



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
**Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών**

**Διπλωματική εργασία**

Επίδραση της Σύστασης του φορέα  $x\% \text{Al}_2\text{O}_3$  -  $y\% \text{CeO}_2$  -  $z\% \text{ZrO}_2$  (ACZ) στη Θερμική Σταθερότητα και Ενεργότητα (στην οξείδωση του CO) Νανοκαταλυτών Ir Παρασκευασμένων με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού.

**Γκιάτα Ουρανία**

**Επιβλέπων Καθηγητής:** Ιωάννης Γεντεκάκης

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Γεντεκάκης Ιωάννης

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

**Χανιά, 2021**

“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

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεντεκάκη για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στο εργαστήριό του καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφερε κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων και κατά την συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας.

Στη συνέχεια, ευχαριστώ ιδιαίτερα την Κατερίνα Δρόσου και την Θεοδοσία Φουντούλη για την όμορφη συνεργασία που είχαμε στο εργαστήριο και για τις ακαδημαϊκές και πιο προσωπικές συμβουλές τους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους μου τους φίλους ξεχωριστά και κυρίως τις καλύτερες μου φίλες Κυριακή, Έλλη και Βασιλική αλλά και τον φίλο μου Παρασκευά για την ψυχολογική τους υποστήριξη και την βοήθειά τους σε όλους τους τομείς της ζωής μου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, και κυρίως στην μητέρα και στον αδερφό μου, για την ηθική και οικονομική στήριξη αλλά και την αγάπη που μου προσφέρουν πάντα!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένας από τους τρεις κύριους ρύπους που καλείται να αντιμετωπίσει ένας τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας είναι το CO. Η αντίδραση μετατροπής του CO σε CO<sub>2</sub> είναι μια σχετικά απλή αντίδραση που έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση καταλυτών Ιριδίου (Ir) στην Περιβαλλοντική Κατάλυση και πιο συγκεκριμένα στην οξείδωση του CO. Το Ir αποτελεί ένα σχετικά φθηνό ευγενές μέταλλο, του οποίου η τάση για συσσωμάτωση στο φορέα, αποτελούσε το βασικό εμπόδιο στην εφαρμογή του. Έρευνες απέδειξαν την ικανότητα φορέων με υψηλές τιμές ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC) στη σταθεροποίηση του Ir.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, πραγματοποιήθηκε μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας καταλυτών Ir σε φορείς μικτών οξειδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση του φορέα 60wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 40wt% Ce<sub>(x)</sub>Zr<sub>(1-x)</sub> με διαφορετικό λόγο σύστασης Ce/Zr (x=0, x=0.25, x=0.5 και x=0.75). Οι φορείς ACZ παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, ενώ η σύνθεση 1wt% Ir στους φορείς πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι καταλύτες μελετήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 100-450°C σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Η καταλυτική ενεργότητά τους μελετήθηκε σε δυο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας α) αναγωγικές και β) οξειδωτικές συνθήκες. Επιπλέον, μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα των καταλυτών στους 320°C, ύστερα από την εφαρμογή συγκεκριμένων πρωτοκόλλων θερμικής γήρανσης. Ταυτόχρονα, μέσω διάφορων τεχνικών χαρακτηρισμού (μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), μέθοδος σκέδασης ακτίνων X σε σκόνη (XRD), μέθοδος Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H<sub>2</sub>-TPR), μέθοδος εκλεκτικής χημειορρόφησης (H<sub>2</sub>-Chemisorption/H<sub>2</sub>-Titrations)) αναλύθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών Ir/ACZ.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, μπορεί να ειπωθεί ότι οι καταλύτες Ir/ACZ είναι ιδιαίτερα ενεργοί στην οξείδωση του CO και διατηρούν τη σταθερότητά τους στις συνθήκες που μελετήθηκαν. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι καταλύτες συμπεριφέρονται καλύτερα κατά την προ ανηγμένη τους κατάσταση. Η δράση του φορέα της αλούμινας είναι πιο δραστική ως προς τις θερμοκρασίες μέγιστης μετατροπής του ρύπου. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε ZrO<sub>2</sub> όμως, φαίνεται να περιορίζει το φαινόμενο της αντίστροφης υστέρησης, που παρατηρείται εντονότερα στους προ ανηγμένους καταλύτες. Τα αποτελέσματα είναι πολλά υποσχόμενα για μελλοντική εφαρμογή σε καταλυτικά συστήματα, με περαιτέρω μελέτη των καταλυτών σε πολυπλοκότερες αντιδράσεις.

## ABSTRACT

One of the three major pollutants, that a three-way catalytic converter has to deal with, is CO. CO to CO<sub>2</sub> conversion, is a simple reaction that has been studied extensively in recent years. Of particular interest, is the use of Iridium catalysts in Environmental Catalysis and more specifically in the oxidation of CO. Iridium is a relatively inexpensive noble metal, whose tendency for agglomeration in the carrier was the main obstacle to its application. Research has shown the ability of high oxygen storage capacity (OSC) carriers to stabilize Ir.

In the present thesis, the effect of the support on the activity and thermal stability of Ir-based catalysts under CO oxidation was studied. More specifically, the effect of 60wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 40wt% Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> (ACZ) mixed oxide support with varying Ce/Zr composition (x=0, x=0.25, 0.5 and 0.75) was investigated in detail. Alumina-Ceria-Zirconia (ACZ) mixed oxide supports were synthesized by co-precipitation, while Iridium loading 1wt% was incorporated by wet impregnation method. Catalysts were studied in the temperature range of 100-450°C under conditions of excess oxygen. Their catalytic activity was studied under two different pre-treatment conditions a) in reducing and b) in oxidizing conditions. Moreover, thermal stability experiments took place at the temperature of 320°C, after thermal aging conditions. At the same time, physicochemical properties of catalysts were analyzed through different characterization techniques (Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), Hydrogen Temperature Programmed Reduction (H<sub>2</sub> – TPR), H<sub>2</sub> Chemisorption and X - Ray Powder Diffraction method (XRD)).

According to the results, it can be said that Ir/ACZ catalysts are very effective in CO oxidation and they keep their thermal stability in the studied conditions. Moreover, it seems that catalysts behavior is better at their pre-reduced condition. Alumina supports seems to be more active over the maximum conversion temperatures of the pollutant. However, the increase of ZrO<sub>2</sub> seems to reduce the reverse phenomenon, that is most observed at the pre-reduced catalysts. These results are very promising for future application, under the condition of further study in more difficult reactions.

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	4
ABSTRACT .....	5
Κατάλογος πινάκων.....	8
Κατάλογος εικόνων .....	9
Κατάλογος Διαγραμμάτων .....	11
1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	12
1.1Ατμοσφαιρική Ρύπανση.....	12
1.1.1 Εισαγωγή.....	12
1.1.2 Επιπτώσεις Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία.....	13
1.1.3 Επιπτώσεις Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στο Περιβάλλον.....	14
1.2 Μονοξείδιο άνθρακα .....	16
1.2.1 Πηγές CO.....	18
Φυσικές πηγές.....	18
Ανθρωπογενείς πηγές .....	19
Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 1 .....	20
2. Περιβαλλοντική Κατάλυση .....	21
2.1 Κατάλυση.....	21
2.2 Εισαγωγή στην Τριοδική Κατάλυση.....	21
2.3 Καταλυτικός Μετατροπέας .....	24
2.4 Κύρια Ευγενή Μέταλλα στην Τριοδική Κατάλυση .....	25
2.5 Εκλεκτικότητα .....	27
2.6 Καταλυτική απενεργοποίηση.....	27
Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 2 .....	29
3. Καταλύτες Ir στην οξείδωση του CO .....	30
3.1 Ιρίδιο ως καταλύτης.....	30
3.2 Φορείς.....	34
3.2.1 Οξείδια του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	34
3.2.2 Οξείδια του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) .....	35
3.2.3 Οξείδια του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ ) .....	36
3.2.4 Μικτά Οξείδια.....	38

Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 3 .....	39
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	42
4. Εισαγωγή .....	42
4.1 Παρασκευή Καταλυτών .....	43
4.1.1 Παρασκευή μικτών οξειδίων Al-Ce-Zr (ACZ).....	43
4.1.2 Παρασκευή καταλυτών Ir (Ir/ACZ) .....	44
4.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Καταλυτών .....	44
4.2.1 Μέθοδος B.E.T. - Φυσική Ρόφηση Αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	44
4.2.2 Θερμο-προγραμματιζόμενη Αναγωγή με Υδρογόνο (H <sub>2</sub> – TPR) .....	45
4.2.3 Εκλεκτική Χημειορόφηση Υδρογόνου (H <sub>2</sub> Chemisorption/H <sub>2</sub> - Titrations) .....	47
4.2.4 Περίθλαση Ακτινών - Χ (X - Ray Powder Diffraction – XRD).....	47
4.3 Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας και Θερμικής Σταθερότητας .....	47
4.3.1 Πειραματική Διάταξη.....	47
4.3.2 Πειραματική Διαδικασία .....	50
Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 4 .....	52
5.Αποτελέσματα Μετρήσεων .....	53
5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών των Καταλυτών .....	53
5.1.1 Αποτελέσματα B.E.T – Ρόφησης N <sub>2</sub> .....	53
5.1.2 Αποτελέσματα H <sub>2</sub> – TPR .....	55
5.1.3 Αποτελέσματα Εκλεκτικής Χημειορόφησης - H <sub>2</sub> Chemisorption .....	57
5.1.4 Αποτελέσματα XRD.....	57
5.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Καταλυτικής Ενεργότητας.....	58
5.3 Αποτελέσματα Πειραμάτων Σταθερότητας .....	65
Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 5 .....	67
6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	68
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	70

## Κατάλογος πινάκων

<b>Πίνακας 1.1:</b> Κυριότεροι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους.....	13
<b>Πίνακας 1.2:</b> Κύρια αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και ο βαθμός συνεισφοράς τους.....	15
<b>Πίνακας 1.3:</b> Επιτρεπόμενα όρια εκπομπής CO στην Ευρώπη για βενζινοκίνητα οχήματα....	17
<b>Πίνακας 1.4:</b> Επιτρεπόμενα όρια εκπομπής CO στην Ευρώπη για πετρελαιοκίνητα οχήματα.....	17
<b>Πίνακας 1.5:</b> Εκτίμηση δυναμικότητας παραγωγής και απομάκρυνσης του CO στην ατμόσφαιρα από τις διάφορες πηγές και κατακρατητές αντίστοιχα.....	19
<b>Πίνακας 2.1:</b> Αναλογίες των Pt, Pd και Rh στα ορυχεία της Νότιας Αφρικής.....	26
<b>Πίνακας 4.1:</b> Ακριβής σύσταση των φορέων των καταλυτών.....	42
<b>Πίνακας 4.2:</b> Συνομογραφίες των καταλυτών.....	43
<b>Πίνακας 4.3:</b> Πίνακας Πειραματικών Συνθηκών.....	51
<b>Πίνακας 5.1 :</b> Ιδιότητες καταλυτών και φορέων Ιριδίου.....	55
<b>Πίνακας 5.2:</b> Πίνακας Τιμών Ευμετάβλητου Οξυγόνου (OSC) για τους φορείς ACZ και τους αντίστοιχους καταλύτες Ir/ACZ.....	56
<b>Πίνακας 5.3:</b> Αποτελέσματα Εκλεκτικής Χημειορόφησης για τους καταλύτες Ir-ACZ.....	57
<b>Πίνακας 5.4:</b> Θερμοκρασίες στις οποίες επιτυγχάνεται το 10% ( $T_{10}$ ), το 50% ( $T_{50}$ ) και το 90% ( $T_{90}$ ) του CO μετά από προ-επεξεργασία αναγωγής του καταλύτη.....	59
<b>Πίνακας 5.5:</b> Θερμοκρασίες στις οποίες επιτυγχάνεται το 10% ( $T_{10}$ ), το 50% ( $T_{50}$ ) και το 90% ( $T_{90}$ ) του CO μετά από προ-επεξεργασία οξείδωσης του καταλύτη.....	60
<b>Πίνακας 5.6:</b> Θερμοκρασίες ( $^{\circ}\text{C}$ ) που αντιστοιχούν σε ποσοστό 50 και 90% μετατροπής του CO ( $T_{50}(^{\circ}\text{C})$ και $T_{90}(^{\circ}\text{C})$ αντίστοιχα) για τους προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους καταλύτες και οι μεταξύ τους διαφορές $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ .....	64



## Κατάλογος εικόνων

<b>Εικόνα 1.1:</b> Διακύμανση του φαινομένου της τρύπας του όζοντος ανά έτος.....	15
<b>Εικόνα 1.2:</b> Φαινόμενο όξινης βροχής.....	16
<b>Εικόνα 1.3:</b> Στάδια δομής CO κατά Lewis. Οι παραπάνω δομές είναι στιγμιαίες, καθώς τα ηλεκτρόνια εναλλάσσουν συνεχώς θέσεις στα διάφορα δεσμικά μη δεσμικά τροχιακά (ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων). Η πρώτη δομή από τα αριστερά (δομή τριπλού δεσμού), αποτελεί και την επικρατέστερη.....	16
<b>Εικόνα 1.4:</b> 3D αναπαράσταση του μορίου του CO, όπου με κόκκινο χρώμα αναπαρίσταται το οξυγόνο και με μαύρο ο άνθρακας.....	17
<b>Εικόνα 2.1:</b> Πιθανοί συνδυασμοί αντιδράσεων σε έναν καταλυτικό μετατροπέα.....	23
<b>Εικόνα 2.2:</b> Απόδοση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα συναρτήσει του λόγου αέρα καυσίμου (A/F). Παράθυρο λ.....	24
<b>Εικόνα 2.3:</b> Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας.....	25
<b>Εικόνα 3.1:</b> Μηχανισμός σχηματισμού της αποτελεσματικής διπλής στιβάδας [O <sup>δ-</sup> , δ+] και ο ρόλος της σε επιφανειακά καταλυτικά φαινόμενα και στην αναστολή της πυροσυσσωμάτωσης μετάλλων.....	32
<b>Εικόνα 3.2:</b> Ποσοστιαία αύξηση μεγέθους κρυσταλλιτών Ir, ανάλογα με τον φορέα που εναποτίθεται, μετά από συνθήκες οξειδωτικής θερμικής γήρανσης.....	33
<b>Εικόνα 3.3:</b> Ενδεικτικές εικόνες TEM σε φρέσκους (αριστερά) και γηρασμένους (δεξιά) καταλύτες Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και Ir/ACZ.....	33
<b>Εικόνα 3.4:</b> Κρυσταλλικές δομές : α) α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και β) γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Ο ρόμβος αντιπροσωπεύει μια μονάδα κυττάρου.....	35
<b>Εικόνα 3.5:</b> Κρυσταλλική δομή CeO <sub>2</sub> . Οι μπλε και οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα ιόντα Ce <sup>+4</sup> και O <sup>2-</sup> αντίστοιχα.....	36
<b>Εικόνα 3.6:</b> Κρυσταλλική δομές του ZrO <sub>2</sub> : α) κυβική δομή β) τετραγωνική δομή και γ) μονοκλινή δομή. Κόκκινες σφαίρες: οξυγόνο, μπλε σφαίρες: άτομα ζirkονίου.....	37
<b>Εικόνα 4.1:</b> Συσκευή Nova 2200e Quantochrome.....	45
<b>Εικόνα 4.2:</b> Συσκευή Quantachrome / ChemBet Pulsar TPR/TPD.....	46
<b>Εικόνα 4.3:</b> Φασματόμετρο μάζας Omnistar / Pfeiffer Vacuum.....	46

<b>Εικόνα 4.4:</b> εικ.1) γενική όψη πειραματική διάταξης, εικ.2) οθόνη θερμοκρασίας αντιδραστήρα και σωλήνας μέτρησης ροής με την μέθοδο της φυσαλίδας και εικ.3) βαλβίδες για κάθε φιάλη αερίου.....	48
<b>Εικόνα 4.5:</b> εικ.4) θερμορυθμιστής-θερμόμετρο, εικ.5) Αέριος χρωματογράφος(Shimadzu GC-14B) συνδεδεμένος με τον Η/Υ και εικ.6) φούρνος με αντιδραστήρα.....	49
<b>Εικόνα 4.6:</b> εικ.7) φιάλες αερίων τροφοδοσίας, εικ.8) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τις φιάλες των αερίων και εικ.9) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τον αντιδραστήρα και το χρωματογράφο.....	49

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

<b>Διάγραμμα 4.1:</b> Στάδια Οξείδωσης CO.....	51
<b>Διάγραμμα 5.1:</b> α) Ισόθερμες Προσρόφησης- Εκρόφησης N <sub>2</sub> και b) κατανομή διαμέτρου των πόρων των τεσσάρων καταλυτών Ir/ACZ.....	53
<b>Διάγραμμα 5.2:</b> Προφίλ των φορέων ACZ και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/ACZ.....	55
<b>Διάγραμμα 5.3:</b> Διάγραμμα XRD για τους καταλύτες Ir/ACZ καθώς και για τους φορείς ACZ για γωνίες 20°<θ<70° και Μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε 27°<2θ<32° για μικτά οξείδια ACZ...57	57
<b>Διάγραμμα 5.4:</b> Διάγραμμα μετατροπής (%) CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C) προ α-νηγμένων καταλυτών.....	59
<b>Διάγραμμα 5.5:</b> Διάγραμμα μετατροπής (%) CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C) προ οξειδωμένων καταλυτών.....	60
<b>Διάγραμμα 5.6:</b> Μετατροπή (%) CO συναρτήσει θερμοκρασίας (°C) των προ οξειδωμένων καταλυτών (Διαγράμματα light off & light out).....	61
<b>Διάγραμμα 5.7:</b> Μετατροπή (%) CO συναρτήσει θερμοκρασίας (°C) των προ οξειδωμένων καταλυτών (Διαγράμματα light off & light out).....	62
<b>Διάγραμμα 5.8:</b> Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης (%) συναρτήσει θερμοκρασίας (°C) των προ ανηγμένων και προ οξειδωμένων καταλυτών Ir/ACZ.....	63
<b>Διάγραμμα 5.9:</b> Μετατροπή (%) CO συναρτήσει θερμοκρασίας, μετά από κάθε στάδιο θερμικής γήρανσης, για τους καταλύτες Ir/ACZ-P3 και Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P.....	65
<b>Διάγραμμα 5.10:</b> Διάγραμμα μετατροπής (%) CO σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 320°C έπειτα από in situ θερμική γήρανση στους 600 και 700°C σε οξειδωτικές συνθήκες.....	66

# 1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1 Ατμοσφαιρική Ρύπανση

### 1.1.1 Εισαγωγή

Ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται η προσθήκη κάθε υλικού, μοριακής ή σωματιδιακής φύσης στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει, με αποτέλεσμα τη βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη δηλητηρίαση της ζωής στον πλανήτη. Το υλικό αυτό, μπορεί να είναι τοξικό αέριο του οποίου η επίδραση δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή, εμφανίζει όμως μακροχρόνια αποτελέσματα σε κάποιον οργανισμό. Μπορεί επίσης να είναι ένα μη ορατό ραδιενεργό, το οποίο έχει καταστρεπτικές συνέπειες στην εξέλιξη της ζωής. Ρύποι επίσης, θεωρούνται οποιαδήποτε υλικά είναι δυνατό να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα είτε μέσω κάποια φυσικής διαδικασίας είτε από ανθρωπογενή πηγή, τα οποία έχουν άμεσα ή/και έμμεσα αποτελέσματα, όπως για παράδειγμα η αλλαγή της σύστασης του αέρα.

Οι κύριες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι τα μέσα μεταφοράς, η οικιακή θέρμανση, οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και οι βιομηχανίες.<sup>[1-3]</sup>

Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπουν οι παραπάνω πηγές είναι:

- Μη οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ )
- Οργανικές ενώσεις: Μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και ανώτερες πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds,  $\text{VOC}_s$ )
- Οξείδια του θείου ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) και ενώσεις που περιέχουν θείο ( $\text{OCS}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )
- Οξείδια του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$  και  $\text{NO}_x$ :  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) και αμμωνία  $\text{NH}_3$
- Σωματιδιακή ύλη

Ο τομέας της Βιομηχανίας συνέβαλλε από παλιά στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Έως πρόσφατα, δεν υπήρξε ανάπτυξη στις αντιρρυπαντικές τεχνολογίες ή στις τεχνολογίες αντιρρύπανσης (ή και απορρύπανσης) και φυσικά η περιβαλλοντική νομοθεσία ήταν ελλιπής. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, ειδικότερα μετά την Βιομηχανική Επανάσταση, τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης να είναι αρκετά υψηλά. Την δεκαετία του '50, ύστερα από την ατμοσφαιρική ρύπανση στο Λος Άντζελες (το 1950) και στο Λονδίνο (το 1952), θεσπίστηκε ο νόμος Clean Air Act το 1956. Ο νόμος αυτός τροποποιήθηκε αρκετά τα επόμενα χρόνια, ενώ είχε ως κύριο στόχο την εφαρμογή προγραμμάτων για την μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων.<sup>[4-7]</sup>

**Πίνακας 1.1:** Κυριότεροι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους<sup>[1]</sup>

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (σε εκατομμύρια τόνους/έτος)					Συνολικά
	CO	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	NO, NO <sub>2</sub>	H/CS	Σωματίδια	
<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>

Από τον **Πίνακα 1.1** μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το αυτοκίνητο είναι υπεύθυνο για το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου καθώς και σωματιδιακών ρύπων και υδρογονανθράκων. Λόγω της εκτεταμένης χρήσης των αυτοκινήτων και του μεγάλου ποσοστού ρύπανσης που αυτό προκαλεί, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην τεχνολογία των κινητήρων του αυτοκινήτου όπως η ρύθμιση των συνθηκών σε πιο φτωχές σε καύσιμα, η επιβράδυνση της ανάφλεξης, η επανακυκλοφορία των εκπομπών, κ.α.<sup>[1]</sup>

### 1.1.2 Επιπτώσεις Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία

Διάφορες κλινικές μελέτες έχουν συσχετίσει πολλά προβλήματα υγείας, από ένα κοινό κρυολόγημα έως και διάφορους τύπους καρκίνου, με διάφορους αέριους ρύπους. Οι μελέτες αυτές συσχετίζουν την ατμοσφαιρική ρύπανση κυρίως με αναπνευστικά νοσήματα.

Πιο συγκεκριμένα, το μονοξείδιο του άνθρακα σε ήπιες συγκεντρώσεις προκαλεί την δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οδηγεί σε ακαριαίο θάνατο. Η δράση του είναι προσθετική και επιδρά στο κεντρικό νευρικό σύστημα ακόμα και σε συγκεντρώσεις των 10ppm. Το CO αντιδρά 200 φορές εντονότερα από το οξυγόνο με την αιμοσφαιρίνη και σχηματίζει την ανθρακυλαιμοσφαιρίνη. Η ανθρακυλαιμοσφαιρίνη, αδρανοποιεί μέρος της αιμοσφαιρίνης και εμποδίζει τη μεταφορά του οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς και τα ζωτικά όργανα. Η συνεχής έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις CO, μπορεί να προκαλέσει μείωση της φυσικής και πνευματικής υγείας του ανθρώπου.

Όσον αφορά τα διάφορα οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$ :  $\text{SO}_2$  και  $\text{SO}_3$ ) , οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία συμπεριλαμβάνει την ανάπτυξη χρόνιων ασθενειών (βρογχίτιδα), ερεθισμό των ματιών και των βλεννογόνων μεμβρανών του αναπνευστικού και αιμορραγίες της μύτης.

Τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) επιδρούν κυρίως στο αναπνευστικό σύστημα, ενώ μπορεί να προκαλέσουν ζάλη και πόνους στην κοιλιακή χώρα. Συσχετίζονται κι αυτά, με χρόνιες αναπνευστικές παθήσεις, όπως η βρογχίτιδα και η πνευμονία, ενώ ευνοούν και τα καρδιακά προβλήματα.

Πολλοί υδρογονάνθρακες είναι καρκινογόνοι και πρέπει να αποφεύγεται η με οποιονδήποτε τρόπο εισαγωγή τους στους οργανισμούς, είτε δια μέσου της αναπνοής, είτε δια μέσου της τροφικής αλυσίδας.

