυφών των  $\text{-NCO}$  και  $\text{CO}_2$  συναρτήσει του χρόνου ροής του NO στους  $400^\circ\text{C}$ . Είναι φανερό ότι ο ρυθμός παραγωγής του  $\text{CO}_2$  και συνεπώς η καταλυτική ενεργότητα είναι ανάλογα του ρυθμού κατανάλωσης των ειδών NCO. Η μέγιστη καταλυτική ενεργότητα παρατηρείται όταν όλα τα  $\text{-NCO}$  καταναλώνονται, υποδηλώνοντας την μεγάλη δραστηριότητα αυτών ως ενδιάμεσα είδη στην αναγωγή του NO από προπυλένιο. Αντιθέτως, το CO και τα κυανιούχα εμφανίζονται ιδιαίτερα σταθερά κατά την έκθεση σε NO κι έτσι θεωρείται απίθανο να συμμετέχουν στα βήματα του μηχανισμού της αντίδρασης.

Μεταξύ των πολλών διαφορετικών μηχανισμών που έχουν προταθεί για να εξηγήσουν τη εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt, τα ισοκυανικά είδη αναφέρονται από πολλούς ερευνητές ως ενεργά ενδιάμεσα σύμπλοκα [31, 32, 33, 39, 47, 48].

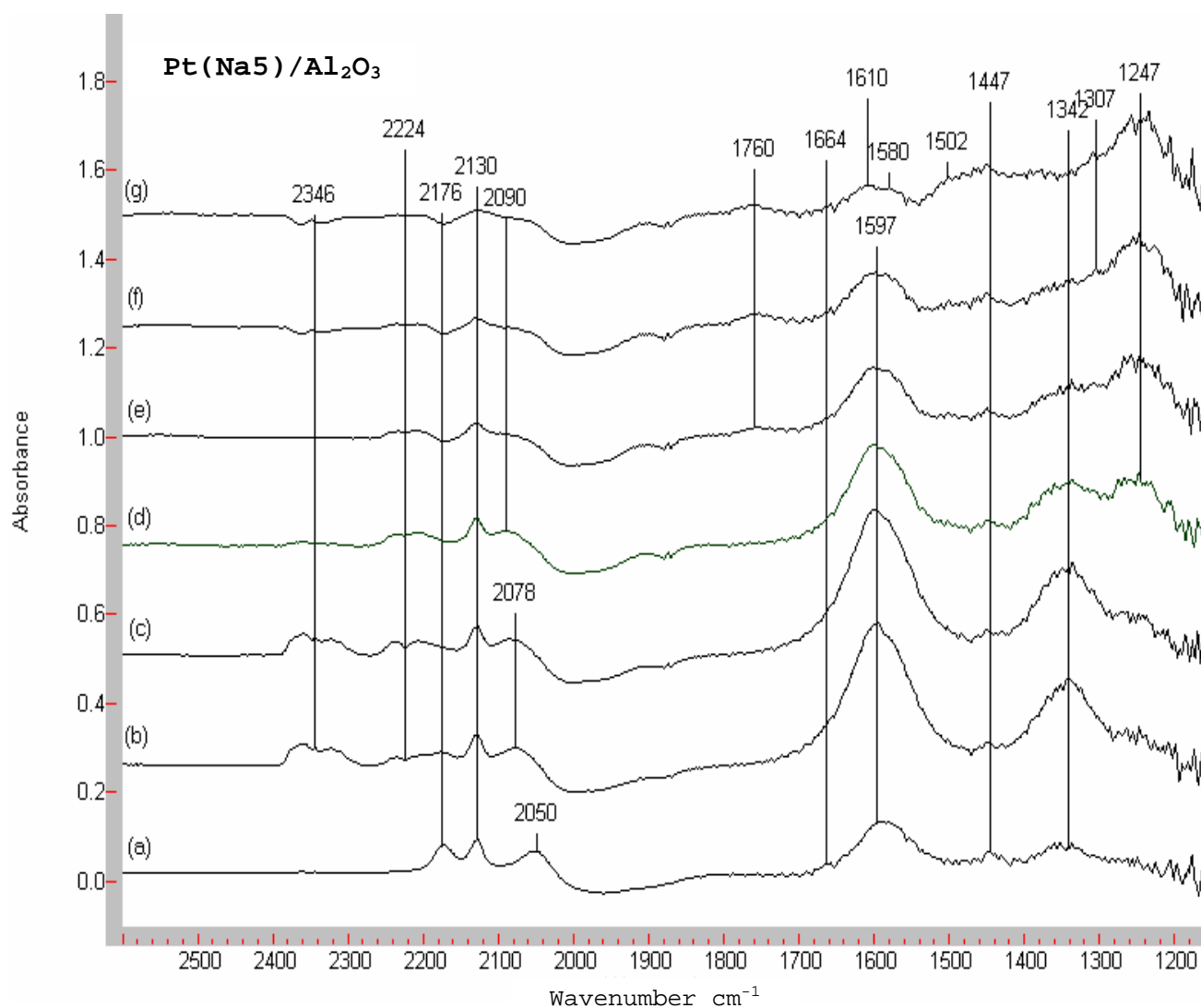
Μετά από 10min έκθεσης του δείγματος σε NO (σχ. 39e) όλες οι κορυφές που έχουν απομείνει ( $\text{-CN}$ ,  $\text{-CO}$ , φορμικά και οξικά) μειώνονται παράλληλα. Η μείωση αυτή όμως δε συνοδεύεται από σχηματισμό  $\text{CO}_2$  κι έτσι τα είδη αυτά όπως προαναφέρθηκε είναι απίθανο να συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης.

