



Πολυτεχνείο Κρήτης  
Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Διπλωματική εργασία

---

**« Δραστικότητα περοβσκιτικών υλικών σε συνδυασμό με  
Ir για την οξείδωση του CO »**

---

Νικολάου Βασίλειος

Χανιά, Οκτώβριος 2021



Πολυτεχνείο Κρήτης  
Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

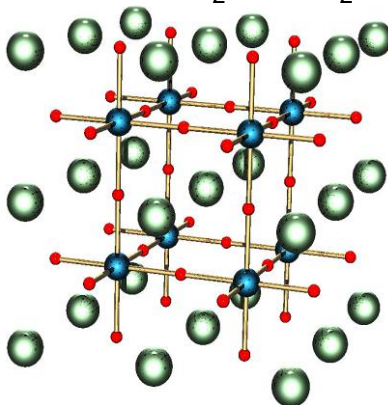
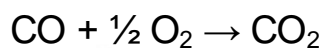
Διπλωματική εργασία

---

**« Δραστικότητα περοβσκιτικών υλικών σε συνδυασμό με  
Ir για την οξείδωση του CO »**

---

Νικολάου Βασίλειος



**Επιβλέπων καθηγητής:**

Γεντεκάκης Ιωάννης

**Τριμελής επιτροπή:**

Γεντεκάκης Ιωάννης (Καθηγητής)

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή (Αναπληρώτρια Καθηγήτρια)

Βουλγαράκης Απόστολος (Αναπληρωτής Καθηγητής)

**Αναπληρωματικός:**

Γιαννής Απόστολος (Επίκουρος Καθηγητής)

Χανιά, Οκτώβριος 2021



## Πολυτεχνείο Κρήτης Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης"

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκαν από τον Μάρτιο μέχρι τον Ιούνιο του 2021 στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου, χωρίς εκείνους δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέπων Καθηγητή Ιωάννη Β. Γεντεκάκη, ο οποίος υπέδειξε το θέμα της διπλωματικής καθώς και για την επιστημονική του συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της. Θα ήθελα επίσης θερμά να ευχαριστήσω την Υποψήφιο Διδάκτορα Δρόσου Αικατερίνη για την σημαντική βοήθεια από επιστημονικής και ηθικής άποψης, που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης για την συμμετοχή καθώς και για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και υποδείξεις, τα μέλη της τριμελούς επιτροπής Γεντεκάκη Ιωάννη, Παναγιωτοπούλου Παρασκευή & Βουλγαράκη Απόστολο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου και την αδερφή μου για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη για αυτά τα πέντε χρόνια φοίτησης στο Πολυτεχνείο υποδεικνύοντας μου πάντα τις σωστές αποφάσεις, χωρίς εκείνους δεν θα ήταν τίποτα εύκολο και εφικτό. Τέλος ευχαριστώ όλους εκείνους τους φίλους και συμφοιτητές που στάθηκαν στο πλευρό μου κατά την διάρκεια των σπουδών.

*Χανιά, Οκτώβριος 2021*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μια από τις σημαντικότερες αντιδράσεις στην ετερογενή κατάλυση είναι η οξείδωση του CO, δηλαδή η διαδικασία μετατροπής του σε CO<sub>2</sub>. Ο κατάλληλος συνδυασμός μετάλλου/φορέα είναι πολύ σημαντικός ώστε να υπάρξει μέγιστη απόδοση μετατροπής CO σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το Ir (Ιρίδιο) είναι ένα σχετικά φθηνό ευγενές μέταλλο και ένα πολλά υποσχόμενο υλικό στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης, καθώς και για την αντίδραση της οξείδωσης του CO. Μετά από πρόσφατες μελέτες τα σωματίδια Ir “σταθεροποιούνται” σε υψηλές θερμοκρασίες σε οξειδωτικές συνθήκες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν πειραματικά οι καταλυτικές ιδιότητες των περοβσκιτικών οξειδίων με χημικό τύπο La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0, 0,3, 0,5 και 0,7) (ή LSM<sub>x</sub>) σε ρόλο φορέα σε συνδυασμό με την ενεργή φάση του ευγενούς μετάλλου Ir. Οι καταλύτες Ir/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> μελετήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 100-450°C σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Οι φορείς LSM παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συν-καταβύθισης ενώ η προσθήκη 2%wt Ir στους φορείς LSM έγινε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η καταλυτική ενεργότητα τους μελετήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας (σε αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες). Επιπλέον μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα τους μετά από την εφαρμογή συγκεκριμένων πρωτοκόλλων γήρανσης. Παράλληλα μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού (μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller (BET), προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο σκέδασης ακτίνων X σε σκόνη (XRD) και θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H<sub>2</sub>-TPR) ) έγινε προσπάθεια να κατανοηθεί ο τρόπος που σχετίζεται η δομή, η δραστηριότητα και η σταθερότητα των Ir/LSM<sub>x</sub>. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι, οι καταλύτες Ir/LSM<sub>x</sub> είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην οξείδωση του CO στο θερμοκρασιακό εύρος 100-450°C. Οι καταλύτες Ir/LSM<sub>x</sub> ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματικοί από τους LSM<sub>x</sub> και ιδιαίτερα στην προ-ανηγμένη τους κατάσταση. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr στους φορείς LSM φαίνεται να μην ενισχύει περαιτέρω την καταλυτική τους δραστηριότητα, ωστόσο περιορίζει το φαινόμενο της υστέρησης που παρατηρείται στην οξείδωση του CO. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι, παρά την γήρανση των καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες (600 & 750°C) σε συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>, οι καταλύτες σχεδόν στο σύνολο τους παρουσιάζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ιδιαίτερα υποσχόμενα για μελλοντική εφαρμογή των υλικών αυτών σε άλλες αντιδράσεις.

**ABSTRACT**

One of the most important reactions in the catalytic converter and in the heterogeneous is the oxidation of CO, i.e. the process of its conversion to CO<sub>2</sub>. The right metal/support combination is very important for maximum CO conversion efficiency at low temperatures. Ir (Iridium) is a relatively inexpensive noble metal and a very promising material in the field of environmental catalysis, as well as for the oxidation reaction of CO. According to recent studies, Ir particles are "stabilized" at high temperatures in excess oxygen. In the present thesis the catalytic properties of the perovskite oxides with chemical formula La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0, 0,3, 0,5 and 0,7) (or LSMxx) in a support role in combination with the active phase of the noble metal Ir. The Ir/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> catalysts were studied in the temperature range of 100-450°C under conditions of excess oxygen. LSM supports were synthesized by co-precipitation, Iridium loading of 2wt% was incorporated on the LSM supports using the conventional wet impregnation method. Their catalytic activity was studied under different pretreatment conditions (in reducing and oxidizing conditions). At the same time, catalyst characterization techniques (by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, powder X-ray diffraction (XRD) method and hydrogen temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) ), an attempt was made to understand how it is related the structure, activity and stability of Ir/LSMxx. Catalytic activity and stability experiments were performed on pre-oxidized, pre-reducing and aging catalysts. According to the results of the experiments, Ir/LSMxx catalysts were found to be particularly effective in CO oxidation in the temperature range 100-450°C. The Ir/LSMxx catalyst was significantly more active than the LSMxx and particularly in their pre-reduced situation. The increase in Sr content in LSM supports does not further enhance the catalytic oxidation of CO, however it reduces the hysteresis phenomena observed in CO oxidation. In addition, it was found that, despite the aging of the catalysts at high temperatures (600 & 750°C) in conditions of excess O<sub>2</sub>, Ir/LSMxx almost show excellent thermal stability. These results are very promising for future application of these materials in other reactions.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>1</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>2</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....</b>	<b>6</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....</b>	<b>7</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>9</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης .....</b>	<b>11</b>
1.1.1 Γενικά .....	11
1.1.2 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης .....	12
1.1.3 Διαβάθμιση των φαινομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης .....	14
<b>1.2 Επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης .....</b>	<b>14</b>
1.2.1 Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία .....	14
1.2.2 Επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο περιβάλλον.....	15
<b>1.3 Το μονοξείδιο του άνθρακα CO.....</b>	<b>18</b>
1.3.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	18
1.3.2 Φυσικές πηγές παραγωγής του CO.....	19
1.3.3 Επικινδυνότητα.....	20
1.3.4 Όρια εκπομπών και ασφάλειας.....	21
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....</b>	<b>24</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Γενικά για την κατάλυση.....</b>	<b>25</b>
2.1.1 Ετερογενής κατάλυση.....	25
<b>2.2 Καταλυτικές τεχνολογίες αντιμετώπισης εκπομπών αέριων ρύπων .....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Καταλυτικός μετατροπέας.....	26
2.2.2 Αντιδράσεις μετατροπής ρύπων στον καταλυτικό μετατροπέα.....	29

<b>2.3 Καταλυτική οξείδωση του CO .....</b>	<b>31</b>
2.3.1 Εισαγωγή .....	31
2.3.2 Καταλύτες ευγενών μετάλλων.....	32
2.3.3 Καταλύτες μη-ευγενών μετάλλων .....	33
2.3.4 Φορείς .....	33
<b>2.4 Καταλυτική οξείδωση του CO με Ir (Ιρίδιο) .....</b>	<b>34</b>
2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία για το Ir .....	34
2.4.2 Καταλυτικές Ιδιότητες του Ir .....	35
<b>2.5 Γενικά χαρακτηριστικά περοβσκιτών.....</b>	<b>36</b>
2.5.1 Εισαγωγικά στοιχεία για τους περοβσκίτες .....	36
2.5.2 Δομή του $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM).....	36
2.5.3 Περοβσκίτες και καταλυτική οξείδωση του CO.....	37
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....</b>	<b>39</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Σύνθεση Καταλυτών .....</b>	<b>44</b>
3.1.1 Σύνθεση περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	44
3.1.2 Σύνθεση καταλυτικών υλικών, Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	44
<b>3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών.....</b>	<b>46</b>
<b>3.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας. ....</b>	<b>48</b>
3.3.1 Πειραματική διάταξη .....	48
3.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	52
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....</b>	<b>54</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας .....</b>	<b>57</b>
4.2.1 Καταλυτική απόδοση προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων καταλυτών Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	57
4.2.2 Αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	62
<b>4.3 Συμπεράσματα .....</b>	<b>66</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....</b>	<b>67</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>69</b>



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 1.1</b> Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους.....	13
<b>Πίνακας 1.2</b> Οι βιομηχανίες ως πηγές εκπομπών, οι ποσότητες και ρύποι τους .....	13
<b>Πίνακας 1.3</b> Βασικοί αέριοι ρύποι και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία .....	14
<b>Πίνακας 1.4</b> Συμμετοχή των διαφόρων αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και προβλέψεις .....	16
<b>Πίνακας 1.5</b> Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του CO .....	18
<b>Πίνακας 1.6</b> Εκτίμηση δυναμικότητας παραγωγής και απομάκρυνσης του CO στην ατμόσφαιρα από τις διάφορες πηγές και κατακρατητές αντίστοιχα. ....	20
<b>Πίνακας 1.7</b> Εξέλιξη επιτρεπτών ορίων εκπομπής CO των βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων οχημάτων στην Ευρώπη .....	22
<b>Πίνακας 1.8</b> Στόχοι της ΠΟΥ για το CO.....	22
<b>Πίνακας 1.9</b> Οδηγία της Ε.Ε για την οριακή τιμή του CO .....	23
<b>Πίνακας 2.1</b> Τυπικά χαρακτηριστικά κατασκευής των εμπορικών τριοδικών καταλυτών μετατροπών και οι συνθήκες λειτουργίας τους.....	28
<b>Πίνακας 2.2</b> Ευγενή μέταλλα και οι ιδιότητες τους .....	32
<b>Πίνακας 3.1</b> Κωδικοί δειγμάτων των καταλυτών Ir/La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	44
<b>Πίνακας 4.1</b> Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	55
<b>Πίνακας 4.2</b> Η θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής του CO (έναυσης) T <sub>50</sub> στους LSM <sub>xx</sub> και στους αντίστοιχους καταλύτες Ir/LSM <sub>xx</sub> μετά από (α)προ-επεξεργασία αναγωγής και (β)προ-επεξεργασία οξείδωσης.....	59
<b>Πίνακας 4.3</b> Η θερμοκρασία έναυσης για 50% μετατροπή CO (T <sub>50</sub> ) σε καταλύτες Ir/LSM για (α) φρέσκους, (β) Aged@600 °C και (γ) Aged@750 °C καταλύτες .....	64

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 1.1</b> Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με όλες τις παραμέτρους σε ένα τυπικό διάγραμμα ροής .....	15
<b>Εικόνα 1.2</b> Η αυξητική τάση στη συγκέντρωση βασικών αερίων του θερμοκηπίου (στοιχεία μέχρι 1/2003) .....	16
<b>Εικόνα 1.3</b> Εικόνα της μεγαλύτερης τρύπας του όζοντος που έχει καταγραφεί στην Ανταρκτική (Σεπτέμβριος 2006).....	17
<b>Εικόνα 1.4</b> Το φαινόμενο της όξινης βροχής σε σχετικό ρεαλιστικό σκίτσο.....	17
<b>Εικόνα 1.5</b> 3D αναπαράσταση του μορίου CO .....	19
<b>Εικόνα 1.6</b> Τα τρία στάδια δομής κατά Lewis. ....	19
<b>Εικόνα 1.7</b> Σημάνσεις επικινδυνότητας του CO <b>(a)</b> πολύ τοξικό <b>(b)</b> πολύ εύφλεκτο <b>(c)</b> σήμανση επικινδυνότητας κατά NFPA 704.....	21
<b>Εικόνα 1.8</b> Συγκεντρώσεις του CO στην Ευρώπη κατά το 2018 .....	23
<b>Εικόνα 2.1</b> Σχηματική εικόνα ενός στερεού καταλύτη με τα μέρη του .....	26
<b>Εικόνα 2.2</b> Τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων .....	27
<b>Εικόνα 2.3</b> Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά του στοιχεία.....	27
<b>Εικόνα 2.4</b> Οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εντός του καταλυτικού μετατροπέα .....	30
<b>Εικόνα 2.5</b> Μηχανισμός οξειδωσης του CO έναντι καταλυτών.....	32
<b>Εικόνα 2.6</b> Ο μηχανισμός σχηματισμού της αποτελεσματικής διπλής στιβάδας $[O^{\delta-}, \delta+]$ και ο ρόλος της σε επιφανειακά καταλυτικά φαινόμενα και την αναστολή της πυροσυσσωμάτωσης μετάλλων .....	35
<b>Εικόνα 2.7</b> Σχηματική αναπαράσταση της $ABO_3$ περοβσκιτικής δομής .....	37
<b>Εικόνα 2.8</b> Καταλυτική οξειδωση CO σε καταλύτες Pd/LaMnO <sub>3</sub> Περοβσκίτες καθώς και η αντίστοιχη μετατροπή.....	38
<b>Εικόνα 3.1</b> Ξήρανση σε θερμαινόμενη πλάκα των καταλυτών Ir/LSM <sub>x</sub> κατά τον υγρό εμποτισμό του Ir στους φορείς LSM <sub>x</sub> .....	45
<b>Εικόνα 3.2</b> Οι φορείς LSM <sub>x</sub> (αριστερά) και οι καταλύτες Ir/LSM <sub>x</sub> (δεξιά) έπειτα από σύνθεση .....	45
<b>Εικόνα 3.3</b> Συσκευή Nova 2200e Quantochrome για τον προσδιορισμό των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης N <sub>2</sub> .....	46
<b>Εικόνα 3.4</b> Συσκευή Quantachrome / ChemBet Pulsar TPR/TPD .....	47
<b>Εικόνα 3.5</b> Φασματομέτρο μάζας Omnistar / Pfeiffer Vacuum για τον προσδιορισμό της ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) ....	47
<b>Εικόνα 3.6</b> Χρωματογράφος αερίου τύπου SHIMADJU GC 14-B.....	49

<b>Εικόνα 3.7</b> Τοποθέτηση του καταλυτή στον αντιδραστήρα .....	50
<b>Εικόνα 3.8</b> Πειραματική διάταξη .....	50
<b>Εικόνα 3.9</b> Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/LSMxx .....	52

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<b>Διάγραμμα 2.1</b> Ενεργειακό διάγραμμα επίδρασης καταλύτη σε μια υποθετική εξώθερμη χημική αντίδραση $X+Y \rightarrow Z$ όπου, $E_a$ :Ενέργεια ενεργοποίησης, $\Delta G$ :η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας.....	25
<b>Διάγραμμα 2.2</b> Εικονική προσέγγιση της απόδοσης των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών συναρτήσει του λόγου Αέρα/Καυσίμου (A/F) .....	29
<b>Διάγραμμα 3.1</b> Πειραματική διάταξη για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	51
<b>Διάγραμμα 3.2</b> Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	53
<b>Διάγραμμα 4.1</b> (a) Μοτίβα περίθλασης ακτινών X των φορέων LSM <sub>xx</sub> και καταλυτών Ir/LSM <sub>xx</sub> με γωνία $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ & (b) Μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε $32^\circ < 2\theta < 34^\circ$ για περοβσκίτες LSM <sub>xx</sub> .....	55
<b>Διάγραμμα 4.2</b> Προφίλ H <sub>2</sub> -TPR των φορέων LSM <sub>xx</sub> και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	56
<b>Διάγραμμα 4.3</b> Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Ir/LSM <sub>xx</sub> μετά από προ-αναγωγή .....	58
<b>Διάγραμμα 4.4</b> Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Ir/LSM <sub>xx</sub> μετά από προ-οξείδωση.....	58
<b>Διάγραμμα 4.5</b> Μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (διαγράμματα Light-off και Light-out) σε προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	60
<b>Διάγραμμα 4.6</b> Μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (διαγράμματα Light-off και Light-out) σε προ-οξειδωμένους καταλύτες Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	61
<b>Διάγραμμα 4.7</b> Μετατροπή του CO συναρτήσει του χρόνου των καταλυτών Ir/LSM <sub>xx</sub> , σε πειράματα θερμικής σταθερότητας στους 350 °C μετά από in-situ θερμική γήρανση στους 600 & 750°C σε οξειδωτικές συνθήκες.....	62
<b>Διάγραμμα 4.8</b> Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας T, σε φρέσκους, Aged@600°C και Aged@750°C καταλύτες Ir/LSM <sub>xx</sub> .....	64

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα σοβαρότερα και πιο πολυσυζητημένα προβλήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα τις τελευταίες δεκαετίες είναι η μόλυνση και η υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος. Μέρος του όλου προβλήματος αποτελεί και η ρύπανση της ατμόσφαιρας από διάφορους αέριους ρύπους, με γνωστές σε όλους συνέπειες για τον πλανήτη μας (την όξινη βροχή, τη τρύπα του όζοντος και το φαινόμενο του θερμοκηπίου). Οι αέριοι ρύποι που συντελούν στη δημιουργία αυτών των προβλημάτων βρίσκονται κυρίως στα καυσαέρια των βιομηχανιών αλλά και των οχημάτων (τα οποία μάλιστα αυτά συνεισφέρουν στο μεγαλύτερο ποσοστό). Προκειμένου να περιοριστεί η ρύπανση της ατμόσφαιρας έχουν θεσπιστεί ανώτατα όρια επιτρεπόμενων εκπομπών αέριων ρύπων, τα οποία γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά, έχει ενισχυθεί σημαντικά η έρευνα για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών λιγότερο ρυπογόνων ενώ παράλληλα έχει στραφεί το ενδιαφέρον σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας<sup>[1]</sup>. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία εισαγωγή στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που αντιμετωπίζει ο άνθρωπος και το περιβάλλον. Επιπλέον θα αναφερθούν οι επιπτώσεις των αέριων αυτών ρύπων με έμφαση κυρίως CO, που αποτελεί και αντικείμενο μελέτης στην παρούσα διπλωματική εργασία.

## 1.1 Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

### 1.1.1 Γενικά

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει μια σειρά αρνητικών επιπτώσεων στο ανθρώπινο οργανισμό και στο οικοσύστημα. Επί του παρόντος, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας θεωρεί την ατμοσφαιρική ρύπανση ως τον μεγαλύτερο παράγοντα περιβαλλοντικού κινδύνου στην ανθρώπινη υγεία<sup>[2,3]</sup>. Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει οριστεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Κατά μία έννοια είναι η προσθήκη κάθε υλικού, μοριακής ή σωματιδιακής φύσης, στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα τη βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη δηλητηρίαση της ζωής πάνω στον πλανήτη. Το υλικό μπορεί να είναι ένα τοξικό αέριο με μακροχρόνια αποτελέσματα σε ένα οργανισμό που δεν είναι κατ' ανάγκη άμεσα αντιληπτό. Ρύποι επίσης θεωρούνται οποιαδήποτε υλικά είναι δυνατό να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα, είτε από ανθρωπογενείς πηγές είτε μέσω κάποιας φυσικής διαδικασίας, τα οποία έχουν άμεσα ή/και έμμεσα αποτελέσματα. Οι κυριότεροι τομείς ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που συμβάλλουν στη ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι: τα μέσα μεταφοράς, η οικιακή θέρμανση, οι διεργασίες παραγωγής ενέργειας και οι βιομηχανίες<sup>[4]</sup>. Οι Ηνωμένες Πολιτείες και ο Οργανισμός Περιβαλλοντικής Προστασίας αναγνώρισε επικίνδυνους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως σωματίδια (PM), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>) και οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), ως κριτήρια ατμοσφαιρικών ρύπων (CAP<sub>s</sub>)<sup>[3,5]</sup>. Η ποιότητα του αέρα δεν βελτιώνεται πάντα με βάση τη γενική μείωση των ανθρωπογενών αέριων εκπομπών. Οι λόγοι για το εν λόγω φαινόμενο είναι πολύπλοκοι. Ένας βασικός λόγος είναι ότι δεν υπάρχει πάντα σαφής γραμμική σχέση μεταξύ του ποσοστού μείωσης των αέριων εκπομπών και των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων στον αέρα. Επίσης, ένα σημαντικό θέμα είναι η μεταφορά των ατμοσφαιρικών ρύπων σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους μεταφέροντας το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Τα τελευταία χρόνια, πραγματοποιούνται στοχοθετημένες προσπάθειες μείωσης των εκπομπών για περαιτέρω προστασία της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος στην Ευρώπη. Έτσι η Ευρωπαϊκή Ένωση, νομοθέτησε πρότυπα εκπομπών όπως το Euro 6 για ελαφρά οχήματα (LDVs) (Euro VI για βαρέα οχήματα (HDV)) τα οποία τέθηκαν σε ισχύ σταδιακά από το 2015, με σκοπό τη ρύθμιση των εκπομπών των οχημάτων<sup>[3,6]</sup>. Ο μακροπρόθεσμος στόχος της ΕΕ είναι η επίτευξη επιπέδων ποιότητας αέρα που δεν οδηγούν σε σοβαρές επιπτώσεις ή σε κινδύνους για την δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Η ΕΕ δρα σε πολλά επίπεδα για τη μείωση της έκθεσης ρύπων στην ατμοσφαιρική ρύπανση μέσω της νομοθεσίας, της συνεργασίας σε τομείς που ευθύνονται για την ατμοσφαιρική ρύπανση και με διεθνείς, εθνικές, περιφερειακές αρχές και μη κυβερνητικούς οργανισμούς, καθώς και μέσω της έρευνας. Οι πολιτικές της ΕΕ αποσκοπούν στη μείωση της έκθεσης στην ατμοσφαιρική ρύπανση με μείωση των εκπομπών και καθορισμό ορίων και στοχοθετημένων τιμών για την ποιότητα του αέρα. Στο τέλος του 2013, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ενέκρινε την προτεινόμενη δέσμη μέτρων για την ποιότητα του καθαρού αέρα η οποία περιλαμβάνει νέα μέτρα για τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

### 1.1.2 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Ως κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες θεωρούνται: (i) τα μέσα μεταφοράς, (ii) η οικιακή θέρμανση, (iii) η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, (iv) οι ανεπιθύμητες καύσεις και (v) οι βιομηχανικές καύσεις καυσίμων και γενικότερα λοιπές βιομηχανικές εκπομπές. Είναι δύσκολο να καθοριστεί το ποσοστό συμμετοχής που αναλογεί σε κάθε μια από αυτές τις πηγές. Μια χονδρική κατανομή θα ήταν η συνεισφορά όλων των τύπων μηχανών εσωτερικής καύσης για την κίνηση των αυτοκινήτων στο 60% της συνολικής ετήσιας εκπομπής, τις γεννήτριες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατά 10-15%, την οικιακή θέρμανση περίπου 10%, τις βιομηχανικές καύσεις και βιομηχανικές εκπομπές περίπου 20% και τις ανεπιθύμητες καύσεις περίπου 5%. Εφόσον η κοινωνία είναι εξελίξιμη, αυτά τα προσεγγιστικά ποσοστά δεν είναι σταθερά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η περίπτωση των μέσων μεταφοράς, καθώς η συνεχής αύξηση της ζήτησης και χρήσης των αυτοκινήτων οδηγεί και στην αντίστοιχη αύξηση του ποσοστού συνεισφοράς στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Σε αυτές τις βασικές κατηγορίες μπορούν να προστεθούν και άλλες δευτερεύουσες. Ενδεικτικά, στις κατηγορίες αυτές εντάσσονται:

- (α) Τα σωματίδια ύλης που εκτινάσσονται από τα λάστιχα των οχημάτων κατά την κίνηση αλλά κυρίως κατά την πέδηση.
- (β) Οι διαδικασίες κατασκευής δρόμων, οικοδομών και συγκροτημάτων συνεισφέρουν στην αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.
- (γ) Το κάπνισμα καθώς τουλάχιστον το 50% των ανθρώπων καπνίζουν. Ο καπνός των τσιγάρων είναι σίγουρα μια πηγή ρύπανσης του αέρα ιδιαίτερα σε κλειστούς χώρους.
- (δ) Υδροθείο και υδρογονάνθρακες από φυσικές πηγές και εκρήξεις ηφαιστειών.
- (ε) Η χρήση των συνηθισμένων αεροζόλ για ψεκασμό εκτάσεων, συμβάλει στο συνολικό πρόβλημα.

