



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

**«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ  
ΤΟΥ Ag ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΩΝ  
ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ ΤΩΝ ΠΡΟΝΟΜΙΑΚΩΝ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ  
LEAN-BURN»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Υποβληθείσα στο  
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
Του  
Πολυτεχνείου Κρήτης

**Μποτζολάκη Γεωργία**

**ΧΑΝΙΑ 2004**

## **Μεταπτυχιακή Διατριβή**

**«Διερεύνηση της καταλυτικής συμπεριφοράς του Ag για την αποτελεσματική  
αντιμετώπιση των καυσαερίων των προνομιακών κινητήρων lean-burn»**

**Μποτζολάκη Γεωργία**

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
Του  
Πολυτεχνείου Κρήτης

### **Τριμελής επιτροπή:**

- Ιωάννης Γεντεκάκης  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης  
(επιβλέπων καθηγητής)
- Καλλίθρακας Ν..  
Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Καλογεράκης Ν.  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη για την ανάθεση αυτής της ερευνητικής μεταπτυχιακής εργασίας καθώς και για την επίβλεψη και την καθοδήγησή του κατά την διάρκεια της εκπόνησής της στα εργαστήρια Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η συνεργασία μαζί του ήταν δημιουργική και αποτελεσματική.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές Νικόλαο Καλλίθρακα και Νικόλαο Καλογεράκη που δέχθηκαν να γίνουν μέλη της τριμελούς μου επιτροπής καθώς και για τις υποδείξεις τους για τη βελτίωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Ιωάννη Ραπακούσιο, μεταπτυχιακό φοιτητή του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος» για τη σημαντική βοήθειά του κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης των πειραμάτων στα πλαίσια της αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν να διερευνηθεί η επίδραση της προσθήκης ενός αλκαλίου, του Rb και μερικών άλλων προσθέτων, όπως τα Rh, Pt, Na, Cs αλλά και φορέων, όπως η  $\text{TiO}_2$  στην καταλυτική συμπεριφορά του Ag για την αντίδραση  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$  σε συνθήκες lean-burn.

Επιλέξαμε ως μέθοδο παρασκευής των καταλυτών την sol-gel και φόρτιση σε Ag 2wt%. Η διεξαγωγή των πειραμάτων περιελάμβανε μετρήσεις μετατροπής των αντιδρώντων (μετατροπή του προπυλενίου και του NO) με μεταβολή της θερμοκρασίας σε σταθερές συνθήκες εισόδου (1000 ppm NO, 1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 5%  $\text{O}_2$ ) που προσομοιώνουν τις συνθήκες καυσαερίων φτωχών σε καύσιμο κινητήρων (lean burn engines).

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είναι οι εξής:

**C1:** 2wt%Ag/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C2:** 2wt%Ag(0.2wt%Rb)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C3:** 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C4:** 2wt%Ag(1wt%Rb)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C5:** 2wt%Ag(2wt%Rb)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C6:** 2wt%Ag(0.02wt%Rh)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C7:** 2wt%Ag(0.05wt%Rh)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C8:** 2wt%Ag(0.2wt%Rh)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C9:** 2wt%Ag(0.5wt%Rb,0.2wt%Pt)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C10:** 2wt%Ag(0.5wt%Cs)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C11:** 2wt%Ag(0.5wt%Na)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

**C12:** 2wt%Ag/ $\text{TiO}_2$ .

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η επίδραση των προσθέτων σε οποιαδήποτε από τις περιεκτικότητες που μελετήθηκαν καθώς και του φορέα  $\text{TiO}_2$  είναι παρεμποδιστική στη δράση του καταλύτη 2wt%Ag/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ο οποίος έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	2
2.1. Ατμοσφαιρική ρύπανση .....	2
2.2. Καταλυτικοί μετατροπείς .....	3
2.3. Κινητήρες lean burn .....	6
2.4. SCR των NO <sub>x</sub> .....	7
2.4.1 Αναγωγή NO <sub>x</sub> με NH <sub>3</sub> .....	7
2.4.2 Αναγωγή NO <sub>x</sub> με υδρογονάνθρακες .....	9
2.4.2.1 Ζεόλιθοι .....	10
2.4.2.2 Μέταλλα (στοιχεία μετάπτωσης) σε φορέα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
2.4.2.3 Καταλύτες Ag για την SCR των NO <sub>x</sub> .....	16
2.4.2.3.1 Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στη δραστικότητα του καταλύτη .....	24
2.4.2.3.2 Προώθηση καταλυτών Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
2.4.2.3.3 Επίδραση της παρουσίας SO <sub>2</sub> στη δραστικότητα του καταλύτη .....	30
2.4.2.3.4 Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης κατά την με C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SCR των NO <sub>x</sub> .....	30
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	33
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	37
4.1 Μελέτη των καταλυτών σε συνθήκες lean-burn .....	37
4.1.1 Επίδραση του Rb στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag .....	37
4.1.2 Επίδραση του Rh στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag .....	38
4.1.3 Επίδραση της προσθήκης Pt και Rb στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag .....	39
4.1.4 Επίδραση των αλκαλίων Na και Cs στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag .....	39
4.1.5 Επίδραση της TiO <sub>2</sub> στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag .....	40
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	55
5.1 Επίδραση των αλκαλίων .....	55
5.2 Επίδραση ευγενών μετάλλων (Rh) .....	55
5.3 Επίδραση της TiO <sub>2</sub> .....	56
5.4 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων .....	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	60

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο Ag παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά, ικανοποιητικής δραστηρότητας και υψηλής εκλεκτικότητας προς  $N_2$ , στις αντιδράσεις de- $NO_x$  με αλκένια σε συνθήκες περίσσειας  $O_2$ . Μια περιεκτικότητα Ag 2wt% σε  $\gamma-Al_2O_3$ , ένας σχετικά οικονομικός καταλύτης, βρέθηκε να έχει βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο σε συνθήκες lean-burn, και σταθερή απόδοση μετά από παρατεταμένη χρήση.

Η υποσχόμενη αυτή καταλυτική συμπεριφορά του Ag σε ένα δύσκολο στην αντιμετώπιση του πρόβλημα όπως αυτό του ελέγχου των καυσαερίων των κινητήρων lean-burn έδωσε έναυσμα για μια σειρά από πειραματικές εργασίες που στόχο είχαν την περαιτέρω βελτίωση της συμπεριφοράς του, δηλαδή στην αύξηση της ενεργότητας και της  $N_2/N_2O$ -εκλεκτικότητάς του, καθώς και την διεύρυνση της θερμοκρασιακής περιοχής ικανοποιητικής λειτουργίας του στην εν λόγω διεργασία. Οι έρευνες αυτές κινούνται σε τρεις κυρίως κατευθύνσεις: (i) μελέτη επίδρασης προσθέτων ουσιών που θα παίζουν τον ρόλο επιφανειακών προωθητών, (ii) μελέτη επίδρασης διαφορετικών φορέων και (iii) μελέτη της επίδρασης του τρόπου παρασκευής.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζουμε σε αυτή την εργασία αποτελούν μέρος μιας ερευνητικής μας προσπάθειας που έχει ως στόχο την συστηματική μελέτη της επίδρασης των αλκαλίων ή άλλων επιφανειακών προωθητών, καθώς και των φορέων όπως  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , doped- $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , doped- $ZrO_2$ , στην καταλυτική συμπεριφορά του Ag για την αντίδραση  $NO/C_3H_6/O_2$  σε συνθήκες lean-burn. Επιλέξαμε ως μέθοδο παρασκευής των καταλυτών την sol-gel και φόρτιση σε Ag 2wt%. Εδώ παρουσιάζουμε την επίδραση της προσθήκης ενός αλκαλίου, του Rb και μερικά από τα αποτελέσματα της επίδρασης άλλων προσθέτων, όπως τα Rh, Pt, Na, Cs αλλά και φορέων, όπως η  $TiO_2$ .

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

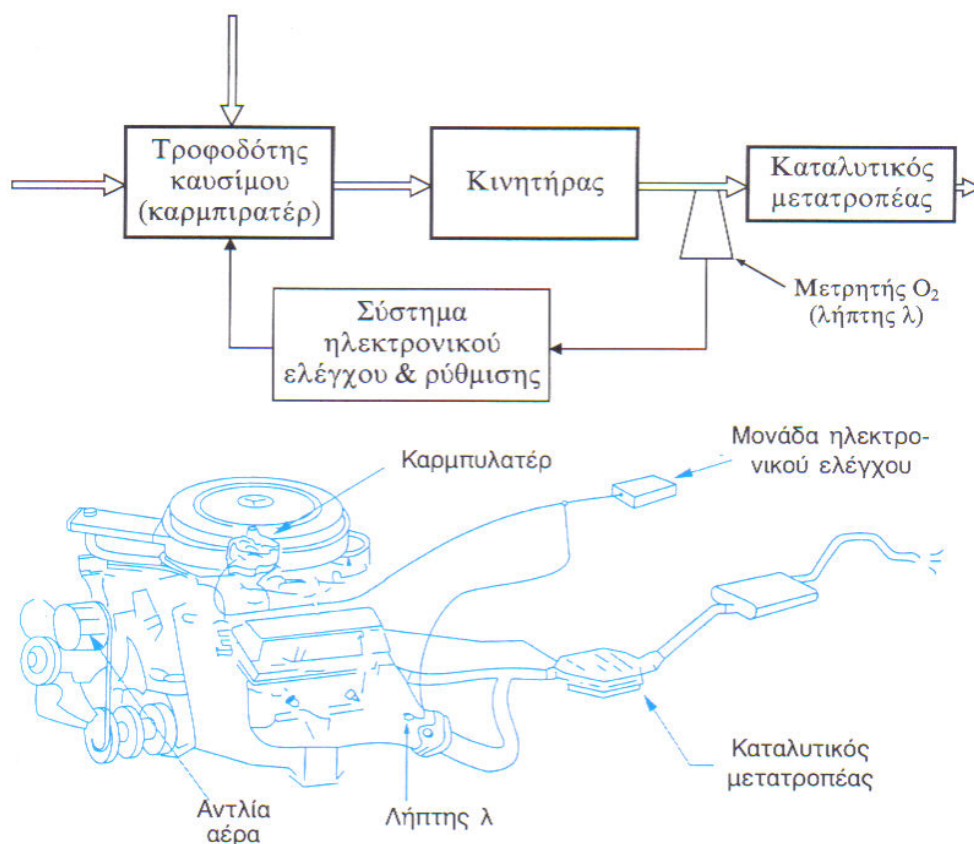
### 2.1. Ατμοσφαιρική ρύπανση

Η **ατμοσφαιρική ρύπανση** ορίζεται ως η προσθήκη κάθε υλικού (μοριακής ή σωματιδιακής φύσης) στην ατμόσφαιρα, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασής της καθώς και τη βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη δηλητηρίαση της ζωής του πλανήτη. Οι κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι τα μέσα μεταφοράς, η οικιακή θέρμανση, οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και οι βιομηχανικές καύσεις ορυκτών καυσίμων. Οι **ρύποι** που εκπέμπονται στο περιβάλλον απευθείας από τις πηγές που προαναφέρθηκαν λέγονται «πρωτογενείς» ρύποι και είναι οι εξής:

- CO, CO<sub>2</sub>: το CO σε μικρές συγκεντρώσεις ευνοεί τη δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία (συνεπώς προκαλεί καρδιακά προβλήματα). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει ακαριαία το θάνατο επειδή δεσμεύεται στην αιμοσφαιρίνη του αίματος και εμποδίζει τη μεταφορά οξυγόνου στους ιστούς. Επιπλέον, το CO<sub>2</sub> συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Οξείδια του θείου (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) και ενώσεις που περιέχουν θείο (π.χ. OCS, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>): προκαλούν σοβαρά αναπνευστικά νοσήματα όπως το εμφύσημα και συμμετέχει στο σχηματισμό της όξινης βροχής.
- Οξείδια του αζώτου (N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>: NO, NO<sub>2</sub>) και NH<sub>3</sub>: δυσχεραίνουν τη λειτουργία της αναπνοής, ερεθίζουν τα μάτια και συμμετέχουν στο σχηματισμό φωτοχημικού νέφους και όξινης βροχής. Επιπλέον, το N<sub>2</sub>O συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Οργανικές ενώσεις (CH<sub>4</sub>, HCs, VOCs): πολλοί HCs είναι καρκινογόνοι π.χ. βενζοπυρένιο.
- Σωματιδιακή ύλη: είναι βλαβερή για το αναπνευστικό σύστημα των ζωντανών οργανισμών [1, 2].

## 2.2. Καταλυτικοί μετατροπείς

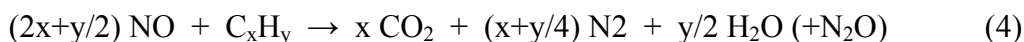
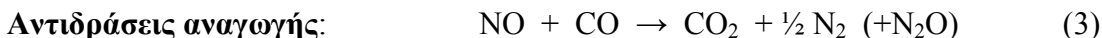
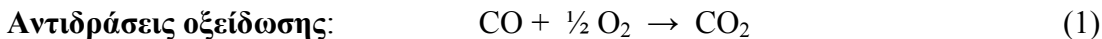
Δύο σημαντικά θέματα που απασχολούν την ανθρωπότητα είναι το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος καθώς και η ανάγκη εξοικονόμησης ενέργειας. Υπάρχει γενική απαίτηση οι μετακινήσεις να πραγματοποιούνται με υψηλή απόδοση χωρίς όμως αυτό να δημιουργεί πρόσθετη περιβαλλοντική ρύπανση [3]. Τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα διευκολύνουν τη ζωή του σύγχρονου πολίτη αλλά καταναλώνουν μεγάλα ποσά ορυκτών καυσίμων και είναι η επικρατέστερη πηγή μόλυνσης στα ανεπτυγμένα κράτη. Ο **καταλυτικός μετατροπέας** είναι μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων (σχήμα 1) και έχει ως σκοπό τη μετατροπή των εκπεμπόμενων ρύπων σε αβλαβή για την ατμόσφαιρα καυσαέρια, όπως  $H_2O$  και  $CO_2$  (το  $CO_2$  θεωρείται αβλαβές αέριο γιατί δεν έχει τοξικές ιδιότητες, παρόλο που συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου).



**Σχήμα 1:** Τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων.



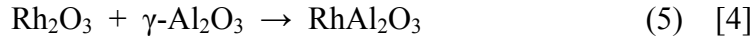
Οι κυριότερες αντιδράσεις καταστροφής ρύπων που επιτελούνται σε ένα καταλυτικό μετατροπές είναι οι ακόλουθες:



Οι σύγχρονοι **τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπές** (three-way catalytic converters, TWC) επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη μετατροπή των αερίων CO, HCs και NO<sub>x</sub> προς CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub>. Αποτελούνται από:

- Ένα μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα.
- Ένα κεραμικό (συνήθως) μονόλιθο, ο οποίος έχει κυψελοειδή μορφή με διαμήκη κανάλια μέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Το υλικό κατασκευής του μονόλιθου είναι κορδιερίτης, ένα ιδιαίτερα θερμοανθεκτικό υλικό με μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής.
- Μια ενδιάμεση επίστρωση (wash coat), στην οποία είναι υποστηριγμένες οι καταλυτικά ενεργές φάσεις. Ως ενδιάμεση επίστρωση επιλέγεται συνήθως η  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , υλικό που διαθέτει μεγάλη επιφάνεια (της τάξης των 100-200 m<sup>2</sup>/g) για να διασπαρθούν με τη βέλτιστη δυνατή διασπορά οι ενεργές φάσεις.
- Τις καταλυτικά ενεργές φάσεις: τα μέταλλα Pt, Pd και Rh ή συνδυασμό από αυτά. Ο Pt είναι έξοχος καταλύτης για την οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων αλλά εμφανίζει ασήμαντη δραστηριότητα και πολύ χαμηλή N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO<sub>x</sub>. Το Pd είναι ένας καλός καταλύτης οξείδωσης του CO και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Η αναγωγική του δράση δεν είναι τόσο άσχημη όσο του λευκόχρυσου, εντούτοις δεν είναι επαρκής. Το Rh επιτυγχάνει την σχεδόν ολοκληρωτική διασπαστική ρόφηση του NO και N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O εκλεκτικότητα που προσεγγίζει το 100%. Ωστόσο είναι πολύ σπανιότερο των άλλων ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) με αποτέλεσμα να είναι και σημαντικά ακριβότερο [1]. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 800-900°C, το Rh χάνει την

καταλυτική του δράση, αφού αντιδρά με το φορέα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (παρουσία περίσσειας  $\text{O}_2$ ) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



- Τον λήπτη λάμδα ( $\lambda$ ), ο οποίος είναι ένας αισθητήρας οξυγόνου στο σημείο εισόδου των καυσαερίων στον μετατροπέα. Στη συνέχεια, με ένα ηλεκτρονικό σύστημα γίνεται αυτόματα η ρύθμιση της αναλογίας αέρα προς καύσιμο στο σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή καύση στον κινητήρα σε συνδυασμό με τη βέλτιστη λειτουργία του μετατροπέα.

Στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς ο λήπτης  $\lambda$  διατηρεί στον κινητήρα την ανάμιξη αέρα-καυσίμου σε στοιχειομετρική αναλογία. Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα  $\text{C}_x\text{H}_y$ :

$$\text{C}_x\text{H}_y + (x+y/4) \text{O}_2 \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

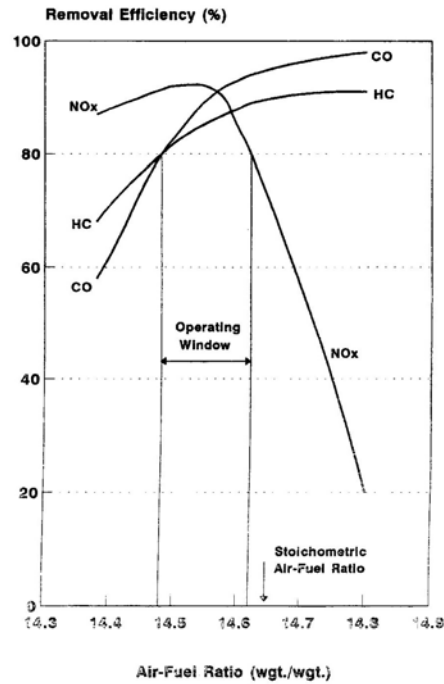
$$\begin{aligned} (\text{Αέρας/Καύσιμο})_{\text{στοιχ.}} &\equiv \\ &\equiv (A/F)_{\text{στοιχ.}} = \frac{28.9(100/21)(x+y/4)}{12x+y} = 34.41 \frac{4(x/y)+1}{12(x/y)+1} \end{aligned}$$

Το πηλίκο της πραγματικής προς τη στοιχειομετρική αναλογία αέρα καυσίμου ονομάζεται δείκτης  $\lambda$  (ή λόγο ισοδυναμίας  $\lambda$ ):

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

Για  $\lambda > 1$  το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό σε καύσιμο (lean burn conditions), ενώ για  $\lambda < 1$  πλούσιο. Για  $\lambda > 1$  (δηλαδή σε συνθήκες περίσσειας αέρα) επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων από τον μετατροπέα ενώ δεν ευνοούνται οι αναγωγικές αντιδράσεις. Η απομάκρυνση των  $\text{NO}_x$  ευνοείται σε  $\lambda < 1$  (αναγωγικές συνθήκες).

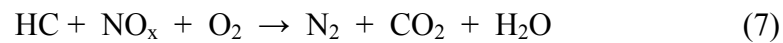
Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς ρυθμίζονται να λειτουργούν σε μια περιοχή του  $\lambda$  κοντά στην τιμή 1, με μια ελαφρά διάθεση προς την πλευρά του πλούσιου σε καύσιμο μίγματος ( $\lambda < 1$ ). Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο  $\lambda$  (Lambda window) (σχήμα 2) [1]. Παρόλο που σε αυτούς τους μετατροπείς επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη μετατροπή των αερίων CO, HCs και  $\text{NO}_x$  προς αβλαβή αέρια, παράγονται μεγάλα ποσά  $\text{CO}_2$ , γεγονός που εντείνει το πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου [3].



**Σχήμα 2:** Ταυτόχρονη μετατροπή HC, CO και NO<sub>x</sub> σε TWC συναρτήσει της αναλογίας: αέρας/καύσιμο

### 2.3. Κινητήρες lean burn

Στόχοι των τεχνολογιών που εφαρμόζονται σε κινητήρες που λειτουργούν σε συνθήκες lean burn (φτωχές σε καύσιμο-περίσσεια O<sub>2</sub>) είναι η εξοικονόμηση καυσίμων, η αύξηση της αποτελεσματικότητας των καύσεων και φυσικά η ταυτόχρονη μετατροπή των αερίων CO, HCs και NO<sub>x</sub> προς αβλαβή αέρια. Παράλληλα επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, γεγονός που οφείλεται στην μείωση της ποσότητας του καυσίμου που καίγεται. Δυστυχώς όμως η περίσσεια O<sub>2</sub> στα καυσαέρια δρα παρεμποδιστικά στην αναγωγή των NO<sub>x</sub> και γι' αυτό γίνονται ερευνητικές προσπάθειες έτσι ώστε να βρεθεί ένα κατάλληλο καταλυτικό σύστημα που να πραγματοποιεί αποτελεσματικά την παρακάτω αντίδραση [4]:



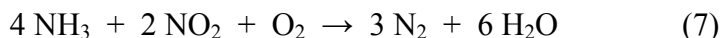
## 2.4. SCR των NO<sub>x</sub>

Παρόλο που οι ρυθμίσεις κατά την πραγματοποίηση καύσεων είναι κατάλληλες έτσι ώστε να μειώνονται οι εκπομπές NO<sub>x</sub>, απαιτείται και επεξεργασία των καυσαερίων με σκοπό την περαιτέρω μείωση των NO<sub>x</sub> [3]. Οι καταλυτικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των τοξικών NO<sub>x</sub> από τα καυσαέρια αυτοκινήτων και των καπνοδόχων έχουν ως στόχο τη μετατροπή τους σε αβλαβές N<sub>2</sub>.