Ενδιαφέρον σημείο στα φάσματα του σχήματος 39 αποτελεί η σύγχρονη αυξομείωση των καρβοξυλικών ζωνών ( $1597$  και  $1342\text{ cm}^{-1}$ ) με τις ζώνες των CO και κυανιούχων στα  $2078$  και  $2130\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Η τάση αυτή γίνεται εμφανής στο σχήμα 41 στο οποίο διαγράφεται η ένταση των καρβοξυλικών, CO και κυανιούχων ως συνάρτηση του χρόνου επίδρασης του NO. Η τελευταία παρατήρηση υποδεικνύει τη συμμετοχή των καρβοξυλικών που δρουν ως πρόδρομα

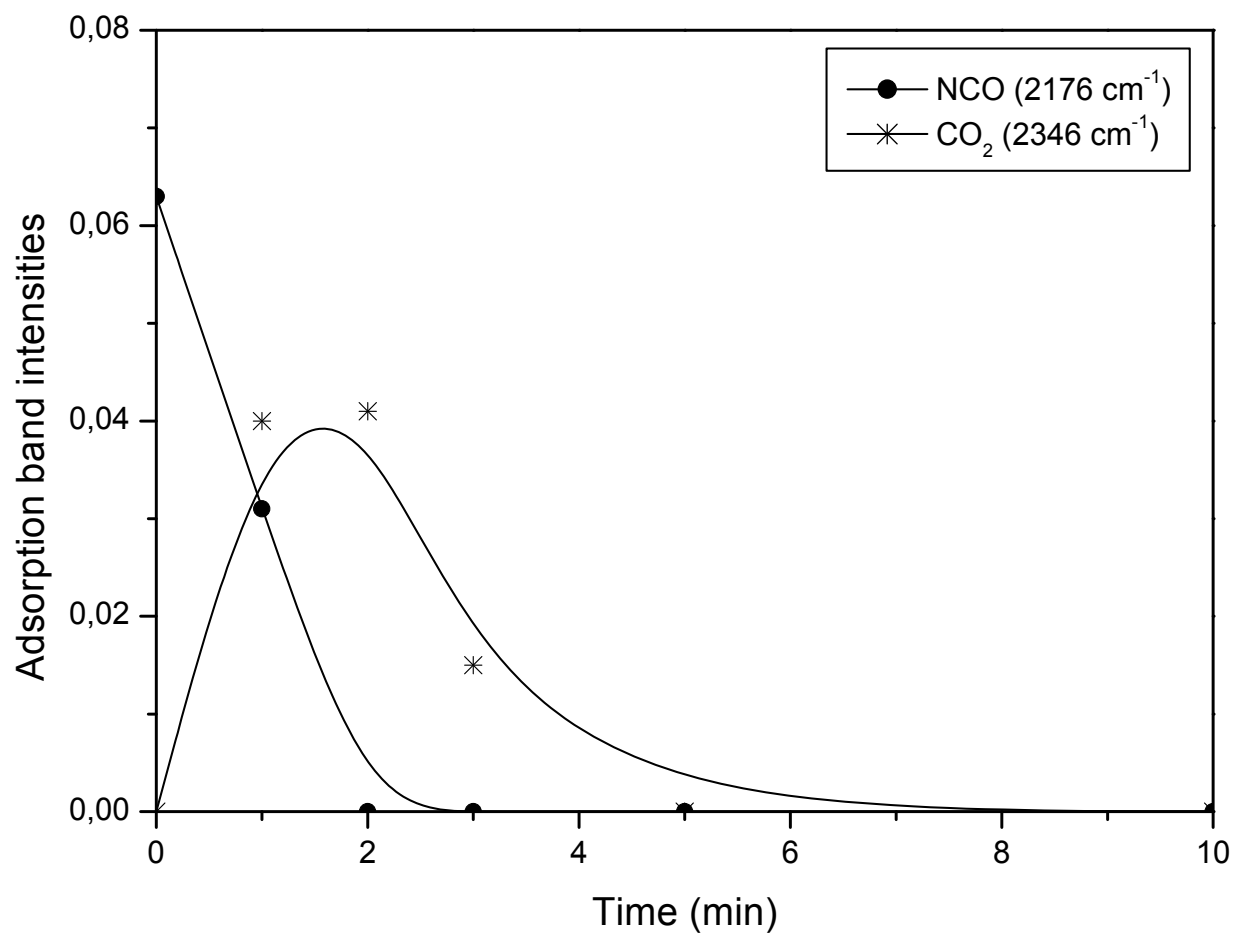
σύμπλοκα στο σχηματισμό των CO και CN ροφημένων ειδών, πιθανόν μέσω της αλληλεπίδρασης με τα NO<sub>x</sub>.

