



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (N_2O),
ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΙΡΙΔΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΙΔΙΩΝ »**

*Καμπούρη Σταυρούλα-Αλίνα
(2010050025)*

Εξεταστική Επιτροπή:
*Γεντεκάκης Β. Ιωάννης (Επιβλέπων Καθηγητής)
Παναγιωτοπούλου Παρασκευή,
Δρ Γούλα Γραμματική*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Καταλυτική Διάσπαση του Υποξειδίου του Αζώτου (N_2O), σε Καταλύτες Ιριδίου και Φωσφιδίων», πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της προπτυχιακής εκπαίδευσης μου στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας κ. Ιωάννη Γεντεκάκη, για την ευκαιρία που μου έδωσε, να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και συνάμα σημαντικό περιβαλλοντικό θέμα, καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις του που με καθοδηγούσαν καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Επιπρόσθετα, επιθυμώ να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου, στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή και στην Δρ Γούλα Γραμματική, για την συνεχή και πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή τους, καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και για την τιμή που μου έκαναν, να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Επιπλέον, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ και στο υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου, κ. Βακάκη Νίκο και κα Μποτζολάκη Γεωργία, καθώς και στους συμφοιτητές και φίλους μου Ιωάννα Μπέτση Αργυροπούλου και Χρήστο Παπαγεωργίου για το όμορφο κλίμα συνεργασίας.

Τέλος, στις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να μην συμπεριλάβω την οικογένεια μου και τους κοντινούς μου ανθρώπους που στηρίζουν την κάθε μου επιλογή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η συγκέντρωση του υποξειδίου του αζώτου (N_2O) στην ατμόσφαιρα, είναι σταθερά αυξανόμενη. Το N_2O , αν και μη άμεσα τοξικό (τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις που υπάρχει στην ατμόσφαιρα), αποτελεί επικίνδυνο συστατικό της ατμόσφαιρας, διότι επιτυγχάνει ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, ενώ παράλληλα, έμμεσα (μέσω διάχυσης, φωτοδιάσπασης και μετατροπής του σε NO) λειτουργεί με καταστροφικό χαρακτήρα για το στρατοσφαιρικό όζον. Συμπερασματικά, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης συστημάτων καταστροφής του εν λόγω ρύπου.

Μία από τις σπουδαιότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης του N_2O , είναι η καταλυτική του μετατροπή, το οποίο αποτελεί και το επίκεντρο αυτής της εργασίας. Η καταλυτική μετατροπή του N_2O επιτυγχάνει την «καταστροφή» του ρύπου, μέσω της αναγωγής του σε μοριακό άζωτο και οξυγόνο.

Με την εκπόνηση της παρούσας εργασίας αποσκοπούμε στη διερεύνηση και αξιολόγηση καταλυτικών συστημάτων ως προς την αναγωγή (διάσπαση) του N_2O . Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν καταλύτες ιριδίου (1 wt.%) υποστηριγμένοι σε φορείς απλών και μικτών οξειδίων μετάλλων ($\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 , $Al-Ce$, $Al-Ce-La$, $Al-Ce-Zr$, GDC, φωσφίδιο σιδήρου (Fe_2P) καθώς και καταλύτης ιριδίου (1wt.%) υποστηριγμένος σε φωσφίδιο του σιδήρου (Ir/Fe_2P).

Η καταλυτική ενεργότητα των παραπάνω καταλυτών για την αντίδραση διάσπασης του N_2O μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-650 °C. Επιγραμματικά, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι μέγιστες μετατροπές του κάθε καταλύτη διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους, με τον καταλύτη $Ir/\gamma-Al_2O_3$ να παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά. Η χρήση σύνθετων φορέων μικτών οξειδίων που εμπεριέχουν λανθανίδες ή μέταλλα μετάπτωσης (La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2) φαίνεται να μειώνουν εν γένει την απόδοση του ιριδίου στην εν λόγω καταλυτική διεργασία. Από την άλλη, το φωσφίδιο Fe_2P , δεν φαίνεται να αποτελεί αξιόλογο φορέα για την καταλυόμενη από Ιρίδιο διάσπαση του N_2O , τουλάχιστον σε σύγκριση με τον κλασσικό φορέα της Al_2O_3 . Τέλος, το φωσφίδιο σιδήρου αποδεικνύεται ότι δεν αποτελεί δραστικό υλικό από μόνο του (χωρίς ιρίδιο), για την καταλυτική διάσπαση του N_2O .

ABSTRACT

In recent years the concentration of nitrous oxide (N_2O) in the atmosphere has been progressively increasing. Although N_2O cannot be considered as a directly toxic entity (at least in the concentrations that is present in the atmosphere), it is a dangerous component of the atmosphere, due to its reinforcing action to the greenhouse phenomenon, whereas, at the same time, it has an indirect damaging effect on stratospheric ozone (through its diffusion to the stratosphere, photodegradation at this atmospheric level producing NO; the latter molecule is directly damaging to ozone). It is therefore an urgent priority to develop systems and technologies for the effective abatement of this pollutant from anthropogenic sources emissions.

One of the most important technologies for N_2O abatement is its catalytic decomposition/reduction, which is the target of the present work. In catalytic systems the abatement of this pollutant is achieved by being reduced to molecular nitrogen and oxygen.

In particular, the present work aims to develop and comparatively evaluate catalytic materials that can efficiently decompose N_2O to N_2 and O_2 . Ir was chosen as the base catalyst (active phase): Small loadings of iridium (wt.1wt. %) are supported on metal oxides and mixed metal oxides ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , Al-Ce-O, Al-Ce-La-O, Al-Ce-Zr-O, YSZ, GDC), or on phosphides (Fe_2P), and studied under the de- N_2O process.

The N_2O decomposition activity of the above catalysts was comparatively studied in the temperature range of 150-650 °C. The results have shown that Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is superior to all other catalysts. Lanthanide and/or transition metal oxides into the catalysts support act in general as inhibitors on the Ir-catalysed N_2O decomposition. Iron phosphate alone has marginal catalytic activity for N_2O decomposition at high temperatures, while when used as supporting material of the iridium active phase has not advantageous to the other mixed supports tested de- N_2O activity.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	1
Περίληψη	2
Abstract	3
Κατάλογος πινάκων	6
Κατάλογος διαγραμμάτων	7
Κατάλογος εικόνων	8

A: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1 Το υποξείδιο του αζώτου N_2O

1.1	<u>Εισαγωγικά στοιχεία</u>	9
	1.1.1 Γενικά στοιχεία Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης.....	9
	1.1.2 Χημική δομή και Χημικές ιδιότητες του N_2O	10
	1.1.3 Χρήσεις και μέθοδοι παρασκευής του N_2O	12
1.2	<u>Πηγές εκπομπών του N_2O στην ατμόσφαιρα</u>	15
	1.2.1 Κύριες πηγές του N_2O	15
	1.2.2 Βιομηχανικές πηγές του N_2O	16
1.3	<u>Βλαβερές επιδράσεις του N_2O</u>	18
	1.3.1 Το N_2O ως αέριο θερμοκηπίου	18
	1.3.2 Το N_2O ως καταστροφέας του όζοντος.....	19
1.4	<u>Τεχνολογίες απομάκρυνσης N_2O</u>	21

Κεφάλαιο 2 Καταλυτικά συστήματα για διάσπαση του N_2O

2.1	<u>Εισαγωγικά στοιχεία Περιβαλλοντικής Κατάλυσης</u>	24
2.2	<u>Καταλυτικά συστήματα απομάκρυνσης N_2O</u>	25
2.3	<u>Το Ιρίδιο ως καταλύτης</u>	30
	2.3.1 Εισαγωγικά στοιχεία Ιριδίου	30
	2.3.2 Γενικές Ιδιότητες Ιριδίου	30
	2.3.3 Καταλυτικές Ιδιότητες	32
2.4	<u>Τα Φωσφίδια μετάλλων ως καινοτόμοι καταλύτες</u>	32
	2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία	32
	2.4.2 Γενικές Ιδιότητες και Δομή Φωσφιδίων	33
	2.4.3 Καταλυτικές Ιδιότητες	34

B: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3 Πειραματική Διαδικασία

3.1	<u>Σκοπός</u>	36
3.2	<u>Πειραματική Διάταξη-Οργανολογία</u>	37
3.3	<u>Παρασκευή Καταλυτών</u>	39
	3.3.1 Παρασκευή καταλυτών με βάση το Ιρίδιο.....	39
	3.3.2 Παρασκευή φωσφιδίων μετάλλων.....	41
3.4	<u>Βαθμονόμηση Χρωματογράφου</u>	44
3.5	<u>Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας</u>	45
	3.5.1 Πειραματική Συσκευή.....	47
	3.5.2 Πειραματική Διαδικασία.....	48

Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

4.1	<u>Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας</u>	50
	4.1.1 Απόδοση 1 ^{ης} ομάδας καταλυτών (Ιριδίου)	50
	4.1.2 Απόδοση 2 ^{ης} ομάδας καταλυτών (με Φωσφίδια).....	52
4.2	<u>Συμπεράσματα</u>	53

Κεφάλαιο 5 Βιβλιογραφία.....56

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: «Υποστηριγμένα συστήματα καταλυτών και πειραματικές τους συνθήκες»	26
Πίνακας 2: «Καταλύτες καθαρών οξειδίων και πειραματικές τους συνθήκες»	27
Πίνακας 3: «Καταλύτες μικτών οξειδίων και πειραματικές τους συνθήκες»	28
Πίνακας 4: «Καταλύτες ζεόλιθων και πειραματικές τους συνθήκες»	29
Πίνακας 5: «Καταλύτες μετάλλων και πειραματικές τους συνθήκες»	29
Πίνακας 6: «Φυσικές ιδιότητες φωσφιδίων πλουσίων σε μέταλλα»	33
Πίνακας 7: «Καταλυτικά υλικά ομαδοποιημένα με τυπικό συμβολισμό»	37
Πίνακας 8: «Αναλογίες σύστασης καταλυτών 1 ^{ης} ομάδας»	41
Πίνακας 9: «Πειραματικές συνθήκες»	48
Πίνακας 10: «Τιμές μετατροπής σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για τους καταλύτες της 1 ^{ης} ομάδας»	51
Πίνακας 11: «Μέγιστες τιμές μετατροπής και αντίστοιχες θερμοκρασίες για τους καταλύτες της 2 ^{ης} ομάδας».	53

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: «Ποσοστόγραμμα των πηγών N_2O στην ατμόσφαιρα και η δυναμικότητα τους σε Tg (N)/yr».....	16
Διάγραμμα 2: «διάγραμμα συνεισφορών πηγών για το CO_2 ».....	19
Διάγραμμα 3: «Διάγραμμα συνεισφορών πηγών για το CH_4 ».....	19
Διάγραμμα 4: «Διάγραμμα συνεισφορών πηγών για το N_2O ».....	19
Διάγραμμα 5: «Διάγραμμα περιεκτικότητας του CO_2 ».....	19
Διάγραμμα 6: «Διάγραμμα περιεκτικότητας του CH_4 ».....	19
Διάγραμμα 7: «Διάγραμμα περιεκτικότητας του N_2O ».....	19
Διάγραμμα 8: «Διάγραμμα ροής ρευστοαιωρούμενης καύσης για τη διάσπαση του N_2O ».....	23
Διάγραμμα 10: «Στάδια παρασκευής μικτών οξειδίων»	39
Διάγραμμα 11: «Στάδια προσθήκης ενεργούς φάσεως στους φορείς».....	40
Διάγραμμα 12: «Στάδια παρασκευής φωσφιδίου του σιδήρου Fe_2P »	42
Διάγραμμα 13: «Στάδια προσθήκης ενεργούς φάσεως στο φορέα Fe_2P »	43
Διάγραμμα 14: «Διάγραμμα Ροής πειράματος καταλυτικής ενεργότητας».....	47
Διάγραμμα 15: «Διάγραμμα απόδοσης (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας ($^{\circ}C$), για τους καταλύτες της 1 ^{ης} κατηγορίας Iριδίου»	50
Διάγραμμα 16: «Διάγραμμα απόδοσης (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας ($^{\circ}C$), για τους καταλύτες της 2 ^{ης} κατηγορίας».....	52
Διάγραμμα 17: «Συγκεντρωτικό διάγραμμα απόδοσης (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας ($^{\circ}C$), για όλους τους καταλύτες».....	53

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: « Χημική Δομή Μορίου N_2O ».....	10
Εικόνα 2: «Τύποι κατά Lewis του N_2O ».....	10
Εικόνα 3: «Κρυσταλλικές μορφές φωσφιδίων μετάλλων ».....	34
Εικόνα 4: «Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων ».....	37
Εικόνα 5: «Εστία θέρμανσης».....	37
Εικόνα 6: « Μεταλλικά κόσκινα ».....	37
Εικόνα 7: « Δοχεία αποθήκευσης ».....	37
Εικόνα 8: « Σκεύος λειοτρίβησης».....	37
Εικόνα 9: «Σωλήνας από χαλαζία »	37
Εικόνα 10: « Φούρνος για ξήρανση»	37
Εικόνα 11: « Φούρνος για θέρμανση».....	37
Εικόνα 12: «Συσκευή ChemBET Pulsar TPR/TPD»	38
Εικόνα 13: « Φιάλες αερίων τροφοδοσίας»	38
Εικόνα 14: «Αέριος χρωματογράφος (Shimadzu GC-2014).....	38
Εικόνα 15: « Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό»	38
Εικόνα 16: « Φιάλες αερίων τροφοδοσίας»	38
Εικόνα 17: «Φούρνος με αντιδραστήρα »	38
Εικόνα 18: «θερμόμετρο ».....	38
Εικόνα 19: « Σωλήνας από χαλαζία»	38
Εικόνα 20: « Τμήματα συστήματος τροφοδοσίας »	45
Εικόνα 21: «Φούρνος με αντιδραστήρα	46
Εικόνα 22: « Βαλβίδα Δειγματοληψίας Χρωματογράφου »	46
Εικόνα 23: « Χώρος έκχυσης αερίων σε χρωματογράφο »	46

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο

Το υποξείδιο του αζώτου στην ατμόσφαιρα

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

1.1.1 *Γενικά στοιχεία Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης*

Η ατμοσφαιρική ρύπανση τις τελευταίες δεκαετίες αυξάνεται ραγδαία. Πιο συγκεκριμένα μετά την 'Βιομηχανική Επανάσταση' το πρόβλημα έλαβε τεράστιες διαστάσεις και πλέον συζητάμε για ατμοσφαιρική ρύπανση τέτοιας εμβέλειας, ώστε εκτός από τα τοπικά και εξειδικευμένα προβλήματα, να έχουμε να αντιμετωπίσουμε μακροχρόνια και παγκόσμιας κλίμακας προβλήματα, όπως την *Τρύπα του Οζοντος*, το *Φαινόμενο του Θερμοκηπίου*, *μετεωρολογικές και πλανητικές αλλαγές* σε παγκόσμιο επίπεδο, όπως επίσης *Όξινη βροχή και όξυνση του υδροφόρου ορίζοντα και του εδάφους*.

Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης αποτελούν οι φυσικές πηγές, όπως τα ηφαίστεια, οι φυσικές πυρκαγιές, ο άνεμος και η θάλασσα. Παράλληλα, τα τελευταία χρόνια, οι ανθρωπογενείς πηγές αποτελούν κύριο παράγοντα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στις ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνονται *τα μέσα μεταφοράς* (αυτοκίνητα, πλοία, λεωφορεία, αεροπλάνα, κτλ..) με πολύ μεγάλη συνεισφορά στο πρόβλημα, *η παραγωγή ηλεκτρισμού, η οικιακή θέρμανση, βιομηχανικές καύσεις και βιομηχανικές εκπομπές*, καθώς και *ανεπιθύμητες καύσεις*.

Στην ατμόσφαιρα εντοπίζεται μία τεράστια ποικιλία ρύπων, η οποία συνεχώς εμπλουτίζεται και με νέα είδη, λόγω ανάπτυξης και παραγωγής νεώτερων χημικών προϊόντων από τις παραγωγικές μονάδες. Οι ρύποι εκτός από *πρωτογενείς και δευτερογενείς*, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν και ανά είδος σε *μη Οργανικές ανθρακούχες ενώσεις*, σε *Οργανικές ενώσεις*, σε *ενώσεις που περιέχουν Θείο*, σε *ενώσεις που περιέχουν Άζωτο*, σε *σωματίδια ύλης*, σε *επικίνδυνες και τοξικές ουσίες* καθώς και σε *φωτοχημικά οξειδωτικά*.

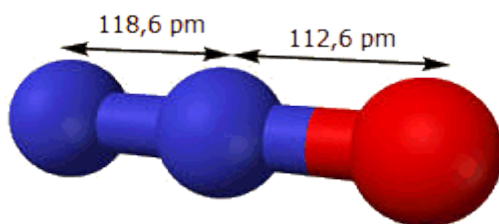
Στην κατηγορία των ενώσεων που περιέχουν άζωτο συμπεριλαμβάνονται, εκτός των άλλων και οι ρύποι *υποξείδιο του αζώτου (N_2O)*, *μονοξείδιο και διοξείδιο του Αζώτου (NO και NO_2)*, *αμμωνία (NH_3)* και *νιτρικό οξύ (HNO_3)*, οι οποίοι αποτελούν σταθερούς και επομένως μόνιμα μετρήσιμους ατμοσφαιρικούς ρύπους και ως εκ τούτου παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

Πιο συγκεκριμένα, τα οξείδια του αζώτου (γνωστά ως NO_x), και ιδιαίτερα το μονοξείδιο (NO) και το διοξείδιο του Αζώτου (NO_2), είναι από τους βασικότερους αέριους ρύπους. Με την εισαγωγή τους στην ατμόσφαιρα και κατά τη διάρκεια της παραμονής τους, τόσο οι οργανικοί όσο και οι ανόργανοι ρύποι (οι προερχόμενοι από καύση) υφίστανται πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μέσω φυσικοχημικών διεργασιών. Μια επιπλέον δυσκολία αποτελεί η δημιουργία δευτερογενών ρύπων, λόγω συνεργιστικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα.

Το υποξείδιο του αζώτου N_2O είναι ένα σημαντικό αέριο, που συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και παρουσιάζει μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα (περίπου 150 χρόνια). Η συνεισφορά του στο φαινόμενο του

θερμοκηπίου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του διοξειδίου του άνθρακα CO₂. Στην στρατόσφαιρα υφίσταται φωτόλυση και οξείδωση και αποτελεί μια σημαντική πηγή των στρατοσφαιρικών οξειδίων του αζώτου, τα οποία συμμετέχουν στην καταστροφή του όζοντος [1α].

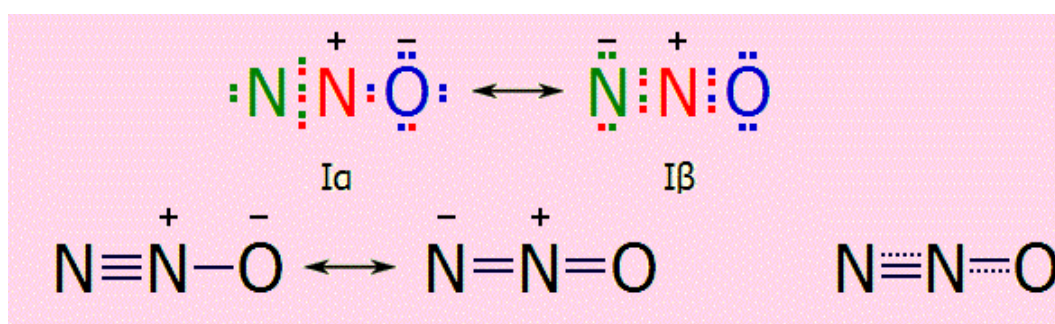
1.1.2 Χημική δομή και Χημικές ιδιότητες του N₂O



Εικόνα 1: Χημική δομή μορίου N₂O (με μπλε τα άτομα N με κόκκινο το άτομο O)

Το υποξείδιο του αζώτου παρουσιάζει αξιοσημείωτες ομοιότητες με το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Πιο αναλυτικά, το N₂O έχει γραμμική δομή (N=N=O), παρόμοια με εκείνη του CO₂ (O=C=O). Και τα δύο οξείδια έχουν ουσιαστικά την ίδια σχετική μοριακή μάζα, ενώ παράλληλα το σημείο ζέσεως του N₂O (-88,5°C) βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο ζέσεως (ακριβέστερα στο σημείο εξάχνωσης) του CO₂ (-78°C).

Η ποσοτική περιγραφή του είδους των δεσμών, των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων στο N₂O αποτελούσε πάντοτε ένα πρόβλημα για τους θεωρητικούς χημικούς. Το μόριο του υποξειδίου του αζώτου είναι γραμμικό και μη-συμμετρικό μόριο του οποίου η ηλεκτρονιακή μορφή μπορεί να παρασταθεί με τη μεσομέρεια που υποδηλώνεται (κυρίως) από τους κατά Lewis τύπους Ια και Ιβ ή (ισοδύναμα) τους τύπους ΙΙα και ΙΙβ. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι προαναφερθέντες τύποι.



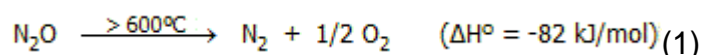
Εικόνα 2: Τύποι κατά Lewis του N₂O [2]

Και στις δύο μεσομερείς μορφές και στα τρία άτομα τηρείται ο κανόνας της οκτάδας (octet rule). Επιπλέον, και στις δύο μορφές το μεσαίο άτομο αζώτου έχει περίσσειμα θετικού φορτίου, αφού παρέχει ηλεκτρόνιο είτε στο άτομο οξυγόνου (μορφή α'), είτε στο ακρινό άτομο αζώτου (μορφή β'), τα οποία έτσι διαθέτουν περίσσειμα αρνητικού φορτίου. Επικρατέστερη μορφή είναι η Ια (ή ΙΙα), που είναι και πιο συμβατή με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου ως προς το άζωτο.