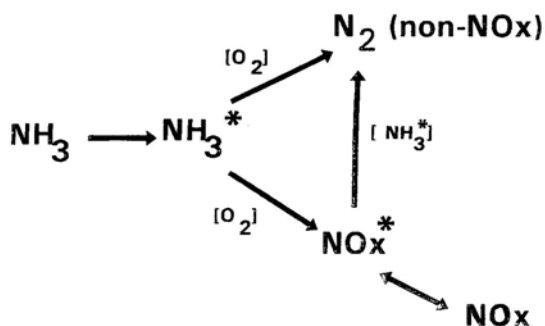
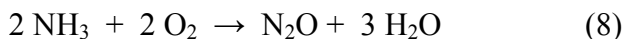
Η αποτελεσματικότητα της SCR των NO<sub>x</sub> εξαρτάται από τη φύση του καταλύτη και του αναγωγικού (π.χ. αλκάνιο, αλκένιο, αλκοόλη), το μοριακό βάρος του αναγωγικού και τη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη [5].

### 2.4.1 Αναγωγή NO<sub>x</sub> με NH<sub>3</sub>

Η πρώτη προσπάθεια εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής (selective catalytic reduction, SCR) των NO<sub>x</sub> που αναφέρθηκε το 1957 αφορούσε την αντίδρασή τους με NH<sub>3</sub> προς παραγωγή N<sub>2</sub>, παρουσία καταλύτη Pt και περίσσειας O<sub>2</sub>. Οι κύριες επιθυμητές αντιδράσεις είναι οι εξής:

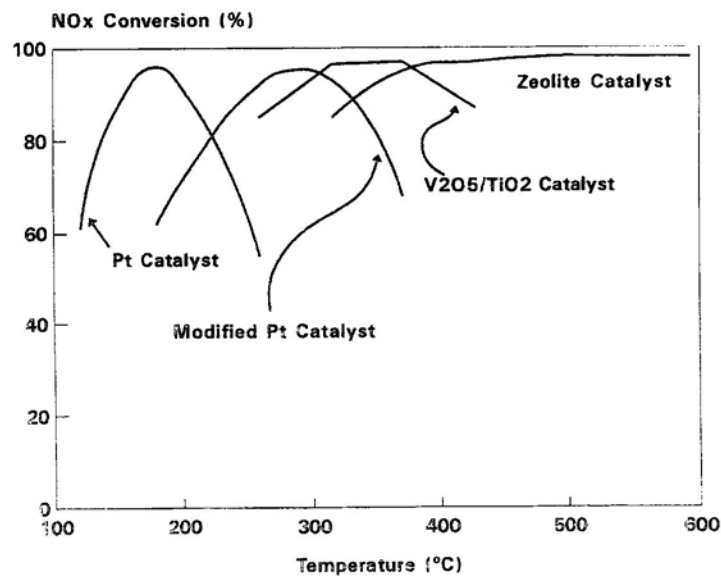


Μια ανεπιθύμητη αντίδραση, η οποία παράγει N<sub>2</sub>O, είναι η εξής:



**Σχήμα 3:** Πιθανές πορείες αντιδράσεων μεταξύ NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> και O<sub>2</sub>.

Μέχρι το 1970, υπήρχαν λίγες εφαρμογές της διεργασίας SCR των  $\text{NO}_x$ . Η τεχνολογία που χρησιμοποιούσε Pt δεν μπορούσε να εφαρμοστεί γιατί η εκλεκτικότητα της Pt για την αναγωγή των  $\text{NO}_x$  ήταν μικρή σε θερμοκρασίες πάνω από  $250^\circ\text{C}$ . Στο **σχήμα 4** φαίνεται η σύγκριση των θερμοκρασιών λειτουργίας για διάφορες καταλυτικές τεχνολογίες που εφαρμόζονται στην SCR των  $\text{NO}_x$ . Είναι φανερό ότι οι καταλύτες Pt χάνουν την εκλεκτικότητά τους πάνω από τους  $250^\circ\text{C}$ . Ο πρώτος καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $250^\circ\text{C}$  ήταν ο  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η χρήση του περιορίστηκε σε καυσαέρια χωρίς θείο, γιατί το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αντιδρά με το  $\text{SO}_3$  σχηματίζοντας  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη. Στη συνέχεια, ο φορέας  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αντικαταστάθηκε από  $\text{TiO}_2$ . Ο καταλύτης  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  λειτουργεί σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών από τους καταλύτες Pt [4].



**Σχήμα 4:** Παράθυρα λειτουργίας διαφόρων καταλυτών για  $\text{NO}_x$ -SCR

Η εισαγωγή  $\text{WO}_3$  και  $\text{MoO}_3$  στον καταλύτη  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  οδηγεί σε ενίσχυση της δράσης του. Επιπλέον, η προσθήκη  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  στον ίδιο καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την εκλεκτική αύξηση της αναγωγής  $\text{NO}_x$ .

Οι Wechs et al. [5] έδειξαν ότι η εκλεκτικότητα της αναγωγής προς  $\text{N}_2$  εξαρτάται από το είδος του φορέα και αυξάνεται με την εξής σειρά:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ .

#### 2.4.2 Αναγωγή NO<sub>x</sub> με υδρογονάνθρακες

Οι υδρογονάνθρακες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή των NO<sub>x</sub> είναι το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), το προπάνιο (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), το προπένιο (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), καθώς και υδρογονάνθρακες με περισσότερα άτομα άνθρακα όπως το οκτάνιο (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) και το δεκάνιο (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>). Η δραστηριότητα των υδρογονανθράκων για την αναγωγή NO<sub>x</sub> εξαρτάται από τη μοριακή τους μάζα και τη δομή τους. Οι υδρογονάνθρακες με περισσότερα άτομα άνθρακα στο μόριο τους παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα. Για υδρογονάνθρακες με ίδια άτομα άνθρακα στο μόριο τους, η σειρά δραστηριότητας είναι η εξής: αλκίνια > αλκένια > αρωματικοί υδρογονάνθρακες > αλκάνια [5].

Το CH<sub>4</sub> δεν είναι καλό αναγωγικό για την SCR των NO<sub>x</sub> για καταλύτες με φορείς οξειδίων μετάλλων γιατί η μεγαλύτερη ποσότητά του καταναλώνεται στην αντίδραση καύσης χωρίς να επιτυγχάνει σημαντική αναγωγή NO<sub>x</sub>. Παρόλο που οι Shimizu et al. έχουν παρατηρήσει μεγάλη εκλεκτικότητα κατά την SCR των NO<sub>x</sub> με CH<sub>4</sub> με καταλύτη 30wt% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η δραστηριότητα και η αντοχή σε νερό του καταλύτη επιδέχονται βελτιώσεις [6].

Η χρήση οξυγονούχων μορίων στην SCR των NO<sub>x</sub> έχει μελετηθεί σε μικρότερη έκταση. Οι αλκοόλες επιτυγχάνουν μεγάλες μετατροπές NO σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά επειδή δεν είναι συστατικά των καυσαερίων, είναι αναγκαία η προσθήκη στα αυτοκίνητα μιας επιπλέον φιάλης που θα περιέχει αυτό το αναγωγικό. Το γεγονός αυτό δεν είναι πρακτικό και επιπλέον δεν συμφέρει οικονομικά [6].

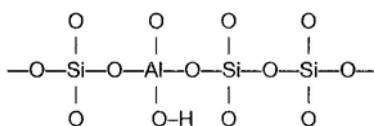
Οι Burch et al. [7] μελέτησαν την αναγωγή NO σε lean burn συνθήκες σε καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά αναγωγικά μέσα: το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων για τις δύο αντιδράσεις οδήγησε τους ερευνητές στα εξής συμπεράσματα: Το C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> είναι πιο ενεργό από το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> για την αναγωγή NO. Αυτό φαίνεται από το ότι επιτυγχάνουν 50% μέγιστη μετατροπή NO στους 240°C και 33% μέγιστη μετατροπή NO στους 410°C, αντίστοιχα.

Αρκετά οξείδια (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) είναι αποτελεσματικά για την SCR των NO<sub>x</sub> με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Έρευνες έδειξαν ότι η αλουμίνα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα επιτυγχάνοντας 32% αναγωγή NO στους 200°C (Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 320 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 10% O<sub>2</sub>) [3].

#### 2.4.2.1 Ζεόλιθοι

Στην SCR των  $\text{NO}_x$  αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν οι TWC και οι καταλύτες ζεόλιθων, οι οποίοι είναι δραστικοί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν και μέταλλα (στοιχεία μετάπτωσης) σε φορείς οξειδίων [3]. Σχετικά με τη χρήση των ζεόλιθων γίνεται εκτενέστερη αναφορά στην συνέχεια της εργασίας.

Οι ζεόλιθοι είναι μια κατηγορία φυσικών ή συνθετικών υλικών που περιέχουν αργίλιο και πυρίτιο και σχηματίζουν καλά σχηματισμένες κρυσταλλικές δομές με πόρους. Στους ζεόλιθους, τα οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$ ) συνδέονται σχηματίζοντας τετραεδρικές δομές, στις οποίες κάθε κατιόν Al και Si ενώνεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Επιπλέον, κάθε ανιόν οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ) ενώνεται είτε με  $\text{Si}^{+4}$  είτε με  $\text{Al}^{+3}$  σχηματίζοντας μια διάταξη όπως αυτή που απεικονίζεται στο **σχήμα 5**.



**Σχήμα 5:** Σύνδεση των ατόμων σε ζεόλιθους

Η ηλεκτρική ουδετερότητα επιτυγχάνεται με την ένωση  $\text{Na}^+$  ή  $\text{H}^+$  στο ανιόν  $\text{AlO}^-$ , με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια κατιονανταλλακτική περιοχή. Η διάμετρος των πόρων στους ζεόλιθους είναι 3 ως 8 Å, η οποία συμπίπτει με το εύρος μεγέθους των μορίων. Οι ζεόλιθοι δρουν ως μοριακά κόσκινα (molecular sieves) αφού κάθε μόριο με διάμετρο μεγαλύτερη από την διάμετρο του πόρου δεν μπορεί να εισέλθει στα κανάλια του ζεόλιθου.

Η καταλληλότητα των ζεόλιθων για την SCR των  $\text{NO}_x$  έγινε γνωστή από το 1970, όταν αναγνωρίστηκε ο συνθετικός ζεόλιθος μοντερνίτης (mordenite) ως ικανός καταλύτης για την SCR των  $\text{NO}_x$ . Ο μοντερνίτης έχει μια καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή και αποτελείται από  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε αναλογία 10:1. Οι εμπορικά διαθέσιμοι ζεόλιθοι για την SCR των  $\text{NO}_x$  λειτουργούν μέχρι και τους 600°C και η

εκλεκτικότητά τους για την αναγωγή των  $\text{NO}_x$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η θερμοκρασία [4].

Οι ζεόλιθοι που ανταλλάσσουν μέταλλα που ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα για την απομάκρυνση των  $\text{NO}_x$  σε υψηλές θερμοκρασίες (με μέγιστη τους  $600^\circ\text{C}$ ), όπου οι καταλύτες των οξειδίων του αζώτου είναι θερμικά ασταθείς (σχήμα 4) [8]. Η δράση τους όμως παρεμποδίζεται παρουσία  $\text{O}_2$  [3]. Επιπλέον, οι ζεόλιθοι ZSM-5 απενεργοποιούνται έντονα από το  $\text{SO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{O}$  [9].

Ο Cu-ZSM-5 είναι αποτελεσματικός για την αναγωγή των  $\text{NO}_x$  προς  $\text{N}_2$ , ενώ μελέτες έχουν δείξει ότι η αναγωγή  $\text{NO}$  παρουσία υδρογονανθράκων από τον Cu-ZSM-5 ευνοείται από περίσσεια  $\text{O}_2$ . Συγκεκριμένα, η μετατροπή του  $\text{NO}$  φτάνει το 85% όταν το μίγμα των αερίων περιέχει 1000 ppm  $\text{NO}$ , 1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  και 1%  $\text{O}_2$ . Η παρουσία  $\text{O}_2$  προωθεί την αντίδραση σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $500^\circ\text{C}$ . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αναγωγή των  $\text{NO}$  ελαττώνεται γιατί όλος ο υδρογονάνθρακας καταναλώνεται κατά την αντίδραση καύσης ( $\text{HC} + \text{O}_2$ ). Η βέλτιστη περιεκτικότητα  $\text{O}_2$  βρέθηκε 2%, ενώ παρατηρείται μέγιστη ενεργότητα όταν ο βαθμός ανταλλαγής των κατιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  του ζεόλιθου είναι 80-100%.

Όσον αφορά ζεόλιθους που περιέχουν μέταλλα εκτός από Cu, ερευνητικές μελέτες έδωσαν τα παρακάτω αποτελέσματα. Σύγκριση των καταλυτών Pt-ZSM-5, Cu-ZSM-5 και Fe-MOR έδειξε πως ο Pt-ZSM-5 είναι δραστηρότερος. Το μειονέκτημα όμως που παρουσιάζει είναι η παραγωγή  $\text{N}_2\text{O}$ . Επιπλέον, ο Ce-ZMS-5 είναι περισσότερο ενεργός από τον Cu-ZSM-5. Με τους ζεόλιθους γαλλίου η μετατροπή  $\text{NO}$  έφτανε το 91% στους  $400^\circ\text{C}$  (Τροφοδοσία: 1000 ppm  $\text{NO}$ , 1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  και 10%  $\text{O}_2$ ). Για τις ίδιες συνθήκες ο Cu-ZSM-5 έδωσε μετατροπή 60% στους  $300^\circ\text{C}$ . Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους που περιέχουν χαλκό, εκείνοι που περιέχουν κοβάλτιο επιτυγχάνουν εκλεκτική αναγωγή  $\text{NO}$  με μεθάνιο [9].

Πρόσφατα, οι Holma et.al. [10] παρουσίασαν μια καινούρια ιδέα για τη συνεχή αναγωγή  $\text{NO}$  από υδρογονάνθρακες σε συνθήκες lean-burn. Χρησιμοποίησαν “διπλά” καταλυτικά συστήματα ζεόλιθων και συγκεκριμένα μηχανικά μίγματα Co-FER και H-ZSM-5, τα οποία ήταν ενεργά για την αναγωγή των  $\text{NO}_x$  προς  $\text{N}_2$  με ισοβουτάνιο. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο βαθμός μετατροπής των  $\text{NO}_x$  εξαρτάται από τη συγκέντρωση του  $\text{O}_2$  στο μίγμα των αερίων και η μέγιστη μετατροπή  $\text{NO}_x$  παρατηρήθηκε



παρουσία 10% O<sub>2</sub>. Η μετατροπή των NO<sub>x</sub> προς N<sub>2</sub> ήταν 52% στους 350 °C (Τροφοδοσία: 760 ppm NO, 800 ppm ισοβουτάνιο και 10% O<sub>2</sub>), αποτέλεσμα που μπορεί να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας βέλτιστη αναλογία των δύο ζεόλιθων.

Πρόσφατα παρουσιάστηκε ένας ζεόλιθος με υψηλή αναλογία Fe/Al, ο over-exchanged Fe-ZSM-5, ο οποίος παρουσιάζει υποσχόμενες ιδιότητες για την απομάκρυνση των NO<sub>x</sub>. Η δραστηριότητά του είναι υψηλότερη από του Cu-ZSM-5, δεν επηρεάζεται από την παρουσία H<sub>2</sub>O και SO<sub>2</sub> και έχει εξαιρετική θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO<sub>x</sub> από τους ζεόλιθους Fe-ZSM-11 εξαρτάται από την παρουσία Fe<sup>2+</sup> στον καταλύτη [11].

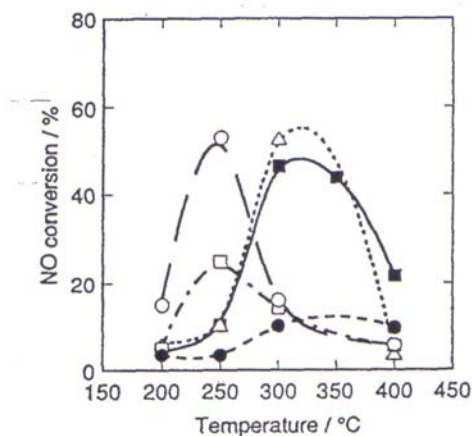
#### **2.4.2.2 Μέταλλα (στοιχεία μετάπτωσης) σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας σε καταλυτικά συστήματα γιατί παρουσιάζει υψηλή θερμική σταθερότητα και επιπλέον μπορεί να πραγματοποιηθεί διασπορά μεταλλικών κατιόντων σε αυτό. Οι Shimizu et al. [12] έδειξαν ότι τα μέταλλα στοιχείων μετάπτωσης υποστηριγμένα σε αλουμίνα έχουν μεγαλύτερη de-NO<sub>x</sub> ικανότητα και μεγαλύτερη διάρκεια από τον ζεόλιθο Cu-ZSM-5. Αναλυτικότερα, σε υψηλές συγκεντρώσεις O<sub>2</sub> (6.7%), οι μετατροπές NO των Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu-ZSM-5 ήταν συγκρίσιμες σε θερμοκρασίες μικρότερες από 253°C (Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Σε μικρότερες όμως συγκεντρώσεις O<sub>2</sub> (1%), η μετατροπή NO παρουσία Cu-ZSM-5 μειώνεται ενώ παρουσία Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 353°C. Έτσι, οι επιστήμονες συμπέραναν ότι ο καταλύτης Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιτυγχάνει μεγαλύτερη μετατροπή NO από τον ζεόλιθο Cu-ZSM-5 (σε θερμοκρασίες μικρότερες από 353°C).

Οι Hamada et al. σύγκριναν τη δραστηριότητα των οξειδίων αρκετών μετάλλων (Cu, Co, Ni, Mn, Fe) σε αλουμίνα και σίλικα. Γενικά, βρέθηκε ότι οι καταλύτες που υποστηρίζονται σε αλουμίνα δρουν καλύτερα από αυτούς με σίλικα. Η δραστηριότητα των καταλυτών εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής τους καθώς και από τη θερμική τους επεξεργασία. Ο Hamada πρότεινε πως το πρώτο στάδιο στο μηχανισμό της SCR των NO<sub>x</sub> είναι η οξείδωση του NO προς NO<sub>2</sub> [3].

Έρευνες επί της δραστικότητας ορισμένων στοιχείων μετάπτωσης (Cu, Co, Ag, V, Cr) σε φορέα αλουμίνας έγιναν και από τον Miyadera [3]. Ο περισσότερο ενεργός καταλύτης ήταν αυτός που περιείχε Ag, ο οποίος επιτύγχανε 80% μετατροπή NO στους 400°C. Η προσθήκη Cs στον καταλύτη Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της μέγιστης μετατροπής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Όσον αφορά την SCR των NO<sub>x</sub> σε ευγενή μέταλλα πάνω σε φορέα αλουμίνας, αυτή μελετήθηκε από τους Obuchi et al. [3]. Η εξάρτηση της μετατροπής του NO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για διάφορα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ru, Rh και Ir) φαίνεται στο **σχήμα 6**. Η εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> ήταν μόνο 30% στην πλατίνα, ενώ στα υπόλοιπα μέταλλα ξεπερνούσε το 75% (**πίνακας 1**).



**Σχήμα 6:** Καταλυτική ενεργότητα ευγενών μετάλλων: (○) Pt, (□) Pd, (Δ) Ru, (■) Rh και (●) Ir. Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 870 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 5% O<sub>2</sub>.

Catalyst	Temperature (K)	NO conversion (%)	N <sub>2</sub> (%)	Selectivity in N <sub>2</sub> (%)
1% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	623	53	16	32
1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	50	43	86
1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	623	25	20	80
1% Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	10	8	80

**Πίνακας 1:** Εκλεκτικότητες ευγενών μετάλλων σε φορέα αλουμίνας.

Οι Burch et al. μελέτησαν την επίδραση της περιεκτικότητας του μετάλλου στην δραστικότητα καταλυτών με 0,1-2wt% Pt και βρήκαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας ενισχύει την καταλυτική δράση όσον αφορά τη θερμοκρασία της μέγιστης μετατροπής αλλά και την ενεργότητα του καταλύτη [3]. Έρευνες έδειξαν ότι καταλύτες 1wt%Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  επιτυγχάνουν διαφορετική μετατροπή  $\text{NO}_x$  και εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$ , ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους (Τροφοδοσία: 750 ppm  $\text{NO}$ , 750 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 6.5%  $\text{O}_2$ ). Αναλυτικότερα, οι Seker et al. έφτιαξαν τον παραπάνω καταλύτη με εμποτισμό (impregnation) και βρήκαν 38% μέγιστη μετατροπή  $\text{NO}_x$  και 43% εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$  στους 240°C. Τα αποτελέσματά τους όμως με καταλύτη 1%Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ο οποίος είχε παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel έδειξαν ότι η μέγιστη μετατροπή  $\text{NO}_x$  που επιτυγχάνεται είναι 33% αλλά η εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$  αυξάνεται σημαντικά στο 83% στους 270°C [13].