Τέλος, η σωματιδιακή ύλη, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των σωματιδίων, εισπνέεται και κατακρατείται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Σωματίδια με διάμετρο έως περίπου  $0.5 \mu\text{m}$  κατακρατούνται στη ρινική κοιλότητα, ενώ αυτά με μικρότερη των  $0.5 \mu\text{m}$  εναποτίθενται συνήθως, στην τραχεία των πνευμόνων.<sup>[1]</sup>

### 1.1.3 Επιπτώσεις Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στο Περιβάλλον

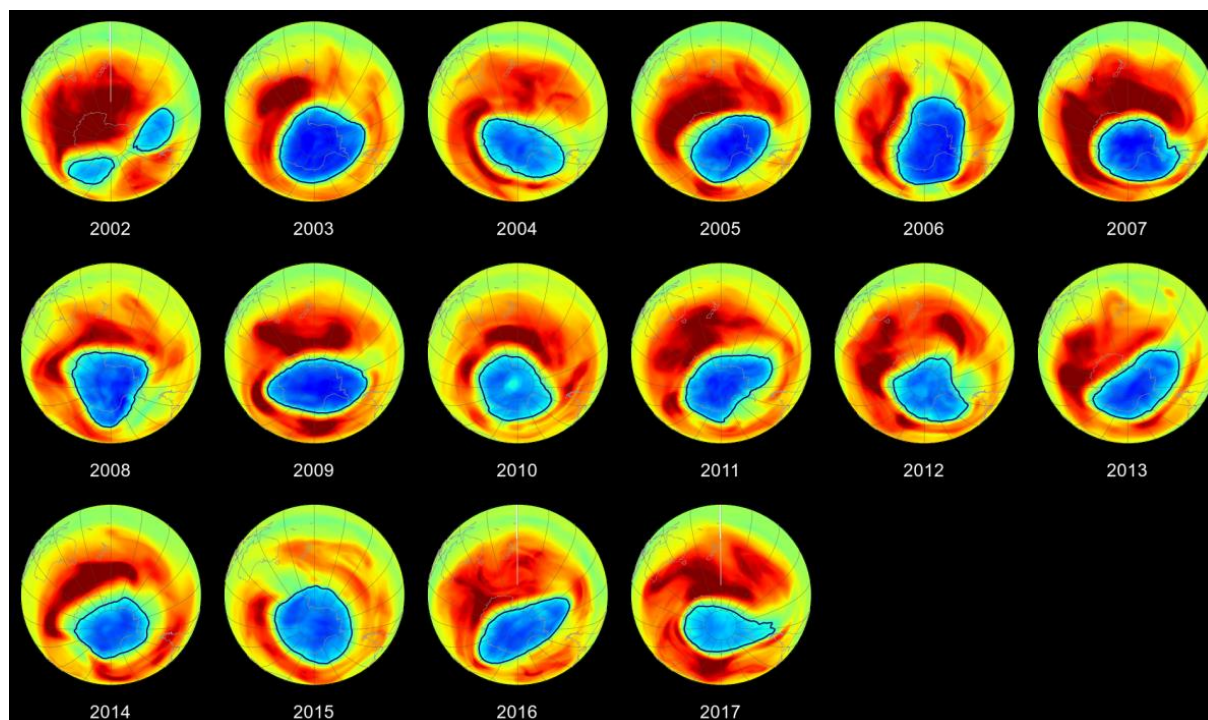
Η ατμοσφαιρική ρύπανση επιδρά αρνητικά όχι μόνο στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και στην χλωρίδα και την πανίδα, στο κλίμα, μειώνει την ορατότητα και έχει την ικανότητα να μεταβάλλει την επίδραση της ακτινοβολίας με τη γη.

Τα σημαντικότερα προβλήματα που προκαλεί η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος και η όξινη βροχή. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αυτό καθ' εαυτό δεν είναι επιβλαβές. Αντίθετα, είναι απαραίτητο για την ύπαρξη της ζωής στον πλανήτη, καθώς χωρίς αυτόν τον μηχανισμό η θερμοκρασία της Γης θα ήταν κατά  $35^\circ\text{C}$  χαμηλότερη, δηλαδή περίπου  $-20^\circ\text{C}$  αντί για  $+15^\circ\text{C}$  που είναι σήμερα. Ανησυχητική είναι η ενίσχυση του φαινομένου, με ραγδαίο ρυθμό, και τα αποτελέσματα που θα επιφέρει η επακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη (τήξη των πάγων των αρκτικών ζωνών, άνοδος της στάθμης της θάλασσας, ακραία κλιματικά φαινόμενα κ.α). Τα κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο και η επί τοις εκατό συνεισφορά τους παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.2**.

**Πίνακας 1.2:** Κύρια αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και ο βαθμός συνεισφοράς τους.<sup>[2]</sup>

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	-	-

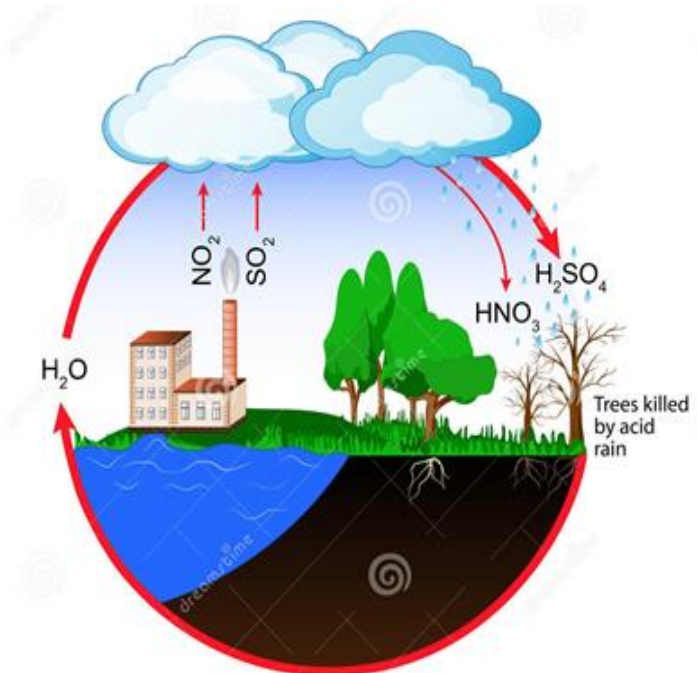
Άλλο ένα σημαντικό φαινόμενο είναι η τρύπα του όζοντος. Η στοιβάδα του όζοντος που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα φιλτράρει την ηλιακή ακτινοβολία και προσροφά τις επικίνδυνες υπεριώδεις ακτίνες. Κύρια αιτία καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος θεωρούνται οι χλωροφθοριομένοι υδρογονάνθρακες (CFC's) και το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O). Στην **εικόνα 1.1** απεικονίζεται η μεγαλύτερη (Σεπτέμβριος 2006) και η μικρότερη τρύπα του όζοντος που έχουν καταγραφεί (Σεπτεμβρίου 2017)



**Εικόνα 1.1:** Διακύμανση του φαινομένου της τρύπας του όζοντος ανά έτος<sup>[9]</sup>



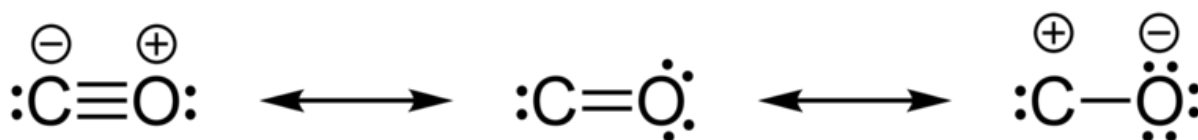
Τέλος, η όξινη βροχή σχετίζεται επίσης με την ατμοσφαιρική ρύπανση. Με τον όρο όξινη βροχή περιγράφεται η όξυνση ( $\text{pH} < 5$ ) του νερού της βροχής, λόγω των όξινων ουσιών που διαλύονται σε αυτό. Αιτίες του φαινομένου είναι τα οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$ ) και του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), τα οποία αντιδρούν με το οξυγόνο και τους υδρατμούς σχηματίζοντας αντίστοιχα θειικό ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) και νιτρικό ( $\text{HNO}_3$ ) οξύ. Αυτά με τη σειρά τους, διαλυμένα στο νερό της βροχής ή στα σταγονίδια της ομίχλης, προσβάλλουν το νερό, το έδαφος, τα φυτά και τα ζώα.



**Εικόνα 1.2:** Φαινόμενο όξινης βροχής<sup>[10]</sup>

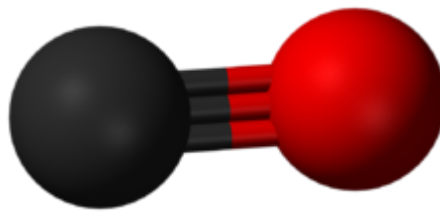
## 1.2 Μονοξείδιο άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) είναι ένα αέριο άοσμο, άχρωμο, εύφλεκτο και ελάχιστα διαλυτό στο νερό (27,6 mg/L στους 25 °C). Είναι γνωστό ως “σιωπηλός δολοφόνος” καθώς λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων του και σε συνδυασμό με την ιδιαίτερη τοξικότητά του μπορεί να επιφέρει ακόμα και τον θάνατο.



**Εικόνα 1.3:** Στάδια δομής  $\text{CO}$  κατά Lewis. Οι παραπάνω δομές είναι στιγμιαίες, καθώς τα ηλεκτρόνια εναλλάσσουν συνεχώς θέσεις στα διάφορα δεσμικά μη δεσμικά τροχιακά (ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων). Η πρώτη δομή από τα αριστερά (δομή τριπλού δεσμού), αποτελεί και την επικρατέστερη.<sup>[11]</sup>





**Εικόνα 1.4:** 3D αναπαράσταση του μορίου του CO, όπου με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται το οξυγόνο και με μαύρο ο άνθρακας.<sup>[12]</sup>

Σε περιβαλλοντικό επίπεδο, συμβάλλει έμμεσα στο σχηματισμό επιβλαβούς όζοντος (O<sub>3</sub>) στην τροπόσφαιρα, το οποίο αποτελεί επίσης αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Παραμένει στην ατμόσφαιρα από 30 έως και 90 μέρες και είναι ένας από τους μαζικότερα παραγόμενους πρωτογενείς ρύπους. Όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 1.1**, κύρια πηγή παραγωγής του CO αποτελούν οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Για τον λόγο αυτό, ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην καταλυτική οξείδωσή του, με σκοπό τη μείωση των εκπομπών καυσαερίων των οχημάτων ώστε να μην υπερβαίνουν τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπής CO όπως φαίνεται στους παρακάτω **Πίνακες 1.3 & Πίνακας 1.4**.

**Πίνακας 1.3:** Επιτρεπόμενα όρια εκπομπής CO στην Ευρώπη για βενζινοκίνητα οχήματα<sup>[13]</sup>

Στάδιο	Ημερομηνία	Βενζινοκίνητα CO(g/km)
<i>Euro 1</i>	Ιούλιος 1992	2.72 (3.16)
<i>Euro 2</i>	Ιανουάριος 1996	2.2
<i>Euro 3</i>	Ιανουάριος 2000	2.3
<i>Euro 4</i>	Ιανουάριος 2005	1.0
<i>Euro 5</i>	Σεπτέμβριος 2009	1.0
<i>Euro 6</i>	Σεπτέμβριος 2014	1.0

**Πίνακας 1.4:** Επιτρεπόμενα όρια εκπομπής CO στην Ευρώπη για πετρελαιοκίνητα οχήματα<sup>[13]</sup>

Στάδιο	Ημερομηνία	Πετρελαιοκίνητα CO(g/km)
<i>Euro 1</i>	Ιούλιος 1992	2.72 (3.16)
<i>Euro 2</i>	Ιανουάριος 1996	1.0
<i>Euro 3</i>	Ιανουάριος 2000	0.64
<i>Euro 4</i>	Ιανουάριος 2005	0.5
<i>Euro 5a</i>	Σεπτέμβριος 2009	0.5
<i>Euro 5b</i>	Σεπτέμβριος 2011	0.5
<i>Euro 6</i>	Σεπτέμβριος 2014	0.5

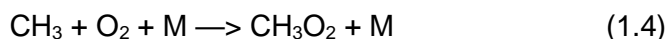
## 1.2.1 Πηγές CO

### Φυσικές πηγές

Ίχνη του CO αποτελούν φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας. Στην φύση το CO παράγεται δευτερογενώς, κυρίως μέσω της φωτοχημικής οξείδωσης του ατμοσφαιρικού μεθανίου (CH<sub>4</sub>). Μέσα από μια αλληλουχία αντιδράσεων, η οποία ξεκινά με την παραγωγή των υδροξυλικών ριζών (μέσω της αντίδρασης του ατομικού οξυγόνου (O<sup>-</sup>) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Και συνεχίζεται:

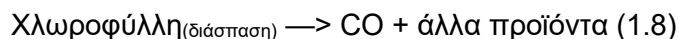


Συνεχίζοντας σε συνθήκες τροπόσφαιρας τις αντιδράσεις των μεθυλο-υπεροξειδικών ριζών (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>) με NO, NO<sub>2</sub> και ρίζες HO<sub>2</sub><sup>-</sup> καταλήγουμε στη δημιουργία της φορμαλδεΐδης (HCHO) και των ριζών OH<sup>-</sup>. Τελικά, το CO παράγεται από την φωτόλυση της σχηματιζόμενης φορμαλδεΐδης, ή και από την αντίδρασή της με ρίζες υδροξυλίου, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Το CO εάν και είναι αρκετά σταθερό, μπορεί με την βοήθεια ισχυρών οξειδωτικών να οξειδωθεί περαιτέρω προς CO<sub>2</sub>. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις, το CO παράγεται μέσω της επιφάνειας των ωκεανών, των ηφαιστειών και των δασικών πυρκαγιών. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί μεταφορά μάζας CO από την επιφάνεια των ωκεανών στην ατμόσφαιρα χωρίς, όμως, να είναι γνωστός ο ακριβής μηχανισμός που πραγματοποιείται η μεταφορά. Ενδεχομένως να συμβαίνει είτε λόγω της φωτοχημικής οξείδωσης της θαλάσσιας οργανικής ύλης, είτε λόγω της βιολογικής οξείδωσης από θαλάσσιους οργανισμούς. Οι ετήσιες τιμές του CO στην ατμόσφαιρα από ωκεανούς, αθροιστικά με την αποσύνθεση της χλωροφύλλης, κυμαίνεται στα 80-360 Tg(CO), και περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:





Η παραγωγή του CO μέσω των φυσικών πηγών είναι περίπου 25 φορές μεγαλύτερη από την παραγωγή του μέσω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και κυμαίνεται περίπου στους 50 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως.<sup>[1-4]</sup>

**Πίνακας 1.5:** Εκτίμηση δυναμικότητας παραγωγής και απομάκρυνσης του CO στην ατμόσφαιρα από τις διάφορες πηγές και κατακρατητές αντίστοιχα (Πηγή στοιχείων : IPCC, 1995).

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

## Ανθρωπογενείς πηγές

Κύρια πηγή παραγωγής του CO από ανθρωπογενείς δραστηριότητες αποτελούν τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα. Το CO δημιουργείται στους καυστήρες των αυτοκινήτων, κατά την ατελή καύση των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα. Οι ατελείς καύσεις πραγματοποιούνται όταν η ποσότητα του O<sub>2</sub> δεν επαρκεί για να πραγματοποιηθεί τέλεια καύση, σύμφωνα με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές της κάθε αντίδρασης, με αποτέλεσμα την παραγωγή του τοξικού CO αλλά και άλλων βλαβερών προϊόντων, όπως η αιθάλη και η αιθανάλη. Ατελής καύση μπορεί να συμβεί επίσης, όταν δεν επαρκεί και ο χρόνος για την ολοκλήρωση της πλήρους καύσης των υδρογονανθράκων ή των ανθράκων. Στις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων η διαδικασία της καύσης πραγματοποιείται στιγμιαία με αποτέλεσμα την παραγωγή του CO.<sup>[1-4]</sup>

## Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 1

- [1] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
- [2] R.M Heck, R.J. Farrauto, «Catalytic Air Pollution Control», Van Nostrand Reinhold, USA, 1995
- [3] 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
- [4] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, 1999, Θεσσαλονίκη
- [5] Διδακτορική Διατριβή, «Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt», Παπαβασιλείου Αγγελική, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2009
- [6] W. D. Mross, Catal. Rev. Sci Eng. 25 (1983) 591-637
- [7] S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, Catal. Lett. 77 (2001) 197-205
- [8] J. Gaube, H. – F. Klein, Appl. Catal. A: General 350 (2008) 126-132
- [9] <https://atmosphere.copernicus.eu/smaller-ozone-hole-observed-september-2017>
- [10] <https://www.internetgeography.net/topics/what-is-acid-rain/>
- [11] <https://classnotes.org.in/class11/chemistry/p-block-elements/carbon-monoxide/>
- [12] <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Carbon-monoxide-3D-balls.png>
- [13] L. Malca, F. Bidaj, «Opacity Evaluation for Passenger Diesel Vehicle Cars», 2015

## 2. Περιβαλλοντική Κατάλυση

### Εισαγωγή

Η επιστήμη που μελετά την ανάπτυξη τεχνολογιών αντιμετώπισης των εκπομπών των αέριων ρύπων με κύρια δράση την ανάπτυξη των καινοτόμων καταλυτικών υλικών και συστημάτων ονομάζεται Περιβαλλοντική Κατάλυση. Ο καταλύτης του αυτοκινήτου ή καταλυτικός μετατροπέας, είναι μια συσκευή που προσαρμόζεται στην εξάτμιση του αυτοκινήτου για να μειώσει τις ρυπογόνες ουσίες των καυσαερίων. Η χρήση τους αποτελεί σήμερα την μόνη τεχνολογική λύση για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Στόχος τους αποτελεί η υψηλή εκλεκτικότητα και απόδοση στις αντιδράσεις οξείδωσης των οξειδίων του αζώτου, στις αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων, του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των πτητικών οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στις εκπομπές της καύσης.

### 2.1 Κατάλυση

Κατάλυση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία με την βοήθεια ορισμένων ουσιών, μεταβάλλεται ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς όμως να μεταβάλλονται οι ίδιες αυτές ουσίες. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται καταλύτες και μπορεί να είναι απλά ιόντα, ένζυμα ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.α.), με σκοπό, συνήθως, την αύξηση του ρυθμού της χημικής αντίδρασης που λαμβάνουν μέρος, κάτω από ορισμένες συνθήκες. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, ότι ενώ οι καταλύτες επιταχύνουν μια αντίδραση, η αντίδραση αυτή, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί απουσία καταλύτη με μικρότερο ρυθμό. Η δράση των καταλυτών επιτυγχάνεται βάση της επιφάνειάς του. Όταν η αντίδραση τελειώσει, ο καταλύτης είναι αμετάβλητος.<sup>[1]</sup>

Η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή και σε ετερογενή, ανάλογα τις φάσεις του καταλύτη και των αντιδρώντων ουσιών. Όταν βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα, πραγματοποιείται ομογενής κατάλυση. Αντίθετα, στην ετερογενή κατάλυση, οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση, ενώ ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα. Σε αυτού του είδους την κατάλυση, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, γι' αυτό και πολλές φορές ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση. Η καταλυτική δράση διεξάγεται σε ορισμένες μόνο θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας οι οποίες ονομάζονται δραστικές θέσεις-ενεργά κέντρα.<sup>[1][2]</sup>

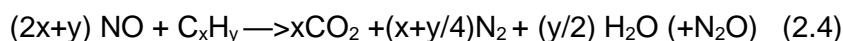
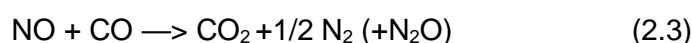
### 2.2 Εισαγωγή στην Τριοδική Κατάλυση

Για τον έλεγχο των εκπομπών του αυτοκινήτου, το οποίο συμβάλλει κατά περίπου 60% στην ατμοσφαιρική ρύπανση, αναπτύχθηκε η τεχνολογία του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα "Tree Way Catalytic Converter, TWC". Αρχικά, οι καταλυτικοί μετατροπείς των αυτο-

κινήτων, αντιμετώπιζαν κυρίως το CO και τους άκαυστους υδρογονάνθρακες μέσω των παρακάτω αντιδράσεων οξειδωσης:

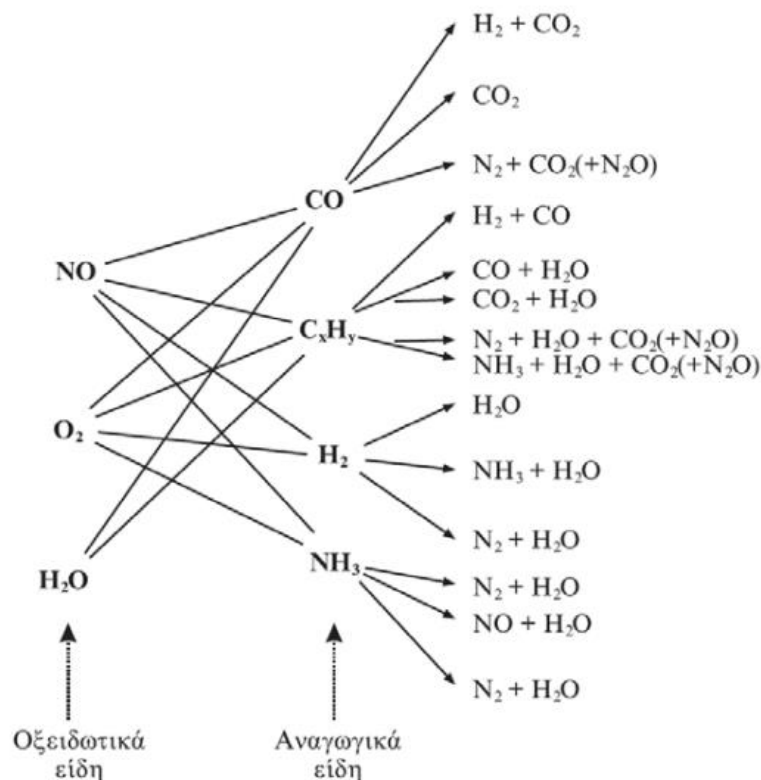


Οι μετατροπείς αυτοί, γνωστοί και ως οξειδωτικοί καταλυτικοί μετατροπείς, αποτελούνταν από τα ευγενή μέταλλα Pt και Pd υποστηριγμένα σε φορέα αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ο έλεγχος των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) πραγματοποιιούταν μέσω της επανακυκλοφορίας των αέριων εκπομπών. Στην συνέχεια όμως, λόγω της θέσπισης αυστηρότερων νόμων και ορίων στις αέριες εκπομπές, αναπτύχθηκαν οι καταλυτικοί μετατροπείς “διπλής κλίνης” όπου ο οξειδωτικός μετατροπέας συνδυαζόταν και με έναν αναγωγικό για την απομάκρυνση των  $\text{NO}_x$  βάση των αντιδράσεων:



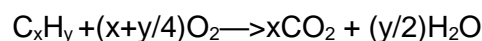
Όπως γίνεται αντιληπτό από τις παραπάνω δυο αντιδράσεις, ενώ πραγματοποιείται καταστροφή δυο ρύπων, υπάρχει ταυτόχρονη δημιουργία του ανεπιθύμητου  $\text{N}_2\text{O}$ . Το  $\text{N}_2\text{O}$  ενώ σε μικρές ποσότητες δεν είναι τοξικό, σε μεγαλύτερες ποσότητες συμβάλει σε προβλήματα όπως η τρύπα του όζοντος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου κ.α. Γι' αυτόν το λόγο, η υψηλή τιμή εκλεκτικότητας ως προς το  $\text{N}_2$  κρίθηκε απαραίτητη, δηλαδή ο λόγος  $S_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}} = \frac{r_{\text{N}_2}}{r_{\text{N}_2} + r_{\text{N}_2\text{O}}}$ , όπου  $r_{\text{N}_2}$  και  $r_{\text{N}_2\text{O}}$  είναι οι ρυθμοί παραγωγής του  $\text{N}_2$  και του  $\text{N}_2\text{O}$  αντίστοιχα, πρέπει να είναι υψηλός.<sup>[2]</sup>

Ενώ οι παραπάνω αντιδράσεις είναι οι κύριες αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν σε έναν καταλυτικό μετατροπέα, δεν αποτελούν και τις μοναδικές. Στην **Εικόνα 2.1** παρουσιάζονται όλες οι πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν μέρος στον μετατροπέα, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα.