Μια ενδεικτική κατηγοριοποίηση των ρύπων με σκοπό την ευκολότερη αξιολόγηση του συνολικού προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι η ακόλουθη:

- Μη οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>).
- Οργανικές ενώσεις: Μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και ανώτερες πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs).
- Ενώσεις που περιέχουν θείο (πχ SO<sub>2</sub>, SO, κλπ.)<sup>[4]</sup>

Στον **Πίνακα 1.1** που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότεροι αέριοι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους. Από τα στοιχεία του **Πίνακα 1.1** προκύπτει ότι η κυριότερη πηγή εκπομπής CO αποτελούν οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Η μεγαλύτερη ποσότητα των οξειδίων του θείου (SO, SO<sub>2</sub>) προέρχεται από τις μονάδες παραγωγής ενέργειας και τις βιομηχανίες. Επιπλέον το μεγαλύτερο ποσοστό οξειδίων του αζώτου (NO<sub>2</sub>, NO) προέρχεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, ενώ η καύση καυσίμων για παραγωγή ενέργειας (θερμότητας και ηλεκτρισμού) κατέχει τη δεύτερη θέση. Στην περίπτωση των σωματιδιακών εκπομπών και εκπομπών υδρογονανθράκων το μεγαλύτερο ποσοστό οφείλεται επίσης στις μηχανές εσωτερικής καύσης, ενώ μεγάλες εκπομπές παρατηρούνται και σε βιομηχανικές μονάδες. Η εκπομπή σωματιδίων είναι κατά κύριο συνδεσμένη με χημικές βιομηχανίες και διεργασίες καύσης<sup>[4]</sup>. Γενικά, οι βιομηχανίες συμμετέχουν σε, μεγάλο βαθμό στην εκπομπή αέριων ρύπων, σύμφωνα με τα στοιχεία του **Πίνακα 1.2**.

**Πίνακας 1.1** Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους<sup>[4]</sup>

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (σε εκατομμύρια τόνους/έτος)					
	CO	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	NO, NO <sub>2</sub>	H/CS	Σωματίδια	Συνολικά
<b>ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ</b>						
Αυτοκίνητο	67,3	0,3	7,0	12,7	0,7	<b>88,0</b>
Άλλα	3,9	0,1	1,0	1,1	0,5	<b>6,6</b>
Σύνολο	71,2	0,4	8,0	13,8	1,2	<b>94,6</b>
<b>ΚΑΥΣΕΙΣ</b>						
Παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος	0,1	14,0	3,5	-	2,3	<b>19,9</b>
Βιομηχανία	0,3	5,5	3,1	0,1	3,0	<b>12,0</b>
Οικιακή θέρμανση	1,3	1,8	0,5	0,6	0,4	<b>4,6</b>
Άλλα	0,2	0,7	0,4	-	0,3	<b>1,6</b>
Σύνολο	1,9	22,0	7,5	0,7	6,0	<b>38,1</b>
Επεξεργασία στέρεων αποβλήτων	4,5	0,1	0,7	1,4	1,2	<b>7,9</b>
Διάφορες κατεργασίες	7,8	7,2	0,2	3,5	5,9	<b>24,6</b>
Διάφορα	1,2	0,6	0,2	4,2	0,4	<b>6,6</b>
<b>Συνολικά</b>	<b>86,6</b>	<b>30,3</b>	<b>16,6</b>	<b>23,6</b>	<b>14,6</b>	<b>172,8</b>

**Πίνακας 1.2** Οι βιομηχανίες ως πηγές εκπομπών, οι ποσότητες και ρύποι τους<sup>[4]</sup>

Πηγή	Αέριες εκπομπές σε ετήσια βάση 10 <sup>9</sup> kg/έτος	Ρύπος
Διυλιστήρια πετρελαίου	3,8	Σωματιδιακή ύλη υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα
Διαδικασίες τήξης αλουμινίου, χαλκού, μόλυβδου, ψευδαργύρου	3,8	Σωματιδιακή ύλη και οξείδια του θείου
Χυτήρια σιδήρου	3,4	Σωματιδιακή ύλη και μονοξείδιο του άνθρακα
Πολτοποίηση και επεξεργασία χαρτιού	3	Σωματιδιακή ύλη, μονοξείδιο του άνθρακα και οξείδια του θείου
Παραγωγή κωκ (χρησιμοποιείται στη χαλυβουργία)	2	Σωματιδιακή ύλη, μονοξείδιο του άνθρακα και οξείδια του θείου
Τσιμεντοβιομηχανίες	0,8	Σωματιδιακή ύλη
Μονάδες παρασκευής φωσφορούχων λιπασμάτων	284	Σωματιδιακή ύλη και ενώσεις του φθορίου



### 1.1.3 Διαβάθμιση των φαινομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η ατμόσφαιρα μπορεί να παρομοιαστεί με έναν υπερμεγέθη χημικό αντιδραστήρα στον οποίο υπάρχει συνεχής είσοδος και απομάκρυνση αναρίθμητων χημικών ειδών κατά μια αχανή χωρική και χρονική κατανομή, η οποία συνεχώς μεταβάλλεται λόγω αλληλεπιδράσεων και μετακίνησης αυτών των ουσιών. Το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης εντοπίζεται τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Ανάλογα με την έκταση επιρροής ενός ατμοσφαιρικού φαινομένου υπάρχουν σε πέντε διαφορετικές κλίμακες διαβάθμισης:

1. η τοπική κλίμακα (local scale), με ακτίνα επιρροής ~5 km,
2. η αστική (urban), με ακτίνα επιρροής ~50 km,
3. η περιφερειακή (regional), με ακτίνα επιρροής από 50-500 km,
4. η διηπειρωτική (bi-continental), με ακτίνα επιρροής από 500 έως αρκετές χιλιάδες km, και τέλος
5. η παγκόσμια κλίμακα (global scale), με έκταση επιρροής όλο τον πλανήτη.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση εμφανίζεται με σχετικά διαφορετικούς τρόπους (ένταση, χημικό περιεχόμενο, επιπτώσεις, κλπ) σε αυτές τις κλίμακες. Η διαβάθμιση βοηθάει στην κατανόηση της έκτασης και εξέλιξης του προβλήματος, αλλά και στην επιτυχέστερη ταξινόμηση και καταγραφή του<sup>[4]</sup>.

## 1.2 Επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

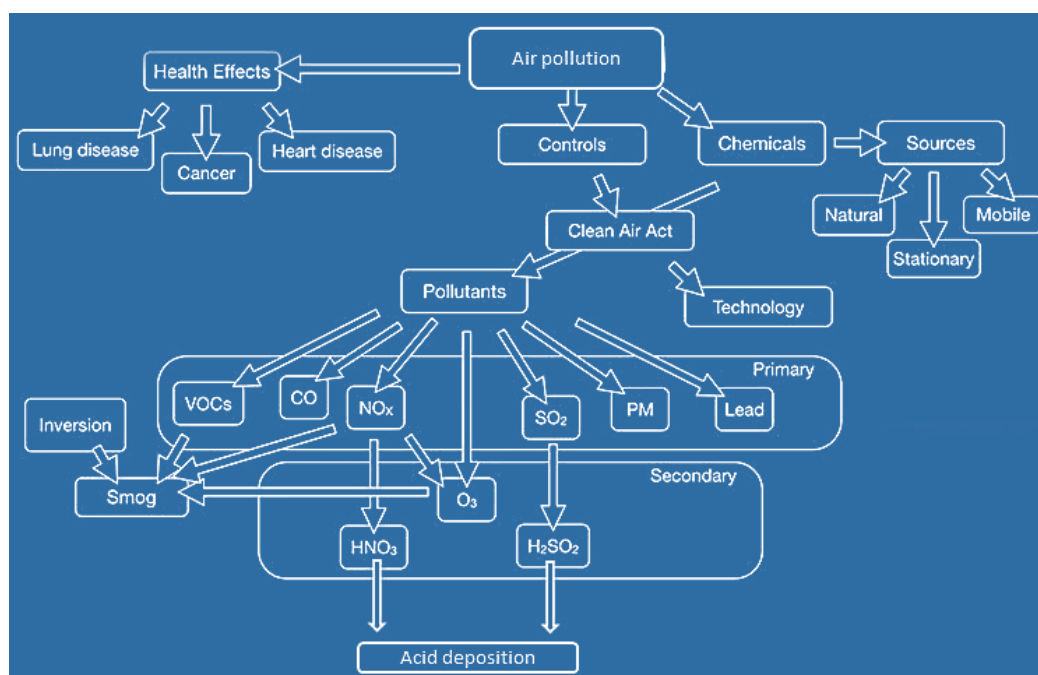
### 1.2.1 Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία

Επιδημιολογικές και κλινικές μελέτες έχουν συσχετίσει διάφορους αέριους ρύπους με πολλά προβλήματα υγείας, ξεκινώντας από ένα κοινό κρουολόγημα έως διάφορους τύπους καρκίνου. Επιπλέον, βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη έκθεση σε αέριους ρύπους μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη πνευμονική λειτουργία, αναπνευστικές λοιμώξεις και επιδείνωση σε περιπτώσεις άσθματος. Οι μελέτες αυτές συσχετίζουν την ατμοσφαιρική ρύπανση με αναπνευστικά κυρίως νοσήματα. Η ανθρώπινη ευαισθησία στους αέριους ρύπους ποικίλει. Ο αριθμός των αερίων ρυπαντών και η διακύμανση των συγκεντρώσεων τους είναι πρακτικά άπειρος. Στον παρακάτω **Πίνακα 1.3** αναφέρονται οι βασικοί αέριοι ρύποι και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία<sup>[7]</sup>.

**Πίνακας 1.3** Βασικοί αέριοι ρύποι και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία<sup>[7-9]</sup>

Αέριος ρύπος	Επιπτώσεις στην υγεία
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Σε ήπιες συγκεντρώσεις προκαλεί δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία. Σε μεγαλύτερες οδηγεί σε ακαριαίο θάνατο.</li> <li>- Επίδρα στο κεντρικό νευρικό σύστημα.</li> <li>- Η παρατεταμένη έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί επίσης να προκαλέσει μείωση της φυσικής και πνευματικής υγείας του ανθρώπου.</li> </ul>
Τα οξείδια του θείου (SO <sub>2</sub> και SO <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ερεθισμός των βλεννογόνων μεμβρανών του αναπνευστικού</li> <li>- Ανάπτυξη χρόνιων ασθενειών (βρογχίτιδα), ερεθισμό των ματιών και αιμορραγίες της μύτης.</li> </ul>
Οξείδια του αζώτου (NO <sub>x</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Μπορεί να προκαλέσει ζάλη και πόνους στην κοιλιακή χώρα.</li> <li>- Σχετίζεται με αναπνευστικά και καρδιακά προβλήματα, ευνοώντας χρόνιες αναπνευστικές παθήσεις όπως βρογχίτιδα και πνευμονία.</li> <li>- Ευαισθησία σε προερχόμενες από ιούς μολυσματικές ασθένειες και μεταβολές του ανοσοποιητικού συστήματος.</li> </ul>

Υδρογονάνθρακες (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> )	- Είναι καρκινογόνοι και πρέπει να αποφεύγεται η με οποιονδήποτε τρόπο εισαγωγή τους στους ζώντες οργανισμούς είτε μέσω της αναπνοής είτε μέσω της τροφικής αλυσίδας.
Σωματιδιακή ύλη	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Εισπνέονται και κατακρατούνται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα.</li> <li>- Σωματίδια έως περίπου 0,5 μm κατακρατούνται στη ρινική κοιλότητα, ενώ αυτά με διάμετρο μικρότερη των 0,5 μm συνήθως εναποτίθενται στην τραχεία των πνευμόνων.</li> <li>- Δυσμενείς επιδράσεις στο νευρικό και νεφρικό σύστημα, ειδικά στους νέους οργανισμούς.</li> </ul>
Δευτερογενείς ρύποι	- Προκαλεί άμεσο ερεθισμό των ματιών και του λαιμού, ενώ φαίνεται να σχετίζεται με αύξηση της συχνότητας του άσθματος.



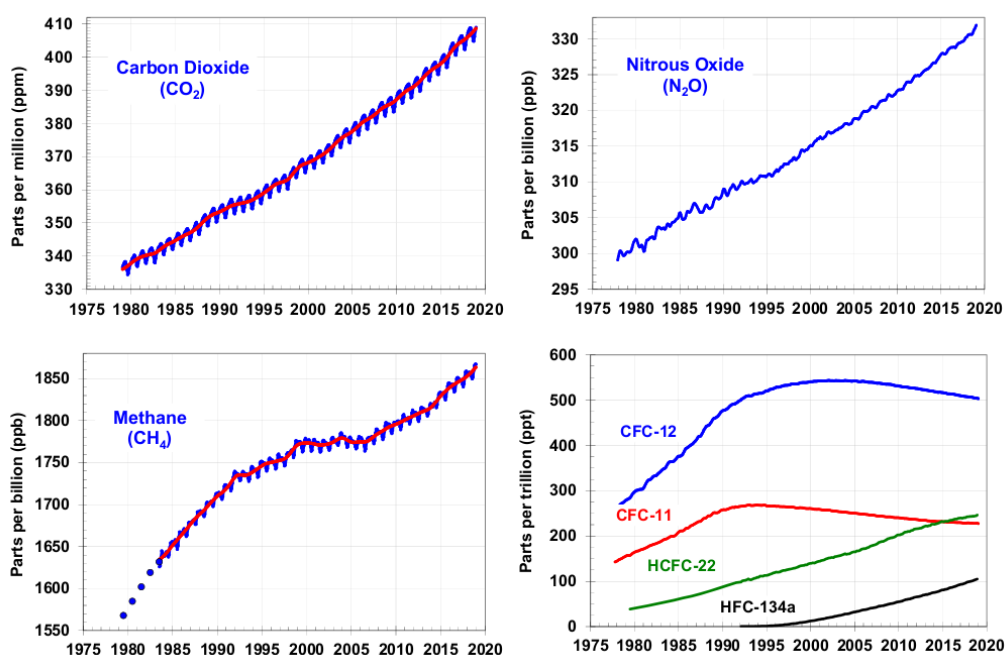
**Εικόνα 1.1** Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με όλες τις παραμέτρους σε ένα τυπικό διάγραμμα ροής<sup>[10]</sup>

### 1.2.2 Επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο περιβάλλον

Η ατμοσφαιρική ρύπανση επηρεάζει αρνητικά όχι μόνο την δημόσια υγεία, αλλά προκαλεί εκτεταμένες καταστροφές και στη χλωρίδα και πανίδα, ρυπαίνει το έδαφος, επιδρά στο κλίμα, μειώνει την ορατότητα, μεταβάλλει την επίδραση της ακτινοβολίας με την γη. Τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ποικίλουν, ωστόσο τα σημαντικότερα είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος και η όξινη βροχή. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Τα κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, ο βαθμός συνεισφοράς τους μέχρι το 1988 και εκείνη που αναμένεται το 2040, αναφέρονται στον **Πίνακα 1.4**. Υπολογίζεται ότι τα τελευταία 100 χρόνια η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> έχει αυξηθεί περίπου κατά 30% και πάνω από 100% για το CH<sub>4</sub> (**Εικόνα 1.2**) ενώ η ισχύς του φαινομένου του θερμοκηπίου αναμένεται να διπλασιαστεί στα επόμενα 50 χρόνια, με αναπόφευκτο επακόλουθο την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1,5 έως 5°C<sup>[7]</sup>.

**Πίνακας 1.4** Συμμετοχή των διαφόρων αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και προβλέψεις [Heck et al., 1995]

Αέριο	Χρόνος ζωής	% Συμμετοχή Φ.Θ (1998)	% Συμμετοχή Φ.Θ (2040)
CO <sub>2</sub>	200 χρόνια	48	37
CH <sub>4</sub>	11 χρόνια	17	12
O <sub>3</sub> και άλλα	~3 ημέρες	11	20
N <sub>2</sub> O	120 χρόνια	6	9
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια	-	-

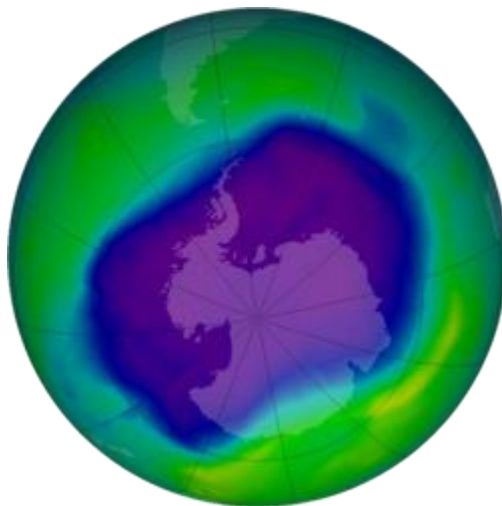


**Εικόνα 1.2** Η αυξητική τάση στη συγκέντρωση βασικών αερίων του θερμοκηπίου (στοιχεία μέχρι 1/2003). (Πηγή :Wikipedia)

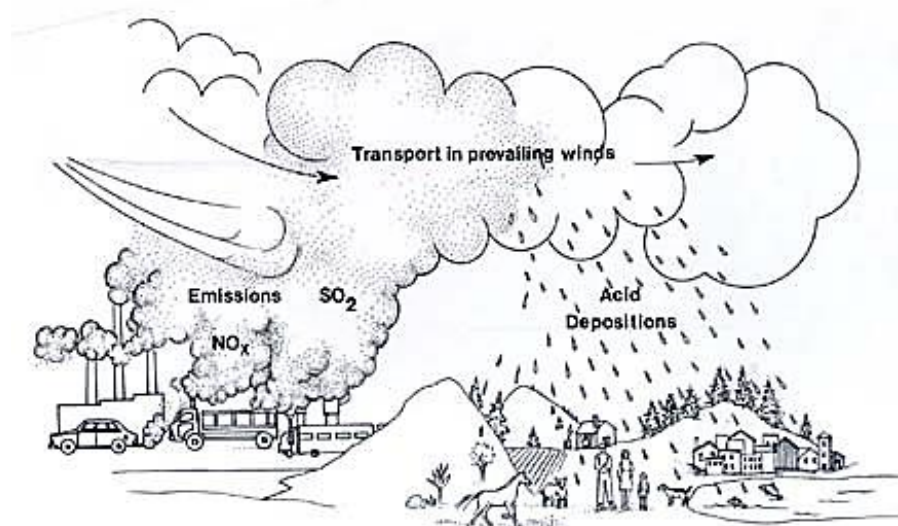
Ένα άλλο σημαντικό φαινόμενο, το οποίο παρατηρήθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '80 στην περιοχή της Ανταρκτικής (**Εικόνα 1.3**) είναι η τρύπα του όζοντος. Η στοιβάδα του όζοντος της ατμόσφαιρας έχει πολύ μεγάλη σημασία για την προστασία των βιολογικών συστημάτων, καθώς φιλτράρει την ηλιακή ακτινοβολία προσροφώντας τις επικίνδυνες υπεριώδεις ακτίνες. Σημαντικός παράγοντας καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος θεωρείται η επίδραση των χλωροφθοριομένων υδρογονανθράκων (CFC's) στο όζον. Εξαιτίας της σταθερότητας που εμφανίζουν στην τροπόσφαιρα, παραμένουν σε αυτή για μεγάλα χρονικά διαστήματα, κατόπιν διαχέονται στη στρατόσφαιρα και αλληλοεπιδρούν με το O<sub>3</sub>.

Ένα σημαντικό φαινόμενο, το οποίο σχετίζεται με την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι η όξινη βροχή. Με τον όρο όξινη βροχή εννοούμε το όξινο νερό της βροχής (Ph<5) λόγω διάλυσης όξινων ουσιών σε αυτό. Προκαλείται κυρίως από τα οξειδιά του θείου (SO<sub>x</sub>) και από τα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο και τους υδρατμούς και σχηματίζουν θειικό (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και νιτρικό (HNO<sub>3</sub>) οξύ, τα οποία στην συνέχεια διαλυμένα στο νερό της βροχής ή στα σταγονίδια της ομίχλης προσβάλλουν το νερό, το

έδαφος, τα φυτά και τα ζώα (**Εικόνα 1.4**). Έχουν παρατηρηθεί τεράστιας έκτασης καταστροφές δασών και καλλιεργειών από φαινόμενα όξινης βροχής, αλλά και μαζικοί θάνατοι υδρόβιων οργανισμών<sup>[7]</sup>.



**Εικόνα 1.3** Εικόνα της μεγαλύτερης τρύπας του όζοντος που έχει καταγραφεί στην Ανταρκτική (Σεπτέμβριος 2006) (Πηγή :Wikipedia)



**Εικόνα 1.4** Το φαινόμενο της όξινης βροχής σε σχετικό ρεαλιστικό σκίτσο (Πηγή:csun.edu)

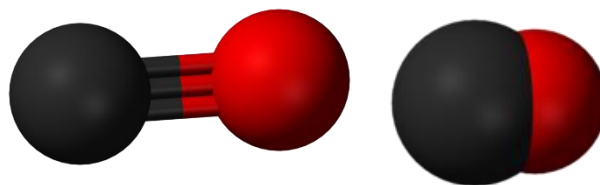
### 1.3 Το μονοξείδιο του άνθρακα CO

#### 1.3.1 Εισαγωγικά στοιχεία

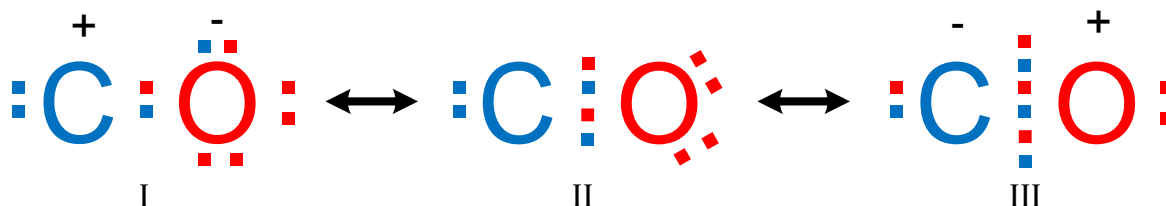
Το CO (Πίνακας 1.5) είναι ένα άοσμο, άχρωμο και άγευστο τοξικό αέριο, το οποίο συνήθως δημιουργείται από ατελή καύση ορυκτών καυσίμων σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Εκτιμάται ότι εκλύεται κατά 98% από φυσικές πηγές (οξείδωση ατμοσφαιρικού CH<sub>4</sub>, επιφάνεια ωκεανών, ηφαίστεια, δασικές πυρκαγιές, βακτηριδιακή δράση) και μόλις κατά 2% από ανθρωπογενείς πηγές (με κύρια την ατελή καύση υδρογονανθράκων, που συμβαίνει γενικά σε περιβάλλον καύσης χωρίς επάρκεια οξυγόνου)<sup>[7,8]</sup>. Επιπλέον, το CO συμβάλλει έμμεσα στο σχηματισμό επιβλαβούς όζοντος (O<sub>3</sub>) στην τροπόσφαιρα, το οποίο είναι επίσης ένα από το αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ο χρόνος παραμονής του στην τροπόσφαιρα κυμαίνεται από 30 έως 90 ημέρες. Είναι ένας από τους μαζικότερα παραγόμενους πρωτογενείς ρύπους. Το CO απομακρύνεται με φυσικές και χημικές διεργασίες, οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> μετά από αντίδραση με άτομα O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ή NO<sub>2</sub>.<sup>[11-14]</sup> Για αυτό τον λόγο αυτό, η καταλυτική οξείδωση του έχει μελετηθεί ευρέως με σκοπό στη μείωση των εκπομπών καυσαερίων των οχημάτων ώστε να μην υπερβαίνουν τα όρια των εκπομπών CO όπως περιγράφονται στον Πίνακα 1.7.

**Πίνακας 1.5** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του CO (Πηγή : Wikipedia )

Γενικά	
Ονομασία IUPAC	Μονοξείδιο του άνθρακα
Άλλες ονομασίες	Ανθρακώδες οξείδιο
Χημικά αναγνωριστικά	
Χημικός τύπος	CO
Μοριακή μάζα	28,010 amu
Σύντομος συντακτικός τύπος	C≡O <sup>+</sup>
Δομή	
Διπολική ροπή	0,122 D
Μήκος δεσμού	111 pm
Είδος δεσμού	Τριπλός πολωμένος ομοιοπολικός
Γωνιά δεσμού	0°
Μοριακή γεωμετρία	Γραμμική
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	205,02°C
Σημείο βρασμού	-191,5°C
Κρίσιμη θερμοκρασία	-140,3°C
Κρίσιμη πίεση	3,498 kPa
Κρίσιμος όγκος	310 kg/m <sup>3</sup>
Πυκνότητα	1,145 kg/m <sup>3</sup> (0°C)
Διαλυτότητα στο νερό	27,6 g/m <sup>3</sup>
Δείκτης διάθλασης n <sub>D</sub>	1,0003364
Εμφάνιση	άοσμο αέριο
Χημικές ιδιότητες	
Ελάχιστη θερμοκρασία ανάφλεξης	-191°C
Σημείο αυτανάφλεξης	609°C



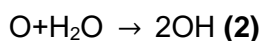
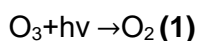
**Εικόνα 1.5** 3D αναπαράσταση του μορίου CO όπου, κόκκινο το οξυγόνο και μαύρο ο άνθρακας (Πηγή: Wikipedia)



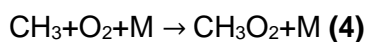
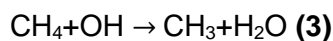
**Εικόνα 1.6** Τα τρία στάδια δομής κατά Lewis, οι θέσεις που δείχνονται αποτελούν "στιγμιότυπα", αφού τα ηλεκτρόνια αυτά είναι διάχυτα (εναλλάσσουν θέσεις) στα διάφορα δεσμικά μη δεσμικά τροχιακά (ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων). Η δομή III (τριπλού δεσμού) είναι η επικρατέστερη<sup>[15]</sup>.