Οι δυνατότητες της προώθησης καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην lean-burn SCR των  $\text{NO}_x$  με ηλεκτροθετικά μέταλλα (αλκάλια και αλκαλικές γαίες) έχουν γίνει γνωστές από μελέτες των Yentekakis et al. [14]. Η προσθήκη Na σε Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  αυξάνει εξαιρετικά τους ρυθμούς παραγωγής  $\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2$ , μειώνει την παραγωγή  $\text{N}_2\text{O}$  [15]. Επιπλέον, το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο πραγματοποιείται η μετατροπή  $\text{NO}$  μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και η εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$  βελτιώνεται πολύ σημαντικά, από 15% στον μη προωθημένο καταλύτη σε 95% στον 4.18wt%Na,0.5%Pt/  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το Na αυξάνει την ρόφηση του  $\text{NO}$  σε σχέση με το προπένιο και παράλληλα εξασθενεί το δεσμό N-O, διευκολύνοντας τη διάσπαση του  $\text{NO}$ . Επιπλέον έρευνες έχουν δείξει ότι η προσθήκη Na αυξάνει και την ρόφηση  $\text{O}_2$  στην πλατίνα. Τα παραπάνω εξηγούν ικανοποιητικά την προωθητική δράση του Na σε καταλύτες Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14]. Σε πρόσφατες μελέτες οι Yentekakis et al. [15] σύγκριναν την επίδραση της προσθήκης Na στις αντιδράσεις  $\text{C}_3\text{H}_6+\text{NO}+\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$  και  $\text{NO}+\text{O}_2$ . Σύγκριση των δύο πρώτων αντιδράσεων δείχνει ότι το  $\text{NO}$  δρα ως παρεμποδιστής στην αντίδραση μετατροπής του προπενίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχηματισμό  $\text{NO}_2$ , το οποίο είναι λιγότερο δραστικό για την αντίδραση με τον υδρογονάνθρακα και επιπλέον στη μείωση των διαθέσιμων θέσεων για την ρόφηση του  $\text{O}_2$ . Μετά από σύγκριση των αντιδράσεων  $\text{C}_3\text{H}_6+\text{NO}+\text{O}_2$  και  $\text{NO}+\text{O}_2$  σε χαμηλές θερμοκρασίες και μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_6$  μικρότερη από 100% είναι φανερό ότι ο

σχηματισμός  $\text{NO}_2$  παρεμποδίζεται εντελώς από την παρουσία του  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Αυτό εξηγείται από την σημαντική ρόφηση του υδρογονάνθρακα κάτω από αυτές τις συνθήκες.

Το Pd είναι αρκετά αποτελεσματικό για την αναγωγή γιατί προωθεί τη διάσπαση του δεσμού N-O. Γι' αυτό ορισμένοι ερευνητές προσπαθούν να διαπιστώσουν αν μπορεί αντικατασταθεί το σπάνιο και ακριβό Rh από το Pd. Τα αποτελέσματα των Yentekakis et al. [16] έδειξαν ότι το Na προωθεί την καταλυτική δράση του Pd (σε 8 mol% yttria stabilised zirconia, YSZ) για την αναγωγή  $\text{NO}_x$  με  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Η εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$  αυξάνεται από ~75% στον μη προωθημένο καταλύτη σε >95% στον ιδανικά προωθημένο καταλύτη.

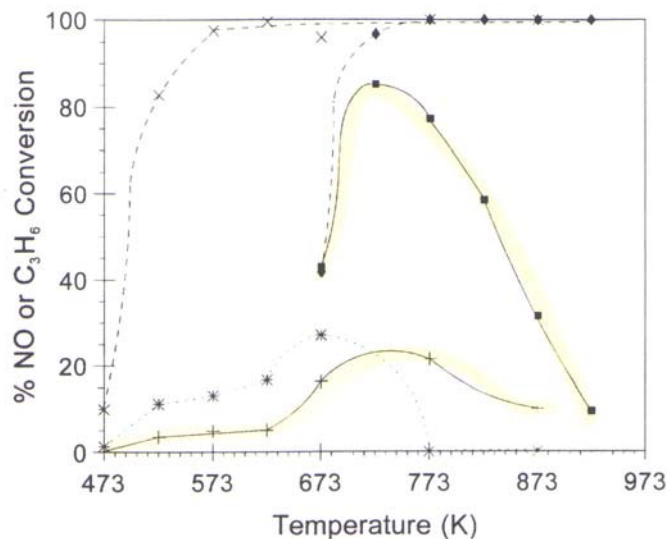
Επιπλέον, έρευνες έχουν δείξει ότι το Na ενισχύει τη δράση του Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  για την καταλυτική αναγωγή  $\text{NO}_x$  παρουσία  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Συγκεκριμένα, στα πειράματα των Macleod et al. ο μη προωθημένος καταλύτης παρουσίασε 53% εκλεκτικότητα προς  $\text{N}_2$ , ενώ στις ίδιες πειραματικές συνθήκες η εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$  με τον ιδανικά προωθημένο καταλύτη έφτασε στο 90% στους 375°C [17].

Ο καταλύτης Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά για την αναγωγή NO με  $\text{C}_3\text{H}_6$ , παρουσία περίσσειας  $\text{O}_2$  και υγρασίας, από όλους τους καταλύτες με Au που δοκιμάστηκαν πειραματικά. Παρόλα αυτά, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (μεταξύ 350 και 500°C) για να επιτευχθεί σημαντική μετατροπή NO προς  $\text{N}_2$ . Η αναγωγική δράση του Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσία  $\text{C}_3\text{H}_6$  ενισχύεται από την μηχανική προσθήκη  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  στον καταλύτη. Συγκεκριμένα, η μετατροπή NO προς  $\text{N}_2$  αυξάνεται σημαντικά κάτω από τους 300°C και φτάνει το 98%. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεν προκαλεί σημαντική μείωση της μετατροπής [18].

### 2.4.2.3 Καταλύτες Ag για την SCR των NO<sub>x</sub>

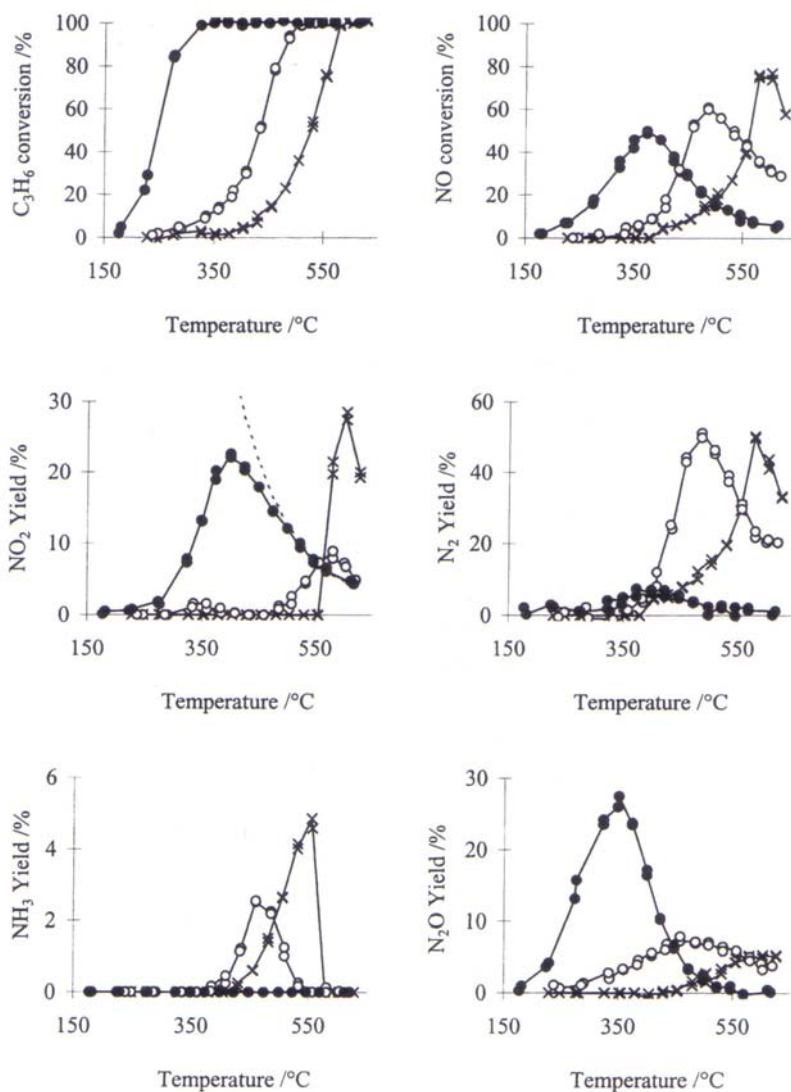
Ακόμα και πριν το 1997 ήταν γνωστό ότι οι καταλύτες αργύρου θα μπορούσαν να εφαρμοστούν για τον περιορισμό των εκπομπών NO<sub>x</sub> από μηχανές που λειτουργούν σε συνθήκες lean-burn. Οι Hoost et al. [19] μελέτησαν καταλύτες Ag υποστηριγμένους σε φορείς γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τους οποίους έφτιαξαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι καταλύτες Ag είναι φθινοί, δεν καταστρέφονται μετά από παρατεταμένη χρήση και έχουν καλή απόδοση κατά την αναγωγή NO με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του καταλύτη Ag είναι 2%. Με αυτή την περιεκτικότητα επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές NO<sub>x</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε όλες τις πειραματικές θερμοκρασίες κάτω από 500°C (Τροφοδοσία: 500 ppm NO, 222 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 445 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 1500 ppm CO, 500 ppm H<sub>2</sub>, 80000 ppm O<sub>2</sub>, 15 ppm SO<sub>2</sub>, 90000 ppm CO<sub>2</sub> και 75000 ppm H<sub>2</sub>O, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα = 25000 h<sup>-1</sup>). Μία πιθανή εξήγηση για τη βέλτιστη αυτή περιεκτικότητα Ag σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει δοθεί ήδη από το 1993 και είναι η εξής: Καταλύτες Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με περιεκτικότητες μετάλλου πάνω από 2% ευνοούν την οξείδωση των υδρογονανθράκων, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερες μετατροπές NO<sub>x</sub>. Όσον αφορά τη διασπορά του μετάλλου στον φορέα, οι ερευνητές βρήκαν ότι αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας Ag σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αλλά μόνο για περιεκτικότητες μικρότερες από 3%. Σε όλες τις πειραματικές συνθήκες της αντίδρασης C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + NO + O<sub>2</sub> ο άργυρος βρισκόταν στην οξειδωμένη του μορφή (Ag<sup>+</sup>).

Μία ακόμη έρευνα που αφορούσε τους καταλύτες Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πραγματοποιήθηκε από τους Bethke et al. [20]. Μελετήθηκαν οι δραστηρότητες των καταλυτών 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 6wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για την αναγωγή NO με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε συνθήκες lean-burn. Ο καταλύτης 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πέτυχε 82% μετατροπή NO σε N<sub>2</sub> στους ~450°C, ενώ η μετατροπή με 6wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν 20% στους ~470°C ( **σχήμα 7**)



**Σχήμα 7:** Μετατροπή NO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας με καταλύτες 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 6wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (■) Μετατροπή NO προς N<sub>2</sub> με 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◆) Μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> με 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (+) Μετατροπή NO προς N<sub>2</sub> με 6wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (\*) Μετατροπή NO προς N<sub>2</sub>O με 6wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (x) Μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> με 6wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Βάρος καταλύτη: 0.25 g. Τροφοδοσία: 0.1% NO, 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 6% O<sub>2</sub>, F<sub>t</sub> = 100 cc/min, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) = 12000 h<sup>-1</sup>.

Στο **σχήμα 8** φαίνεται η καταλυτική ενεργότητα της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καθώς και των καταλυτών 1.2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 10wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Οι συγκεντρώσεις NO και O<sub>2</sub> που χρησιμοποιήθηκαν προσομοιάζουν αυτές που τυπικά εμφανίζονται σε πραγματικά καυσαέρια (i.e. 100-1000 ppm NO<sub>x</sub> και 2-10% O<sub>2</sub>), ενώ η συγκέντρωση του αναγωγικού ρυθμίζεται συνήθως ώστε να είναι ίση με τη συγκέντρωση NO<sub>x</sub>. Οι μετατροπές NO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> καθώς και οι αποδόσεις διαφόρων προϊόντων (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O και NH<sub>3</sub>) διαφέρουν σημαντικά για τους τρεις αυτούς καταλύτες. Πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από τα οξείδια του άνθρακα και τις ενώσεις του αζώτου που προαναφέρθηκαν, μπορούν να σχηματιστούν ως παραπροϊόντα και ίχνη άλλων ενώσεων, όπως υδροκυάνιο.

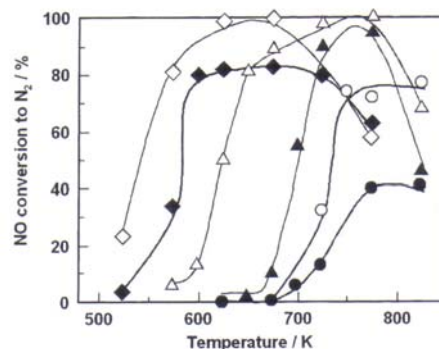


**Σχήμα 8:** SCR των NO<sub>x</sub> με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> με καταλύτες: (x) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) 1.2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και (●) 10wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Τροφοδοσία: 500 ppm NO, 500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 2.5% O<sub>2</sub>/He, W/F = 0.06 g·s·cm<sup>-3</sup>, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) = ~ 50000 h<sup>-1</sup>. Η διακεκομμένη γραμμή στο διάγραμμα της απόδοσης NO<sub>2</sub> δείχνει το θερμοδυναμικό όριο της αντίδρασης:  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$ .

Η αλουμίνα είναι δραστική για την SCR των  $\text{NO}_x$  και παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$ , αλλά μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από  $400^\circ\text{C}$ ). Ο καταλύτης  $1.2\%\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει παρόμοια προφίλ δραστικότητας και μάλιστα μετατοπισμένα προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, ο καταλύτης  $10\text{wt}\%\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  είναι πολύ δραστικός σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά μετατρέπει τα  $\text{NO}_x$  κυρίως προς υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), το οποίο είναι επίσης περιβαλλοντικός ρύπος.

Η αποτελεσματικότητα των μεταλλικών καταλυτών σε φορείς οξειδίων για την SCR των  $\text{NO}_x$  εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του αναγωγικού (π.χ. αλκάνιο, αλκένιο, αλκοόλη), το μοριακό του βάρος και τη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη. Σε μελέτες που πραγματοποιούνται σε αυτόν τον τομέα χρησιμοποιούνται αλκάνια και αλκένια συνήθως με 2 ή 3 άτομα άνθρακα, επειδή αυτά τα μόρια συνυπάρχουν στα καυσαέρια και επιπλέον επιτυγχάνουν υψηλές μετατροπές NO [6].

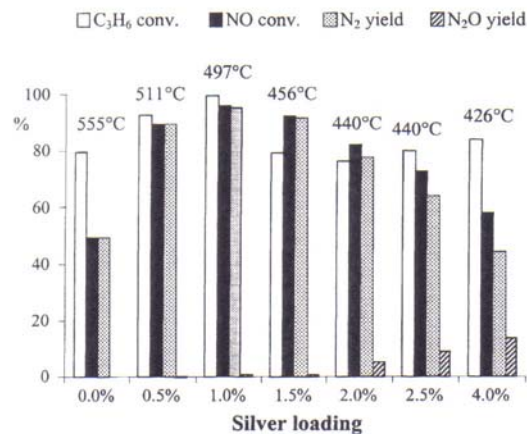
Στο **σχήμα 9** φαίνεται η μετατροπή NO προς  $\text{N}_2$  με καταλύτη  $2\text{wt}\%\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και διάφορα κανονικά αλκάνια ως αναγωγικά μέσα. Η συγκέντρωση του αναγωγικού ήταν καθορισμένη ώστε να δίνει 6000 ppm άτομα άνθρακα. Τα μεγαλύτερα αλκάνια επιτυγχάνουν μεγαλύτερη μετατροπή NO προς  $\text{N}_2$  σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στη μεγαλύτερη ενθαλπία προσρόφησης και τους ασθενείς δεσμούς C-H στις μεθυλενικές ομάδες αυτών των υδρογονανθράκων [6].



**Σχήμα 9:** Μετατροπή NO προς  $\text{N}_2$  με καταλύτη  $2\%\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και αναγωγικά μέσα: (●) μεθάνιο, (○) αιθάνιο, και (▲) προπάνιο, (Δ) n-βουτάνιο, (◇) n-εξάνιο και (◆) n-οκτάνιο. Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 6000 ppm C, 10%  $\text{O}_2$ , 2%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $W/F = 0.12\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$  (για το μεθάνιο:  $W/F = 0.9\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

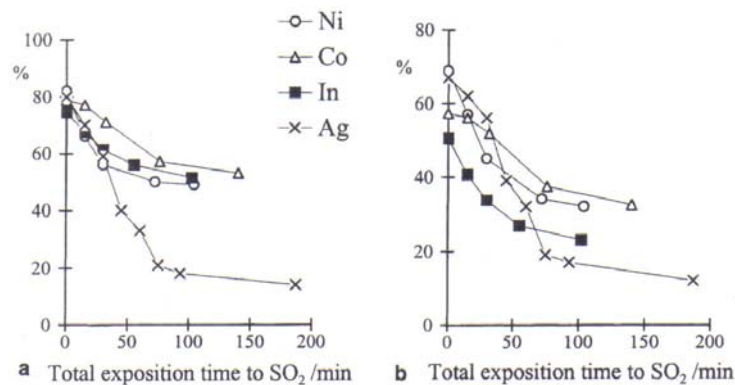


Οι Meunier et al. [21] πραγματοποίησαν μια σειρά από πειράματα με καταλύτες Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για την με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> SCR των NO<sub>x</sub> με σκοπό να εξετάσουν την επίδραση της φόρτισης Ag και του χρόνου παραμονής (residence time), την αντοχή σε SO<sub>2</sub> και την επίδραση μεγάλων ποσοτήτων H<sub>2</sub>O (12% v/v). Επιπλέον, σύγκριναν τη δραστηριότητα διαφόρων καταλυτών σε φορείς ζιρκονίας με καταλύτες υποστηριγμένους σε αλουμίνα. Στο **σχήμα 10** φαίνονται οι μετατροπές NO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και οι αποδόσεις N<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O για καταλύτες με 0.5 ως 4wt% Ag σε φορέα αλουμίνας. Οι παραγωγές NO<sub>2</sub> και NH<sub>3</sub> δεν ήταν σημαντικές ώστε να αναφερθούν στο διάγραμμα του σχήματος. Η μεγαλύτερη παραγωγή N<sub>2</sub> και η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> επιτεύχθηκαν με τον καταλύτη 1%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $8.7 \times 10^{-5} \text{ g}_{\text{silver}}/\text{m}_{\text{alumina}}^2$ , επιφάνεια της αλουμίνας: 115 m<sup>2</sup>/g). Τα δείγματα με λιγότερο από 2wt%Ag παρουσίασαν υψηλές εκλεκτικότητες προς παραγωγή N<sub>2</sub> (περισσότερο από 95%) ενώ οι καταλύτες με μεγαλύτερο ποσοστό Ag έδωσαν σημαντικά ποσοστά N<sub>2</sub>O.



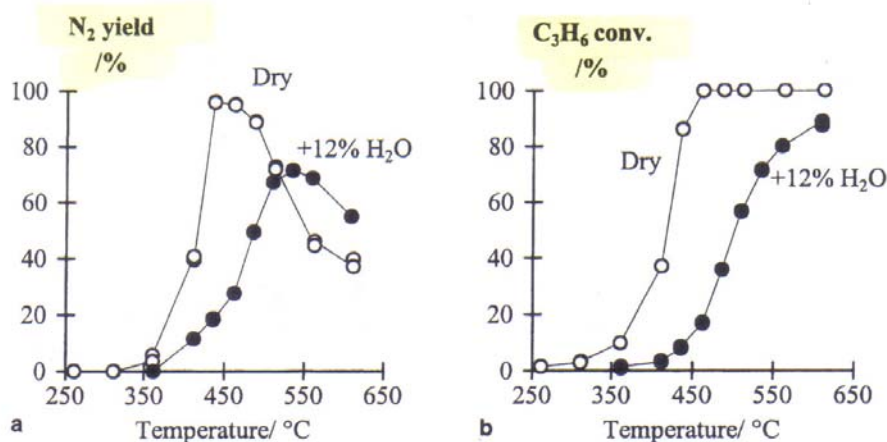
**Σχήμα 10:** SCR των NO<sub>x</sub> με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ως αναγωγικό: επίδραση της φόρτισης Ag σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 115 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Οι θερμοκρασίες που φαίνονται πάνω τις ράβδους αντιστοιχούν στις μέγιστες μετατροπές NO για τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Τροφοδοσία: 0.1% NO, 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub> σε He, W/F = 0.12 g·s·cm<sup>-3</sup>, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) = 25,000 h<sup>-1</sup>.

Όσον αφορά την αντοχή σε  $\text{SO}_2$ , οι ερευνητές σύγκριναν τον καταλύτη 1.2% Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  με τους καταλύτες 0.3wt%Co, 3wt%Ni, 0.8wt%In/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  προσθέτοντας 100 ppm  $\text{SO}_2$  στο μίγμα των αερίων τροφοδοσίας [21]. Στο **σχήμα 11** φαίνεται ότι μετά από έκθεση σε  $\text{SO}_2$  οι μετατροπές του NO προς  $\text{N}_2$  και του  $\text{C}_3\text{H}_6$  μειώνονται για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια της έκθεσης σε  $\text{SO}_2$ , τόσο αυξάνεται η έκταση της απενεργοποίησης των καταλυτών. Επιπλέον, είναι φανερό ότι η έκταση της απενεργοποίησης είναι μικρότερη στις περιπτώσεις του Co και του Ni. Πρέπει να σημειωθεί ότι μετά την απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  από το μίγμα τροφοδοσίας, όλοι οι καταλύτες επανακτούν τη δραστηρότητά τους εκτός από την προωθημένη με Ag αλουμίνα.



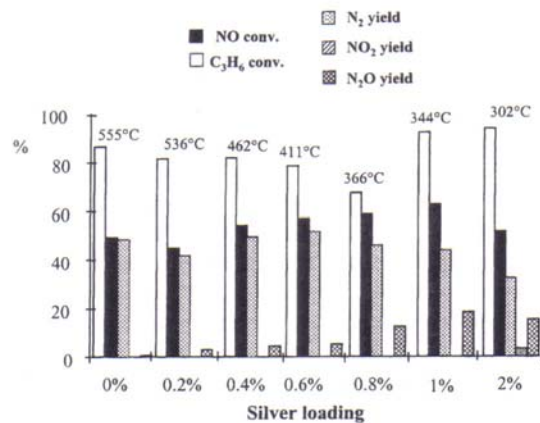
**Σχήμα 11:** (a) μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_6$  και (b) απόδοση  $\text{N}_2$  κατά την με  $\text{C}_3\text{H}_6$  SCR των  $\text{NO}_x$ .  $T_{\text{max}}$ : Ni = 513°C, Co = 525°C, In = 550°C και Ag = 486°C. Τροφοδοσία: 0.1%  $\text{NO}$ , 0.1%  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 5%  $\text{O}_2$  σε He, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) = 100,000  $\text{h}^{-1}$ .