**Εικόνα 2.1:** Πιθανοί συνδυασμοί αντιδράσεων σε έναν καταλυτικό μετατροπέα<sup>[3]</sup>

Το 1979, πρωτοεμφανίστηκαν οι καταλυτικοί μετατροπείς μίας κλίνης ικανοί να αντιμετωπίσουν ταυτόχρονα και τους τρεις κύριους ρύπους που παράγει το αυτοκίνητο, δηλαδή το CO, τους H/Cs και το NO. Η νέα γενιά των μετατροπέων αυτών ονομάστηκαν “τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς” ή “Tree Way Catalytic Converters, TWCs” και χρησιμοποιούνται έως και σήμερα. Το ενδιαφέρον των ερευνητών στράφηκε στην εξέλιξη αυτών των ειδών των μετατροπέων. Η εγκατάσταση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα στο αυτοκίνητο, συνδυάστηκε με έναν αισθητήρα οξυγόνου, ηλεκτροχημικού τύπου, και έναν μικρό-επεξεργαστή. Στόχο είχαν τον έλεγχο του οξυγόνου που εισέρχεται στον κινητήρα ανάμιξης αέρα-καυσίμου και την διατήρηση του λόγου αέρας/καύσιμο (air/fuel ratio, A/F) κοντά στην στοιχειομετρική αναλογία (stoichiometric)  $(A/F) \sim (A/F)_{\text{stoich}}$ . Υποθέτοντας ότι όλο το καύσιμο αντιπροσωπεύεται από υδρογονάνθρακες με τύπο  $C_7H_{13}$  και  $C_7H_{14}$  ο λόγος  $(A/F)_{\text{stoich}}$  για την πλήρη καύση του δίνεται από την αντίδραση:

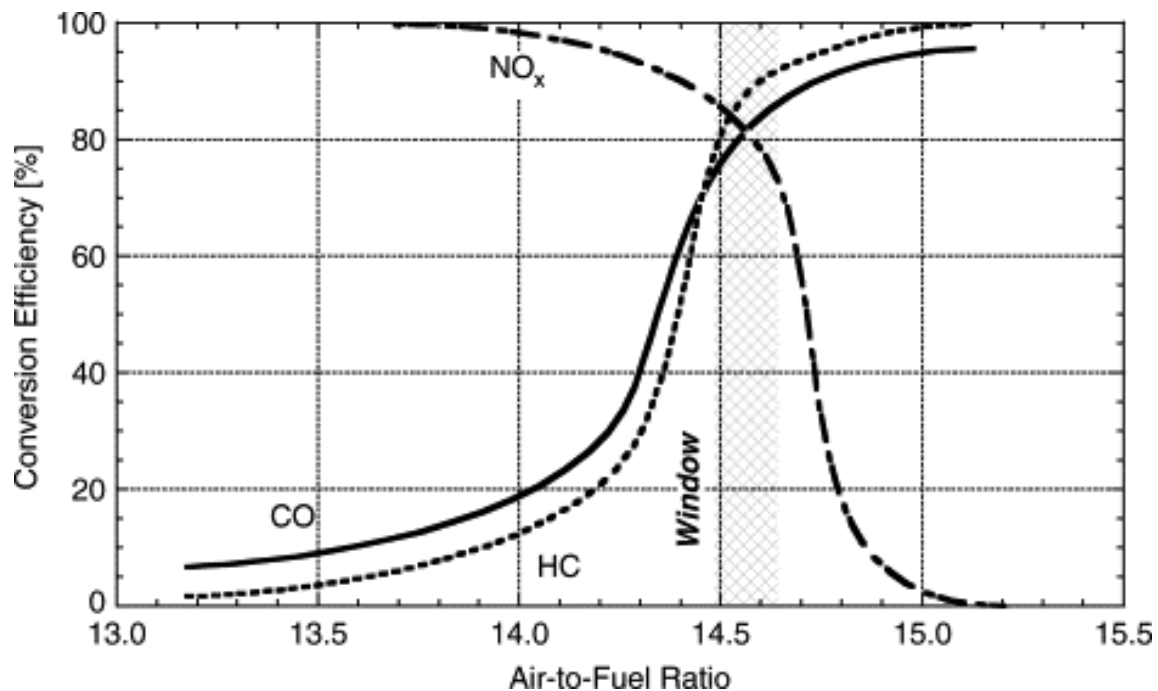


Μπορεί να υπολογιστεί :

$$(A/F)_{\text{stoich}} = \frac{28.9(\frac{100}{21})(x+\frac{y}{4})}{12x+y} = 34.41 \frac{4(\frac{x}{y})+1}{12(\frac{x}{y})+1} \quad (2.5)$$

Όπου  $x/y = (1/2) \times (7/13 + 7/14) = 0.52$ , επομένως από την **Εξίσωση 2.5** προκύπτει  $(A/F)_{\text{stoich}} \cong 14.6$ . Ο ονομαζόμενος δείκτης λ -“λάμδα” αντιστοιχεί στο λόγο  $\lambda =$  αέρας/καύσιμο. Όταν  $\lambda > 1$  τότε το μίγμα καυσίμου-αέρα χαρακτηρίζεται φτωχό σε καύσιμο (υπερτερεί ο αέ-

ρας), ενώ για  $\lambda < 1$  το μίγμα χαρακτηρίζεται πλούσιο σε καύσιμο (υπερτερεί το καύσιμο). Για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή του CO και των H/Cs απαιτούνται συνθήκες περίσσειας αέρα ( $\lambda > 1$ ), ενώ αντίθετα, η απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> ευνοείται σε αναγωγικές συνθήκες ( $\lambda < 1$ ). Για το λόγο αυτό, ένας τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας λειτουργεί σε περιοχή  $\lambda$  κοντά στο 1 ή και ελάχιστα μικρότερο. Η περιοχή κατά την οποία, οι συνθήκες θεωρούνται βέλτιστες για την ταυτόχρονη απομάκρυνση και των τριών ρύπων ονομάζεται παράθυρο  $\lambda$  και απεικονίζεται στην **Εικόνα 2.2**.



**Εικόνα 2.2:** Απόδοση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα συναρτήσει του λόγου αέρα καυσίμου (A/F). Παράθυρο  $\lambda$ .<sup>[4]</sup>

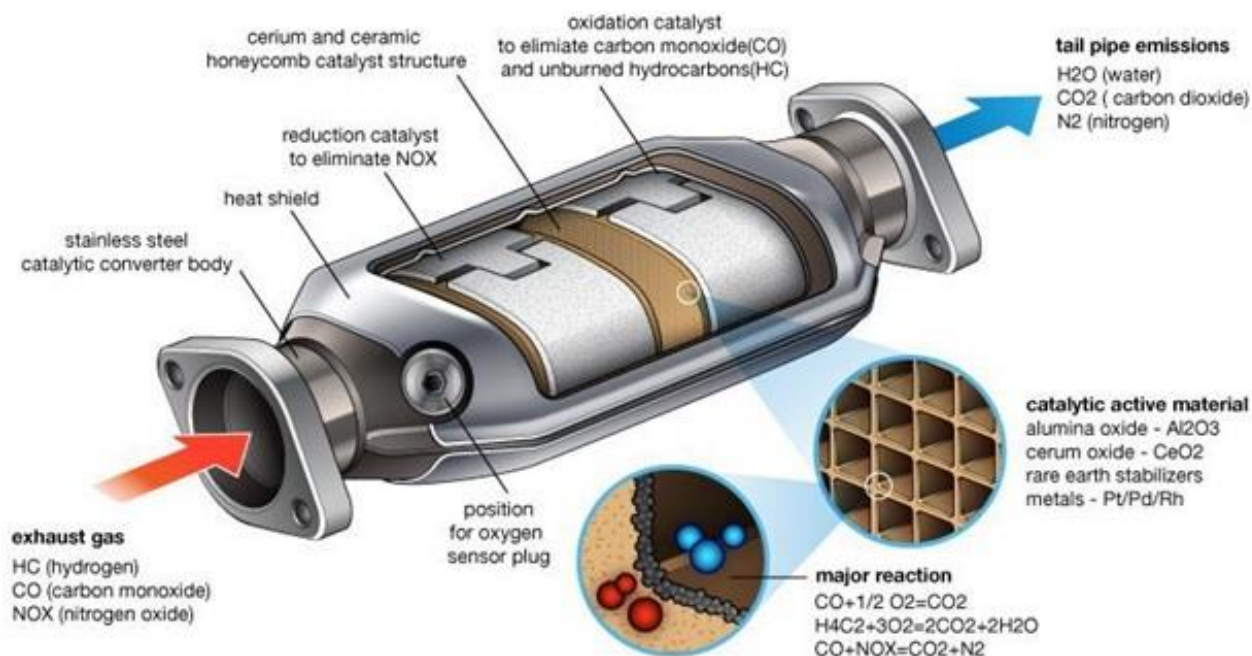
Ο αισθητήρας  $\lambda$  (lambda sensor) βρίσκεται στην είσοδο του καταλυτικού μετατροπέα όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 2.3**. Έτσι, ανιχνεύει το O<sub>2</sub> και κάθε φορά που η αναλογία αέρα/καυσίμου δεν βρίσκεται κοντά στην στοιχειομετρική ( $\lambda=1$ ), μεταβάλλει αυτόματα τις συνθήκες στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα.

## 2.3 Καταλυτικός Μετατροπέας

Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 2.3**, περιέχει ένα εξωτερικό περίβλημα κατασκευασμένο από μέταλλο. Εσωτερικά του, περιέχεται το υπόστρωμα το οποίο, συνήθως, είναι κεραμικός μονόλιθος και αποτελείται από εκατοντάδες κελιά ή κανάλια, (300 - 400 κανάλια/in<sup>2</sup>), μέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Ο μονόλιθος είναι συνήθως κατασκευασμένος από κορδιερίτη (2MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub>), υλικό με υψηλό σημείο τήξης (1465°C) αλλά και χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής. Επιπλέον, παρουσιάζει υψηλό πορώδες, το οποίο βοηθά στην πρόσφυση της καταλυτικής επίστρωσης. Λόγω της μικρής ειδικής επιφάνειάς του όμως (0.5 m<sup>2</sup>/g), δεν επιτυγχάνεται μεγάλη διασπορά των ενεργών φάσεων στην επιφάνειά του. Για τον λόγο αυτό, στην εσωτερική επιφάνεια του μο-



νόλιθου επιστρώνονται καταλυτικά ενεργά συστατικά με υψηλή ειδική επιφάνεια (washcoat). Το πιο συνηθισμένο από αυτά, αποτελεί η γ- αλούμινα, η οποία όπως θα αναφερθεί και στο **Κεφάλαιο 3**, παρουσιάζει υψηλή ειδική επιφάνεια και θερμική σταθερότητα έως και στους 100°C. Η στρώση της γ-αλούμινας συχνά ενισχύεται με την προσθήκη οξειδίων όπως αυτά του Ce,Zr,Ba,La,Ni για την ενίσχυση της σταθερότητας και την αύξηση της δραστηριότητας των ευγενών μετάλλων. Ως καταλυτικά ενεργές φάσεις χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα τα οποία παρέχουν υψηλή θερμική σταθερότητα και αντοχή στις δηλητηριάσεις. Η ενεργός φάση δημιουργεί τα ενεργά κέντρα στα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Τα τρία πιο συνηθισμένα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε έναν καταλυτικό μετατροπέα είναι ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το ρόδιο (Rh) ή συνδυασμός αυτών, με το Rh να αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι όπως θα αναλυθεί παρακάτω. Τέλος, στην είσοδο ενός μετατροπέα, βρίσκεται ο αισθητήρας (ή λήπτης) λάμδα ο οποίος ελέγχει συνεχώς τον λόγο αέρα/καυσίμου. Στη συνέχεια με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ρυθμίζει και διατηρεί την αναλογία κοντά στην στοιχειομετρική.



**Εικόνα 2.3:** Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας<sup>[5]</sup>

## 2.4 Κύρια Ευγενή Μέταλλα στην Τριοδική Κατάλυση

- **Λευκόχρυσος (Pt):** Ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται κυρίως στους καταλύτες των αυτοκινήτων και στην κατασκευή κοσμημάτων. Την πενταετία 2005-2009 χρησιμοποιήθηκαν παγκοσμίως συνολικά 1113 τόνοι λευκόχρυσου από τους οποίους για τους καταλύτες των αυτοκινήτων χρησιμοποιήθηκαν 503 τόνοι (ποσοστό 45%). Στην Ευρώπη, την ίδια χρονική περίοδο, χρησιμοποιήθηκαν κατά μέσον όρο 70 τόνοι Pt από τους οποίους οι 51 τόνοι (ποσοστό 73%) διοχετεύτηκαν στην βιομηχανία των καταλυτών των αυτοκινήτων.<sup>[6]</sup> Ο λευκόχρυσος αποτελεί ιδανικό καταλύτη για την οξειδωση

του CO και των υδρογονανθράκων. Επιπλέον, παρέχει μεγάλη αντοχή στις δηλητηριάσεις (poisoning) από τις επιβλαβείς ουσίες και από προσμίξεις ουσιών που περιέχονται στα καυσαέρια. Παρόλα αυτά, όσον αφορά την αναγωγή των NO<sub>x</sub> παρουσιάζει υψηλή τάση προς παραγωγή N<sub>2</sub>O αντί του επιθυμητού N<sub>2</sub>.<sup>[2]</sup>

- **Παλλάδιο (Pd):** Η μεγαλύτερη χρήση του παλλαδίου σήμερα (πάνω από 50%) γίνεται στους καταλύτες των βενζινοκινητήρων των αυτοκινήτων ενώ γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης σ' αυτούς των πολύ πιο ακριβών ροδίου και λευκόχρυσου από παλλάδιο. Σε πολύ λεπτό διαμερισμό αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως η υδρογόνωση, η αφυδρογόνωση, η καταλυτική αναμόρφωση κλασμάτων πετρελαίου κατά την οποία παράγεται βενζίνη πολλών οκτανίων και το παλλάδιο είναι προσροφημένο σε αλούμινα (οξειδίο του αργιλίου Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>[6]</sup> Το παλλάδιο είναι επίσης ένα μέταλλο πολύ ικανό στην οξείδωση του CO και ίσως ακόμα καλύτερο, συγκριτικά με τον Pt, στην οξείδωση των υδρογονανθράκων. Επιπλέον, είναι φθηνότερο από τα άλλα δυο ευγενή μέταλλα (Pt και Rh) που συνθέτουν έναν εμπορικό καταλυτικό μετατροπέα. Η δραστηριότητά του για την αναγωγή των NO<sub>x</sub>, θα μπορούσε να βελτιωθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της διασποράς του. Παρόλα αυτά εμφανίζει και αυτό μικρή δραστηριότητα και χαμηλή N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O εκλεκτικότητα.
- **Ρόδιο (Rh):** Το 2006 και το 2007, πάνω από το 80% της παγκόσμιας παραγωγής ροδίου χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή τριοδικών καταλυτών.<sup>[6]</sup> Το ρόδιο αποτελεί το βασικότερο στοιχείο στον εμπορικό καταλυτικό μετατροπέα για την αναγωγή των NO<sub>x</sub>, εφόσον έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής διασπαστικής ρόφησης του NO (μέσω της αντίδρασης  $2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$ ). Μάλιστα, η N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O εκλεκτικότητα που επιτυγχάνει προσεγγίζει το 100%, ιδιαίτερα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Το Rh όμως, είναι σπανιότερο των παραπάνω ευγενών μετάλλων (Pt και Pd), γεγονός που το καθιστά και σημαντικά ακριβότερο. Γίνεται λοιπόν εύκολα αντιληπτό, ότι οποιαδήποτε μείωση ή ολοκληρωτική αντικατάσταση του ακριβού και σπάνιου Rh, χωρίς όμως μείωση της απόδοσης του μετατροπέα, θα ήταν επιθυμητή. Εκτός του οικονομικού οφέλους που αυτό θα προσέφερε, τεράστιο θα ήταν και το περιβαλλοντικό όφελος, καθώς η κύρια κατανάλωση του Rh προέρχεται από τους καταλυτικούς μετατροπείς.

Παρακάτω εμφανίζεται ένας πίνακας με την αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυχεία της Ν. Αφρικής.

**Πίνακας 2.1:** Αναλογίες των Pt, Pd και Rh στα ορυχεία της Νότιας Αφρικής<sup>[2]</sup>

Ορυχείο	Pt	Pd	Rh
<b>Merensky</b>	19,6	8,3	1
<b>UG</b>	5,2	4,4	1
<b>Platreef</b>	14	15,3	1

- **Ιρίδιο (Ir):** Το Ιρίδιο αποτελεί ιδανικότερο καταλύτη ακόμα και από το Rh, όσον αφορά την αναγωγή του NO προς N<sub>2</sub>. Η αδυναμία του συγκεκριμένου μετάλλου έγκειται στην ευκολία που έχει να σχηματίζει πτητικά οξείδια. Οι καταλυτικές ιδιό-

τητες του Ιριδίου και η χρήση του στην Τριοδική Κατάλυση θα αναλυθούν στο **Κεφάλαιο 3**.

Τα ευγενή μέταλλα προστίθενται συνήθως με εμποτισμό του καταλυτικού φορέα (κεραμικό υλικό και υπόστρωμα γ-αλούμινας) με κάποιο υδατοδιαλυτό άλας του μετάλλου. Αφού εμποτισθεί ο καταλυτικός φορέας από το άλας, ακολουθεί η πύρωση του καταλύτη σε υψηλή θερμοκρασία.<sup>[2]</sup>

- Εναλλακτικοί καταλύτες: Υπάρχουν και άλλα ευγενή μέταλλα που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες σε έναν μετατροπέα. Τελικά όμως, για διαφορετικούς λόγους το καθένα, η χρήση τους κρίνεται μη ικανοποιητική έως και απαγορευτική. Παράδειγμα αποτελεί το Ρουθήνιο (Ru) το οποίο παρουσιάζει καλή συμπεριφορά κατά την αναγωγή του NO, μόνο όμως σε αναγωγικό περιβάλλον, περιβάλλον το οποίο οδηγεί σε απώλειες καυσίμου. Παρουσιάζει και αυτό, την ευκολία σχηματισμού πτητικών ενώσεων, επομένως η χρήση του στον καταλυτικό μετατροπέα κρίνεται απαγορευτική. Ο Χαλκός και άλλα μη ευγενή μέταλλα θα μπορούσαν, ενδεχομένως, να προσφέρουν καλή De-NO<sub>x</sub> απόδοση, με βασικό τους μειονέκτημα όμως, την εύκολη δηλητηρίασή τους, συγκριτικά, πάντα, με τα ευγενή μέταλλα.<sup>[2]</sup>

## 2.5 Εκλεκτικότητα

Σημαντικό χαρακτηριστικό των καταλυτών αποτελεί η εκλεκτικότητά τους. Για πολύπλοκες αντιδράσεις, οι οποίες περιγράφονται από περισσότερες από μια εξισώσεις ρυθμού, σπουδαίο ρόλο παίζει η εκλεκτικότητα του καταλύτη. Η ικανότητα του να επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή κάποιου προϊόντος στις πολύπλοκες αντιδράσεις, αποτελεί από βιομηχανική άποψη, την σημαντικότερη ιδιότητά του καταλύτη. Έστω ότι πραγματοποιούνται οι παρακάτω παράλληλες αντιδράσεις :



Για τον προσδιορισμό της εκλεκτικότητας του καταλύτη να επιταχύνει την αντίδραση ως προς την παραγωγή ορισμένου προϊόντος, έστω του B, εισάγεται η παράμετρος Y<sub>B</sub>. Y<sub>B</sub> ονομάζεται η εκλεκτικότητα του καταλύτη προς το B και ορίζεται ως

$$S_B = \frac{C_B}{C_{A0} - C_A}$$

Ενώ η απόδοση ως προς το B ορίζεται:

$$Y_B = S_B \times X_A = \frac{C_B}{C_{A0}} .$$

## 2.6 Καταλυτική απενεργοποίηση

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι καταλύτες δεν καταναλώνονται κατά την διάρκεια των αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος. Παρόλα αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιούνται επ΄

άπειρον εξαιτίας της αλλοίωσης που υφίστανται με την πάροδο του χρόνου και την σταδιακή δηλητηρίασή τους.

Ο κύριος λόγος απενεργοποίησης των στερεών καταλυτών είναι η εκλεκτική δηλητηρίαση. Κατ' αυτήν, εμποδίζεται η καταλυτική ικανότητα του στερεού, αφού προσροφώνται εκλεκτικά στις δραστικές θέσεις ορισμένες ουσίες. Οι πιο συνηθισμένες ουσίες, είναι ενώσεις του θείου, του αζώτου, του μολύβδου και των αλογόνων, που βρίσκονται στην τροφοδοσία. Χαρακτηριστικά στοιχεία που επιφέρουν απενεργοποίηση του καταλύτη (με τη σειρά δραστικότητας) είναι :



Η αναγέννηση καταλύτη που έχει υποστεί εκλεκτική δηλητηρίαση είναι πολύ δύσκολη.

Άλλη αιτία απενεργοποίησης αποτελεί η μη εκλεκτική δηλητηρίαση. Πραγματοποιείται όταν στην επιφάνεια του καταλύτη, εναποτίθενται ανθρακούχα υπολείμματα (κωκ), κυρίως σε αντιδράσεις που συμμετέχουν υδρογονάνθρακες. Ένας τέτοιος καταλύτης μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί με την καύση του επιφανειακού κωκ.

Τέλος, στους στερεούς καταλύτες, μειώνεται η δραστική τους επιφάνεια, λόγω της συγκόλλησης σωματιδίων με αποτέλεσμα την σταδιακή απενεργοποίησή τους.

## Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 2

[1] Παπαγιαννάκος Νίκος, Σημειώσεις Παραδόσεων, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΙΙ, Εφαρμογή της Κατάλυσης στις Χημικές Διεργασίες

[2] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα

[3] Διδακτορική Διατριβή «Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt» Παπαβασιλείου Αγγελική, Αθήνα, 2009

[4] Chirstopher Depcik, Dennis Assanis «One-dimensional automotive catalyst modeling» Progress on Energy and Combustion Science 31 (2005) 308-369, USA

[5] <https://slidetodoc.com/engine-emission-control-by-three-way-catalytic-converter/>

[6] Διδακτορική Διατριβή «Προσδιορισμός των στοιχείων της ομάδας της πλατίνας σε σωματίδια από τις εκπομπές των καταλυτών βενζινοκίνητων οχημάτων και αξιολόγηση της κατάστασης του καταλύτη» Μιχαήλ Σ. Παρασκευάς, Αθήνα, Απρίλιος 2013

[7] Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.

### 3. Καταλύτες Ir στην οξείδωση του CO

#### Εισαγωγή

Για να θεωρηθεί κατάλληλος ένας καταλύτης για την οξείδωση του CO, πρέπει να παρουσιάζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και να έχει την ικανότητα να παραμένει σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες.<sup>[1]</sup> Η οξείδωση του CO ήταν, και παραμένει μέχρι και σήμερα, μια από τις πιο διεξοδικά μελετημένες καταλυτικές αντιδράσεις.<sup>[2]</sup> Μελέτες έχουν γίνει σε ποικίλα εναλλακτικά καταλυτικά συστήματα συμπεριλαμβανομένων:

- i) ευγενή μέταλλα, όπως ο Au<sup>[3]</sup>, το Pt<sup>[4]</sup> και το Pd<sup>[5]</sup>
- ii) μη ευγενή μέταλλα, όπως ο Cu<sup>[6]</sup> και το Ni<sup>[7]</sup>
- iii) και στοιχεία που δεν περιέχουν μέταλλα<sup>[8]</sup>

Από τα παραπάνω υλικά, τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για τον λόγο αυτό, και παρόλη την μικρή διαθεσιμότητά τους και το υψηλό τους κόστος, χρησιμοποιούνται ευρέως στην οξείδωση του CO<sup>[9]</sup>. Το Ir εκτός του ότι αποτελεί ένα σχετικά φθινό ευγενές μέταλλο, είναι επιπλέον και υψηλά αποδοτικό στη μείωση του CO αλλά και άλλων απαερίων όπως των NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, H/Cs.