Και οι δύο μορφές συνενώνονται στον τύπο III (δομή συντονισμού), που υποδηλώνει τάξη δεσμού 2 έως 3 για το δεσμό N-N (ακριβής τιμή: 2,73) και 1 έως 2 για τον δεσμό O-N (ακριβής τιμή: 1,61). Το μόριο εμφανίζει μια (κατά μέση τιμή) άνιση κατανομή φορτίου, που οδηγεί σε μια σχετικώς μικρή τιμή διπολικής ροπής 0,166 D (Debye). Κατά πάσα πιθανότητα το αρνητικό σκέλος του διπόλου βρίσκεται προς το άτομο του οξυγόνου, λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτροαρνητικότητας του O έναντι του N, όπως και λόγω της ισχύος του δεσμού N-N (δηλ. επικρατεί η δομή Ia ή η IIa) [2].

Χημικές ιδιότητες

Σε συνήθεις θερμοκρασίες το υποξειδίο του αζώτου είναι ουσιαστικά χημικώς αδρανές. Δεν αντιδρά με οξέα, βάσεις, ισχυρά αναγωγικά ή οξειδωτικά μέσα, ακόμη και με τα μέταλλα των αλκαλίων και τα αλογόνα. Λόγω της μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης της διάσπασής του, το N₂O απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από τους 600°C) για να καταστεί θερμοδυναμικώς ασταθές και να διασπαστεί στα συστατικά του παρέχοντας σημαντικά ποσά θερμότητας (αντίδραση 1):



Η καταλυτική διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αποτελεί ερευνητικό αντικείμενο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος μετά τη διαπίστωση του γεγονότος ότι το N₂O αποτελεί αέριο θερμοκηπίου και λόγω των προσπαθειών που καταβάλλονται για τη μείωση των βιομηχανικών εκπομπών του.

Το N₂O θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ανυδρίτης του ασταθούς υπονιτρώδους οξέος (hyponitrous acid, H₂N₂O₂), στο σημείο που και το CO θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ανυδρίτης του μυρμηκικού οξέος. Ωστόσο, αν και τα δύο οξείδια αποτελούν προϊόντα αφυδάτωσης των δύο οξέων (αντιδράσεις 2 και 3), οι αντιδράσεις αυτές δεν διαθέτουν την αντιστρεπτότητα που προϋποθέτει ο όρος "ανυδρίτης οξέος", ώστε τα δύο οξείδια να χαρακτηρισθούν ανυδρίτες των αντίστοιχων οξέων.

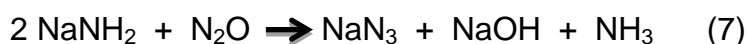


Κάθε καύσιμο αέριο (π.χ. υδρογόνο, μεθάνιο, ακετυλένιο) καίγεται σε μίγμα με το υποξειδίο του αζώτου παρέχοντας φλόγα μεγάλης θερμοκρασίας, δεδομένου ότι κατά την καύση αποδίδεται και η ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στο ίδιο οξειδωτικό (αντιδράσεις 4-6):



Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί το ότι το N₂O, παρά το ότι δρα σαν το οξυγόνο, δεν διατηρεί τη ζωή και είναι ασφυκτικό αέριο, αφού μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποδώσει το οξυγόνο του ή γενικά να δράσει ως οξειδωτικό.

Μία από τις λίγες αντιδράσεις του υποξειδίου του αζώτου είναι ο σχηματισμός αζιδίων κατά την αντίδρασή του με τήγμα αμιδίων των αλκαλίων (αντίδραση 7). Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται για τη βιομηχανική παραγωγή νατραζιδίου (NaN_3), που αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή πυροκροτητών και καψυλίων, όπως και κύριο συστατικό του μίγματος που χρησιμοποιείται για την ακαριαία (σχεδόν εκρηκτική) παραγωγή αζώτου στους αερόσακους ασφαλείας των αυτοκινήτων. Επιπλέον νατραζίδιο μπορεί να παραχθεί και με την απ' ευθείας αντίδραση υποξειδίου του αζώτου με διάλυμα νατρίου σε υγρή αμμωνία, χωρίς να χρειαστεί η προηγούμενη απομόνωση του νατραμιδίου (αντίδραση 8) [2].



1.1.3 Χρήσεις και μέθοδοι παρασκευής του N_2O

Χρήσεις του N_2O

Το υποξείδιο του αζώτου χρησιμοποιείται ως *αναισθητικό αέριο*. Η χρήση του γίνεται σχεδόν αποκλειστικά στην οδοντιατρική και κυρίως ως αγχολυτικό ("χαλαρωτικό") και ως συμπλήρωμα άλλων τοπικών αναισθητικών. Χορηγείται μαζί με οξυγόνο σε αναλογία $\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2$ από 40:60 έως 70:30 και δρα σχεδόν αμέσως, ενώ αποβάλλεται μέσα σε 3-5 λεπτά από τον οργανισμό μετά τη χορήγηση. Ο ασθενής υπόκειται σε μια ήπια νάρκωση, εξακολουθεί να είναι δεκτικός σε προφορικές εντολές και τα αμυντικά για τον οργανισμό αντανακλαστικά (βήχας, λαρυγγικός σπασμός) λειτουργούν κανονικά. Οι πρώτες συσκευές για την διοχέτευση του αερίου ήταν γνωστές ως «nitrous oxide inhalers», οι οποίες σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να είναι απλή η αποθήκευση και η χορήγηση του αερίου μέσω ενός αναπνευστικού ασκού από ελαστικό καουτσούκ και ύφασμα. Σήμερα έχουν αντικατασταθεί με αυτόματες μηχανές, που αποδίδουν το αέριο με ακρίβεια και σε ορισμένες δόσεις αναμιγνύοντάς το σε ρυθμιζόμενες αναλογίες με οξυγόνο. Είναι αυτονόητο ότι απαιτείται καλός εξαερισμός των ιατρείων στα οποία γίνεται χρήση του αερίου.

Το υποξείδιο του αζώτου χρησιμοποιείται ευρύτατα και ως *πρόσθετο τροφίμων*. Δρα ως αντιοξειδωτικό, βακτηριοστατικό, αφριστικό, ως προωθητικό αέριο και ως αέριο συσκευασίας. Βρίσκεται υπό πίεση σε μεταλλικά κάνιστρα που περιέχουν κρέμα γάλακτος (whipped cream), γνωστή ως "σαντιγί", όπως επίσης και για τη πλήρωση πακέτων με τσιπς και παρόμοια πρόχειρα γεύματα (σνακς). Το υποξείδιο του αζώτου είναι εξαιρετικά διαλυτό στις λιπαρές ουσίες και η κρέμα που βρίσκεται στο κάνιστρο, όταν βρεθεί στην ατμοσφαιρική πίεση "φουσκώνει" και αποκτά τετραπλάσιο περίπου όγκο από εκείνο που είχε στο κάνιστρο [3].

Χρήση του N_2O γίνεται και ως *ενισχυτής της απόδοσης μηχανών αυτοκινήτων*. Αναλυτικότερα, στους κυλίνδρους της μηχανής αυτοκινήτου, ο αέρας αναμιγνύεται με ατμούς του καυσίμου (βενζίνη, πετρέλαιο), τα οποία καίγονται, παράγοντας πολλαπλάσιο όγκο μίγματος διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών,

που ασκεί πίεση και ωθεί τα πιστόνια της μηχανής. Έτσι, τίθεται περιορισμός ως προς την ποσότητα του καυσίμου που μπορεί να εισαχθεί στη μηχανή, αφού θα πρέπει να βρίσκεται υπό καθορισμένη αναλογία με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Εάν μέρος του αέρα ή ολόκληρη η ποσότητά του αντικατασταθεί από υποξείδιο του αζώτου, η μηχανή μπορεί να δεχθεί περισσότερο καύσιμο. Επιπλέον, το υποξείδιο του αζώτου μπορεί να εισαχθεί στη μηχανή υπό την υγρή του μορφή, γεγονός που επιτρέπει την εισαγωγή επιπλέον ποσοτήτων καυσίμου. Η "έκρηξη" αυτού του μίγματος παράγει ακόμη μεγαλύτερους όγκους αερίων και δημιουργεί ακόμη εντονότερη πίεση στα πιστόνια της μηχανής, αυξάνοντας εξαιρετικά την απόδοσή της. Στην αύξηση αυτή συνεισφέρουν και τα ποσά ενέργειας που εκλύονται κατά τη θερμική διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου [3].

Μέθοδοι παρασκευής N₂O

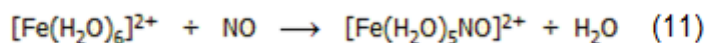
❖ Βιομηχανική μέθοδος παρασκευής N₂O

Το υποξείδιο του αζώτου παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με θερμική διάσπαση στερεού νιτρικού αμμωνίου (αντίδραση 1) ή ισομοριακού μίγματος NaNO₃ και (NH₄)₂SO₄. Η ίδια αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την εργαστηριακή παρασκευή μικρών ποσοτήτων του αερίου.

Το νιτρικό αμμώνιο διασπάται στην περιοχή θερμοκρασιών 180-250°C, αλλά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300°C η αντίδραση γίνεται εκρηκτική. Στο άλας αυτό, συνυπάρχουν μία αναγωγική ομάδα (κατιόν αμμωνίου, N με αριθμό οξειδώσεως -3) και μία οξειδωτική ομάδα (νιτρικό ανιόν, N με αριθμό οξειδώσεως +5) και το γεγονός αυτό το καθιστά "μετασταθερό". Έτσι, το NH₄NO₃ πρέπει να θεωρηθεί γενικά ως μια χημική ένωση, που απαιτεί προσεκτικούς χειρισμούς και υπάρχει ιστορικό τρομακτικών εκρήξεων του.

Στη βιομηχανική παρασκευή υποξειδίου του αζώτου ο αντιδραστήρας που περιέχει το NH₄NO₃ θερμαίνεται με υπέρθερμο ατμό στους 250°C και επειδή η αντίδραση διάσπασής του είναι εξώθερμη, απαιτείται προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας. Ωστόσο, παρά τον έλεγχο αυτό υπήρξαν περιπτώσεις εκρήξεων που κατέστρεψαν τόσο τα εργοστάσια, όσο και τις παρακείμενες κατοικίες (το 1966 στη βιομηχανία 'Ohio Chemical', στο Montreal και το 1977 στη βιομηχανία 'Air Products & Chemicals, στο Delaware City').

Σε μικρό ποσοστό το NH₄NO₃ διασπάται προς N₂ και NO (αντίδραση 2), αλλά και προς NH₃ και HNO₃. Το παραγόμενο N₂O πρέπει να απαλλαχθεί από μικροποσότητες όξινων (NO₂, HNO₃) και αλκαλικών προσμίξεων (NH₃) με διαβίβαση των αερίων προϊόντων διάσπασης μέσω διαλυμάτων ισχυρής βάσης και ισχυρού οξέος, ενώ μικροποσότητες NO δεσμεύονται με διάλυμα FeSO₄, σχηματίζοντας ένα καστανόχρωμο σύμπλοκο. (αντίδραση 11) [4]:

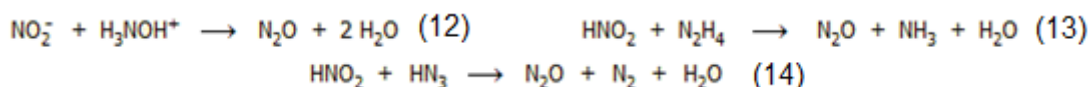


❖ Εργαστηριακή μέθοδος παρασκευής

Η θερμική διάσπαση του νιτρικού αμμωνίου αποτελεί την κύρια και συχνότερα αναφερόμενη εργαστηριακή μέθοδο παρασκευής μικρών ποσοτήτων υποξειδίου του αζώτου. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή για τους λόγους που προαναφέρθηκαν δεν είναι ασφαλής και έχουν προταθεί διάφορες παραλλαγές της.

Αναφέρεται πως η προσθήκη μικρής ποσότητας φωσφορικών αλάτων καθιστά τη διάσπαση του NH_4NO_3 εφικτή και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και επομένως ασφαλέστερη. Μια επίσης ασφαλέστερη παραλλαγή της μεθόδου, βασίζεται στη θέρμανση διαλύματος NH_4NO_3 σε αραιό HNO_3 παρουσία χλωριούχου άλατος.

Μια ασφαλής εργαστηριακή παρασκευή υποξειδίου του αζώτου, που δεν βασίζεται στο NH_4NO_3 , πραγματοποιείται με ανάμιξη υδατικών διαλυμάτων νιτρώδους άλατος (π.χ. NaNO_2) και άλατος υδροξυλαμίνης (π.χ. $\text{H}_3\text{NOH}+\text{Cl}^-$) (αντίδραση 12). Η αντίδραση είναι εξώθερμη και ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, ενδεχομένως θα χρειαστεί ψύξη του αντιδρώντος μίγματος για να αποφευχθεί μια έντονη αντίδραση. Ανάλογη είναι και η παρασκευή υποξειδίου του αζώτου με αντίδραση νιτρώδους άλατος με άλατα υδραζίνης ή του υδραζωτικού οξέος σε όξινο περιβάλλον (αντιδράσεις 13 και 14). Σε κάθε περίπτωση, και με τις αντιδράσεις αυτές το λαμβανόμενο αέριο, μπορεί να περιέχει μικροποσότητες άλλων τοξικών οξειδίων του αζώτου (NO , NO_2) και δεν είναι κατάλληλο για εισπνοή, αν προηγουμένως δεν υποστεί διαδικασία καθαρισμού:



Μικροποσότητες υποξειδίου του αζώτου (μαζί με άλλα οξείδια του αζώτου) μπορεί να παραχθούν κατά την αντίδραση σχετικά αραιού νιτρικού οξέος με μέταλλα. Καλύτερες αποδόσεις λαμβάνονται κατά την αναγωγή του νιτρικού οξέος με διάλυμα Sn(II) σε HCl (αντίδραση 15):



Ανάλογα, υποξείδιο του αζώτου παράγεται κατά την οξείδωση μυρμηκικού και οξαλικού οξέος με νιτρικό οξύ. Το υποξείδιο του αζώτου αποτελεί σημαντικό παραπροϊόν της βιομηχανικής παραγωγής νιτρικού οξέος με οξείδωση της αμμωνίας, όπως επίσης και της οξείδωσης της κυκλοεξανόλης με νιτρικό οξύ για την παρασκευή αδιπικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες για την παρασκευή Nylon [2],[5].

1.2 Πηγές Εκπομπών του N₂O στην ατμόσφαιρα

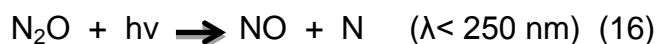
1.2.1 *Κύριες πηγές του N₂O*

Αν και σε ίχνη, το υποξείδιο του αζώτου πάντοτε αποτελούσε κανονικό συστατικό της ατμόσφαιρας. Το N₂O αποτελεί ένα αέριο του μεταβολισμού των βακτηρίων, έτσι εκπομπές του από βακτήρια του εδάφους και των ωκεανών, έκαναν το αέριο αυτό, κανονικό συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης, εδώ και πολλά εκατομμύρια χρόνια. Ωστόσο, η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξάνει γραμμικά με τον χρόνο με ρυθμό 0,2 έως 0,3%, λόγω της εκπομπής του από ανθρωπογενής πηγές. Αναπόφευκτα σήμερα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις τάξης των 320-330 ppb (μέρη στο δισεκατομμύριο). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να καθίσταται επιτακτική η επιβολή της μέτρησης, του ελέγχου της συγκέντρωσης του N₂O, καθώς και ο περιορισμός των εκπομπών, επειδή δρα τόσο ως αέριο θερμοκηπίου, όσο και ως αέριο καταστροφικό για τη στιβάδα του όζοντος.

Σε μια σχετικά πρόσφατη έκθεση (2010) της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency), εκτιμάται πως η ετησίως εκλυόμενη ποσότητα N₂O στην ατμόσφαιρα είναι (κατά μέσον όρο) 18,8 εκατομμύρια τόνοι, από τα οποία 12,1 εκατομμύρια τόνοι (το 64%) προέρχεται από φυσικές πηγές, αν και τα δεδομένα αλλάζουν από χρόνο σε χρόνο. Χονδρικά, το 1/3 του ετησίως εκλυόμενου στην ατμόσφαιρα N₂O οφείλεται στις δραστηριότητες του ανθρώπου, είναι δηλαδή ανθρωπογενές [6].

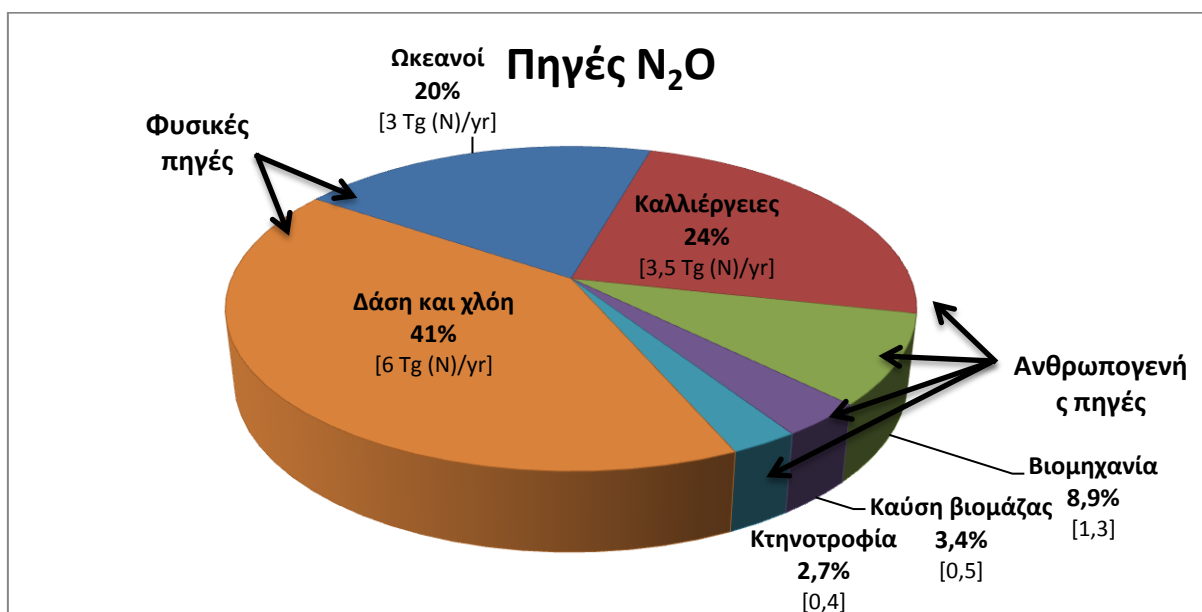
Το ατμοσφαιρικό υποξείδιο του αζώτου, έχει ως σημαντικότερη πηγή του το έδαφος και τους υδρότοπους, όπου διάφοροι μικροοργανισμοί του εδάφους (απονιτρωτικά βακτήρια) αποδομούν το πρωτεϊνικό άζωτο σε αέριο άζωτο και N₂O. Κατά αντίστροφη πορεία, υπάρχουν επίσης μικροοργανισμοί που ανάγουν το N₂O σε αναερόβιες συνθήκες. Πιστεύεται ότι αυτός είναι ο κύριος αν όχι ο μοναδικός μηχανισμός καταστροφής του N₂O, στη ζώνη της τροπόσφαιρας, αφού προηγηθεί διάλυση του στα νερά των λιμνών, θαλασσών και ωκεανών. Η δυναμικότητα όμως αυτού του μηχανισμού δεν είναι σημαντική, εφόσον καθορίζεται και από τον ρυθμό απορρόφησης του N₂O από τα ύδατα, που είναι επίσης επουσιώδης.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του υποξειδίου του αζώτου, εξαιτίας της εξαιρετικά υψηλής σταθερότητας του στην τροπόσφαιρα, με την πάροδο του χρόνου, οδεύει αργά, αλλά σταθερά στην στρατόσφαιρα. Η ζώνη αυτή της ατμόσφαιρας θεωρείται η βασική ζώνη καταστροφής του N₂O. Συμπερασματικά το εκλυόμενο στην ατμόσφαιρα N₂O θα καταστραφεί τελικώς, σχεδόν αποκλειστικά στη στρατόσφαιρα με τη διαδικασία της φωτοαποσύνθεσης, αφού πρώτα οδεύσει στη ζώνη αυτή της ατμόσφαιρας (κατακρατητής), όπου η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ικανή να φωτοδιασπάσει. Η διαδικασία της φωτοαποσύνθεσης του N₂O περιλαμβάνει τις εξής αντιδράσεις (αντιδράσεις 16,17):



Ο βασικός λοιπόν κύκλος του N₂O στη φύση περιλαμβάνει την παραγωγή του στο έδαφος, τη διάχυση του προς τη στρατόσφαιρα και τέλος τη φωτοαποσύνθεσή του. Η απομάκρυνση του στο έδαφος και τα ύδατα θεωρείται αμελητέα.