Στο **σχήμα 12** φαίνεται η επίδραση  $\text{H}_2\text{O}$  στην απόδοση  $\text{N}_2$  και τη μετατροπή του  $\text{C}_3\text{H}_6$  κατά την με  $\text{C}_3\text{H}_6$  SCR των  $\text{NO}_x$  με καταλύτη 1.2% Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Οι θερμοκρασίες μέγιστης μετατροπής ( $T_{\text{max}}$ ) ελαττώνονται και μετατοπίζονται προς υψηλότερες τιμές παρουσία  $\text{H}_2\text{O}$ , επίδραση η οποία είναι πλήρως αντιστρεπτή.



**Σχήμα 12:** (a) μετατροπή προς N<sub>2</sub> και (b) μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> SCR των NO<sub>x</sub>. T<sub>max</sub>: Ni = 513°C, Co = 525°C, In = 550°C και Ag = 486°C. Τροφοδοσία: 0.1% NO, 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub> σε He, W/F = 0.12 g·s·cm<sup>-3</sup>, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) = 25,000 h<sup>-1</sup>.

Οι Meunier et al. [21] μελέτησαν επίσης και καταλύτες σε φορείς ζirkονίας (ZrO<sub>2</sub>). Οι μετατροπές NO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> καθώς και οι παραγωγές N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O φαίνονται στο **σχήμα 13**, ενώ η παραγωγή της NH<sub>3</sub> είναι αμελητέα γι' αυτό και δεν απεικονίζεται στο διάγραμμα. Από τα **σχήματα 9** και **13** φαίνεται ότι οι μη προωθημένοι καταλύτες ZrO<sub>2</sub> και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν την ίδια δραστηρότητα κατά την με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> SCR των NO<sub>x</sub>. Η προσθήκη Ag στη ζirkονία δημιουργεί καταλύτες που είναι πιο δραστικοί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τον μη προωθημένο καταλύτη. Συγκεκριμένα, καθώς αυξάνεται η φόρτιση με Ag παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας στην οποία η μετατροπή NO είναι μέγιστη. Η μέγιστη μετατροπή NO παρατηρείται όταν η φόρτιση του Ag στην ζirkονία είναι 1%. Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι οι εκλεκτικότητες προς παραγωγή N<sub>2</sub>O είναι σημαντικές για όλους τους καταλύτες Ag/ZrO<sub>2</sub>. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι καταλύτες Ag σε φορέα ZrO<sub>2</sub> δεν θεωρούνται τόσο χρήσιμοι στην SCR των NO<sub>x</sub> όσο οι καταλύτες Ag σε φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

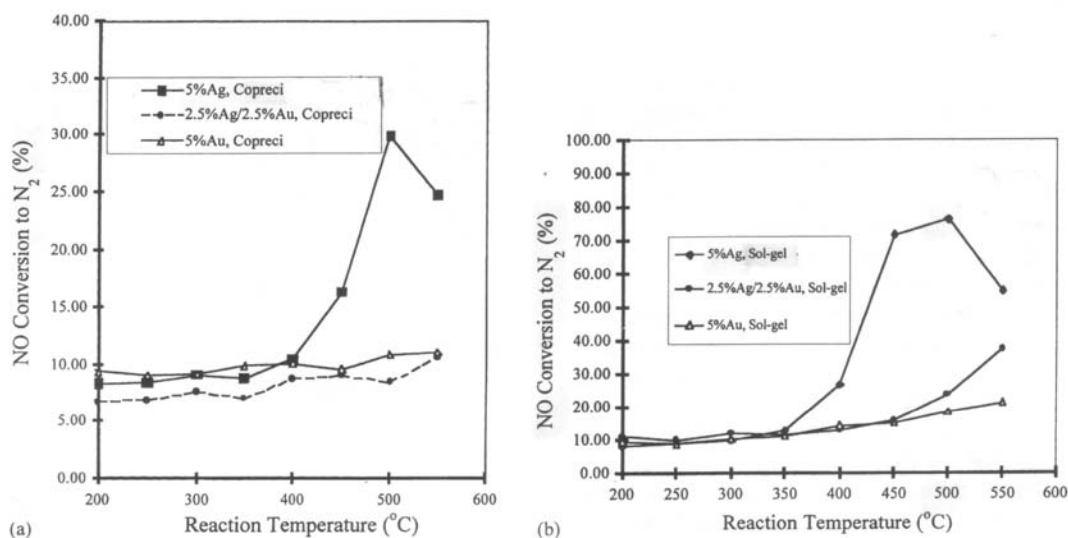


**Σχήμα 13:** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> SCR των NO<sub>x</sub>: επίδραση της περιεκτικότητας Ag στη ζirkονία (ZrO<sub>2</sub>: 37 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Τροφοδοσία: 0.1% NO, 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub> σε He, W/F = 0.12 g s cm<sup>-3</sup>, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) = 25,000 h<sup>-1</sup>.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα των Meunier et al. [21] δείχνουν ότι οι καταλύτες Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην SCR των NO<sub>x</sub> αερίων, παρουσία νερού αλλά με χαμηλή περιεκτικότητα σε SO<sub>x</sub>.

#### 2.4.4.3.1 Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στη δραστηριότητα του καταλύτη

Οι Seker et al. [22] μελέτησαν και σύγκριναν τις ενεργότητες καταλυτών Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση, εμποτισμό και τη μέθοδο sol-gel. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel ήταν πιο δραστικοί, είχαν μεγάλη θερμική σταθερότητα και επιτύγχαναν σχεδόν 100% εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub>. Αναλυτικότερα, στο **σχήμα 14** φαίνεται ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με συγκαταβύθιση επιτυγχάνει 30% μετατροπή NO προς N<sub>2</sub> στους 500°C, ενώ η ίδια μετατροπή με καταλύτη που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel είναι 78% (στην ίδια θερμοκρασία).



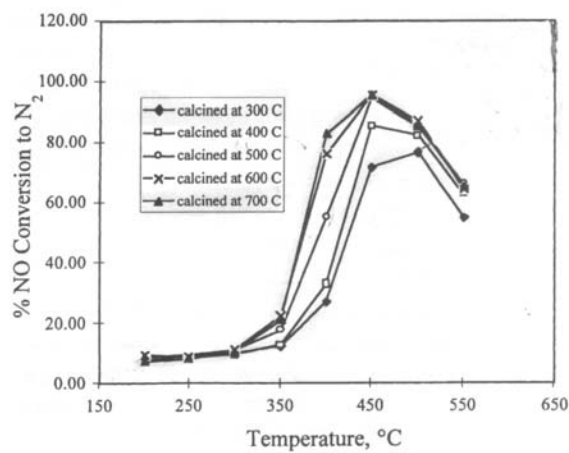
**Σχήμα 14:** Μετατροπή NO προς N<sub>2</sub> με καταλύτες που παρασκευάστηκαν: (a) με συγκαταβύθιση και (b) με τη μέθοδο sol-gel. Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 5%O<sub>2</sub>/He, F<sub>t</sub> = 200 cc/min. Calcination: 300°C.

Η σύγκριση καταλυτών 5wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό και sol-gel δείχνει ότι με τον δεύτερο καταλύτη το εύρος της θερμοκρασίας στο οποίο παρατηρείται υψηλή μετατροπή NO<sub>x</sub> μετατοπίζεται προς χαμηλότερες τιμές.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η μέγιστη δυνατή μετατροπή NO<sub>x</sub> επιτυγχάνεται όταν η αναλογία υδρογονάνθρακα προς NO είναι ίση με 1 (HC/NO = 1).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης καταλυτών  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel είναι η πολύ μικρή παραγωγή  $\text{N}_2\text{O}$  (μικρή εκλεκτικότητα μετατροπής  $\text{NO}_x$  προς  $\text{N}_2\text{O}$  και μεγάλη εκλεκτικότητα προς  $\text{N}_2$ ). Με τον καταλύτη  $5\text{wt}\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  η εκλεκτικότητα προς  $\text{N}_2\text{O}$  είναι 72% ενώ με τον καταλύτη  $5\text{wt}\%\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (sol-gel) είναι μόνο 2%. Ο καταλύτης  $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$  δεν παράγει καθόλου  $\text{N}_2\text{O}$  (Βάρος καταλύτη: 1.0g. Τροφοδοσία: 500 ppm  $\text{NO}$ , 1333 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  και 10%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $F_t = 4000 \text{ cc/min}$ ).

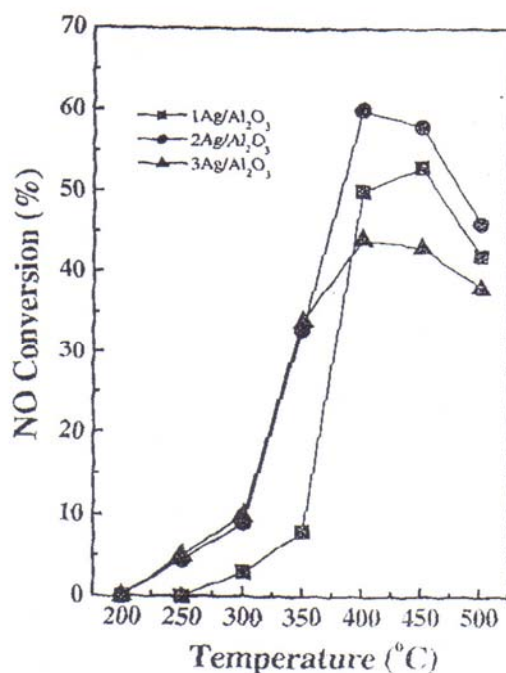
Στο **σχήμα 15** φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας calcinations στη μετατροπή  $\text{NO}$  προς  $\text{N}_2$  με καταλύτη  $5\text{wt}\%\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο sol-gel. Η μέγιστη δυνατή μετατροπή εμφανίζεται με καταλύτη που έχει υποστεί calcination στους  $600^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 15:** Μετατροπή  $\text{NO}$  προς  $\text{N}_2$  με καταλύτες  $5\text{wt}\%\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel και έχουν υποστεί calcination σε διάφορες θερμοκρασίες. Βάρος καταλύτη: 0.2g. Τροφοδοσία: 1000 ppm  $\text{NO}$ , 1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  και 5%  $\text{O}_2/\text{He}$ ,  $F_t = 200 \text{ cc/min}$ .

#### 2.4.2.3.2 Προώθηση καταλυτών Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

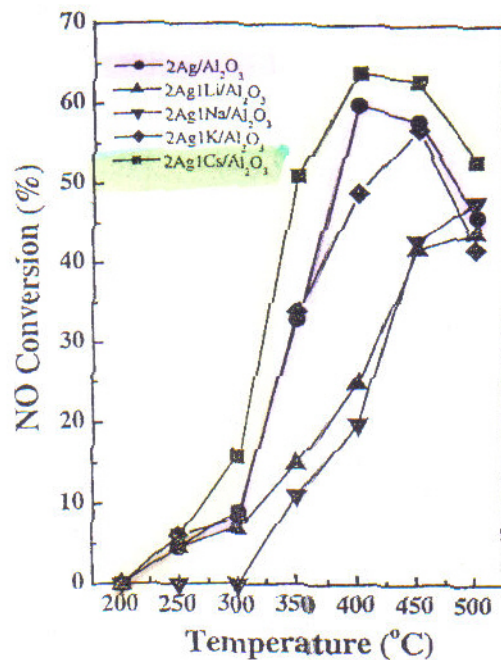
Το 2001 οι Son et al. [23] παρουσίασαν μια μελέτη που αφορούσε την προώθηση καταλυτών Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μέταλλα. Οι ερευνητές κατασκεύασαν τους καταλύτες με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Αρχικά, βρήκαν ότι η βέλτιστη φόρτιση Ag στην αλουμίνα είναι 2wt% (σχήμα 16). Οι μετατροπές NO με τον καταλύτη 3wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες μετατροπές με τον καταλύτη 2wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (από τους 300 ως τους 500°C). Αυτό οφείλεται στον μεταλλικό άργυρο που υπάρχει στον 3wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο οποίος ευνοεί την καύση του αναγωγικού C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.



**Σχήμα 16:** Μετατροπή NO με διάφορες περιεκτικότητες Ag σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Βάρος καταλύτη: 0.6g. Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 5% O<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>, , F<sub>t</sub> = 400 cc/min.

Προκειμένου να καταλάβουν την επίδραση της προσθήκης αλκαλίων, οι επιστήμονες πρόσθεσαν 1wt% Li, Na, K και Cs σε 2wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (σχήμα 17). Οι

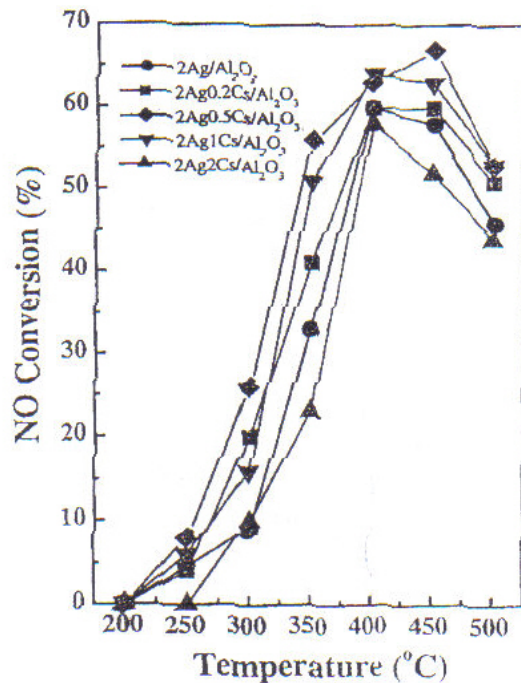
μετατροπές NO με τους καταλύτες 2wt%Ag,1wt%Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2wt%Ag,1wt%Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2wt%Ag,1wt%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν χαμηλότερες από αυτές με τον καταλύτη 2wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αντίθετα οι μετατροπές NO με 2wt%Ag,1wt%Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν υψηλότερες ιδιαίτερα από τους 300 ως τους 400°C. Οι ερευνητές εξήγησαν τη συμπεριφορά του Cs αναφέροντας ότι α) αύξησε τη σταθερότητα και την ανάπτυξη Ag<sub>2</sub>O, β) αύξησε τη διασπορά των ατόμων Ag κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και γ) η αύξηση της παραγωγής Ag<sub>2</sub>O οδήγησε στην παραγωγή ενδιάμεσου ισοκυανικού (-NCO) προϊόντος.



**Σχήμα 17:** Επίδραση της προσθήκης αλκαλίου σε 2%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή NO. Βάρος καταλύτη: 0.6g. Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 5%O<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>, F<sub>t</sub> = 400 cc/min.

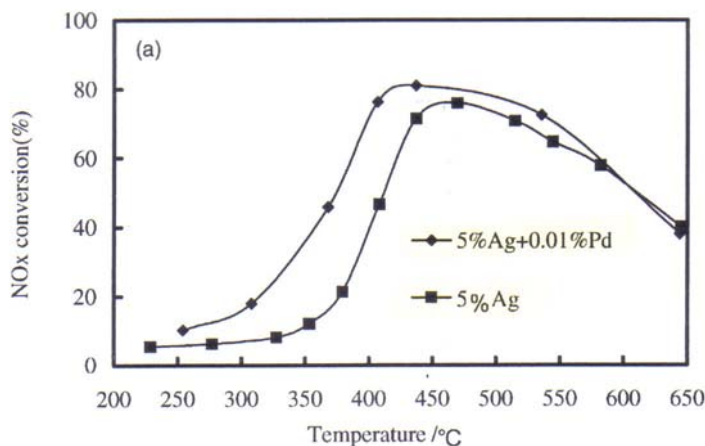
Στη συνέχεια οι επιστήμονες μελέτησαν καταλύτες αργύρου σε αλουμίνα, στους οποίους είχαν προστεθεί διάφορες περιεκτικότητες Cs (**σχήμα 18**). Η μέγιστη μετατροπή NO με καταλύτη 2wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν ~58% στους 400°C, με 2wt%Ag,0.5wt%Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν ~68% στους 450°C και με 2wt%Ag,1wt%Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έφτανε το ~65% στους 400°C. Γενικά με τους καταλύτες 2wt%Ag,0.5wt%Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 2wt%Ag,1wt%Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι μετατροπές NO ήταν υψηλότερες σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που εξετάστηκαν.





**Σχήμα 18:** Επίδραση της προσθήκης διαφόρων περιεκτικοτήτων Cs σε 2%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή NO. Βάρος καταλύτη: 0.6g. Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και 5% O<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>, F<sub>t</sub> = 400 cc/min.

Ένα ακόμη μέταλλο (ευγενές) το οποίο βρέθηκε να ενισχύει τη δράση του Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά την SCR των NO<sub>x</sub> είναι το παλλάδιο (Pd). Το 2003 οι He et al. [24] παρουσίασαν μια μελέτη στην οποία φαίνεται ότι ο καταλύτης 5%Ag,0.01%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιτυγχάνει μεγαλύτερη μετατροπή NO<sub>x</sub> από τον καταλύτη 5%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ειδικότερα σε θερμοκρασίες από 300 ως 450°C. Συγκεκριμένα, με τον καταλύτη 5%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η μέγιστη μετατροπή NO<sub>x</sub> είναι ~78% στους 475°C (σχήμα 19). Η προσθήκη σε αυτόν τον καταλύτη 0.01%Pd οδηγεί σε ~80% μετατροπή και σε χαμηλότερη θερμοκρασία (440°C).



**Σχήμα 19:** Μετατροπή  $\text{NO}_x$  με καταλύτες 5%Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 5%Ag,0.01%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Βάρος καταλύτη: 1.2g. Τροφοδοσία: 800 ppm NO, 1714 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 10%  $\text{O}_2$ , 10% $\text{H}_2\text{O}$ ,  $F_t = 4000 \text{ cc/min}$ , ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV) =  $\sim 50,000 \text{ h}^{-1}$ ,  $W/F = 0.018 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Αντίθετα με το Cs και το Pd ο χρυσός (Au) έχει παρεμποδιστική δράση στους καταλύτες Ag υποστηριγμένους σε αλουμίνα. Η μετατροπή NO με καταλύτη 5wt%Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι  $\sim 78\%$  στους  $500^\circ\text{C}$  ενώ με 2.5wt%Ag,2.5wt%Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  φτάνει στο 40% στους  $550^\circ\text{C}$  (Βάρος καταλύτη: 0.2g. Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 5% $\text{O}_2$ ,  $F_t = 200 \text{ cc/min}$ . Μέθοδος παρασκευής: sol-gel) [22].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το Rh είναι μέταλλο που ευνοεί την εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$ . Γι' αυτό οι Kotsifa et al. [25] εξέτασαν αν η δραστηρότητα των καταλυτών Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  θα μπορούσε να προωθηθεί από την προσθήκη Rh. Παρασκεύασαν με τη μέθοδο του εμποτισμού καταλύτες αλουμίνας με συνολική περιεκτικότητα 1wt% σε Rh και Ag. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι οι καταλύτες 0.05wt%Ag(0.95wt%Rh)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  έχουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από τον Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και του υπόλοιπους μικτούς καταλύτες Ag-Rh, αφού επιτυγχάνουν την μεγαλύτερη μετατροπή NO και την υψηλότερη εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$  (Τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 3500 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 5% $\text{O}_2$ ,  $W/F = 0.018 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

#### 2.4.2.3.3 Επίδραση της παρουσίας SO<sub>2</sub> στη δραστηριότητα του καταλύτη

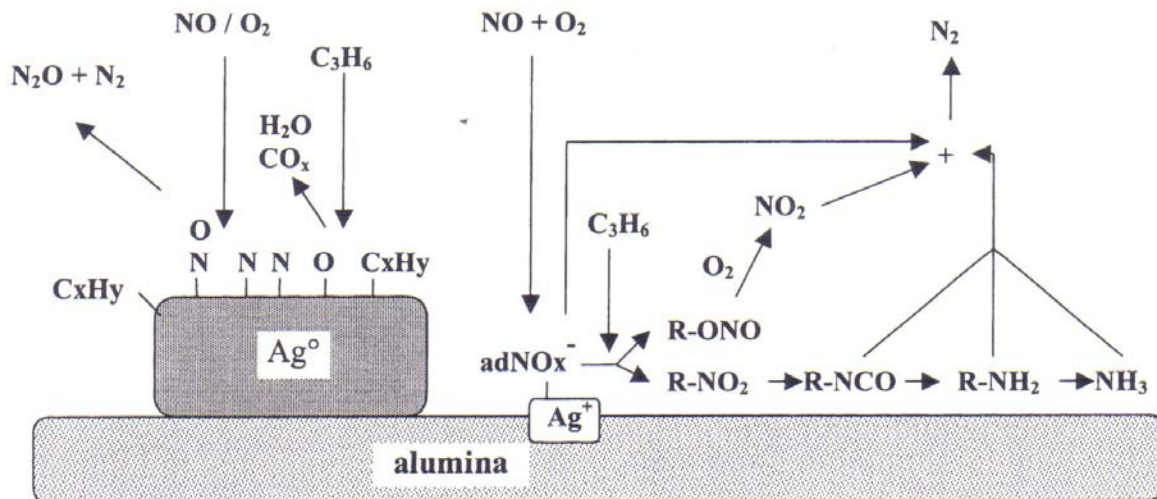
Η παρουσία θείου (S) συνήθως καταστρέφει τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την SCR των NO<sub>x</sub> με υδρογονάνθρακες σε συνθήκες lean-burn. Παρόλα αυτά οι Angelidis et al. [25] έχουν δείξει ότι η παρουσία SO<sub>2</sub> μπορεί να ενισχύει τη δράση καταλυτών Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μεσαίες περιεκτικότητες σε Ag (5%). Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης SO<sub>2</sub> οδηγεί πιο γρήγορα στη μέγιστη παραγωγή N<sub>2</sub> (480°C, βάρος καταλύτη: 0.66g, τροφοδοσία: 1000 ppm NO, 500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 10%O<sub>2</sub>, F<sub>t</sub> = 500 cc/min, μέθοδος παρασκευής: εμποτισμός).