#### 3.1 Ιρίδιο ως καταλύτης

##### Εισαγωγικά στοιχεία

Το χημικό στοιχείο Ιρίδιο (iridium) ανακαλύφθηκε το 1803 από τον S. Tennant. Είναι μέταλλο μετάπτωσης και βρίσκεται στην 9<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα, στη 6<sup>η</sup> περίοδο και στην Τρίτη σειρά του d block του περιοδικού πίνακα. Θεωρείται ευγενές μέταλλο με ατομικό αριθμό 77 και ανήκει στην “ομάδα του λευκόχρυσου”, PGMs, Platinum Group Metals. Έχει θερμοκρασία βρασμού 4428°C και θερμοκρασία τήξης 2466°C. Είναι το βαρύτερο στοιχείο της ένατης ομάδας και παρουσιάζει παρόμοια χημικά χαρακτηριστικά με το ρόδιο (Rh). Είναι επίσης, πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση στη θερμοκρασία δωματίου.

Το Ir είναι αδρανές παρουσία οξέων, γεγονός που αποθάρρυνε τις αρχικές προσπάθειες μελέτης των συμπλοκών του. Παρουσιάζει αριθμούς οξείδωσης (-I) - (+V), με ιδιαίτερο ενδιαφέρον τους αριθμούς οξείδωσης (-I), (0), (+I), (+III), οι οποίοι σταθεροποιούνται από οργανικούς υποκαταστάτες με π χαρακτήρα. Τα σύμπλοκα του Ir(III) βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στον τομέα των ηλιακών κελιών, των διόδων εκπομπής φωτός και της κατάλυσης.

##### Χημικές και Φυσικές Ιδιότητες

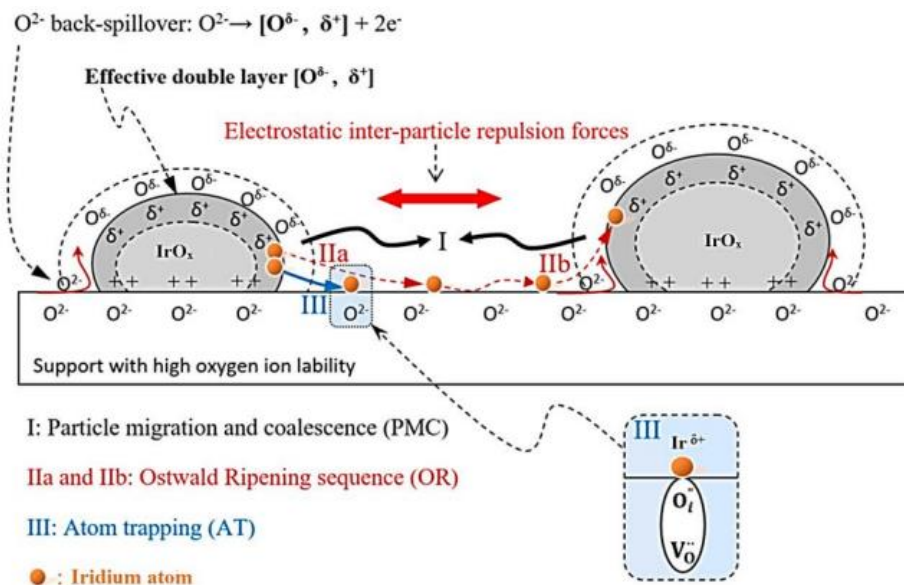
Όπως προαναφέρθηκε το Ιρίδιο ανήκει στην Τρίτη σειρά των μεταβατικών μετάλλων. Στα μέταλλα αυτά ανήκουν τα χημικά στοιχεία τα οποία δεν έχουν συμπληρωμένη την ομάδα των d ατομικών τροχιακών της προτελευταίας ηλεκτρονιακής στιβάδας. Λόγω των πολλών τροχιακών με παραπλήσια ενέργεια που διαθέτει το Ir, τα ηλεκτρόνια έχουν πολλές επιλογές ό-

ταν μεταβαίνουν από το ένα τροχιακό στο άλλο. Οι μεταβάσεις αυτές προϋποθέτουν απορρόφηση ενέργειας και στη συνέχεια επανεκπομπή της. Έτσι, δημιουργείται ένα διάχυτο (diffuse) φάσμα εκπομπής και γι' αυτόν το λόγο, το ιρίδιο ανήκει στο d-block του περιοδικού πίνακα. Αποτελεί το μέταλλο με την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα μεταξύ των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGMs), με τιμή που παραμένει σταθερή μεταξύ των 0-100 °C και κυμαίνεται στα 145 W/(m·K).

Εξαιτίας της σκληρότητας, της μεγάλης πυκνότητας και του υψηλού σημείου τήξης του, το Ιρίδιο είναι δύσκολο να κατεργαστεί. Παρ' όλες τις δυσκολίες κατεργασίας και το υψηλό κόστος, χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στις οποίες αξιοποιούνται οι μεταλλουργικές του ιδιότητες. Επιπλέον, το ιρίδιο είναι ένα παραμαγνητικό μέταλλο, καθώς τα μονήρη ηλεκτρόνια που διαθέτει συμπεριφέρονται ως στοιχειώδεις μαγνήτες και έλκονται από μαγνητικά πεδία, ενώ ταυτόχρονα είναι και αγωγίμο. Η τάση των ατμών του είναι αμελητέα και μετρήσιμη μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (φθάνει στην 1 Atm στους 4659 °C).<sup>[10]</sup>

### **Καταλυτικές Ιδιότητες Ιριδίου**

Στην τριοδική κατάλυση, το Ir υπερσχύει των άλλων μετάλλων που βρίσκονται στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα, όπως του Pt και Au, καθώς παρουσιάζει υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια, η οποία οδηγεί στην καλύτερη διασπορά του στον φορέα.<sup>[2]</sup> Επιπλέον, αποτελεί ένα σχετικά φθηνό μέταλλο με πολύ καλές ιδιότητες τόσο στην οξειδωση του CO όσο και στην αναγωγή των NO<sub>x</sub>. Ωστόσο, η μεγάλη τάση για συσσωμάτωση στον φορέα σε υψηλές θερμοκρασίες (~450°C) και σε οξειδωτικό περιβάλλον, καθιστούσε έως πρότινος, δύσκολη την εφαρμογή του Ir ως καταλύτη.<sup>[12]</sup> Σε πρόσφατες μελέτες, οι Yentekakis et al.<sup>[11-13]</sup> υποστήριξαν ότι με την προσθήκη φορέων στο Ir, οξειδία με υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC) όπως η σύρια ή/και μικτά οξείδια που περιέχουν ζιρκόνια πραγματοποιείται σταθεροποίηση του μετάλλου. Κατά αυτόν τον τρόπο, διασπείρονται νανοσωματίδια Ir, τα οποία σχηματίζουν μια διπλή στιβάδα [O<sup>δ-</sup>, δ+] στην εξωτερική τους επιφάνεια (**Εικόνα 3.1**). Οι οξειδωτικές συνθήκες και οι υψηλές θερμοκρασίες, είναι ευνοϊκές για την αυθόρμητη δημιουργία της ενεργούς διπλοστοιβάδας, όπως έχει περιγραφεί από τους Βαγενά και Βερύκιο, κατά την ερμηνεία φαινομένων αλληλεπίδρασης μεταξύ μετάλλου-φορέα (metal-support-interactions).<sup>[30]</sup> Από τη στιγμή δημιουργίας της ενεργούς διπλοστοιβάδας γύρω από τους κρυσταλλίτες, μέσω του μηχανισμού Ostwald και λόγω των ομώνυμων φορτίων, δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις. Κατά αυτόν τον τρόπο, ενισχύεται η αντίσταση των κρυσταλλίων και αποφεύγεται η μεταξύ τους συσσωμάτωση.<sup>[14][15]</sup>



**Εικόνα 3.1:** Μηχανισμός σχηματισμού της αποτελεσματικής διπλής στιβάδας  $[O^{\delta-}, \delta^+]$  και ο ρόλος της σε επιφανειακά καταλυτικά φαινόμενα και στην αναστολή της πυροσυσσωμάτωσης μετάλλων (I.V Gentekakis et. al 2017).

Αξιοσημείωτη είναι και η δράση υποστηριγμένων καταλυτών Ir στην αναγωγή των  $NO_x$ , γεγονός που τον καθιστά έναν πολλά υποσχόμενο καταλύτη. Μελέτες που πραγματοποιήσαν οι Ohnishi και Iwamoto, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι καταλύτες Ιριδίου υποστηριγμένοι σε οξείδια του αργιλίου ( $Ir/Al_2O_3$ ) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποσύνθεση του  $N_2O$ , σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $400^\circ C$  ακόμη και παρουσία οξυγόνου.<sup>[10][16]</sup>

### Διασπορά ενεργούς φάσης

Η διασπορά της ενεργούς φάσης σε έναν φορέα (μέγεθος κρυσταλλιτών) αποτελεί παράμετρο κλειδί στην ετερογενή κατάλυση που καθορίζει την ανά μονάδα μάζας απόδοση ενός καταλύτη. Μικροί κρυσταλλίτες, σημαίνει μεγάλος αριθμός ενεργών κέντρων, και επομένως μεγάλη απόδοση/μονάδα μάζας. Επίπτονες συνθήκες κατά τη διάρκεια λειτουργίας των καταλυτών, μπορεί να προκαλέσουν συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών της ενεργούς φάσης με καταστροφικές συνέπειες στην νανοδομή τους. Κατά συνέπεια, λόγω του μειωμένου πληθυσμού ενεργών κέντρων μειώνεται και ο ρυθμός. Τέτοιες συνθήκες, μπορεί να θεωρηθεί η λειτουργία ενός καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες υπό οξειδωτική ή αναγωγική ατμόσφαιρα (θερμική γήρανση), με την πρώτη περίπτωση να θεωρείται επιβλαβέστερη (sintering). Η ανάπτυξη ανθεκτικών, αντιστεκούμενων στην συσσωμάτωση καταλυτών, αποτελεί φλέγον θέμα στην ετερογενή κατάλυση.<sup>[17]</sup> Όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία τα ευγενή μέταλλα είναι αρκετά ευαίσθητα στην οξειδωτική θερμική γήρανση και λιγότερο στην αναγωγική, με σειρά μειούμενης σταθερότητας:

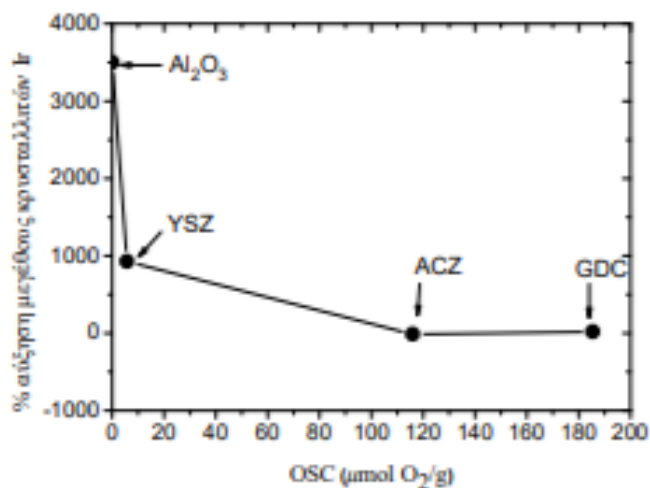
$Rh > Pt > Ir > Ru$  σε οξειδωτική θερμική γήρανση και

$Ir \geq Ru > Rh > Pt$  σε αναγωγική θερμική γήρανση <sup>[18]</sup>

Σύμφωνα με μελέτες, το Ir, καταλύτης ευαίσθητος στην οξειδωτική θερμική γήρανση, μπορεί να σταθεροποιηθεί αποτελεσματικά ακόμα και στους  $750-800^\circ C$ , αρκεί να εναποτεθεί σε φορείς που διαθέτουν ευμετάβλητο (ευκίνητο) πλεγματικό οξυγόνο<sup>[11][19]</sup>, για παράδειγμα φορείς που περιέχουν  $CeO_2$  στην σύνθεσή τους. Μελέτες της αντίστασης σε συσσωμάτωση

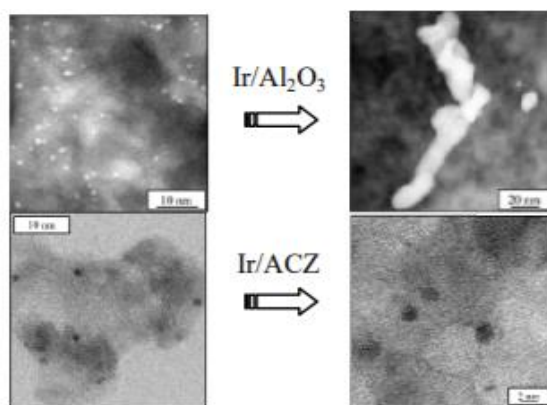


νανοκρυσταλλινών Ir, υποστηριγμένων σε μια σειρά φορέων με μηδαμινή ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μικρή (Yttria-Stabilized Zirconia/YSZ) έως και αξιοσημείωτη ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{ACZ}$ , Gadolinium-Doped Ceria/GDC) ευμεταβλητότητα (lability) πλεγματικού οξυγόνου, έδειξαν ότι στους τελευταίους, το Ir αντιστέκεται στη συσσωμάτωση, σε αντίθεση με τους πρώτους, πάνω στους οποίους η συσσωμάτωση του Ir είναι ραγδαία (**Εικόνα 3.2**).



**Εικόνα 3.2:** Ποσοστιαία αύξηση μεγέθους κρυσταλλινών Ir, ανάλογα με τον φορέα που εναποτίθεται, μετά από συνθήκες οξειδωτικής θερμικής γήρανσης (20% O<sub>2</sub>/He, 1h, T=750 °C)<sup>[17]</sup>

Όπως γίνεται αντιληπτό, στον καταλύτη Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  η συσσωμάτωση των κρυσταλλινών Ir είναι τεράστια (από 1nm → έως 300nm), ενώ στον ACZ, με μόλις 10% CeO<sub>2</sub>, δεν υφίσταται καμία συσσωμάτωση.



**Εικόνα 3.3:** Ενδεικτικές εικόνες TEM σε φρέσκους (αριστερά) και γηρασμένους (δεξιά) καταλύτες Ir/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και Ir/ACZ.<sup>[17]</sup>

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά του Ιριδίου υποστηριγμένου σε φορέα οξειδίου του αργιλίου ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) και μικτών οξειδίων αργιλίου-δημητρίου και ζirkονίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) με διαφορετική κάθε φορά σύσταση.

## 3.2 Φορείς

### Εισαγωγικά στοιχεία

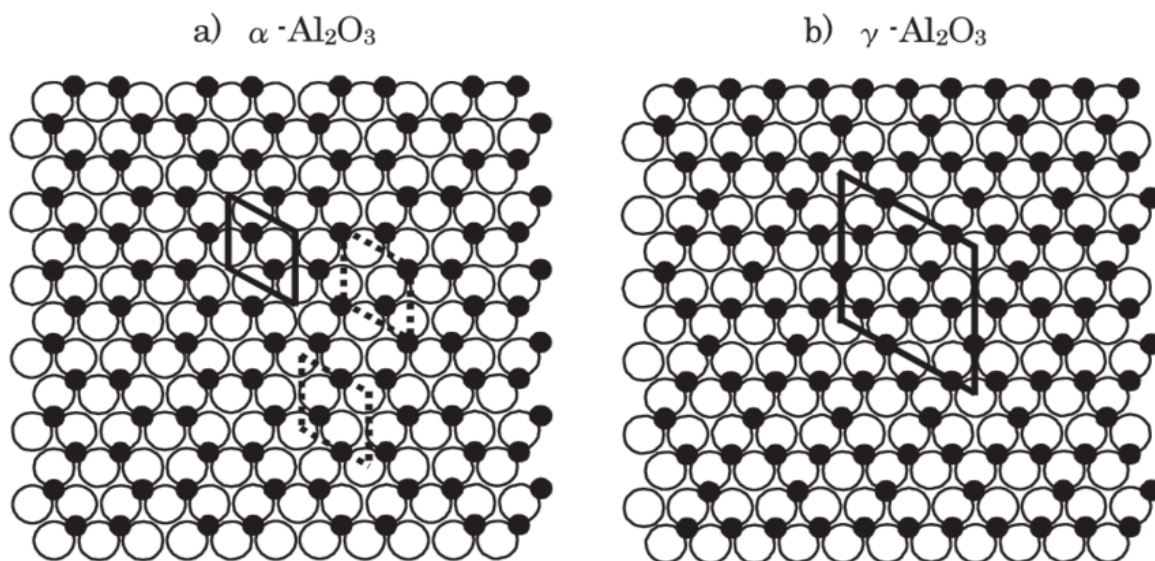
Οι φορείς είναι κατά κύριο λόγο οξείδια μετάλλων (όπως το οξείδιο του αργιλίου ή αλούμινα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), το οξείδιο του ζirkονίου ή ζirkόνια ( $\text{ZrO}_2$ ), το οξείδιο του δημητρίου ή σύρια ( $\text{CeO}_3$ ), το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ή ενεργός άνθρακας (activated carbon) ή κάποιος ζεόλιθος. Κοινό όλων των φορέων αποτελεί η υψηλή ολική ειδική τους επιφάνεια. Οι φορείς χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα, πάνω στο οποίο διασπείρεται η ενεργός φάση του καταλύτη, με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής ειδικής επιφάνειας και τη ενίσχυση της απόδοσης και της σταθερότητάς του. Επιπλέον, καταφέρνουν να αυξήσουν τη μηχανική αντοχή αλλά και την αντίσταση του καταλύτη στους δηλητηριασμούς. Ο ρόλος που αποκτά ο φορέας στη διασπορά των ενεργών θέσεων του μετάλλου, έχει επίσης ως αποτέλεσμα, την μείωση του συνολικού κόστους του καταλύτη.<sup>[20]</sup> Βασικό κριτήριο για την επιλογή ενός φορέα αποτελεί η αλληλεπίδραση του φορέα-μετάλλου. Φαινόμενα όπου ο φορέας είχε αρνητική επίδραση στην ενεργότητα ή/και στην εκλεκτικότητα του καταλύτη έχουν παρατηρηθεί από παλιά «*Πρώτη Επίδραση Schwab*» και περιγράφεται σήμερα ως «*ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα*» (**Strong Metal-Support Interactions**, SMSI).<sup>[14]</sup>

### 3.2.1 Οξείδια του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

#### **Ιδιότητες**

Εμφανίζονται πολλοί τύποι αλούμινας, καθένας από τους οποίους χαρακτηρίζεται από διαφορετική κρυσταλλική δομή, κατανομή μεγέθους πόρων και ειδική επιφάνεια. Οι κύριες κρυσταλλικές δομές της αλούμινας είναι η  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  και η  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  είναι ο σημαντικότερος καταλυτικός φορέας και αποτελεί την μορφή με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Η  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή της αλούμινας. Η  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  και η  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζουν επίσης θερμικά σταθερή δομή (περισσότερο από την  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, όπως οι καταλύτες που βρίσκονται κοντά στον θάλαμο καύσης (close couple catalysts) για την αντιμετώπιση των απερίων κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα.<sup>[22]</sup>

Η αλούμινα ένα υλικό σχετικά φθινό, με καλή θερμική αγωγιμότητα και με καθαρότητα 94%.<sup>[23]</sup> Σχηματίζεται από την αφυδάτωση σε χαμηλές θερμοκρασίες (<450°C) των υδρόξυ-οξειδίων του αργιλίου γιψίτης και βοεμίτης. Χρησιμοποιείται στην κατάλυση ως καταλύτης ή ως φορέας/υπόστρωμα καταλύτη, στη χρωματογραφία και σε ιοντοανταλλακτικά υλικά. Οι στηριζόμενοι σε αλουμίνα καταλύτες αποτελούν τους πιο ευρέως γνωστούς καταλύτες αφού είναι αποτελεσματικοί σε αντιδράσεις όπως στην οξείδωση του CO και διάφορων οργανικών μορίων καθώς και στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με υδρογονάνθρακα ή αμμωνία. Παρ' όλο που τις περισσότερες φορές, η  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αποτελεί τον φορέα του καταλύτη, συμμετέχει κι αυτή είτε στην κύρια επιθυμητή αντίδραση, είτε στις ανεπιθύμητες αντιδράσεις.<sup>[24]</sup>



**Εικόνα 3.4:** Κρυσταλλικές δομές : a)  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και b)  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ο ρόμβος αντιπροσωπεύει μια μονάδα κυττάρου.<sup>[21]</sup>

### Εφαρμογές

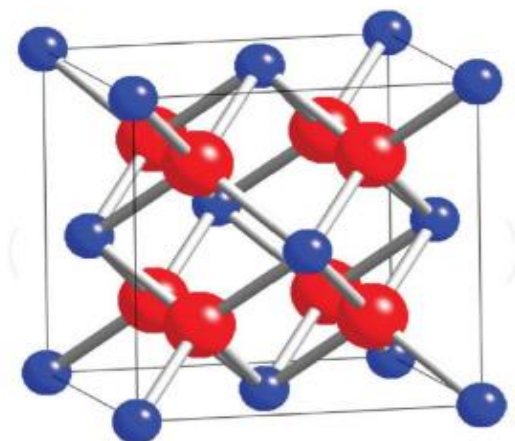
Ίσως η πιο γνωστή εφαρμογή της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι η χρήση της στην τριοδική κατάλυση. Πιο συγκεκριμένα, η  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  χρησιμοποιείται ως φορέας πολύτιμων μετάλλων, όπως το Rh, Pt, Pd, η οποία επιτυγχάνει την αύξηση της ενεργούς φάσης των μετάλλων αυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απαιτούμενης ποσότητας στα πολύτιμα αυτά μέταλλα, την αύξηση του χρόνου ζωής καθώς και την αύξηση της αντίστασης στα δηλητήρια των καταλυτών.