### 1.3.2 Φυσικές πηγές παραγωγής του CO

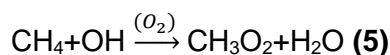
Το CO παράγεται δευτερογενώς και με φυσικές διαδικασίες στην ατμόσφαιρα. Η πιο σημαντική από άποψη ποσότητας, με φυσικό τρόπο δευτερογενής παραγωγή CO, είναι η οξείδωση του ατμοσφαιρικού μεθανίου. Η οξείδωση του CH<sub>4</sub> ξεκινά με υδροξυλικές ρίζες, των οποίων ένας τρόπος παραγωγής είναι μέσω της αντίδρασης ατομικού οξυγόνου (που σχηματίζεται κατά τη φωτοχημική αποσύνθεση του όζοντος) με υδρατμούς, σύμφωνα με τις παρακάτω, αντιδράσεις (1, 2):



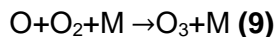
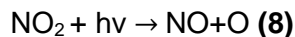
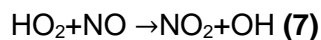
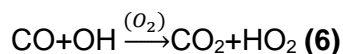
Έτσι, ένας πιθανός μηχανισμός παραγωγής CO από το ατμοσφαιρικό CH<sub>4</sub>, στον οποίο ενδεχομένως συμμετέχει και κάποιο άλλο μόριο ή σωματίδιο M της ατμόσφαιρας σε ρόλο καταλύτη<sup>[4]</sup>, δίνεται από τις αντιδράσεις (3, 4, 5)



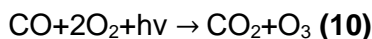
ή συνολικά,



Η ατμοσφαιρική οξείδωση του CO μπορεί να περιγράψει από την παρακάτω σειρά αντιδράσεων (6, 7, 8, 9):



Συνολικά:



Από την παραπάνω σειρά αντιδράσεων έχουμε την παραγωγή όζοντος καθώς η οξείδωση του NO σε NO<sub>2</sub>, γίνεται από τη ρίζα HO<sub>2</sub> και όχι από το όζον<sup>[16]</sup>.

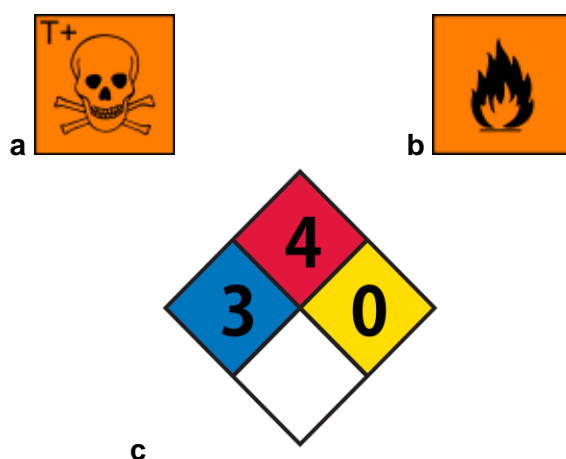
**Πίνακας 1.6** Εκτίμηση δυναμικότητας παραγωγής και απομάκρυνσης του CO στην ατμόσφαιρα από τις διάφορες πηγές και κατακρατητές αντίστοιχα (Πηγή στοιχείων: IPCC, 1995).

Πηγές παραγωγής CO στην ατμόσφαιρα	Εκτίμηση , Tg (CO)/έτος
<b>(α) Πρωτογενώς</b>	
Καύσεις ορυκτών καυσίμων και Βιομηχανίες	300
Καύσεις βιομάζας	200
Ωκεανούς / θάλασσες	20
Διάσπαση χλωροφύλλης	60
<b>(β) Δευτερογενώς</b>	
Οξείδωση CH <sub>4</sub> της ατμοσφαίρας	400
Οξείδωση VOC <sub>s</sub> της ατμοσφαίρας	200
Συνολική δυναμικότητα πηγών	<b>1800-2700</b>
<b>Κατακρατητές απομάκρυνσης CO από την ατμόσφαιρα</b>	
<b>Εκτίμηση , Tg (CO)/έτος</b>	
Οξείδωση με OH	1400-2600
Κατακράτηση από το έδαφος	250-640
Καταστροφή του στη στρατόσφαιρα	~100
<b>Συνολική δυναμικότητα απομάκρυνσης CO</b>	<b>2100-3000</b>

### 1.3.3 Επικινδυνότητα

Σε ήπιες συγκεντρώσεις προκαλεί δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οδηγεί σε ακαριαίο θάνατο. Η δράση του είναι προσθετική. Επίδρα στο κεντρικό νευρικό σύστημα ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των 10 ppm. Το CO μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στον αερόβιο μεταβολισμό του ανθρώπου. Ο λόγος είναι ότι αντιδρά κατά 200 φορές εντονότερα από το οξυγόνο με την αιμοσφαιρίνη σχηματίζοντας την ανθρακυλαιμοσφαιρίνη, η οποία αδρανοποιεί μέρος της αιμοσφαιρίνης εμποδίζοντας τη μεταφορά οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς και τα ζωτικά όργανα του ανθρώπινου οργανισμού. Η παρατεταμένη έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί επίσης να προκαλέσει μείωση της φυσικής και πνευματικής υγείας του ανθρώπου<sup>[7,8]</sup>. Υπάρχουν στοιχεία ότι η κυκλοφορία του οξυγόνου στο αίμα επηρεάζεται όταν το επίπεδο της ανθρακυλαιμοσφαιρίνης φτάσει περίπου το 5% και αυτό προκαλείται όταν η συγκέντρωση του CO στον αέρα είναι 30 ppm.

Τα επίπεδα του CO σε αστικές περιοχές συχνά φτάνουν τα 50 ppm και μπορεί να αυξηθούν μέχρι και 140 ppm για μικρό διάστημα σε περίπτωση έντονης κυκλοφοριακής δραστηριότητας<sup>[9]</sup>. Η ένωση του CO με την αιμογλοβίνη για το σχηματισμό της καρβοξυαιμογλοβίνης μειώνει την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο και δυσχεραίνει με αυτόν τον τρόπο την οξυγόνωση των εξωαγγειακών ιστών. Η τοξική επίδραση του CO γίνεται εμφανής στα όργανα και στους ιστούς που καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, όπως ο πνεύμονας, η καρδιά, οι σκελετικοί μύες και τα αναπτυσσόμενα έμβρυα. Η ανοξική αυτή εσωτερική λειτουργία οδηγεί συχνά σε νευρολογικά προβλήματα και νευροκινητικές δυσλειτουργίες, όπως ελλιπή συντονισμό κινήσεων, παραπάτημα, μειωμένη ικανότητα οδήγησης, αϋπνία και γνωστική δυσλειτουργία σε επίπεδα καρβοξυαιμογλοβίνης 5,1-8,2%<sup>[16]</sup>. Η παρατεταμένη έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί επίσης να προκαλέσει μείωση της φυσικής και πνευματικής υγείας του ανθρώπου<sup>[8]</sup>. Σε υγιή άτομα η ενδογενής παραγωγή καρβοξυαιμογλοβίνης είναι της τάξης 0,4-0,7%. Κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης τα επίπεδα καρβοξυαιμογλοβίνης ανέρχονται σε 0,7-2,5%. Μη καπνιστές που, λόγω επαγγέλματος, εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα CO (οδηγοί, αστυνομικοί, τροχονόμοι, εργαζόμενοι σε χώρους στάθμευσης και σε τούνελ, πυροσβέστες, υπάλληλοι διοδίων) παρουσιάζουν μακροχρόνιες συγκεντρώσεις καρβοξυαιμογλοβίνης στο αίμα της τάξης του 5% και οι καπνιστές παρουσιάζουν επίπεδα της τάξης του 10%<sup>[16]</sup>.



**Εικόνα 1.7** Σημάνσεις επικινδυνότητας του CO (a) πολύ τοξικό (b) πολύ εύφλεκτο (c) σήμανση επικινδυνότητας κατά NFPA 704 (Πηγή Wikipedia)

#### 1.3.4 Όρια εκπομπών και ασφάλειας

Η ατμοσφαιρική ρύπανση από τις κινητές πηγές αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα παγκοσμίου ενδιαφέροντος. Τα τελευταία 60 χρόνια ο αριθμός των αυτοκινήτων, σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει αυξηθεί στα 700 εκατομμύρια από τα 18-40 που ήταν στα μέσα του περασμένου αιώνα, και ενδέχεται να φθάσει τα 920 μέχρι το 2010. Πρόσφατες έρευνες αναφέρουν πως η ρύπανση που προέρχεται από τα οχήματα είναι υπεύθυνη για το 77% του συνόλου των εκπομπών CO<sub>2</sub>, το 49% του συνόλου των εκπομπών NO και διαφόρων άλλων βλαβερών ουσιών. Στην Ευρώπη, αφορμές για την λήψη ουσιαστικών μέτρων για τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται από κινητές πηγές, αποτέλεσαν η Παγκόσμια Συνδιάσκεψη για το Περιβάλλον στο Ρίο το 1992 αλλά και το Πρωτόκολλο του Κιότο το 1997. Ωστόσο, οι στόχοι που έθεσε δεν χαρακτηρίζονται γενικότερα φιλόδοξοι, καθώς αφορούν μείωση 5% των εκπομπών, σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 σε πρώτη φάση (2008-2012), ποσοστό το οποίο κρίνεται ανεπαρκές.



Η νομοθεσία για τα καυσαέρια των αυτοκινήτων στα κράτη-μέλη της Ε.Ε. βασίζεται σήμερα στη ρύθμιση ECE R15 ή στην Οδηγία περί καυσαερίων 70/220/ΕΟΚ και στις επικαιροποιήσεις τους. Μέχρι το 2000 ίσχυαν οι προδιαγραφές EU1 και EU2. Από το 2000 μέχρι το 2005 ίσχυαν οι προδιαγραφές EU3 και από το 2005 και μετά οι προδιαγραφές EU5. Μέχρι το 2000 τα όρια των εκπομπών των  $C_xH_y+NO_x$  αναφέρονταν συνολικά, ενώ από το 2000 και μετά αναφέρονται ως ξεχωριστές οριακές τιμές<sup>[17]</sup> όπως αναφέρεται στον **Πίνακα 1.7**. Όσον αφορά για τα όρια ασφάλειας στην υγεία του ανθρώπου προτείνονται τα ακόλουθα όρια έκθεσης ανάλογα με το χρόνο έκθεσης έτσι ώστε να μην υπερβεί η καρβοξυαιμογλοβίνη το επίπεδο των 2,5%<sup>[16]</sup>:

100 mg/m<sup>3</sup> για 15 λεπτά

160 mg/m<sup>3</sup> για 30 λεπτά

130 mg/m<sup>3</sup> για 1 ώρα

10 mg/m<sup>3</sup> για 8 ώρες

**Πίνακας 1.7** Εξέλιξη επιτρεπτών ορίων εκπομπής CO των βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων οχημάτων στην Ευρώπη<sup>[17]</sup>

Στάδιο	CO(g/km)	
	Πετρέλαιο	Βενζίνη
Euro 1(1992)	2,72	2,72
Euro 2(1996)	1,0	2,2
Euro 3(2000)	0,64	2,3
Euro 4(2005)	0,5	1,0
Euro 5(2009)	0,5	1,0
Euro 6(2014)	0,5	1,0

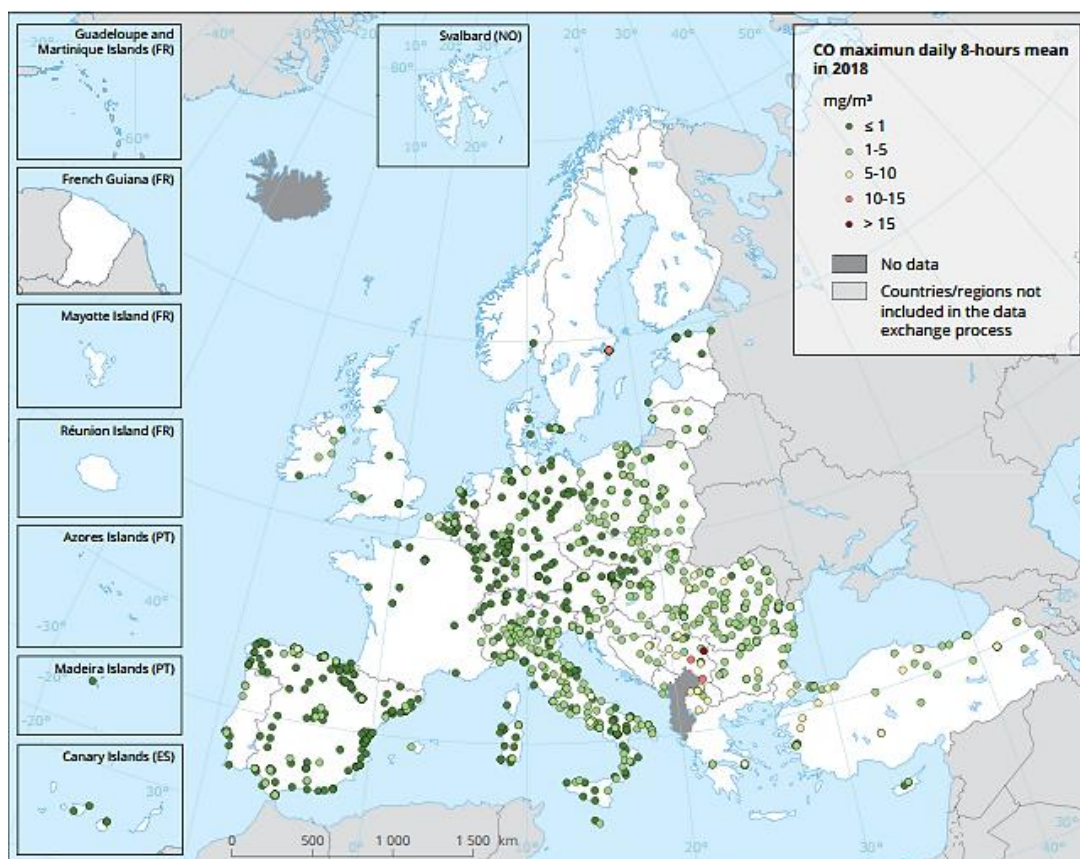
**Πίνακας 1.8** Στόχοι της ΠΟΥ για το CO<sup>[17]</sup>

Μέσες χρονικές τιμές	Χρονικά σταθμισμένες μέσες τιμές έκθεσης
15 λεπτά	87 ppm
30 λεπτά	52 ppm
1 ώρα	26 ppm
8 ώρες	9 ppm

Η ΕΕ με την οδηγία 2000/96/ΕΚ της 16<sup>ης</sup> Νοέμβριου 2000, καθορίζει την οριακή τιμή για το CO όπως αυτή παρουσιάζεται από τα στοιχεία του **Πίνακα 1.9**

**Πίνακας 1.9** Οδηγία της Ε.Ε για την οριακή τιμή του CO<sup>(17)</sup>

	Περίοδος εξαγωγής της μέσης συγκέντρωσης	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Ημερομηνία μέχρι την οποία πρέπει να επιτευχθεί η οριακή τιμή
Οριακή τιμή για την προστασία της υγείας του ανθρώπου	Μέγιστη ημερήσια 8ωρη μέση τιμή	10 mg/m <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 6 mg/m<sup>3</sup> (50%) κατά την 13<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2000</li> <li>- Μειούμενο την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2003</li> <li>- Κατόπιν ανά δωδεκάμηνο κατά 2 mg/m<sup>3</sup>, μέχρι μηδενισμού του την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2005</li> </ul>	1 <sup>η</sup> Ιανουαρίου



**Εικόνα 1.8** Συγκεντρώσεις του CO στην Ευρώπη κατά το 2018 συγκεκριμένα η Ελλάδα στις πόλεις Πάτρα και Αθήνα έχουν μέγιστη ημερήσια μέση συγκέντρωση 1-5mg/m<sup>3</sup> και 5-10mg/m<sup>3</sup> αντίστοιχα (Πηγή: EEA, 2020c)

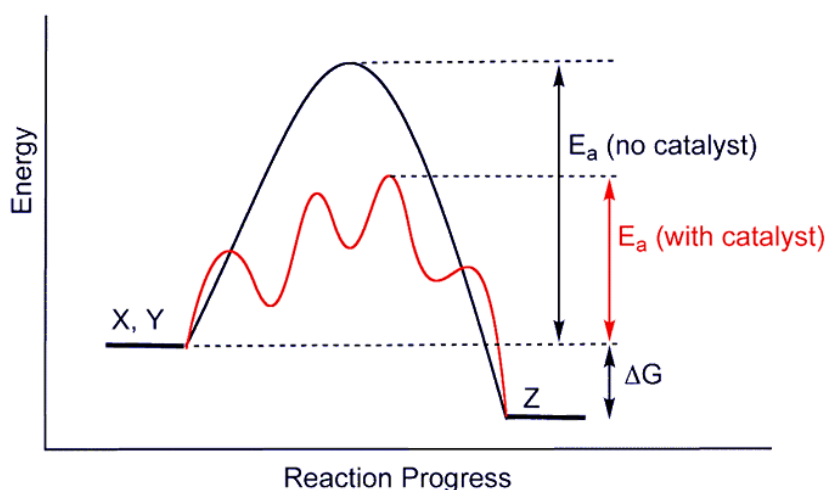
## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

- [1] Μεταπτυχιακή Διατριβή Βροντάκη Μαγδαληνή «Συνέργια της επιφανειακής και της επαγόμενης μέσω φορέα προώθησης κατά την αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H<sub>2</sub>) σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (O<sub>2</sub>) με καταλύτες Pd(K)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>» ΧΑΝΙΑ 2006
- [2] World Health Organization 2019,  
<https://www.who.int/airpollution/ambient/health-impacts/en>
- [3] Hyung Jun Kim et.al; 2020; Design of Ceria Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation; ChemCatChem
- [4] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» , Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
- [5] United States Environmental Protection Agency 2019,  
<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>
- [6] European Commission 2018,  
[https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions_en)
- [7] Φουντούλη Θεοδοσία μεταπτυχιακή διατριβή «Φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) ηλεκτροθετικά ενισχυμένων με Na καταλυτών Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων» ΧΑΝΙΑ, 2008
- [8] Ε.Φ. Ηλιοπούλου, Σεμινάριο «Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων»
- [9] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999
- [10] Πανεπιστήμιο Πατρών διδακτικές διαλέξεις «Ατμοσφαιρική ρύπανση» Ελένη Αθανασοπούλου
- [11] WHO, (2000), Air Quality guidelines for Europe, Second Edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 91.
- [12] Holgate, S.T., J.M. Samet, H.S.Koren, R.L.Maynard, (1999), Air Pollution and Health, Academic Press.
- [13] Turco, R. P. (2002). Earth Under Siege. From Air Pollution to Global Change. Oxford University Press
- [14] HEI (2000), HEI Strategic Plan for Health Effects of Air Pollution 2000-2005, March 2000.
- [15] Thompson M: "Carbon Monoxide", in Bristol University, Chemical Department webpage: "The molecule of the month".
- [16] Μιχάλης Λαζαρίδης « Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας » 2<sup>η</sup> έκδοση , Εκδόσεις Τζιόλα, 2016, Θεσσαλονίκη
- [17] Διπλωματική εργασία Λέκκας Μιχάλης , « Ανάπτυξη και εφαρμογή στατιστικών εργαλείων για την διαχείριση προβλημάτων ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή της Αθήνας» , Αθήνα , 2003

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

**2.1 Γενικά για την κατάλυση**

Κατάλυση ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες που ονομάζουμε καταλύτες, έχουν την ικανότητα να μεταβάλουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα να τον αυξάνουν, χωρίς να καταναλώνονται οι ίδιες κατά την αντίδραση και χωρίς να μεταβάλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας του συστήματος που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Λειτουργούν παρέχοντας ένα εναλλακτικό μηχανισμό αντίδρασης με διαφορετική μεταβατική κατάσταση και χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης με αποτέλεσμα η αντίδραση να μπορεί να γίνει με πιο γρήγορο ρυθμό ή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες χωρίς την παρουσία καταλύτη<sup>[1,2]</sup>. Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 2.1** η παρουσία του καταλύτη ανοίγει ένα εντελώς διαφορετικό μονοπάτι αντίδρασης με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Παρόλα αυτά, το τελικό αποτέλεσμα και η θερμοδυναμική της αντίδρασης παραμένουν ίδια και στις δύο περιπτώσεις. Οι καταλύτες μπορεί να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (π.χ. ένζυμα) ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.τ.λ.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή. Το εύρος χρήσης τους είναι πολύ μεγάλο καθώς το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες. Χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη βελτίωση της ποιότητας συμβατικών καυσίμων καθώς και στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων<sup>[1,3]</sup>.



**Διάγραμμα 2.1** Ενεργειακό διάγραμμα επίδρασης καταλύτη σε μια υποθετική εξώθερμη χημική αντίδραση  $X+Y \rightarrow Z$  όπου,  $E_a$ :Ενέργεια ενεργοποίησης,  $\Delta G$ :η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας<sup>[1]</sup>

**2.1.1 Ετερογενής κατάλυση**

Ετερογενή κατάλυση υπάρχει όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση. Τα αντιδρώντα διαχέονται προς την επιφάνεια του καταλύτη για να προσροφηθούν σε αυτήν μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών. Μετά την αντίδραση εκροφώνται από την επιφάνεια και διαχέονται μακριά από αυτήν. Στην ετερογενή κατάλυση, η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες μόνο θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, οι οποίες ονομάζονται ενεργές θέσεις (active sites)<sup>[4,5]</sup>.

Κάποιοι καταλύτες επιταχύνουν μόνο μια συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ άλλοι μεγάλο αριθμό αντιδράσεων<sup>[6]</sup>. Τα μέρη από τα οποία αποτελείται ένας στερεός καταλύτης όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.1** είναι:

- **Ο φορέας:**

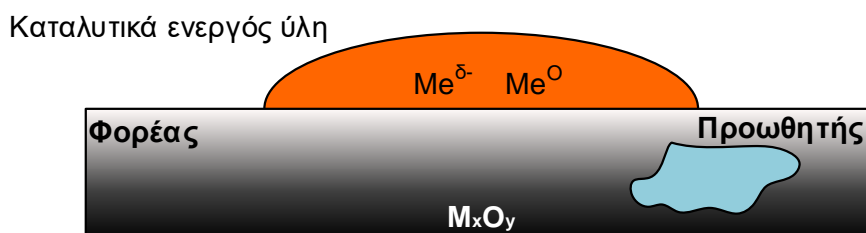
Ένα υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια, πάνω στο οποίο διασπείρεται η ενεργός φάση. Συνήθως, είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου (π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,) ή ενεργός άνθρακας (activated carbon) ή κάποιος ζεόλιθος.

- **Η ενεργός φάση:**

Δημιουργεί τα ενεργά κέντρα στα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση (συνήθως είναι κάποιο μέταλλο, π.χ. Ir, Rh, Ru, Cu, Ni ή ημιαγωγός).

- **Ο προωθητής:**

Χρησιμοποιείται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm). Από μόνος του δεν έχει κάποια καταλυτική συμπεριφορά. Στόχος των προωθητών είναι είτε να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη στη διεργασία αυτή (χαρακτηριστικοί προωθητές είναι τα αλκάλια (Na, K, Li, Cs, Rb) και οι αλκαλικές γαίες (Ca, Sr, Ba, Mg)<sup>[6]</sup>

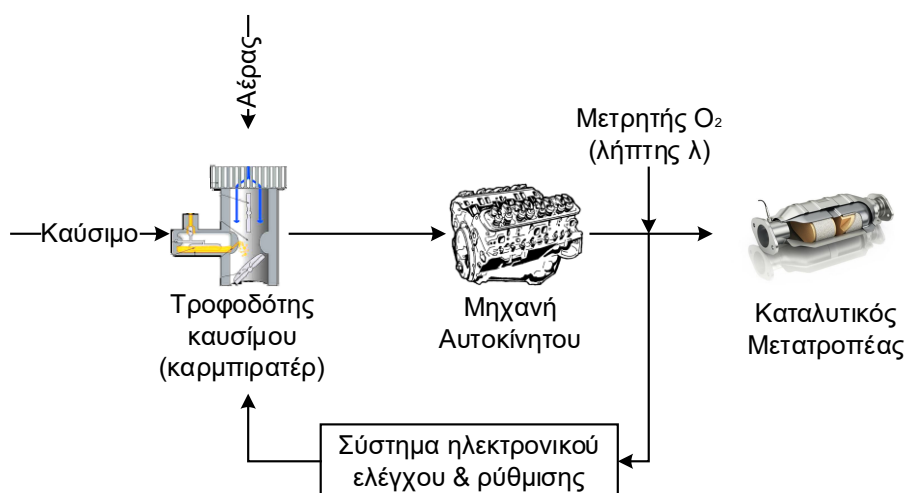


**Εικόνα 2.1** Σχηματική εικόνα ενός στερεού καταλύτη με τα μέρη του<sup>[6]</sup>

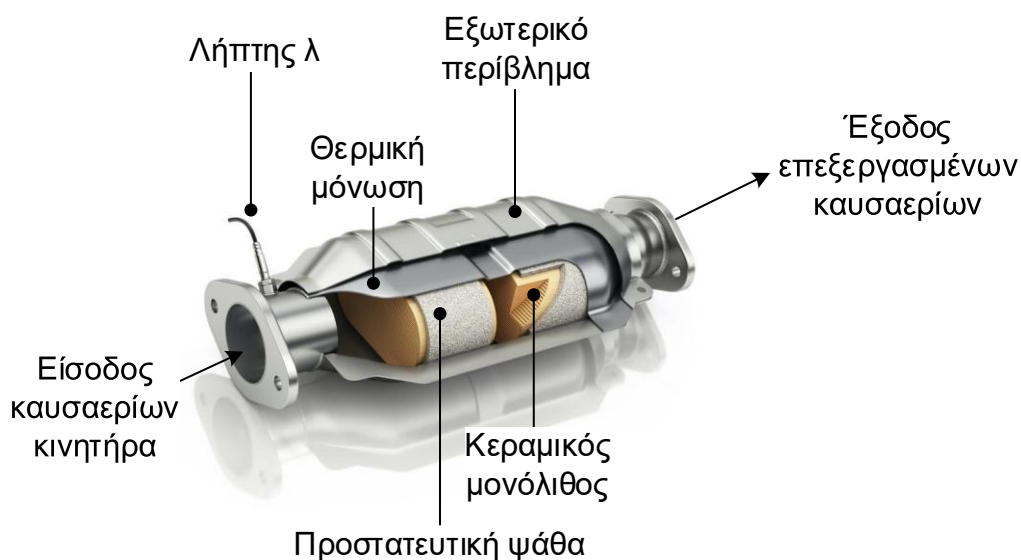
## 2.2 Καταλυτικές τεχνολογίες αντιμετώπισης εκπομπών αέριων ρύπων

### 2.2.1 Καταλυτικός μετατροπέας

Λέγοντας τεχνολογίες αντιμετώπισης της ρύπανσης ή τεχνολογίες αντιρρύπανσης εννοούμε εκείνες τις τεχνολογίες που αναπτύσσονται για να αντιμετωπίσουν ένα υφιστάμενο πρόβλημα ρύπανσης για να ελέγξουν δηλαδή τις εκπομπές κάποιας ρυπογόνου πηγής. Εν ολίγοις η προσπάθεια εντοπίζεται στο να βρεθούν λύσεις που θα χρησιμοποιηθούν προσθετικά στη διεργασία που εκπέμπει τους ρύπους για τη μείωση, συγκράτηση ή και καταστροφή τους πριν διοχετευτούν στην ατμόσφαιρα. Καθώς τα μέσα μεταφοράς συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό στις εκπομπές αέριων ρύπων έχει προκύψει η ανάγκη ανάπτυξης τεχνολογιών για την αντιμετώπιση τους. Στην περίπτωση τους η γενική απαίτηση είναι οι μετακινήσεις να πραγματοποιούνται με υψηλή απόδοση χωρίς όμως αυτό να δημιουργεί πρόσθετη περιβαλλοντική ρύπανση. Η τρέχουσα τεχνολογία ελέγχου των εκπομπών των αυτοκινήτων ακούει στο όνομα τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας. Ο καταλυτικός μετατροπέας (**Εικόνα 2.3**) είναι μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.2** και έχει ως σκοπό τη μετατροπή των εκπνεόμενων ρύπων σε αβλαβή για την ατμόσφαιρα καυσαέρια, όπως  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}_2$  (το  $\text{CO}_2$  θεωρείται αβλαβές αέριο γιατί δεν έχει τοξικές ιδιότητες, παρόλο που συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου)<sup>[7]</sup>.