#### 2.4.2.3.4 Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης κατά την με C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> SCR των NO<sub>x</sub>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αλουμίνα παρουσιάζει καταλυτικές ικανότητες κατά την SCR των NO<sub>x</sub> και εμφανίζει μεγάλη εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub>, αλλά μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 400°C). Ο καταλύτης 1.2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει παρόμοια προφίλ δραστηριότητας αλλά μετατοπισμένα προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, ο καταλύτης 10wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι πολύ δραστήσιος σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά μετατρέπει τα NO<sub>x</sub> κυρίως προς υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O), το οποίο είναι επίσης περιβαλλοντικός ρύπος.

Τα διαφορετικά προφίλ δραστηριότητας που παρατηρούνται για τους καταλύτες: γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 10wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οφείλονται σε διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης (σχήμα 20) [19, 26]. Σε καταλύτες με μεγάλη φόρτιση αργύρου υπάρχουν μεγάλοι κρυσταλλίτες κομμάτια μεταλλικού αργύρου στην επιφάνεια της αλουμίνας. Ο μηχανισμός αντίδρασης περιλαμβάνει τη διάσπαση NO και τον ανασυνδυασμό των προσροφημένων ατόμων αζώτου (N<sub>(ads)</sub>) που προκύπτουν, είτε με άλλα N<sub>(ads)</sub> με αποτέλεσμα το σχηματισμό N<sub>2</sub>, είτε με προσροφημένα μόρια NO (NO<sub>(ads)</sub>) με αποτέλεσμα το σχηματισμό N<sub>2</sub>O. Σε αυτή την περίπτωση, ο ρόλος του υδρογονάνθρακα είναι να ανάγει το μέταλλο και συνεπώς να επιτρέπει την προσρόφηση και τη διάσπαση του NO. Η παρουσία Ag<sup>0</sup> αυξάνει το ρυθμό καύσης του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε βάρος του σχηματισμού N<sub>2</sub> [19]. Σε καταλύτες Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μικρή φόρτιση αργύρου, ο άργυρος βρίσκεται στην οξειδωμένη του μορφή σε όλες τις πειραματικές συνθήκες και

επικρατούν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διεσπαρμένων κατιόντων  $\text{Ag}^+$  και/ ή μικρών συμπλοκών οξειδίων του αργύρου και της αλουμίνας. Ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητός, αλλά πιθανώς το  $\text{N}_2$  σχηματίζεται από μια σειρά παράλληλων και διαδοχικών αντιδράσεων από τις οποίες παράγονται πολλά ενδιάμεσα προϊόντα. Ο πιθανός ρόλος του  $\text{Ag}^+$  είναι η οξείδωση του  $\text{NO}$ , με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανόργανου  $\text{NO}_{x(\text{ads})}$ . Πράγματι, η παρουσία  $\text{Ag}^+$  αυξάνει το ρυθμό παραγωγής ανόργανων  $\text{NO}_{x(\text{ads})}$ , τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με το αναγωγικό. Έτσι παράγονται οργανονιτρο- και/ή οργανονιτροσο- ενώσεις ( $\text{R-NO}_2$ ,  $\text{R-ONO}$ ) και/ή παραγωγά τους (ισοκυανικές ενώσεις, αμίνες, αμμωνία), τα οποία αντιδρούν με το  $\text{NO}$  ή το  $\text{R-ONO}$  ή το  $\text{NO}_2$  (που προέρχεται από το  $\text{R-ONO}$ ) προς παραγωγή  $\text{N}_2$ .



**Σχήμα 20:** Διαφορετικοί ρόλοι του αργύρου κατά την με  $\text{C}_3\text{H}_6$  SCR των  $\text{NO}_x$ : τα μεγάλα σωματίδια  $\text{Ag}^0$  καταλύουν την αποικοδόμηση-αναγωγή του  $\text{NO}$ , ενώ τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  ευνοούν την οξείδωση του  $\text{NO}$  προς  $\text{NO}_{x(\text{ads})}$ , τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε αζωτούχες οργανικές ενώσεις και αντιδρούν.

Το  $\text{NO}_2$  προωθεί την καταλυτική δράση των καταλυτών  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  με μεγάλη φόρτιση αργύρου, καθώς οξειδώνει τον μεταλλικό άργυρο σε  $\text{Ag}^+$ .

Το τυπικό σχήμα “volcano” που εμφανίζεται στις καμπύλες μετατροπής  $\text{NO}$  και παραγωγής  $\text{N}_2$  οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ  $\text{NO}$  και  $\text{O}_2$  για το αναγωγικό. Η μη εκλεκτική αντίδραση καύσης του αναγωγικού με  $\text{O}_2$  γίνεται πολύ γρηγορότερα από την SCR σε υψηλές θερμοκρασίες και μειώνει τον αριθμό των μορίων του αναγωγικού που απομένουν για την αντίδραση SCR. Η θερμοκρασία της μέγιστης παραγωγής  $\text{N}_2$  συχνά αντιστοιχεί στο 90% της μετατροπής του αναγωγικού [6].

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο βασικός καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν Ag υψηλά διεσπαρμένος σε φορέα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , με επακόλουθη προσθήκη Rb, Rh, Cs, Pt, Na. Επίσης παρασκευάστηκε και ένας καταλύτης Ag υψηλά διεσπαρμένος σε φορέα  $\text{TiO}_2$ . Για την παρασκευή των καταλυτών ( $2\text{wt}\%\text{Ag}(\text{Xwt}\%\text{M})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπου X η περιεκτικότητα του καταλύτη στο πρόσθετο M) εφαρμόζεται η μέθοδος sol-gel και ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Διαλύεται η κατάλληλη ποσότητα aluminum isopropoxide (AIP) σε νερό (10ml νερό/1g AIP) και προστίθεται νιτρικό οξύ ( $0.195\text{mol HNO}_3/1\text{mol AIP}$ ) για να σχηματιστεί το κολλοειδές υδροξείδιο του αργιλίου. Ακολουθεί η προσθήκη στο κολλοειδές των υδατικών διαλυμάτων των νιτρικών αλάτων του Ag και του πρόσθετου M σε ποσότητες προϋπολογισμένες ώστε να παρασκευαστούν καταλύτες με την επιθυμητή περιεκτικότητα σε Ag και M. Μετά από ανάδευση μιας ημέρας, απομακρύνεται ο διαλύτης με θέρμανση στους  $\sim 70\text{-}80^\circ\text{C}$  έτσι ώστε να σχηματιστεί το gel, το οποίο και ξηραίνεται με θέρμανση στους  $110^\circ\text{C}$  για 24h. Ακολουθεί calcination στους  $600^\circ\text{C}$  για 24h.

Για την παρασκευή του καταλύτη  $2\text{wt}\%\text{Ag}/\text{TiO}_2$  εφαρμόζεται η μέθοδος sol-gel και ακολουθείται η διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω, μόνο που χρησιμοποιήθηκε titanium isopropoxide (TIP) αντί για AIP.

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 2.

**Πίνακας 2:** Καταλύτες  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν

<b>C1:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	<b>C7:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.05\text{wt}\%\text{Rh})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>C2:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.2\text{wt}\%\text{Rb})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	<b>C8:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.2\text{wt}\%\text{Rh})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>C3:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.5\text{wt}\%\text{Rb})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	<b>C9:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.5\text{wt}\%\text{Rb}, 0.2\text{wt}\%\text{Pt})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>C4:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(1\text{wt}\%\text{Rb})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	<b>C10:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.5\text{wt}\%\text{Cs})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>C5:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(2\text{wt}\%\text{Rb})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	<b>C11:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.5\text{wt}\%\text{Na})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>C6:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}(0.02\text{wt}\%\text{Rh})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	<b>C12:</b> $2\text{wt}\%\text{Ag}/\text{TiO}_2$

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φαίνεται στο **σχήμα 21**. Η διάταξη περιλαμβάνει τη μονάδα τροφοδοσίας, τη μονάδα του αντιδραστήρα και τη μονάδα ανάλυσης.

Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες αερίων υψηλής πίεσης με περιεκτικότητες:

- ♦ 7.83% NO σε He
- ♦ 10% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε He
- ♦ 20.7% O<sub>2</sub> σε He
- ♦ καθαρό He (99.999%) ως αραιωτικό

Τα αέρια οδηγούνται σε ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας (MKS Instruments type 247) με τα οποία ρυθμίζεται η παροχή και η επιθυμητή σύσταση του αντιδρώντος μίγματος. Στη συνέχεια οδηγούνται μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας (4PV) στο υπόλοιπο κύκλωμα. Η βαλβίδα αυτή παρέχει τη δυνατότητα παράκαμψης του αντιδραστήρα, ώστε να επιτρέπεται η κατ' επιλογήν ανάλυση της σύστασης τροφοδοσίας (ανάλυση αντιδρώντων) αλλά και της σύστασης των αερίων της εξόδου του αντιδραστήρα (ανάλυση προϊόντων). Η συνολική ροή στην έξοδο του συστήματος ελέγχεται με ροόμετρο φουσαλίδας.

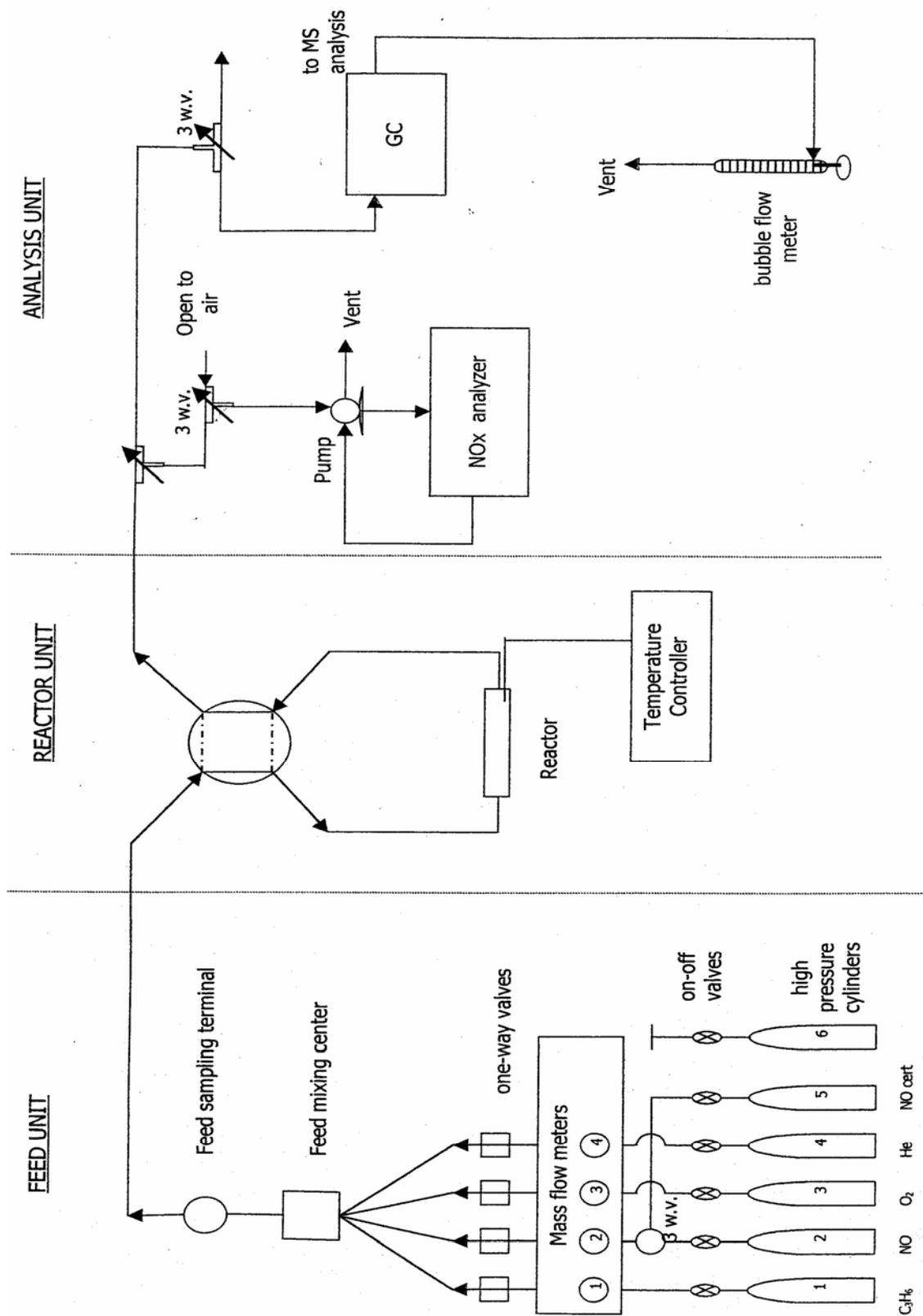
Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα quartz με εσωτερική διάμετρο 0.4 cm. Είναι εμβολικής ροής (plug flow reactor) και στο κέντρο του είναι τοποθετημένη η καταλυτική κλίνη σε στερεά μορφή. Για τη συγκράτηση της καταλυτικής κλίνης χρησιμοποιείται χαλαζιακός υαλοβάμβακας. Η τυπική φόρτιση σε καταλύτη ανέρχεται σε 200mg. Η θέρμανση του αντιδραστήρα γίνεται με φούρνο από quartz, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή, ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με θερμοστοιχείο τύπου K που βρίσκεται σε επαφή με την καταλυτική κλίνη.

Η ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων γίνεται με on-line αέρια χρωματογραφία. Ο αέριος χρωματογράφος είναι Simandzou GC-14B. Ο διαχωρισμός O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> γίνεται σε στήλη Molecular Sieve 5A και ο διαχωρισμός CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε στήλη Porapak-N. Η ανάλυση NO<sub>x</sub> γίνεται με αναλυτή οξειδίων του αζώτου (42C Chemiluminescence NO<sub>x</sub> analyzer, Thermoenvironmental Instr.), η λειτουργία του οποίου βασίζεται στο φαινόμενο της χημειοφωταύγειας.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων περιελάμβανε μετρήσεις μετατροπής των αντιδρώντων (μετατροπή του προπυλενίου και του NO) με μεταβολή της θερμοκρασίας σε σταθερές συνθήκες εισόδου (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>) που προσομοιώνουν τις συνθήκες καυσαερίων φτωχών σε καύσιμο κινητήρων (lean burn engines).



**Σχήμα 21:** Πειραματική διάταξη



## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Μελέτη των καταλυτών σε συνθήκες lean-burn

Τα πειράματα αφορούσαν μετρήσεις μετατροπής των αντιδρώντων (μετατροπή του προπυλενίου και του NO) με μεταβολή της θερμοκρασίας σε σταθερές συνθήκες εισόδου (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>, F<sub>t</sub> = 200 cc/min) που προσομοιώνουν τις συνθήκες καυσαερίων φτωχών σε καύσιμο κινητήρων (lean burn engines). Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel.

#### 4.1.1 Επίδραση του Rb στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag

Στο **σχήμα 22** φαίνεται η μετατροπή του προπυλενίου για τους καταλύτες C1-C5 (2wt%Ag(Xwt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, όπου X η περιεκτικότητα του καταλύτη στο Rb). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο καταλύτης 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, παρασκευασμένος με τη μέθοδο sol-gel, επιτυγχάνει 100% μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> στους ~540°C. Η προσθήκη Rb σε οποιαδήποτε περιεκτικότητα από αυτές που μελετήθηκαν έχει παρεμποδιστική δράση στη μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από ~380°C.

Στο **σχήμα 23** φαίνεται η μετατροπή του NO για τους καταλύτες C1-C5. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο καταλύτης 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ο πιο δραστήσιμος, επιτυγχάνοντας 82% μετατροπή NO στους ~500°C. Η προσθήκη Rb σε οποιαδήποτε περιεκτικότητα από αυτές που μελετήθηκαν έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της μετατροπής NO. Ο καταλύτης 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιδεικνύει την καλύτερη συμπεριφορά επιτυγχάνοντας 77% μετατροπή NO στους ~520°C, ενώ ο καταλύτης 2wt%Ag(2wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιδεικνύει τη χειρότερη συμπεριφορά επιτυγχάνοντας μόνο 20% μετατροπή NO στους ~500°C.

Η δραστηριότητα των καταλυτών C1-C5 για τις μετατροπές C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO αυξάνεται με την εξής σειρά:

**C1:** 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > **C3:** 2wt%Ag(0.5wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >

**C4:** 2wt%Ag(1.0wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > **C2:** 2wt%Ag(0.2wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >

**C5:** 2wt%Ag(2.0wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Η εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$S_{N_2} = \frac{\text{μετατροπή NO σε } N_2}{\text{συνολική μετατροπή NO}}$$

Η εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> για τους καταλύτες C1-C5 φαίνεται στο **σχήμα 24**. Είναι φανερό ότι η προσθήκη 0.2, 0.5, 1.0wt%Rh δεν επηρεάζει σημαντικά την εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> του καταλύτη 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αντίθετα με τον καταλύτη 2wt%Ag(2wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρατηρείται σημαντική μείωση (~10%) της εκλεκτικότητας προς παραγωγή N<sub>2</sub> ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες μικρότερες από ~460°C.

#### 4.1.2 Επίδραση του Rh στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag

Στο **σχήμα 25** φαίνεται η μετατροπή του προπυλενίου για τους καταλύτες C1 και C6-C8 (2wt%Ag(Xwt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, όπου X η περιεκτικότητα του καταλύτη στο Rh). Με τον καταλύτη C8: 2wt%Ag(0.2wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε σχέση με τον C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από ~470°C. Σε μικρότερες θερμοκρασίες, οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Με τον καταλύτη C8 μειώνεται η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 100% μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> κατά ~20°C. Η προσθήκη Rh σε περιεκτικότητες μικρότερες από 0.2wt% (C6-C7) έχει παρεμποδιστική δράση στη μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του καταλύτη σε Rh, τόσο αυξάνεται η δραστηριότητά του για την μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Στο **σχήμα 26** φαίνεται η μετατροπή του NO για τους καταλύτες. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη Rh σε οποιαδήποτε από τις περιεκτικότητες που μελετήθηκαν οδηγεί σε σημαντική μείωση της μετατροπής NO. Ο καταλύτης με 0.02%

περιεκτικότητα σε Rh παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά σε σύγκριση με τους υπόλοιπους μικτούς καταλύτες 2wt%Ag(Xwt%Rh)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιτυγχάνοντας όμως μόνο 60% μέγιστη μετατροπή NO στους ~540°C.

Η εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> για τους καταλύτες C1 και C6-C8 φαίνεται στο **σχήμα 27**. Η προσθήκη Rh επηρεάζει την εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub>. Αναλυτικότερα, η προσθήκη 0.02, 0.05, και 0.2%Rh αυξάνει την εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες μικρότερες από ~460°C. Επιπλέον, η αύξηση της περιεκτικότητας σε Rh οδηγεί σε αύξηση της εκλεκτικότητας. Ο καταλύτης C8: 2wt%Ag(0.2wt%Rh)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά μειώνοντας τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 100% εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> κατά ~80°C.

#### 4.1.3 Επίδραση της προσθήκης Pt και Rb στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag

Η μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> για τους καταλύτες C1, C3 (2wt%Ag(0.5wt%Rb)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και C9 (2wt%Ag(0.5wt%Rb,0.2wt%Pt)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) φαίνεται στο **σχήμα 28**. Η προσθήκη της Pt στον μικτό καταλύτη Ag-Rb οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και σημαντική μείωση της μετατροπής NO (**σχήμα 29**).

#### 4.1.4 Επίδραση των αλκαλίων Na και Cs στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag

Στο **σχήμα 30** φαίνεται η μετατροπή του προπυλενίου για τους καταλύτες C1, C10 (2wt%Ag(0.5wt%Cs)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και C11 (2wt%Ag(0.5wt%Na)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Η προσθήκη Cs και Na οδηγεί σε μείωση της μετατροπής C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από ~400°C. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της προσθήκης Cs.

Στο **σχήμα 31** φαίνεται η μετατροπή του NO για τους καταλύτες C1, C10 και C11. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη Cs και Na οδηγεί σε μείωση της μετατροπής NO, κατά 32 και 50% αντίστοιχα στους 500°C.

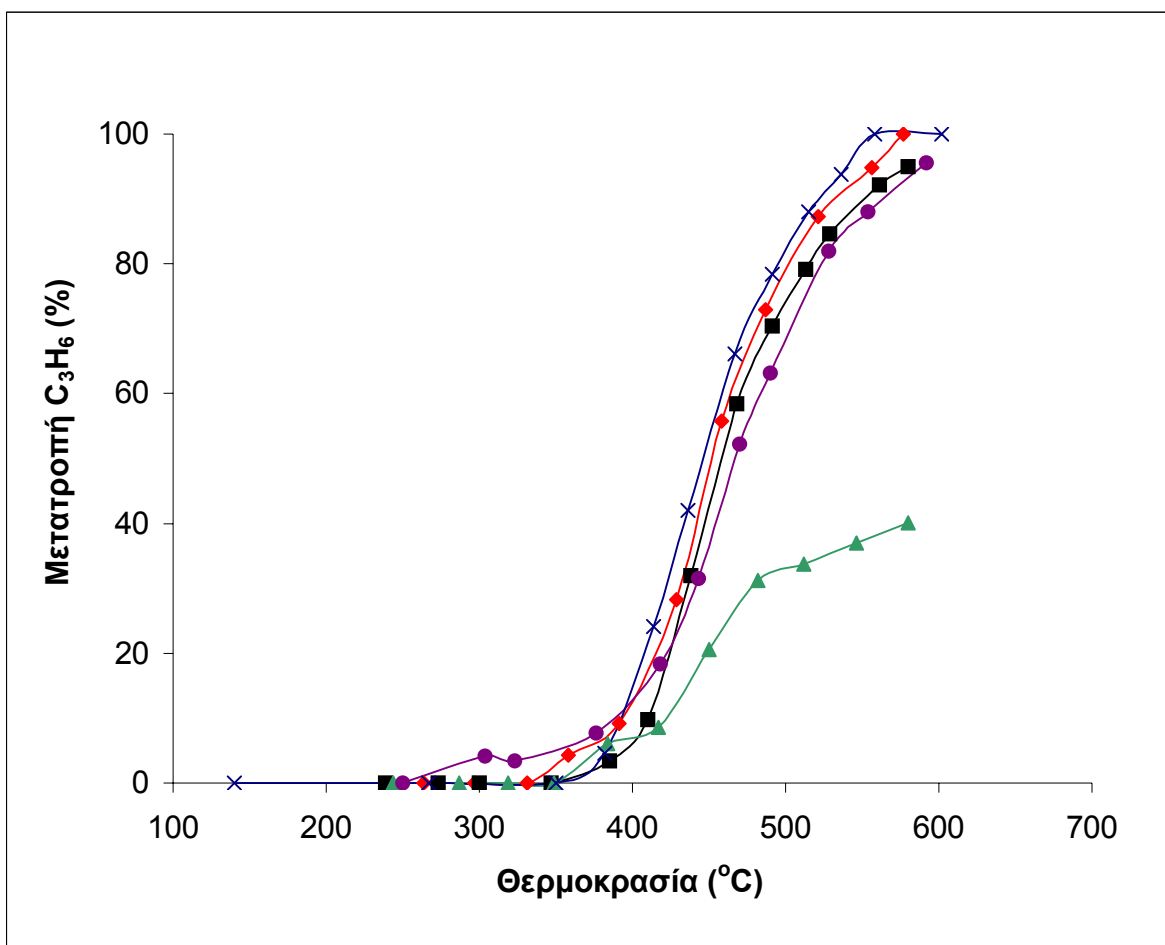
Η εκλεκτικότητα της μετατροπής NO προς N<sub>2</sub> για τους καταλύτες C1, C10 και C11 φαίνεται στο **σχήμα 32**. Η προσθήκη των δύο αλκαλίων ελαττώνει την εκλεκτικότητα της μετατροπής NO προς N<sub>2</sub>.