Ύστερα από παρατεταμένη ροή NO (σχ. 39g) όλα τα ροφημένα κλάσματα υδρογονάνθρακα έχουν απομακρυνθεί από την επιφάνεια μιας κι εξαφανίστηκαν οι κορυφές των καρβοξυλικών και του CO. Την ίδια στιγμή εμφανίζονται άλλες ζώνες όπως στα 1760 cm<sup>-1</sup> (ροφημένο NO σε Pt), 1600 cm<sup>-1</sup> (νιτρικά), 1452 και 1250 cm<sup>-1</sup> (νιτρώδη). Έτσι, η παρατεταμένη έκθεση της καταλυτικής επιφάνειας σε NO οδηγεί στην απομάκρυνση των ισχυρά ροφημένων κλασμάτων του υδρογονάνθρακα και των παραγώγων οξείδωσής του. Η παρατήρηση αυτή είναι πολύ σημαντική γιατί φανερώνει δύο σημεία: (α) την ισχυρή ρόφηση του NO στον προωθημένο καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, στηρίζοντας παράλληλα την υπόθεση της ενίσχυσης του δεσμού χημορρόφησης Pt – NO λόγω του νατρίου και (β) τον ανταγωνισμό του NO και των επιφανειακών ειδών του προπυλενίου για ρόφηση στα ίδια ενεργά κέντρα. Κάτι τέτοιο έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον μη προωθημένο καταλύτη (σχ. 36). Στην περίπτωση αυτή η καταλυτική επιφάνεια κυριαρχείται από προϊόντα οξείδωσης προπυλενίου ακόμα και σε μεγάλους χρόνους έκθεσης του δείγματος σε NO.

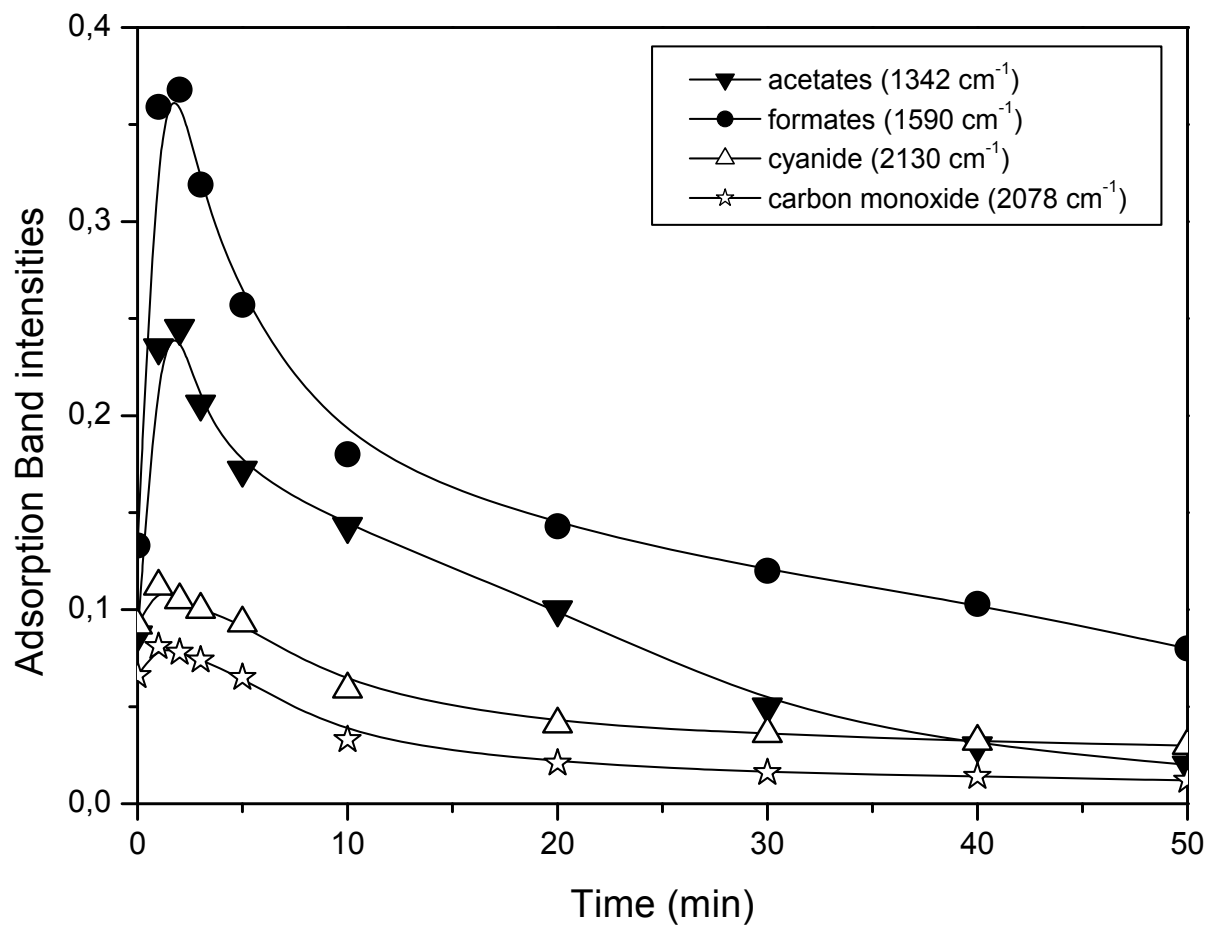
Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα της ερευνητικής ομάδας των Burch et al [7] η οποία ισχυρίζεται ότι ο καταλύτης Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ανενεργός για την αναγωγή του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, κυρίως λόγω της κατειλημμένης καταλυτικής επιφάνειας από ισχυρά παράγωγα οξείδωσης προπυλενίου όπως τα καρβοξυλικά. Η κατάληψη των ενεργών κέντρων μπορεί να ξεπεραστεί παρουσία O<sub>2</sub>, το οποίο «καθαρίζει» την καταλυτική επιφάνεια από ισχυρά ροφημένα είδη υδρογονάνθρακα, δημιουργώντας ελεύθερες θέσεις για ρόφηση. Στην περίπτωση του τροποποιημένου με Na καταλύτη το «μπλοκάρισμα» των ενεργών κέντρων υπερνικήθηκε όχι με την παρουσία O<sub>2</sub> αλλά με την προσθήκη ενός ηλεκτροθετικού προωθητή, όπως είναι το νάτριο. Το νάτριο διαδραματίζει ρόλο ανάλογο με εκείνο των ατόμων οξυγόνου, ενισχύοντας το δεσμό χημορρόφησης και διευκολύνοντας τη διασπαστική ρόφηση του NO, όπως συζητήθηκε εκτενώς στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Και οι δύο παράγοντες περιορίζουν την εκτεταμένη χημορρόφηση του υδρογονάνθρακα, εμποδίζοντας έτσι τη δηλητηρίαση της επιφάνειας. Η δράση αυτή συντελεί στη δραματική αύξηση της ενεργότητας και τη σημαντική βελτίωση της εκλεκτικότητας προς N<sub>2</sub> [10].