Μια μελετημένη εκτίμηση (από την IPCC, 1995) των πηγών του N_2O στην ατμόσφαιρα με την αντίστοιχη δυναμικότητα τους, παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (διάγραμμα 1). Από το σχήμα συνάγεται μία συνολική τροφοδοσία της ατμόσφαιρας με ρυθμό της τάξης των $14,7 \text{ Tg (N)/yr}$. Η IPCC εκτιμά επίσης ένα ρυθμό κατανάλωσης του N_2O στην τροπόσφαιρα της τάξης των $12,3 \text{ Tg (N)/yr}$. Η διαφορά των $14,7 - 12,3 = 2,4 \text{ Tg (N)/yr}$ είναι μικρότερη από την τιμή που θα ικανοποιούσε την πραγματικά μετρούμενη αύξηση της συγκέντρωσης του N_2O στην ατμόσφαιρα. Πράγματι, η μετρούμενη αύξηση που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, ικανοποιείται με μία διαφορά της τάξης των $3,9 \text{ Tg (N)/yr}$, το οποίο συνεπάγεται ότι η συνολική εισροή N_2O στην ατμόσφαιρα, πρέπει να αναθεωρηθεί στο επίπεδο των $16,2 \text{ Tg (N)/yr}$, τιμή που τελικώς συνάδει με τη μετρούμενη συσσώρευση του στην ατμόσφαιρα [1β].



Διάγραμμα 1: Ποσοστόγραμμα των πηγών N_2O στην ατμόσφαιρα και η δυναμικότητά τους σε $Tg (N)/yr$ [1β]

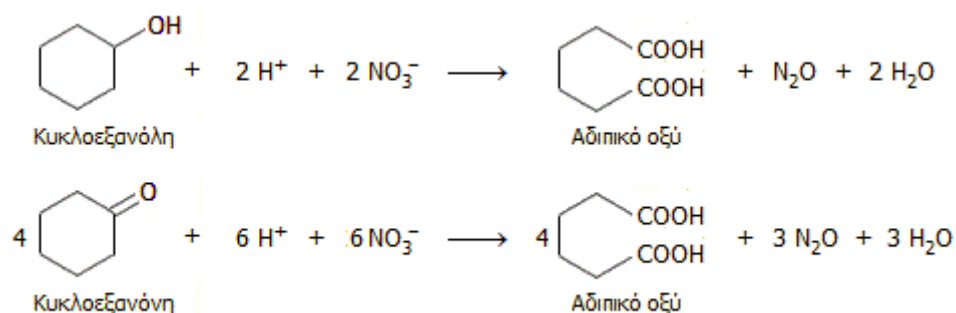
Όπως λοιπόν φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, από τις ανθρωπογενείς πηγές του N_2O , κυριότερη είναι η **γεωργία** (καλλιέργειες), με ετήσια συνεισφορά 2 έως 4 εκατομμυρίων τόνων. Παράγεται από βακτηρίδια τόσο κατά τις διαδικασίες νιτροποίησης (nitrification, οξειδωση αμμωνιακών αλάτων προς νιτρικά άλατα), όσο και κατά τις διαδικασίες απονιτροποίησης ή απονίτρωσης (de-nitrification, διάσπαση των νιτρικών αλάτων προς N_2 και N_2O). Έτσι, μεγάλες ποσότητες N_2O , παράγονται κατά τη βακτηριακή διάσπαση μέρους των τεραστίων ποσοτήτων αμμωνιακών ή αζωτούχων λιπασμάτων, όπως επίσης και των απορριμμάτων εκτρεφόμενων των ζώων.

1.2.2 Βιομηχανικές πηγές του N_2O

Οι εκπομπές από βιομηχανικές δραστηριότητες παράγουν το 20% του ανθρωπογενούς υποξειδίου του αζώτου. Υποξείδιο του αζώτου παράγεται ως παραπροϊόν από τη βιομηχανική παραγωγή νιτρικού οξέος, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό του (85%) προέρχεται από τη βιομηχανική παραγωγή Nylon.

Παραγωγή αδιπικού οξέος [2]

Για κάθε τόνο παραγόμενου αδιπικού οξέος (adipic acid), που αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή Nylon, με οξείδωση της κυκλοεξανόλης ή της κυκλοεξανόνης (ή μίγμα τους) με νιτρικό οξύ, παράγονται 300 kg N₂O. οι αντιδράσεις είναι οι εξής:

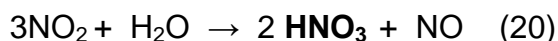
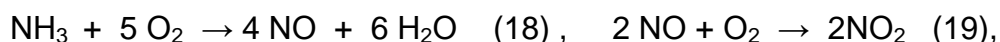


Το αδιπικό οξύ είναι επίσης ενδιάμεσο προϊόν στην παραγωγή polyester-polyol, ένα υλικό που χρησιμοποιείται στην πολυουρεθάνη.

Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή Nylon, εκτιμάται ότι ευθύνεται περίπου για το 10% της ετήσιας αύξησης του ατμοσφαιρικού N₂O. Λόγω των ιδιαίτερα μεγάλων ποσοτήτων N₂O που παράγονται κατά τη βιομηχανική παραγωγή αδιπικού οξέος, καταβάλλονται προσπάθειες αξιοποίησης και ανακύκλωσης του παραγόμενου N₂O.

Παραγωγή νιτρικού οξέος [2]

Το νιτρικό οξύ είναι ένα ανόργανο συστατικό, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή συνθετικών λιπασμάτων. Το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται επίσης, και στην παραγωγή αδιπικού οξέος, εκρηκτικών, στην εγχάραξη μετάλλων και στην επεξεργασία σιδηρούχων μετάλλων. Το νιτρικό οξύ παράγεται μέσω της οξείδωσης αμμωνίας, που πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία δημιουργεί το N₂O ως δραστικό παραπροϊόν που εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Η παραγωγή του πραγματοποιείται σε τρεις χημικές αντιδράσεις (αντιδράσεις 18,19,20) :



Το μονοξείδιο του αζώτου, που παράγεται ως ενδιάμεσο στην παραγωγή του νιτρικού οξέος, διασπάται σε N₂O και NO₂ σε υψηλές τιμές πιέσεων. Σύμφωνα με την IPCC, η παραγωγή νιτρικού οξέος αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των εκπομπών N₂O που προέρχονται από τις βιομηχανικές διεργασίες.

Τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων

Όπως έχουμε αναφέρει οι διαδικασίες καύσης, αποτελούν σημαντική πηγή του υποξειδίου του αζώτου. Πιο συγκεκριμένα, πολλές μελέτες αποδεικνύουν πως η αυτοκινητοβιομηχανία, χρησιμοποιώντας τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς

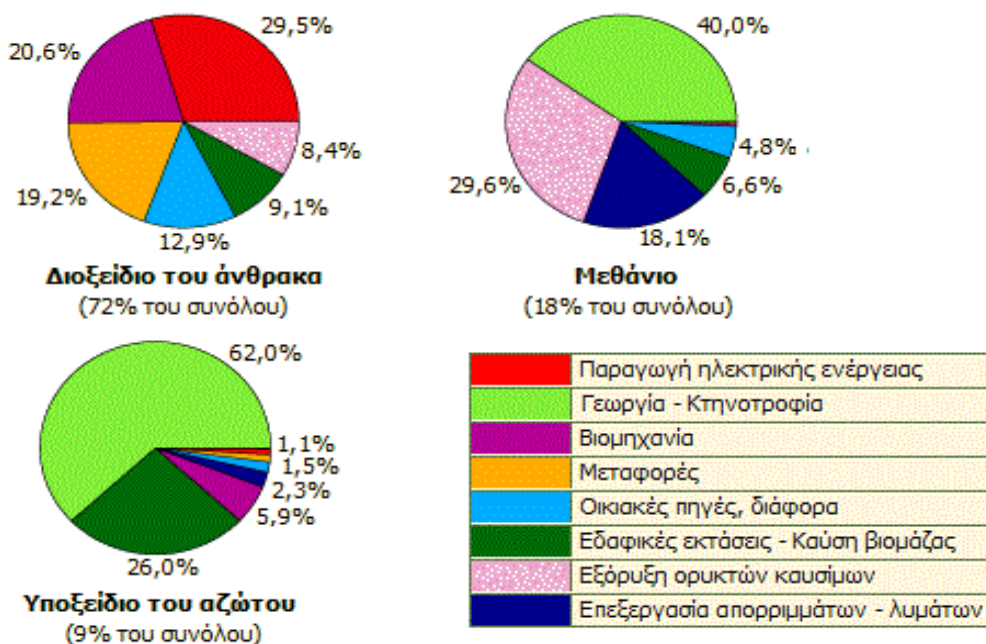
(TWCs), με ευγενή μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (Platinum Group Metals, PGMs), αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές πηγές N_2O . Αναλυτικότερα, ένα σημαντικό μέρος του NO κατά τη διάρκεια της αναγωγής του στον καταλυτικό μετατροπέα, μετατρέπεται σε N_2O (αντί του επιθυμητού N_2), ως αποτέλεσμα της ημιτελούς αναγωγής του NO από τα αναγωγικά είδη που συνυπάρχουν στα καυσάερια (CO , άκαυστοι υδρογονάνθρακες). Αυτό δικαιολογεί γιατί η αναγωγή του N_2O επί μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου, έχει ιδιαίτερη σημασία, τουλάχιστον όσο αναφορά την τριοδική καταλυτική χημεία.

1.3 Βλαβερές επιδράσεις του N_2O

1.3.1 Το N_2O ως αέριο θερμοκηπίου

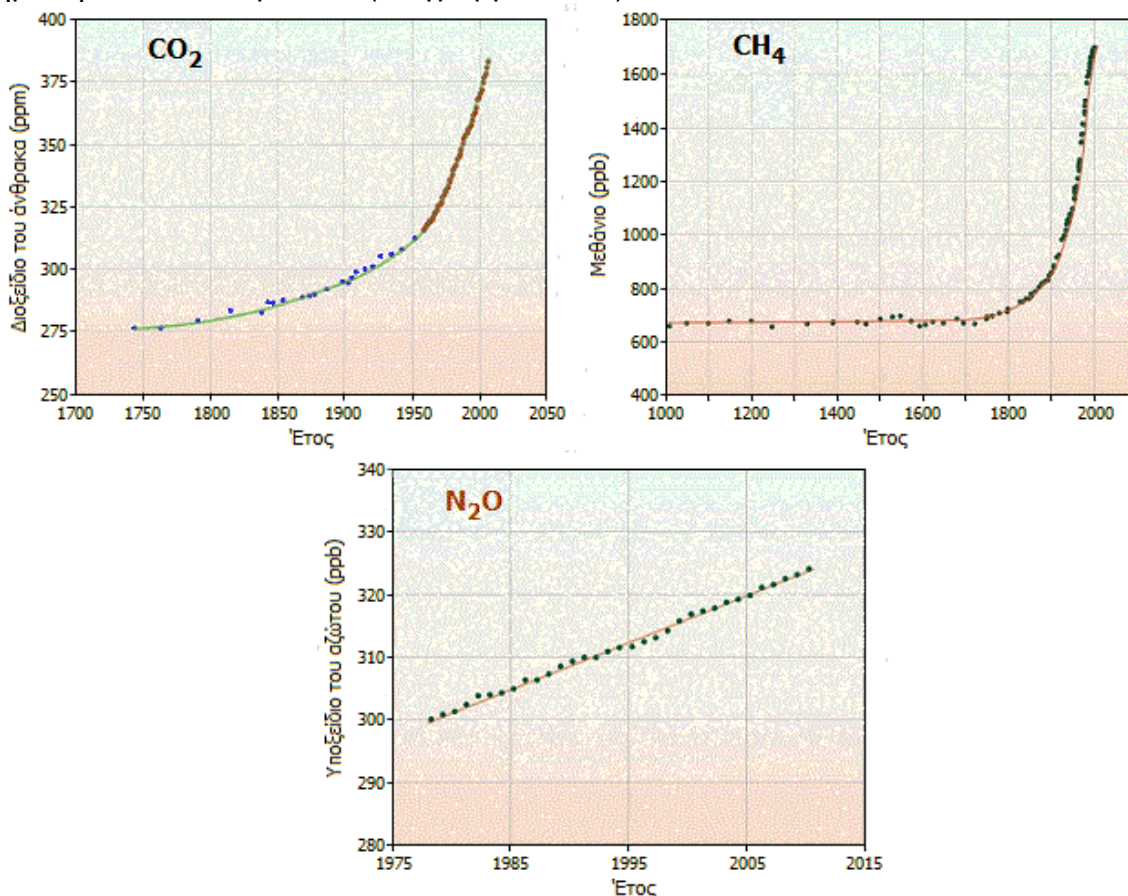
Η παρουσία του υποξειδίου του αζώτου στην τροπόσφαιρα σχετίζεται με έντονη συνεισφορά στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το υποξείδιο του αζώτου λοιπόν, αποτελεί "**αέριο θερμοκηπίου**" έχοντας την ικανότητα να απορροφά την υπέρυθρη ακτινοβολία (δηλ. ικανότητα "παγίδευσης" της θερμότητας) περίπου 270 φορές εντονότερα απ' όσο το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 (ο υπολογισμός βασίζεται στη σχέση βάρους και σε χρονικό ορίζοντα 100 ετών). Έρχεται λοιπόν, τρίτο σε σειρά σπουδαιότητας από άποψη συμβολής αέριων ουσιών ανθρωπογενούς προέλευσης, μετά το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 6% (από άποψη αποτελέσματος) της συνολικής συνεισφοράς του ανθρώπου στην αύξηση των αερίων θερμοκηπίου.

Στα σχήματα (διαγράμματα 2-4) που ακολουθούν φαίνονται αναλυτικά οι συνεισφορές των βασικότερων «αερίων του Θερμοκηπίου» καθώς επίσης και τα ποσοστά των ανθρωπογενών πηγών τους [2].



Διαγράμματα: 2 (διάγραμμα συνεισφορών πηγών για το CO_2), 3 (διάγραμμα συνεισφορών πηγών για το CH_4), 4 (διάγραμμα συνεισφορών πηγών για το N_2O) [7]

Ακολουθώς, παρατίθενται και τα διαγράμματα αύξησης της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας στα τρία κυριότερα "αέρια θερμοκηπίου", λόγω των διαφόρων δραστηριοτήτων του ανθρώπου (διαγράμματα 5-7).

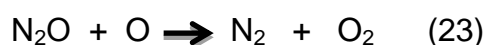
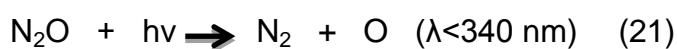


Διαγράμματα: 5 (διάγραμμα περιεκτικότητας του CO₂), 6 (διάγραμμα περιεκτικότητας του CH₄), 7 (διάγραμμα περιεκτικότητας του N₂O) [7]

1.3.2 Το N₂O ως καταστροφέας του όζοντος

Το N₂O είναι αέριο που συμβάλλει στην καταστροφή του όζοντος. Μάλιστα, σήμερα, μετά την απαγόρευση της παραγωγής των χλωροφθορανθράκων (CFC), το υποξείδιο του αζώτου θεωρείται πλέον ως ο κύριος "καταστροφέας" της στιβάδας του όζοντος.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το υποξείδιο του αζώτου, ως σχετικά αδρανές αέριο, φθάνει με βραδύ ρυθμό, ουσιαστικά αναλλοίωτο στην στρατόσφαιρα. Στη ζώνη αυτή της ατμόσφαιρας υπόκειται σε φωτοχημική διάσπαση, ή αντιδρά με ατομικό οξυγόνο, όπως δείχνει η παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων (αντιδράσεις 21-24):



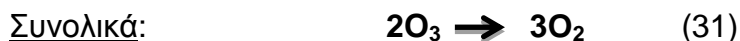


Μέσω λοιπόν των παραπάνω αντιδράσεων, η διάσπαση του N_2O θα οδηγήσει εκτός των άλλων στην παραγωγή του ενεργού ρύπου μονοξειδίου του αζώτου NO (αντιδράσεις 22 και 23). Ο σχηματισμός του ρύπου NO , στη συνέχεια θα διαδραματίσει καταστροφικό ρόλο για το στρατοσφαιρικό όζον, το στρώμα δηλαδή του όζοντος, το οποίο προστατεύει τον πλανήτη από τη βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία του ηλίου **UV**. Μάλιστα η αντίδραση 24, θεωρείται η κύρια πηγή του μονοξειδίου του αζώτου, NO στη στρατόσφαιρα. Πράγματι, έχει αποδειχτεί ότι η αντίδραση του N_2O με ατομικό οξυγόνο, O οδεύει κατά 58% προς σχηματισμό NO (αντίδραση 24) και κατά 42% προς σχηματισμό μοριακού αζώτου, N_2 και μοριακού οξυγόνου, O_2 (αντίδραση 23).

Κατόπιν του σχηματισμού NO σε αυτά τα ατμοσφαιρικά ύψη, η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος από αυτό, συντελείται με βάση τον κάτωθι κύκλο αντιδράσεων:



Στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας, όπου επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, είναι δυνατόν να επιτελεστεί και ένας άλλος κύκλος εις βάρος της ύπαρξης του όζοντος (αντιδράσεις 28-30):



Η αντίδραση φωτόλυσης του NO_3 στον παραπάνω κύκλο, είναι μία ταχύτατη αντίδραση (με ρυθμό της τάξης των $0,2 \text{ s}^{-1}$) και συνήθως επιτελείται προς δύο κατευθύνσεις (αντιδράσεις 32,33):



Με την αντίδραση 32 να εμφανίζεται περίπου 8 φορές επικρατέστερη της αντίδρασης 33 [1].

1.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης N₂O

Η μείωση των εκπομπών του N₂O μπορεί να επιτευχτεί κατά βάση με δύο τρόπους, είτε με τη μείωση παραγωγής του, είτε μετά την εκπομπή του, όπου η κατάλυση προσφέρει την δυνατότητα μείωσης του N₂O με άμεση διάσπαση του σε άζωτο και οξυγόνο. Ο έλεγχος των εκπομπών N₂O, προερχόμενων από την γεωργία, είναι δύσκολος ως προς την επίτευξη του, εξαιτίας φαινομένων διάχυσης.

Οι εκπομπές N₂O που μπορούν να μειωθούν, σχετίζονται με την παραγωγή χημικών και την βιομηχανία ενέργειας. Οι εκπομπές από την χημική βιομηχανία, αφορούν κυρίως τις εγκαταστάσεις παραγωγής αδιπικού οξέος και νιτρικού οξέος. Οι εκπομπές από τις μεταγενέστερες πηγές N₂O είναι λιγότερο σημαντικές και μη μετρίσιμες ακόμα. Οι στατικές διαδικασίες καύσης άνθρακα (και γενικότερα ορυκτών καυσίμων), βιομάζας, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, επίσης συνεπάγονται σημαντικές εκπομπές N₂O, ενώ η ποσοτικοποίηση τους δεν είναι εφικτή. Επιπλέον, οι εκπομπές από τα μέσα μαζικής μεταφοράς εμπεριέχουν μεγάλη ποικιλία ρύπων, καθιστώντας δύσκολη την ανάπτυξη αποτελεσματικών καταλυτών [8].

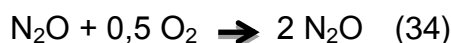
Τεχνολογίες στις μονάδες παραγωγής αδιπικού οξέος [9α]

Στις μονάδες παραγωγής αδιπικού οξέος, οι κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου (NO_x) είναι η *εκτεταμένη απορρόφηση*, η *θερμική αναγωγή*, η *οξειδωση του N₂O* προς NO, η *καταλυτική διάσπαση του N₂O* και η *διάσπαση του N₂O στην αέρια φάση*.

Η **εκτεταμένη απορρόφηση** μειώνει της εκπομπές NO_x αυξάνοντας την απόδοση του πύργου απορρόφησης, είτε με επιμήκυνση του ύψους του, είτε τοποθετώντας και ένα δεύτερο πύργο σε σειρά. Η τεχνολογία όμως αυτή αφορά μόνο την απομάκρυνση των NO_x και όχι τον έλεγχο του N₂O, το οποίο δεν δεσμεύεται ικανοποιητικά.

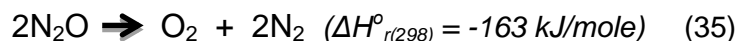
Η **θερμική αναγωγή**, είναι μία μέθοδος μείωσης κυρίως των NO_x, κατά την οποία τα αερολύματα αναμιγνύονται με περίσσεια καυσίμου και εισέρχονται σε φούρνο, όπου θερμαίνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία ανάφλεξης του καυσίμου. Κατόπιν τα αέρια διοχετεύονται σε θαλάμους, ώστε να εξασφαλιστεί ο απαραίτητος χρόνος παραμονής για την καύση της περίσσειας του καυσίμου. Η απόδοση της μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία και την περίσσεια του καυσίμου.