#### 4.1.5 Επίδραση της TiO<sub>2</sub> στην ενεργότητα/εκλεκτικότητα του Ag

Η μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> για τους καταλύτες C1 (2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και C12 (2wt%Ag/TiO<sub>2</sub>) φαίνεται στο **σχήμα 33**. Με τον καταλύτη C1 εμφανίζεται μεγαλύτερη μετατροπή C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε θερμοκρασίες μικρότερες από ~480°C.

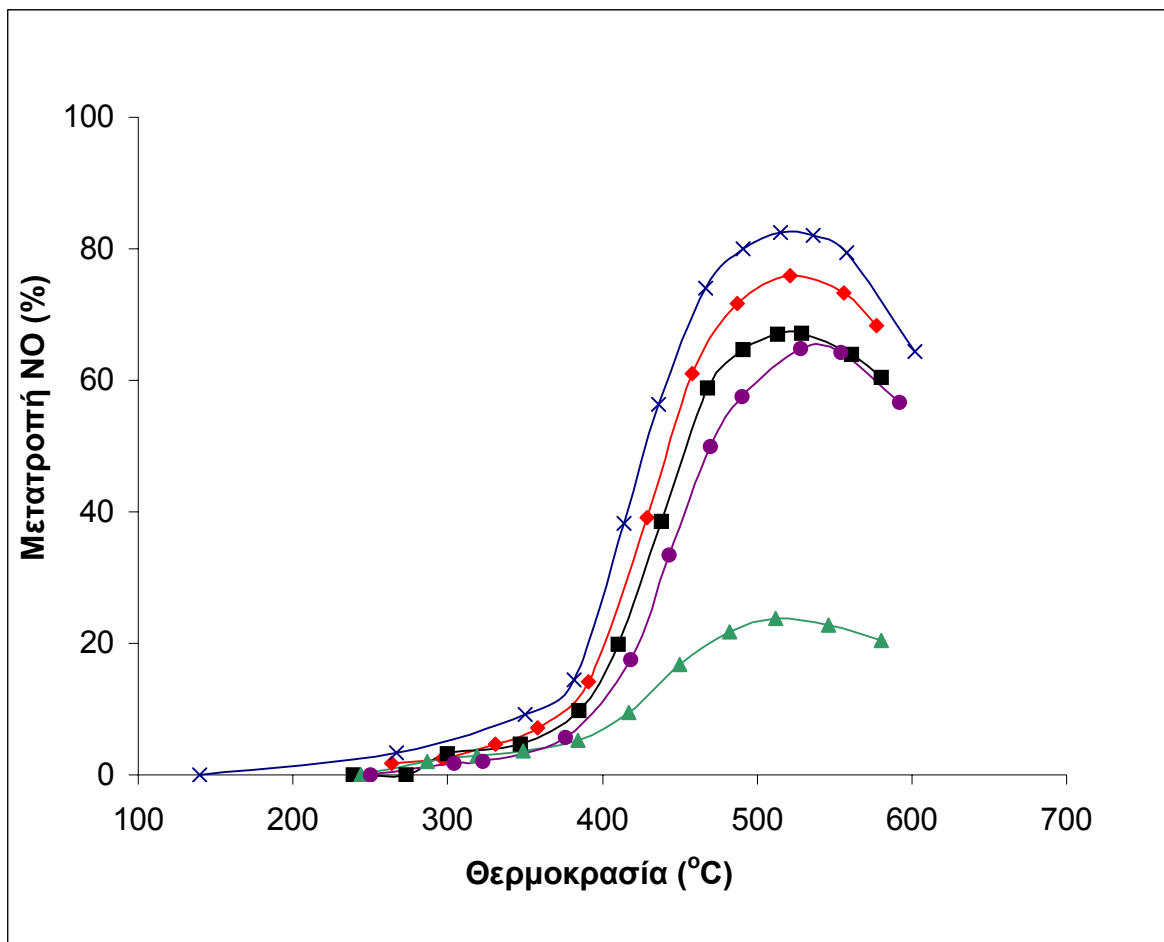
Στο **σχήμα 34** φαίνεται η μετατροπή του NO για τους καταλύτες C1 και C12. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με τον καταλύτη με Ag υποστηριγμένο σε TiO<sub>2</sub> παρουσιάζεται σημαντικά μικρότερη μετατροπή NO.

Η εκλεκτικότητα της παραγωγής N<sub>2</sub> για τους καταλύτες C1 και C12 φαίνεται στο **σχήμα 35**. Όταν ο Ag είναι υποστηριγμένος σε φορέα TiO<sub>2</sub> η εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> είναι σταθερή και 100% σε όλες τις πειραματικές θερμοκρασίες.



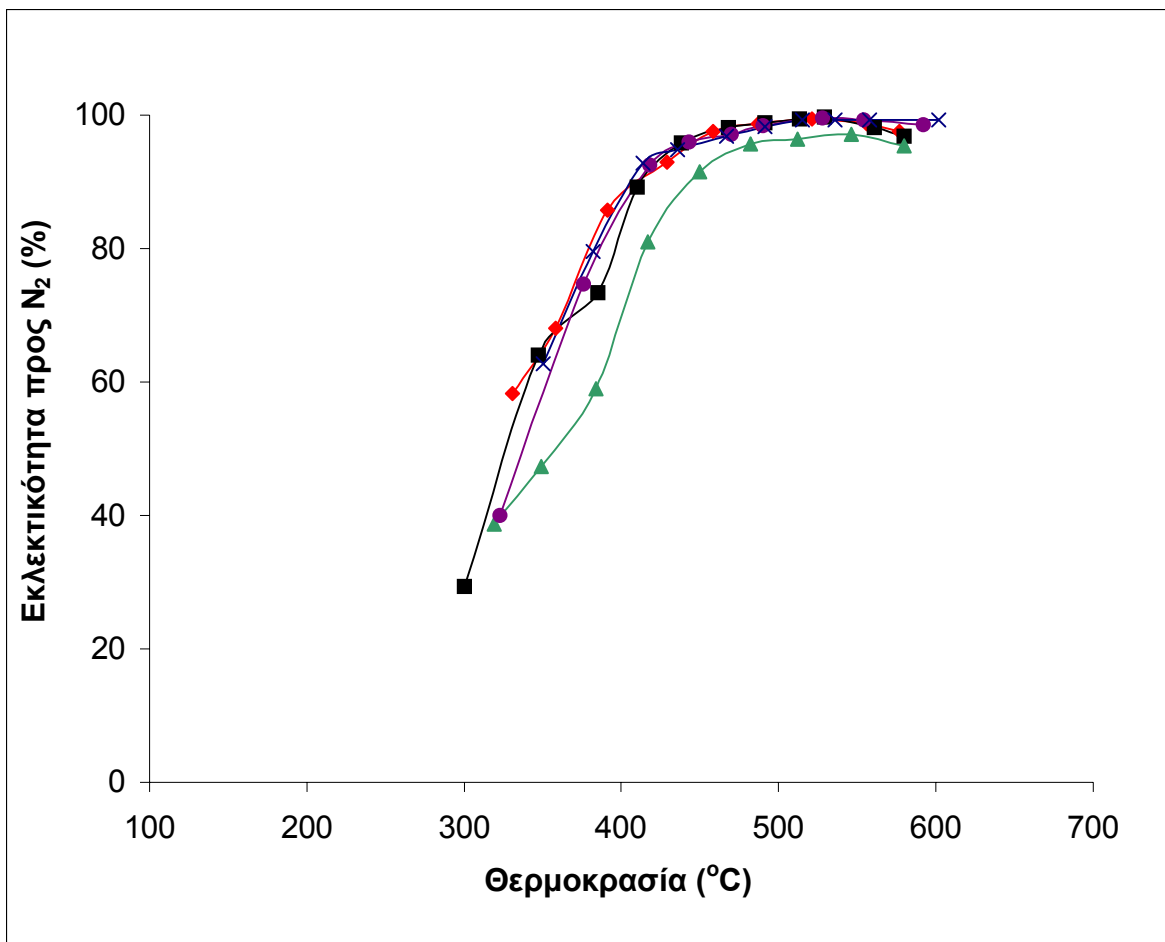
**Σχήμα 22:** Επίδραση της προσθήκης Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (●) C2: 2wt%Ag(0.2wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (■) C4: 2wt%Ag(1wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (▲) C5: 2wt%Ag(2wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Σχήμα 23:** Επίδραση της προσθήκης Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του NO σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

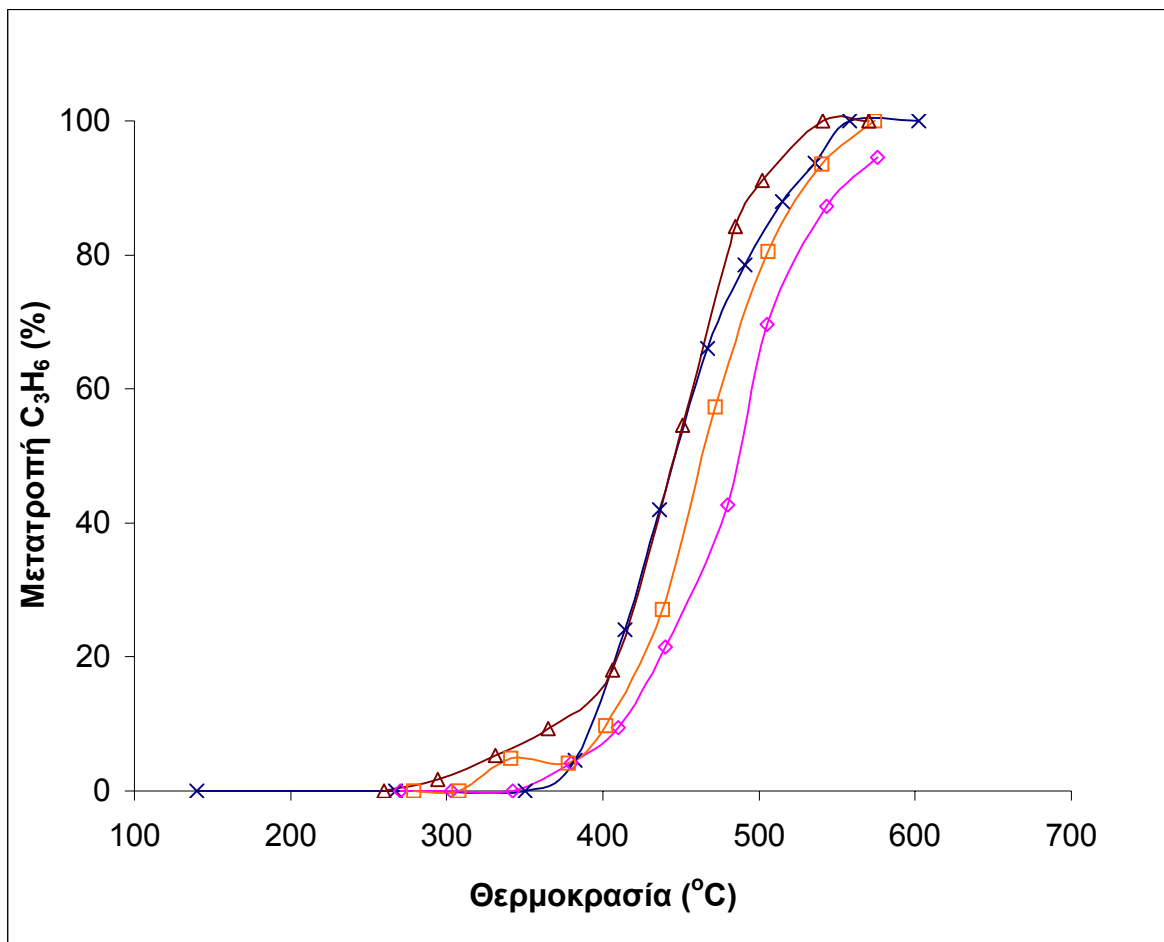
- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (●) C2: 2wt%Ag(0.2wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (■) C4: 2wt%Ag(1wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (▲) C5: 2wt%Ag(2wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Σχήμα 24:** Επίδραση της προσθήκης Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην εκλεκτικότητα προς παραγωγή προς N<sub>2</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

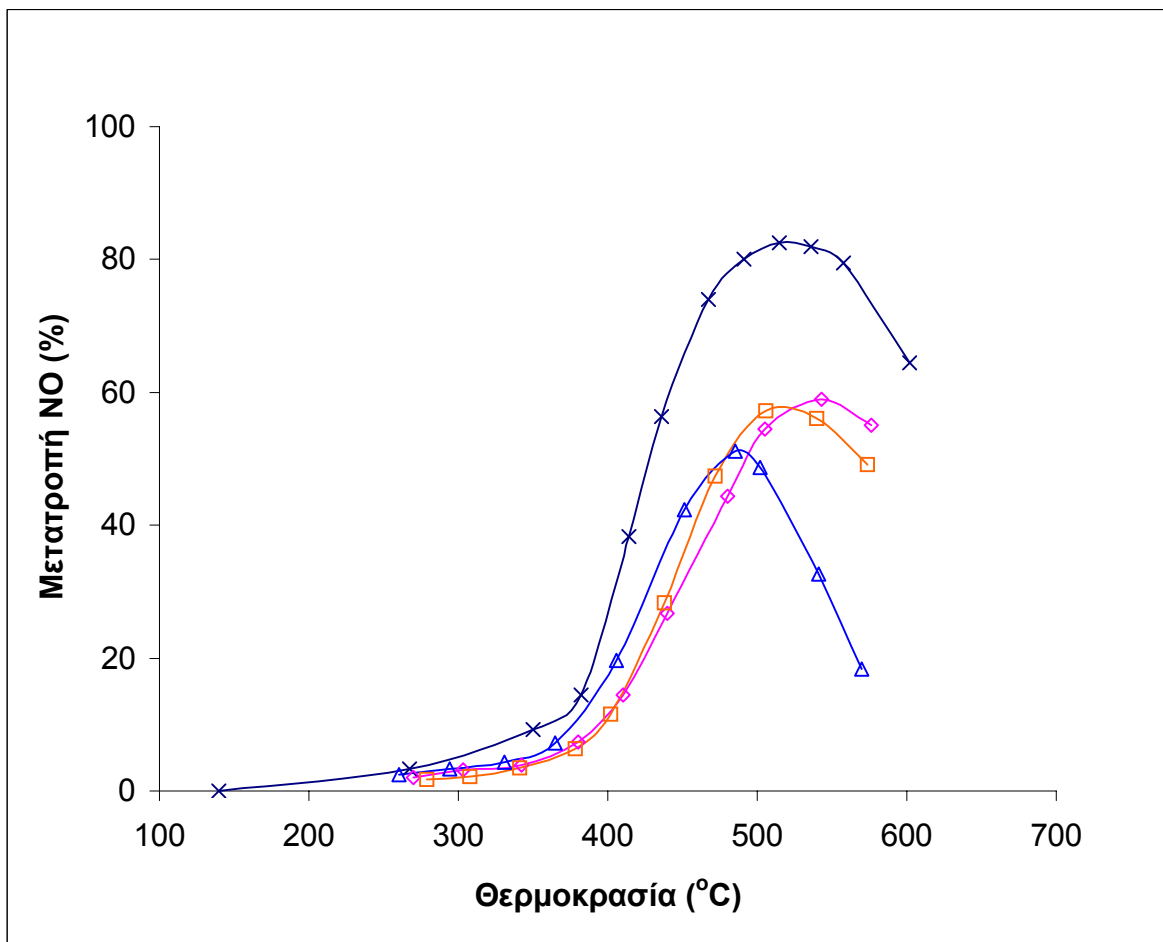
- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (●) C2: 2wt%Ag(0.2wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (■) C4: 2wt%Ag(1wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (▲) C5: 2wt%Ag(2wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





**Σχήμα 25:** Επίδραση της προσθήκης Rh σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (◊) C6: 2wt%Ag(0.02wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (Δ) C7: 2wt%Ag(0.05wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (Δ) C8: 2wt%Ag(0.2wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



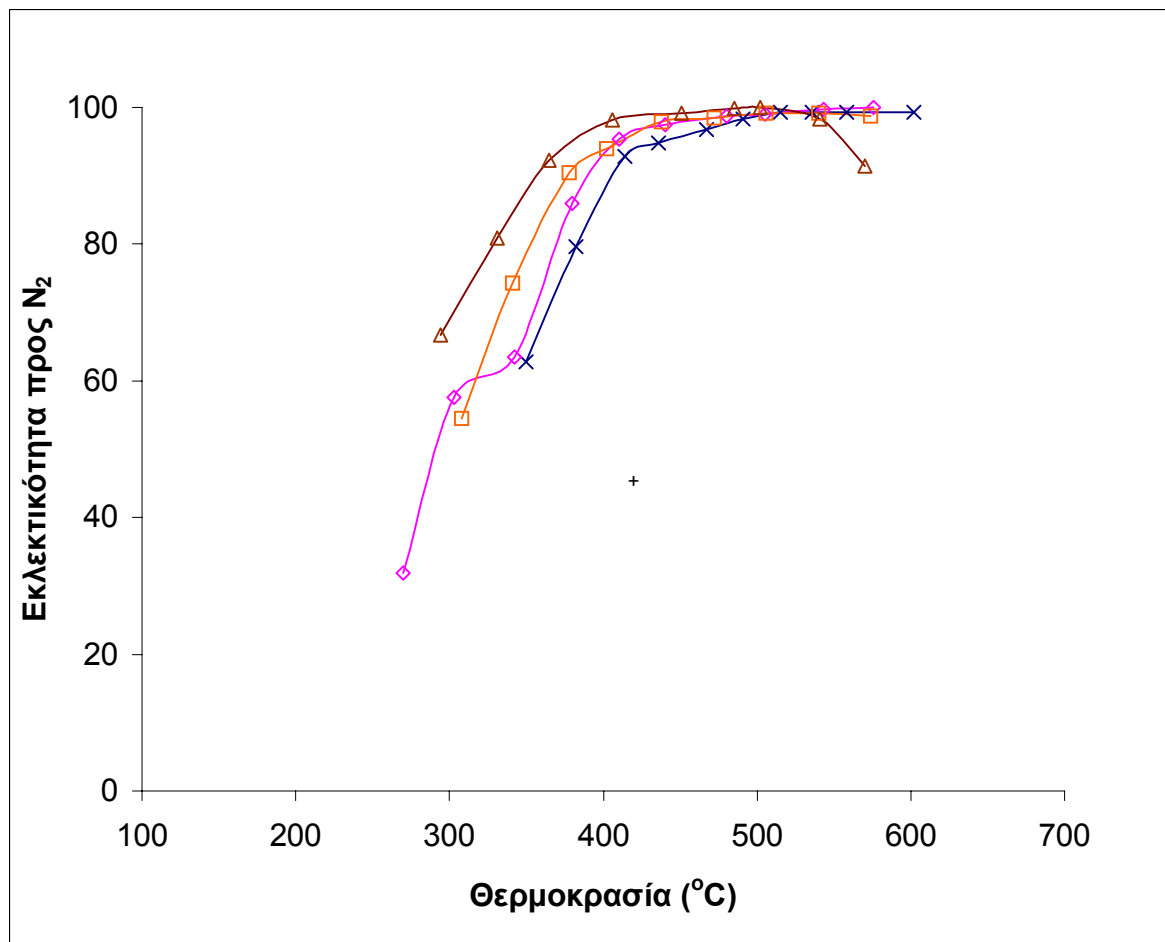
**Σχήμα 26:** Επίδραση της προσθήκης Rh σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του NO σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

(x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(◇) C6: 2wt%Ag(0.02wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