**Εικόνα 2.2** Τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων<sup>[7]</sup>

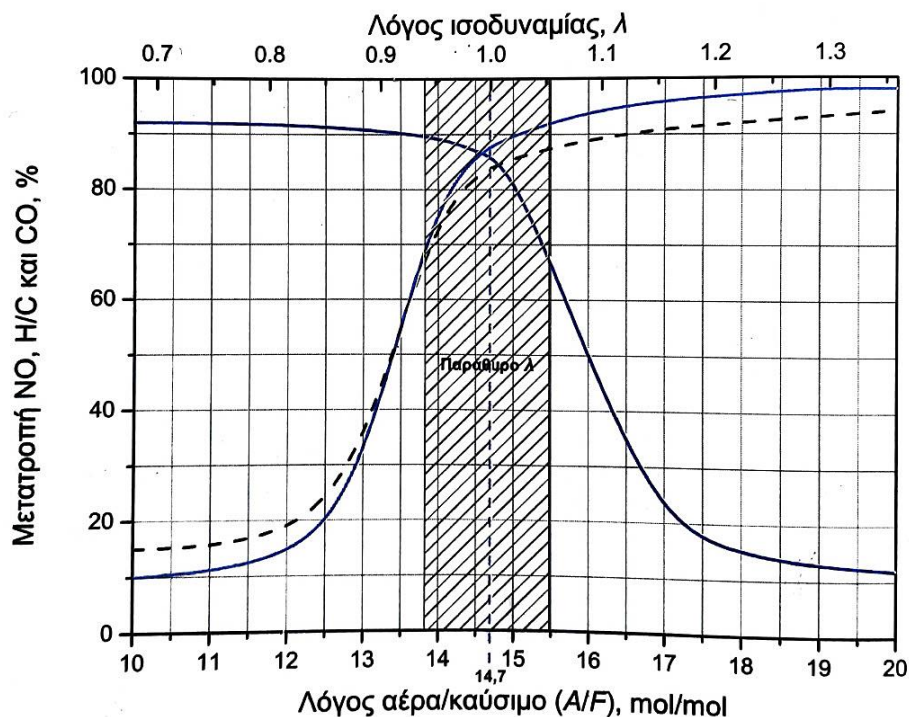


**Εικόνα 2.3** Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά του στοιχεία. Οι σύγχρονοι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (three-way catalytic converters, TWC) επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη μετατροπή των αερίων CO, HCs και NOx προς CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub> αντίστοιχα<sup>[7]</sup>

**Πίνακας 2.1** Τυπικά χαρακτηριστικά κατασκευής των εμπορικών τριοδικών καταλυτών μετατροπών και οι συνθήκες λειτουργίας τους<sup>[7]</sup>

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ	
Μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα	Κάλυμμά του καταλυτικού μετατροπέα
Βασικό υπόστρωμα ή φορέας	Κυψελοειδή μορφή με διαμήκη κανάλια μμέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Το υλικό κατασκευής του μονόλιθου είναι κορδιερίτης, ένα ιδιαίτερα θερμοανθεκτικό υλικό με μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής.
Λήπτης λ	Αισθητήρας οξυγόνου στο σημείο εισόδου των καυσαερίων στον μετατροπέα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή καύση στον κινητήρα σε συνδυασμό με τη βέλτιστη λειτουργία του μετατροπέα.
Ενδιάμεση επίστρωση	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (+ $\text{CeO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{BaO}$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{NiO}$ )
Καταλυτικά ενεργές φάσεις	Pt / Rh /Pd ή Pt/Rh Λόγος:Pt/Rh = 5/1 Τυπική φόρτιση:1,25–1,5g/L
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙΑΣ	
Θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας	300-900°C
Μέση θερμοκρασία λειτουργίας	400-450°C
Παράθυρο βέλτιστου δείκτη λ	0,93-1,05
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ (σε $\lambda=0,99\pm1,05$ )	
Μετατροπή ρίπων	H/Cs>80%CO, NO>70%



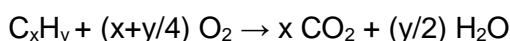
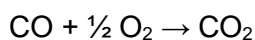


**Διάγραμμα 2.2** Εικονική προσέγγιση της απόδοσης των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών συναρτήσει του λόγου Αέρα/Καυσίμου (A/F), διακρίνεται και το παράθυρο λ. Για  $\lambda > 1$  το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό σε καύσιμο (*lean burn conditions*), ενώ για  $\lambda < 1$  πλούσιο<sup>[7]</sup>

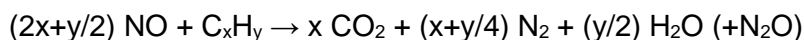
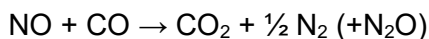
### 2.2.2 Αντιδράσεις μετατροπής ρύπων στον καταλυτικό μετατροπέα

Οι κυριότερες αντιδράσεις μετατροπής ρύπων που πραγματοποιούνται σε ένα καταλυτικό μετατροπέα είναι οι ακόλουθες:

#### Αντιδράσεις οξειδωσης:

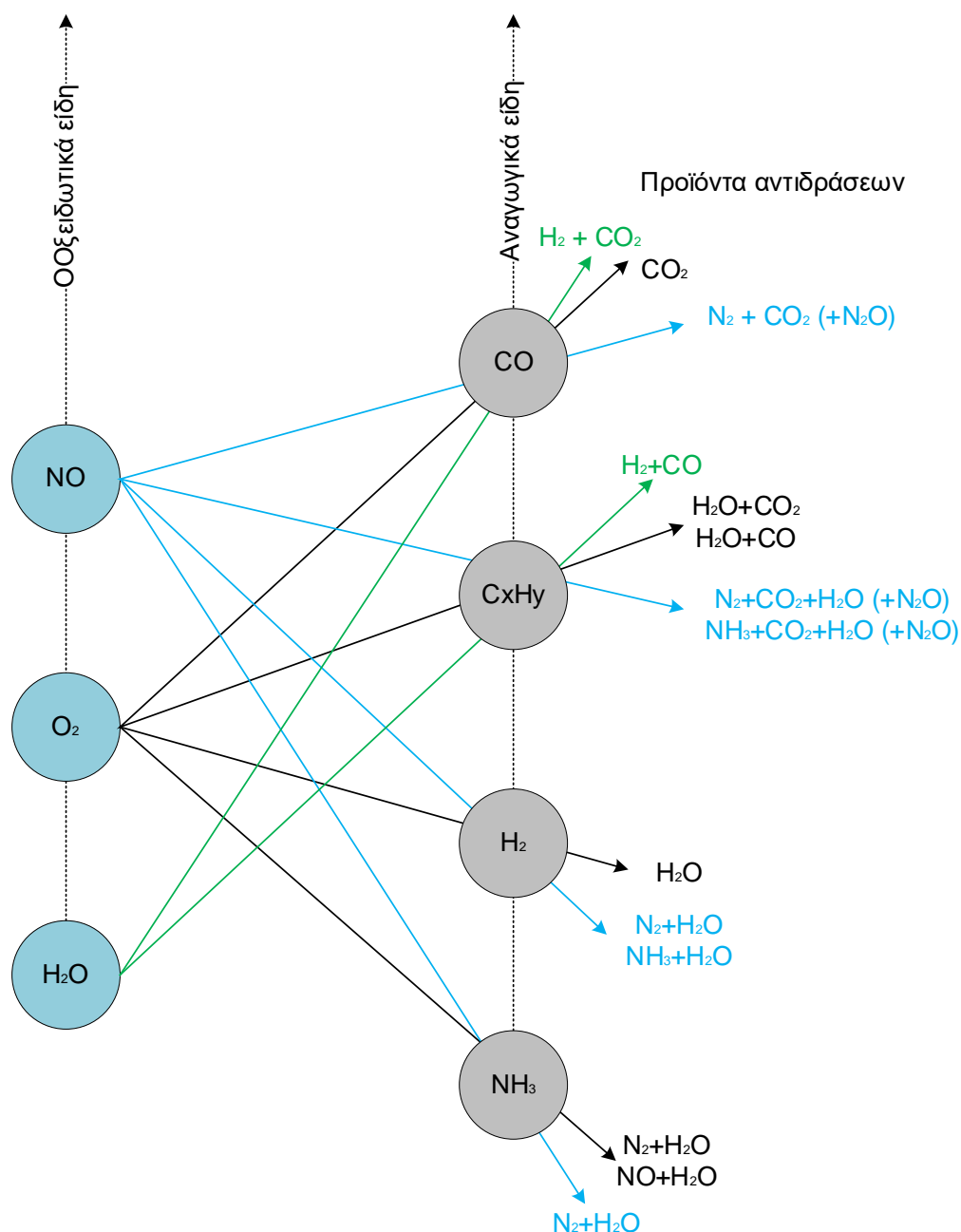


#### Αντιδράσεις αναγωγής:



Αυτές είναι μόνο μερικές, αν και είναι οι κυριότερες, από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον καταλυτικό μετατροπέα. Ας σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις που αφορούν την αναγωγή οξειδίων του αζώτου, αναφέρονται συχνά με τον όρο De-NO<sub>x</sub>, συμπεριφορά ενός καταλυτικού συστήματος. Μια πιο ρεαλιστική εικόνα του συνόλου των αντιδράσεων/αλληλεπιδράσεων που πραγματοποιούνται σε ένα καταλυτικό μετατροπέα και αποτελούν αντικείμενο της περιβαλλοντικής κατάλυσης παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.4**<sup>[7]</sup>





**Εικόνα 2.4** Οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εντός του καταλυτικού μετατροπέα. Η πραγματοποίηση πολλών εξ αυτών, εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα<sup>[7]</sup>

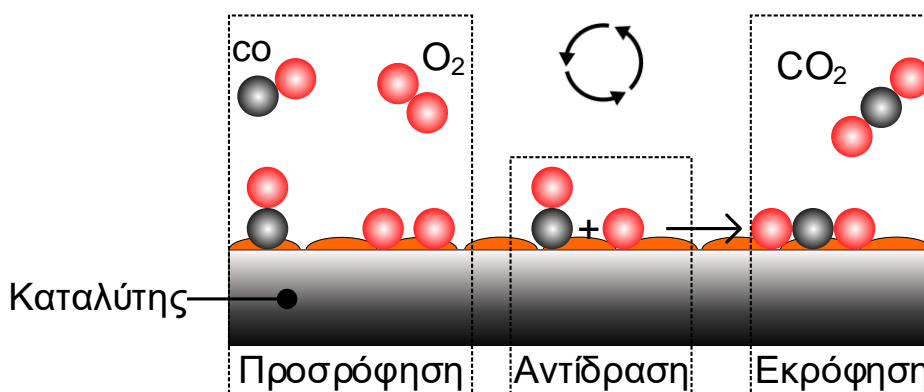
## 2.3 Καταλυτική οξείδωση του CO

### 2.3.1 Εισαγωγή

Η οξείδωση του CO είναι μια από τις πιο μελετημένες καταλυτικές αντιδράσεις λόγω της επιστημονικής και βιομηχανικής του σημασίας<sup>[8,9-11]</sup>. Η καταλυτική οξείδωση του CO είναι μια ιδιαίτερα γνωστή αντίδραση μετατροπής του CO σε CO<sub>2</sub>. Επιπλέον είναι σημαντική στη διαδικασία παραγωγής H<sub>2</sub> μέσω της αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Η επιλεκτική απομάκρυνση του CO μέσω της εκλεκτικής οξείδωσης είναι ελκυστική, αποδοτική και οικονομικά αποτελεσματική μέθοδος. Ευγενή μέταλλα όπως Ru, Rh, Pd, Pt και Au χρησιμοποιούνται ευρύτερα για οξείδωση CO λόγω της εξαιρετικής δραστηρότητας και σταθερότητάς τους<sup>[8,12]</sup>. Η ανάγκη ανάπτυξης καταλυτών για έλεγχο της αέριας ρύπανσης που προκαλείται από εκπομπές αερίων ρύπων από τις εξατμίσεις των οχημάτων, για μείωση των εκπομπών VOCs, για καύση μικροσωματιδίων-παραγώγων του πετρελαίου και για παραγωγή ενέργειας με οξείδωση καυσίμων, έχουν προωθήσει σημαντικά την έρευνα στο συγκεκριμένο επιστημονικό πεδίο<sup>[13,14]</sup>. Η χρήση ενός θαλάμου καταλυτικής καύσης σε κινητήρες τουρμπίνας αερίων έχει εγείρει το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη καταλυτών με καλή θερμική σταθερότητα και απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες<sup>[13,14]</sup>. Σύμφωνα με τους Prasad et al.<sup>[13,15]</sup>, οι καταλύτες που βρίσκουν εφαρμογή σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης, θα πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

1. Η ανάφλεξη του μίγματος καυσίμου/αέρα πρέπει να πραγματοποιείται σε όσο το δυνατό χαμηλότερες θερμοκρασίες.
2. Ο καταλύτης πρέπει να εμφανίζει επαρκώς υψηλή ενεργότητα προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης οξείδωση στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία και στις υψηλότερες τιμές ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (space velocity).
3. Ο καταλυτικός φορέας πρέπει να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και η χρήση του να οδηγεί σε χαμηλή πτώση πίεσης στον καταλυτικό αντιδραστήρα.
4. Το καταλυτικό σύστημα πρέπει να εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα ακόμη και σε παρατεταμένη χρήση του σε θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι και 1500 K.

Επιπλέον η οξείδωση του CO είναι μια απλή αντίδραση, με ένα προϊόν το CO<sub>2</sub>, η οποία επιτρέπει την μελέτη διαφόρων φαινομένων που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια ενός καταλύτη όπως επιφανειακά φαινόμενα (Surface Phenomena) η προσρόφηση, η αναδιάρθρωση της επιφάνειας και οι κινητικές οξείδωσης. Επομένως πρόκειται για μια αντίδραση “μοντέλο”. Η απλή αντίδραση CO παρέχει διορατικότητα για τον σωστό σχεδιασμό καταλυτών με πολύτιμα μέταλλα για εφαρμογή σε πιο περίπλοκες αντιδράσεις.



**Εικόνα 2.5** Μηχανισμός οξείδωσης του CO έναντι καταλυτών

### 2.3.2 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Έχουν γίνει πολλές μελέτες για καταλύτες ευγενών μετάλλων σε αντιδράσεις πλήρους ή εκλεκτικής οξείδωσης του CO (Prox), όπως λευκόχρυσος (Pt), χρυσός (Au), παλλάδιο (Pd), ρόδιο (Rh) υποστηριγμένα σε φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ή  $\text{CeO}_2$ . Οι Zwinkels et al.<sup>[13,16]</sup> υποστήριξαν ότι από την κατηγορία των ευγενών μετάλλων το Pd παρουσιάζει τις καλύτερες ιδιότητες. Οι παραπάνω καταλύτες λειτουργούν πολύ αποδοτικά σε ένα ενδιάμεσο θερμοκρασιακό επίπεδο της τάξεως των  $90^\circ\text{C}$  έως  $250^\circ\text{C}$ , ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρείται αισθητή απώλεια της εκλεκτικότητας τους<sup>[1,17]</sup>. Παρακάτω στον **Πίνακα 2.2** αναφέρονται ενδεικτικά κάποιες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί και αφορούν την καταλυτική οξείδωση του CO (πλήρη ή εκλεκτική) σε ευγενή μέταλλα.

**Πίνακας 2.2** Ευγενή μέταλλα και οι ιδιότητες τους<sup>[18]</sup>

Ευγενές μέταλλο	Ιδιότητες	Αναφορά
Λευκόχρυσος (Pt)	Pt/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ μετατροπή 20% CO στους $251^\circ\text{C}$	[19]
	Pt/ $\text{CeO}_2$ πλήρη μετατροπή CO στους $260^\circ\text{C}$ σε ξηρή κατάσταση, με παρουσία νερού η πλήρης μετατροπή λαμβάνει χώρα στους $92^\circ\text{C}$	[20]
Χρυσός (Au)	Au/ $\text{CeO}_2$ , >90% μετατροπή CO στους $90^\circ\text{C}$ σε αντίδραση 1000min	[21]
	Σε αντιδράσεις PROX <99,5% μετατροπή CO στους $70$ - $120^\circ\text{C}$	[22]
Παλλάδιο (Pd)	Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ έναρξη της δραστηριότητας από $40^\circ\text{C}$ , πλήρη μετατροπή στους $\sim 160^\circ\text{C}$ & Pd/ $\text{CeO}_2$ , πλήρη μετατροπή CO στους $90^\circ\text{C}$	[23]
Ρόδιο (Rh)	>2%wt Rh/ $\text{CeO}_2$ πλήρης οξείδωση CO στους $\sim 70^\circ\text{C}$	[24]
	Το Rh έχει μελετηθεί ότι οδηγεί σε πλήρη μετατροπή CO στους $250^\circ\text{C}$ με καλή σταθερότητα.	[25]

### 2.3.3 Καταλύτες μη-ευγενών μετάλλων

Η υψηλή τιμή των ευγενών μετάλλων αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την πρακτική τους εφαρμογή ως καταλύτες. Ως εκ τούτου, έχουν γίνει εντατικές προσπάθειες για την αξιοποίηση εναλλακτικών υλικών χαμηλής τιμής, όπως Fe, Co, Ni, Cu, Ti, και ούτω καθεξής. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αλληλεπίδραση μετάλλου/φορέα είναι μεγαλύτερη από αυτές των ευγενών μετάλλων, ενώ επηρεάζονται επίσης από την κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου κλπ<sup>[26,27]</sup>. Στην οξείδωση του CO, η θεμελιώδης διαφορά μεταξύ ευγενών μετάλλων και μη ευγενών μετάλλων είναι οι αλληλεπιδράσεις τους με τα αντιδρώντα. Δηλαδή, τα ευγενή μέταλλα δείχνουν ισχυρότερη αλληλεπίδραση με το CO, ενώ τα μη ευγενή μέταλλα συνδέονται με το O<sub>2</sub><sup>[28,29]</sup>. Η χρήση μη ευγενών μετάλλων αντιμετωπίζει αποτελεσματικά το πρόβλημα της δηλητηρίασης του καταλύτη από το CO, ενώ μπορεί να οδηγήσει σε περιορισμένη δραστηριότητα. Μέχρι στιγμής, έχουν αναφερθεί μόνο μερικά πειραματικά αποτελέσματα βασισμένα σε μη ευγενή μέταλλα για οξείδωση του CO<sup>[30,31]</sup>.

### 2.3.4 Φορείς

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι καταλυτικοί φορείς είναι πορώδη στερεά, ανόργανα οξείδια, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη στήριξη της δραστικής φάσης του καταλύτη, δυσχεραίνοντας την επαφή μεταξύ των σωματιδίων της με αποτέλεσμα την αποφυγή της συσσωμάτωσης. Η εναπόθεση της ενεργής φάσης στην επιφάνεια του φορέα, εκτός του ότι παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών της, προσδίδει στον καταλύτη τις επιθυμητές μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται κυρίως στο φορέα. Υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως καταλυτικοί φορείς παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, αυξημένη θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή μηχανική αντοχή ώστε να μη θρυμματίζονται σε υψηλές πιέσεις αντίδρασης και καλές στηρικτικές ιδιότητες για την ενεργό φάση, έτσι ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της. Οι πιο κοινοί καταλυτικοί φορείς είναι οι διάφορες μορφές Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, κ.α<sup>[32,33]</sup> Πιο συγκεκριμένα :

#### - Αλούμινα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

Υπάρχουν πολλοί τύποι αλούμινας, οι οποίοι έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, ειδικές επιφάνειες και κατανομές μεγέθους πόρων. Οι ιδιότητες της αλούμινας εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής της, την καθαρότητά της και τη θερμική κατεργασία<sup>[32,34]</sup>. Η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με τους υπόλοιπους τύπους αλούμινας, ενώ η α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή αλούμινας<sup>[32,35]</sup>. Ωστόσο, η δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και η θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είναι θερμικά πιο σταθερές δομές από τη γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας όπως οι καταλύτες που τοποθετούνται κοντά στο θάλαμο καύσης (close coupled catalysts) για την αντιμετώπιση των ρύπων που εκπέμπονται κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα<sup>[32]</sup>.

#### - Σίλικα (SiO<sub>2</sub>):

Εκτός από τη μεγάλη ειδική επιφάνεια (300-400m<sup>2</sup>/g), παρουσιάζει μεγάλη χημική σταθερότητα ως προς τις θειούχες ενώσεις, καθώς δεν αντιδρά με αυτές, σε αντίθεση με την Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που αντιδρά πολύ εύκολα με το SO<sub>3</sub> και σχηματίζει ενώσεις που φράζουν τους πόρους του καταλύτη οδηγώντας έτσι στην απενεργοποίησή του. Για το λόγο αυτό βρίσκει ευρεία εφαρμογή κυρίως σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό καυσαερίων που περιέχουν θειούχες ενώσεις. Όπως και η αλούμινα, έτσι και η σίλικα συγκρατεί χημικά μικρή ποσότητα ύδατος, το οποίο είναι υπεύθυνο για κάποιες όξινες υδροξυλομάδες<sup>[32,34]</sup>.

- *Τιτάνια (TiO<sub>2</sub>):*

Αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς φορείς σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, η αντίστασή της στο σχηματισμό θειικών ενώσεων αλλά και οι εξαιρετικές επιφανειακές της ιδιότητες την καθιστούν ιδανικό φορέα για το V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, κατά την εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται από σταθερές πηγές. Στη φύση συναντώνται τρεις κρυσταλλικές δομές TiO<sub>2</sub>, ανατάσης, το ρουτήλιο και ο μπρουκίτης. Ο ανατάσης χρησιμοποιείται ως φορέας βαναδικών καταλυτών εκλεκτικής αναγωγής των NO<sub>x</sub>, επειδή έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (50-80 m<sup>2</sup>/g.) και είναι θερμικά σταθερός έως τους 500°C, ενώ το ρουτήλιο παρουσιάζει μικρή ειδική επιφάνεια (<10m<sup>2</sup>/g) και σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C<sup>[32,34]</sup>.

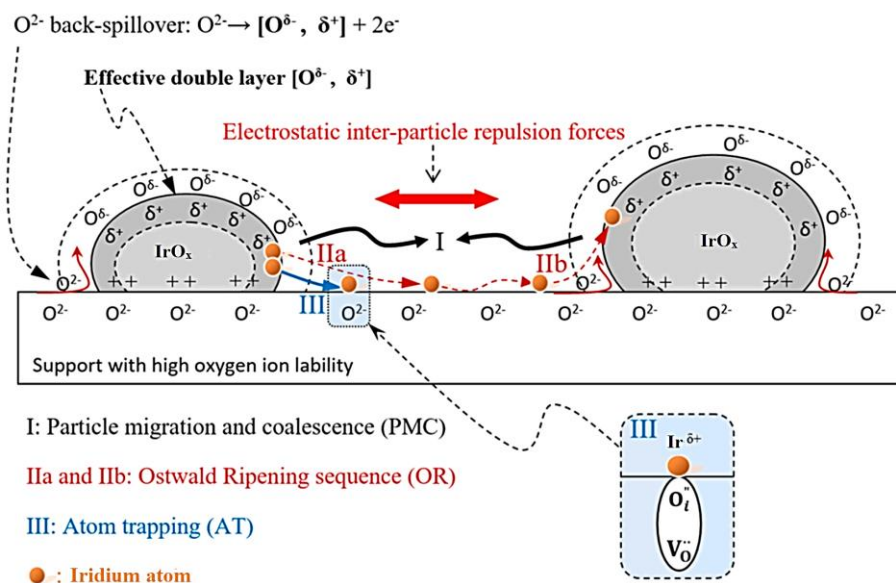
- *Περοβσκιτικά οξειδία:*

Οι περοβσκίτες (με γενικό τύπο ABO<sub>3</sub>) (**Εικόνα 2.7**) είναι μικτά οξειδία με καταλυτική δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης CO σε χαμηλή θερμοκρασία. Οι καταλυτικές ιδιότητες των οξειδίων τύπου περοβσκίτη εξαρτώνται από τη μορφολογία, το μέγεθος των σωματιδίων και τη κρυσταλλική δομή. Η χημική σύνθεση έχει επίσης καθοριστικό αποτέλεσμα, ακριβώς όπως η φύση των ιόντων της θέσης A και B και η κατάσταση σθένους τους. Τα ιόντα θέσης A, σε αντίθεση με αυτά της θέσης B, γενικά θεωρούνται ότι είναι καταλυτικά ανενεργά, αν και η φύση τους επηρεάζει τη σταθερότητα του στερεού<sup>[36]</sup>. Περισσότερες λεπτομέρειες θα δοθούν στην παράγραφο 2.5

## 2.4 Καταλυτική οξείδωση του CO με Ir (Ιρίδιο)

### 2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία για το Ir

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 3<sup>η</sup> κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει θερμοκρασία τήξης 2466°C και θερμοκρασία βρασμού 4428°C. Το Ir θεωρείται ευγενές μέταλλο μαζί με το Ru, Rh, το Pd, Ag, Os, Pt και Au ανήκει στην "ομάδα του λευκόχρυσου" (PGMs, Platinum Group Metals). Οι περισσότερες μελέτες ως προς τη διάσπαση αέριων ρύπων βασίζονται σε ευγενή μέταλλα όπως λευκόχρυσο (Pt), παλλάδιο (Pd) και ρόδιο (Rh). Ενώ λιγότερες μελέτες αναφέρονται στην καταλληλότητα καταλυτών βασισμένων σε Ir<sup>[37]</sup>, συγκριτικά με άλλα μέταλλα της ίδιας κατηγορίας (PGMs).