Η **οξειδωση του N₂O προς NO** είναι μία από τις περισσότερο επικερδείς διεργασίες στις μονάδες παραγωγής αδιπικού οξέος, εφόσον δύναται η επαναχρησιμοποίηση του NO για την παραγωγή νιτρικού οξέος. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής (αντίδραση 34):



Η **καταλυτική διάσπαση του N₂O** προς τα στοιχεία του, άζωτο και οξυγόνο, πραγματοποιείται σε διάφορους καταλύτες πολύτιμων μετάλλων,

μετάλλων μετάπτωσης και αλκαλικών γαιών, οξειδίων μετάλλων, περοβσκιτών και ζεολίθων. Η αντίδραση της μεθόδου είναι (αντίδραση 35):

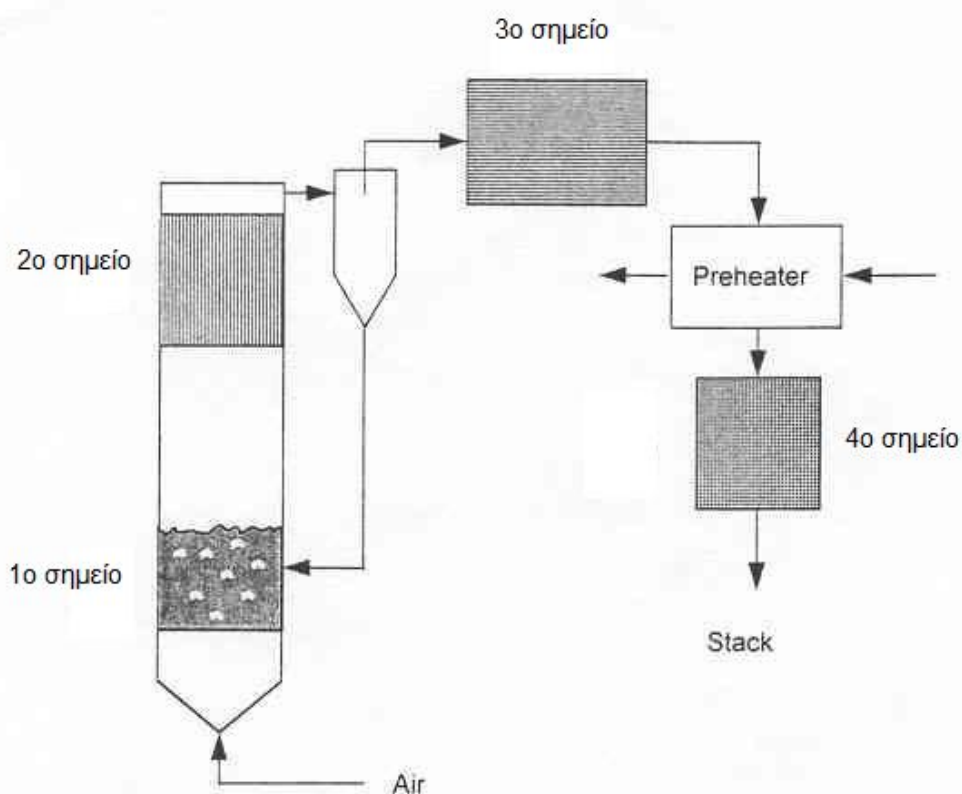


Ωστόσο, οι θερμοκρασίες έναυσης είναι υψηλές και μειώνονται μόνο με την παρουσία υδρογονανθράκων. Η μέθοδος αυτή συνιστάται όταν οι συγκεντρώσεις του N_2O είναι χαμηλές.

Η μέθοδος **διάσπασης του N_2O στην αέρια φάση** γίνεται στις θερμοκρασίες και στη ζώνη οξείδωσης της φλόγας, όπου το N_2O διασπάται από ρίζες H^\cdot και OH^\cdot . Το N_2O που εισάγεται σε αυτή τη ζώνη διασπάται σε σημαντικό βαθμό. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την επεξεργασία αερολυμάτων με υψηλή συγκέντρωση υποξειδίου του αζώτου.

Ρευστοαιωρούμενη καύση

Στην καύση σε ρευστοποιημένες κλίνες, υπάρχουν αρκετές θέσεις στην εγκατάσταση, στις οποίες μπορεί να εφαρμοστεί ο καταλύτης, όπως στη κλίνη (1^ο σημείο), στο επάνω μέρος του freeboard (2^ο σημείο), μετά τον θερμό κυκλώνα (3^ο σημείο), ή μετά τον προθερμαντήρα του αέρα (4^ο σημείο).



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα ροής ρευστοαιωρούμενης καύσης για τη Διάσπαση του N_2O [10]

Τα σημεία αυτά υπαγορεύουν και τον τύπο του καταλύτη, λόγω των θερμοκρασιακών επιπέδων που επικρατούν σε καθένα από αυτά. Έτσι στο πρώτο και δεύτερο σημείο, στα οποία οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 1000-1200 K, ο καταλύτης πρέπει να εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα και αντοχή στο διοξείδιο του θείου SO₂. Για τους λόγους αυτούς, προτιμούνται συστήματα μικτών οξειδίων, όπως περοβσκίτες. Στο τρίτο σημείο η θερμοκρασία κυμαίνεται από 800-1100 K και κρίνεται επιτακτική η θερμική αντοχή. Τέλος, στο τέταρτο σημείο, στο οποίο επικρατούν θερμοκρασίες από 500-600 K απαιτείται η εφαρμογή ενός καταλυτικού συστήματος με υψηλή ενεργότητα, όπως παρουσιάζουν αυτά των ζεολίθων [10].

Τα καταλυτικά συστήματα, αποτελούν μία σπουδαία τεχνολογία απομάκρυνσης του N₂O και αποτελούν το επίκεντρο της συγκεκριμένης εργασίας. Αυτά τα συστήματα αναλύονται λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 2°

Καταλυτικά συστήματα για διάσπαση του N₂O

2.1 Εισαγωγικά στοιχεία Περιβαλλοντικής Κατάλυσης

Στον τομέα της αντιμετώπισης των εκπομπών αέριων ρύπων, η επιστήμη εκείνη που έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι η «Περιβαλλοντική Κατάλυση» (Environmental Catalysis). Είναι μία σχετικά νέα επιστημονική περιοχή. Η περιβαλλοντική κατάλυση δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών και συστημάτων, τα οποία θα έχουν ενισχυμένη εκλεκτικότητα και απόδοση για διάφορες αντιδράσεις, όπως:

- αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου,
- αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών ενώσεων,
- αντιδράσεις καταλυτικής καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων,
- αντιδράσεις ελέγχου των SO_x,
- καθώς επίσης, όλων εκείνων των αντιδράσεων που η επίτευξη τους έχει ως αποτέλεσμα τον έλεγχο εκπομπών, από διάφορες διεργασίες καύσης υγρών και αέριων υδρογονανθράκων και γαιανθράκων ή παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων.

Γενικότερα, η περιβαλλοντική κατάλυση ασχολείται με πάσης φύσεως προβλήματα ρύπανσης, είτε της ατμόσφαιρας, είτε των υδάτινων πόρων, που μπορούν να αντιμετωπιστούν με καταλυτικές αντιδράσεις.

Εφόσον, ένα μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας προέρχεται από το αυτοκίνητο, η περιβαλλοντική κατάλυση δίνει ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις εκείνες που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων των αυτοκινήτων, ήτοι στις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου και πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών ενώσεων. Τα τελευταία χρόνια και για τους λόγους που αναφέρθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια, έγιναν μελέτες για την εφαρμογή των καταλυτικών τεχνολογιών στην απομάκρυνση του υποξειδίου του αζώτου, N₂O από τα απαέρια. Σε υψηλές θερμοκρασίες (της τάξεως άνω των 500°C) το N₂O δύναται να μετατραπεί σε N₂, ωστόσο σε πολλές πρακτικές περιπτώσεις αποδεικνύεται αντοικονομικό. Απόρροια αυτού είναι τα καινοτόμα καταλυτικά υλικά που αναπτύσσονται, να στοχεύουν σε αναβαθμισμένες καταλυτικές ιδιότητες, σε τέτοιο βαθμό, ώστε να ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στα συνεχώς αυστηρότερα όρια που θεσπίζονται. Παράλληλα, τα νέα τεχνολογικά αυτά προϊόντα επιδιώκεται να είναι οικονομικότερα των υπαρχόντων [1].

2.2 Καταλυτικά συστήματα για την απομάκρυνση του N₂O

Ένα ευρύ φάσμα καταλυτών έχουν ελεγχθεί για την αναγωγή του N₂O (de-N₂O). Σε αυτό περιλαμβάνονται καταλύτες από μέταλλα μετάπτωσης και ευγενή μέταλλα, καθαρά και μικτά οξειδία μετάλλων όπως περοβσκίτες (ορυκτό οξείδιο του ασβεστίου και του τιτανίου) και συστήματα ζεόλιθων.

Στους *καταλύτες μετάλλων* περιλαμβάνονται μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος (Pt), ο χρυσός (Au), ο άργυρος (Ag), το παλλάδιο (Pd), το ρόδιο (Rh), το γερμάνιο (Ge), στους οποίους η διάσπαση του N₂O έγκειται, σε γενικές γραμμές, σε θερμοκρασίες κάτω των 650 K (~377°C). Μεταξύ αυτών, καταλύτες που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα, εμφανίζουν ικανοποιητική δραστηριότητα, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για το σκοπό αυτό, έχει αποδειχθεί ότι οι καταλύτες βασισμένοι σε ρόδιο (Rh) είναι μεταξύ των πιο ενεργών, για αναγωγή του N₂O, με τη δραστηριότητά τους όμως, να επηρεάζεται από τις συνθήκες της αντίδρασης. Παράλληλα, ο λευκόχρυσος (Pt) έχει μελετηθεί περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του N₂O, ενώ το οξυγόνο (O₂) παρεμποδίζει την αντίδραση. Η παρεμπόδιση αυτή του O₂ εμφανίζεται σε χαμηλές μερικές πιέσεις, πάνω από τις οποίες σταματάει να υφίσταται και ο ρυθμός γίνεται ανεξάρτητος από τη μερική πίεση του O₂. Επίσης, το N₂ δρα παρεμποδιστικά στην αντίδραση, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από το οξυγόνο [11].

Στην περίπτωση των καθαρών οξειδίων, τη μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφανίζουν τα οξείδια των μεταβατικών μετάλλων της VIII (οξείδια του ροδίου Rh, του ιριδίου Ir, του κοβαλτίου, του σιδήρου Fe, του νικελίου Ni), το οξείδιο του χαλκού (CuO), καθώς και ορισμένα οξείδια σπανίων γαιών (La). Επίσης, υψηλή δραστηριότητα ανά μονάδα επιφάνειας παρουσιάζουν και τα οξείδια ασβεστίου (CaO), στροντίου (SrO), βαναδίου(III) (V₂O₃), αφνίου (HfO₂). Σε μέτρια επίπεδα κυμαίνεται η δραστηριότητα οξειδίων στοιχείων των ομάδων III-VII (μαγγανίου Mn, δημητρίου Ce, θορίου Th κασσίτερου Sn, χρωμίου Cr) καθώς και οξειδίων μερικών στοιχείων της II ομάδας, όπως μαγνησίου Mg, ψευδαργύρου Zn και καδμίου Cd. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σημαντικός παράγοντας για τη δραστηριότητα ενός στοιχείου στην αντίδραση διάσπασης του N₂O, αποτελεί το ηλεκτρονιακό σθένος του στοιχείου αυτού. Ο ρυθμός της αντίδρασης συνήθως είναι ανάλογος με την μερική πίεση του N₂O. Το οξυγόνο παίζει και εδώ έναν παρεμποδιστικό ρόλο, αν και μερικά οξείδια φαίνεται να μην επηρεάζονται από την παρουσία του οξυγόνου (οξείδια στοιχείων όπως Ca, Sr, La, Ce, Zn, Hf), το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για εφαρμογές σε συστήματα που υπάρχει οξυγόνο.

Τα συστήματα μικτών οξειδίων περιλαμβάνουν ενισχυμένα οξείδια ή στερεά διαλύματα, περοβσκίτες, ορυκτά και έχει πραγματοποιηθεί και σε αυτά σημαντική έρευνα τα τελευταία χρόνια. Παρακάτω απεικονίζονται πίνακες (πίνακες 1-5) με καταλυτικά συστήματα, που έχουν ερευνηθεί καθώς και με κάποια πειραματικά τους δεδομένα [9].

Πίνακας 1:Υποστηριγμένα συστήματα καταλυτών και πειραματικές τους συνθήκες [9γ]

Σύστημα	Θερμ. Εύρος (K)	P _{N2O} (kPa)	P _{O2} (kPa)
Υποστηριγμένα συστήματα			
<i>Al₂O₃</i>			
Fe ₂ O ₃	800-950	33	-
Cr ₂ O ₃	600-900	Διάφορα	-
Mn ₂ O ₃	550-650	0.08	-
Rh ₂ O ₃	470-720	0.02	-
Rh	550-650	0.1	-
Ru	600-700		
Pd, CuO, CoO	650-800		
Pt-Rh	500-700	0.0078	-
<i>SiO₂</i>			
Cr, Co, Ni, Fe	570, 820	100	-
Fe ₂ O ₃	500-800	0.013-0.052	0.013
<i>ZrO₂</i>			
Co, Cu, Ni, Fe, Ru	570-820	1-20	+?
Co/Ni	670-800	29	-

Πίνακας 2:Καταλύτες καθαρών οξειδίων και πειραματικές τους συνθήκες [9]

Σύστημα	Θερμ. Εύρος (K)	P _{N2O} (kPa)	P _{O2} (kPa)
Καθαρά Οξείδια			
CaO, Fe ₂ O ₃ , CuO, Rh ₂ O ₃ , IrO ₂	500-700	6,7-35	13, 26
MgO, NiO, SrO, Cr ₂ O ₃ , CeO ₂ , ThO ₂ , SnO ₂ , MnO ₂	700-800		
BeO, ZnO, Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , HfO ₂ , TiO ₂	800-1000		
La ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Tm ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃	600-800	3, 6,7-35	13, 26
Sa ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃	800-950		
Nd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃	700-900	0,03-12	0,02-2
MnO, Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , MnO ₄	570-670	5-20	0,5-8
MgO	600-850	25-30	-
Co ₃ O ₄ , NiO	550-650	100	-
CuO	650-750		
ThO ₂ , Al ₂ O ₃ , CdO, SnO ₂ , CeO ₂ , ZrO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnO, Nd ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	700-900		
MgO, CaO, Sb ₂ O ₄ , WO ₃ , BeO, U ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂	900-1100		
CoO, Cr ₂ O ₃ , NiO, CuO	500-900	0,001-0,1	100
CaO	1120	0,025-0,05	4
MnO ₂ , V ₂ O ₃ , CuO	550-900	0,0078	-
CuO, CeO ₂	800-1100		
CoO	500-770	6, 12	-
Fe ₂ O ₃	500-800	0,013-0,052	-
CaO	500-800	15	-
SrO	600-750	0,3 6, 7-35	

Πίνακας 3: Καταλύτες μεικτών οξειδίων και πειραματικές τους συνθήκες [9]

Σύστημα	Θερμ. Εύρος (K)	P _{N2O} (kPa)	P _{O2} (kPa)
Μικτά Οξείδια			
<i>Στερεά μίγματα</i>			
CoO σε MgO	500-700	8	-
NiO σε MgO	600-750	8	-
Cr ₂ O ₃ σε Al ₂ O ₃	650-900	2, 40	-
<i>Σπινέλιοι</i>			
MA ₂ O ₄ (M = Co, Cu, Ni, Mg, Zn)	750-1000	100	-
MCr ₂ O ₄ (M = Co, Ca, Ni, Mg, Zn)	750-1000		
MCo ₂ O ₄ (M = Co, Cu, Ni, Zn, Ni + Cu)	400-520	6.7, 26	-
Cu _x Co _{3-x} O ₄ (x = 0-1)	700-800	6.7, 26	-
Co _x Mg _{1-x} Al ₂ O ₄ (x = 0-1)	600-750	8	-
<i>Περοβσκίτες</i>			
ABO ₃			
LaMO ₃ (M= Co, Ni, Cr, Mn, Fe)	700-900	0.1	
La _{1-x} Sr _x MnO ₃ (x = 0-1)	600-800	6.7, 26	-
MTiO ₃	600-800	6.7, 26	-
MMnO ₃			
LaMO ₃			
A ₂ BO ₄			
M ₂ NiO ₄ (M = La, Pr, Nd)	650-750	6.7, 26	-
M ₂ CuO ₄ (M = La, Pr, Nd, Sm, Gd)	670-750	6.7, 26	-
La ₂ MO ₄ (M = Co, Ni, Cu)	700-900	0.1	-
La ₂ CuO ₄	610-750	6.7, 26	-
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO _{4-λ}	610-750		
La _{2-x} Sr _x CuO ₄ (x = 0-1)	700-900	0.5-1.0	0.25-10
La _{2-x} Sr _x CuO ₄ (x = 0-1)	650-900	3	-
MSrFeO ₄ (M = La, Pr, Nd, Sm, Gd)	690-750	6.7, 26	-
<i>Υποκατεστημένοι υδροταλκίτες</i>			
M-Al-CO ₃ -HT (M = Co, Ni)	400-500	6.7	
(M = Cu)	500-600		
M-Al-CO ₃ -HT (M = Co, Ni, Cu, Co-La, Co-Pd, Co-Rh, Co-Mg, Co-Ru)	500-700	0.1	2.5

Πίνακας 4: Καταλύτες ζεόλιθων και πειραματικές τους συνθήκες [9γ]

Σύστημα	Θερμ. Εύρος (K)	P _{N2O} (kPa)	P _{O2} (kPa)
Ζεόλιθοι			
Fe-Mor	600-900	1-10	1-10
Fe-Y	600-900	1-10	-
Fe-ZSM-5	570-850	0.013-0.052	0.013-0.052
[Fe]-ZSM-5	500-700	0.1	0-5
Fe, Ru σε ZSM-5	450-800	1-3.5	0-10
Co, Cu σε ZSM-5, ZSM-11	600-800	0.1	-
Y, L, Mor, Εριονίτης			
M-ZSM-5 (M = Co, Cu)	600-700	0.02-0.12	2.5
(M = Ni, Mn, Fe)	600-800	0.1	-
(M = Rh, Ru, Pd, Pt)	500-800		-
Ru σε ZSM-5, USY	400-600	0.05-1	0-5
Cu, Co, Ni, Mn σε Na-A	700-900	0.013-0.026	-

Πίνακας 5: Καταλύτες μετάλλων και οι πειραματικές τους συνθήκες [9γ]

Σύστημα	Θερμ. Εύρος (K)	P _{N2O} (kPa)	P _{O2} (kPa)
Μέταλλα			
Pt	760-840	2,6-66	<66
Pt	870-1470	6,7-53	<15
Pt	800-1500	0,01-0,5	-
Pt	1270-1370	5-22	30
Au	720-880	100-7000	-

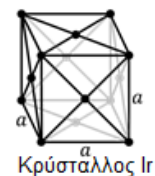
2.3 Το Ιρίδιο ως καταλύτης

2.3.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Το χημικό στοιχείο ιρίδιο (iridium) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 77 και σχετική ατομική μάζα 192,217. Το χημικό του σύμβολο είναι "Ir" και ανήκει στην ομάδα 9 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 6, στον τομέα d, και στην 3η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει θερμοκρασία τήξης 2466 °C και θερμοκρασία βρασμού 4428 °C. Το ιρίδιο θεωρείται ευγενές μέταλλο μαζί με το ρουθίνιο, το ρόδιο, το παλλάδιο, τον άργυρο, το όσμιο, το λευκόχρυσο και το χρυσό και ανήκει στην "ομάδα του λευκόχρυσου" (PGMs, Platinum Group Metals).

Η εφαρμογή των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου στην κατάλυση έχει μελετηθεί ευρέως. Συγκεκριμένα, πολλές είναι οι έρευνες κυρίως σε καταλύτες βασισμένους σε λευκόχρυσο (Pt), παλλάδιο (Pd) και ρόδιο (Rh). Ωστόσο, συγκριτικά λίγες μελέτες αναφέρονται στην καταλληλότητα καταλυτών βασισμένων σε ιρίδιο (Ir) [12].

2.3.2 Γενικές Ιδιότητες Ιριδίου [12]



Φυσικές Ιδιότητες:

Το ιρίδιο είναι μέταλλο αργυρόλευκο και το μοναδικό που διατηρεί τις καλές μηχανικές ιδιότητές του στον αέρα, ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1600 °C. Το Ir έχει πολύ μεγάλη θερμοκρασία βρασμού (12ο στη σειρά του σημείου βρασμού των χημικών στοιχείων). Εξαιτίας της σκληρότητας του, του πολύ ψηλού σημείου τήξης του (το 8ο υψηλότερο όλων των χημικών στοιχείων) και της μεγάλης πυκνότητας του, το στερεό ιρίδιο είναι πολύ δύσκολο να κατεργαστεί. Όμως, παρ' όλες τις δυσκολίες κατεργασίας και το ψηλό κόστος, το ιρίδιο χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές τεχνολογιών αιχμής στις οποίες αξιοποιούνται οι μεταλλουργικές του ιδιότητες. Το ιρίδιο είναι παραμαγνητικό μέταλλο, διότι έχει μονήρη ηλεκτρόνια τα οποία συμπεριφέρονται ως στοιχειώδεις μαγνήτες και έλκονται από μαγνητικά πεδία, ενώ παράλληλα είναι και αγωγίμο. Η τάση των ατμών του είναι αμελητέα και μετρήσιμη μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες: στους 2440 °C είναι μόνο 10–5 Atm και φθάνει στην 1 Atm στους 4659 °C.