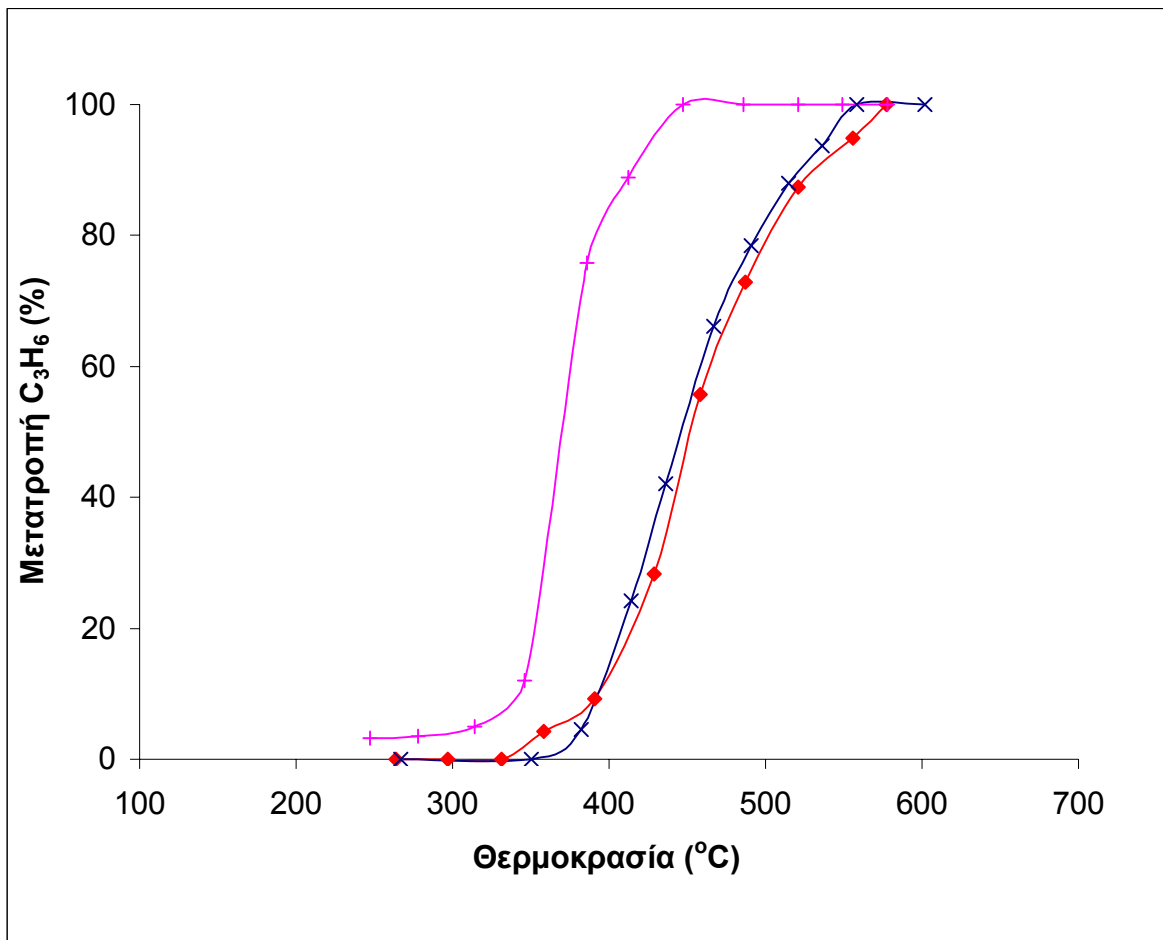
(Δ) C7: 2wt%Ag(0.05wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(Δ) C8: 2wt%Ag(0.2wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



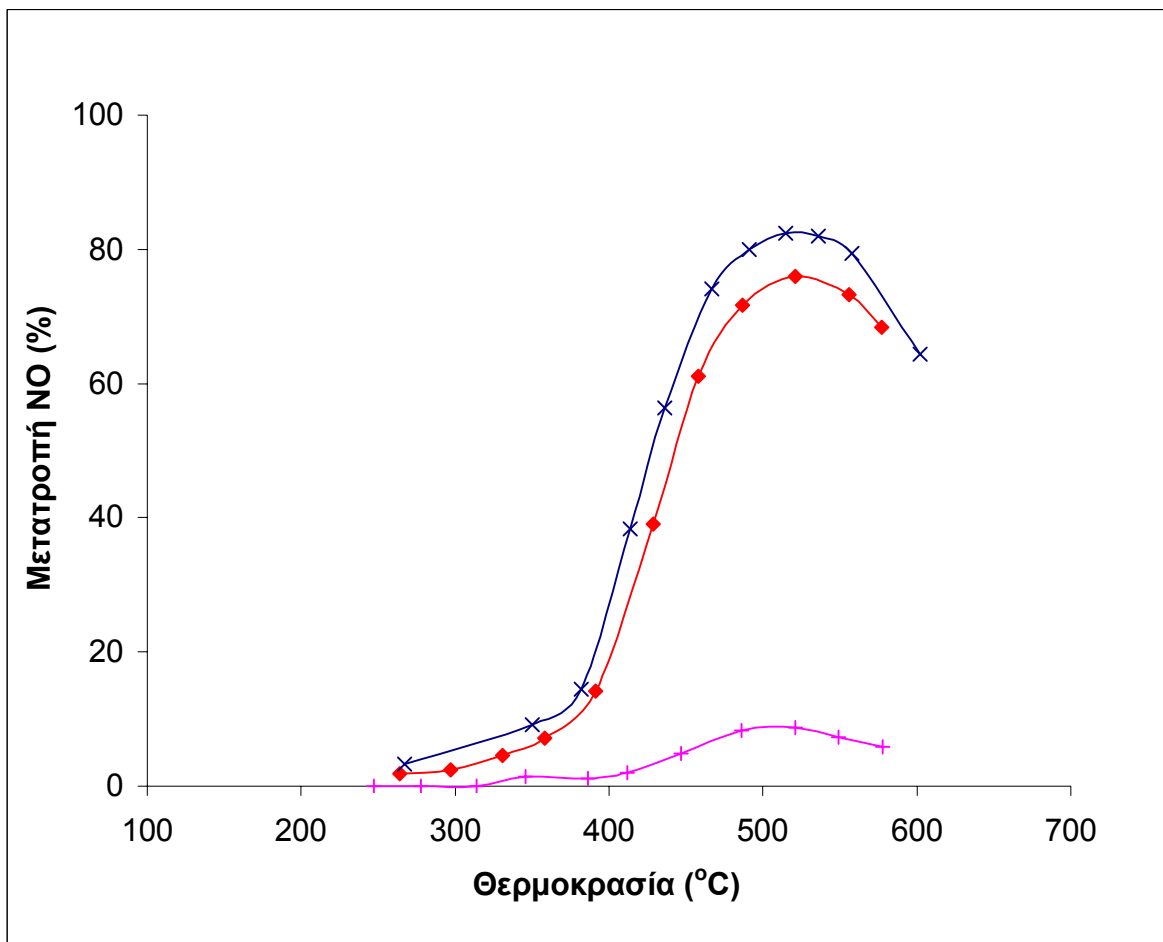
**Σχήμα 27:** Επίδραση της προσθήκης Rh σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

(x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (◇) C6: 2wt%Ag(0.02wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (△) C7: 2wt%Ag(0.05wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (Δ) C8: 2wt%Ag(0.2wt%Rh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



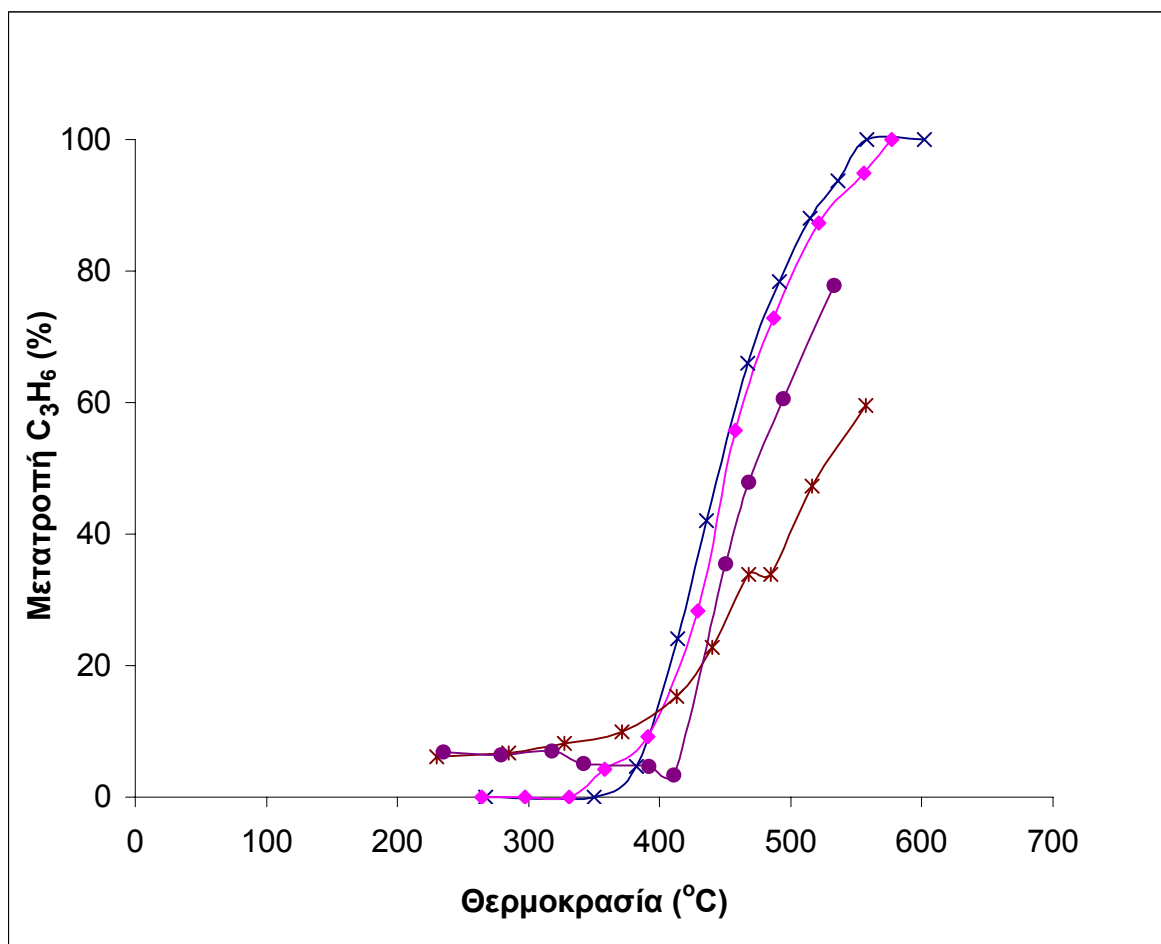
**Σχήμα 28:** Επίδραση της προσθήκης Pt και Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (+) C9: 2wt%Ag(0.5wt%Rb,0.2wt%Pt)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



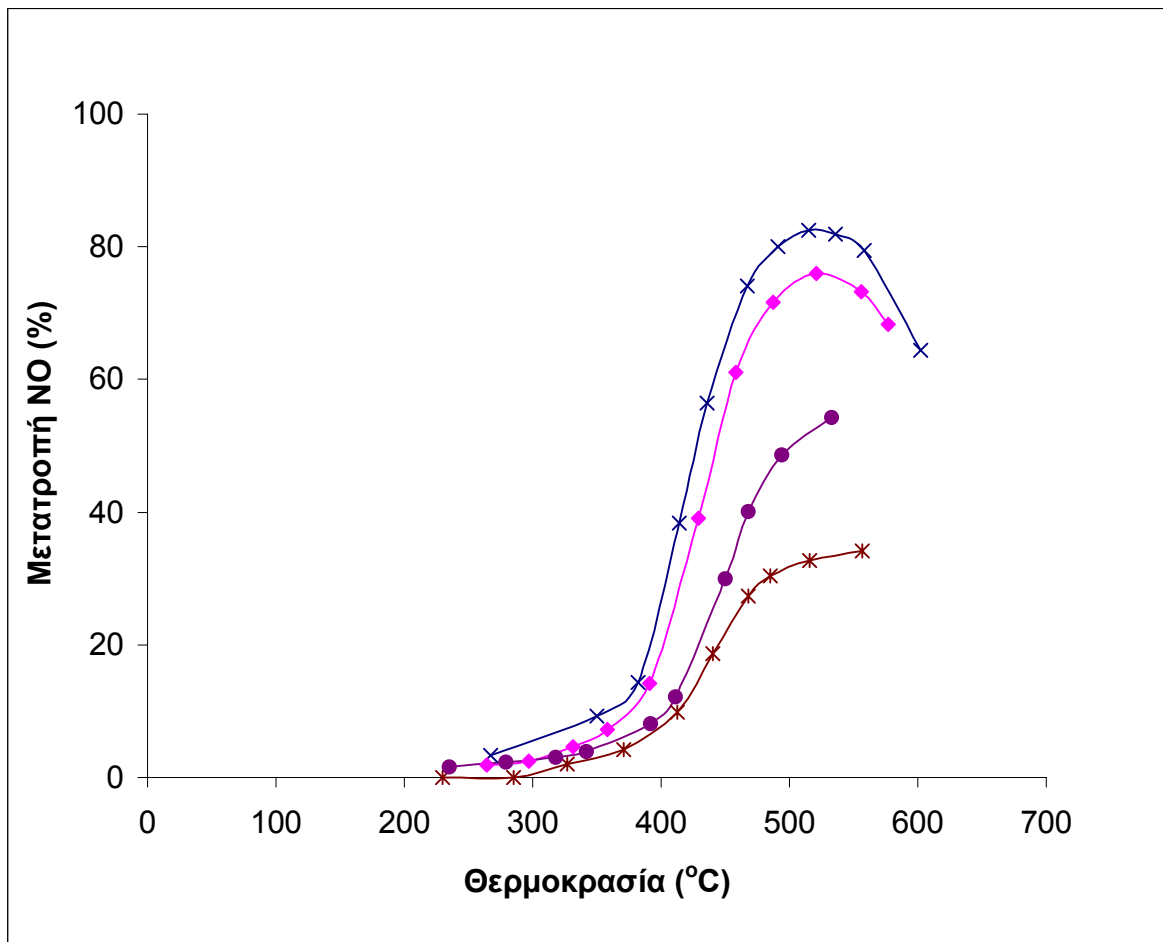
**Σχήμα 29:** Επίδραση της προσθήκης Pt και Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του NO σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (+) C9: 2wt%Ag(0.5wt%Rb,0.2wt%Pt)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



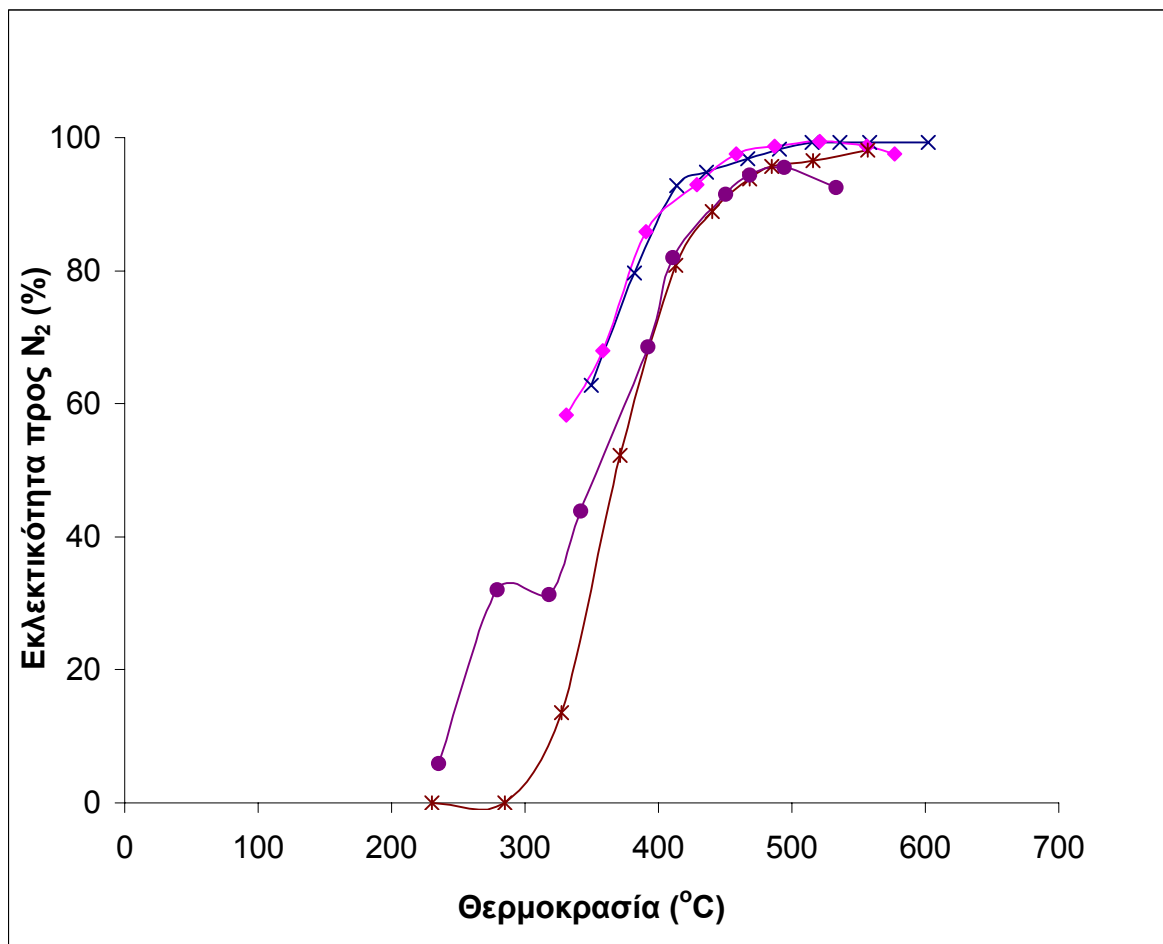
**Σχήμα 30:** Επίδραση της προσθήκης Cs, Na και Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (\*) C10: 2wt%Ag(0.5wt%Cs)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (●) C11: 2wt%Ag(0.5wt%Na)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Σχήμα 31:** Επίδραση της προσθήκης Cs, Na και Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μετατροπή του NO σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

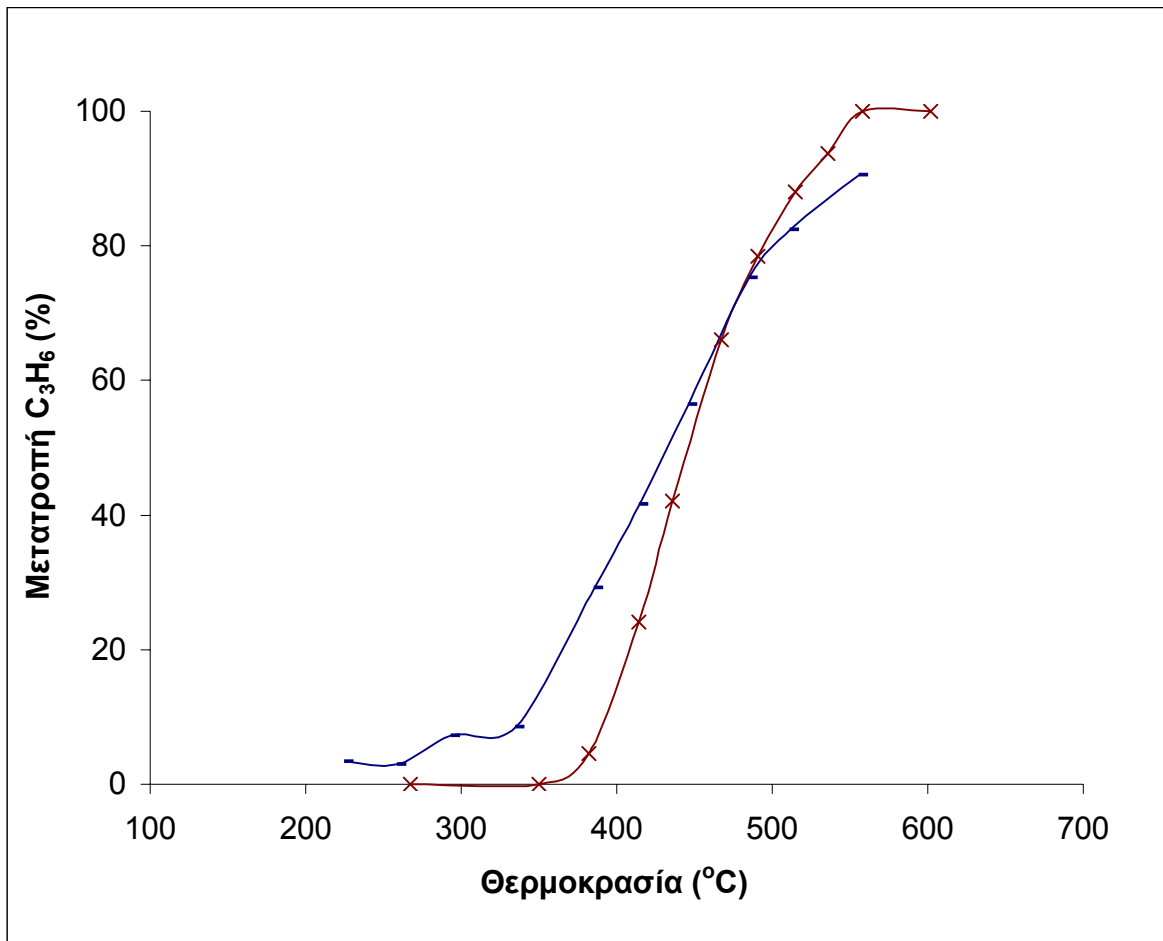
- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (\*) C10: 2wt%Ag(0.5wt%Cs)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (●) C11: 2wt%Ag(0.5wt%Na)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Σχήμα 32:** Επίδραση της προσθήκης Cs, Na και Rb σε 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

- (x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (♦) C3: 2wt%Ag(0.5wt%Rb)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (\*) C10: 2wt%Ag(0.5wt%Cs)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (●) C11: 2wt%Ag(0.5wt%Na)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