**Εικόνα 2.6** Ο μηχανισμός σχηματισμού της αποτελεσματικής διπλής στιβάδας  $[O^{\delta-}, \delta^+]$  και ο ρόλος της σε επιφανειακά καταλυτικά φαινόμενα και την αναστολή της πυροσυσσωμάτωσης μετάλλων (I.V Gentekakis et.al 2017)

#### 2.4.2 Καταλυτικές Ιδιότητες του Ir

Το Ir είναι ένα σχετικά φθηνό ευγενές μέταλλο σε σύγκριση με άλλα μέταλλα στην ομάδα του, παρουσιάζει πολύ καλές ιδιότητες σε αντιδράσεις οξείδωσης CO υδρογονανθράκων, καθώς και σε αντιδράσεις αναγωγής  $NO_x$ . Ο κύριος ανασταλτικός παράγοντας για τη χρήση του Ir ως καταλύτη σε τέτοιες εφαρμογές είναι η μεγάλη του τάση να συσσωματώνεται στον φορέα<sup>[38,39]</sup>. Ωστόσο, πρόσφατα προτάθηκε μια μέθοδος σταθεροποίησης<sup>[40-42]</sup>. Η μέθοδος βασίζεται στη χρήση φορέων με υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου για τη διασπορά νανοσωματιδίων Ir, τα οποία περιβάλλουν τις επιφάνειές τους με ένα ηλεκτρονιακό διπλό στρώμα  $[O^{\delta-}, \delta^+]$  (**Εικόνα 2.6**) το οποίο είναι ανθεκτικό στη μετακίνηση και τη συνένωση σωματιδίων (PMC) από τις ηλεκτροστατικές απωθητικές δυνάμεις που αναπτύσσονται<sup>[39,41,42]</sup>. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες τα καταλυτικά συστήματα βασισμένα σε Ir παρουσιάζουν πολύ καλή καταλυτική δράση<sup>[38]</sup>. Οι μελέτες έγιναν σε αντίδραση μετατροπής  $N_2O$  με πολύ υποσχόμενα αποτελέσματα<sup>[39,41,43]</sup>.

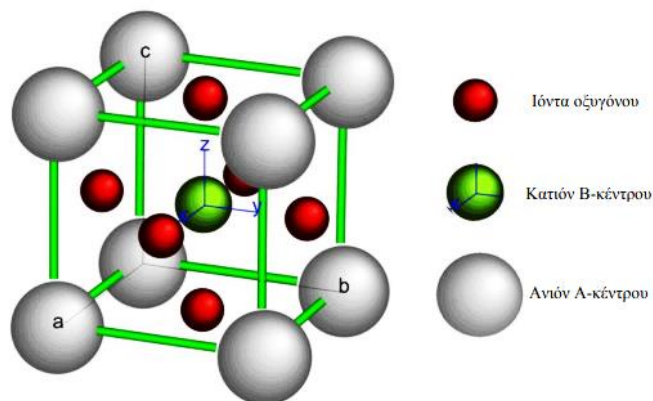
## 2.5 Γενικά χαρακτηριστικά περοβσκιτών

### 2.5.1 Εισαγωγικά στοιχεία για τους περοβσκίτες

Οι περοβσκίτες αποτελούν μια μεγάλη και σημαντική ομάδα μικτών οξειδίων με γενικό τύπο  $ABX_3$  όπου, A και B είναι τα κατιόντα και X το ανιόν. Το 1839 όταν για πρώτη φορά ο γεωλόγος G.Rose ανέφερε και χαρακτήρισε το ορυκτό με σύσταση  $CaTiO_3$ . Στη συνέχεια αυτό πήρε την ονομασία Περοβσκίτης προς τιμή του Ρώσου ορυκτολόγου και μετέπειτα αντιπροέδρου της Ρωσίας Count Lev Aleksevich Perovski<sup>[44,45]</sup>. Πρόκειται για υλικά τα οποία έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών εξαιτίας των διαφόρων εφαρμογών τους, ως αποτέλεσμα των ποικίλων φυσικών και των χημικών τους ιδιοτήτων, ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται οι μαγνητικές, οι ηλεκτρικές και οι καταλυτικές ιδιότητες αυτών. Στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης, η σύνθεση μικτών οξειδίων για διάφορες εφαρμογές αποτελεί έναν σημαντικό ερευνητικό στόχο και μέχρι σήμερα οι περοβσκίτες έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές ως καταλύτες σε διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις σε βιομηχανική κλίμακα<sup>[44,46]</sup>. Έχουν προταθεί ως τα πλέον κατάλληλα υλικά για να αντικαταστήσουν τα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd) στους τριοδικούς καταλύτες εξαιμίσσεων αυτοκινητών<sup>[44,47-48]</sup>. Απο τα μικτά οξείδια μετάλλων το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα οξείδια περοβσκιτικού τύπου με γενικό τύπο  $ABO_3$ . Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως ``Χημικοί Χαμαιλέοντες`` πράγμα που οφείλεται στο γεγονός ότι περίπου το 90% των μεταλλικών ιόντων του περιοδικού συστήματος έχουν τη δυνατότητα να υπεισέλθουν στη δομή των περοβσκιτών, που προκύπτουν από μερική υποκατάσταση των κατιόντων A και B με διαφοροποιημένες ιδιότητες ανάλογα με τη σύσταση αυτών<sup>[44,49]</sup>.

### 2.5.2 Δομή του $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM)

Η ιδανική δομή κρυστάλλωσης των περοβσκιτών είναι αυτή του κυβικού συστήματος. Στην απεικόνιση  $ABX_3$  όπως στην **Εικόνα 2.7** το A αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο κατιόν με δωδεκαεδρική ένταξη και το B στο μικρότερο κατιόν με οκταεδρική ένταξη ως προς το ανιόν  $X$ <sup>[44,50]</sup>. Η δομή του στοιχειομετρικού μαγγανίτη  $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$  είναι ορθορομβική σε θερμοκρασία δωματίου (25°C), ενώ μετατρέπεται σε ρομβοεδρική για  $T > 600^\circ C$ <sup>[13,51-52]</sup>. Ανάλογα με το βαθμό υποκατάστασης, η δομή του πλέγματος του  $La_xSr_{1-x}MnO_{3-\delta}$  (ή LSM) μπορεί να είναι ρομβοεδρική ( $0 \leq x \leq 0,5$ ), τετραγωνική ( $x=0,5$ ) ή κυβική ( $x=0,7$ )<sup>[13,53]</sup>. Η βασική δομική τους είναι ένας κύβος που σχηματίζεται από τρία διαφορετικά χημικά στοιχεία (A, B και X) υπό αναλογία 1:1:3<sup>[13,54-56]</sup>.



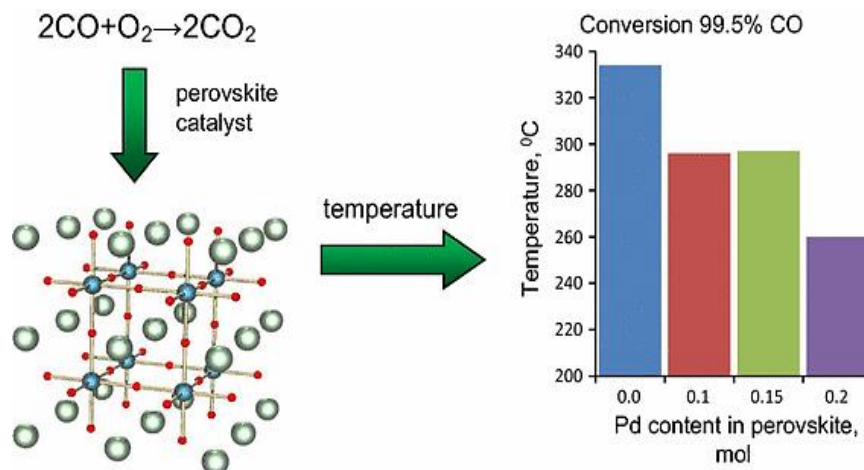
**Εικόνα 2.7** Σχηματική αναπαράσταση της  $ABO_3$  περοβσκιτικής δομής (Πηγή: Kournoutis Vasileios 2010)<sup>[13]</sup>

### 2.5.3 Περοβσκίτες και καταλυτική οξείδωση του CO

Η αντικατάσταση πλήρους ή μερικής ευγενών μετάλλων όπως Pt από περοβσκιτικά οξείδια ως καταλύτες πλήρους οξείδωσης, είναι επιθυμητή δεδομένου του υψηλού κόστους των ευγενών μετάλλων, το οποίο επιβάλλει την άμεση συλλογή και ανακύκλωσή τους<sup>[16,57]</sup>. Πράγματι, σήμερα η παραγωγή περιβαλλοντικών καταλυτών αποτελεί αντικείμενο ιδιαίτερου επιστημονικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος<sup>[14]</sup>. Η δομή των περοβσκιτών επιτρέπει την ενσωμάτωση διαφόρων μετάλλων και συνεπώς, τη δυνατότητα ρύθμισης της καταλυτικής τους ενεργότητας για συγκεκριμένες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η καταλυτική οξείδωση του CO<sup>[58]</sup>. Οι Voorhoeve et al.<sup>[13,59]</sup> ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν την υψηλή καταλυτική ενεργότητα των περοβσκιτικών οξειδίων για πλήρη οξείδωση. Στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης οι περοβσκίτες έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές κυρίως σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις σε βιομηχανική κλίμακα. Οι πρώτες μελέτες που αφορούσαν την οξείδωση του CO από περοβσκίτες πραγματοποιήθηκαν από τον Parravano<sup>[45,60]</sup>. Οι περοβσκίτες με βάση το La που περιέχουν ένα μεταβατικό μέταλλο στη θέση B ( $LaBO_3$ , B=Co, Fe, Ni ή Mn) έχουν δείξει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, η οποία προσεγγίζει αρκετά εκείνη των καταλυτών ευγενών μετάλλων σε αντίστοιχες αντιδράσεις. Ωστόσο, τα περοβσκιτικά υλικά παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά μετατροπής σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι η δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες απέχει ακόμα από τους καταλύτες με βάση το ευγενές μέταλλο<sup>[36,61]</sup>. Οι περοβσκίτες χωρίς La δεν είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για αντίδραση οξείδωσης του CO<sup>[36]</sup>. Ένας μηχανισμός που έχει προταθεί για αντιδράσεις οξείδωσης σε καταλύτες περοβσκίτη βασίζεται στο εύρος θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα σε χαμηλή θερμοκρασία, στη διαδικασία οξείδωσης εμπλέκονται μόνο τα είδη επιφανειακού οξυγόνου<sup>[62]</sup>. Ο μηχανισμός περιγράφει την ικανότητα των ανιόντων οξυγόνου να μετακινούνται στην επιφάνεια του καταλύτη ώστε να καλυφθούν οι κενές θέσεις οξυγόνου, έτσι ουσιαστικά όλες οι θέσεις να μπορούν να συμμετέχουν στη διαδικασία οξείδωσης. Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες που αφορούν τους περοβσκίτες. Ενδεικτικά έχει μελετηθεί πως ο τρόπος παρασκευής τους επηρεάζει την απόδοση των LSM (Bell et al)<sup>[62-63]</sup>.



Σε άλλη μελέτη σύμφωνα με τους Pettiti et al διαπιστώθηκε ότι για υψηλότερη σταθερότητα το  $\text{LaMnO}_3/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  είναι κατάλληλος συνδυασμός<sup>[62,64]</sup>. Επίσης οι συνθέσεις  $\text{TiO}_2/(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  είναι αποτελεσματικά υλικά για την οξείδωση του CO. Η βελτίωση της δραστηριότητας των καταλυτών για την οξείδωση του CO σε αυτά τα υλικά αποδίδεται στην υψηλή κινητικότητα οξυγόνου<sup>[62]</sup>



**Εικόνα 2.8** Καταλυτική οξείδωση CO σε καταλύτες Pd/LaMnO<sub>3</sub> Περοβσκίτες καθώς και η αντίστοιχη μετατροπή<sup>[65]</sup>

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρασκευάστηκαν περοβσκίτες γενικού τύπου  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0,3, 0,5$  και  $0,7$ ) (ή LSM<sub>x</sub>) και χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς για τη διασπορά νανοσωματιδίων Ir. Συγκριμένα μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα υλικών που συνδυάζουν την υψηλή δραστηριότητα ενός ευγενούς μετάλλου με τις βελτιώσεις που μπορεί να προσδώσει ένας περοβσκίτης που χρησιμοποιείται όχι πια ως ενεργή φάση (δηλαδή ως καταλύτης) αλλά πλέον ως φορέας. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών Ir/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού προκειμένου να κατανοηθούν καλύτερα οι συσχετισμοί δομής-δραστηριότητας-σταθερότητας όλα τα παραπάνω αναγράφονται αναλυτικά στο **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

- [1] Γεωργιλιά Μαρία μεταπτυχιακή διατριβή «Επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου (H<sub>2</sub>) με ευγενή μέταλλα: εξεύρεση κατάλληλων δομικών και επιφανειακών προωθητών» Χανιά 2013
- [2] George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides, Haralambos K. Matralis, Jurka Batista, Stanko Hocevar, "CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", *Catalysis Letters*, 73, No.1 (2001).
- [3] Αλέξης Λυκουργιώτης, Χρήστος Κορδούλης, «Κατάλυση», Πανεπιστημιακές σημειώσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Τμήμα Χημείας, Πάτρα 2010
- [4] Χατζησυμεών Μαρία Διπλωματική εργασία «Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στην ξηρή αναμόρφωση του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας, Αλούμινας-Σύριας Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας» Χανιά, 2016
- [5] Heterogeneous Catalysis and Catalytic Processes Prof. K. K. Pant Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Delhi
- [6] Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές
- [7] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
- [8] Jun Gyeong Lee, Kwangjin An; 2018; Catalytic CO Oxidation on Nanocatalysts ; Topics in Catalysis (2018)
- [9] Freund HJ, Meijer G, Scheffler M, Schlögl R, Wolf M (2011) *Angew Chem Int Edit* 43:10064
- [10] Falsig H, Hvolbaek B, Kristensen IS, Jiang T, Bligaard T, Christensen CH, Norskov JK (2008) *Angew Chem Int Edit* 47:4835
- [11] Christmann K, Schwede S, Schubert S, Kudernatsch W (2010) *Chemphyschem* 11:1344
- [12] Kummer JT (1986) *J Phys Chem* 90:4747
- [13] Διδακτορική Διατριβή Προηγμένα Περιοδικικά Ηλεκτρόδια Για Ενεργειακές Και Καταλυτικές Εφαρμογές Κουρνούτη Βασίλειου Του Χρήστου Πάτρα, Φεβρουάριος 2010
- [14] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: The Role of Rare Earths in Catalysis, Volume 29, Karl A. Gschneidner, Jr. and Leroy Eyring, Elsevier Science B. V. (2000).
- [15] R. Prasad, L.A. Kennedy and E. Ruckenstein, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 26(1), 1 (1984).
- [16] M.F.M. Zwinkels, S.G. Järås, P.G. Menon and T.A. Griffin, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 35(3), 319 (1993).

- [17] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, "Kinetics of the Selective LowTemperature Oxidation of CO in H<sub>2</sub>-Rich Gas over Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Journal of Catalysis*, 182 (1999)
- [18] Haotian Zhang, Siyuan Fang & Yun Hang Hu Recent advances in single atom catalysts for CO oxidation *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 2020M.A. Quinlan, H. Wise and J.G. McCarty, *Basic Research on Natural Gas Combustion Phenomena – Catalytic Combustion*, (1989).
- [19] Moses-DeBusk, M.; Yoon, M.; Allard, L. F.; Mullins, D. R.; Wu, Z.; Yang, X.; Veith, G.; Stocks, G. M.; Narula, C. K. CO Oxidation on Supported Single Pt Atoms: Experimental and Ab Initio Density Functional Studies of CO Interaction with Pt Atom on Theta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(010) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135(34), 12634–12645. DOI: [10.1021/ja401847c](https://doi.org/10.1021/ja401847c).
- [20] Spezzati, G.; Benavidez, A. D.; DeLaRiva, A. T.; Su, Y. Q.; Hofmann, J. P.; Asahina, S.; Olivier, E. J.; Neethling, J. H.; Miller, J. T.; Datye, A. K.; et al. CO Oxidation by Pd Supported on CeO<sub>2</sub>(100) and CeO<sub>2</sub>(111) Facets. *Appl. Catal. B-Environ.* **2019**, 243, 36–46. DOI: [10.1016/j.apcatb.2018.10.015](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.015).
- [21] Liu, J.-C.; Wang, Y.-G.; Li, J. Toward Rational Design of Oxide-Supported Single-Atom Catalysts: Atomic Dispersion of Gold on Ceria. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139(17), 6190–6199. DOI: [10.1021/jacs.7b01602](https://doi.org/10.1021/jacs.7b01602).
- [22] Qiao, B. T.; Liu, J. X.; Wang, Y. G.; Lin, Q. Q.; Liu, X. Y.; Wang, A. Q.; Li, J.; Zhang, T.; Liu, J. Y. Highly Efficient Catalysis of Preferential Oxidation of Co in H<sub>2</sub>-Rich Stream by Gold Single-Atom Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, 5(11), 6249–6254. DOI: [10.1021/acscatal.5b01114](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01114).
- [23] Wang, X.; Chen, J. Y.; Zeng, J. X.; Wang, Q. X.; Li, Z. J.; Qin, R. X.; Wu, C. Z.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S. The Synergy between Atomically Dispersed Pd and Cerium Oxide for Enhanced Catalytic Properties. *Nanoscale.* **2017**, 9(20), 6643–6648. DOI: [10.1039/C6NR09707C](https://doi.org/10.1039/C6NR09707C).
- [24] Zhu, Y.; Zhao, K.; Shi, J.; Ren, X.; Zhao, X.; Shang, Y.; Xue, X.; Guo, H.; Duan, X.; He, H.; et al. Strain Engineering of a Defect-Free, Single-Layer MoS<sub>2</sub> Substrate for Highly Efficient Single-Atom Catalysis of CO Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, 11(36), 32887–32894. DOI: [10.1021/acsami.9b06435](https://doi.org/10.1021/acsami.9b06435).
- [25] Zhang, B.; Asakura, H.; Yan, N. Atomically Dispersed Rhodium on Self-Assembled Phosphotungstic Acid: Structural Features and Catalytic CO Oxidation Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56(13), 3578–3587. DOI: [10.1021/acs.iecr.7b00376](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00376).
- [26] Li, F.; Li, Y.; Zeng, X. C.; Chen, Z. Exploration of High-Performance Single-Atom Catalysts on Support M<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> for CO Oxidation via Computational Study. *ACS Catal.* **2014**, 5(2), 544–552. DOI: [10.1021/cs501790v](https://doi.org/10.1021/cs501790v).
- [27] Yang, T.; Fukuda, R.; Hosokawa, S.; Tanaka, T.; Sakaki, S.; Ehara, M. A Theoretical Investigation on CO Oxidation by Single-Atom Catalysts M<sub>1</sub>/Gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=pd, Fe, CO, and Ni). *Chemcatchem.* **2017**, 9(7), 1222–1229. DOI: [10.1002/cctc.201601713](https://doi.org/10.1002/cctc.201601713).
- [28] Kropp, T.; Lu, Z.; Li, Z.; Chin, Y.-H. C.; Mavrikakis, M. Anionic Single-Atom Catalysts for CO Oxidation: Support-Independent Activity at Low Temperatures. *ACS Catal.* **2019**, 9(2), 1595–1604. DOI: [10.1021/acscatal.8b03298](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03298).
- [29] Kropp, T.; Mavrikakis, M. Transition Metal Atoms Embedded in Graphene: How Nitrogen Doping Increases CO Oxidation Activity. *ACS Catal.* **2019**, 9(8), 6864–6868. DOI: [10.1021/acscatal.9b01944](https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01944).

- [30] Zou, X. P.; Wang, L. N.; Li, X. N.; Liu, Q. Y.; Zhao, Y. X.; Ma, T. M.; He, S. G. NobleMetal-Free Single-Atom Catalysts CuAl<sub>4</sub> O<sub>7-9</sub> (-) for CO Oxidation by O<sub>2</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57(34), 10989–10993. DOI: 10.1002/anie.201807056.
- [31] Wang, L. N.; Li, X. N.; He, S. G. Catalytic CO Oxidation by Noble-Metal-Free Ni<sub>2</sub>VO<sub>4,5</sub>- Clusters: A CO Self-Promoted Mechanism. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10(5), 1133–1138. DOI: 10.1021/acs.jpclett.9b00047.
- [32] Διδακτορική διατριβή επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις Denox και οξείδωσης υδρογονανθράκων Βασιλική Κ. Ματσούκα Χανιά, Δεκέμβριος 2009
- [33] J. Kaspar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [34] Χ. Α. Κορδούλης και Α. Σ. Λυγουργιώτης, 'Καταλυτικές Επιφάνειες', Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003.
- [35] X. Wu, B. Yang and D. Weng, *J. Alloys Comp.* 376 (2004) 241.
- [36] O.H. Laguna, L.F. Bobadilla, W.Y. Hernández, M.A. Centeno, *LOW TEMPERATURE CO OXIDATION* Book title: Perovskites and related mixed oxides Editors: P. Granger et al.
- [37] Καμπούρη Σταυρούλα-Αλίνα διπλωματική εργασία «Καταλυτική διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου (N<sub>2</sub>O), σε καταλυτές ιριδίου και φωσφιδίων » - Χανιά10/2015
- [38] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Katsoni, A., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., Delimitis, A., 2015. Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub>(YSZ) or Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>(GDC) supports. *Top. Catal.* 58, 1228–1241.
- [39] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Kampouri, S., Taylor, M.J., Kyriakou, G., Lambert, R.M., 2016. Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalysed decomposition of N<sub>2</sub>O, *Appl. Catal. B- Environ.* 192, 357–364.
- [40] Yentekakis I.V., Konsolakis M., 2016. Three-way Catalysis (Book Chapter). In *Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications*. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany; pp. 559–586.
- [41] Yentekakis, I.V., Goula, G., Kampouri, S., Betsi-Argyropoulou, I., Panagiotopoulou, P., Taylor, M.J., Kyriakou, G., Lambert, R.M., 2018. Ir-catalyzed nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) decomposition: Effect of the Ir particle size and metal-support interactions. *Catal. Lett.* 148, 341–347.
- [42] Goula, G., Botzolaki, G., Osatiashtiani, A., Parlett, C.M.A., Kyriakou, G., Lambert, R.M., Yentekakis, I.V., 2019. Oxidative thermal sintering and redispersion of Rh nanoparticles on supports with high oxygen ion lability, *Catalysts* 9 (2019) 541
- [43] E.Papista. E.Pachatouridou, M.A. Goula, G.E. Marnellos, E.Iliopoulou, M.Konsolakis,I.V Gentekakis, 2016, Effect of Alkali Promotes (K) on Nitrous Oxide Abatement Over Ir/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Top Catal*

- [44] Αυγερινός Ν. Τοπαλίδης διδακτορική διατριβή «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστηριότητα τροποποιημένων περοβσκιτών τιτάνιου» . Ιωάννινα 2008
- [45] Hazen R., Scientific American, 1988, June, 52.
- [46] Zwinkles M.F.M., Jaras S.G., and Menon P.G., Catal.Rev.-Sci.Eng., 1993, 35(3), 319.
- [47] Libby W.F., Science, 1971, 171, 499.
- [48] Maijanen A., Niinisto L., and Tolonen O., Eur.J. Solid State Inorg.Chem., 1991, 28, 437.
- [49] Reller A., and Williams T.B., Chem.in. Brit., 1989, 25, 1227
- [50] Megaw H.D., Proc. Phys. Soc., 1946, 58, 133.
- [51] Solid Oxide Fuel Cells: Materials, Properties and Performance, Green Chemistry and Chemical Engineering Series, J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson and J. Zhang, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA (2009).
- [52] High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, S. C. Singhal and K. Kendall, Elsevier Advanced Technology, UK (2003).
- [53] Z Li, M Behruzi, L Fuerst and D. Stöver, In SOFC-III, S. C. Singhal, H. Iwahara (Editors), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 171 (1993).
- [54] Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Hydrogen Energy Series, T. Ishihara, Springer Science+Business Media, LLC, USA (2009).
- [55] High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, S. C. Singhal and K. Kendall, Elsevier Advanced Technology, UK (2003).
- [56] C. P. Khattak and F. F. Y. Wang, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Perovskites and Garnets, Volume 3, K. A. Gschneidner, Jr and L. Eyring (Editors) North Holland Publishing Company, (1979).
- [57] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J.P. Deloume and P. Vernoux, Applied Catalysis B: Environmental, 88, 438 (2009).
- [58] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chemical Reviews, 101, 1981 (2001).
- [59] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, P.E. Freeland and B.T. Mathias, Science, 177, 353 (1972).
- [60] Parravano G., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1497.
- [61] Bion, N., Epron, F., Moreno, M., Mariño, F., Duprez, D., Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks, (2008), Top. Catal., 51, 76-88
- [62] Sebastien Royer, Daniel Duprez, Fabien Can, Xavier Courtois, Catherine Batiot-Dupeyrat, Said Laassiri, and Houshang Alamdari , Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality ,2014, Chemical Reviews
- [63] Bell, R. J.; Millar, G. J.; Drennan, J. Solid State Ionics 2000, 131, 211.