### 3.2.2 Οξείδια του δειμτρίου ( $\text{CeO}_2$ )

#### Ιδιότητες

Το  $\text{CeO}_2$  έχει την ικανότητα να απελευθερώνει και να δεσμεύει οξυγόνο υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα. Συγκριτικά με άλλα οξείδια μετάλλων, όπως το  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_x$  και το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , το  $\text{CeO}_2$  παρουσιάζει βέλτιστη Ικανότητα Αποθήκευσης Οξυγόνου OSC.<sup>[27][28]</sup> Αυτή η ικανότητα, οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί εύκολα να μεταβεί από την “ $\text{Ce}^{+4}$ ” στην “ $\text{Ce}^{+3}$ ” οξειδωτική του κατάσταση και αντίστροφα. Επιπλέον, εάν το  $\text{CeO}_2$  έρθει σε επαφή με κάποιο ευγενές μέταλλο, όπως αυτά που προαναφέρθηκαν στο **Κεφάλαιο 2**, τότε η ιδιότητά του αυτή ενισχύεται, καθώς το μέταλλο μπορεί να βοηθήσει στη μεταφορά του οξυγόνου από την κυρίως μάζα στην επιφάνεια.<sup>[26]</sup> Αξιοσημείωτη είναι και η χαρακτηριστική συνεισφορά του  $\text{CeO}_2$  στη διασπορά του μετάλλου. Για τον λόγο αυτό, αποτελεί βασικό στοιχείο στην Τριοδική Κατάλυση και συμβάλλει στην μείωση των εκπομπών  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  και υδρογονανθράκων από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Οι περισσότεροι τριοδι-

κοί καταλύτες χρησιμοποιούν, εκτός του ευγενούς μετάλλου, υλικά που έχουν ως βάση τη  $\text{CeO}_2$ , η οποία είναι αρκετά δραστική όσον αφορά την οξείδωση του CO. Επιπλέον, ενισχύοντας τον καταλύτη με κάποιο οξείδιο μειώνεται η χρήση του ευγενούς μετάλλου, το οποίο είναι ακριβότερο, επομένως επιτυγχάνεται οικονομικό όφελος. Η προσθήκη  $\text{CeO}_2$  στο ευγενές μέταλλο βελτιώνει τη δραστικότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη κατά την διαδικασία της οξείδωσης του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες.<sup>[9][24]</sup>



**Εικόνα 3.5:** Κρυσταλλική δομή  $\text{CeO}_2$ . Οι μπλε και οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα ιόντα  $\text{Ce}^{+4}$  και  $\text{O}^{2-}$  αντίστοιχα.<sup>[25]</sup>

### Εφαρμογές

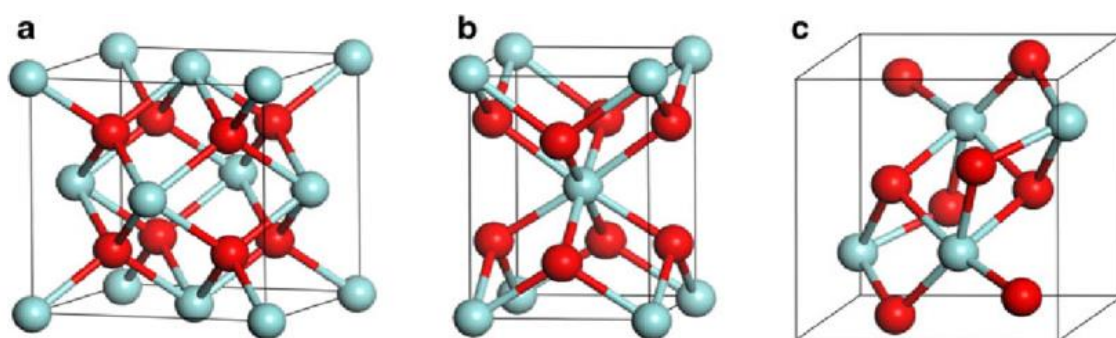
Εκτός της βασικής του εφαρμογής στην TWC, το  $\text{CeO}_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρύτερα στην κατάλυση. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να βρει εφαρμογή σε μηχανές εσωτερικής καύσης, ως ένα σύστημα αποθήκευσης του οξυγόνου. Επίσης, καταφέρνει να βελτιώσει την διασπορά των ευγενών μετάλλων στο υποστηρικτικό υλικό αλλά και να αυξήσει την θερμική σταθερότητα του αδρανούς υποστηρικτικού υλικού. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προωθητής καταλυτικών αντιδράσεων μετατόπισης αερίου-ύδατος (**Water Gas Shift: WGS**) καθώς και ως προωθητής σε καταλυτική οξείδωση και απομάκρυνση ιχνών CO από μείγματα με  $\text{H}_2$  μέσω της οξείδωσης. Για να βελτιωθούν οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του  $\text{CeO}_2$  συχνά γίνεται ανάμειξη με  $\text{ZrO}_2$ , όπου δημιουργούνται στερεά διαλύματα με τύπο  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ .

### 3.2.3 Οξείδια του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ )

#### Ιδιότητες

Το  $\text{ZrO}_2$  ανάλογα την δομή του, μονοκλινή, τετραγωνική ή κυβική, μπορεί να καταταχθεί σε μια κρυσταλλική ομάδα. Η δομή του  $\text{ZrO}_2$  σε θερμοκρασία δωματίου και παρουσία προ-σμίξεων είναι μονοκλινής, μπορεί όμως να μετατραπεί σε τετραγωνική σε θερμοκρασία κοντά

στους 1200°C. Όταν κατιόντα όπως το  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ , αντικαταστήσουν το  $Zr^{4+}$  στο  $ZrO_2$ , αυτά σταθεροποιούν την κυβική δομή του. Τα στερεά διαλύματα που έχουν παραχθεί με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται πλήρως σταθεροποιημένα οξείδια του ζirkονίου (**Fully Stabilized Zirconia : FSZ**) όπως τα  $ZrO_2-MgO$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-CaO$ . Μερικώς σταθεροποιημένα οξείδια του ζirkονίου (**Partially Stabilized Zirconia:PSZ**) ονομάζονται οι ενώσεις που δημιουργούνται από μικρές προσμίξεις των σταθεροποιημένων οξειδίων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η ανθεκτικότητα του σταθεροποιημένου  $ZrO_2$  στη θραύση μειώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-300°C), σε περιβάλλον με υγρασία ή υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα την μείωση των μηχανικών του ιδιοτήτων περιορίζοντας έτσι την χρήση του σε πολλές εφαρμογές. Ύστερα από έρευνες, που διεξήγαγαν οι Li et al.<sup>[24]</sup>, αποδείχθηκε ότι το  $Ce^{4+}$  δρα καλύτερα ως σταθεροποιητής του  $ZrO_2$  συγκριτικά με κάποιο τρισθενές κατιόν.



**Εικόνα 3.6:** Κρυσταλλικές δομές του  $ZrO_2$  : a) κυβική δομή b) τετραγωνική δομή και c) μονοκлинή δομή. Κόκκινες σφαίρες: οξυγόνο, μπλε σφαίρες: άτομα ζirkονίου.<sup>[29]</sup>

### Εφαρμογές

Το  $ZrO_2$  λόγω των ηλεκτρολυτικών ιδιοτήτων του, της θερμικής σταθερότητας καθώς και της ιοντικής του αγωγιμότητας, αποτελεί καλό καταλύτη ή/και υποστηρικτική καταλυτών και χρησιμοποιείται ευρέως ως στερεός καταλύτης στις κυψέλες καυσίμων (fuel cells) και στις ηλεκτρολυτικές κυψέλες. Σύμφωνα με τις έρευνες του Lee και των συνεργατών του, οι ηλεκτρολύτες που περιέχουν  $CeO_2$  στους 800°C και οι ηλεκτρολύτες που περιέχουν  $ZrO_2$  στους 1000°C, εμφανίζουν πανομοιότυπες τιμές ιοντικής ισχύος, γεγονός που βοηθά στην μείωση της θερμοκρασιακής λειτουργίας των ηλεκτροχημικών συσκευών κατά 200°C. Επιπλέον, οι νανοκρύσταλλοι του  $ZrO_2$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά-ξενιστές για τα ιόντα των σπανίων γαιών, με σημαντική εφαρμογή στην κατάλυση. Όπως προαναφέρθηκε, εάν στο οξείδιο του δημητρίου ( $CeO_2$ ) προστεθεί το  $ZrO_2$  παράγονται στερεά διαλύματα  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ . Η τροποποίηση αυτή αυξάνει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, εάν εφαρμοστεί στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα των αυτοκινήτων, επιταχύνει την οξείδωση των υδρογονανθράκων και του CO με ταυτόχρονη την αναγωγή των  $NO_x$ . Όπως έχει προαναφερθεί, όταν ένα καύσιμο καίγεται, έχει χαρακτηριστικό λόγο αέρα-καυσίμου ( $\frac{air}{fuel} = \frac{A}{F}$ ). Μικρή τιμή του λόγου αυτού, σημαίνει ότι ο τροποποιημένος καταλύτης  $CeO_2-ZrO_2$  απελευθερώνει οξυγόνο που οδηγεί στην οξείδωση των υδρογονανθράκων και του CO. Μεγάλη τιμή του λόγου αυτού, σημαίνει ότι δεσμεύεται το οξυγόνο, με αποτέλεσμα την αναγωγή

των NO<sub>x</sub>. Αυτή η ικανότητα είναι γνωστή ως Ικανότητα Αποθήκευσης Οξυγόνου (**Oxygen Storage Capacity: OSC**).

### 3.2.4 Μικτά Οξείδια

Μικτά οξείδια μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τους συνδυασμούς που περιέχουν οξυγόνο δύο ή περισσότερων μεταλλικών ιόντων, είτε σε διαφορετικές αναλογίες είτε στην αυστηρά στοιχειομετρική. Μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα την κρυσταλλική τους δομή σε σκόνη ή στη μορφή των μονών κρυστάλλων. Τα οξείδια των μετάλλων χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατάλυση είτε ως ενεργές φάσεις, είτε σαν υποστηρίγματα. Κάποια από τα χαρακτηριστικά των μικτών οξειδίων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι η επιλεκτική τους δράση, η εύκολη αναγέννησή τους και το χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Επιπλέον, λόγω των οξειδοαναγωγικών τους αντιδράσεων έχουν μελετηθεί εκτενώς και χρησιμοποιούνται ευρέως σε καταλυτικές εφαρμογές τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση.



## Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 3

- [1] Drosou C., Fountouli T.V., Stratakis A., Charisiou N. D., Goula M. A. and Yentekakis I.V. CO abatement via Ir-based catalysts: effect of the support and preparation method on catalytic activity and stability. CEST 2021, Athens
- [2] Haotian Zhang, Siyuan Fang & Yun Hang Hu « Recent advances in single-atom catalysts for CO oxidation », Catalysis Reviews, Science and Engineering, 2020
- [3] Liu J.C, Wang Y.G and Li J. (2017), Toward rational design of oxide-supported single-atom catalysts: Atomic dispersion of gold on ceria, J. Am. Chem. Soc., 139, 6190-6199
- [4] Yentekakis I.V., Neophytides S. and Vayenas C.G. (1988), Solid electrolyte aided study of the mechanism of CO oxidation on polycrystalline platinum, J. Catal., 111, 152-169
- [5] Wang X., Chen J.n, Zeng J., Wang Q., Li Z., Qin R., Wu C., Xie Z. and Zheng L. (2017), The synergy between atomically dispersed Pd and cerium oxide for enhanced catalytic properties, Nanoscale, 9, 6643-6648
- [6] Zou X.-P., Wang L.-N., Li X.-N., Liu Q.-Y., Zhao Y.-X., Ma T.-M. and He S.-G. (2018), Noble-metal-free single-atom catalysts  $\text{CuAl}_4\text{O}_{7-9}$  for CO oxidation by  $\text{O}_2$ , Angew. Chem. Int. Ed., 57 10989-10993
- [7] Wang H., Dong J., Allard L., Lee S., Oh S., Wang J., Li W., Shen M. and Yang M. (2019), Single-site Pt/La-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stabilized by Ba as an active and stable catalyst in purifying CO and  $\text{C}_3\text{H}_6$  emissions, Appl. Catal. B., 244, 327-339
- [8] Esrafil M.D, and Heydari S. (2019), A promising and new single-atom catalyst for CO oxidation: Si-embedded  $\text{MoS}_2$  monolayer, J. Phys. Chem. Solids, 135, 109123
- [9] H. J. Kim, M. G. Jang, D. Shin, and J. W. Han, «Design of Ceria Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation» ChemCatChem., 12, 11-26, 2020
- [10] Διπλωματική εργασία, Καμπούρη Σταυρούλα-Αλίνα «Καταλυτική διάσπαση του υποξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), σε καταλύτες ιριδίου και φωσφιδίων », Χανιά, 2015
- [11] 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.
- [12] Yentekakis I.V., Goula G., Kampouri S., Betsi-Argyropoulou I., Panagiotopoulou P., Taylor M.J., Kyriakou G. and Lambert R.M. (2018), Ir-catalysed nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) decomposition: Effect of Ir particle size and metal-support interactions, Catal. Lett., 148, 341-347
- [13] Goula G., Botzolaki G., Osatiashtiani A., Parlett C., Kyriakou G., Lambert R., and Yentekakis I.V. (2019), Oxidative thermal sintering and redispersion of Rh nanoparticles on supports with high oxygen ion lability, Catalysts, 9, 541.

- [14] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
- [15] Διπλωματική εργασία «Δραστικότητα περοβσκιτικών υλικών σε συνδυασμό με Ir για την οξείδωση του CO», Νικολάου Βασίλειος, Χανιά, 2021
- [16] C. Ohnishi, S. Iwamoto, M. Inoue. Direct decomposition of nitrous oxide in the presence of oxygen over iridium catalyst supported on alumina. Katsura, Kyoto, Japan, 19 August 2007.
- [17] Ιωάννης Γεντεκάκης, «Μια επιπρόσθετη σημαντική δράση της ενεργούς (ηλεκτρικής) διπλοστοιβάδας στην ετερογενή κατάλυση», 14<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Πάτρα, 2016
- [18] R.M.J. Fiedorow, B.S. Chadar, S.E Wanke, J. Catal., 51, (1978) 193
- [19] Yentekakis, I.V., Goula G., Panagiotopoulou P., Katsoni A., Diamantopoulos E., Mantzavinos D., Delimitis A., 2015. Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma$ -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
- [20] Διπλωματική εργασία «Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου σε διμεταλλικούς και μονομεταλλικούς καταλύτες με βάση το Ni-Ir και Ni», Χριστίνα Παπαζαχαρία, Χανιά, 2020
- [21] M. Yoshitake, S. Bera, Y. Yamauchi, W. Song «The growth of Well-ordered Ultra-thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Cu-Al Alloy» National Institute for Materials Science, 1-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, 2003
- [22] 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, 2009
- [23] Μεταπτυχιακή Εργασία «Μελέτη της συμπεριφοράς και καταλυτική αξιολόγηση των υποστηριγμένων καταλυτών Rh, Ni & των διμεταλλικών Ru-Ni κατά τη διεργασία της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>)» Ανατολή Ροντογιάννη, Χανιά, 2017
- [24] Διδακτορική Διατριβή «Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Καταλυτική Συμπεριφορά Νανοδομημένων Υλικών CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», Αγαθάγγελος Κ. Ιωσηφίδης, Ιωάννινα, 2012
- [25] Mohamed M. Samy M. Ahmed «Computational Modelling of Ceria-Based Solid Oxide Fuel Cells Electrolyte Materials», 2019
- [26] Διδακτορική Διατριβή «Μελέτη φαινομένου της συνέργιας σε διφασικούς καταλύτες εκλεκτικής αναγωγής των οξειδίων του αζώτου», Νιάκοις Δημήτριος, Πάτρα, 2006
- [27] P. Li, X. Chen, Y. Li, J. W. Schwank, Catal. Today 2019, 327, 90-115
- [28] J. Kim, Y. Ryou, G. Hwang, J. Bang, J. Jung, Y. Bang, D. H. Kim, Korean J. Chem Eng. 2018, 35, 2185-2190
- [29] Y. Han, J. Zhu «Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts» Top. Catal. (2013) 56:1525-1541



---

**[30]** J. Nicole, D. Tsiplakides, C. Pliangos, X. Verykios, Ch. Comninellis, C. Vayenas, J. Catal. 204(2001)23.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθεί η πειραματική διαδικασία παρασκευής των μικτών οξειδίων ACZ καθώς και της σύνθεσης των καταλυτών Ir/ACZ. Επιπλέον, περιγράφονται οι διαδικασίες χαρακτηρισμού των καταλυτών καθώς και τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητάς τους.

Στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία, αρχικά πραγματοποιήθηκε η παρασκευή των καταλυτών Ir με φόρτιση 1wt%. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ίδιοι για όλους τους καταλύτες, με διαφορετική σύσταση κάθε φορά. Επιλέχθηκαν η γ-αλούμινα και τα μικτά οξείδια αλούμινα-σύρια-ζιρκόνια (ACZ). Η ποσότητα του εκάστοτε καταλύτη που τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα είναι 30mg. Στην ποσότητα αυτή το 1% του καταλύτη αποτελεί το υπό εξέταση ευγενές μέταλλο δηλαδή το ιρίδιο, ενώ το υπόλοιπο 99% αντιστοιχεί στον φορέα. Στις τρεις περιπτώσεις όπου ο καταλύτης περιέχει τα μικτά οξείδια (Ir/Al-Ce-Zr) τότε το 99% μοιράζεται σε αυτά, σε διαφορετική σύσταση κάθε φορά. Το 60% παραμένει στη γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ενώ το υπόλοιπο 40% χωρίζεται στα άλλα δύο οξείδια με αναλογίες: 25% Ce και 75% Zr, 50% Ce και 50% Zr, 75% Ce και 25% Zr. Ο γενικός τύπος που περιγράφει τη σύνθεση των καταλυτών που μελετήθηκαν είναι ο Ir / (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ce<sub>(x)</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>).

Οι ακριβείς αναλογίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.1:** Ακριβής σύσταση των φορέων των καταλυτών.

1% Ir - 99% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1wt% Ir / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$[(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_{60\%}-(\text{Ce-Zr})_{40\%}]_{99\%}$	$[(\text{Ce})_{25\%}-(\text{Zr})_{75\%}]_{40\%}$	1wt% Ir / (60wt% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40wt%Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> )
$[(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_{60\%}-(\text{Ce-Zr})_{40\%}]_{99\%}$	$[(\text{Ce})_{50\%}-(\text{Zr})_{50\%}]_{40\%}$	1wt% Ir / (60wt% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40wt%Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> )
$[(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_{60\%}-(\text{Ce-Zr})_{40\%}]_{99\%}$	$[(\text{Ce})_{75\%}-(\text{Zr})_{25\%}]_{40\%}$	1wt% Ir / (60wt% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40wt%Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> )

Ο σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της συμπεριφοράς την καταλυτικής ενεργότητα και σταθερότητας των προαναφερόμενων καταλυτών. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν χαρακτηρισμοί τους, όσον αφορά την ολική επιφάνειά τους, το ολικό πορώδες και το μέγεθος της διαμέτρου των κόκκων τους με τη βοήθεια της μεθόδου B.E.T. (*Brunauer-Emmett-Teller*). Επιπλέον, ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης ακτινών X σε σκόνη (XRD), η εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο

(H<sub>2</sub>-TPR) και τέλος η καταγραφή των ενεργών θέσεων του Ir πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της εκλεκτικής χημειορόφησης (H<sub>2</sub>-Chemisorption/H<sub>2</sub>-Titrations).

Για τη διευκόλυνση στον σχεδιασμό των διαγραμμάτων καθώς και στον μετέπειτα σχολιασμό τους, οι τέσσερις καταλύτες από εδώ και στο εξής θα αναφέρονται με τις ακόλουθες συντομογραφίες:

**Πίνακας 4.2:** Συντομογραφίες των καταλυτών

Καταλύτης με ακριβή σύσταση φορέα	Συντομογραφικά
1wt% Ir / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P
1wt% Ir / (60wt% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40wt%Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> )	Ir/ACZ-P1
1wt% Ir / (60wt% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40wt%Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> )	Ir/ACZ-P2
1wt% Ir / (60wt% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40wt%Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> )	Ir/ACZ-P3

## 4.1 Παρασκευή Καταλυτών

### 4.1.1 Παρασκευή μικτών οξειδίων Al-Ce-Zr (ACZ)

Τα μικτά οξείδια αλούμινας, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργοί φορείς, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (co-precipitation), όπως έχει περιγραφεί αναλυτικότερα από τους Paravasiliou et al. 2010<sup>[1]</sup>. Η σύνθεσή τους πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Φυσικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα υδατικά διαλύματα Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (98% Fluka), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99% Sigma-Aldrich) και Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (99% Sigma-Aldrich) χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις. Στη συνέχεια, υπολογίζονται οι ποσότητες του κάθε οξειδίου που απαιτούνται για την παρασκευή του τελικού δείγματος με περιεκτικότητα 60 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 40 wt% CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> με διαφορετικές κάθε φορά αναλογίες CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (0.25/0.75, 0.5/0.5, 0.75/0.25). Κάθε πρόδρομη ένωση διαλύεται χωριστά σε απεσταγμένο νερό για την δημιουργία διαλύματος 0.5M και ύστερα γίνεται ένωση όλων των πρόδρομων ενώσεων. Έπειτα, προστίθεται αμμωνία NH<sub>3</sub>, 25 v/v% με συνεχόμενη ανάδευση έως ότου το pH κυμανθεί στη τιμή 9. Όταν το pH σταθεροποιηθεί στο 10 αναδεύεται για ακόμα 3h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το πήκτωμα φιλτράρεται με χρήση φίλτρων διήθησης, στη συνέχεια ξηραίνεται στους 110 °C για 12h και τέλος υπόκειται πύρωση στους 800 °C για 2h υπό αέρα.

#### 4.1.2 Παρασκευή καταλυτών Ir (Ir/ACZ)

Κατά τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation), πραγματοποιείται ουσιαστικά, σύνθεση του καταλύτη με εμβάπτιση του φορέα, με την ανάμιξη δηλαδή, του φορέα στο πρόδρομο διάλυμα που έχει ήδη δημιουργηθεί. Αρχικά, σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει δις-απεσταγμένο νερό διαλύεται η πρόδρομη ένωση του ιριδίου,  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Abcr), σε συνθήκες συνεχούς ανάδευσης. Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος είναι 1 mg Ir/ml διαλυμένο σε νερό. Εν συνεχεία, προστίθενται η κατάλληλη ποσότητα φορέων, μέχρι να επιτευχθεί 1wt% φόρτιση Ir στον τελικό καταλύτη και το δείγμα αναδεύεται υπό σταθερή θερμοκρασία 75°C για 5h έως ότου εξατμιστεί το διασπασμένο νερό. Το ίζημα που παραμένει στην συσκευή ανάδευσης, απομακρύνεται όταν βρίσκεται ακόμα σε ημίρρευστη μορφή και υπόκειται τις παρακάτω διεργασίες:

- Ξήρανση του δείγματος στους 110°C για 12 ώρες (overnight)
- Αναγωγή στους 400°C για 3h υπό συνεχή ροή 25%  $\text{H}_2$  σε He, για την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου που προέκυψε από την αποσύνθεση του πρόδρομου  $\text{IrCl}_3$  καθώς και για την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλιτών Ir.<sup>[2]</sup>

#### 4.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Καταλυτών

Στο υποκεφάλαιο αυτό, αναλύονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών Ir/ACZ. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης ακτινών X σε σκόνη (XRD), η εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο ( $\text{H}_2$ -TPR) και τέλος η καταγραφή των ενεργών θέσεων του Ir πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της εκλεκτικής χημειορόφησης ( $\text{H}_2$ -Chemisorption/ $\text{H}_2$ -Titrations).

##### 4.2.1 Μέθοδος B.E.T. - Φυσική Ρόφηση Αζώτου ( $\text{N}_2$ )

Μέσω της μεθόδου της φυσικής ρόφησης του αζώτου  $\text{N}_2$  πραγματοποιείται η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και των χαρακτηριστικών των πόρων (συνολικός όγκος και μέση διάμετρος πόρων) των καταλυτών Ir/ACZ αλλά και των φορέων ACZ. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε καταλύτη ή του φορέα προσδιορίζονται μέσω των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης του αζώτου ( $\text{N}_2$ ) που πραγματοποιήθηκε στους -196°C με in situ απαέρωση των δειγμάτων στους 350°C για 12 ώρες. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής QuantoChrome Nova 2200e (εικόνα 4.1).



**Εικόνα 4.1:** Συσκευή Nova 2200e Quantachrome.

Η ολική ειδική επιφάνεια ( $S_{\text{BET}}$ ) (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) προσδιορίστηκε με βάση τη σχετική πίεση συναρτήσεως του όγκου του αερίου που ροφήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο των Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), το πορώδες υπολογίζεται με βάση τον όγκο του αζώτου με την υψηλότερη σχετική πίεση και η μέση διάμετρος των πόρων καθορίστηκε από το μοντέλο των Barret-Joyner-Halenda (B.J.H model), που περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου του αδρανούς αερίου (π.χ.  $\text{N}_2$ ) που προσροφάται σε κάθε μερική πίεση καθώς και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός προσροφητή (π.χ. καταλύτη). Για την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της εξίσωσης των τέλειων αερίων.