**Σχήμα 39.** In situ φάσματα DRIFT σε καταλύτη Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά την αλληλεπίδραση NO για for (b) 1min, (c) 2 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 20 min (g) 50 min στους 400°C με τα προ – ροφημένα είδη. Το φάσμα (a) είναι το ίδιο με το φάσμα 37(f).



**Σχήμα 40.** Εξάρτηση του χρόνου με τη σχετική ένταση των ζωνών των NCO (2176 cm<sup>-1</sup>) και CO<sub>2</sub> (2349 cm<sup>-1</sup>) κατά την αλληλεπίδραση του NO με τα προ – ροφημένα είδη της επιφάνειας Pt(Na5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 400<sup>0</sup>C.



**Σχήμα 41.** Εξάρτηση του χρόνου με τη σχετική ένταση των ζωνών των φορμικών ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ), οξικών ( $1342\text{ cm}^{-1}$ ), καρβονυλικών ( $2078\text{ cm}^{-1}$ ) και κυανιούχων ειδών ( $2130\text{ cm}^{-1}$ ), κατά την αλληλεπίδραση του NO με τα προ – ροφημένα είδη στην επιφάνεια του καταλύτη  $\text{Pt}(\text{Na5})/\text{Al}_2\text{O}_3$  στους  $400^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.8 Προτεινόμενος Μηχανισμός Αντίδρασης

Με στόχο να ερμηνευτεί η υψηλή ενεργότητα του προωθημένου με νάτριο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε από τα κινητικά πειράματα των Yentekakis et al [10], προτείνεται ένας μηχανισμός για την εξήγηση της δράσης του νατρίου.

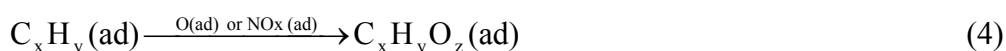
Βάσει των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν με την τεχνική DRIFTS σχετικά με τη φύση και τη δραστηριότητα των επιφανειακών ειδών, η συνολική αντίδραση αποτελείται από τέσσερα βασικά βήματα που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στην εκάστοτε καταλυτική επιφάνεια.

**Βήμα 1<sup>ο</sup>.** Περιλαμβάνει τη ρόφηση ή / και την αποσύνθεση των αντιδρώντων μέσω των αντιδράσεων (1) – (3) και τον επακόλουθο σχηματισμό των ροφημένων ειδών NO<sub>x</sub>.

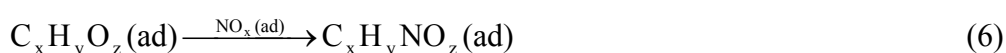


Τα παρόντα αποτελέσματα ενισχύουν την υπόθεση της ενίσχυσης του δεσμού Pt – NO λόγω της προσθήκης του νατρίου. Αυτή η ενίσχυση συνοδεύεται από εξασθένιση του δεσμού N – O διευκολύνοντας τελικά την διάσπαση του μορίου του NO. Έτσι, οξειδώνεται η καταλυτική επιφάνεια και σχηματίζονται σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες NO<sub>x</sub> ροφημένων ειδών στην περίπτωση του προωθημένου καταλύτη σε σύγκριση με τον μη προωθημένο.

**Βήμα 2<sup>ο</sup>.** Τα ροφημένα κλάσματα του υδρογονάνθρακα μπορούν να οξειδωθούν σε καρβοξυλικά είδη μέσω της αλληλεπίδρασής τους με ροφημένο οξυγόνο ή / και είδη NO<sub>x</sub>.

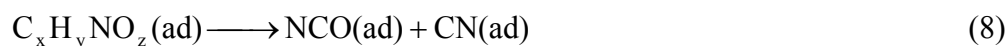


Επιπλέον, η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ροφημένα είδη NO<sub>x</sub> και ροφημένα είδη υδρογονάνθρακα ή καρβοξυλικά σύμπλοκα, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οργανικών συμπλόκων:



Τα καρβοξυλικά και οργανικά είδη θεωρούνται πρόδρομα για το σχηματισμό των CO και κυανιούχων στο παρακάτω βήμα.

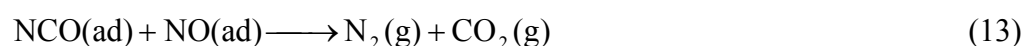
**Βήμα 3<sup>ο</sup>.** Περιλαμβάνει το σχηματισμό NCO μέσω διάσπασης των ειδών του προηγούμενου βήματος ή αλληλεπίδρασης ροφημένων ατόμων N με CO.