- [64] Pettiti, I.; Colonna, S.; De Rossi, S.; Faticanti, M.; Minelli, G.; Porta, P.  
Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 1350
- [65] Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Pd-Containing LaMnO<sub>3</sub>  
Perovskites, Barbara Kucharczyk , 2015

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και περιλαμβάνει τα εξής: (α) τη σύνθεση των καταλυτών Ir/LSM<sub>x</sub>, (β) τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών και τέλος (γ) τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής δραστηριότητας και της θερμικής σταθερότητάς τους

### 3.1 Σύνθεση Καταλυτών

#### 3.1.1 Σύνθεση περοβσκιτικών υλικών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα περοβσκιτικά υλικά που στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργοί φορείς. Η σύνθεση των συγκεκριμένων υλικών πραγματοποιήθηκε σε άλλο εργαστήριο του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Ο γενικός χημικός τύπος των υλικών αυτών ήταν La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (όπου x=0, 0,3, 0,5 και 0,7) και η μέθοδος σύνθεσής τους ήταν η συγκαταβύθιση (co-precipitation). Συγκεκριμένα, τα νιτρικά άλατα La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich), Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Sigma Aldrich) και Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Merck) χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις ενώ το NaOH (Sigma Aldrich) χρησιμοποιήθηκε ως παράγοντας καθίζησης. Αρχικά, στοιχειομετρικές ποσότητες νιτρικών αλάτων διαλύθηκαν σε διπλά απιονισμένο νερό, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση και στη συνέχεια ακολούθησε η προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH (2M). Έπειτα το διάλυμα θερμάνθηκε στους 90°C υπό μαγνητική ανάδευση. Το προκύπτον ίζημα διηθήθηκε, ξηράνθηκε στον αέρα και κονιοποιήθηκε. Τέλος, πυρώθηκε στους 1000°C για να ληφθεί η επιθυμητή περοβσκιτική δομή<sup>[1,2]</sup>. Εφεξής, οι περοβσκίτες με τον γενικό τύπο La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> θα αναφέρονται ως LSM<sub>x</sub>, με x να υποδηλώνει την επί τοις % περιεκτικότητα σε Sr σε σχέση με τα συνολικά γραμμομόρια La-Sr στον χημικό τύπο του περοβσκίτη.

#### 3.1.2 Σύνθεση καταλυτικών υλικών, Ir/LSM<sub>x</sub>

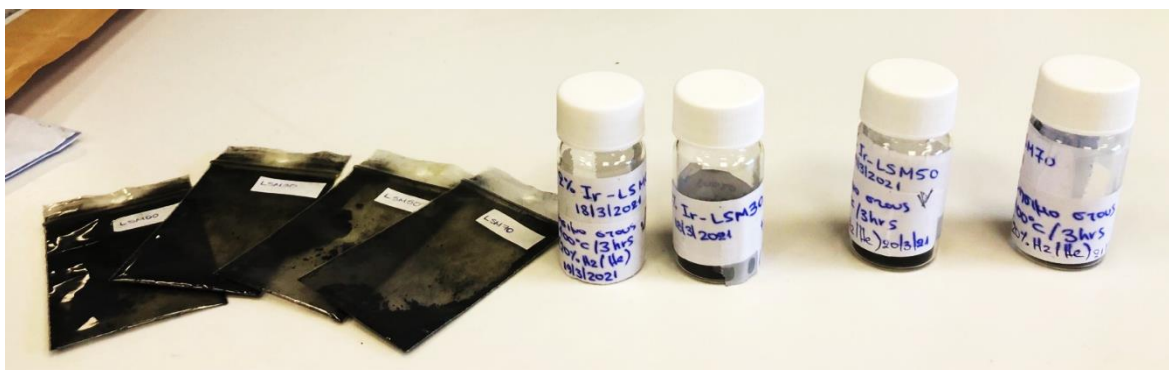
Η εναπόθεση του μετάλλου, δηλαδή του Ir, στον φορέα LSM<sub>x</sub>, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation). Κατάλληλες ποσότητες των παρασκευασμένων περοβσκιτών LSM<sub>x</sub> εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα IrCl<sub>3</sub>, συγκέντρωσης 2mg Ir/mL (παρασκευάστηκε με διάλυση IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (99,9%, abcr) σε απιονισμένο νερό) προκειμένου να επιτευχθεί φόρτιση 2wt% Ir. Ο προκύπτων πολτός ξηράθηκε υπό συνεχή ανάδευση σε μία θερμική πλάκα στους 75°C. Στην συνέχεια ακολούθησε ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες (overnight). Τέλος, οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε διαδικασία αναγωγής υπό ροή 25% H<sub>2</sub>/He, στους 400°C για 3 ώρες, για την αποτελεσματική απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου που προέκυψε από την αποσύνθεση του πρόδρομου IrCl<sub>3</sub> και την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλινών Ir<sup>[3]</sup>. Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία παρασκευάστηκαν τέσσερις καταλύτες Ir/LSM<sub>x</sub>, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1

**Πίνακας 3.1** Κωδικοί δειγμάτων των καταλυτών Ir/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Δείγμα	Χημικός τύπος
Ir/LSM00	2wt%Ir/LaMnO <sub>3</sub>
Ir/LSM30	2wt%Ir/La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>
Ir/LSM50	2wt%Ir/La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>
Ir/LSM70	2wt%Ir/La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> MnO <sub>3</sub>



**Εικόνα 3.1** Ξήρανση σε θερμαινόμενη πλάκα των καταλυτών Ir/LSMxx κατά τον υγρό εμπότισμό του Ir στους φορείς LSMxx



**Εικόνα 3.2** Οι φορείς LSMxx (αριστερά) και οι καταλύτες Ir/LSMxx (δεξιά) έπειτα από σύνθεση



### 3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των Ir/LSMxx καταλυτών για την εκτίμηση των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  που πραγματοποιήθηκε στους  $-196^\circ C$  με in situ απαέρωση των δειγμάτων στους  $350^\circ C$  για 12 ώρες, χρησιμοποιώντας το Nova 2200e Quantochrome. Η τιμή της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών ( $S_{BET}$ ) υπολογίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET), ο συνολικός όγκος των πόρων υπολογίστηκε με βάση τον όγκο  $N_2$  με την υψηλότερη σχετική πίεση και η μέση διάμετρος των πόρων προσδιορίστηκε από το μοντέλο Barrett-Joyner-Halenda (BJH) που περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου ενός αδρανούς αερίου (π.χ.  $N_2$ ) που προσροφάται σε κάθε μερική πίεση και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός προσροφητή (π.χ. καταλύτη).



**Εικόνα 3.3** Συσκευή Nova 2200e Quantochrome για τον προσδιορισμό των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$

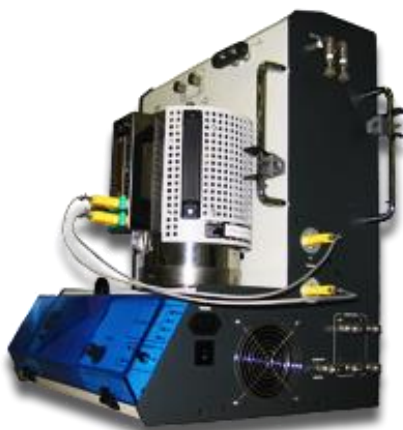
- Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο σκέδασης ακτινών  $X$  σε σκόνη (XRD)

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο BrukerAXS D8 Advance στα 35 kV και 35 mA με Cu  $K\alpha$  ακτινοβολία και ανιχνευτή LynxEye με φίλτρο Ni. Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το εύρος γωνίας ήταν  $2\theta$  εύρους  $4-70^\circ$  και ταχύτητα σάρωσης  $0,5^\circ/\text{min}$ . Τα δείγματα “ψήθηκαν” στον αέρα στους  $400^\circ C$  για 1 ώρα, πριν από τις μετρήσεις XRD. Ανοικτή βάση δεδομένων κρυσταλλογραφίας (COD) χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών

- Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνου ( $H_2$ -TPR)

Η εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς των καταλυτών πραγματοποιήθηκαν με έναν αναλυτή χημικής απορρόφησης Quantachrome/ChemBET Pulsar TPR/TPD εξοπλισμένο με ένα φασματόμετρο μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum για την καταγραφή των προφίλ κατανάλωσης  $H_2$  και για τον προσδιορισμό της ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) των υλικών χρησιμοποιώντας τις τιμές της συνολικής ποσότητας του  $H_2$  που καταναλώθηκε.

Πριν από τη λήψη των πειραματικών δεδομένων, τα δείγματα οξειδώθηκαν *in situ* υπό ροή 20% O<sub>2</sub>/He στους 450°C για 2h και ακολούθησε πτώση της θερμοκρασίας στους 140°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία το σύστημα «καθαρίστηκε» με He για 10 λεπτά και στη συνέχεια ψύχθηκε υπό την ίδια ροή σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, οι μετρήσεις TPR πραγματοποιήθηκαν υπό ροή 5% H<sub>2</sub>/He και F<sub>T</sub>=20ml/min, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min έως τους 800°C. Ο τρόπος υπολογισμού των τιμών του και η μέθοδος υπολογισμού των συνολικών τιμών OSC περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία Goula et al<sup>[4]</sup>



**Εικόνα 3.4** Συσκευή Quantachrome / ChemBet Pulsar TPR/TPD



**Εικόνα 3.5** Φασματόμετρο μάζας Omnistar / Pfeiffer Vacuum για τον προσδιορισμό της ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC)

- Μέθοδος εκλεκτικής χημειορόφησης (Hydrogen Chemisorption H<sub>2</sub>-Titrations)

Τα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης πραγματοποιήθηκαν στην ίδια διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα H<sub>2</sub>-TPR. Για το σκοπό αυτό, ~150mg καταλύτη τοποθετήθηκαν σε σωλήνα χαλαζία, τύπου U συνδεδεμένο με τον αναλυτή. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων εκλεκτικής χημειορόφησης είναι η εξής :

1. Αναγωγή στους 550°C για 1 ώρα με ροή 15 mL/min υπό ροή 5% H<sub>2</sub>/He,
2. Καθαρισμός αέριας φάσης στην ίδια θερμοκρασία για 0,5h υπό ροή N<sub>2</sub>, F<sub>T</sub>=15mL/min
3. Τελικά ψύξη 25°C υπό ροή N<sub>2</sub>

4. Έκχυση καθαρού  $H_2$  (280μL) έως τον κορεσμό, σε θερμοκρασία  $25^\circ C$  παρέχοντας τη συνολική πρόσληψη  $H_2$ . Οι τιμές χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση του αριθμού των ενεργών θέσεων Ir υποθέτοντας συσχέτιση των ατόμων προσροφημένων H με τις θέσεις μετάλλου (δηλ. H-Ir), και συνεπώς τη διασπορά Ir και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών<sup>[4]</sup>

### 3.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας.

#### 3.3.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/LSMxx πραγματοποιήθηκαν σε μία πειραματική διάταξη η οποία αποτελείται από τα εξής επιμέρους μέρη: (α) την μονάδα τροφοδοσίας των αερίων, (β) τον αντιδραστήρα και (γ) το σύστημα ανάλυσης των απαιριών.

##### - Μονάδα τροφοδοσίας αερίων

Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες των αερίων (υψηλής πίεσης, ~200 bar) που χρησιμοποιήθηκαν τόσο στην προ-επεξεργασία των καταλυτών ( $H_2$ ,  $O_2$ , He) όσο και κατά την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων ( $CO$ , He,  $O_2$ ) και των πειραμάτων θερμικής σταθερότητας. Περιλαμβάνει εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα για τον έλεγχο και επίβλεψη των αερίων τροφοδοσίας, τέσσερις βαλβίδες, καθώς και τέσσερις μετρητές ροής μάζας (MSK-247) για τη ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου. Καθεμία από τις βαλβίδες και τα ροόμετρα μάζας συνδέονται και με μία φιάλη αερίου. Οι ενδείξεις των ροόμετρων ρυθμίζονται ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση των αερίων και η συνολική παροχή τους. Το εισερχόμενο μίγμα παράγεται σε κατάλληλο θάλαμο που αποτελεί και το θάλαμο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και βρίσκεται μετά τις εξόδους των ροόμετρων μάζας.

##### - Μονάδα Αντιδραστήρα

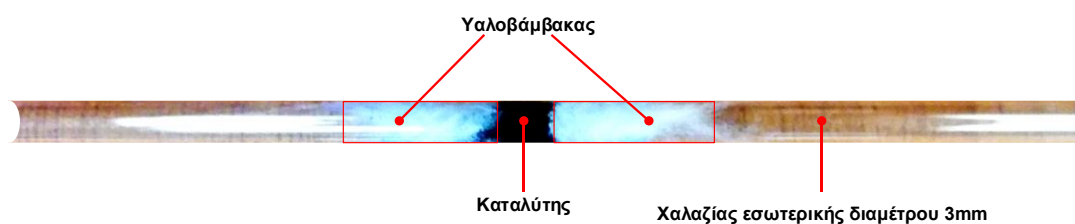
Αποτελεί την κεντρική μονάδα του συνολικού συστήματος. Ο καταλύτης τοποθετείται σε μορφή κόνεως στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ο οποίος είναι τύπου αυλωτού στερεάς κλίνης, συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3mm: ο καταλύτης συγκρατείται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με κομμάτια υαλοβάμβακα (**Εικόνα 3.7 & 3.8**). Ο αντιδραστήρας βρίσκεται τοποθετημένος σε κατάλληλα κατασκευασμένο φούρνο με μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας ( $T < 1000^\circ C$ ). Η επιθυμητή θερμοκρασία του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με ένα τροφοδοτικό. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας λειτουργίας του φούρνου, αλλά και της θερμοκρασίας των καταλυτών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K, στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας, κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη. Βασική μονάδα της πειραματικής διάταξης αποτελεί και η βαλβίδα τεσσάρων θέσεων που (4PV) η οποία είναι συνδεδεμένη με το θάλαμο τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα. Μέσω της βαλβίδας επιλέγεται εάν το αέριο μείγμα θα σταλεί στον αντιδραστήρα και έπειτα στον αέριο χρωματογράφο για την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης, είτε θα σταλεί το μείγμα εισόδου πριν την τροφοδότησή του στον αντιδραστήρα για τη ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων του αερίου μίγματος.

- Σύστημα ανάλυσης των αερίων

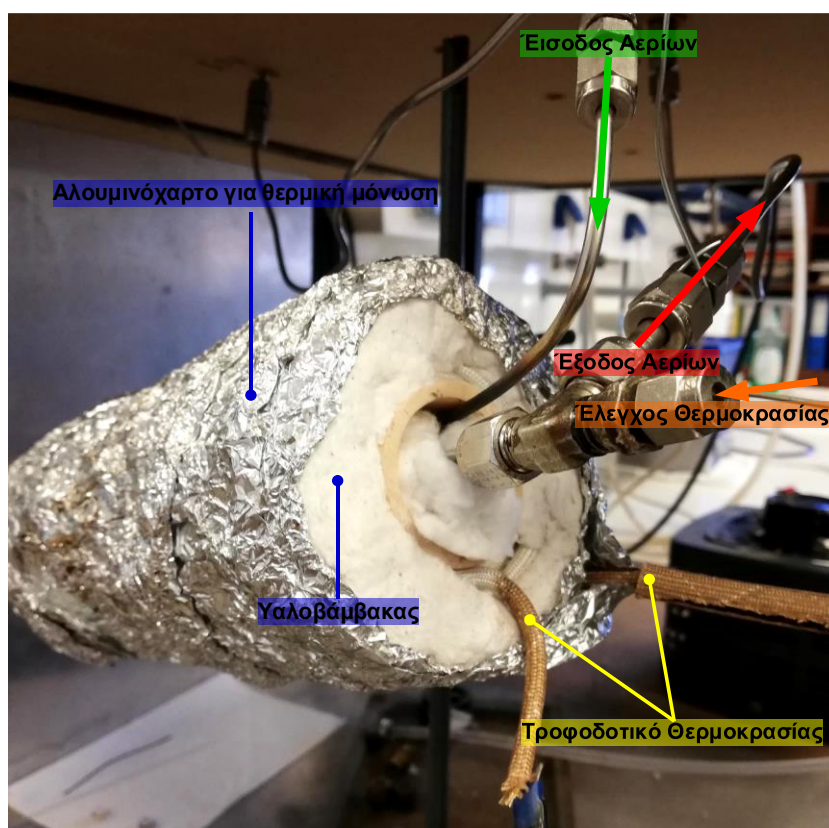
Σκοπός της μονάδας ανάλυσης είναι η συνεχής επίβλεψη και ανάλυση των αντιδρώντων αερίων και των παραγόμενων προϊόντων που συμμετέχουν στις πειραματικές μελέτες. Η μονάδα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο (GC), ο οποίος εξάγει τα ποσοστά των συστάσεων κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του CO. Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου SHIMADJU GC 14-B (**Εικόνα 3.6**), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, Molecular Sieve 5A (MS) και Porapak N (PN) σε θερμοκρασία λειτουργίας 80°C και 60°C, αντίστοιχα. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του αρχικού μίγματος (CO, O<sub>2</sub>) είναι η MS ενώ, για την ποσοτικοποίηση του CO<sub>2</sub> των αερίων χρησιμοποιείται η χρωματογραφική στήλη PN. Το φέρον αέριο του χρωματογράφου είναι το ήλιο (He). Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με κατάλληλο λογισμικό και συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο. Τέλος, για τον υπολογισμό και τον έλεγχο της συνολικής ογκομετρικής παροχής τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων του συστήματος χρησιμοποιείται ροόμετρο φουσαλίδας. Η λειτουργία του βασίζεται στην εξής θεωρία: μια φουσαλίδα που δημιουργείται στο κάτω μέρος κυλινδρικού σωλήνα (φουσαλίδα από σαπουνόνερο) παρασύρεται από τη ροή στο πάνω μέρος του σωλήνα. Έτσι, αφού έχει γίνει ορατή μπορούμε να χρονομετρήσουμε τη διαδρομή που θα κάνει για ένα συγκεκριμένο τμήμα του σωλήνα, (γνωστού όγκου 10ml στην συγκεκριμένη διάταξη), υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή σε ml/min. Στο **Διάγραμμα 3.1** και στην **Εικόνα 3.9** που ακολουθεί, απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.



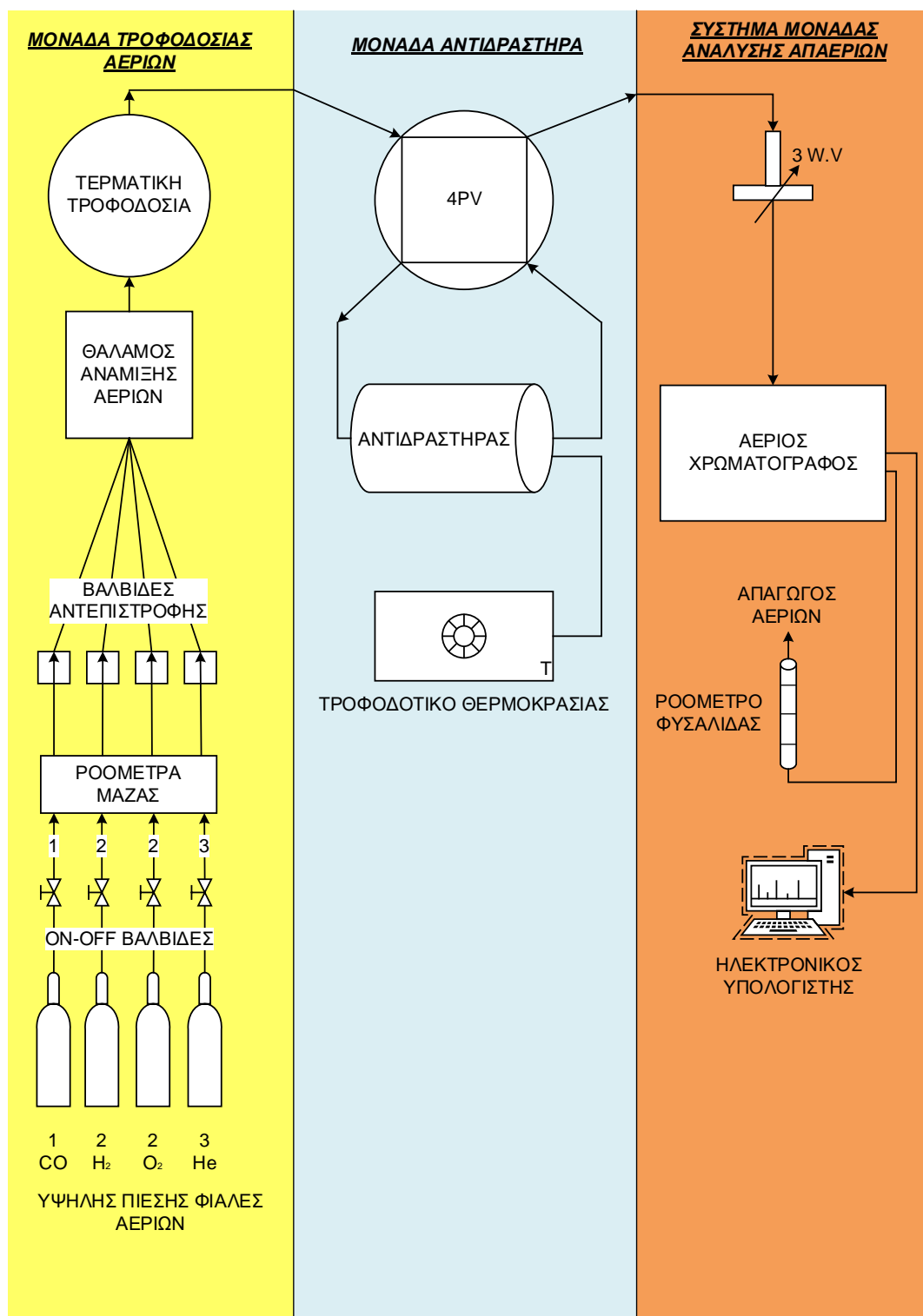
**Εικόνα 3.6** Χρωματογράφος αερίου τύπου SHIMADJU GC 14-B



**Εικόνα 3.7** Τοποθέτηση του καταλυτή στον αντιδραστήρα

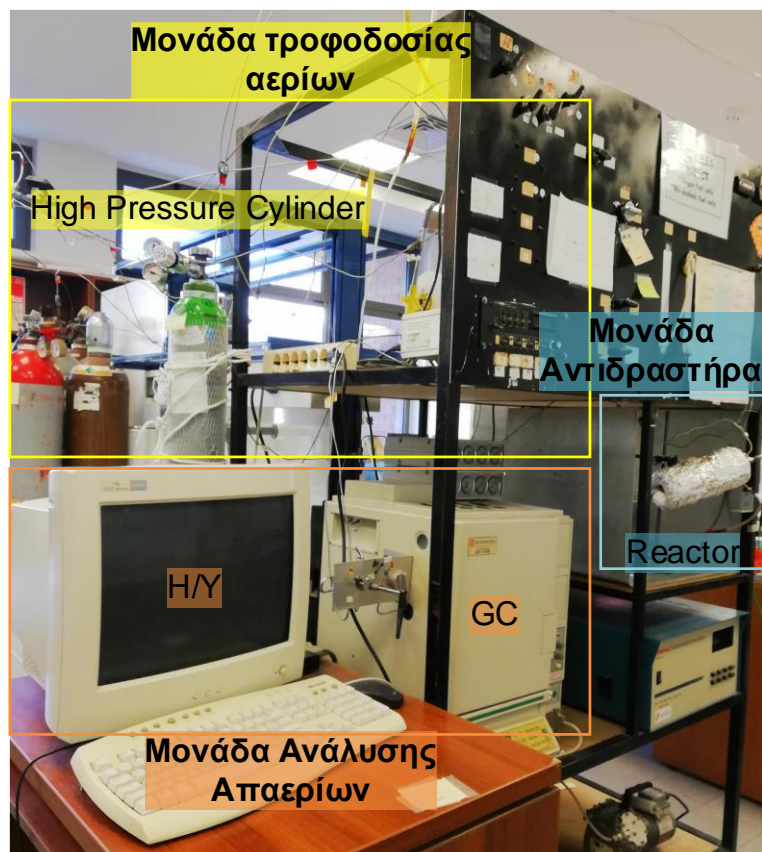


**Εικόνα 3.8** Πειραματική διάταξη



**Διάγραμμα 3.1** Πειραματική διάταξη για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/LSM<sub>xx</sub>



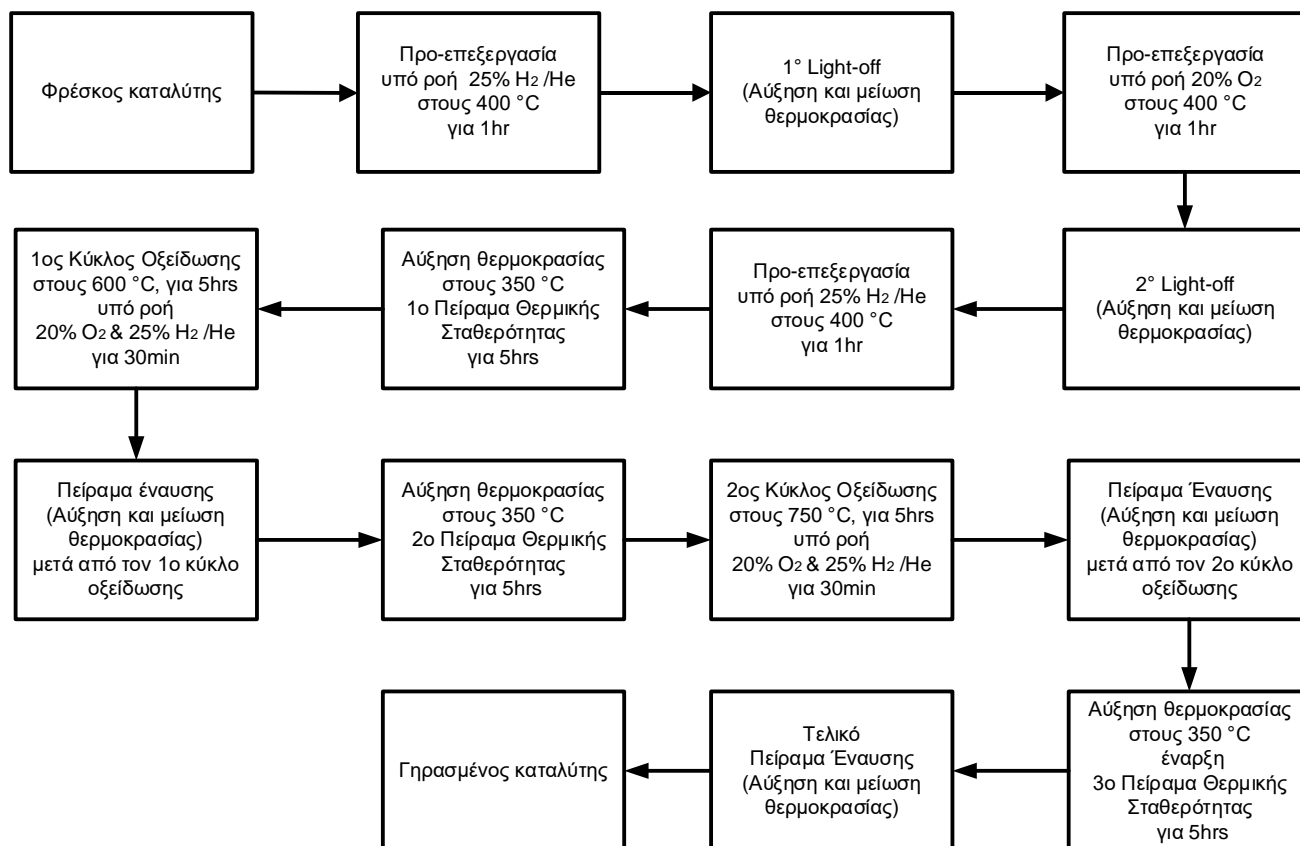


**Εικόνα 3.9** Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/LSM<sub>x</sub>

### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Για τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των Ir/LSM<sub>x</sub>, χρησιμοποιήθηκαν 20mg καταλύτη ενώ η συνολική παροχή του αέριου μίγματος ήταν  $F_T=160\text{ mL/min}$  ( $w\text{GHSV}=480.000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ ). Η οξείδωση του CO μελετήθηκε κάτω από συνθήκες περίσσειας  $\text{O}_2$ . Συγκεκριμένα, η σύσταση του αέριου μίγματος ήταν 1% CO, 5%  $\text{O}_2$ , σε αδρανές αέριο He (1bar). Όλοι οι καταλύτες μελετήθηκαν μετά την έκθεση τους σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας: (α) προ-αναγωγή (pre-reduced) υπό ροή 25%  $\text{H}_2/\text{He}$ ,  $F_T=50\text{ mL/min}$  στους  $400^\circ\text{C}$  για 1h και (β) προ-οξείδωση (pre-oxidized) υπό ροή 20%  $\text{O}_2/\text{He}$ ,  $F_T=50\text{ mL/min}$  στους  $400^\circ\text{C}$  για 1h. Τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίστηκαν με τη μορφή διαγραμμάτων έναυσης επί τοις εκατό % μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας του πειράματος έναυσης (Light-off), στο θερμοκρασιακό εύρος  $100\text{--}450^\circ\text{C}$ . Η ανθεκτικότητα των καταλυτών Ir/LSM<sub>x</sub> στη σύντηξη και οι συνακόλουθες επιδράσεις κατά την αντίδραση οξείδωσης του CO, μελετήθηκαν εφαρμόζοντας διαδοχικά στάδια θερμικής γήρανσης, όπου τα δείγματα υποβλήθηκαν στο ίδιο πρωτόκολλο γήρανσης (α) in situ οξείδωση για 5h στους  $600^\circ\text{C}$  ακολουθούμενη από (β) in situ οξείδωση για 5h στους  $750^\circ\text{C}$ , σε μείγμα αερίων 20%  $\text{O}_2/\text{He}$  παροχής  $F_T=50\text{ mL/min}$ . Μετά από κάθε στάδιο γήρανσης, ακολούθησε σύντομη αναγωγή των καταλυτών (διάρκειας 0,5h υπό ροή 25%  $\text{H}_2/\text{He}$ ,  $F_T=50\text{ mL/min}$ ) στην αντίστοιχη θερμοκρασία οξείδωσης. Στη συνέχεια ακολούθησε έλεγχος της δραστηρότητά τους σε σταθερή θερμοκρασία, δηλαδή στους  $350^\circ\text{C}$ , και σε συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στα άλλα κινητικά πειράματα (δηλαδή 1% CO, 5 %  $\text{O}_2$ , σε He,  $F_T=160\text{ mL/min}$  ( $w\text{GHSV}=480.000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ )).