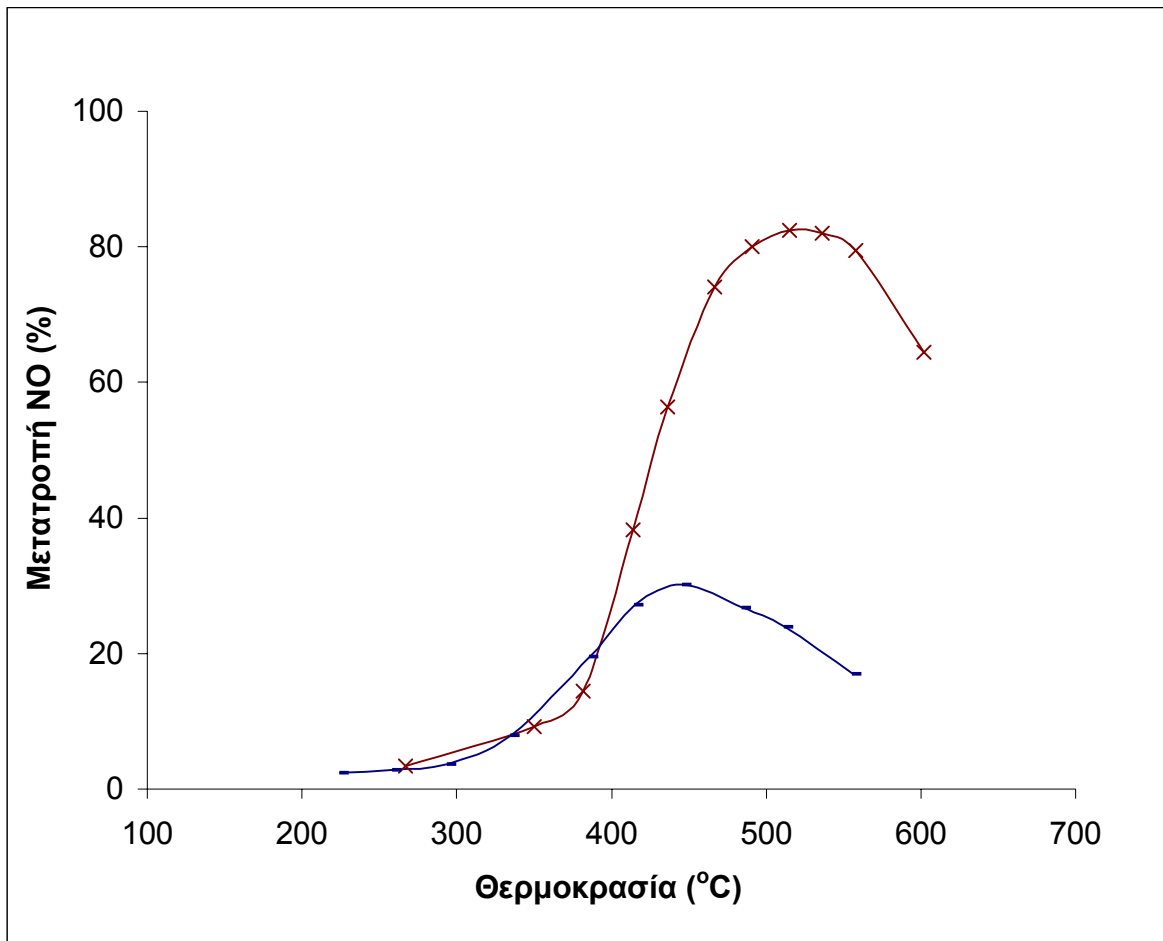




**Σχήμα 33:** Σύγκριση των καταλυτών C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και C13: 2wt%Ag/TiO<sub>2</sub> κατά τη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

(x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

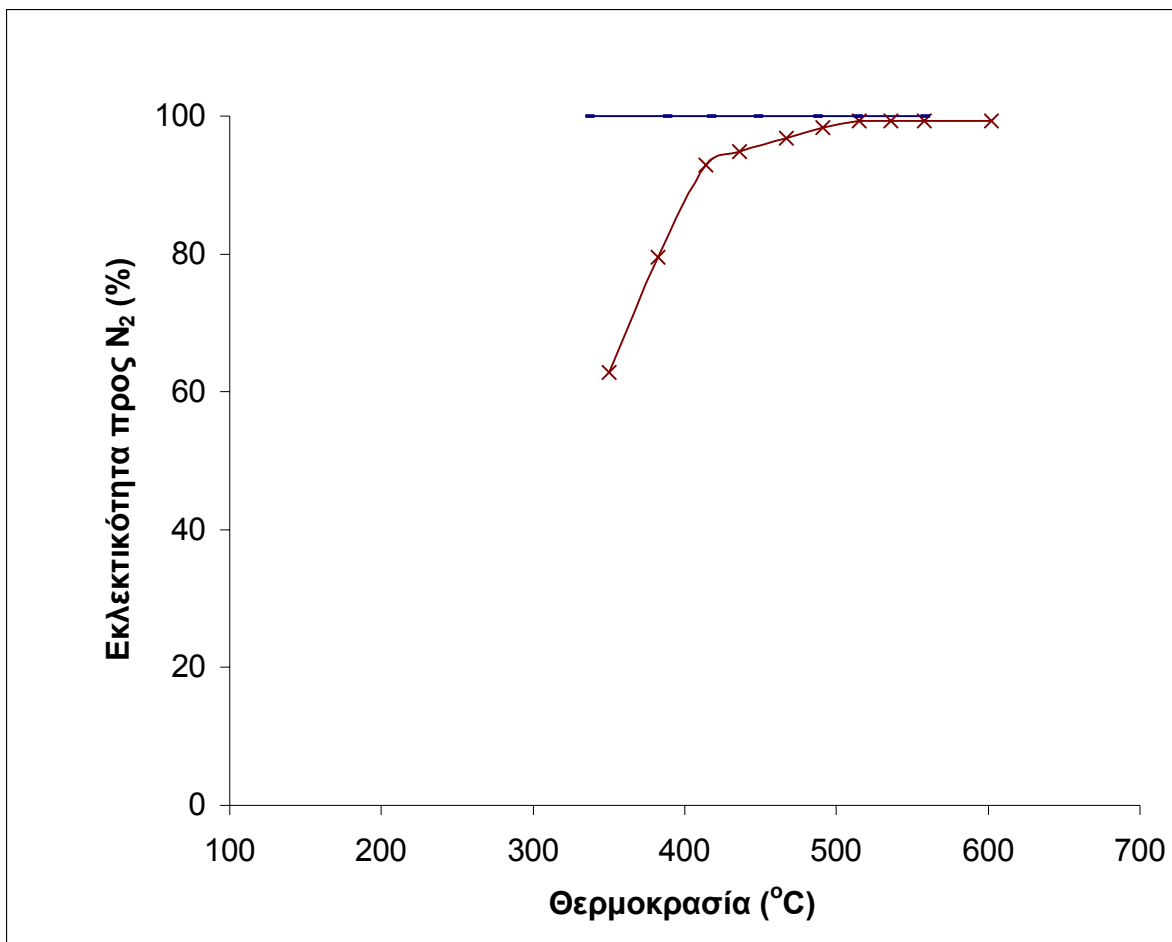
(-) C12: 2wt%Ag/TiO<sub>2</sub>



**Σχήμα 34:** Σύγκριση των καταλυτών C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και C13: 2wt%Ag/TiO<sub>2</sub> κατά τη μετατροπή του NO σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

(x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(-) C12: 2wt%Ag/TiO<sub>2</sub>



**Σχήμα 35:** Σύγκριση των καταλυτών C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και C13: 2wt%Ag/TiO<sub>2</sub> για την εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> σε συνθήκες lean-burn (1000 ppm NO, 1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>).

(x) C1: 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(-) C12: 2wt%Ag/TiO<sub>2</sub>

## 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Μελετώντας συνολικά τα αποτελέσματα (σχήματα 22 έως 35) καταλήγουμε στα παρακάτω γενικά συμπεράσματα:

### 5.1 Επίδραση των αλκαλίων

(i) Προσθήκη αλκαλίου (Rb, Na, Cs) και σε οποιαδήποτε ποσότητα, προκαλεί υποβάθμιση της δραστηριότητας του καταλύτη και ως προς τη μετατροπή του  $C_3H_6$  (σχήματα 22 και 30) και ως προς τη μετατροπή του NO (σχήματα 23 και 31). Τα αποτελέσματα που αφορούν την προσθήκη Cs δεν συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Son et al. [23], σύμφωνα με τα οποία η προσθήκη 0.5 και 1% Cs βελτιώνουν πολύ την καταλυτική δράση του καταλύτη 2wt%Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Είναι σημαντικό βέβαια να σημειωθεί ότι οι Son et al. παρασκεύασαν τους καταλύτες τους με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ενώ οι καταλύτες που μελετήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας παρασκευάστηκαν με το μέθοδο sol-gel.

(ii) Αύξηση της περιεκτικότητας σε Rb οδηγεί εν γένει σε μονότονη μείωση των μετατροπών  $C_3H_6$  και NO (με μικρή εξαίρεση στην μονοτονική υφή αυτής της συμπεριφοράς από τον καταλύτη με 0,2wt%Rb (σχήματα 22 και 23)).

(iii) Η εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> εμφανίζεται εν γένει ανεπηρέαστη από τη παρουσία προωθητή Rb εκτός της περίπτωσης υψηλών φορτίσεων (2wt%Rb) σε προωθητή, όπου παρατηρείται μια αξιοσημείωτη ελάττωση της εκλεκτικότητας (σχήμα 24). Φορτίσεις σε Na και Cs της τάξης των 0.5wt% υποβαθμίζουν την εκλεκτικότητα προς παραγωγή N<sub>2</sub> (σχήμα 32).

### 5.2 Επίδραση ευγενών μετάλλων (Rh)

(i) Προσθήκη Rh σε οποιαδήποτε ποσότητα από αυτές που μελετήθηκαν (0 έως 0.2wt%), προκαλεί σημαντική υποβάθμιση της δραστηριότητας του καταλύτη ως προς τη μετατροπή του NO (σχήμα 26). Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Rh οδηγεί σε αύξηση

της μετατροπής NO σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ . Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ο καταλύτης 2wt%Ag(0.02wt%Rh)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά επιτυγχάνοντας όμως μόνο 60% μέγιστη μετατροπή NO στους  $\sim 540^{\circ}\text{C}$ .

(ii) Προσθήκη Rh (σε περιεκτικότητες 0 έως 0.2wt%) έχει εν γένει παρεμποδιστική δράση στη μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_6$ , ξεκινώντας από τη χειρότερη κατάσταση στη μικρότερη φόρτιση των 0.02wt% (μετατόπιση των θερμοκρασιακών προφίλ σε  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  μεγαλύτερες θερμοκρασίες). Η συμπεριφορά αυτή βελτιώνεται μονότονα με αύξηση της περιεκτικότητας σε Rh έως ότου η μεγαλύτερη δοκιμασθήσα φόρτιση (0.2wt% Rh) οδηγή σε όμοια ή ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά από τον καθαρό Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (σχήμα 25). Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του καταλύτη σε Rh, τόσο αυξάνεται η δραστηριότητά του για την μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

(iii) Η προσθήκη 0.02, 0.05 και 0.2wt%Rh αυξάνει μονότονα την εκλεκτικότητα προς  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $\sim 460^{\circ}\text{C}$  (σχήμα 27). Για αυτές, λοιπόν, τις περιεκτικότητες, αύξηση της περιεκτικότητας σε Rh οδηγεί σε αύξηση της εκλεκτικότητας. Αντίθετα, προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας Rh (0.005wt%) επιφέρει σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας προς παραγωγή  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $\sim 520^{\circ}\text{C}$ .

iv) Η προσθήκη Pt σε ποσοστό 0.2wt% στον καταλύτη 2wt%Ag(0.5wt%Rh)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  αυξάνει τη μετατροπή του  $\text{C}_3\text{H}_6$  ενώ μειώνει σημαντικά τη μετατροπή NO. Επιπλέον, μετά τους  $380^{\circ}\text{C}$  μειώνεται η εκλεκτικότητα προς παραγωγή  $\text{N}_2$ , η οποία τείνει σε μηδενικές σχεδόν τιμές στους  $\sim 540^{\circ}\text{C}$ .

### 5.3 Επίδραση της $\text{TiO}_2$

Ο καταλύτης 2wt%Ag υποστηριγμένος σε φορέα  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει μεγαλύτερη μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_6$  από τον καταλύτη 2%Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $\sim 480^{\circ}\text{C}$  (σχήμα 33). Αντίθετα, η χρήση φορέα  $\text{TiO}_2$  αντί  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  προκαλεί ελάττωση της μετατροπής NO αφού η μέγιστη μετατροπή NO σ' αυτή την περίπτωση είναι μόνο 30% στους  $\sim 450^{\circ}\text{C}$  (δηλαδή 30% μικρότερη μετατροπή NO από τον καταλύτη 2%Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  στην ίδια θερμοκρασία) (σχήμα 34). Όσον αφορά στην εκλεκτικότητα προς παραγωγή

N<sub>2</sub>, ο καταλύτης 2%Ag/TiO<sub>2</sub> επιτυγχάνει 100% εκλεκτικότητα σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν πειραματικά (σχήμα 35).

#### 5.4 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα εκτεταμένων ερευνών από τους Yentekakis et al. [βλέπετε π.χ. 15] η προσθήκη αλκαλίων σε καταλύτες Pt αυξάνει σημαντικά την μετατροπή NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Αναπτύχθηκε μάλιστα από τους ερευνητές ένα μοντέλο που εξηγεί τον τρόπο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών (αλκαλίων-αλκαλικών γαιών) για τη διεργασία της αναγωγής του NO από υδρογονάνθρακες. Τα βασικά στοιχεία αυτού του μοντέλου έχουν ως εξής:

- (i) Η προσθήκη ηλεκτροθετικών προωθητών (αλκαλίων) σε Pt ενισχύει τη ρόφηση των μορίων που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων (π.χ. NO και O<sub>2</sub>) και των προϊόντων της διασπάσής τους (N και O). Η ενίσχυση του δεσμού Pt-NO έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένιση του δεσμού N-O στο μόριο του NO και συνεπώς τη διάσπασή του. Ταυτόχρονα η προσθήκη αλκαλίων στην καταλυτική επιφάνεια εξασθενεί το δεσμό των ροφημένων μορίων που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων (π.χ. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>).
- (ii) Εξαιτίας της ενίσχυσης της διασπαστικής ρόφησης του NO που προκαλεί η προσθήκη Na σε καταλύτες πλατίνας, αναμένεται μείωση της συγκέντρωσης του μοριακού NO στην επιφάνεια του καταλύτη και ως εκ τούτου αύξηση της συγκέντρωσης των ατόμων N και O, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής N<sub>2</sub> εις βάρος της παραγωγής N<sub>2</sub>O. Συνεπώς οι προωθημένοι με Na καταλύτες εμφανίζουν εν γένει δραστικότητα στην αντίδραση αναγωγής του NO από C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και σημαντικά βελτιωμένη εκλεκτικότητα προς N<sub>2</sub> από τους μη προωθημένους καταλύτες.
- (iii) Ωστόσο, σε πολύ υψηλές φορτίσεις προωθητή Na (over-promotion) και παρουσία του υδρογονάνθρακα C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, σχηματίζονται επιφανειακά σύμπλοκα του τύπου Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaNO<sub>3</sub>, τα οποία συσσωρεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη δρώντας παρεμποδιστικά στις ενεργές καταλυτικές θέσεις με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η ρόφηση των αντιδρώντων και συνεπώς να μειώνονται οι ρυθμοί μετατροπής NO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Τα παραπάνω εκτεθέντα αφορούν το μοντέλο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών στους καταλύτες της ομάδας του Pt κατά την αντίδραση της αναγωγής του NO από υδρογονάνθρακες, μοντέλο το οποίο έχει αποδειχθεί σε σειρές πειραματικών μελετών [14-16].

Όσον αφορά τώρα τους καταλύτες Ag και τη συμπεριφορά τους σε αντιδράσεις de-NO<sub>x</sub> με υδρογονάνθρακες, η ικανότητά τους να επιτυγχάνουν ισχυρή διασπαστική ρόφηση του NO, η διασπορά του αργύρου στο φορέα καθώς και ο μηχανισμός της αντίδρασης αναγωγής των NO<sub>x</sub> από τους υδρογονάνθρακες διαφέρουν ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής. Αναλυτικότερα, στους καταλύτες Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ο άργυρος αποτελείται από μεγάλους κρυσταλλίτες μεταλλικού Ag στην επιφάνεια του φορέα, πάνω στον οποίο ροφώνται και τα δύο αντιδρώντα μόρια (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO), με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται πλήρης διασπαστική ρόφηση του NO. Όσον αφορά στη διασπορά του αργύρου, είναι πολύ υψηλή στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάζονται με τη μέθοδο sol-gel, σε αντίθεση με εκείνους που παρασκευάζονται με υγρό εμποτισμό, στους οποίους η διασπορά του αργύρου δεν βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα και συνεπώς επιδέχεται βελτίωση. Σε αυτό το σημείο πρέπει επίσης να τονισθεί ότι σε καταλυτικά συστήματα Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σχηματίζονται κρύσταλλοι μεταλλικού αργύρου στην επιφάνεια του φορέα ενώ σε εκείνους που παρασκευάζονται με τη μέθοδο sol-gel, όπως αυτοί που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, επικρατεί η οξειδωμένη μορφή του αργύρου (Ag<sup>+</sup>).

Βασίζόμενοι στις παραπάνω διαφορές των καταλυτών Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και του μηχανισμού δράσης τους στις De-NO<sub>x</sub> αντιδράσεις με υδρογονάνθρακες που προτίνεται σε προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές μπορούμε να εξηγήσουμε να πειραματικά μας αποτελέσματα τονίζοντας ότι οι φαινομενικές διαφορές με προηγούμενα βιβλιογραφικά αποτελέσματα είναι δικαιολογημένες και ίσως αναμενόμενες αν λάβουμε υπόψιν μας παρακάτω.

Όσον αφορά στους καταλύτες αργύρου που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, στη επιφάνειά τους υπάρχουν μεγάλοι κρυσταλλίτες μεταλλικού Ag, πάνω στον οποίο ροφώνται και τα δύο αντιδρώντα μόρια (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO). Επιπλέον, η διασπορά του αργύρου σε αυτούς τους καταλύτες δεν είναι πλήρης. Τα παραπάνω έχουν

ως αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται πλήρης διασπαστική ρόφηση του NO. Η προσθήκη αλκαλίων σε αυτούς τους καταλύτες (π.χ. Cs) οδηγεί σε ενίσχυση της ρόφησης του NO, βελτίωση της διασποράς του Ag και εξασθένηση του δεσμού N-O. Συνεπώς, διευκολύνεται η διάσπαση του NO και έτσι προκύπτουν άτομα N και O που μπορούν να αντιδράσουν με άλλα άτομα N, ροφημένα μόρια NO και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> δίνοντας τα προϊόντα N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Τα παραπάνω οδηγούν σε προώθηση της δράσης των καταλυτών Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι οποίοι έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, στις De-NO<sub>x</sub> αντιδράσεις, η οποία άλλοστε έχει παρατηρηθεί και από προηγούμενους μελετητές (Son et al [23]) όπως στην περίπτωση της προσθήκης Cs.

Από την άλλη μεριά, σε καταλύτες Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάζονται με τη μέθοδο sol-gel, όπως αυτοί που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία επικρατεί η οξειδωμένη μορφή του αργύρου (Ag<sup>+</sup>), ο οποίος μάλιστα έχει και βέλτιστη διασπορά. Είναι γνωστό ότι ο Ag<sup>+</sup> προωθεί τη ρόφηση των NO<sub>x</sub> με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται ανταγωνιστική ρόφηση C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> και NO [19]. Η προσθήκη ουσιών (αλκάλια: Rb, Cs, Na και ευγενή μέταλλα: Rh, Pt) που θα μπορούσαν να δράσουν ως προωθητές στους καταλύτες που παρασκευάζονται με τη μέθοδο sol-gel είναι πιθανόν να μειώνουν τις ενεργές καταλυτικές θέσεις του αργύρου, εμποδίζοντας τη ρόφηση των αντιδρώντων. Έτσι όχι μόνο δεν μπορούν να βελτιώσουν περαιτέρω τη διασπορά του αργύρου αλλά δρουν παρεμποδιστικά στην καταλυτική δραστηριότητα.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. I.B. Γεντεκάκης, “Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες”, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999
2. Βιολογία Γενικής Παιδείας Γ λυκείου, Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων (2002)
3. A. Fritz, V. Pitchon, Applied Catalysis B: Environmental 13 (1997) 1-25
4. R.M. Heck, R.J. Farrauto, “Catalytic Air Pollution Control”, Van Nostrand Reinhold, USA, 1995
5. L.S. Glebov, A.G. Zakirova, V.F. Tret'yakov, T.N. Burdeinaya, G.S. Akopova, Petroleum Chemistry, 42 No. 3 (2002) 163-194
6. R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 283-303
7. R. Burch, J.A. Sulluvan, T.C. Watling, Catalysis Today 42 (1998) 13-23
8. P. Forzatti, Applied Catalysis A: General 222 (2001) 221-236
9. J. Perez-Ramirez, et.al., Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 285-298
10. T. Holma, et.al., Applied Catalysis B: Environmental 48 (2004) 95-100
11. O.A. Anunziata, et.al., Applied Catalysis A: General xxx (2004) xxx-xxx
12. K. Shimizu, H. Maeshima, A. Satsuma, T. Hattori, Applied Catalysis B: Environmental 18 (1998) 163-170
13. E. Seker, E. Gulari, Journal of Catalysis, 179 (1998) 339-342
14. I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian Applied Catalysis B: Environmental 22 (1999) 123-133
15. I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki, I. Rapakousios, Applied Catalysis B: Environmental, in press (2004)
16. I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikhov, M. Konsolakis, V. Kiouis, Journal of Catalysis, 176 (1998) 82-92
17. N. Macleod, J. Isaak, R.M. Lambert, Journal of Catalysis, 193 (2000) 115-122
18. A. Ueda, M. Haruta, Applied Catalysis B: Environmental 18 (1998) 115-121
19. T.E. Hoost, R.J. Kudla, K.M. Collins, M.S. Chattha, Applied Catalysis B:

- Environmental 13 (1997) 59-67
20. K.A. Bethke, H.H. Kung, Journal of Catalysis, 172 (1997) 93-102
21. F.C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapleton, J.R.H. Ross, Applied Catalysis B: Environmental 30 (2001) 163-172
22. E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon, S. Osuwan, Applied Catalysis A: General 183 (1999) 121-134
23. I.H. Son, M.C. Kim, H.L. Koh, K.L. Kim, Catalysis Letters 75 No 3-4 (2001) 191-197
24. H. He, J. Wang, Q. Feng, Y. Yu, K. Yoshida, Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 273-285
25. A. Kotsifa, T.I. Halkides, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Catalysis Letters 79 No 1-4 (2002) 113-117
26. T.N. Angelidis, S. Christoforou, A. Bongiovanni, N. Kruse, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 197-204
27. F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, Journal of Catalysis, 187 (1999) 493-505