Βάσει της αντίδρασης (9) μπορεί να εξηγηθεί ο εντονότερος σχηματισμός των ειδών NCO στην περίπτωση του προωθημένου καταλύτη έναντι του μη προωθημένου. Μιας και ο σχηματισμός των NCO περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ ροφημένων ατόμων  $N_{(ad)}$  και  $CO_{(ad)}$  ενισχύεται η υπόθεση ότι η αντίδραση (9) εξαρτάται ισχυρά από την ποσότητα των ροφημένων ατόμων αζώτου  $N_{(ad)}$  η οποία με τη σειρά της συνδέεται με την εκτενή διάσπαση του NO. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε η διασπαστική ρόφηση του NO ευνοείται μόνο στην περίπτωση του προωθημένου καταλύτη.

Σε συμφωνία με τα παραπάνω οι Solymosi et al. [41] ισχυρίζονται ότι η ενίσχυση με κάλιο της επιφάνειας καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδηγεί σε σημαντική αύξηση ροφημένων ειδών NCO κατά την αντίδραση NO+CO. Η επίδραση του καλίου συνδέεται με την προώθηση της διάσπασης του NO και τη σταθεροποίηση των ροφημένων ατόμων αζώτου. Παράλληλα, οι Ukisu et al. [37, 38, 39] ανακάλυψαν ότι οι καταλύτες Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζονται λιγότερο ενεργοί για την αναγωγή του NO σε σχέση με τους προωθημένους με Cs καταλύτες Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η διαφορά στην καταλυτική ενεργότητα αποδόθηκε στο μεγαλύτερο ποσό ισοκυανικών ειδών που σχηματίζονται στην περίπτωση των προωθημένων καταλυτών και την ακόλουθη αντίδρασή τους με NO. Σύμφωνα με τους ερευνητές η ενεργοποίηση των NCO μπορεί να οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίου από το Cs προς το Cu.

**Βήμα 4<sup>ο</sup>.** Περιλαμβάνει το σχηματισμό προϊόντων μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων:



Όταν το NO διασπάται, ο συνδυασμός δύο γειτονικών ατόμων N μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μοριακού  $N_2$ , ενώ η αντίδραση μεταξύ NO και N παράγει  $N_2O$ . Ο σχηματισμός του  $CO_2$  μπορεί να προέλθει από την αλληλεπίδραση CO με O. Επιπλέον, τα είδη NCO μπορούν να συνδεθούν με NO προς σχηματισμό  $N_2$ ,  $N_2O$  και  $CO_2$ . Τα προϊόντα που σχηματίζονται στη συνέχεια εκροφώνται από την επιφάνεια, δημιουργώντας ελεύθερες θέσεις Pt διαθέσιμες για επιπλέον ρόφηση αντιδρώντων.



## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και της τεχνικής DRIFTS μελέτη ρόφησης NO σε δείγματα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}(\text{Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Στις επιφάνειες των  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  τα κυριότερα επιφανειακά είδη που ανιχνεύτηκαν ήταν νιτρικά με μηδαμινές ποσότητες νιτρώδων συμπλόκων που σχετίζονται με κέντρα Al. Τα νιτρικά είδη είναι θερμικά σταθερά ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες σε αντίθεση με τα νιτρώδη που αποσυντίθενται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από  $200^\circ\text{C}$ .

Στο δείγμα  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίστηκαν σημαντικά ποσά νιτρώδων από τα πρώτα λεπτά ρόφησης του NO, τα οποία ωστόσο μετασχηματίστηκαν σε θερμικά σταθερά νιτρικά μετά από παρατεταμένη έκθεση της επιφάνειας σε NO.

Στη συνέχεια όταν το νάτριο συνυπάρχει με Pt σε φορέα αλούμινας, το ποσό των  $\text{NO}_x$  (κυρίως νιτρώδων) είναι εξαιρετικά υψηλότερο από εκείνο που παρατηρήθηκε στο κάθε συστατικό ξεχωριστά υποδηλώνοντας το φαινόμενο συνέργιας μεταξύ του Pt και του Na. Το Na προωθεί τη διασπαστική ρόφηση του NO σε θέσεις Pt, όπως υποδεικνύει η συστηματική μετατόπιση της συχνότητας δόνησης  $\nu(\text{NO})$  προς χαμηλότερους κυματαριθμούς με αύξηση της φόρτισης του νατρίου. Η εκτεταμένη διάσπαση του NO οδηγεί σε οξείδωση της καταλυτικής επιφάνειας (απουσία αναγωγικού μέσου) κι έτσι στο σχηματισμό επιπλέον ποσότητας  $\text{NO}_x$  ειδών μέσω της αλληλεπίδρασης του NO με οξειδωμένες θέσεις.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η δυναμική συμπεριφορά των επιφανειακών ειδών που σχηματίστηκαν κατά την αλληλεπίδραση NO και  $\text{C}_3\text{H}_6$  με την επιφάνεια  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  καθώς και με εκείνη του προωθημένου με νάτριο καταλύτη  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η έκθεση του μη προωθημένου καταλύτη σε NO οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό μικρών ποσοτήτων νιτρικών ειδών στην επιφάνεια. Ωστόσο, τα νιτρικά είναι ανενεργά έναντι του υδρογονάνθρακα κι έτσι οδηγούν στο σχηματισμό μικρών ποσών φορμικών, οξικών και κυανιούχων συμπλόκων τα οποία είναι ισχυρά συνδεδεμένα με την επιφάνεια. Τα τελευταία είδη που σχηματίζονται από την ήπια οξείδωση του προπυλενίου δεν διαδραματίζουν κανένα ρόλο μιας και ο μη προωθημένος καταλύτης εμφανίζεται σχεδόν ανενεργός.