Επιπλέον μετά από κάθε στάδιο γήρανσης και πριν από το πείραμα θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε πείραμα έναυσης (Light-off) για την μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας. Η συνολική πειραματική διαδικασία απεικονίζεται συνοπτικά στο **Διάγραμμα 3.2**



**Διάγραμμα 3.2** Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των Ir/LSM<sub>x</sub>



**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

- [1] Haron, W., Wisitsoraat, A., Wongnawa, S., 2014. Comparison of nanocrystalline  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Al}$ ) perovskite oxide prepared by co-precipitation method. *Int. J. Chem.Eng.Appl.* 5, 123-126.
- [2] Matsouka, C., Zaspalis, V., Nalbandian, L., 2018. Perovskites as oxygen carriers in chemical looping reforming process – Preparation of dense perovskite membranes and ionic conductivity measurement. *Mater. Today: Proc.* 5 27543–27552.
- [3] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Kampouri, S., Taylor, M.J., Kyriakou, G., Lambert, R.M., 2016. Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalysed decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ , *Appl. Catal. B- Environ.* 192, 357–364.
- [4] Goula, G., Botzolaki, G., Osatiashtiani, A., Parlett, C.M.A., Kyriakou, G., Lambert, R.M., Yentekakis, I.V., 2019. Oxidative thermal sintering and redispersion of Rh nanoparticles on supports with high oxygen ion lability, *Catalysts* 9 (2019) 541.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

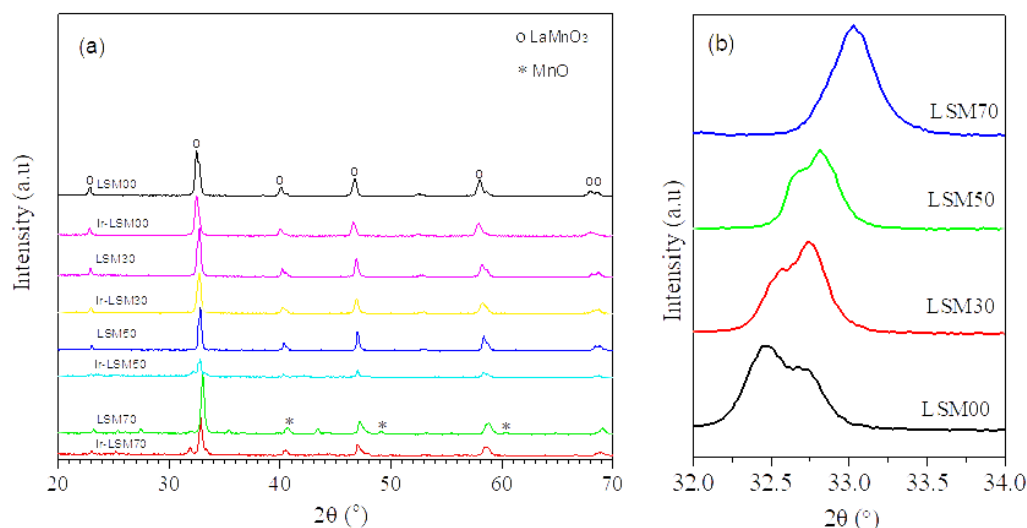
## 4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών

Η ολική ειδική επιφάνεια BET των καταλυτών Ir/LSM<sub>x</sub> αλλά και των περοβσκιτών LSM<sub>x</sub> που χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς υπολογίστηκε με την τεχνική ρόφησης του N<sub>2</sub>. Τα πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στον **Πίνακα 4.1** παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (η ειδική επιφάνεια BET, το μέσο μέγεθος της διαμέτρου των πόρων και η διασπορά του μετάλλου στον φορέα καθώς και ο προσδιορισμός της ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC) ) του κάθε καταλύτη όπως αυτά προέκυψαν.

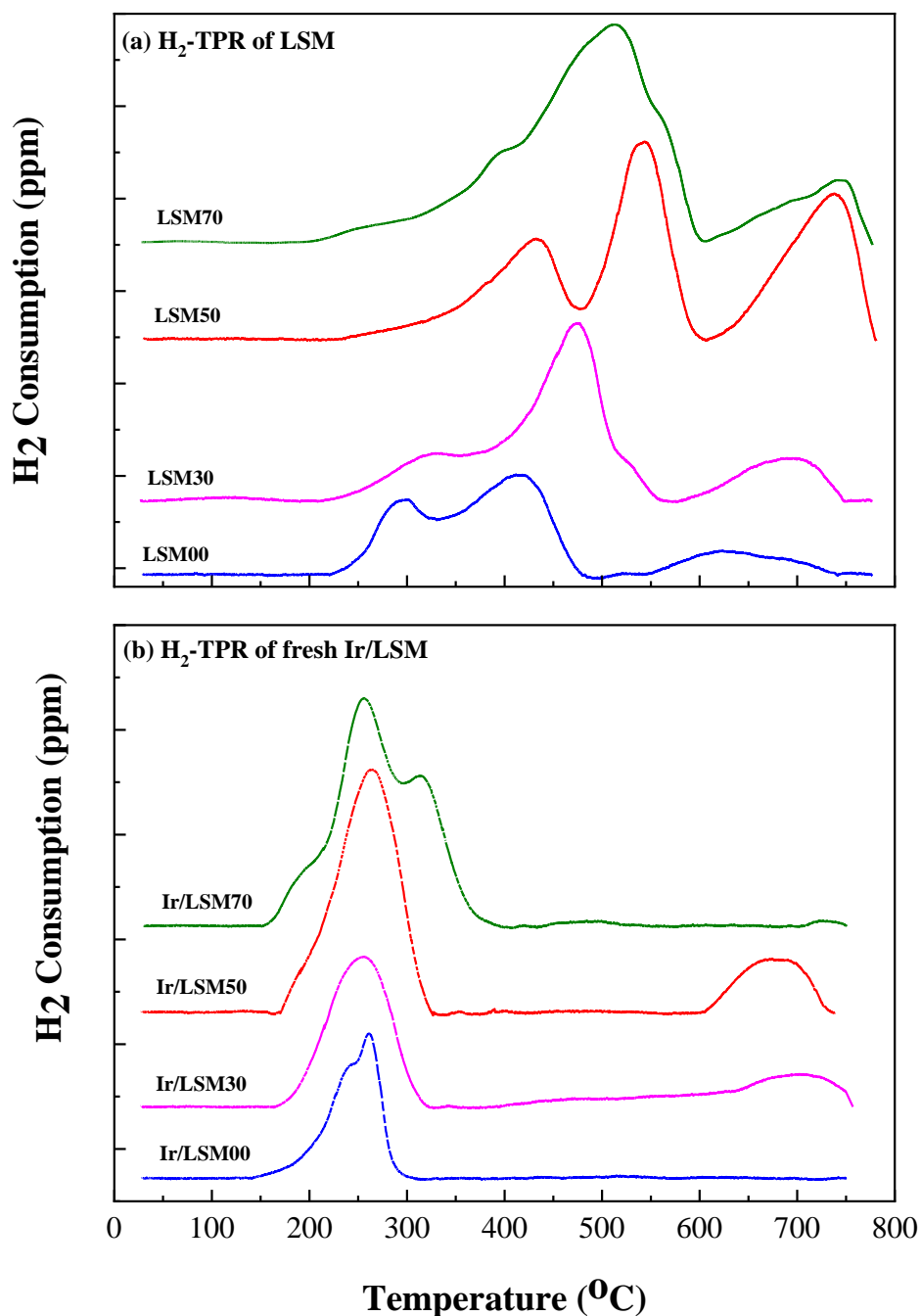
**Πίνακας 4.1** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών Ir/LSM<sub>x</sub>

Δείγμα	Χημικός τύπος	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Total OSC (μmol O <sub>2</sub> /g)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων Ir (nm)*	Διασπορά Ir (%)
Ir/LSM00	2wt%Ir/LaMnO <sub>3</sub>	9,7	11,9	502	1,1	63
Ir/LSM30	2wt%Ir/La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	10,5	9,96	981	1,1	62
Ir/LSM50	2wt%Ir/La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	6,2	8,11	1203	1,0	73
Ir/LSM70	2wt%Ir/La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> MnO <sub>3</sub>	11,0	13,7	1348	1,2	61

\* Ο υπολογισμός έγινε από το H<sub>2</sub> που καταναλώνεται και υποθέτοντας συσχέτιση ένα προς ένα H-προς-Ir (δηλαδή αποσυνδετική χημιορρόφηση H<sub>2</sub>).



**Διάγραμμα 4.1** (α) Μοτίβα περίθλασης ακτινών Χ των φορέων LSM<sub>x</sub> και καταλυτών Ir/LSM<sub>x</sub> με γωνία 20° < 2θ < 70° & (β) Μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε 32° < 2θ < 34° για περοβσκίτες LSM<sub>x</sub>



**Διάγραμμα 4.2** Προφίλ H<sub>2</sub>-TPR των φορέων LSMxx και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LSMxx.

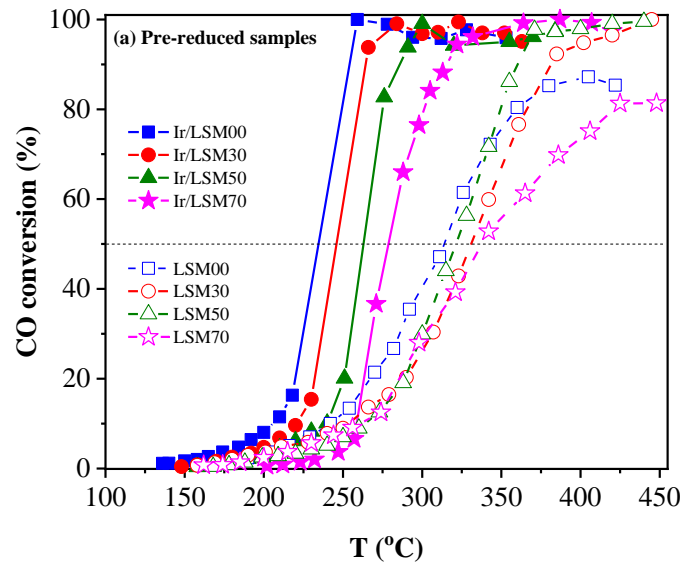
Η συνολική επιφάνεια ( $S_{\text{BET}}$ ) των καταλυτών Ir/LSMxx κυμαίνεται από 6,2 έως 11,0 m<sup>2</sup>/g. Τα δεδομένα PXRD των φορέων LSMxx και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LSMxx φαίνονται στο **Διάγραμμα 4.1**. Για λόγους σύγκρισης, όλα τα δείγματα προ-οξειδώθηκαν πριν από τα πειράματα PXRD. Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.1** επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός της δομής του περοβσκίτη LSM, σε εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 32,4° και 33,1° καθώς η αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερες γωνίες 2θ. Αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί με την προγενέστερη μελέτη των (Χ. Ματσούκα et.al 2019)<sup>[1]</sup>

Παρατηρείται επίσης διάσπαση της κορυφής αιχμής **Διάγραμμα 4.1 (b)** που τείνει να μειώνεται καθώς αυξάνεται η υποκατάσταση του La από Sr. Τέλος, εκτός από τη δομή του περοβσκίτη, είναι εμφανής και η παρουσία άλλων κρυσταλλικών φάσεων όπως οξείδια του La και Mn. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία (Galvez et al., 2015)<sup>[2]</sup>. Λόγω της υψηλής διασποράς του (μικρό μέγεθος σωματιδίων) το  $\text{IrO}_2$  δεν ανιχνεύθηκε με PXRD. Οι καταλύτες Ir/LSMxx έχουν υψηλές τιμές ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου OSC (500 έως 1350  $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ ), τα οποία αυξάνονται σταδιακά καθώς αυξάνεται η υποκατάσταση του La από Sr (**Πίνακας 4.1**). Οι συνολικές τιμές OSC, υπολογίζονται από τα πειράματα  $\text{H}_2$ -TPR αντιστοιχούν στα συνολικά διαθέσιμα ασταθή είδη οξυγόνου έως  $750^\circ\text{C}$  που προέρχονται από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  (συνήθως  $T < 500^\circ\text{C}$ ),  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  ( $T > 500^\circ\text{C}$ ), και  $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^0$  (εάν υπάρχει, σε  $T < \sim 300^\circ\text{C}$ ) όπως δείχνει το **Διάγραμμα 4.2**. Όσον αφορά το μέγεθος και την διασπορά των σωματιδίων Ir, όλοι οι καταλύτες Ir/LSMxx που παρασκευάστηκαν έχουν μέση διάμετρο σωματιδίων 1,0-1,2 nm και διασπορά 61-73%, (**Πίνακας 4.1**).

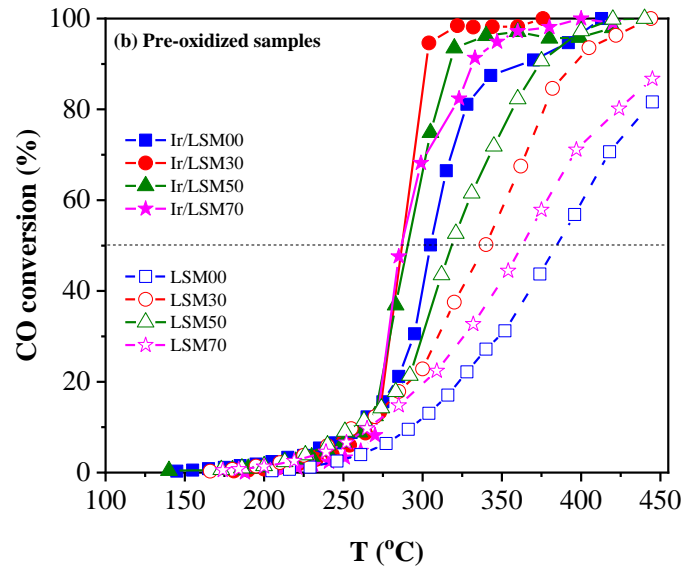
## 4.2 Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας

### 4.2.1 Καταλυτική απόδοση προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων καταλυτών Ir/LSMxx

Αρχικά, μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ir/LSMxx. Οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας: (α) προ-αναγωγή, σε ροή 25%  $\text{H}_2/\text{He}$  στους  $400^\circ\text{C}$  για 1h και (β) προ-οξείδωση, σε ροή 20%  $\text{O}_2/\text{He}$ , στους  $400^\circ\text{C}$  για 1h. Στην συνέχεια τα δείγματα αυτά υποβλήθηκαν στις συνθήκες του πειράματος δηλαδή σε αέριο μείγμα 1%  $\text{CO}$ , 5%  $\text{O}_2$  σε He με  $F_T = 160 \text{ ml/min}$  και μελετήθηκε η καταλυτική τους απόδοση για θερμοκρασιακό εύρος  $100\text{-}450^\circ\text{C}$ . Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα **Διάγραμμα 4.3 & Διάγραμμα 4.4**. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι στα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται και εκείνα των αντίστοιχων περοβσκιτών LSMxx για λόγους σύγκρισης. Πρόκειται για πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας της προπτυχιακής φοιτήτριας Ευαγγελίας Κοίλια. Τα δείγματα και στα δύο στάδια προ-επεξεργασίας αξιολογήθηκαν σε διαγράμματα έναυσης (Light-off). Επιπλέον, για όλα τα δείγματα βρέθηκε από τα γραφήματα η θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής του  $\text{CO}$  (έναυσης)  $T_{50}$  και οι τιμές συνοψίζονται στον **Πίνακα 4.2**



**Διάγραμμα 4.3** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Ir/LSM<sub>xx</sub> μετά από προ-αναγωγή. Πειραματικές συνθήκες: 1,0% CO, 5,0% O<sub>2</sub> σε He, 1bar,  $F_T=160\text{mL/min}$ ,  $m_{cat}=20\text{mg}$ ,  $wGHSV=480.000\text{mL/g}\cdot\text{h}$  (τα κενά σύμβολα και διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν τους αντίστοιχους φορείς LSM, τα χρωματισμένα σύμβολα και οι γραμμές απεικονίζουν τους καταλύτες Ir/LSM<sub>xx</sub> (τετράγωνα: Ir/LSM00, κύκλοι: Ir/LSM30, τρίγωνα: Ir/LSM50, αστέρια: Ir/LSM70).



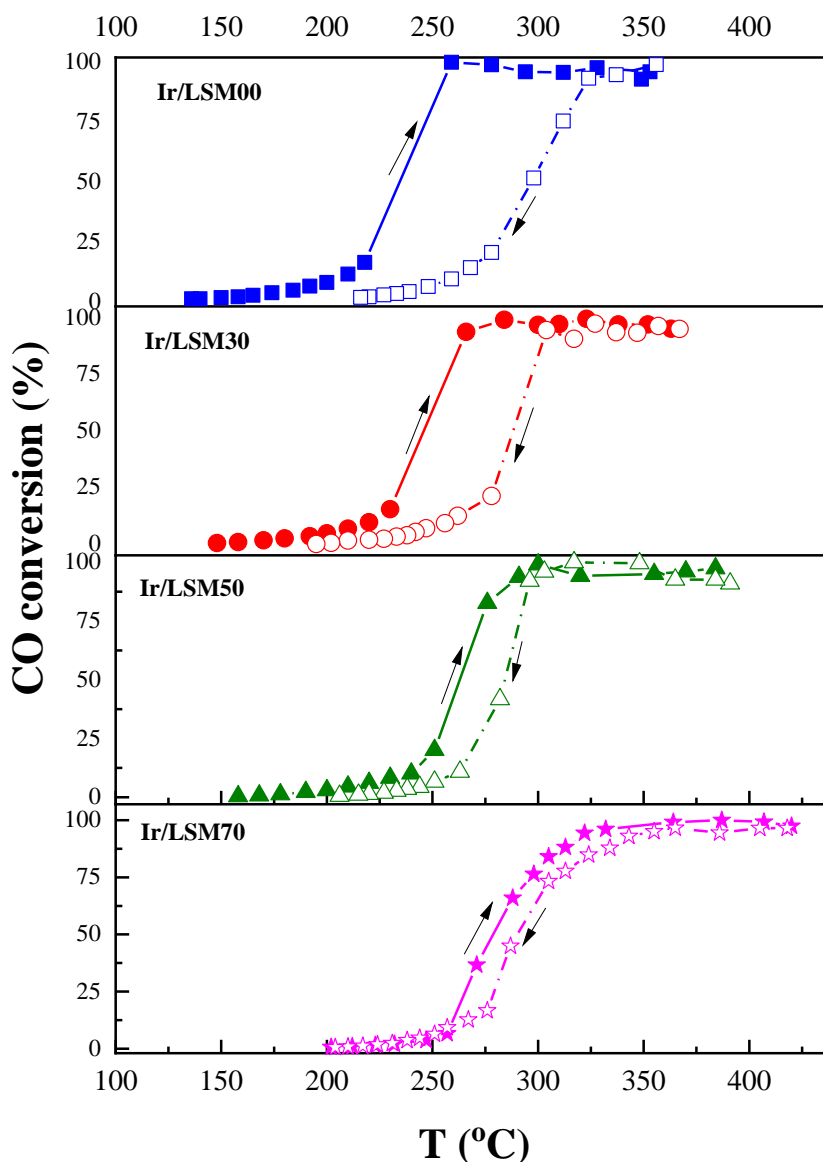
**Διάγραμμα 4.4** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Ir/LSM<sub>xx</sub> μετά από προ-οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: 1,0% CO, 5,0% O<sub>2</sub> σε He, 1bar,  $F_T=160\text{mL/min}$ ,  $m_{cat}=20\text{mg}$ ,  $wGHSV=480.000\text{mL/g}\cdot\text{h}$  (τα κενά σύμβολα και διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν τους αντίστοιχους φορείς LSM, τα χρωματισμένα σύμβολα και οι γραμμές απεικονίζουν τους καταλύτες Ir/LSM<sub>xx</sub> (τετράγωνα: Ir/LSM00, κύκλοι: Ir/LSM30, τρίγωνα: Ir/LSM50, αστέρια: Ir/LSM70).