Μηχανικές ιδιότητες

Το ιρίδιο είναι το πιο σκληρό μέταλλο (1ο στην κατάταξη του μέτρου Young). Σε δοκιμές ολκιμότητας, η ελάχιστη ακτίνα καμπυλότητας (η ακτίνα κάτω από την οποία δεν μπορεί να λυγίσει) του ιριδίου (που ήταν πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του λευκόχρυσου Pt, του παλλάδιου Pd και του ροδίου Rh) μειώθηκε εντυπωσιακά μεταξύ 200 °C και 600 °C καθιστώντας το ιρίδιο (Ir) ακόμα πιο δύσκολο στην κατεργασία. Το μέτρο ελαστικότητας του ιριδίου ελαττώνεται ανεπαίσθητα από τους 0 °C στους 1000 °C και είναι το υψηλότερο όλων των μετάλλων μαζί με αυτό

του οσμίου. Η πολύ μεγάλη του ακαμψία (5ο στη σειρά σκληρότητας μεταξύ όλων των χημικών στοιχείων) και ο πολύ μικρός λόγος Poisson (σχέση διατμικής και πλευρικής πίεσης) καθιστούν το ιρίδιο πολύ ανθεκτικό στη μορφοποίηση με αποτέλεσμα μεγάλες τεχνικές δυσκολίες στις διάφορες βιομηχανίες που κατεργάζονται υλικά.

Θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες

Το ιρίδιο Ir έχει την 9η μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα μεταξύ όλων των χημικών στοιχείων. Η θερμική του αγωγιμότητα παραμένει σχεδόν σταθερή μεταξύ 0 °C και 100 °C, περίπου 145 W/(m K) σχεδόν ίδια με αυτήν του ροδίου και υψηλότερη από τις θερμικές αγωγιμότητες των άλλων μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM).

Όπως όλα τα μέταλλα, το ιρίδιο είναι πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και έχει τη 10η μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα στη διέλευση του ρεύματος, μεταξύ όλων των χημικών στοιχείων στους 25°C. Σε όλες τις θερμοκρασίες έχει σχεδόν την ίδια αγωγιμότητα με του ροδίου που είναι και οι μεγαλύτερες μεταξύ των PGM.

Πυκνότητα

Υπάρχουν κάποιες αμφιβολίες σχετικά με το πιο μέταλλο έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα, το ιρίδιο ή το όσμιο, αφού η διαφορά που έχει μετρηθεί είναι πολύ μικρή. Η εξαιρετική πυκνότητα του ιριδίου οφείλεται στο φαινόμενο της συστολής των λανθανιδών, ως εξής: Επειδή τα f ηλεκτρόνια δεν προστατεύουν επαρκώς τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων, η αύξηση του πυρηνικού φορτίου στα 15 χημικά στοιχεία των λανθανιδών έχει ως συνέπεια την ισχυρότερη έλξη του ηλεκτρονικού περιβλήματος με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ακτίνα των ατόμων όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. Έτσι τα χημικά στοιχεία γίνονται πιο "πυκνά". Το φαινόμενο αυτό επεκτείνεται και στα άλλα στοιχεία προς τα δεξιά της 6ης περιόδου του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν οι λανθανίδες. Έτσι, η περίοδος αυτή διαθέτει στοιχεία με πολύ μεγάλη πυκνότητα όπως το βολφράμιο (19,25 g/cm³), το ρήνιο (21,02 g/cm³), το όσμιο (22,59 g/cm³), ο λευκόχρυσος (21,45 g/cm³), ο χρυσός (19,25 g/cm³) και φυσικά το ιρίδιο.

Χημικές ιδιότητες

Το ιρίδιο ανήκει στη γ' σειρά των μεταβατικών μετάλλων ή στοιχείων μετάπτωσης. Στα μέταλλα μετάπτωσης ανήκουν τα χημικά στοιχεία που έχουν ασυμπλήρωτη την ομάδα των d ατομικών τροχιακών της προτελευταίας ηλεκτρονιακής στιβάδας. Το φάσμα εκπομπής του Ir είναι περίπλοκο, επειδή διαθέτει πολλά τροχιακά παραπλήσιας ενέργειας και τα ηλεκτρόνια έχουν πολλές επιλογές όταν μεταβαίνουν από το ένα τροχιακό στο άλλο. Οι μεταβάσεις αυτές προϋποθέτουν απορρόφηση ενέργειας και στη συνέχεια επανεκπομπή της. Έτσι παρουσιάζεται το διάχυτο φάσμα εκπομπής και γι' αυτό το ιρίδιο ανήκει στο d-block (το d στα αγγλικά αντιπροσωπεύει τη λέξη diffuse που σημαίνει διάχυτος). Το ιρίδιο δεν διαβρώνεται από τα οξέα (αραιά ή πυκνά, ασθενή ή ισχυρά, οργανικά ή ανόργανα), ούτε από τις βάσεις σε φυσιολογικές συνθήκες.

2.3.3 Καταλυτικές Ιδιότητες Ιριδίου

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες τα καταλυτικά συστήματα βασισμένα σε ιρίδιο παρουσιάζουν πολύ καλή καταλυτική δράση. Πιο συγκεκριμένα, το 2007 πραγματοποιήθηκε μελέτη από τους Ohnishi and Iwamoto [13], πάνω στην άμεση αποσύνθεση του υποξειδίου του αζώτου (N_2O) σε παρουσία οξυγόνου, με καταλύτη ιρίδιο, υποστηριγμένο σε οξείδιο του αργιλίου (Ir/Al_2O_3). Ο συγκεκριμένος καταλύτης αρχικά παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα για την άμεση αποσύνθεση του N_2O . Όμως, όταν χρησιμοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, τα άτομα οξυγόνου που παράγονται από την αποσύνθεση του N_2O συσσωρεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ως εκ τούτου, ο καταλύτης εμφανίζει χαμηλή δραστηριότητα. Ωστόσο, σε θερμοκρασία λίγο πάνω από τους $350^\circ C$, ξεκινάει η εκρόφηση των ατόμων οξυγόνου από την επιφάνεια του καταλύτη και σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διαδικασία αυτή γίνεται ταχύτερα από το σχηματισμό των ατόμων οξυγόνου (από την αναγωγή του N_2O). Απόρροια αυτού είναι να επιτυγχάνεται σχετικά υψηλή δραστηριότητα δραστηριότητα. Επιπλέον, η υψηλή απόδοση του παρόντος καταλύτη οφείλεται και σε έναν άλλον σημαντικό παράγοντα, που είναι το μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών του ιριδίου. Ως εκ τούτου, ο παρών καταλύτης Ir / Al_2O_3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποσύνθεση του N_2O , σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $400^\circ C$, ακόμη και παρουσία οξυγόνου.

Στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η καταλυτική συμπεριφορά του Ιριδίου υποστηριγμένου σε διάφορους φορείς, όπως οξείδιο του αργιλίου ($\gamma-Al_2O_3$), οξείδιο δημητρίου (Ir/CeO_2), μικτά οξείδια αργιλίου και δημητρίου ($Al_2O_3-CeO_2$), μικτά οξείδια αργιλίου, δημητρίου και λανθανίου ($Al_2O_3-CeO_2-La_2O_3$), μικτά οξείδια αργιλίου, δημητρίου, ζirkονίου ($Al_2O_3-CeO_2-ZrO_2$), καθώς και οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολινίου ($CeO_2-Gd_2O_3$).

2.4 Τα Φωσφίδια μετάλλων ως καινοτόμοι καταλύτες

2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το πεδίο της κατάλυσης συνεχώς εξελίσσεται με την ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών. Νέα καταλυτικά υλικά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανακάλυψη και βελτίωση των διαδικασιών για την μετατροπή της ενέργειας, την παραγωγή χημικών ουσιών, και την εξάλειψη των ρύπων. Για παράδειγμα, τα τελευταία 10 χρόνια έχει γίνει σημαντική πρόοδος στους τομείς του ελέγχου των εκπομπών των αυτοκινήτων, της παραγωγής ευγενών χημικών ουσιών, της μετατροπής του αερίου σύνθεσης και των οξειδωτικών μετασχηματισμών, η οποία οδηγείται από την ανάπτυξη νέων καταλυτών.

Ένας τομέας που γνώρισε σημαντική δραστηριότητα την τελευταία δεκαετία είναι εκείνος των διαδικασιών υδρογόνωσης (hydroprocessing). Αυτό ήταν απόρροια της παγκόσμιας μείωσης της επιτρεπόμενης περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο και της αύξησης των περιορισμών σχετικά με την απελευθέρωση των οξειδίων του αζώτου. Οι τάσεις αυτές έχουν οδηγήσει σε μια παγκόσμια αναζήτηση για καλύτερους καταλύτες για τις διαδικασίες

υδρογονοαποθείωσης (hydrodesulfurization HDS) και υδρογονοαπαζώτωσης (hydrodenitrogenation HDN). Τρέχουσες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την βελτίωση των υφισταμένων καταλυτών σουλφιδίων και την έρευνα νέων συνθέσεων όπως διμεταλλικά καρβίδια, νιτρίδια, και υλικά που περιέχουν ευγενή μέταλλα. Αυτός ο απολογισμός αναφέρεται σε μια καινοφανή κατηγορία ενώσεων, που μπορούν να χαρακτηριστούν ως καταλύτες νέας γενιάς. Σε αυτή την καινοφανή κατηγορία ενώσεων λοιπόν, ανήκουν και τα φωσφίδια μετάλλων, τα οποία αποτελούν μία ομάδα σταθερών μεταλλικών ενώσεων που έχουν εξαιρετικές ιδιότητες στις επεξεργασίες υδρογόνωσης. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι φωσφίδια Νικελίου (Ni_2P) μολυβδαινίου (MoP) κ.α. είναι ιδιαίτερα ενεργά για HDS και HDN των αποθεμάτων πετρελαίου [14].

2.4.2 Γενικές Ιδιότητες και Δομή Φωσφιδίων

Γενικές Ιδιότητες

Ο φώσφορος αντιδρά με τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα σχηματίζοντας ποικίλες κατηγορίες ενώσεων, που είναι γνωστά ως φωσφίδια. Ο δεσμός μεταξύ αυτών των υλικών ποικίλει. Πιο συγκεκριμένα μπορεί να είναι ιοντικός (για τα μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών), μεταλλικός ή ομοιοπολικός (για τα στοιχεία μετάπτωσης) και ομοιοπολικός (για τα στοιχεία της κύριας ομάδας). Οι ενώσεις πλούσιες σε μέταλλα έχουν ιδιότητες μετάλλων, ενώ οι ενώσεις που είναι πλούσιες σε φωσφόρο είναι ημιαγωγοί και είναι σημαντικά λιγότερο σταθερές.

Αναλυτικότερα, τα φωσφίδια πλούσια σε μέταλλα, έχουν φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των κοινών μεταλλικών ενώσεων, όπως τα καρβίδια, τα νιτρίδια, τα βορίδια, και τα πυριτίδια. Συμπερασματικά είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας και της ηλεκτρικής ενέργειας, επιπλέον είναι σκληρές και δυνατές ενώσεις, ενώ παράλληλα έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 6) φαίνονται μερικές από τις φυσικές ιδιότητες αυτών των φωσφιδίων.

Πίνακας 6: Φυσικές ιδιότητες φωσφιδίων πλουσίων σε μέταλλα [14]

<u>Σημεία Τήξης</u> (K)	<u>Θερμότητα Σχηματισμού</u> (kJ mol ⁻¹)	<u>Σκληρότητα</u> (kg mm ⁻²)	<u>Αντίσταση</u> (μΩ cm)
>1300	>85	~ 600	<200

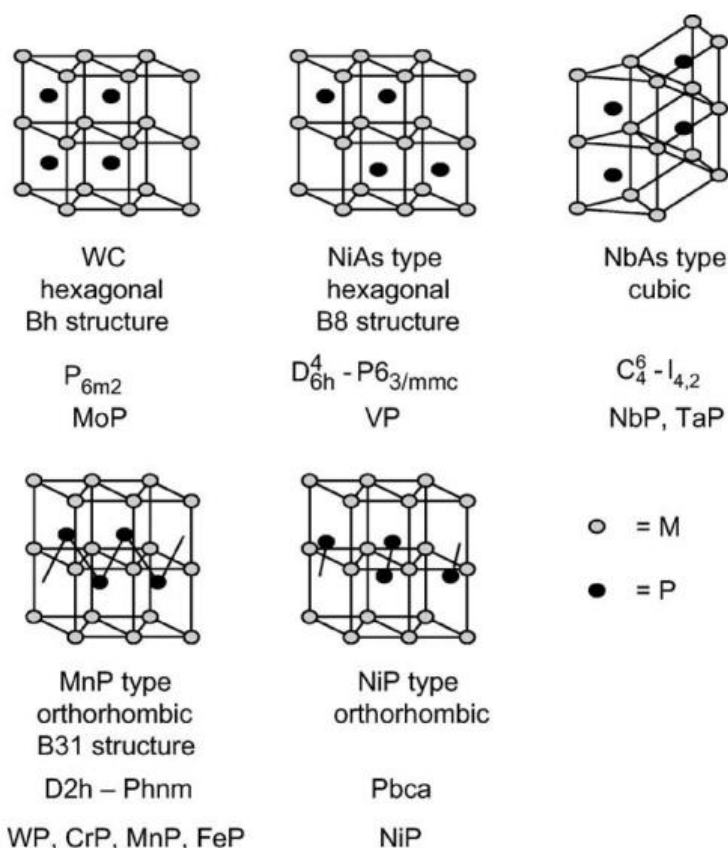
Αν και οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες του φωσφιδίων μοιάζουν με αυτές των καρβιδίων και των νιτρίδιων, διαφέρουν θεμελιωδώς στην κρυσταλλική δομή τους. Στα καρβίδια και τα νιτρίδια, τα άτομα άνθρακα και αζώτου διαμένουν στο ενδιάμεσο χώρο, μεταξύ των ατόμων του μετάλλου», ώστε να σχηματίσουν σχετικά απλά πλέγματα (κυβικά, εξαγωνικά κ.α.). Για τις ενώσεις αυτές, γεωμετρικές μελέτες προβλέπουν σταθερές δομές, όταν η αναλογία των μη

μεταλλικών και μεταλλικών ατομικών ακτινών (r_x / r_m) είναι μεταξύ 0,41 και 0,59 [15].

Ωστόσο, για τα φωσφίδια, η ατομική ακτίνα του φωσφόρου (~0.109 nm) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του άνθρακα (~0.071 nm) ή του αζώτου (0.065 nm) και η αναλογία των ακτινών είναι πολύ μεγάλη για οκταεδρική διαμόρφωση γύρω από μη μεταλλικά άτομα. Για το λόγο αυτό, στα φωσφίδια (καθώς επίσης και στα βορίδια και τα πυριτίδια), το μη μεταλλικό άτομο βρίσκεται συνήθως στο κέντρο ενός τριγωνικού πρίσματος.

Δομή Φωσφιδίων

Μία σύνοψη των διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών δίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 3).



Εικόνα 3: κρυσταλλικές μορφές φωσφιδίων μετάλλων. [14]

2.4.3 Καταλυτικές ιδιότητες φωσφιδίων μετάλλων

Οι πρώτες μελέτες στην καταλυτική συμπεριφορά των φωσφιδίων έλαβαν χώρα στις δεκαετίες του '70 και του '80 [16],[17], οι οποίες εξέτασαν τις ιδιότητες τους σε διαδικασία υδρογόνωσης. Οι πρώτες αναφορές της εφαρμογής των φωσφιδίων σε διαδικασία υδρογονοαπαζώτωσης (hydrodenitrogenation HDN) και σε ταυτόχρονες διαδικασίες υδρογονοαπαζώτωσης και υδρογονοαποθείωσης (hydrodesulfurization HDS) έχουν εμφανιστεί μόλις πρόσφατα [18].

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει, ότι τα φωσφίδια του νικελίου Ni_2P έχουν εξαιρετική δραστηριότητα σε διαδικασίες υδρογόνωσης. Σε διαδικασία HDN διαπιστώθηκε ότι το Ni_2P έχει πολύ υψηλή δραστηριότητα για απονίτρωση κινολίνης, ενώ σε ταυτόχρονη HDN και HDS, βρέθηκε να έχει μέτρια δραστηριότητα [19].

Επιπλέον, μία πρόσφατη έρευνα [20], μελετά τις καταλυτικές ιδιότητες του φωσφιδίου του σιδήρου (Fe_2P) στην αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου (NO), με μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Ο καταλύτης Fe_2P παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα στην μετατροπή του NO σε N_2 (μοριακό άζωτο), ωστόσο υπάρχει ανταγωνισμός ανάμεσα στην αντίδραση αναγωγής του NO από CO και σε αντίδραση οξειδωσης του Fe_2P , από οξυγόνο που προέρχεται από τη διάσπαση του NO . Βρέθηκε λοιπόν ότι ο βαθμός αναγωγής του NO στην επιφάνεια του καταλύτη, εξαρτάται από τη θερμοκρασία της αντίδρασης και από την αναλογία $\text{NO}:\text{CO}$ στο μίγμα της αντίδρασης.

Στη συγκεκριμένη εργασία θα μελετηθούν οι καταλυτικές ιδιότητες του φωσφιδίου του σιδήρου Fe_2P , ως καθεαυτού καταλύτη και ως φορέα με ενεργή φάση το Ιρίδιο, για την αναγωγή του υποξειδίου του αζώτου N_2O .

B: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3^ο

Πειραματική Διαδικασία

3.1 Σκοπός

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, το υποοξείδιο του αζώτου N_2O αποτελεί έναν πολύ σημαντικό ρύπο. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται μελέτη δύο κατηγοριών καταλυτικών υλικών, στις οποίες χρησιμοποιούνται πιο οικονομικά υλικά (σε σχέση με το ρόδιο και τον λευκόχρυσο) με σκοπό την αναγωγή του ρύπου N_2O . Η *πρώτη κατηγορία* καταλυτικών υλικών που εξετάζεται, περιλαμβάνει το ευγενές μέταλλο **Ιρίδιο Ir**, με χαμηλό ποσοστό φόρτισης της τάξεως του 1wt %, υποστηριγμένο σε 6 διαφορετικούς φορείς (οξειδία), που είναι οι εξής:

- σε οξείδιο του αργιλίου, καταλύτης **Ir/ γ - Al_2O_3**
- σε οξείδιο του δημητρίου, καταλύτης **Ir/ CeO_2**
- σε μικτά οξείδια αργιλίου και δημητρίου, καταλύτης **Ir/ Al_2O_3 - CeO_2**
- σε μικτά οξείδια αργιλίου, δημητρίου και λανθανίου, καταλύτης **Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 - La_2O_3**
- σε μικτά οξείδια αργιλίου, δημητρίου και ζirkονίου, καταλύτης **Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2**
- καθώς και σε οξείδιο του δημητρίου, ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολινίου, καταλύτης **Ir/ CeO_2 - Gd_2O_3** .

Η *δεύτερη κατηγορία* καταλυτικών υλικών που εξετάζεται, περιλαμβάνει το φωσφίδιο σιδήρου καθεαυτό ως καταλύτη, καθώς και καταλύτη Ιριδίου, φόρτισης 1wt.%, υποστηριγμένο σε φωσφίδιο σιδήρου:

- φωσφίδιο του σιδήρου **Fe_2P**
- καταλύτης Ιριδίου, υποστηριγμένου σε φωσφίδιο του σιδήρου **Ir/ Fe_2P**

Η μελέτη της απόδοσης των παραπάνω καταλυτικών υλικών, πραγματοποιήθηκε με τη διεξαγωγή πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-650 °C, χρησιμοποιώντας ως σύστημα ανάλυσης αέριο χρωματογράφο. Κατόπιν, με βάση τις αναλύσεις του χρωματογράφου, κατασκευάστηκαν διαγράμματα μετατροπής του N_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας του εκάστοτε καταλυτικού υλικού. Τα καταλυτικά υλικά που μελετήθηκαν συνοψίζονται ομαδοποιημένα, με τυπικό συμβολισμό, στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 7: Καταλυτικά υλικά ομαδοποιημένα, με τυπικό συμβολισμό

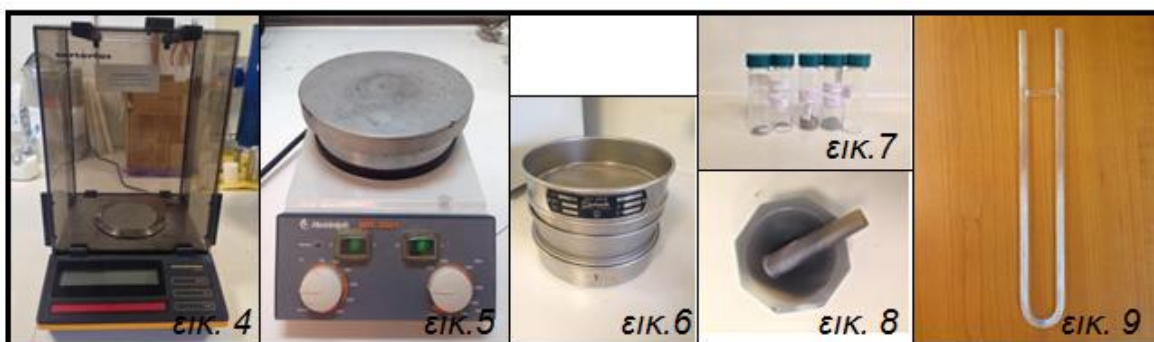
1 ^η Ομάδα <i>Καταλύτες Ιριδίου</i>	2 ^η Ομάδα <i>Καταλύτες με φωσφίδια μετάλλων</i>
Ir/γ-Al₂O₃,	Fe₂P
Ir/CeO₂	Ir/Fe₂P
Ir/Al-Ce	
Ir/Al-Ce-La	
Ir/Al-Ce-Zr	
Ir/GDC	

3.2 Πειραματική Διάταξη-Οργανολογία

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και συσκευές :

Για την παρασκευή των καταλυτών

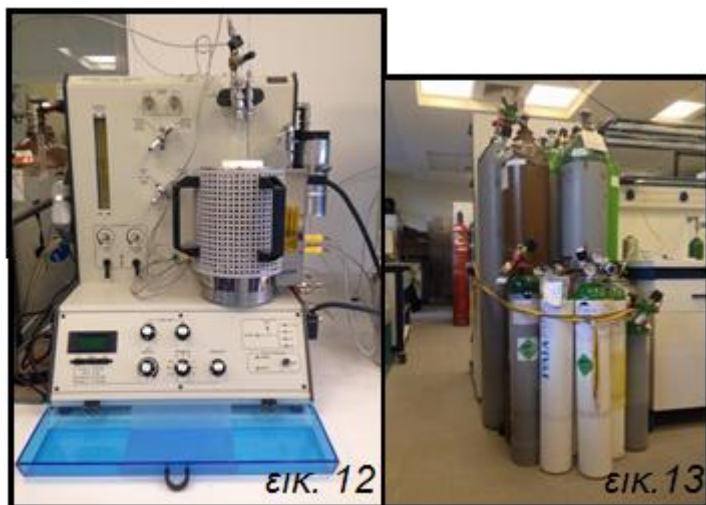
- ✓ Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (εικ.4) και εστία θέρμανσης με δυνατότητα ανάδευσης(εικ.5), μεταλλικά κόσκινα (εικ.6), δοχεία αποθήκευσης (εικ.7), σκεύος λειοτρίβησης (εικ.8) και σωλήνας από χαλαζία (εικ.9).