#### 4.2.2 Θερμο-προγραμματιζόμενη Αναγωγή με Υδρογόνο ( $\text{H}_2$ – TPR)

Η μέθοδος της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο [ **H**ydrogen **T**emperature **P**rogrammed **R**eduction ( $\text{H}_2$  – TPR) ] πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής θερμό-προγραμματιζόμενης αναγωγής/εκρόφησης Quantachrome / ChemBet Pulsar TPR/TPD (**εικόνα 4.2**). Το σύστημα ήταν συνδεδεμένο με έναν φασματογράφο μάζας Omnistar / Pfeiffer Vacuum (**εικόνα 4.3**) καθώς και με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την καταγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτών, χρησιμοποιούνται οι ήδη οξειδωμένοι καταλύτες, οι οποίοι θερμαίνονται υπό σταθερό ρυθμό με συνεχή ροή υδρογόνου. Η συνολική ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται για την αναγωγή του εκάστοτε καταλύτη, προσδιορίζει την αναγωγική του ικανότητα. Στα διαγράμματα TPR που προκύπτουν, το εμβαδόν της κάθε καμπύλης βοηθά στον υπολογισμό του συνολικού ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC) των φορέων ACZ και των ομόλογων καταλυτών Ir/ACZ. Πριν από τη λήψη των πειραματικών δεδομένων, τα δείγματα οξειδώθηκαν *in situ*, υπό ροή 20%  $\text{O}_2/\text{He}$  στους  $450^\circ\text{C}$  για 2h και ακολούθησε πτώση της θερμοκρασίας στους  $140^\circ\text{C}$ . Σε αυτή τη θερμοκρασία το σύστημα «καθαρίστηκε» με ροή He για 10 λεπτά και στη συνέχεια ψύχθηκε υπό την ίδια ροή σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, το πείραμα TPR εκτελείται με μια ροή  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 5% κ.ο.  $\text{H}_2/\text{He}$  και αύξηση της θερμοκρασίας ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) έως τους

750°C, υπό συνεχή καταγραφή της κατανάλωσης H<sub>2</sub>. Ο τρόπος και η μέθοδος υπολογισμού των τιμών OSC περιγράφεται αναλυτικότερα στην εργασία Goula et al.<sup>[3]</sup>



**Εικόνα 4.2:** Συσκευή Quantachrome / ChemBet Pulsar TPR/TPD



**Εικόνα 4.3:** Φασματόμετρο μάζας Omnistar / Pfeiffer Vacuum

#### 4.2.3 Εκλεκτική Χημειορόφηση Υδρογόνου ( $H_2$ Chemisorption/ $H_2$ - Titrations)

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα Ισοθερμοκρασιακής Χημειορόφησης Υδρογόνου ( $H_2$ -titrations/ $H_2$ -chemisorption), με τα οποία υπολογίζονται η διασπορά του μετάλλου στο φορέα καθώς και η μέση διάμετρος των σωματιδίων. Αρχικά, 150mg δείγματος του εκάστοτε καταλύτη, τοποθετούνται σε ειδικό σωλήνα χαλαζία, τύπου U συνδεδεμένο με τον αναλυτή. Τα δείγματα ανάγονται με 5% $H_2$ /He στους 550°C για 1h, με ροή 15 mL/min και στη συνέχεια ψύχονται στους 25 °C υπό ροή  $N_2$ . Ακολουθούν στιγμιαίες ενέσεις  $H_2$ , όγκου 280μl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (~25°C). Οι τιμές που προέκυψαν 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.

#### 4.2.4 Περίθλαση Ακτινών - Χ (X - Ray Powder Diffraction – XRD)

Τα πειράματα διεξήχθησαν στο περιθλασίμετρο BrukerAXS D8 Advance με τις παρακάτω πειραματικές συνθήκες: τάση = 35kV και ένταση ρεύματος = 35mA με ακτινοβολία Cu Kα και ανιχνευτή LynxEye με φίλτρα νικελίου Ni. Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η γωνία σάρωσης ήταν  $2\theta = 4^\circ$  έως  $70^\circ$  και με ταχύτητα σάρωσης  $0.5^\circ$  το λεπτό. Με τη χρήση της εξίσωσης Scherrer που στηρίζεται στην πιο έντονη κορυφή περίθλασης που προκύπτει από τα διαγράμματα, υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος κρυστάλλου της κάθε διαφορετικής φάσης. Η ποσοτικοποίηση των φάσεων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld με την βοήθεια του λογισμικού BrukerAXS (COD, Crystallography Open Database).

### 4.3 Πειράματα Καταλυτικής Ενεργότητας και Θερμικής Σταθερότητας

#### 4.3.1 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων, τον αντιδραστήρα συνεχούς ροής και την μονάδα καταγραφής και ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Αναλυτικότερα:

##### **Σύστημα Τροφοδοσίας**

Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες υψηλής πίεσης ( -200bar) των επιθυμητών αερίων. Στο μίγμα τροφοδοσίας υπήρχαν σε αναλογία 1% CO και 5%  $O_2$  καθώς και  $H_2$  (καθαρότητας 99.9999%) για την πραγματοποίηση των αναγωγικών αντιδράσεων, όπου αυτές ήταν απαραίτητες. Τα αέρια της αντίδρασης ( $CO+O_2$ ) ήταν περαιτέρω διαλυμένα σε He (He balance) καθαρότητας 99.9999% και σε πίεση 1bar. Ο συνολικός ρυθμός ροής του μίγματος της αντίδρασης ήταν  $F_T=160 \text{ cm}^3/\text{min}$  [weight-basis **Gas Hourly Space Velocity** (wGHSV)=  $320,000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \times \text{h})$ ). Επίσης, κάθε φιάλη ξεχωριστά, περιλάμβανε μια βαλβίδα και ροόμετρο μάζας (MSK-247), για τη ρύθμιση και τον έλεγχο της ροής των αντιδρώντων



αερίων. Επιπλέον, υπήρχαν μανόμετρα και εκτονωτές πίεσης για την ελεγχόμενη χρήση των αερίων.

### **Σύστημα Αντιδραστήρα**

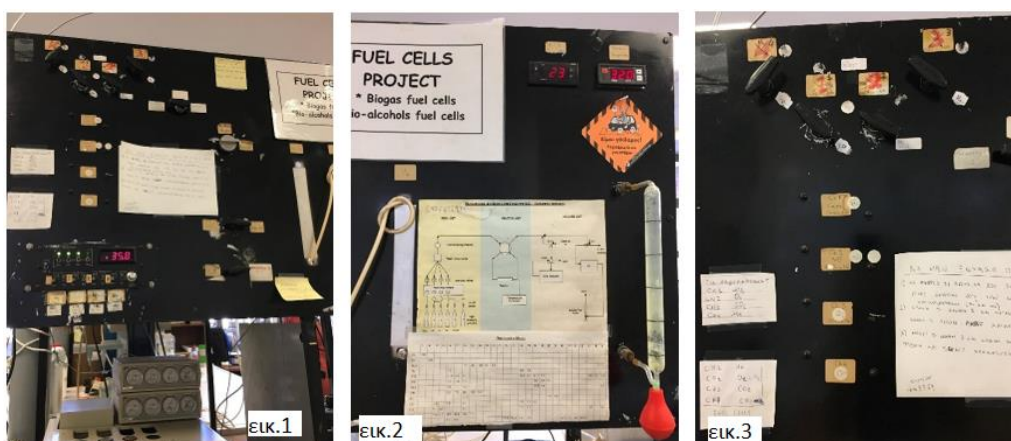
Ο αντιδραστήρας βρισκόταν μέσα σε φούρνο κυλινδρικής διατομής μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους ( $T < 1000$ ), του οποίου η θερμοκρασία ρυθμιζόταν με κατάλληλο θερμορυθμιστή και εμφανιζόταν σε οθόνη, στην όψη της πειραματικής διάταξης. Ο αντιδραστήρας ήταν κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία σε σχήμα U διαμέτρου 3 mm και στο εσωτερικό του τοποθετούνται τα 30 mg του προς εξέταση στερεού καταλύτη.

### **Μονάδα Ανάλυσης**

Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε (Shimadzu GC-14B) λειτουργούσε επίσης με φέρον αέριο το He (καθαρότητας 99.9999%). Ήταν εξοπλισμένος με δυο χρωματογραφικές στήλες (Molecular Sieve 5A και Porapak N) και με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, (Thermal Conductivity Detector, TCD). Η ποσοτικοποίηση του  $\text{CO}_2$  πραγματοποιήθηκε με τη στήλη PN ενώ για τις αρχικές συγκεντρώσεις του μίγματος CO και  $\text{O}_2$  χρησιμοποιήθηκε η στήλη MS. Η λήψη του χρωματογραφήματος, πραγματοποιούνταν μετά τη στιγμιαία ένεση του αερίου μίγματος στον εκάστοτε υπό εξέταση καταλύτη. Η καταγραφή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια κατάλληλου εγκατεστημένου προγράμματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με τον χρωματογράφο. Επιπλέον, στην όψη της πειραματικής διάταξης (**Εικόνα 4.4**) υπήρχε ροόμετρο φυσαλίδας για τη μέτρηση της συνολικής ογκομετρικής παροχής των αντιδρώντων και των προϊόντων του συστήματος. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί, πως το σύστημα ελέγχου περιλάμβανε και μια βαλβίδα δυο θέσεων (through ή bypass reactor), η οποία ήταν συνδεδεμένη με το σύστημα τροφοδοσίας και μέσω αυτής επιτρεπόταν ή όχι η είσοδος του αερίου μίγματος στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια στον χρωματογράφο.

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες φωτογραφίες των οργάνων και των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

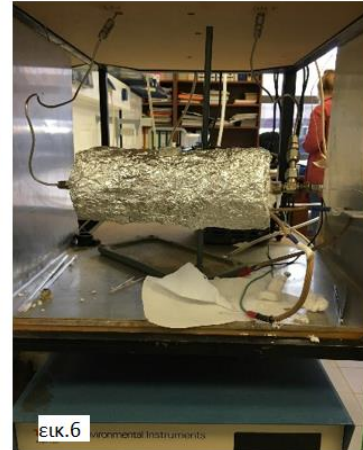
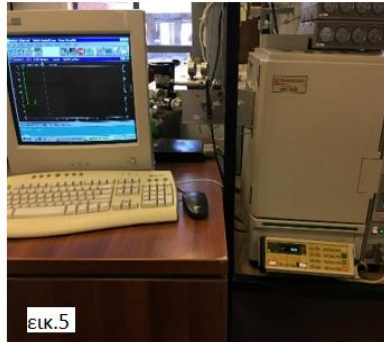
- Όψη πειραματικής διάταξης



**Εικόνα 4.4:** εικ.1) γενική όψη πειραματική διάταξης, εικ.2) οθόνη θερμοκρασίας αντιδραστήρα και σωλήνας μέτρησης ροής με την μέθοδο της φυσαλίδας και εικ.3) βαλβίδες για κάθε φιάλη αερίου

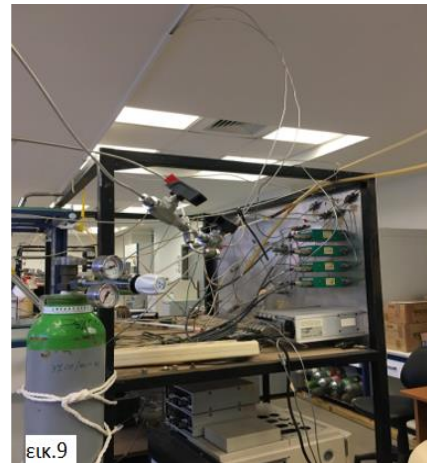


- Αντιδραστήρας και σύστημα ανάλυσης αποτελεσμάτων



**Εικόνα 4.5:** εικ.4) θερμορρυθμιστής, εικ.5) Αέριος χρωματογράφος (Shimadzu GC-14B) συνδεδεμένος με τον Η/Υ και εικ.6) φούρνος με αντιδραστήρα

- Σύστημα τροφοδοσίας



**Εικόνα 4.6:** εικ.7) φιάλες αερίων τροφοδοσίας, εικ.8) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τις φιάλες των αερίων και εικ.9) βαλβίδες και ροόμετρα μάζας συνδεδεμένα με τον αντιδραστήρα και το χρωματογράφο.

### 4.3.2 Πειραματική Διαδικασία

Για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών Ir/ACZ, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν 30mg του εκάστοτε καταλύτη με συνολική παροχή αέριου μίγματος  $F_T=160\text{ml/min}$  ( $wGHSV=320,000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{κατ}}\cdot\text{h})$ ). Η οξείδωση του CO μελετήθηκε κάτω από συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, με σκοπό την πιο ακριβή αναπαράσταση πρακτικών καταλυτικών διεργασιών ελέγχου εκπομπής αερίων (π.χ τους κινητήρες lean-burn και μονάδες καύσης ορυκτών καυσίμων ή απορριμμάτων). Η ακριβής σύσταση του αέριου μίγματος ήταν 1.0% CO, 5.0% O<sub>2</sub>, σε αδρανές αέριο He (1bar). Όλοι οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας: i) προ αναγωγής (pre-reduced) και ii) προ-οξείδωσης (pre-oxidized). Κατά την πρώτη προ-επεξεργασία υπήρχε ροή με 25% H<sub>2</sub>/He και  $F_T=50\text{ cm}^3/\text{min}$  για 30 λεπτά. Κατά την δεύτερη συνθήκη προ-επεξεργασίας, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξανόταν υπό ροή 20% O<sub>2</sub>/He μέχρι τους 400°C με  $F_T=50\text{ cm}^3/\text{min}$  για 1 ώρα. Με τη βοήθεια των πειραματικών αποτελεσμάτων σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα έναυσης (Light Off) σε θερμοκρασίες από 100 έως και 400°C.

Για την μελέτη της αντοχής των καταλυτών Ir/ACZ στη σύντηξη (sintering) κατά την διαδικασία της οξείδωσης του CO, πραγματοποιήθηκε θερμική γήρανσή τους κατά τα εξής στάδια:

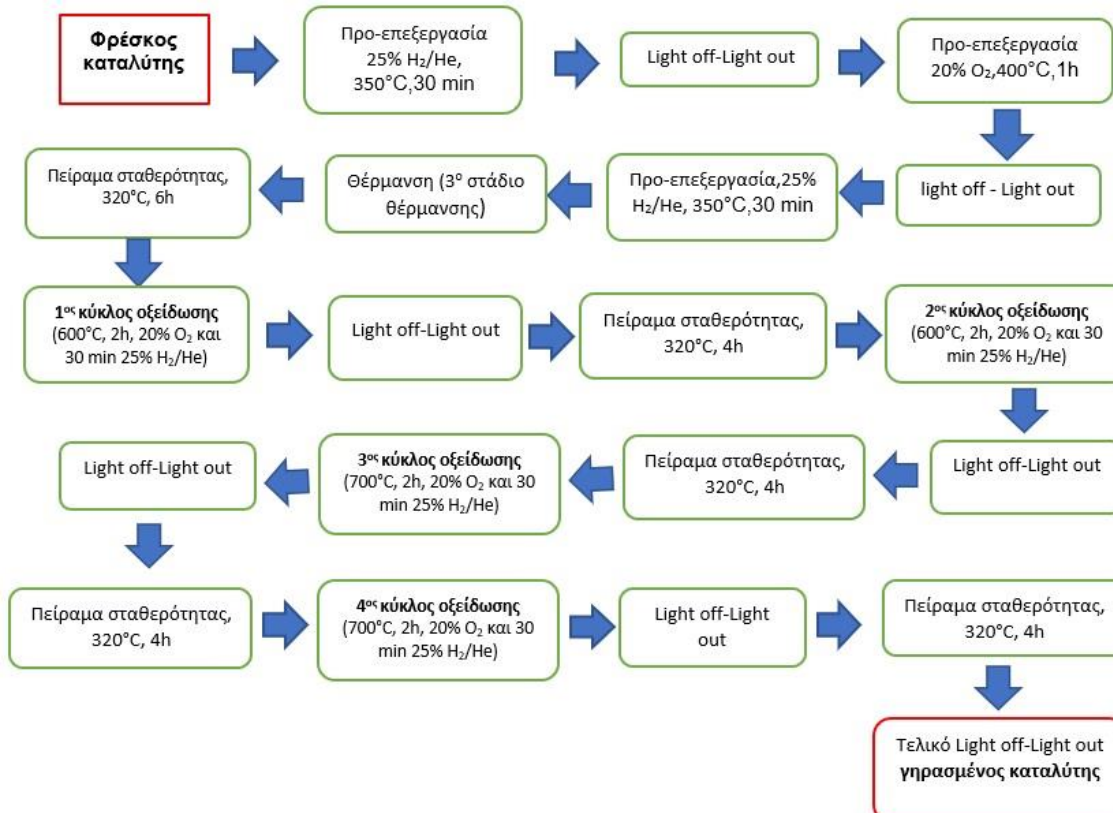
- Δύο διαδοχικά στάδια οξείδωσης του εκάστοτε καταλύτη στους 600°C για 2 ώρες, υπό ροή 20 v/v % O<sub>2</sub>/He (40 mL/min) και αναγωγή για 30 λεπτά υπό ροή 25 v/v % H<sub>2</sub>/He (100 mL/min).
- Και δύο επιπλέον διαδοχικά στάδια οξείδωσης του εκάστοτε καταλύτη στους 700°C για 2 ώρες, υπό ροή 20 v/v % O<sub>2</sub>/He (40 mL/min) και αναγωγή για 30 λεπτά υπό ροή 25 v/v % H<sub>2</sub>/He (100 mL/min).

Τέλος, για την μελέτη θερμικής σταθερότητας των καταλυτών, έλαβαν μέρος τα πειράματα σταθερότητας. Κατά την διαδικασία των πειραμάτων σταθερότητας, έπρεπε να επιλεγεί μια θερμοκρασία κατά την οποία οι τέσσερις υπό εξέταση καταλύτες, θα λειτουργούσαν βέλτιστα. Οι πειραματικές μετρήσεις των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, έδειξαν ότι ο κάθε καταλύτης λειτουργεί ιδανικά σε διαφορετική θερμοκρασία. Ωστόσο, για να προκύψουν συγκρίσιμα αποτελέσματα, επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 320°C, καθώς όλοι οι καταλύτες είχαν επιτύχει την μέγιστη μετατροπή τους, είτε σε αυτή τη θερμοκρασία, είτε πολύ κοντά σε αυτή. Κατά τη διαδικασία των πειραμάτων σταθερότητας, ο καταλύτης παρέμενε στη θερμοκρασία των 320°C, υπό ροή του μίγματος (1% CO, 5% O<sub>2</sub>, balance He) και λήφθηκαν μετρήσεις για 6 ώρες. Επιπλέον, μετά από κάθε στάδιο γήρανσης και πριν από το πείραμα σταθερότητας πραγματοποιούσαν πείραμα έναυσης (light off) για την μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας.

Ένα συνοπτικό διάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας (**Διάγραμμα 4.7**) καθώς και ένας πίνακας με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν (**Πίνακας 4.3**) εμφανίζονται παρακάτω.

**Πίνακας 4.3:** Πίνακας Πειραματικών Συνθηκών

Μάζα καταλύτη $m_{\text{κατ}}$	30mg
Σύσταση Αέριου Μίγματος	1.0% v/v CO, 5.0% v/v O <sub>2</sub> σε ισορροπία με He
Συνολική Παροχή Μίγματος	F <sub>T</sub> =160mL/min
Πίεση	1bar
Θερμοκρασιακό εύρος πειραμάτων ε-νεργότητας	100 – 450°C
wGHSV	320,000 mL/(g <sub>κατ</sub> ×h)
Προ-αναγωγή υπό ροή 25% v/v H <sub>2</sub> /He , F <sub>T</sub> =50 mL/min, T=350°C , 30min	
Προ-οξείδωση υπό ροή 20% v/v O <sub>2</sub> /He , F <sub>T</sub> =50 mL/min, T=400°C , 1h	
Θερμική σταθερότητα σε T=320°C για 4h έπειτα από 2 διαδοχικά στάδια οξείδωσης στους 600°C και 2 επιπλέον στους 700°C	



**Διάγραμμα 4.1:** Στάδια Οξείδωσης CO

## Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 4

- [1]** A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsuka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis. Appl Catal. A 2010, 382, 73-84
- [2]** 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.
- [3]** 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.

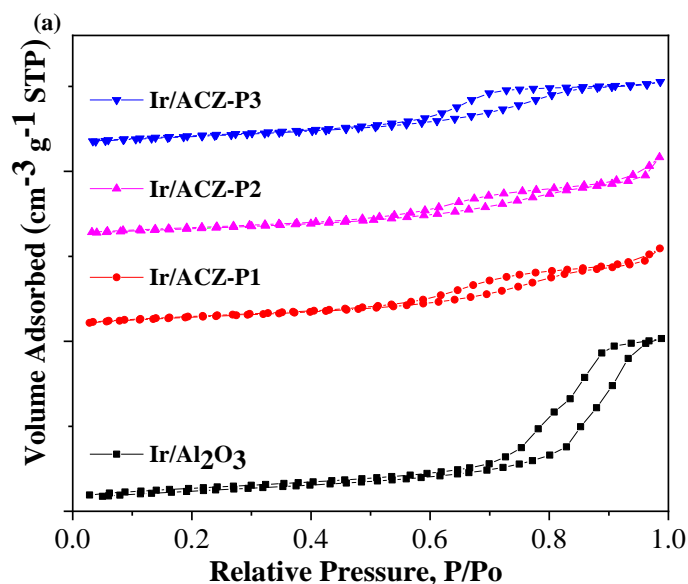
## 5. Αποτελέσματα Μετρήσεων

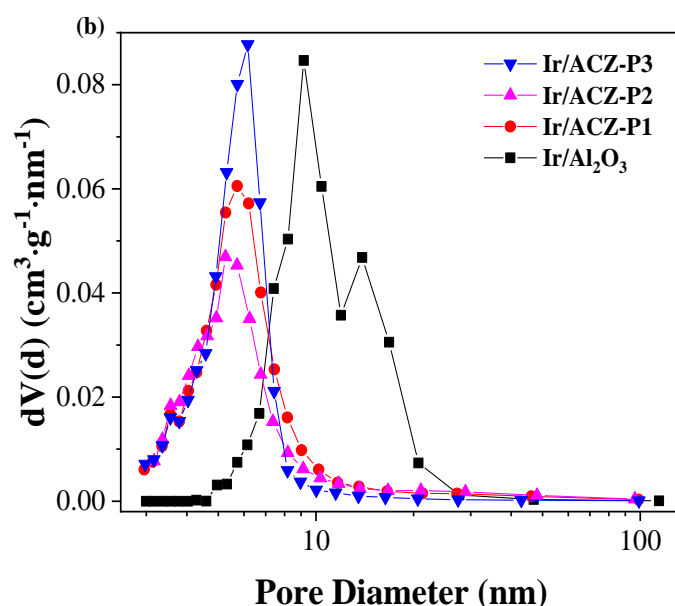
### 5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών των Καταλυτών

#### 5.1.1 Αποτελέσματα B.E.T – Ρόφησης N<sub>2</sub>

Στον **Πίνακα 5.1** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων BET για κάθε ACZ φορέα καθώς και για κάθε καταλύτη Ir/ACZ. Τα πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών πραγματοποιήθηκαν στον Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στο **Διάγραμμα 5.1a** απεικονίζονται οι ισόθερμες Προσρόφησης- Εκρόφησης του N<sub>2</sub> για τους εξεταζόμενους καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναπαράσταση του όγκου V του αζώτου που προσροφάται σε σταθερή θερμοκρασία, συναρτήσεως του λόγου των πιέσεων P/P<sub>0</sub>.

Από την εξέταση των ισόθερμων καμπύλων (**Διάγραμμα 5.1a**) συμπεραίνεται ότι οι καμπύλες είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης, σύμφωνα με τη ταξινόμηση IUPAC, χαρακτηριστικές των μεσο-ποροδών στερεών με ανοιχτό κύκλωμα πόρων.<sup>[1][2]</sup> Βασική διαφορά μεταξύ των καμπυλών, αποτελεί το γεγονός ότι η ισόθερμη για τον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P παρουσιάζει συνεχόμενη αύξηση, έως ότου φτάσει την τιμή κορεσμού της (P/P<sub>0</sub>=1). Αντίθετα, οι ισόθερμες των καταλυτών Ir/ACZ επιτυγχάνουν κορεσμό για P/P<sub>0</sub>=0.79, ενώ φαίνεται να σταθεροποιούνται για λόγο πιέσεων P/P<sub>0</sub>=0.7.





**Διάγραμμα 5.1:** α) Ισοθερμες Προσρόφησης- Εκρόφησης  $N_2$  και β) κατανομή διαμέτρου των πόρων των τεσσάρων καταλυτών.