**Πίνακας 4.2** Η θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής του CO (έναυσης)  $T_{50}$  στους LSMxx και στους αντίστοιχους καταλύτες Ir/LSMxx μετά από (α)προ-επεξεργασία αναγωγής και (β)προ-επεξεργασία οξείδωσης

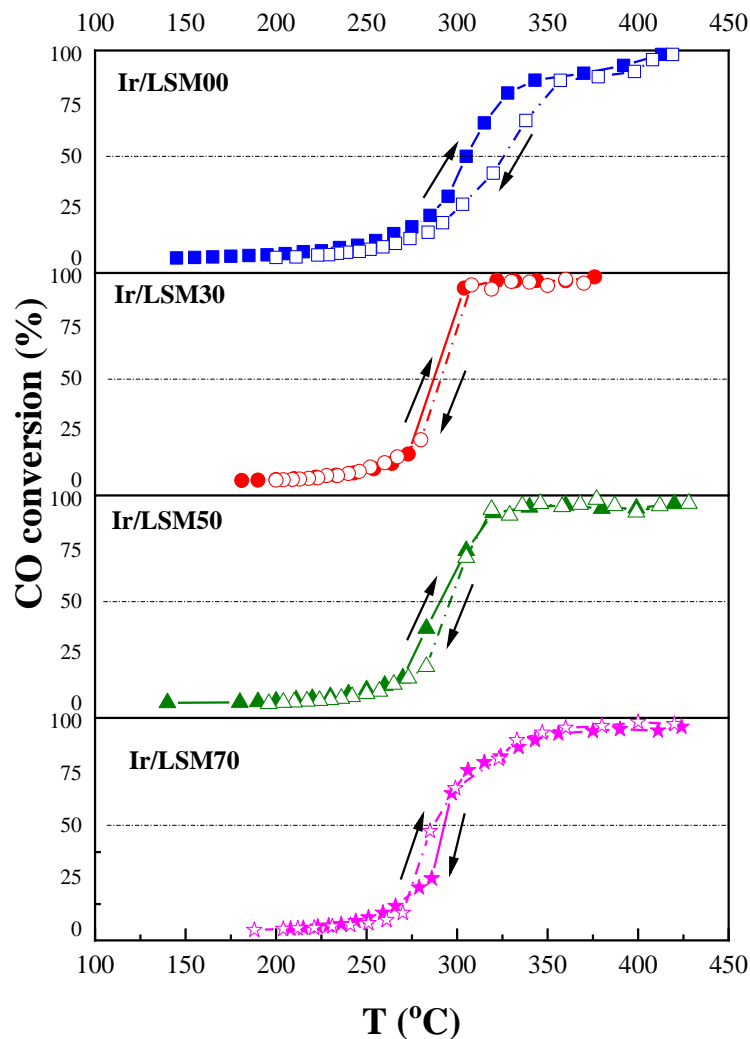
Δείγμα	$T_{50}(^{\circ}\text{C})$ προ- ανηγμένοι	$T_{50}(^{\circ}\text{C})$ προ- οξειδωμένοι	$\Delta T_{50}(^{\circ}\text{C})$ προ-ανηγμένοι - προ-οξειδωμένοι	$\Delta T_{50}(^{\circ}\text{C})$ Ir/LSM-LSM (προ-ανηγμένοι)	$\Delta T_{50}(^{\circ}\text{C})$ Ir/LSM-LSM (προ-οξειδωμένοι)
LSM00	314	385	-71	-	-
LSM30	331	340	-9	-	-
LSM50	322	318	+4	-	-
LSM70	337	362	-25	-	-
Ir/LSM00	235	305	-70	-79	-80
Ir/LSM30	246	286	-40	-85	-54
Ir/LSM50	262	292	-30	-60	-26
Ir/LSM70	279	299	-20	-58	-63

Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.3 & 4.4**, τόσο οι LSMxx όσο και οι αντίστοιχοι Ir/LSMxx καταλύτες, δείχνουν σημαντική δραστηριότητα στην οξείδωση του CO, καθώς επιτυγχάνουν στις περισσότερες περιπτώσεις πλήρη μετατροπή του CO. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις, οι καταλύτες Ir/LSMxx έχουν σημαντικά καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με αυτήν των φορέων LSMxx με τα διαγράμματα έναυσης (Light-off) των προ-ανηγμένων και των προ-οξειδωμένων δειγμάτων να μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από 25-85°C (**Πίνακας 4.2**). Η υπεροχή στη δραστηριότητα των προ-ανηγμένων δειγμάτων Ir/LSMxx και LSMxx σε σύγκριση με τα προ-οξειδωμένα είναι επίσης προφανής, από ~0 έως 70°C χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης  $T_{50}$  (**Διάγραμμα 4.3 & 4.4, Πίνακας 4.2**). Πιο συγκεκριμένα από τον **Πίνακα 4.2** μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας στην προ-ανηγμένη κατάσταση του Ir/LSMxx συγκριτικά με τον LSMxx είναι 85°C και η μικρότερη 60°C, στην περίπτωση της προ-οξειδωμένης κατάστασης είναι 80°C και 26°C αντίστοιχα. Η προσθήκη Ir στο υλικό LSMxx βελτιώνει την καταλυτική δραστηριότητα σε όλες τις περιπτώσεις και στις δυο καταστάσεις. Η σειρά δραστηριότητας όσον αφορά τους προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSMxx που θεωρούνται καλύτεροι, είναι Ir/LSM00>Ir/LSM30>Ir/LSM50>Ir/LSM70. Συνεχίζοντας στο **Διάγραμμα 4.3** ο καταλυτής Ir/LSM00 δείχνει να επιτυγχάνει πλήρους μετατροπή του CO στους 250°C, ενώ λιγότερο αποτελεσματικός ως προς την θερμοκρασία πλήρους μετατροπής από τους προ-ανηγμένους καταλυτές φαίνεται ο Ir/LSM70 οποίος μετατρέπει πλήρως το CO στους 375°C. Στο ίδιο **Διάγραμμα 4.3** ο LSM00 μετατρέπει πλήρως το CO στους 375°C, ενώ την πιο χαμηλή δραστηριότητα παρουσιάζει ο LSM70 με μετατροπή 80% στους 450°C. Στο **Διάγραμμα 4.4** την καλύτερη καταλυτική απόδοση από τους προ-οξειδωμένους καταλυτές την παρουσιάζει ο Ir/LSM30 με πλήρη μετατροπή στους 325°C ενώ ο Ir/LSM00 μετατρέπει πλήρως το CO στους 400°C. Αντίθετα, οι LSMxx παρουσιάζουν μειωμένη δραστηριότητα σε σχέση με τους αντίστοιχους καταλυτές, συγκεκριμένα ο LSM50 μετατρέπει πλήρως το CO στους 450°C ενώ παρόμοια εικόνα παρουσιάζουν οι LSM00 και LSM70 με μετατροπή 80% στους 450°C. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η Ir<sup>0</sup> που επικρατεί στους προ-ανηγμένους καταλύτες είναι πιο δραστική από την IrO<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια απεικονίστηκε ο Limit cycle κάθε καταλύτη Ir/LSM<sub>xx</sub> και στις δυο μεθόδους προ-επεξεργασίας των καταλυτών με διαγράμματα αύξησης της θερμοκρασίας (Light-off) και μείωσης (Light-out) όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.5** για τους προ-ανηγμένους και στο **Διάγραμμα 4.6** για τους προ-οξειδωμένους καταλύτες.



**Διάγραμμα 4.5** Μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (διαγράμματα Light-off και Light-out) σε προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSM<sub>xx</sub>. Τα βελάκια δείχνουν την πορεία της καμπύλης. Πειραματικές συνθήκες: 1,0% CO, 5,0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar.  $F_T=160\text{mL/min}$ , μάζα καταλύτη  $m_{\text{cat}}=20\text{mg}$ ,  $w_{\text{GHSV}}=480.000\text{mL/g}\cdot\text{h}$  (**τετράγωνα**: Ir/LSM00, **κύκλοι**: Ir/LSM30, **τρίγωνα**: Ir/LSM50, **αστέρια**: Ir/LSM70)



**Διάγραμμα 4.6** Μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (διαγράμματα Light-off και Light-out) σε προ-οξειδωμένους καταλύτες Ir/LSMxx. Τα βελάκια δείχνουν την πορεία της καμπύλης. Πειραματικές συνθήκες: 1,0% CO, 5,0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar.  $F_T=160\text{mL/min}$ , μάζα καταλύτη  $m_{cat}=20\text{mg}$ ,  $w_{GHSV}=480.000\text{mL/g}\cdot\text{h}$  (τετράγωνα: Ir/LSM00, κύκλοι: Ir/LSM30, τρίγωνα: Ir/LSM50, αστέρια: Ir/LSM70)

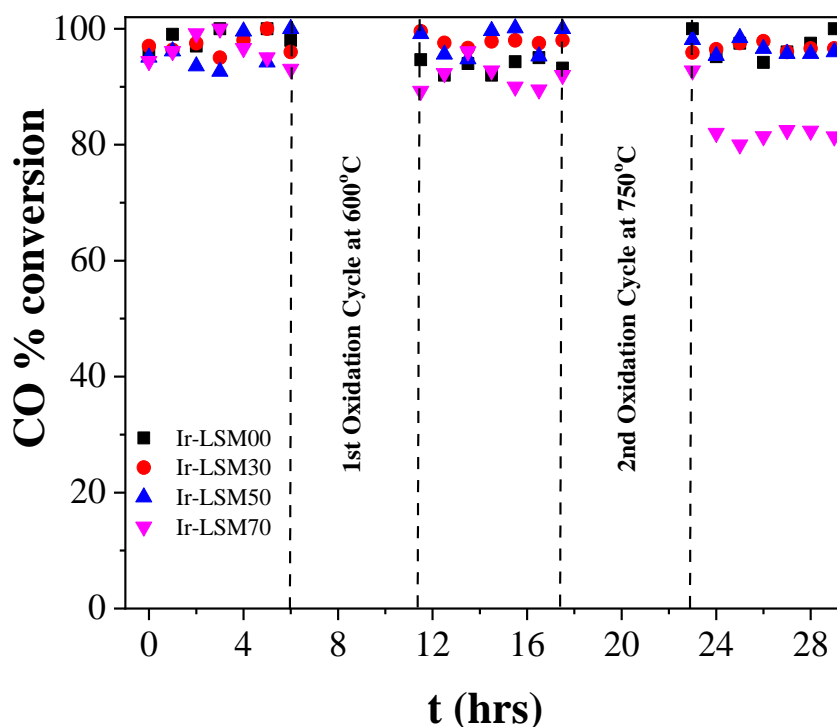
Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.5** στους προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSMxx, υπάρχει το φαινόμενο της αντίστροφης υστέρησης (hysteresis inverse). Σύμφωνα με τους Dadi et al <sup>[3]</sup> οι βρόχοι υστέρησης προκύπτουν από τη διαφορά μεταξύ της δραστηριότητας κατά τη διαδικασία Light-off και Light-out για ορισμένα μίγματα αερίων. Αυτή η συμπεριφορά έχει καθοριστικό ρόλο, στην ετερογενή κατάλυση, κατά την απομάκρυνση ρύπων σε καταλυτικούς μετατροπείς και σε εξώθερμες αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένης της οξείδωσης του CO<sup>[4]</sup>. Η συμπεριφορά αυτή ήταν λιγότερο εμφανής στους περοβσκίτες LSMxx (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται) υποδεικνύοντας ότι αυτό το φαινόμενο σχετίζεται κυρίως με την ενεργό φάση Ir). Αυτό επιβεβαιώνει ότι η συμπεριφορά του κύκλου πιθανότατα σχετίζεται με την κατάσταση οξείδωσης του καταλύτη Ir. Στην εκκίνηση του πειράματος έναυσης με έναν προ-ανηγμένο καταλύτη (Light-off) κυρίαρχη είναι η μεταλλική φάση του Ir<sup>0</sup> (πιο δραστήρια στην οξείδωση του CO), η οποία οδηγεί σε υψηλή απόδοση μετατροπής CO.



Ωστόσο, όταν πλησιάζει η πλήρη μετατροπή CO σε αυξημένες θερμοκρασίες, ο καταλύτης αντιμετωπίζει συνθήκες οξείδωσης λόγω του υπολειπόμενου οξυγόνου που προκαλεί την οξείδωση των σωματιδίων Ir (καθώς η αντίδραση πραγματοποιείται σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου). Επιστρέφοντας έτσι πίσω σε χαμηλές θερμοκρασίες (Light-out) ο καταλύτης προσεγγίζει τη χαμηλότερη καταλυτική απόδοση του IrO<sub>2</sub> (δηλαδή, αυτή του προ-οξειδωμένου καταλύτη). Ωστόσο όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.5** η αύξηση του Sr στον καταλύτη ενδεχομένως να βελτιώνει το φαινόμενο της υστέρησης. Τέτοιοι κύκλοι που σχετίζονται με την κατάσταση οξείδωσης του καταλύτη συχνά οδηγούν σε ταλαντώσεις<sup>[5,6]</sup>. Ωστόσο το όργανο του αέριου χρωματογράφου που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν δυνατή η καταγραφή μιας τέτοιας πιθανής συμπεριφοράς. Αντίθετα στο **Διάγραμμα 4.6** στους προ-οξειδωμένους καταλύτες Ir/LSMxx φαίνεται να μην υπάρχει το φαινόμενο της υστέρησης, στους οποίους επικρατεί η οξειδωμένη μορφή του Ir (IrO<sub>2</sub>). Επίσης και από τα δυο διαγράμματα φαίνεται να μετατοπίζεται η καμπύλη σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες κάτι που επαληθεύτηκε από τις τιμές T<sub>50</sub>(°C) του **Πίνακα 4.2** αυτό συμβαίνει λόγω την οξειδωμένης κατάστασης του Ir(IrO<sub>2</sub>), που είναι λιγότερο δραστικό από το Ir<sup>0</sup>.

#### 4.2.2 Αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/LSMxx

Στη συνέχεια αξιολογήθηκε η θερμική δραστηριότητα των καταλυτών Ir/LSMxx μετά από έκθεση σε διαδοχικά στάδια θερμικής γήρανσης στους 600 και 750°C όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.7**. Η μεγάλη ανθεκτικότητα όλων των καταλυτών Ir/LSMxx είναι σαφής.

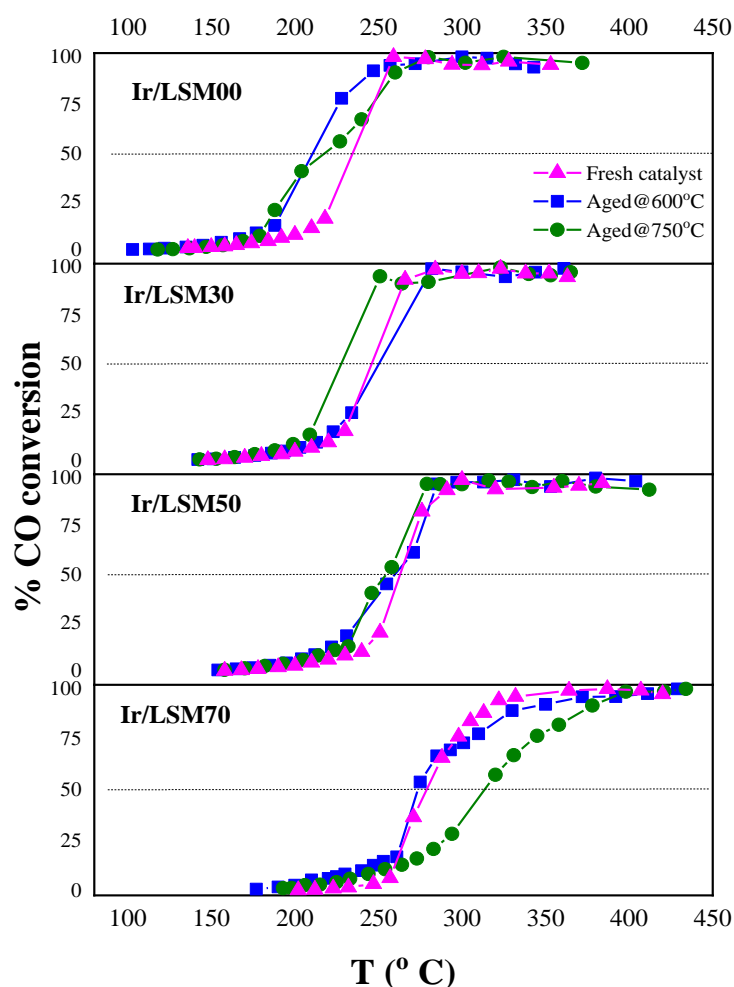


**Διάγραμμα 4.7** Μετατροπή του CO συναρτήσει του χρόνου των καταλυτών Ir/LSMxx, σε πειράματα θερμικής σταθερότητας στους 350 °C μετά από in-situ θερμική γήρανση στους 600 & 750°C σε οξειδωτικές συνθήκες. Πειραματικές συνθήκες: 1,0% CO, 5,0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar. F<sub>T</sub>=160mL/min, μάζα καταλύτη m<sub>cat</sub>=20mg, wGHSV=480.000 mL/g·h(τετράγωνο:Ir/LSM00, κύκλοι:Ir/LSM30, τρίγωνα:Ir/LSM50, αντίστροφα τρίγωνα:Ir/LSM70)

Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος σχεδόν όλοι οι καταλύτες (πλην του Ir/LSM70 που έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Sr) έχουν την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή παρατηρήθηκε ότι είναι θερμικά σταθεροί με πλήρη μετατροπή του CO. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>[7]</sup>, η υποκατάσταση ενός ή και των δύο κατιόντων A και B στον γενικό τύπο του περοβσκίτη  $ABO_3$  με άλλο κατιόν ή η μεταβολή της περιεκτικότητας οξυγόνου της δομής μπορεί να ενισχύσει τη καταλυτική δραστηριότητα λόγω του σχηματισμού δομικών ατελειών (structural defects). Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχει ένα όριο στον πλήθος των ατελειών που μπορούν να υπάρχουν στη δομή του περοβσκίτη και ένας πολύ μεγάλος αριθμός κενών θέσεων μπορεί να προκαλέσει δομικές παραμορφώσεις. Επομένως η παραπάνω παρατήρηση εξηγεί την μείωση της καταλυτικής συμπεριφοράς του Ir/LSM70, καθώς στον καταλύτη αυτόν υπάρχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του La σε Sr.

Βάσει στην σειρά εργασιών από τον Yentekakis και των συνεργατών<sup>[8-11]</sup> του οι υψηλές τιμές OSC των LSMxx λειτουργούν ως μηχανισμός αντι-πυροσυσσωμάτωσης, δηλαδή τα κενά οξυγόνου των LSMxx λειτουργούν ως σημεία παγίδευσης, εμποδίζοντας την συσσωμάτωση νανοσωματιδίων του Ir μέσω του μηχανισμού Ostwald<sup>[11]</sup> το φαινόμενο φαίνεται και στην **Εικόνα 2.6**. Έτσι, οι LSMxx ως φορείς υψηλού OSC πιθανόν να ελαχιστοποιούν την τάση του Ir να συσσωματώνεται σε οξειδωτικό περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών.

Επιπλέον πριν από τα πειράματα θερμικής σταθερότητας, πραγματοποιήθηκαν και τα αντίστοιχα διαγράμματα έναυσης (Light-off) όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.8**. Συγκεκριμένα απεικονίζονται όλα τα Light-off των φρέσκων δειγμάτων, καθώς και των δειγμάτων μετά από το τέλος κάθε σταδίου θερμικής γήρανσης τα οποία εφεξής θα αποκαλούνται Ir/LSMxx-Aged@600°C και Ir/LSMxx-Aged@750°C.



**Διάγραμμα 4.8** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ , σε φρέσκους, Aged@600°C και Aged@750°C καταλύτες Ir/LSMxx. Πειραματικές συνθήκες: 1,0% CO, 5,0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar,  $F_T=160\text{mL/min}$ , μάζα καταλύτη  $m=20\text{mg}$ ,  $wGHSV=480.000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$  (τρίγωνο: φρέσκος καταλύτης, τετράγωνο: Aged@600°C, κύκλοι: Aged@750°C)

**Πίνακας 4.3** Η θερμοκρασία έναυσης για 50% μετατροπή CO ( $T_{50}$ ) σε καταλύτες Ir/LSM για (α) φρέσκους, (β) Aged@600°C και (γ) Aged@750°C καταλύτες

Δείγμα	$T_{50}$ (°C) Φρέσκος καταλύτης	$T_{50}$ (°C) Aged@600°C καταλύτης	$T_{50}$ (°C) Aged @750°C καταλύτης
Ir/LSM00	235	210	219
Ir/LSM30	246	251	227
Ir/LSM50	262	259	255
Ir/LSM70	279	272	314

Όπως φαίνεται, η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών παραμένει σταθερή ακόμη και μετά από έκθεση σε ακραίες συνθήκες θερμικής γήρανσης σε οξειδωτικό περιβάλλον, καθώς τα διαγράμματα έναυσης των Aged@600°C και Aged@750°C προσεγγίζουν εκείνα του φρέσκου καταλύτη (και σε κάποιες περιπτώσεις παρουσιάζονται και καλύτερα). Συγκεκριμένα από τον **Πίνακα 4.2** ο καταλύτης Ir/LSM30-Aged@750°C παρουσιάζει την μεγαλύτερη βελτίωση στην θερμοκρασία έναυσης από τον φρέσκο αντίστοιχο καταλύτη δηλαδή από 246°C σε 227°C. Στις περισσότερες περιπτώσεις θεωρούνται καλύτεροι ως προς την καταλυτική συμπεριφορά τους σε σύγκριση με τον φρέσκο καταλύτη. Εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης Ir/LSM70-Aged@750°C ο οποίος μετά από τη γήρανση του στους 750°C σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες χάνει την καταλυτική συμπεριφορά παρεκκλίνοντας τον από τους υπολοίπους δύο καταλύτες. Συγκριτικά οι τιμές θερμοκρασιών έναυσης στον **Πίνακα 4.3** & **Πίνακα 4.2** δείχνουν ότι:

$T_{50}(^{\circ}\text{C})_{\text{προ-οξειδωμένο}} > T_{50}(^{\circ}\text{C})_{\text{Aged@600}^{\circ}\text{C}} \text{ \& } T_{50}(^{\circ}\text{C})_{\text{Aged@750}^{\circ}\text{C}}$

### 4.3 Συμπεράσματα

Τα τελικά συμπεράσματα των υλικών LSMxx ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $x=0, 0,3, 0,5$  και  $0,7$ ) και καταλυτών Ir/LSMxx προκύπτουν από την συγκριτική μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας και της θερμικής σταθερότητας μετά από θερμική γήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες οξειδωτικών συνθηκών για την αντίδραση οξείδωσης του CO. Παράλληλα εξετάστηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών αυτών με κάποιες συγκεκριμένες τεχνικές χαρακτηρισμού, συγκεκριμένα ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας μετρήθηκε με την μέθοδο BET οι τιμές για τους καταλύτες Ir/LSMxx κυμάνθηκαν σχετικά σε χαμηλά επίπεδα ( $9,7\text{--}11,0\text{m}^2/\text{g}$ ). Οι LSMxx και οι καταλύτες Ir/LSMxx έχουν υψηλές τιμές ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου OSC (περίπου  $500$  έως  $1350\text{ }\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ ), το οποίο αυξάνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η υποκατάσταση του La από Sr. Τόσο οι LSMxx όσο και οι καταλύτες Ir/LSMxx είναι ενεργοί στην οξείδωση του CO στο θερμοκρασιακό εύρος  $100\text{--}450^\circ\text{C}$ . Συγκεκριμένα με τη προσθήκη του Ir στο υλικό LSMxx βελτιώνεται η καταλυτική δραστηριότητα τόσο σε προ-ανηγμένους όσο και σε προ-οξειδωμένους καταλύτες. Παρόλα αυτά, οι καταλύτες Ir/LSMxx ήταν σημαντικά πιο ενεργοί από τους LSMxx και ιδιαίτερα στην προ-ανηγμένη τους κατάσταση, υποδεικνύοντας ότι η φάση  $\text{Ir}^0$  υπερτερεί του  $\text{IrO}_2$  στην αντίδραση οξείδωσης του CO. Στους προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSMxx, υπάρχει το φαινόμενο της αντίστροφης υστέρησης (hysteresis inverse) υποδεικνύοντας ότι αυτό το φαινόμενο σχετίζεται κυρίως με την ενεργό φάση Ir. Η αύξηση της υποκατάστασης του La με Sr περιορίζει το φαινόμενο της υστέρησης στα προ-ανηγμένα δείγματα που παρατηρείται στα διαγράμματα. Στους προ-οξειδωμένους καταλύτες Ir/LSMxx το φαινόμενο της υστέρησης περιορίζεται καθώς επικρατεί η οξειδωμένη μορφή του Ir ( $\text{IrO}_2$ ). Οι υψηλές τιμές OSC του Ir/LSM έχει ως αποτέλεσμα να ενισχύει το υλικό με εξαιρετικές αντισυσσωματικές ιδιότητες, έτσι ώστε η δραστηριότητα να παραμένει σταθερή στην οξείδωση του CO ακόμη και μετά από έκθεση σε ακραίες συνθήκες θερμικής γήρανσης σε οξειδωτικό περιβάλλον, καθιστώντας τους Ir/LSMxx εξαιρετικά θερμικά σταθερούς καταλύτες.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι αρκετά υποσχόμενα και για αυτό χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση. Συγκεκριμένα η μελέτη των καταλυτών, σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες όπως: (α) διαφορετική ροή, (β) η μάζα του καταλυτή, (γ) η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι μερικές από τις παραμέτρους που θα άξιζε να μελετηθούν. Επιπλέον, μια σημαντική παράμετρος που θα άξιζε να διερευνηθεί για τον τρόπο που επιδρά στην καταλυτική δραστηριότητα θα ήταν ο τρόπος εναπόθεσης του μετάλλου καθώς και παρέμβαση στις φυσικοχημικές ιδιότητες των LSM (π.χ. BET) με ενσωμάτωση σε αυτούς υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Επίσης για να γίνει συσχέτιση του OSC με την καταλυτική απόδοση των γηρασμένων δειγμάτων ( $600$  &  $750^\circ\text{C}$ ) σημαντικό είναι να πραγματοποιηθούν και σε αυτά τα δείγματα διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού και κυρίως TPR. Τέλος από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, προκύπτει ότι οι Ir/LSM αποτελούν ένα υποψήφιο υλικό του οποίου η καταλυτική δραστηριότητα θα μπορούσε να μελετηθεί και σε άλλα είδη αντιδράσεων που αφορούν άλλους ρύπους π.χ.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  κλπ.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

- [1] Χ.Ματσούκα, Β.Ζασπάλης, Λ.Ναλμπαντιάν, «Επίδραση της μερικής υποκατάστασης του λανθανίου στην οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του περοβσκίτη  $\text{LaMnO}_3$  κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με χημική ανάδραση» 2<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής ,2019
- [2] Gálvez, M.E., Jacot, R., Scheffe, J., Cooper, T., Patzke, G., Steinfeld, A., 2015. Physico-chemical changes in Ca, Sr, and Al-doped La-Mn-O perovskites upon thermochemical splitting of  $\text{CO}_2$  via redox cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 6629-6634.
- [3] Dadi, R.K.; Luss, D.; Balakotaiah, V. Dynamic hysteresis in monolith reactors and hysteresis effects during co-oxidation of CO and  $\text{C}_2\text{H}_6$ . *Chem. Eng. J.* 2016, 297, 325–340
- [4] An, W.; Liu, P. The complex behavior of the Pd-7 cluster supported on  $\text{TiO}_2(110)$  during CO oxidation: Adsorbate-driven promoting effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 30899–30902.
- [5] Yentekakis, I.V., Neophytides, S., Vayenas C.G., 1988, Solid electrolyte aided study of the mechanism of CO oxidation on polycrystalline platinum. *J. Catal.* 111, 152-169.
- [6] Yentekakis, I.V., Vayenas, C.G., 1988. The effect of electrochemical oxygen pumping on the steady-state and oscillatory behavior of CO oxidation on polycrystalline Pt. *J. Catal.* 111, 170-188.
- [7] O.H. Laguna<sup>a</sup>, L.F. Bobadilla<sup>b</sup>, W.Y. Hernández<sup>c</sup>, M.A. Centeno<sup>a</sup>, LOW TEMPERATURE CO OXIDATION Book title: Perovskites and related mixed oxides Editors: P. Granger et al.
- [8] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Katsoni, A., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., Delimitis, A., 2015. Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ) or  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) supports. *Top. Catal.* 58, 1228–1241.
- [9] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Kampouri, S., Taylor, M.J., Kyriakou, G., Lambert, R.M., 2016. Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalysed decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ , *Appl. Catal. B- Environ.* 192, 357–364.
- [10] Yentekakis, I.V., Goula, G., Kampouri, S., Betsi-Argyropoulou, I., Panagiotopoulou, P., Taylor, M.J., Kyriakou, G., Lambert, R.M., 2018. Ir-catalyzed nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) decomposition: Effect of the Ir particle size and metal-support interactions. *Catal. Lett.* 148, 341–347

- [11] Goula, G., Botzolaki, G., Osatiashtiani, A., Parlett, C.M.A., Kyriakou, G., Lambert, R.M., Yentekakis, I.V., 2019. Oxidative thermal sintering and redispersion of Rh nanoparticles on supports with high oxygen ion lability, *Catalysts* 9 (2019) 541

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

[illegible]