Αντιθέτως, η ρόφηση του NO στον προωθημένο καταλύτη  $\text{Pt}(\text{Na}_5)/\text{Al}_2\text{O}_3$  οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλων ποσών νιτρώδων, τα οποία είναι ιδιαίτερα ενεργά έναντι του προπυλενίου συντελώντας στο σχηματισμό οργανικών συμπλόκων, κυανιούχων, ισοκυανικών και CO ροφημένων ειδών. Μεταξύ αυτών, τα ισοκυανικά είδη είναι πολύ ενεργά έναντι του NO, σε αντίθεση με το CO και τα κυανιούχα, οδηγώντας στο σχηματισμό των προϊόντων αντίδρασης.

Έτσι, η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά του  $\text{Pt}(\text{Na5})/\text{Al}_2\text{O}_3$  κατά την αναγωγή του  $\text{NO}$  από προπυλένιο μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή δραστηριότητα των  $\text{NO}_2^-$  έναντι του προπυλενίου που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργών ενδιάμεσων όπως τα ισοκυανικά.

Με βάση τα αποτελέσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας προτείνεται ένας μηχανισμός, ο οποίος εξηγεί την υψηλή ενεργότητα των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών ενώ παράλληλα παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το ρόλο των προωθητών στη διεργασία της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. I. B. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999.
2. J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
3. A. Fritz, V. Pitchon, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 1.
4. S. Bhattacharyya and R. K. Das, *International Journal of Energy Research*, 23 (1999) 351.
5. Α. Σ. Λυκουργιώτης. «Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής. Τόμος Ι – Επιλογή, σύνθεση και χαρακτηρισμός της υφής των στερεών καταλυτών». Εκδόσεις Α. Σταμούλη, Πειραιάς 1987.
6. H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 433 – 442.
7. R. Burch, T.C. Watling, *Appl. Catal. B* 11 (1997) 207.
8. H. Shinjoh, N. Isomura, H. Sobukawa, M. Sugiura, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 116 p.83, Elsevier Amsterdam / New York, 1998.
9. I.V. Yentekakis, R. M. Lambert, M. S. Tikhov, M. Konsolakis and V. Kioussis, *J. Catal.* 176 (1998) 82.
10. I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 123.
11. K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 42 (2000) 71.
12. G. Busca, *Catal. Today* 27 (1996) 323.
13. J. Muslehiddinoglu and M. A. Vannice, *J. Catal.* 217 (2003) 442.
14. W.S. Kijlstra, D.S. Brands, E.K. Poels and A. Bliet, *J. Catal.* 171 (1997) 208.
15. Ch. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys and J. A. Lercher, *J. Catal.* 214 (2003) 308.
16. T. Venkov, K. Hadjiivanov and D. Klissurski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2443.
17. F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi and P. Forzatti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4428.
18. B. Westerberg and E. Fridell, *J. Mol. Catal. A* 165 (2001) 249.
19. F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi and P. Forzatti, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12732.
20. T. Szailer, J. H. Kwak, D. H. Kim, J. C. Hanson, Ch. H. F. Peden, J. Szanyi, *J. Catal.* 239 (2006) 51 – 64.
21. U. Bentrup, M. Richter, R. Fricke, *Appl. Catal. B* 55 (2005) 213 – 220.
22. S. J. Huang, A. B. Walters and M.A. Vannice. *Appl. Catal. B* 26 (2000) 101.
23. V. A. Sadykov, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, E.A. Paukshtis, A.Ya. Rozovskii, N.N. Bulganov and J.R.H. Ross, *Kin. Catal.* 44 (2003) 379.
24. V.A. Sadykov, S.L. Baron, V.A. Matyshak, G.M. Alikina, R.V. Bunina, A. Ya. Rozovskii, V.V. Lunin, E.V. Lunina, A.N. Kharlanov, A.S. Ivanova and S.A. Veniaminov, *Catal. Letters* 37 (1996) 157 – 162.
25. S. Kameoka, Y. Ukisu and T. Miyadera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 367.
26. G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
27. A. Bourane, O. Dulaurent, S. Salasc, C. Sarda, C. Bouly and D. Bianchi, *J. Catal.* 204 (2001) 77.
28. T. J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks and W.P. Partridge, *Appl. Catal. B* 58 (2005) 255.
29. T. J. Toops, D.B. Smith, W. P. Partridge, *Catal. Today* (2006) Article in press.
30. Y.J. Huang, H.P. Wang, C.T. Yeh, S.H. Liu and B.C. Chang, *Environ. Tech.* 24 (2003) 377.
31. G. R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno, J. Skrzypek, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 311 – 323.
32. W. Schießer, H. Vinek and A. Jentys, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 263.
33. D. K. Captain and M. D. Amiridis, *J. Catal.* 184 (1999) 377 – 389.
34. J. H. Miners, A.M. Bradshaw, P. Gardner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4909.