- ✓ Φούρνος για ξήρανση (εικ.10) και φούρνος για θέρμανση (Nabertherm) (εικ.11)



- ✓ Συσκευή ChemBET Pulsar TPR/TPD (εικ.12) και φιάλες αερίων τροφοδοσίας (εικ.13).



Για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και τη βαθμονόμηση

- ✓ Αέριος χρωματογράφος (Shimadzu GC-2014) (εικ.14), Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό (εικ.15) και φιάλες αερίων τροφοδοσίας (εικ.16).



- ✓ Φούρνος με αντιδραστήρα (εικ.17), θερμόμετρο (εικ.18) και σωλήνας από χαλαζία (εικ.19).

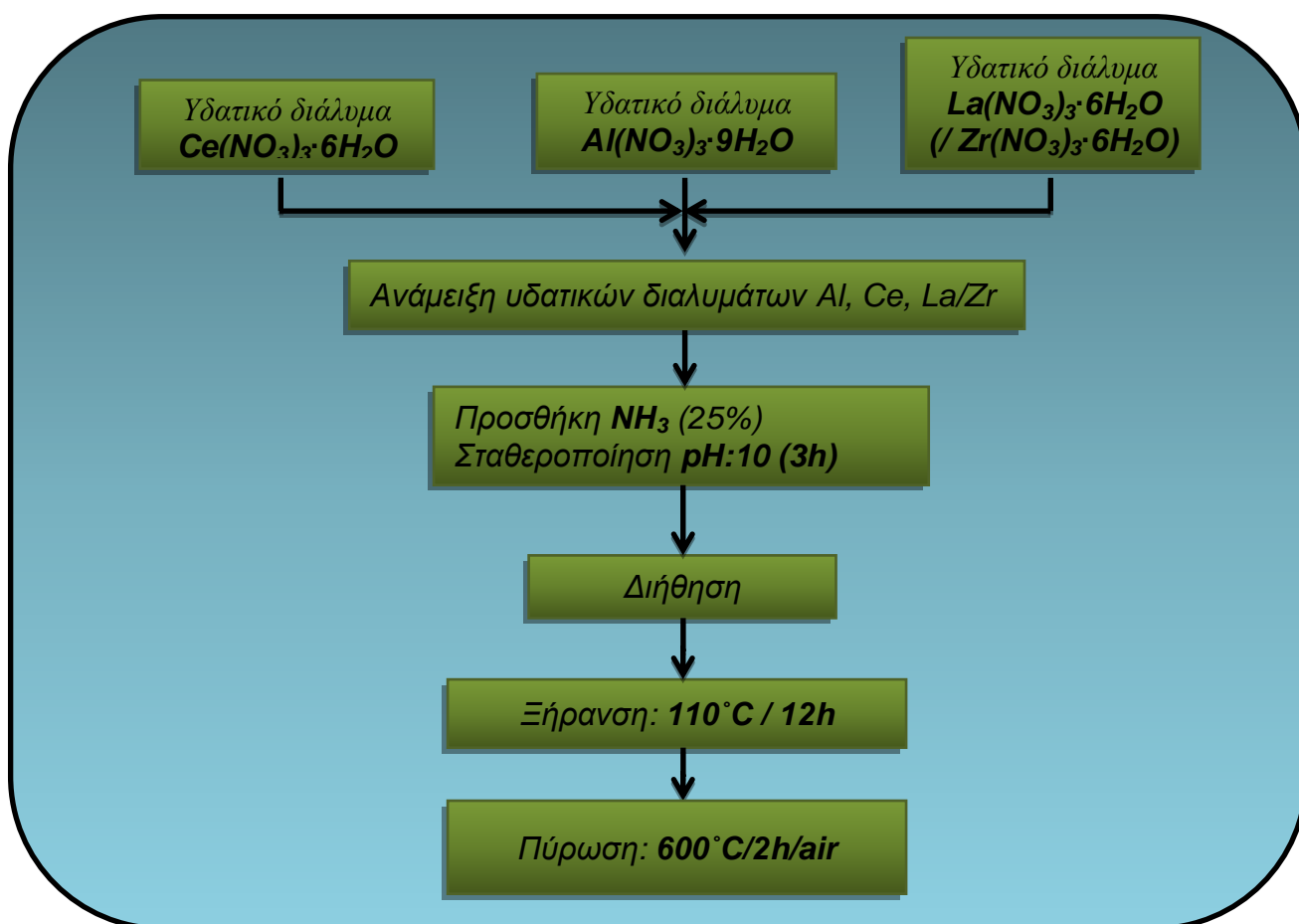


3.3 Παρασκευή Καταλυτών

3.3.1 Παρασκευή 1^{ης} ομάδας καταλυτών

Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων **Al-Ce**, **Al-Ce-La** και **Al-Ce-Zr**

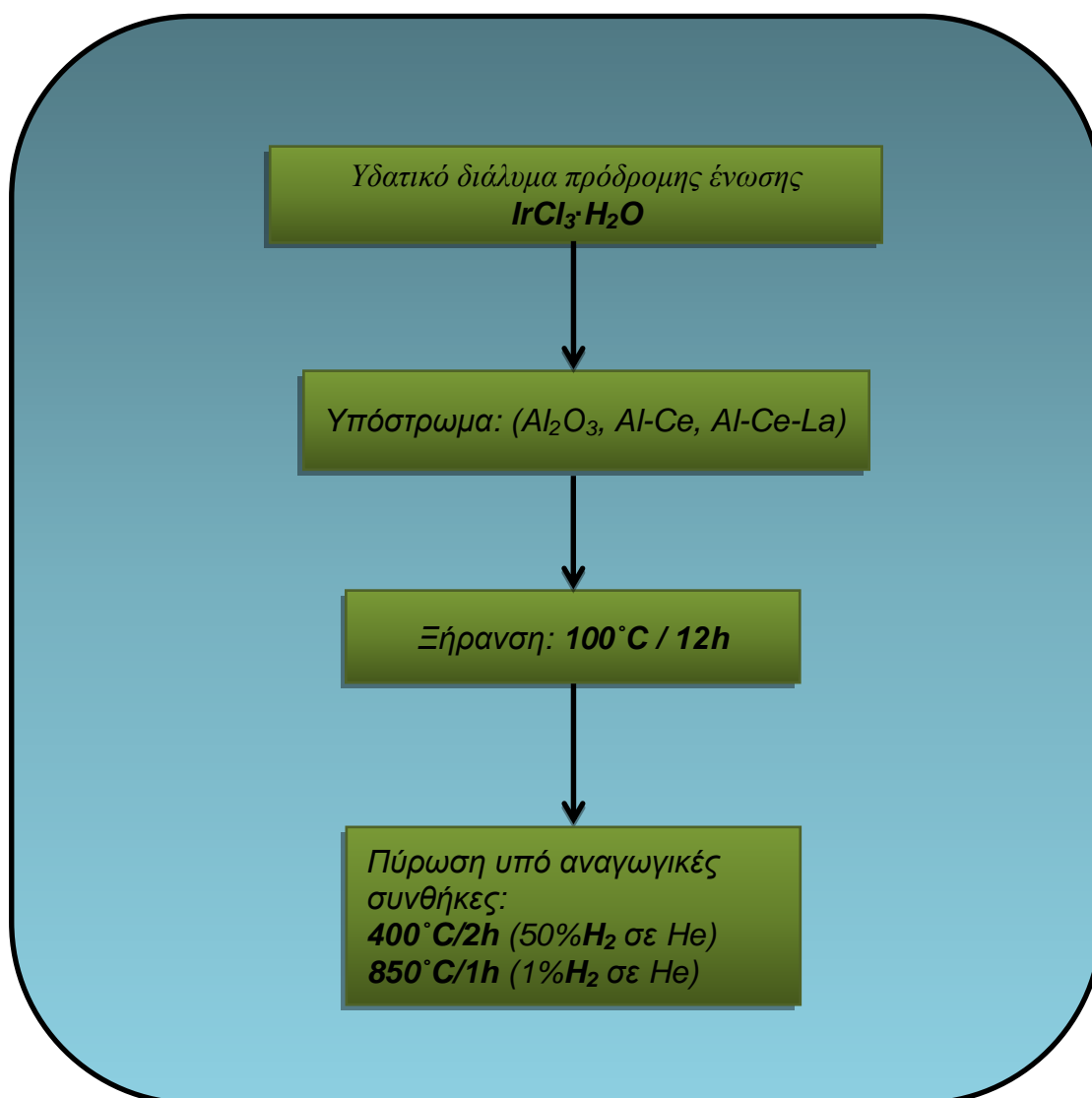
Τα μικτά οξείδια παρασκευάζονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Για την παρασκευή λοιπόν, χρησιμοποιούνται δύο ή τρία υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων, του οξειδίου του αργιλίου: $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, του οξειδίου του δημητρίου: $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ και του οξειδίου του λανθανίου ή του ζirkονίου: $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ / $(\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, στην περίπτωση του μικτού οξειδίου Al-Ce-La ή Al-Ce-Zr. αντίστοιχα. Στη συνέχεια ακολουθεί ανάμιξη των διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων και προσθήκη αμμωνίας NH_3 (~25%), υπό ανάδευση. Η προσθήκη της αμμωνίας NH_3 (~25%) πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό, ούτως ώστε το pH να φτάσει γρήγορα σε τιμές ανάμεσα σε 9-10, για τη ταυτόχρονη των αλάτων (το Al καταβυθίζεται σε pH:4, το Ce σε pH:6 και το La/Zr σε pH:9). Κατόπιν παρακολουθείται το pH και διατηρείται στο 10 για 3 ώρες προσθέτοντας NH_3 . Στην συνέχεια, ακολουθεί φιλτράρισμα του πηκτώματος υπό κενό με χρήση φίλτρων διήθησης. Τέλος, ακολουθεί ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες και πύρωση στους 600°C για 2 ώρες σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Τα στάδια παρασκευής παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 9: Στάδια παρασκευής μικτών οξειδίων

Προσθήκη ενεργούς φάσης (Ιριδίου)

Η προσθήκη της ενεργούς φάσης πραγματοποιείται με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού. Ο εμποτισμός πραγματοποιείται με προσθήκη υδατικών διαλυμάτων, πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων στο φορέα, με ενδιάμεσες ξηράνσεις (~30 λεπτών) στο πυριαντήριο. Για το ιρίδιο, ως πρόδρομη χρησιμοποιήθηκε η ένωση $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση στους 100°C για 12 ώρες και πύρωση υπό αναγωγικές συνθήκες, στους 450°C (υπό ροή 50% υδρογόνου H σε ήλιο He) για 2 ώρες και στους 850°C για 1 ώρα (υπό ροή 1% υδρογόνου H σε ήλιο He). Τα στάδια του ξηρού εμποτισμού παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (διάγραμμα 10).



Διάγραμμα 10: Στάδια προσθήκης ενεργούς φάσεως στους φορείς

Αναλογίες-Ποσότητες

Η συνολική ποσότητα για κάθε καταλύτη που μελετήσαμε είναι 0,1 gr. Σε αυτή τη ποσότητα το 1% αντιστοιχεί στο ευγενές μέταλλο, δηλαδή το Ιρίδιο και το 99% αντιστοιχεί στον εκάστοτε φορέα. Από το 99% του φορέα, στις περιπτώσεις μεικτών οξειδίων, που σε όλα σχεδόν περιέχεται και το οξείδιο του Αργιλίου, η αναλογία του είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις και είναι 80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και 20% περιεκτικότητα του άλλου οξειδίου (CeO_2) ή των άλλων οξειδίων ($\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ και $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Στις δύο περιπτώσεις που το μικτό οξείδιο περιέχει τρία είδη οξειδίων (Ir/Al-Ce-La και Ir/Al-Ce-Zr), το 20% που αντιστοιχεί στα άλλα δύο, χωρίζεται σε αναλογίες 80% CeO_2 και 20% La_2O_3 και 50% CeO_2 50% ZrO_2 . Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 8) απεικονίζονται αναλυτικότερα οι παραπάνω αναλογίες.

Πίνακας 8: Αναλογίες σύστασης καταλυτών 1ης ομάδας

$(\text{Ir})_{1\%} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	----	----
$(\text{Ir})_{1\%} / \text{CeO}_2$	-----	----
$(\text{Ir})_{1\%} / \text{Al-Ce}$	$[(\text{Al})_{80\%} - (\text{Ce})_{20\%}]_{99\%}$	----
$(\text{Ir})_{1\%} / \text{Al-Ce-La}$	$[(\text{Al})_{80\%} - (\text{Ce-La})_{20\%}]_{99\%}$	$[(\text{Ce})_{80\%} - (\text{La})_{20\%}]_{20\%}$
$(\text{Ir})_{1\%} / \text{Al-Ce-Zr}$	$[(\text{Al})_{80\%} - (\text{Ce-Zr})_{20\%}]_{99\%}$	$[(\text{Ce})_{50\%} - (\text{Zr})_{50\%}]_{20\%}$
$(\text{Ir})_{1\%} / \text{GDC}$	----	----

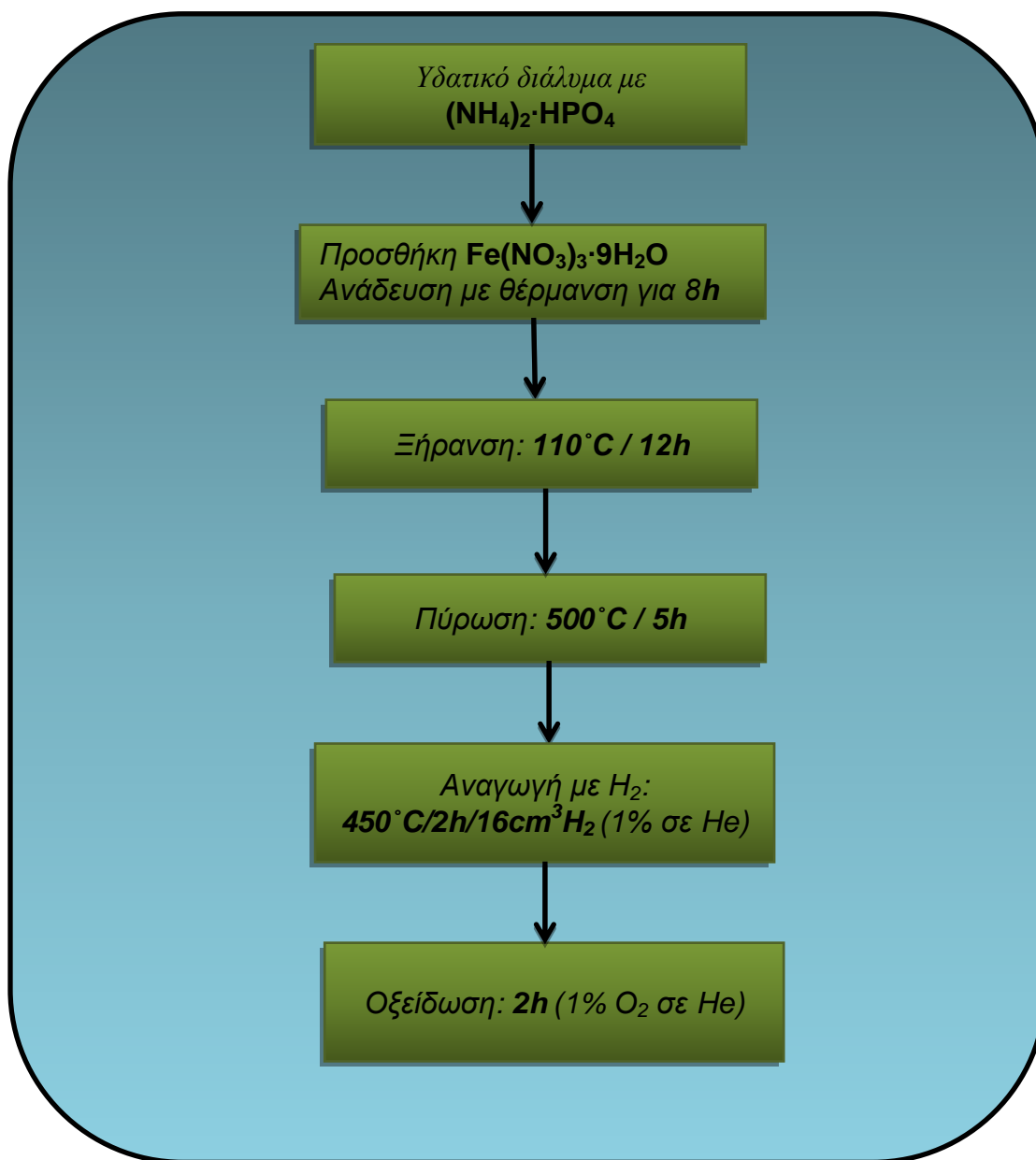
Το οξείδιο του αργιλίου, Al_2O_3 και το οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολίνιου, $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (10mol%GDC), τα προμηθευτήκαμε από την εταιρία Engelhard και Anan Kasei Co,Ltd αντίστοιχα.

3.3.2 Παρασκευή 2^{ης} ομάδας καταλυτών

Παρασκευή φωσφιδίου του σιδήρου Fe_2P

Για την παρασκευή 2,1gr Fe_2P , αρχικά διαλύονται 1,848gr φωσφορικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ σε 113cm³ απιονισμένο νερό και δημιουργείται ένα διαυγές διάλυμα. Έπειτα, προστίθενται 5,65gr νιτρικού σιδήρου $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και το διάλυμα γίνεται ένα ελαφρώς χρωματισμένο μείγμα με ίζημα. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετείται σε εστία θέρμανσης, ενώ παράλληλα αναδεύεται για 8 ώρες,

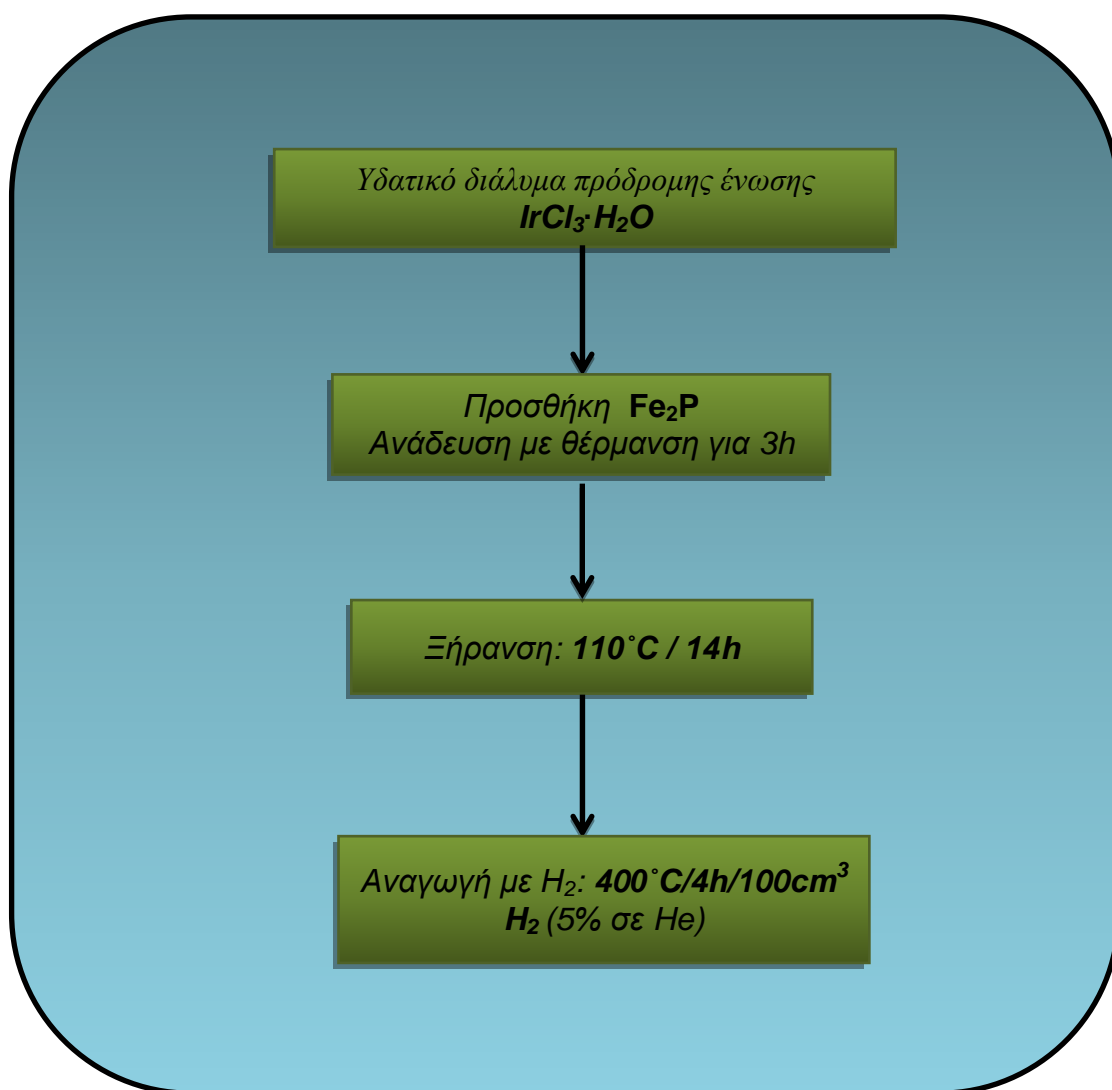
έως ότου το νερό να ατμοποιηθεί. Το εναπομένειν μείγμα ξηραίνεται στους **110°C** για **12 ώρες** και μετέπειτα εισέρχεται σε φούρνο όπου θερμαίνεται στους **500°C** για **5 ώρες**. Το μείγμα, αφού γίνει ομογενής σκόνη με λειοτρίβηση, εισέρχεται σε σωλήνα από χαλαζία για την αναγωγή του με υδρογόνο, μέσω της συσκευής ChemBET Pulsar TPR/TPD. Η θερμοκρασία αυξάνεται με ρυθμό **3°C/min**, το μίγμα παραμένει για **2 ώρες** στη θερμοκρασία των **450°C**, η συγκέντρωση του υδρογόνου είναι **1% H₂** σε ήλιο **He** (που είναι το φέρων αέριο του μηχανήματος), ενώ η παροχή είναι περίπου **16cm³/min**. Στο τέλος του προγράμματος το δείγμα ψύχεται υπό ροή ήλιου **He** σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα υπόκειται σε ροή **οξυγόνου** για **2 ώρες**. Τα στάδια παρασκευής παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (11).