Επιπλέον, από το **Διάγραμμα 5.1b**, παρατηρείται ότι η πορώδης δομή όλων των καταλυτών, παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά με μεγάλο όγκο πόρων και μικρή διάμετρο. Το διάγραμμα του καταλύτη  $Ir/Al_2O_3-P$ , φαίνεται να προάγει το σχηματισμό μεγαλύτερων πόρων, ενώ με την προσθήκη των μικτών οξειδίων CZ στον φορέα της αλούμινας, οι καμπύλες μετατοπίζονται αριστερά, σε μικρότερες τιμές διαμέτρου των πόρων, όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές στον **Πίνακα 5.1**.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 5.1** είναι φανερό, ότι ο φορέας της αλούμινας είναι εκείνος με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ( $S_{BET}$ ) με μεγάλη διαφορά από τους υπόλοιπους τρεις φορείς. Όταν στο υλικό της  $Al_2O_3$  προστεθούν τα μικτά οξείδια CZ, η ειδική επιφάνεια μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις. Αυτό έρχεται σύμφωνο με την υπάρχουσα βιβλιογραφία<sup>[3]</sup>, σύμφωνα με την οποία, η προσθήκη κάποιου οξειδίου με υψηλό ειδικό βάρος και χαμηλό πορώδες, όπως η  $CeO_2$ , επιφέρει μείωση της ειδικής επιφάνειας της  $\gamma$ -αλούμινας. Την χαμηλότερη ειδική επιφάνεια παρουσιάζει ο φορέας που περιέχει ίση αναλογία  $Ce/Zr$ . Με την προσθήκη του  $Ir$ , παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας για όλους τους καταλύτες. Ο  $Ir/Al_2O_3-P$  σημειώνει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τους υπόλοιπους τρεις εξεταζόμενους καταλύτες.

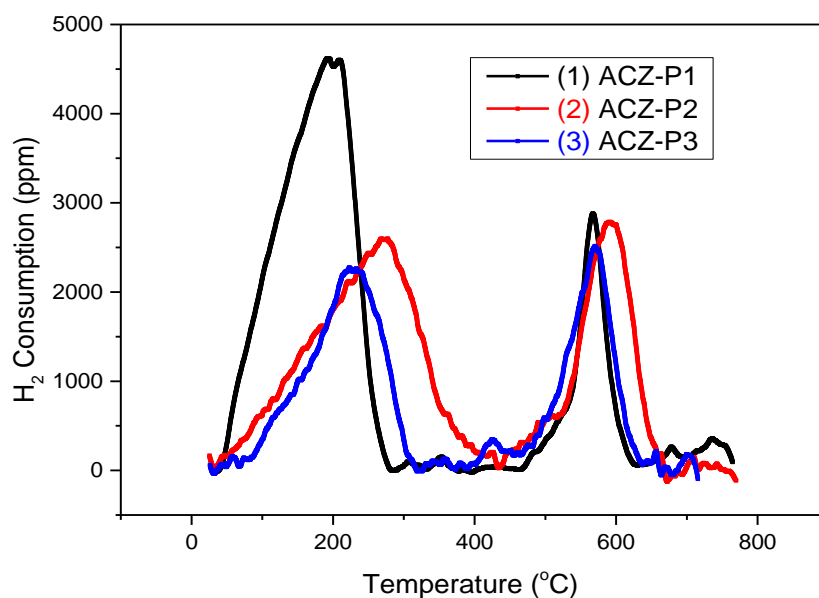
Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας με την προσθήκη του  $Ir$ , ενδεχομένως να οφείλεται στην μεγάλη διασπορά που παρουσιάζει το μέταλλο όπως θα αναφερθεί παρακάτω στα αποτελέσματα της εκλεκτικής χημειορόφησης ή/και σε συνδυασμό με την μερική ανασυγκρότηση των φορέων κατά το στάδιο του υγρού εμποτισμού.<sup>[4]</sup>

**Πίνακας 5.1 :** Ιδιότητες καταλυτών και φορέων Ιριδίου.

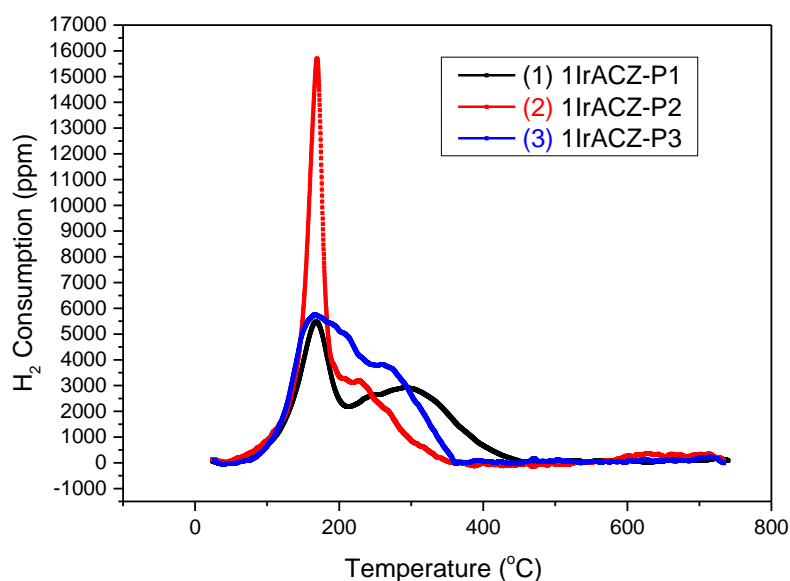
BET			
Χημικός Τύπος	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Συνολικός όγκος Πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων(nm)
Ir /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	0.59	14.8
Ir/Al_Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> _O <sub>2</sub>	134	0.29	8.6
Ir/Al_Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> _O <sub>2</sub>	100	0.23	10.2
Ir/Al_Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> _O <sub>2</sub>	125	0.23	7.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	164	0.63	15.3
Al_Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> _O <sub>2</sub>	113	0.26	9.1
Al_Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> _O <sub>2</sub>	102	0.23	9.2
Al_Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> _O <sub>2</sub>	115	0.23	8.0

### 5.1.2 Αποτελέσματα H<sub>2</sub> – TPR

Στη συνέχεια, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων H<sub>2</sub>-TPR (Πίνακας 5.2) καθώς και τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για τους φορείς ACZ και τους καταλύτες Ir/ACZ.







**Διάγραμμα 5.2:** Προφίλ των φορέων ACZ και των ομόλογων καταλυτών Ir/ACZ.

Μέσω των αποτελεσμάτων των πειραμάτων  $H_2$  – TPR υπολογίζονται οι τιμές του ολικού ευμετάβλητου οξυγόνου OSC, οι οποίες αντιστοιχούν στα συνολικά διαθέσιμα ασταθή είδη οξυγόνου που προέρχονται από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του ζεύγους  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  και, όταν αυτό υπάρχει, του  $Ir^{4+}/Ir^0$  (**Διάγραμμα 5.2**). Όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 5.2**, οι φορείς ACZ και οι ομόλογοι καταλύτες έχουν υψηλές τιμές ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου. Οι τιμές OSC κυμαίνονται από 208-219  $\mu mol\ O_2/g_{κατ}$  για τους φορείς ACZ, ενώ για τους καταλύτες από 244-267  $\mu mol\ O_2/g$ . Οι τιμές OSC των φορέων ACZ αυξάνονται κατά σειρά  $Al_2O_3/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2 < Al_2O_3/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 < Al_2O_3/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ , γεγονός που έρχεται σύμφωνο με την υπάρχουσα βιβλιογραφία<sup>[5]</sup>, κατά την οποία η αυξημένη περιεκτικότητα σε Zr, αυξάνει τις τιμές του ευμετάβλητου οξυγόνου OSC. Ωστόσο, υπάρχουν μελέτες<sup>[6]</sup> κατά τις οποίες πραγματοποιείται αύξηση των τιμών OSC με την αύξηση της  $CeO_2$  έναντι του  $ZrO_2$ , γεγονός που, ενδεχομένως, οφείλεται στη διαφορετική μέθοδο παρασκευής των φορέων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι τιμές του OSC αυξάνονται με την προσθήκη του Ir στον φορέα των μικτών οξειδίων.

**Πίνακας 5.2:** Πίνακας Τιμών Ευμετάβλητου Οξυγόνου (OSC) για τους φορείς ACZ και τους αντίστοιχους καταλύτες Ir/ACZ.

Χημικός Τύπος	Ολική Χωρητικότητα Ευμετάβλητου Οξυγόνου OSC ( $\mu mol\ O_2/g_{κατ}$ )
60% $Al_2O_3$ / 40% $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$	219
60% $Al_2O_3$ / 40% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	213
60% $Al_2O_3$ / 40% $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	208
1% Ir/Al_ $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$	244
1% Ir/Al_ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	267
1% Ir/Al_ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	258



### 5.1.3 Αποτελέσματα Εκλεκτικής Χημειορρόφησης - H<sub>2</sub> Chemisorption

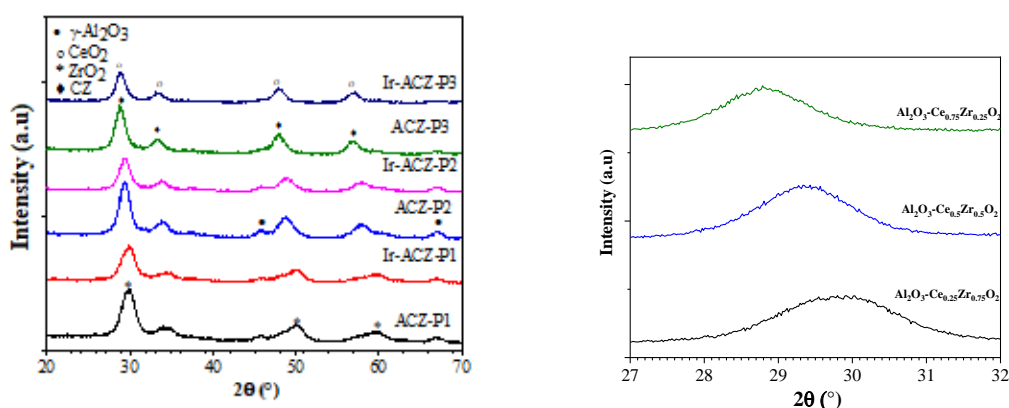
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της εκλεκτικής χημειορρόφησης έδειξαν ότι η διασπορά του Ir είναι αρκετά υψηλή (70-80%). Από τον **Πίνακα 5.3**, είναι φανερό ότι ο καταλύτης Ir/ACZ-P2 με ίση αναλογία Ce/Zr έχει το μεγαλύτερο ποσοστό διασποράς (81%), ενώ οι άλλοι δύο εξεταζόμενοι καταλύτες (ACZ-P1 και ACZ-P3), παρουσιάζουν ακριβώς το ίδιο ποσοστό (70%). Όσον αφορά το μέγεθος του σωματιδίου του Ir είναι και πάλι ίσο για τους καταλύτες ACZ-P1 και ACZ-P3 (1.0 nm), ενώ είναι μικρότερο κατά 0.2 nm για τον καταλύτη ACZ-P2.

**Πίνακας 5.3:** Αποτελέσματα Εκλεκτικής Χημειορρόφησης για τους καταλύτες Ir/ACZ.

Χημικός Τύπος Καταλύτη	Μέσο Μέγεθος Ir (nm)	Διασπορά Ir (%)
1% Ir/Al <sub>2</sub> Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	1.0	70
1% Ir/Al <sub>2</sub> Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0.8	81
1% Ir/Al <sub>2</sub> Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	1.0	70

### 5.1.4 Αποτελέσματα XRD

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τους καταλύτες Ir/ACZ και τους αντίστοιχους φορείς ACZ. Τα σύμβολα, όπως περιγράφονται στο διάγραμμα, υποδηλώνουν τη θέση των εντονότερων κορυφών της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, του CeO<sub>2</sub>, του ZrO<sub>2</sub>, και του μικτού οξειδίου CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>.



**Διάγραμμα 5.3:** Διάγραμμα XRD για τους καταλύτες Ir/ACZ καθώς και για τους φορείς ACZ για γωνίες 20° < θ < 70° και Μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε 27° < 2θ < 32° για μικτά οξείδια ACZ.

Από το **Διάγραμμα 5.3** παρατηρείται ότι ο σχηματισμός της δομής του μικτού οξειδίου ACZ, πραγματοποιείται σε εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 28.7° και 29.9°. Πιο συγκεκριμένα, η γωνία 2θ είναι 28.7° για το μικτό οξείδιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>, 29.3° για το μικτό οξείδιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub> και 29.9° για το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι όσο αυξάνεται η

περιεκτικότητα του φορέα ή του καταλύτη σε  $\text{ZrO}_2$ , τόσο μεγαλώνει και η τιμή της γωνίας  $2\theta$ , γεγονός που έρχεται σύμφωνο με την υπάρχουσα βιβλιογραφία<sup>[7]</sup>. Σύμφωνα με τη θεωρία, η τιμή της γωνίας  $2\theta$  για το μικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  είναι  $2\theta=28.9^\circ$  και ανάλογα την περιεκτικότητά του σε  $\text{ZrO}_2$  μετατοπίζεται μεταξύ των τιμών  $28.5^\circ$  ( $\text{CeO}_2$ ) <  $2\theta$  <  $30.3^\circ$  ( $\text{ZrO}_2$ ). Λόγω του μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων του Ir (υψηλή διασπορά), δεν ανιχνεύθηκαν κορυφές  $\text{IrO}_2$  με τη μέθοδο PXRD, γεγονός που έρχεται σύμφωνο με τα αποτελέσματα της Χημειορρόφησης που αναλύθηκαν παραπάνω (**Πίνακας 5.3**)

## 5.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Καταλυτικής Ενεργότητας

Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ir/ACZ μελετήθηκε και για τις δύο συνθήκες προεπεξεργασίας. Για την κατασκευή των διαγραμμάτων χρειάστηκε να γίνει ο υπολογισμός της απόδοσης των τεσσάρων καταλυτών. Ως απόδοση χαρακτηρίζεται η επί τοις εκατό (%) μετατροπή του CO και υπολογίζεται από τον τύπο:

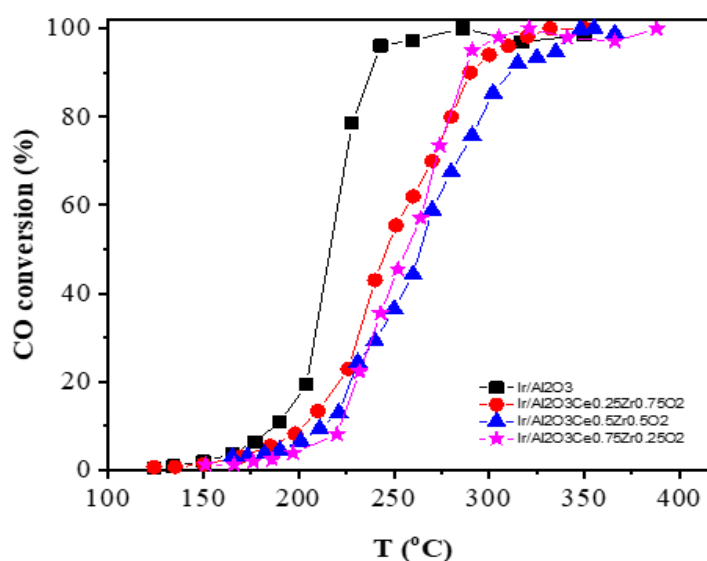
$$X_{\text{co}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

Όπου  $[\text{CO}]_{\text{in}}$  και  $[\text{CO}]_{\text{out}}$  οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου του ρύπου αντίστοιχα.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα και την εφαρμογή του παραπάνω τύπου πραγματοποιήθηκε η σχεδίαση των διαγραμμάτων μετατροπής του ρύπου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα διαγράμματα σχεδιάστηκαν στο πρόγραμμα *Origin 9.1* και εμφανίζονται παρακάτω.

### 5.2.1 Σύγκριση απόδοσης προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων καταλυτών

Για την μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών, οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας i) προ αναγωγή υπό ροή 25%  $\text{H}_2/\text{He}$  στους  $350^\circ\text{C}$  για 30 λεπτά και ii) προ-οξείδωση υπό ροή 20%  $\text{O}_2/\text{He}$  στους  $400^\circ\text{C}$  για 1h. Εν συνεχεία, οι καταλύτες υποβλήθηκαν στις συνθήκες του πειράματος, όπως αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (**Πίνακας 4.3**), και εξετάστηκε η καταλυτική τους απόδοση για θερμοκρασίες από  $100$  έως και  $450^\circ\text{C}$ . Στα **Διάγραμμα 5.4** και **Διάγραμμα 5.5** απεικονίζονται οι αποδόσεις των προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων καταλυτών αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 5.4:** Διάγραμμα μετατροπής CO (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C) προ ανηγμένων καταλυτών. Πειραματικές συνθήκες: 1.0% CO, 5.0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar, F<sub>T</sub>=160mL/min, μάζα καταλύτη m<sub>κατ</sub>=30mg, wGHSV=320,000 mL/(g<sub>κατ</sub>·h) (μαύρο: Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P κόκκινο: Ir/ACZ-P1 μπλε: Ir/ACZ-P2, ροζ: Ir/ACZ-P3).

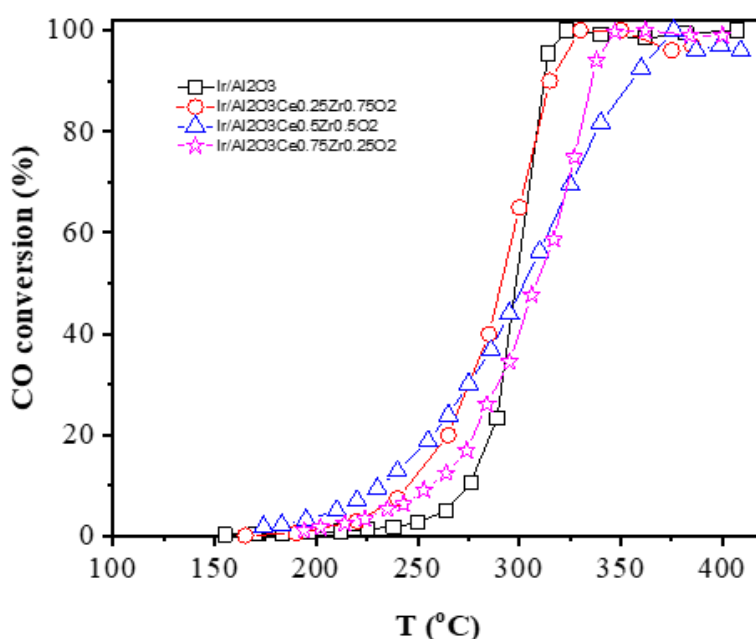
Όπως γίνεται αντιληπτό από το παραπάνω **Διάγραμμα 5.4**, όλοι οι καταλύτες παρουσιάζουν καλή απόδοση, καθώς επιτυγχάνουν την 100% μετατροπή του CO. Αποδοτικότερος, κατά την προ ανηγμένη του μορφή, φαίνεται να είναι ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P ο οποίος επιτυγχάνει μέγιστη απόδοση σε χαμηλότερη θερμοκρασία, σε σχέση με τους υπόλοιπους τρεις υπό εξέταση καταλύτες. Επιπλέον, εμφανίζει ραγδαία αύξηση του ρυθμού μετατροπής του CO από τους 195°C. Λιγότερο αποδοτικός, ως προς την θερμοκρασία πλήρους μετατροπής, είναι ο καταλύτης Ir/ACZ-P2, ο οποίος παρουσιάζει πιο ομαλή καμπύλη απόδοσης και μετατρέπει πλήρως το CO στους 357°C. Η δραστηριότητα των προ-ανηγμένων καταλυτών βελτιώνεται με την ακόλουθη σειρά **Ir/ACZ-P2 < Ir/ACZ-P1 < Ir/ACZ-P3 < Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P**.

Στον **Πίνακα 5.4** παρουσιάζονται αναλυτικότερα, οι θερμοκρασίες για διάφορα ποσοστά μετατροπής των καταλυτών. Παρατηρείται ότι για μετατροπή 10% του ρύπου απαιτούνται θερμοκρασίες από 188-221°C, ενώ για 50% μετατροπή CO το θερμοκρασιακό εύρος είναι 217-264°C. Για να επιτευχθούν υψηλότερες μετατροπές CO (90%), απαιτείται θερμοκρασία ~300°C για τους καταλύτες που περιέχουν στη σύστασή τους τα μικτά οξειδία ACZ, ενώ ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P επιτυγχάνει τη μετατροπή αυτή στους 236°C.

**Πίνακας 5.4:** Θερμοκρασίες στις οποίες επιτυγχάνεται το 10% (T<sub>10</sub>), το 50% (T<sub>50</sub>) και το 90% (T<sub>90</sub>) μετατροπής του CO μετά από προ-επεξεργασία αναγωγής του καταλύτη.

Δείγμα	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P	188	217	236
Ir/ACZ-P1	204	245	292
Ir/ACZ-P2	213	264	309
Ir/ACZ-P3	221	255	286

Στην οξειδωμένη τους μορφή (**Διάγραμμα 5.5**), αποδοτικότεροι φαίνονται οι καταλύτες Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P & Ir/ACZ-P1, οι οποίοι μετατρέπουν πλήρως τον ρύπο σε θερμοκρασίες 324°C και 329°C αντίστοιχα. Μειωμένη δραστηριότητα, σχετικά με τη θερμοκρασία πλήρους μετατροπής, παρουσιάζει ο Ir/ACZ-P2, με πλήρη μετατροπή του CO στους 375°C. Παρατηρείται βέβαια, ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες των 290°C, οι καταλύτες παρουσιάζουν διαφορετική εικόνα, με το Ir/ACZ-P2 να αποτελεί τον πιο δραστικό και το Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P τον λιγότερο δραστικό καταλύτη. Η δραστηριότητα των προ-οξειδωμένων καταλυτών βελτιώνεται με την ακόλουθη σειρά **Ir/ACZ-P2 < Ir/ACZ-P3 < Ir/ACZ-P1 < Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P**.



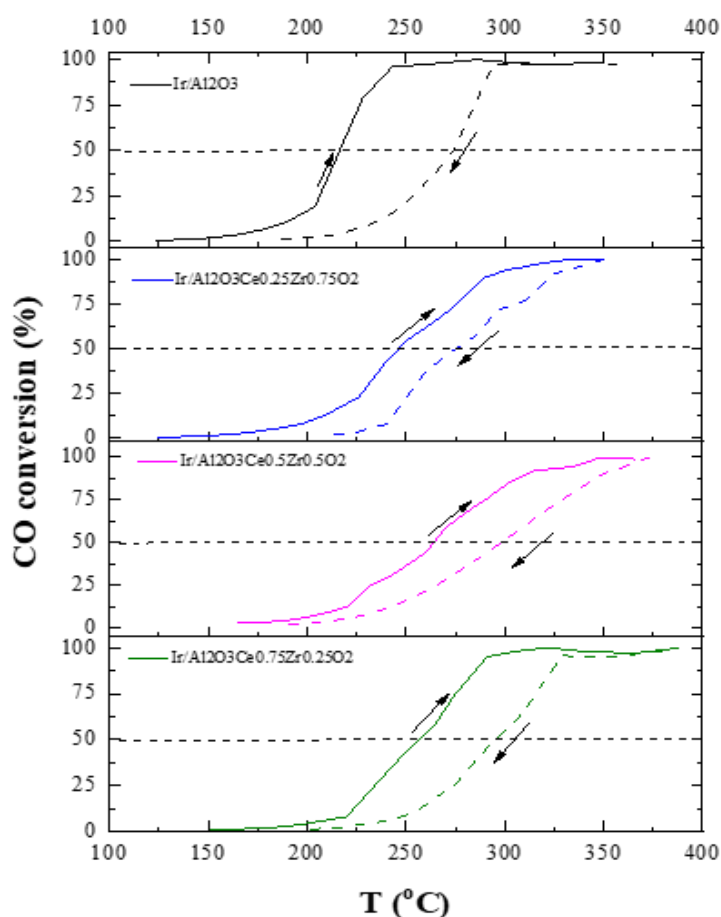
**Διάγραμμα 5.5:** Διάγραμμα μετατροπής (%) CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C) προ οξειδωμένων καταλυτών. Πειραματικές συνθήκες: 1.0% CO, 5.0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar, F<sub>T</sub>=160mL/min, μάζα καταλύτη m<sub>κατ</sub>=30mg, wGHSV=320,000 mL/(g<sub>κατ</sub>×h) (**μαύρο:** Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P **κόκκινο:** Ir/ACZ-P1 **μπλε:** Ir/ACZ-P2, **ροζ:** Ir/ACZ-P3).

Στον **Πίνακα 5.5** παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι θερμοκρασίες για διάφορα ποσοστά μετατροπής των καταλυτών. Παρατηρείται ότι το θερμοκρασιακό εύρος για τη μετατροπή 10% του CO είναι 233-275°C. Η 50% μετατροπή του CO επιτυγχάνεται στους ~300°C, θερμοκρασία κατά την οποία, οι προ ανηγμένοι καταλύτες μετατρέπουν το 90% του CO. Το θερμοκρασιακό εύρος μετατροπής 90% CO κυμαίνεται από 310 έως και 350°C.