35. J. Rasko and F. Solymosi, *J. Catal.* 71 (1981) 219.
36. F. Solymosi and J. Rasko, *Appl. Catal.* 10 (1984) 19.
37. Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe, K. Yoshida, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 147.
38. Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu and K. Yoshida, *Catal. Lett.* 16 (1992) 11.
39. Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 11 (1991) 177.
40. W.C. Hecker and A.T. Bell, *J. Catal.* 85 (1984) 389.
41. E. Novak, F. Solymosi, *J. Catal.* 125 (1990) 112.
42. T. Venkov, M. Dimitrov, K. Hadjiivanov, *J. Mol. Catal. A* 243 (2006) 8.
43. N. W. Hayes, R. W. Joyner, E.S. Shpiro, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 343.
44. S. –C. Shen and S. Kawi, *J. Catal.* 213 (2003) 241 – 250.
45. M. Haneda, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J. –C. Lavalley, D. Duprez and H. Hamada, *J. Catal.* 206 (2002) 114.
46. M. Haneda, Y. Kintaichi, M. Inaba, H. Hamada, *Catal. Today* 42 (1998) 127.
47. F. C. Meunier, J. P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson and J. R. H. Ross, *J. Catal.* 187 (1999) 493.
48. S. Sumiya, H. He, A. Abe, N. Takezawa, K. Yoshida, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 94 (15) (1998) 2217.
49. M. Primet, J. M. Basset, E. Garbowski and M.V. Mathiew, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 3655.
50. J. R. Gonzalez – Velasco, M.A. Gutierrez – Ortiz, J. L. Marc, M. P. Gonzalez – Marcos, G. Blanchard, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 311.
51. J. R. Gonzalez – Velasco, M.A. Gutierrez – Ortiz, J. L. Marc, J. A. Botas, M. P. Gonzalez – Marcos, G. Blanchard, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 303.
52. Ken – ichi Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma and T. Hattori, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5240.
53. T. Chafic, S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 136 (1998) 203
54. N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi, *J. Catal.* 217 (2003) 47.
55. V. Zuzaniuk, F. C. Meunier, J. R. H. Ross, *J. Catal.* 203 (2001) 340.
56. T. Tanaka, T. Okuhara, M. Misono, *Appl. Catal. B Env.* 4 (1994) L1
57. Y. Chi, S. S.C. Chuang, *J. Catal.* 190 (2000) 75.
58. A. M. Arias, M. F. Garcia, A. I. Juez, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, *Appl. Catal. B: Env.* 28 (2000) 29
59. W. C. Hecker, A. T. Bell, *J. Catal.* 85 (1984) 389.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας Ι.** Προεργασία ρόφησης και λήψης φασμάτων IR κατά τη διάρκεια των τριών σειρών πειραμάτων.

Στάδιο	
1 – 9 (1 <sup>η</sup> + 2 <sup>η</sup> σειρά)	<b>Προεργασία</b>
1	Αύξηση της θερμοκρασίας από T <sub>δωμ</sub> στους 400 <sup>0</sup> C υπό ροή He (ρυθμός 20 <sup>0</sup> C/min).
2	Οξείδωση για 30min (T=400 <sup>0</sup> C) με 20.7%O <sub>2</sub> /He και συνολική παροχή 60 cm <sup>3</sup> /min.
3	Καθαρισμός με He (T=400 <sup>0</sup> C) για 30 min.
4	Αναγωγή για 1hr (T=400 <sup>0</sup> C) με 15%H <sub>2</sub> σε He και συνολική παροχή 60 cm <sup>3</sup> /min.
5	Καθαρισμός με He (T=400 <sup>0</sup> C) για 30 min.
6	Λήψη φασμάτων σε θερμοκρασίες 400, 300, 200, 100 και 27 <sup>0</sup> C υπό ροή He, 15 min μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας.
<b>Ρόφηση NO ως συνάρτηση του χρόνου</b>	
7	Ρόφηση NO (7,83% NO/He, συνολική παροχή 60 cm <sup>3</sup> /min) στους 27 <sup>0</sup> C και λήψη φασμάτων με τον χρόνο.
8	Καθαρισμός με He για 15 min και λήψη φασμάτων.
<b>Θερμική σταθερότητα ροφημένων ειδών</b>	
9	Αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή He και λήψη φασμάτων σε θερμοκρασία 100, 200, 300 and 400 <sup>0</sup> C, 15 min μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας.
10 (3 <sup>η</sup> σειρά)	<b>Προεργασία (όμοια με παραπάνω)</b>
<b>Δραστικότητα ροφημένων ειδών</b>	
11	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ρόφηση NO στους 300<sup>0</sup>C για 1hr</li> <li>• Καθαρισμός με He για 5 min</li> <li>• Ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (10% σε He) και συλλογή φασμάτων στους 300<sup>0</sup>C με το χρόνο</li> <li>• Αύξηση της θερμοκρασίας στους 400<sup>0</sup>C υπό ροή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και συλλογή φασμάτων με το χρόνο</li> <li>• Ροή NO και συλλογή φασμάτων με το χρόνο</li> </ul>

**Πίνακας II.** Οι συχνότητες δόνησης των συμπλόκων  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων.

Επιφανειακό είδος	Δομή	Κυματαριθμός δόνησης (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης
Νιτρώδη είδη (Nitrite (-O-N-O <sup>-</sup> ) & nitro (-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) compounds)			
Ελεύθερο νιτρώδες ιόν (Free nitrite ion)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1250-1260	ν(NO <sub>2</sub> , as)
		1330-1335	ν(NO <sub>2</sub> , s)
Γεφυρωμένα νιτρώδη (Bridging nitrites)	(M-O) <sub>2</sub> =N	1200-1230	ν(NO <sub>2</sub> , s)
		1300-1330	ν(NO <sub>2</sub> , as)
Μονοδραστικά (γραμμικά) νιτρώδη (Monodentate (Linear) nitrites)	M-O-N=O	1400-1485	ν(N=O)
		1050-1110	ν(NO)
Νιτρώδη σύμπλοκα (Nitro compounds)	M-N-O <sub>2</sub>	1335-1470	ν(NO <sub>2</sub> , as)
		1315-1350	ν(NO <sub>2</sub> , s)
Δακτυλιωτά νιτρώδη (Chelating nitro)	(M-O <sub>2</sub> )=N	1260-1390	ν(NO <sub>2</sub> , as)
		1170-1235	ν(NO <sub>2</sub> , s)
Δακτυλιωτά νιτρώδη σύμπλοκα (Chelating nitro complex)	M-O-N(O)-M	1180-1260	ν(NO <sub>2</sub> , s)
		1390-1520	ν(NO <sub>2</sub> , as)
Νιτρικά είδη (Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) compounds)			
Ελεύθερο νιτρικό ιόν (Free nitrate ion)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1380	ν(NO <sub>2</sub> , as)
Γεφυρωμένα νιτρικά (Bridging nitrates)	(M-O) <sub>2</sub> =NO	1170-1300	ν(NO <sub>2</sub> , as)
		1590-1660	ν(N=O)
Διδραστικά νιτρικά (Bidentate nitrates)	M-O <sub>2</sub> NO	1260-1300	ν(NO <sub>2</sub> , as)
		1500-1590	ν(N=O)
Μονοδραστικά νιτρικά (Monodentate nitrates)	M-O-NO <sub>2</sub>	1450-1570	ν(NO <sub>2</sub> , as)
		1250-1330	ν(NO <sub>2</sub> , s)
Υπονιτρώδη (Hyponitrites)			
Υπονιτρώδη (Hyponitrites)	Trans-N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1420	ν(N-N)
Υπονιτρώδη (Hyponitrites )	Cis-N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1315	ν(N-N)