Διάγραμμα 11: Στάδια παρασκευής φωσφιδίου του σιδήρου Fe₂P

Προσθήκη ενεργού φάσης (Ιριδίου) σε φορέα Fe_2P

Η προσθήκη της ενεργούς φάσης γίνεται με τη μέθοδο ξηρού εμποτισμού. Η μέθοδος πραγματοποιείται με προσθήκη της πρόδρομης ένωσης Ιριδίου στον φορέα Fe_2P . Η ποσότητα ενεργούς φάσης στον καταλύτη, θέλουμε να είναι 1 wt.% Ir. Αναλυτικότερα, για την παρασκευή ενός γραμμαρίου καταλύτη, αρχικά διαλύονται 0,0155gr της πρόδρομης ένωσης $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό και δημιουργείται ένα χρωματισμένο διάλυμα. Έπειτα το διάλυμα τοποθετείται σε εστία θέρμανσης, ενώ παράλληλα αναδεύεται για 3 ώρες, έως ότου το νερό να ατμοποιηθεί. Το εναπομείναν μείγμα ξηραίνεται στους 110°C για 14 ώρες και έπειτα γίνεται ομογενής σκόνη με λειοτρίβηση. Στη συνέχεια, γίνεται αναγωγή του μείγματος με υδρογόνο. Για την διαδικασία αναγωγής, το μείγμα παραμένει για 4 ώρες στη θερμοκρασία των 400°C , ενώ η συγκέντρωση του υδρογόνου είναι 5% H_2 σε ήλιο He και η παροχή του κυμαίνεται στα $100\text{cm}^3/\text{min}$. Τα στάδια προσθήκης του ιριδίου (1%) στον φορέα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (12).



Διάγραμμα 12: Στάδια προσθήκης ενεργούς φάσεως στον φορέα Fe_2P

Αναλογίες-Ποσότητες

Η συνολική ποσότητα για κάθε καταλύτη (με τον φορέα του) και της 2^{ης} ομάδας, που μελετήσαμε είναι 0,1 gr. Στην περίπτωση του καταλύτη **Ir/Fe₂P**, από την ποσότητα 0,1 gr, το 1% αντιστοιχεί στο ευγενές μέταλλο, δηλαδή το Ιρίδιο και το 99% αντιστοιχεί στο φορέα **Fe₂P**.

3.4 Βαθμονόμηση Χρωματογράφου

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, ήταν απαραίτητη η βαθμονόμηση του αέριου χρωματογράφου Shimadzu GC-2014. Ο αέριος χρωματογράφος είναι εφοδιασμένος με δύο στήλες και τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ενώ τα φέροντα αέρια είναι αέρας, δηλαδή οξυγόνο και άζωτο σε αναλογίες 21% και 79% αντίστοιχα, ήλιο **He** και υδρογόνο **H₂**. Τα προς ανάλυση αέρια, (δηλαδή το άζωτο **N₂**, το οξυγόνο **O₂** και το υποξείδιο του αζώτου **N₂O**) εισέρχονται στις στήλες χρωματογραφίας όπου διαχωρίζονται και στη συνέχεια οδηγούνται στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου ποσοτικοποιούνται. Ο ανιχνευτής TCD παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο της ποσότητας του στοιχείου που αναλύεται. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα εμφανίζεται από το λογισμικό ανάλυσης ως μια κορυφή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο στοιχείο. Το σήμα του ανιχνευτή σχεδιάζεται συναρτήσει του χρόνου που απαιτείται για το διαχωρισμό από τη στήλη, μετά από την εισαγωγή του δείγματος. Η αποτύπωση που προκύπτει είναι το χρωματογράφημα, μέσω του οποίου υπολογίζεται ακολούθως το εμβαδόν της κάθε κορυφής, και με τη χρησιμοποίηση της βαθμονόμησης γίνεται η ποσοτικοποίηση του κάθε στοιχείου. Αναλυτικότερη περιγραφή της συσκευής και των λειτουργιών της θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο.

Για τη βαθμονόμηση, αρχικά γίνεται τροφοδότηση της συσκευής με τα αέρια που μας ενδιαφέρουν, δηλαδή το άζωτο **N₂**, το οξυγόνο **O₂** και το υποξείδιο του αζώτου **N₂O** σε γνωστές συστάσεις και παροχές. Στη συνέχεια, γνωρίζοντας τις συστάσεις και τον χρόνο εμφάνισης του κάθε αερίου, για τις 2 στήλες γίνονται αντιστοιχίσεις και κατασκευάζεται ουσιαστικά η καμπύλη βαθμονόμησης (3 σημείων).

3.5 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

3.5.1 Πειραματική Συσκευή

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή διάταξη, η οποία απαρτίζεται από τα εξής διακριτά τμήματα:

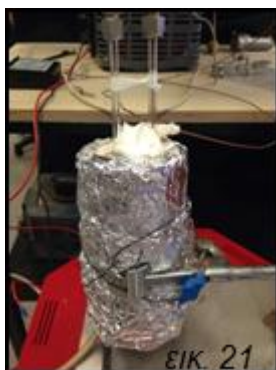
❖ Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής:

Η μονάδα της τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες των επιθυμητών αέριων υψηλής πίεσης (~200 bar). Με χρήση κατάλληλων μανοεκτονωτών, οι φιάλες τροφοδοτούν ανεξάρτητα ροόμετρα μάζας, τα οποία ρυθμίζουν την παροχή του κάθε αερίου και έτσι τη σύσταση του αντιδρώντος μείγματος, το οποίο δημιουργείται σε κατάλληλο θάλαμο, όπου καταλήγουν όλες οι εξοδοί των ροόμετρων, πριν το αέριο μίγμα τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα. Οι συνολικές παροχές, τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων, μπορούν επιπρόσθετα να μετρηθούν με ακρίβεια μέσω ροόμετρου φουσαλίδας, το οποίο βρίσκεται στην έξοδο του συστήματος. Επιπλέον, με τη μονάδα της τροφοδοσίας είναι συνδεδεμένη μια τετράπορτη βαλβίδα, η οποία οδηγεί τα αντιδρώντα στο υπόλοιπο σύστημα της διάταξης, δηλαδή είτε απευθείας στη μονάδα της ανάλυσης, είτε στον αντιδραστήρα. Η βαλβίδα αυτή δίνει την δυνατότητα να γίνεται ανάλυση, είτε της σύστασης τροφοδοσίας των αντιδρώντων, είτε της σύστασης των προϊόντων μετά τη διοχέτευση των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Το αντιδρών μίγμα αέριων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι 0,1% $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$, με συνολική παροχή $150\text{cm}^3/\text{min}$. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες εικόνες τμημάτων του συστήματος τροφοδοσίας.



❖ Αντιδραστήρας σε φούρνο

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία (σε σχήμα U) . Στο εσωτερικό του τοποθετείται η ποσότητα του 0.1 g του εκάστοτε καταλυτικού υλικού. Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται σε **φούρνο** κυλινδρικής διατομής, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή, ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω θερμοστοιχείου, τοποθετημένου στην έξοδο και κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα.

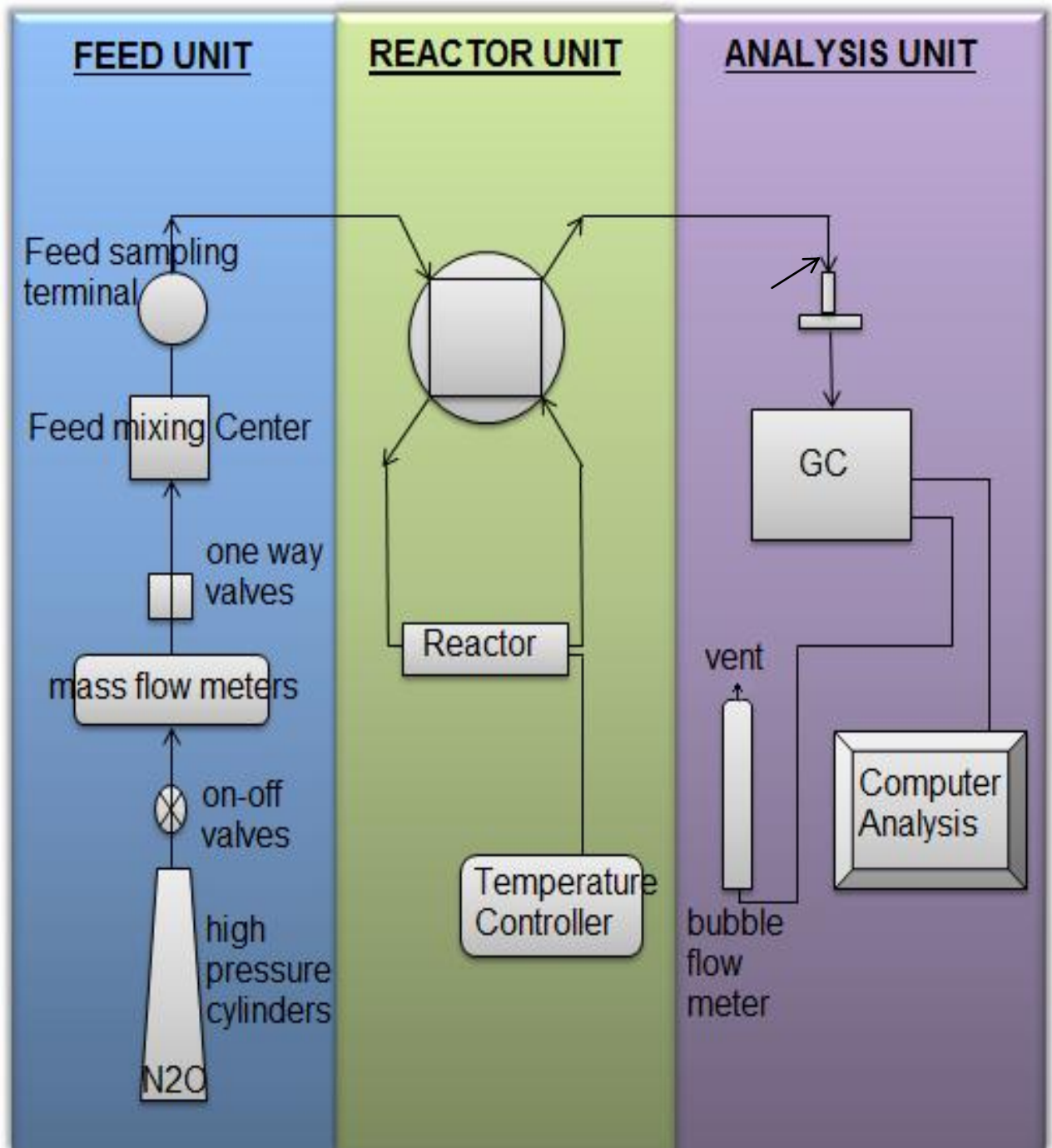


❖ Σύστημα στοιχειακής ανάλυσης

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-2014) εφοδιασμένο με δυο στήλες (Molecular Sieve και HayeSep D) με θερμοκρασία λειτουργίας 50°C, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα για την ολοκλήρωση και την ποσοτικοποίηση των κορυφών έκλουσης των διαφόρων συστατικών του αερίου μίγματος. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε η στήλη HayeSep D (HD) για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων, ενώ η στήλη MoleCular Sieve (MS) χρησιμοποιήθηκε μόνο για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων. Οι δύο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η εναλλαγή τους επιτυγχάνεται μέσω βαλβίδας. Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιείται επίσης συγκεκριμένη βαλβίδα, ενώ εναλλακτικά υπάρχει και χώρος έκχυσης αερίων. Τα φέροντα αέρια του χρωματογράφου είναι αέρας (οξυγόνο και άζωτο σε αναλογίες 21% και 79% αντίστοιχα), το ήλιο **He** και το υδρογόνο **H₂**.



Παρακάτω απεικονίζεται το διάγραμμα ροής του πειράματος καταλυτικής ενεργότητας (διάγραμμα 13), με σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής συσκευής και των διακριτών προαναφερθέντων τμημάτων της.



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα Ροής πειράματος καταλυτικής ενεργότητας

3.5.2 Πειραματική Διαδικασία

Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Τοποθέτηση ποσότητας 0,1gr του εκάστοτε καταλυτικού υλικού που δοκιμάζεται, στον αντιδραστήρα.
- Άνοιγμα του χρωματογράφου και αύξηση της θερμοκρασίας των στηλών στους 150°C για 2 ώρες, προκειμένου να καθαρίσουν οι στήλες από τυχόν υπολείμματα. Έπειτα η θερμοκρασία των στηλών επαναφέρεται στην τυπική της τιμή (50°C).
- Παροχή του N₂O συγκέντρωσης 1% και συνολικής ροής 150cm³/min, εκτός αντιδραστήρα (By Pass) και λήψη χρωματογραφήματος για επιβεβαίωση συγκέντρωσης του αντιδρώντος μίγματος.
- Παροχή του N₂O (συγκέντρωσης 1% και συνολικής ροής 150cm³/min) εντός του αντιδραστήρα και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του φούρνου του αντιδραστήρα, μέχρι περίπου τους 650°C, με λήψη μετρήσεων ανά 80 °C, (μέχρι να επιτευχθεί η θερμοκρασία ενεργοποίησης του καταλύτη) και έπειτα λήψη μετρήσεων ανά περίπου 40 °C.

Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 9) παρουσιάζονται συνοπτικά τα πειράματα και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 9: Πειραματικές Συνθήκες

Καταλύτες	Παροχή N ₂ O (cm ³ /min)	Συγκέντρωση N ₂ O (ppm)	Εύρος θερμοκρασιών (°C)
1^η ομάδα			
Ir/γ-Al ₂ O ₃ ,	150	1000	150-650
Ir/CeO ₂	150	1000	150-650
Ir/Al-Ce	150	1000	150-650
Ir/Al-Ce-La	150	1000	150-650
Ir/Al-Ce-Zr	150	1000	150-650
Ir/GDC	150	1000	150-650
2^η ομάδα			
Fe ₂ P	150	1000	150-650
Ir/Fe ₂ P	150	1000	150-650

Η απόδοση των καταλυτικών συστημάτων εκφράζεται ως επί τοις εκατό (%) μετατροπή του ρύπου N_2O . Ο υπολογισμός της μετατροπής γίνεται με βάση τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου του N_2O . Πιο συγκεκριμένα, η μετατροπή του N_2O μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$X_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{in}} - C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{out}}}{C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{in}}} \times 100$$

Με βάση, λοιπόν, τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, υπολογίζουμε την μετατροπή για κάθε μέτρηση, στον κάθε καταλύτη και έπειτα κατασκευάζουμε τα διαγράμματα της μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας, μέσω του προγράμματος origin7.

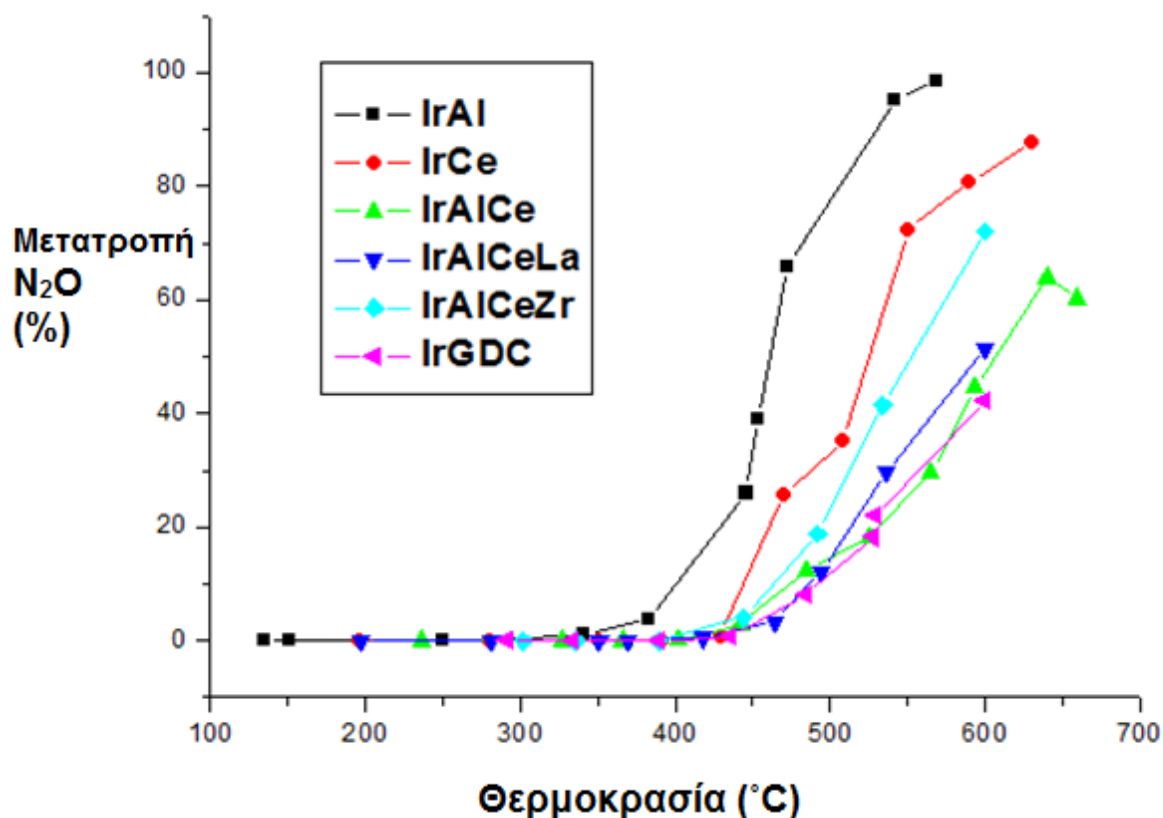
Κεφάλαιο 4^ο

Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

1.1 Αποτελέσματα Καταλυτικής Ενεργότητας

4.1.1 Απόδοση 1^{ης} ομάδας καταλυτών (Ιριδίου με οξειδία)

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η απόδοση διάσπασης του N_2O , συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους έξι καταλύτες της 1^{ης} ομάδας (του Ιριδίου υποστηριγμένου σε οξειδία μετάλλων και μικτά οξειδία μετάλλων, Ir/ γ - Al_2O_3 , Ir/CeO₂, Ir/Al-Ce, Ir/Al-Ce-La, Ir/Al-Ce-Zr, Ir/GDC).



Διάγραμμα 14: Διάγραμμα μετατροπής του N_2O (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C), για τους καταλύτες της 1^{ης} κατηγορίας Ιριδίου

Επικεντρώνοντας αρχικά στον καταλύτη Ir / γ - Al_2O_3 είναι εμφανές ότι η μετατροπή του N_2O ξεκινάει από αρκετά χαμηλά επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία ενεργοποίησης του καταλύτη αντιστοιχεί στην τιμή των 340°C. Έπειτα από αυτή τη θερμοκρασία εμφανίζεται συνεχής και ομαλή αύξηση της μετατροπής, ώσπου γίνεται σχεδόν πλήρης, της τάξεως του 98,4%, στη

θερμοκρασία των 568°C, στην οποία πραγματοποιήθηκε η τελευταία μέτρηση της απόδοσης του συγκεκριμένου καταλύτη.

Εν τούτοις, η ενσωμάτωση του CeO_2 στον φορέα Al_2O_3 , φαίνεται να μειώνει σημαντικά την απόδοση του καταλύτη. Ο καταλύτης (**Ir/Al-Ce**) ενεργοποιείται στους 400°C ενώ η καμπύλη μετατροπής του N_2O μετατοπίζεται προς σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Η βέλτιστη μετατροπή που επιτυγχάνεται είναι της τάξεως του 64% στους 640°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επόμενη μέτρηση που έλαβε χώρα στους 650°C έδειξε μείωση της απόδοσης του στην τιμή 60%. Αυτό συμβαίνει διότι το CeO_2 χαρακτηρίζεται από ευκινησία των ατόμων οξυγόνου στο πλέγμα του, τα οποία ως γνωστόν δρουν παρεμποδιστικά για την αντίδραση διάσπασης του N_2O . Η προσθήκη ZrO_2 στον ήδη τροποποιημένο με CeO_2 φορέα Al_2O_3 (καταλύτης **Ir/Al-Ce-Zr**), ενισχύει την καταλυτική δραστηριότητα του σε σχέση με τον προηγούμενο, δεν φτάνει όμως τις επιδόσεις του καταλύτη **Ir / γ - Al_2O_3** . Αναλυτικότερα εμφανίζεται ενεργοποίηση για πρώτη φορά (της τάξεως του 4,05%) στους 444°C, ενώ η μετατροπή στην τελευταία λήψη μέτρησης στους 600°C, παίρνει την τιμή 72,1%.

Παράλληλα η προσθήκη La_2O_3 στον ήδη τροποποιημένο με CeO_2 φορέα Al_2O_3 (καταλύτης **Ir/Al-Ce-La**), παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά όσο αναφορά τη θερμοκρασία ενεργοποίησής (σε θερμοκρασία τάξεως των 420°C), με τον προηγούμενο καταλύτη. Μετά από αυτή τη θερμοκρασία η τιμή της μετατροπής αρχίζει να αυξάνεται ομαλά φτάνοντας στο 52% στην τελευταία πειραματική μέτρηση, που λήφθηκε στη θερμοκρασία των 600°C.

Δεύτερος σε απόδοση έρχεται ο καταλύτης **Ir/CeO₂**. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η μέγιστη τιμή της απόδοσης του συγκεκριμένου καταλύτη αγγίζει το 87,8%. Η τιμή αυτή της απόδοσης επιτυγχάνεται στη θερμοκρασία των 630°C, στην οποία έλαβε χώρα η τελευταία πειραματική μέτρηση. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ενεργοποίηση του καταλύτη, αντιστοιχεί στην τιμή των 430°C.

Τέλος, ο τελευταίος καταλύτης της 1^{ης} κατηγορίας (Ιριδίου), που εξετάστηκε είναι ο καταλύτης **Ir/GDC**. Ο καταλύτης αυτός εμφανίζει μέγιστη τιμή μετατροπής της τάξεως του 43%, στην τελευταία πειραματική μέτρηση που πήραμε στη θερμοκρασία των 600°C. Παράλληλα εμφανίζεται για πρώτη φορά ενεργοποίηση του, με μετατροπή περίπου της τάξεως του 1%, στη μέτρηση που λήφθηκε στη θερμοκρασία των 435°C. Η καταλυτική συμπεριφορά του **Ir/GDC** είναι αρκετά παρόμοια με αυτή του **Ir/Al-Ce**.

Παρακάτω παραθέτουμε πίνακα με τιμές μετατροπής, για τον κάθε καταλύτη της 1^{ης} ομάδας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

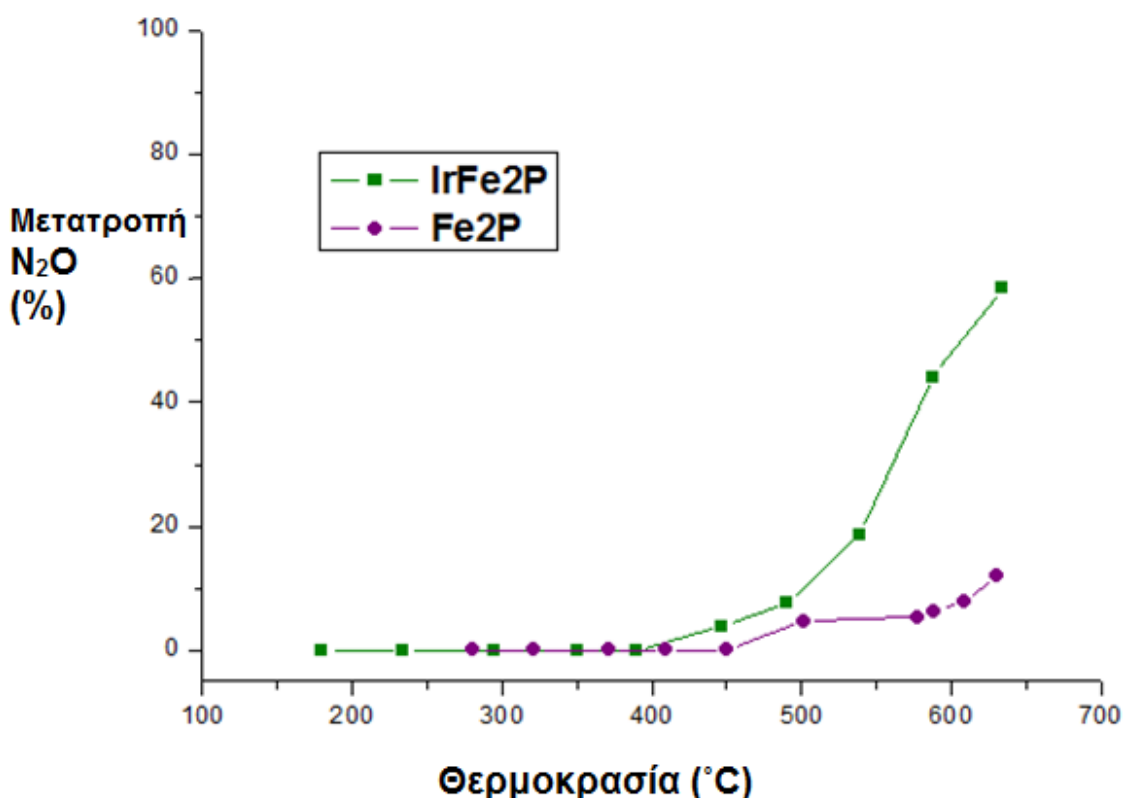
Πίνακας 10: Τιμές μετατροπής σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, για τους καταλύτες της 1ης ομάδας

<u>Καταλύτης</u>	Μέγιστη Μετατροπή (%)	Θερμοκρασία Μέγιστης Μετατροπής (°C)
Ir/γ-Al_2O_3,	98,5	570
Ir/CeO₂	88	630
Ir/Al-Ce	64	640
Ir/Al-Ce-La	51,5	600
Ir/Al-Ce-Zr	72	600
Ir/GDC	42,5	600

Συνοψίζοντας, η καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών της 1^{ης} κατηγορίας που εξετάστηκαν, βελτιώνεται ακολουθώντας τη σειρά **Ir/GDC < Ir/Al-Ce < Ir/Al-Ce-La < Ir/Al-Ce-Zr < Ir/Ce < Ir/Al**. Είναι φανερό ότι ο καταλύτης Ir / γ -Al₂O₃ εμφανίζει αρκετά καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά, σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες του παραπάνω διαγράμματος. Μία πιθανή εξήγηση για τη βέλτιστη συμπεριφορά που παρουσιάζει, είναι το γεγονός ότι είναι ο μόνος καταλύτης που δεν χαρακτηρίζεται από ευκινησία των ατόμων οξυγόνου στο πλέγμα του. Έχει προταθεί ότι η παρουσία οξυγόνου είτε από την αέρια φάση ή από τον καταλύτη δρα παρεμποδιστικά στην αντίδραση διάσπασης του N₂O.

4.1.2 Απόδοση 2^{ης} ομάδας καταλυτών (με Φωσφίδια)

Στο παρακάτω διάγραμμα (15) απεικονίζεται η απόδοση διάσπασης του N₂O, συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους δύο καταλύτες της 2^{ης} ομάδας (με φωσφίδια, Fe₂P, Ir/Fe₂P).



Διάγραμμα 15: Διάγραμμα απόδοσης (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C), για τους καταλύτες της 2^{ης} κατηγορίας

Αρχικά, επικεντρώνοντας στον καταλύτη **Fe₂P**, είναι εμφανές ότι είναι πρακτικά ανενεργός για την αντίδραση διάσπασης του N₂O. Αναλυτικότερα, ο συγκεκριμένος καταλύτης ενεργοποιείται περίπου στους 500°C, που αποτελεί πολύ υψηλή θερμοκρασία, ενώ θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 630°C απαιτούνται για τη επίτευξη μετατροπών μεγαλύτερων από 12%. Ωστόσο, αλλάζοντας το ρόλο του Fe₂P, χρησιμοποιώντας το Fe₂P ως φορέα του Ιριδίου (καταλύτης **Ir/Fe₂P**),

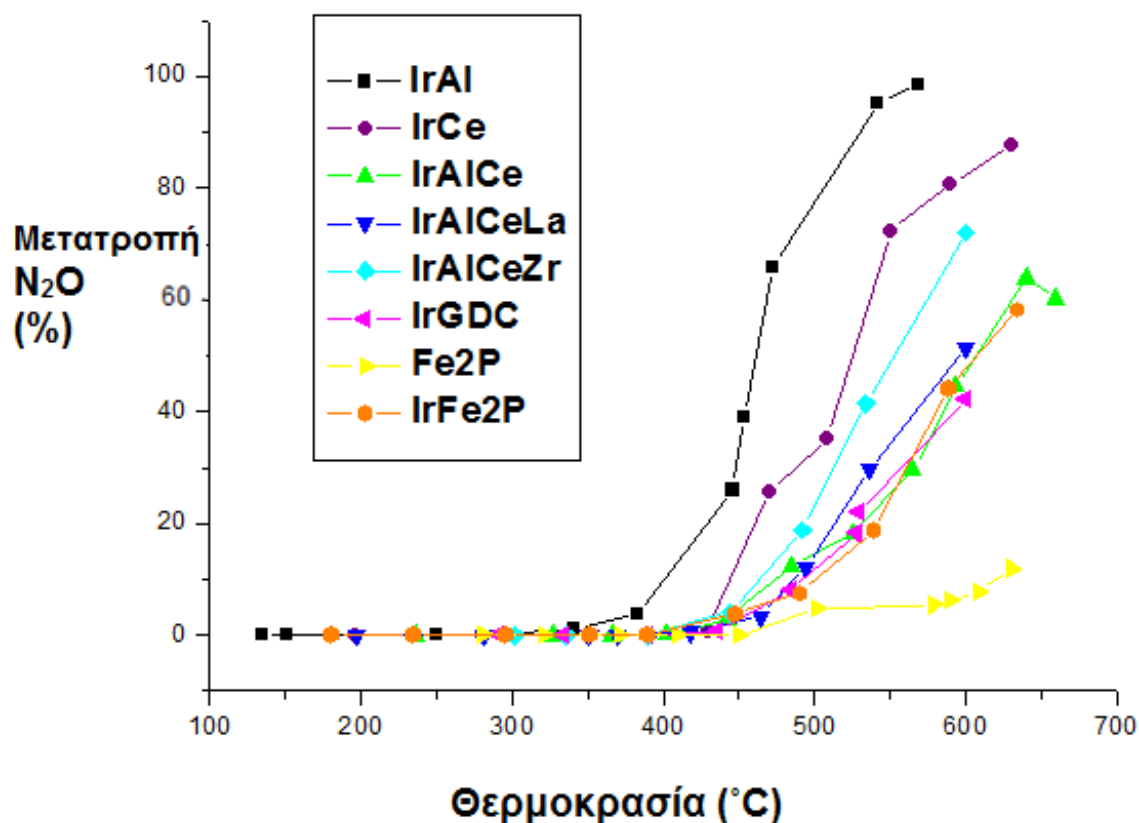
παρουσιάζεται βελτίωση στην απόδοση του καταλύτη, ο οποίος ενεργοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (447°C), ενώ η μετατροπή του N₂O φτάνει το 58,3% περίπου στους 630°C (δηλ. 5 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη μετατροπή του σκέτου φωσφιδίου).

Οι μέγιστες τιμές μετατροπής, για τον κάθε καταλύτη της 2^{ης} ομάδας και οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίζονται, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (11).

Πίνακας 11: Μέγιστες τιμές μετατροπής και αντίστοιχες θερμοκρασίες, για τους καταλύτες 2ης ομάδας

<u>Καταλύτης</u>	Μέγιστη Μετατροπή (%)	Θερμοκρασία Μέγιστης Μετατροπής (°C)
Fe₂P	12%	630
Ir/Fe₂P	60%	630

Παρακάτω παρατίθεται συγκεντρωτικό διάγραμμα της απόδοσης όλων των καταλυτών (και των δύο κατηγοριών) συναρτήσει της θερμοκρασίας (διάγραμμα 16).



Διάγραμμα 16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα απόδοσης (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C), για όλους τους καταλύτες της

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα οι καταλύτες ιριδίου υποστηριγμένοι σε οξειδία μετάλλων (Ir/Al, Ir/Ce) παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά. Όταν το ιρίδιο διασπείρεται σε μεικτά οξειδία μετάλλων (Ir/Al-Ce, Ir/Al-Ce-La, Ir/GDC, Ir/Al-Ce-Zr) καθώς και σε φορέα Fe_2P (Ir/ Fe_2P) παρουσιάζει μέτρια απόδοση, με τον καταλύτη Ir/Al-Ce-Zr να εμφανίζει τη καλύτερη συμπεριφορά. Τέλος, το σκέτο φωσφίδιο του σιδήρου είναι πρακτικά ανενεργό για την εν λόγω αντίδραση.

1.2 Συμπεράσματα

Στην εργασία παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν διάφοροι καταλύτες ως προς την απόδοσή τους στην αντίδραση αναγωγής του υποξειδίου του αζώτου N_2O . Οι καταλύτες διακρίθηκαν σε δύο ομάδες με βάση κυρίως τη σύσταση του υποστρώματος.

Στην 1^η ομάδα περιλαμβάνονται οι καταλύτες που συνίστανται από Ιρίδιο, Ir (ως ενεργό φάση) με φόρτιση 1wt.% υποστηριγμένοι σε έξι διαφορετικούς φορείς οξειδία μετάλλων και μεικτών οξειδίων μετάλλων. Αναλυτικότερα οι καταλύτες που περιλαμβάνονται στην πρώτη ομάδα είναι **ιρίδιο** σε οξείδιο του αργιλίου **Ir/ γ - Al_2O_3** , σε οξείδιο του δημητρίου **Ir/ CeO_2** , σε μικτά οξείδια αργιλίου και δημητρίου **Ir/ Al_2O_3 - CeO_2** , σε μικτά οξείδια αργιλίου, δημητρίου και λανθανίου **Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 - La_2O_3** , σε μικτά οξείδια αργιλίου, δημητρίου και ζirkονίου **Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2** , καθώς και σε οξείδιο του δημητρίου, ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολινίου **Ir/ CeO_2 - Gd_2O_3** .

Στη 2^η ομάδα ανήκουν οι δύο καταλύτες, που περιλαμβάνουν φωσφίδια σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το φωσφίδιο σιδήρου ως καθαυτός καταλύτης **Fe_2P** , καθώς και καταλύτης με Ιρίδιο υποστηριγμένο σε φωσφίδιο σιδήρου, **Ir/ Fe_2P** .

Σκοπός των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας είναι ο έλεγχος της απόκρισης των καταλυτών σε συνθήκες σταδιακής αύξησης της θερμοκρασίας. Δηλαδή γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός της ενεργότητας τους, μέσω των υπολογισμών της μετατροπής του υποξειδίου του αζώτου.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία συνοψίζονται ως εξής:

- ✓ Το θερμοκρασιακό παράθυρο που ενεργοποιούνται καταλυτικά όλα τα συστήματα καταλυτών που εξετάσαμε, είναι 340 -500 °C, γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει σημαντική διαφορά στην συμπεριφορά του κάθε καταλύτη. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης **Ir/ γ - Al_2O_3** ενεργοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ ακολουθούν σε σειρά οι καταλύτες Ir/Al-Ce, Ir/Al-Ce-La, Ir-Ce, Ir/GDC, Ir/ Fe_2P , Ir-Al-Ce-Zr, και τέλος το Fe_2P , το οποίο ενεργοποιείται σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Η προσθήκη λοιπόν, επιπλέον οξειδίων, στους φορείς με μόνο ένα οξείδιο (Al_2O_3 , CeO_2) στους καταλύτες Ιριδίου, αυξάνει τη θερμοκρασία ενεργοποίησης, ενώ παράλληλα η προσθήκη ιριδίου ως ενεργού φάσεως στο Fe_2P , μειώνει τη θερμοκρασία ενεργοποίησης, με τον καταλύτη Ir/ Fe_2P να ενεργοποιείται σε παρόμοιες θερμοκρασίες με αυτές των καταλυτών ιριδίου με μικτά οξείδια.

- ✓ Οι καταλύτες που εξετάστηκαν, εμφανίζουν μέγιστη μετατροπή στο θερμοκρασιακό εύρος των 570-630°C. Η καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών που εξετάστηκαν, βελτιώνεται ακολουθώντας τη σειρά **Fe₂P < Ir/GDC < Ir/Fe₂P < Ir/Al-Ce < Ir/Al-Ce-La < Ir/Al-Ce-Zr < Ir/Ce < Ir/Al**. Συμπερασματικά, η χρησιμοποίηση μικτών οξειδίων ως φορείς, μειώνει την δραστικότητα. Παράλληλα, το φωσφίδιο σιδήρου δεν αποτελεί δραστικό υλικό, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του, για τη διάσπαση του N₂O. Με προσθήκη όμως ιριδίου, ο καταλύτης παρουσιάζει μέτρια καταλυτική συμπεριφορά, παρόμοια με εκείνη του ιριδίου υποστηριγμένου σε μεικτά οξείδια.

Τα παραπάνω συμπεράσματα προέρχονται από τα αποτελέσματα της εργασίας και η ερμηνεία τους έγινε σε συνδυασμό με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και την άντληση στοιχείων που περιγράφονται στο θεωρητικό μέρος της εργασίας. Τα αποτελέσματα από την συγκεκριμένη εργασία μπορούν να αξιοποιηθούν σε μελλοντική εργασία. Προτείνεται η διερεύνηση των καταλυτικών συστημάτων, για την αναγωγή του υποξειδίου του αζώτου, με χρήση επιπλέον φωσφιδίων μετάλλων και οξειδίων (κανονικών και μεικτών) ως φορείς ευγενούς μετάλλου και με βελτιστοποίηση της σύστασης ενεργού φάσης ή/και υποστρώματος. Σαφώς, για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα και την επίτευξη νέων στόχων απαιτείται συνεχής έρευνα. Στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας συνεχίζονται τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, παρασκευάζονται νέοι καταλύτες και δοκιμάζονται για την αναγωγή του σημαντικού ρύπου N₂O.

Κεφάλαιο 5^ο

Βιβλιογραφία

- [1] Ι. Β. Γεντεκάκης, «ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ: Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010.
- [2] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_N2O.htm
- [3] https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrous_oxide
- [4] E. Cameron, P. May (Molecule of the Month, Univ. of Bristol): "Laughing gas"
- [5] B. Mattson, P. Sullivan, J. Fujita, K. Pound, W. Cheng, S. Eskestrand, V. Obendrauf , "Microscale Gas Chemistry: Experiments with Nitrous Oxide", Department of Chemistry, Creighton University, Omaha, Nebraska, USA
- [6] Environmental Protection Agency (EPA): "Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources", April 2010
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas
- [8] J. Haber, T. Machej, J. Janas, M. Natiich, Catalysis Today 90 (2004) (15-19)
- [9] Β. Τζιτζιός, 'Ανάπτυξη και Συμπεριφορά Μικτών Καταλυτών Ag-Rh/γ-Al₂O₃ για την Αυτοδιάσπαση και Αναγωγή του N₂O', Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 2002.
- [10] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 35 (2002) 227
- [11] M. Konsolakis, F. Aligizou, G. Goula, I.V. Yentekakis. N₂O decomposition over doubly-promoted Pt(K)/Al₂O₃–(CeO₂–La₂O₃) structured catalysts. Chania, Crete, Greece, 2013.
- [12] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%99%CF%81%CE%AF%CE%B4%CE%B9%CE%BF>
- [13] C. Ohnishi, S. Iwamoto, M. Inoue. 'Direct decomposition of nitrous oxide in the presence of oxygen over iridium catalyst supported on alumina'. Katsura, Kyoto, Japan, 19 August 2007.
- [14] S. Ted Oyama. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides. , Blacksburg, USA, 2002.
- [15] G.Z. Hägg, Phys. Chem. 12 (1931) 33.

- [16] F. Nozaki, M. Tokumi, J. Catal. 79 (1983)
- [17] F. Nozaki, T. Kitoh, T. Sodesawa, J. Catal. 62 (1980)
- [18] W. Li, B. Dhandapani, S.T. Oyama, Chem. Lett. (1998)
- [19] S. Ted Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y. Lee. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. 126 Jukjeondong, Yongin 448-701, Republic of Korea, 2008.
- [20] Z. Yao, X. Zhang. 'The catalytic effect of Fe_2P on the reduction of NO with CO'. Guangdong, China