**Πίνακας III.** Αντιστοίχιση των ζωνών απορρόφησης IR των επιφανειακών ειδών που σχηματίστηκαν στα δείγματα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  και στους προωθημένους με νάτριο καταλύτες κατά τη ρόφηση  $\text{NO}$ .

Επιφανειακό είδος	Δομή	Κυματαριθμός δόνησης ( $\text{cm}^{-1}$ )	Είδος δόνησης
<b>Γεφυρωμένα νιτρικά</b> (Bridging nitrates)	$(\text{M-O})_2=\text{NO}$	1615	$\nu(\text{N=O})$
		1170-1300 (1260)	$\nu(\text{NO}_2, \text{as})$
<b>Διδραστικά νιτρικά</b> (Bidentate nitrates)	$\text{M-O}_2\text{NO}$	1584, 1565	$\nu(\text{N=O})$
		1260-1300 (1310)	$\nu(\text{NO}_2, \text{as})$
<b>Μονοδραστικά νιτρικά</b> (Monodentate nitrates)	$\text{M-O-NO}_2$	1500	$\nu(\text{NO}_2, \text{as})$
		1250-1290 (1310)	$\nu(\text{NO}_2, \text{s})$
<b>Δακτυλιωτά ή γεφυρωμένα νιτρώδη</b> (Chelating nitro or bridging nitrite)	$(\text{M-O}_2)=\text{N}$ or $(\text{M-O})_2=\text{N}$	1324	$\nu(\text{NO}_2, \text{as})$
		1230-1240	$\nu(\text{NO}_2, \text{s})$
<b>Νιτρώδη σύμπλοκα</b> (Nitro compounds)	$\text{M-N-O}_2$	1415	$\nu(\text{NO}_2, \text{as})$
		1340	$\nu(\text{NO}_2, \text{s})$
<b>Γραμμικά νιτρώδη</b> (Linear nitrites)	$\text{M-O-N-O}$	1436	$\nu(\text{N=O})$
<b>Ελεύθερο νιτρώδες ιόν</b> (Free nitrite ion)	$\text{NO}_2^-$	1260	$\nu(\text{NO}_2, \text{as})$
Linear nitrosyl	$\text{M-NO}^-$	1790-1680	$\nu(\text{N-O})$
<b>Ελεύθερα νιτρικά</b> (Free nitrates)	$\text{NO}_3^-$	1788	

**Πίνακας IV.** Αντιστοίχιση των ζωνών απορρόφησης IR των επιφανειακών ειδών που σχηματίστηκαν στον μη προωθημένο και στον προωθημένο με νάτριο καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Επιφανειακά είδη	Κυματαριθμός δόνησης (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης	Αναφορές
<b>Νιτρώδη είδη</b> (Nitrite or nitro species)	1240-1260	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	11, 23
<b>Δακτυλιωτά Διδραστικά νιτρικά</b> (Chelating Bidentate Nitrates)	1589, 1547	$\nu(\text{N=O})$	11, 23
	1260, 1312	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	
<b>Φορμικά</b> (Formates)	1374	$\nu_s(\text{COO}^-)$	32, 33, 45, 47, 52, 53, 54, 55
	1392	$\delta(\text{CH})$	
	1589	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	
	2905	$\nu(\text{CH})$	
	3000	$\nu_{as}(\text{NO}_2) + \delta(\text{CH})$	
<b>Οξικά</b> (acetates)	1350	$\nu(\text{CH})$	32, 33, 45, 47, 53, 54, 55
	1443	$\nu_s(\text{COO}^-)$	
	1547	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	
<b>Οργανονιτρώδη</b> (Organic nitrite or nitro)	1660, 1626	$\nu(\text{N=O})$ or $\nu(\text{ONO})$	23, 42, 47, 48, 53, 55, 56, 57
<b>Καρβονυλικά στο Pt</b> (Carbonyl (>C=O) on Pt)	2048-2080	$\nu(\text{CO})$	32, 33, 34, 45
<b>Κυανιούχα</b> (Cyanide) (-CN)	2149-2156	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	11, 23, 32, 33, 38, 39, 42, 45, 53, 55, 58, 59
<b>Ισοκυανικά</b> (Isocyanates) (-NCO)	2180-2235	$\nu(\text{N=C=O})$	33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 42, 45, 47, 48, 53, 54, 55, 58, 59