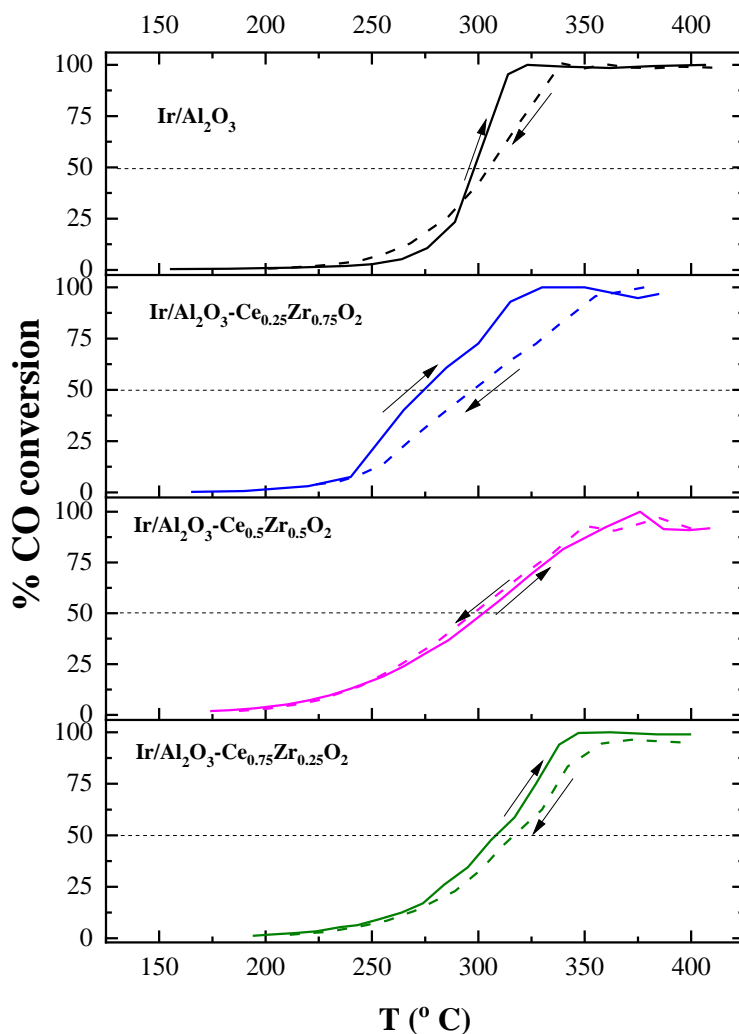
**Πίνακας 5.5:** Θερμοκρασίες στις οποίες επιτυγχάνεται το 10% (T<sub>10</sub>), το 50% (T<sub>50</sub>) και το 90% (T<sub>90</sub>) μετατροπής του CO μετά από προ-επεξεργασία οξείδωσης του καταλύτη.

Δείγμα	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P	275	299	312
Ir/ACZ-P1	247	290	315
Ir/ACZ-P2	233	301	354
Ir/ACZ-P3	257	309	335

Εν συνεχεία, παρουσιάζεται ο limit cycle για κάθε προ-ανηγμένο (**Διάγραμμα 5.6**) και προ-οξειδωμένο (**Διάγραμμα 5.7**) καταλύτη με τα διαγράμματα light off και light out. Κατά τις διαδικασίες light off & light out, λήφθηκαν μετρήσεις κατά τη θέρμανση του δείγματος ανά 30°C μέχρι τη σταθεροποίηση της απόδοσης του καταλύτη στη μέγιστη δυνατή τιμή του (μέχρι τους ~400°C). Έπειτα, στις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κατά την ψύξη του δείγματος, έως ότου η μετατροπή του CO να ήταν ελάχιστη έως και μηδενική (~150-200°C). Στόχος ήταν οι μετρήσεις κατά την θέρμανση και κατά την ψύξη να είναι όσο το δυνατόν στις ίδιες θερμοκρασίες, ώστε να παρατηρηθεί κατά πόσο ο εκάστοτε καταλύτης συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο ή εάν παρουσιάζει κάποια υστέρηση.



**Διάγραμμα 5.6:** Μετατροπή (%) CO συναρτήσει θερμοκρασίας (°C) των προ ανηγμένων καταλυτών (Διαγράμματα light off & light out): έντονες γραμμές: light off, διακεκομμένες γραμμές: light out. Τα βελάκια δείχνουν την πορεία της καμπύλης. Πειραματικές συνθήκες: 1.0% CO, 5.0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar, F<sub>T</sub>=160mL/min, μάζα καταλύτη m<sub>κατ</sub>=30mg, wGHSV=320,000 mL/(g<sub>κατ</sub>×h) (**μαύρο:** Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P **μπλε:** Ir-ACZ-P1, **ροζ:** Ir/ACZ-P2, **πράσινο:** Ir/ACZ-P3).

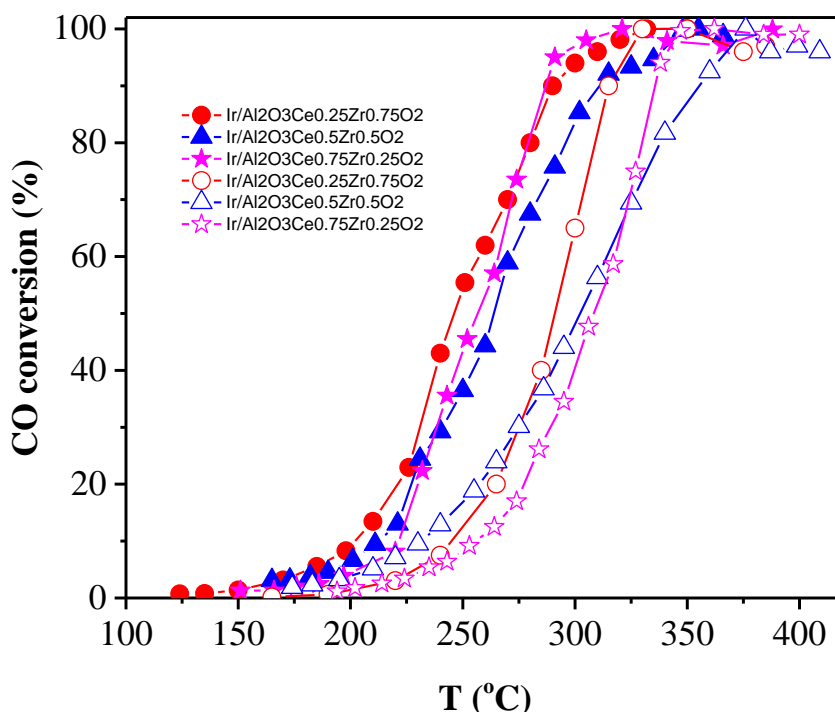


**Διάγραμμα 5.7:** Μετατροπή (%) CO συναρτήσει θερμοκρασίας (°C) των προ οξειδωμένων καταλυτών (Διαγράμματα light off & light out): Έντονες γραμμές: light off, διακεκομμένες γραμμές: light out. Τα βελάκια δείχνουν την πορεία της καμπύλης. Πειραματικές συνθήκες: 1.0% CO, 5.0% O<sub>2</sub>, ισορροπία He 1bar, F<sub>T</sub>=160mL/min, μάζα καταλύτη m<sub>κατ</sub>=30mg, wGHSV=320,000 mL/(g<sub>κατ</sub>×h) (μαύρο: Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P μπλε: Ir/ACZ-P1, ροζ: Ir/ACZ-P2, πράσινο: Ir/ACZ-P3).

Στους προ ανηγμένους καταλύτες (**Διάγραμμα 5.6**), παρατηρείται το φαινόμενο της αντίστροφης υστέρησης (hysteresis inverse). Οι βρόχοι υστέρησης εμφανίζονται σε μίγματα αερίων και οφείλονται στη διαφορά της δραστηριότητας κατά τις διεργασίες Light off και Light out.<sup>[8]</sup> Η συμπεριφορά του κύκλου, ενδεχομένως να οφείλεται στην κατάσταση οξείδωσης του καταλύτη Ir. Κατά την έναρξη του πειράματος Light Off με έναν προ ανηγμένο καταλύτη κυριαρχεί η μεταλλική φάση του Ir<sup>0</sup> (η οποία είναι και πιο δραστική στην οξείδωση του CO) και οδηγεί σε υψηλά ποσοστά μετατροπής του. Οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την πλήρη μετατροπή του CO σε συνδυασμό με τις συνθήκες οξείδωσης, λόγω του υπολειπόμενου οξυγόνου (καθώς η αντίδραση πραγματοποιείται σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου), προκαλεί την οξείδωση των σωματιδίων Ir. Κατά την μείωση της θερμοκρασίας (light out) ο καταλύτης παρουσιάζει τη χαμηλότερη καταλυτική απόδοση του IrO<sub>2</sub> (αυτή του προ

οξειδωμένου καταλύτη). Όπως γίνεται αντιληπτό από το **Διάγραμμα 5.6** το φαινόμενο της υστέρησης μειώνεται σημαντικά κατά την προσθήκη των μικτών οξειδίων CZ στον καταλύτη. Επιπρόσθετα, φαίνεται ότι η αυξημένη περιεκτικότητα σε  $ZrO_3$  έναντι της  $CeO_2$ , ενδεχομένως, να συμβάλλει στην επιπλέον μείωση του φαινομένου. Αντίθετα, όπως παρουσιάζεται και στο **Διάγραμμα 5.7**, για τους προ οξειδωμένους καταλύτες, το φαινόμενο της υστέρησης είναι ελάχιστο (Ir/ACZ-P1) έως και μηδαμινό. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς σε αυτή την μορφή, επικρατεί η οξειδωμένη μορφή του Ir ( $IrO_2$ ), κατά την οποία το μέταλλο, δεν μπορεί να υποστεί περαιτέρω οξείδωση. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι καμπύλες των καταλυτών κατά το πείραμα Light out, τόσο στην προ-ανηγμένη όσο και στην προ-οξειδωμένη μορφή τους, είναι μετατοπισμένες δεξιότερα, σε υψηλότερες δηλαδή θερμοκρασίες. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι επικρατεί η οξειδωμένη κατάσταση του Ir ( $IrO_2$ ), η οποία είναι λιγότερο δραστήρια από το  $Ir^0$ .

Η υπεροχή των προ-ανηγμένων καταλυτών, φαίνεται και στο συγκριτικό **Διάγραμμα 5.8** μεταξύ των καταλυτών που περιέχουν στη σύστασή τους τα μικτά οξείδια ACZ, καθώς γίνεται πιο εύκολα αντιληπτή η μετατόπιση των προ-οξειδωμένων καταλυτών δεξιότερα, σε πιο υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο καταλύτης Ir/ACZ-P3 (με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε  $CeO_2$ ) αποτελεί τον βέλτιστο καταλύτη στην προ-ανηγμένη του μορφή, ενώ στην προ-οξειδωμένη κατάσταση, βέλτιστος φαίνεται να είναι ο Ir/ACZ-P1 (μέγιστη περιεκτικότητα σε  $ZrO_2$ ). Και στις δύο μορφές προ-επεξεργασίας, όταν η αναλογία των μικτών οξειδίων CZ είναι ίση (Ir/ACZ-P2), ο καταλύτης εμφανίζεται λιγότερο αποδοτικός ως προς τη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής.



**Διάγραμμα 5.8:** Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής (%) CO συναρτήσει θερμοκρασίας (°C) των προ-ανηγμένων (γεμάτα σύμβολα) και των προ-οξειδωμένων (κενά σύμβολα) καταλυτών. **Κύκλοι:** Ir- $Al_2O_3Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ , **Τρίγωνα:** Ir- $Al_2O_3Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , **Αστέρια:** Ir- $Al_2O_3Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$

Παρακάτω παρουσιάζεται πίνακας με τις θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στο 50 και 90% μετατροπής του CO για τους ενισχυμένους καταλύτες στη προ-ανηγμένη και προ-οξειδωμένη μορφή τους, καθώς και η μεταξύ τους διαφορά.

**Πίνακας 5.6:** Θερμοκρασίες (°C) που αντιστοιχούν σε ποσοστό 50 και 90% μετατροπής του CO ( $T_{50}$ (°C) και  $T_{90}$ (°C) αντίστοιχα) για τους προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους καταλύτες και οι μεταξύ τους διαφορές  $\Delta T$ .

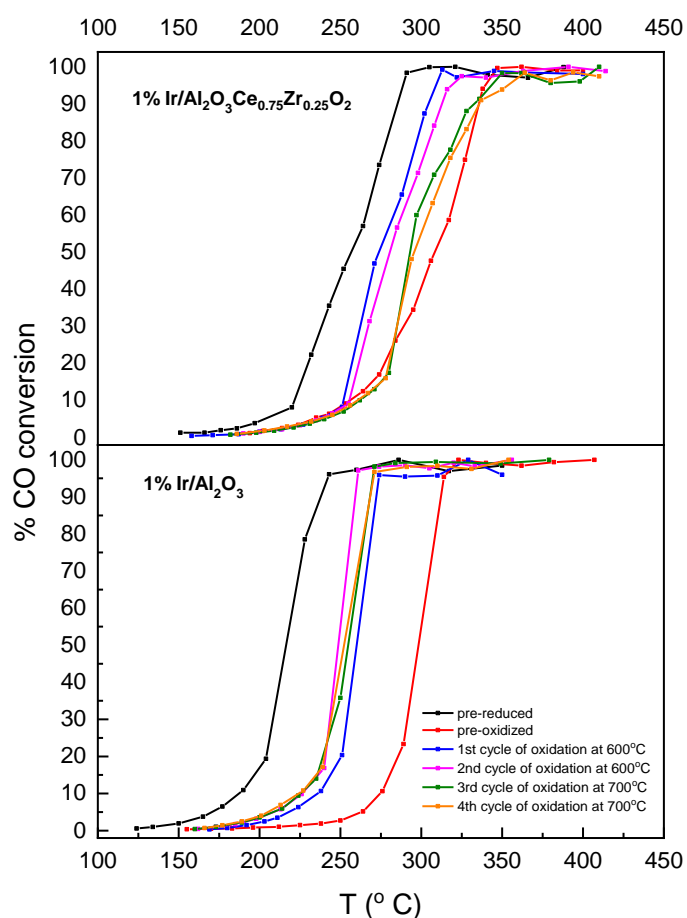
Καταλύτης	$T_{50}$ (°C) Προ- ανηγμένοι	$T_{50}$ (°C) Προ- οξειδωμένοι	$\Delta T_{50}$ (°C) Προ-ανηγμένοι- προ- οξειδωμένοι	$T_{90}$ (°C) Προ- ανηγμένοι	$T_{90}$ (°C) Προ- οξειδωμένοι	$\Delta T_{90}$ (°C) Προ-ανηγμένοι- προ-οξειδωμένοι
Ir/ACZ-P1	245	290	-45	292	315	-23
Ir/ACZ-P2	264	301	-37	309	354	-45
Ir/ACZ-P3	255	309	-54	286	335	-49

Πιο συγκεκριμένα, από τον **Πίνακα 5.6**, παρατηρείται ότι μεγαλύτερες διαφορές θερμοκρασίας εμφανίζονται κατά τη θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής του CO. Η μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας είναι -54°C και αφορά τον καταλύτη Ir/ACZ-P3, ενώ η μικρότερη (-37°C) παρουσιάζεται για τον Ir/ACZ-P2. Για την επίτευξη 90% μετατροπής του CO, την μικρότερη θερμοκρασιακή διαφορά (-23°C) παρουσιάζει ο καταλύτης Ir/ACZ-P1, ενώ την μεγαλύτερη παρουσιάζει πάλι ο καταλύτης Ir/ACZ-P3 και κυμαίνεται στους -49°C.

### 5.2.2 Σύγκριση Καταλυτών Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P & Ir/ACZ-P3

Στη συνέχεια, εμφανίζονται τα προφίλ μετατροπής του CO, ύστερα από κάθε στάδιο γήρανσης, όπως αυτά αναλύθηκαν στο **Κεφάλαιο 4**, για τον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (σε φορέα αλούμινας) και τον Ir/ACZ-P3 (υψηλότερη περιεκτικότητα σε CeO<sub>2</sub>). Σκοπός είναι ο έλεγχος της δραστηριότητας των καταλυτών καθώς και της σταθερότητάς τους, ύστερα από την έκθεση τους στις ακραίες θερμικές συνθήκες.





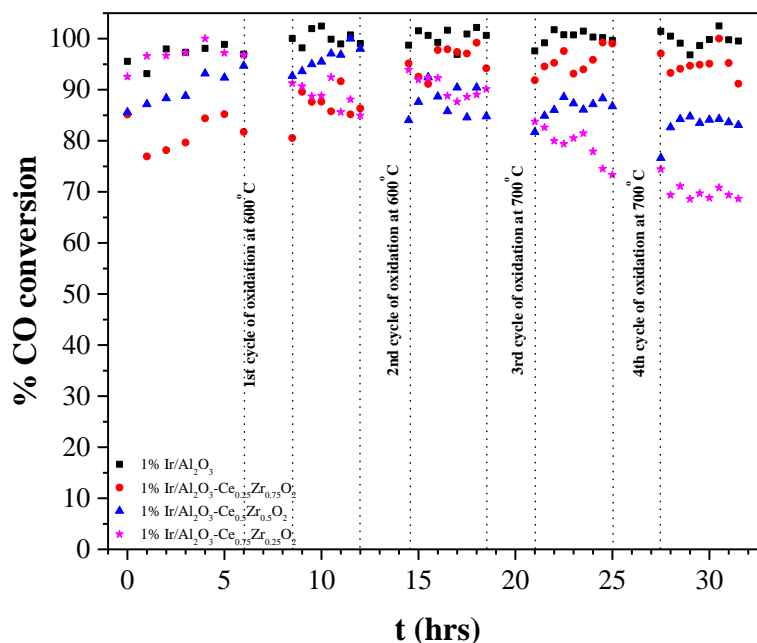
**Διάγραμμα 5.9:** Μετατροπή (%) CO συναρτήσει θερμοκρασίας, μετά από κάθε στάδιο θερμικής γήρανσης, για τους καταλύτες Ir/ACZ-P3 (πάνω διάγραμμα) και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (κάτω διάγραμμα).

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, οι καταλύτες Ir είναι ενεργοί τόσο σε φορέα αλούμινας (Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P) όσο και σε φορέα μικτών οξειδίων ACZ (Ir/ACZ-P3) στην οξείδωση του CO. Πραγματοποιούν 100% μετατροπή του ρύπου, η οποία παραμένει σταθερή έπειτα από κάθε στάδιο θερμικής γήρανσης. Επιπλέον, ενώ ο Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P δείχνει σταθερότερος κατά τα διαφορετικά στάδια οξείδωσής του, η προσθήκη των μικτών οξειδίων CZ στο φορέα, φαίνεται να ελαχιστοποιεί την απόκλιση μεταξύ της προ ανηγμένης και προ οξειδωμένης κατάστασης του καταλύτη.

### 5.3 Αποτελέσματα Πειραμάτων Σταθερότητας

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των πειραμάτων σταθερότητας συγκεντρωτικά για όλους τους καταλύτες. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτών, η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή στους 320°C. Οι μετρήσεις του χρωματογραφήματος πραγματοποιήθηκαν αρχικά, σταθερά ανά μια ώρα για έξι ώρες, ενώ στη συνέχεια, οι μετρήσεις λήφθηκαν ανά 30 λεπτά για τέσσερις ώρες. Το πείραμα σταθερότητας εκτελούνταν έπειτα από την έκθεση του

καταλύτη σε διαδοχικά στάδια θερμικής γήρανσης στους 600 και 700°C όπως απεικονίζεται στο **Διάγραμμα 5.10**.



**Διάγραμμα 5.10:** Διάγραμμα μετατροπής (%) CO σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία 320°C έπειτα από in situ θερμική γήρανση στους 600 και 700°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>κατ</sub>=30mg, wGHSV=320,000 mL/(g<sub>κατ</sub>×h) (**μαύρο:** Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P, **κόκκινο:** Ir/ACZ-P1, **μπλε:** Ir/ACZ-P2, **ροζ:** Ir/ACZ-P3).

Από το **Διάγραμμα 5.10**, γίνεται αντιληπτό ότι το ποσοστό μετατροπής του CO στο πέραςμα του χρόνου παραμένει σταθερό για όλους τους καταλύτες, εκτός του Ir/ACZ-P3, του καταλύτη με την μικρότερη περιεκτικότητα σε Zr. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι οι καταλύτες είναι θερμικά σταθεροί και παρουσιάζουν πλήρη μετατροπή του CO.

Σύμφωνα με έρευνες, το Ir μπορεί να σταθεροποιηθεί αποτελεσματικά ακόμα και στους 750-800 °C, αρκεί να εναποτεθεί σε φορείς που διαθέτουν ευμετάβλητο (ευκίνητο) πλεγματο-κό οξυγόνο<sup>[9-10]</sup>. Τα μικτά οξείδια ACZ, ως φορείς με υψηλές τιμές OSC, δρουν ως μηχανισμός αντι-πυροσυσσώματωσης. Τα κενά δηλαδή οξυγόνου των ACZ χρησιμοποιούνται σαν σημεία παγίδευσης, και μέσω του μηχανισμού Ostwald και των απωστικών δυνάμεων που δημιουργούνται στην εξωτερική επιφάνεια του μετάλλου, εμποδίζεται η συσσώματωση νανοσωματιδίων Ir.<sup>[11]</sup>

## Βιβλιογραφία Κεφάλαιο 5

- [1] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, N. Boukos 2009. Development of a Ce-Zr-Lz modified Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TWCs' washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behaviour and thermal durability, Appl. Catal. B: Environ. 90, 162-174
- [2] Shanshan Li, Jie Deng, Yi Dan, Lei Xiong, Jianli Wang, Yaoqiang Chen. Designed synthesis of highly active CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support materials with optimized surface property for Pd-only three-way catalysts. Applied Surface Science 506 (2020) 144866
- [3] A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. Appl. Catal. 28 (2000) L77-L81
- [4] Drosou C., Fountouli T.V., Stratakis A., Charisiou N. D., Goula M. A. and Yentekakis I.V. CO abatement via Ir-based catalysts: effect of the support and preparation method on catalytic activity and stability. CEST 2021, Athens
- [5] Ping Li, Xiaoyin Chen, Yongdan Li, Johannes W. Schwank. A review on oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub>-based materials: Influence, factors, measurement techniques and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control. Catalysis Today 327 (2019) 90-115
- [6] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Lorca, Cd. Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, Nanophase fluorite-structured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by High-energy mechanical milling, J. Catal. 169 (1997) 490-502
- [7] Kim J.- R., et al., (2009), Characteristics of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as support of Rh catalyst for catalytic reduction of NO By CO, J. Catal., 263, 123-133
- [8] Dadi R.K., Luss D., Balakotaiah V., Dynamic hysteresis in monolith reactors and hysteresis effects during CO-oxidation of CO and C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>. Chem. Eng. J. 2016, 297, 325-340
- [9] Yentekakis, I.V., Goula G., Panagiotopoulou P., Katsoni A., Diamantopoulos E., Mantzavinos D., Delimitis A., 2015. Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma$ -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
- [10] 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.
- [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

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύγκριση των καταλυτών Ir/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ce<sub>(x)</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>) (για x=0, x=0.25, x=0.5 και x=0.75) ως προς την καταλυτική ενεργότητα και θερμική σταθερότητα μετά από θερμική γήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες για την αντίδραση οξειδωσης του CO. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν οι χαρακτηρισμοί τόσο των καταλυτών Ir/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ce<sub>(x)</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>) όσο και των φορέων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ce<sub>(x)</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται παρακάτω ως εξής :

- ✓ Η ειδική επιφάνεια S<sub>BET</sub> είναι υψηλή για όλους τους καταλύτες Ir και τους φορείς ACZ με εύρος τιμών 100-160 και 102-164 m<sup>2</sup>/g αντίστοιχα. Η ταξινόμηση των καταλυτών κατά αύξουσα τιμή ειδικής επιφάνειας S<sub>BET</sub> είναι: Ir/ACZ-P2 < Ir/ACZ-P3 < Ir/ACZ-P1 < Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P.
- ✓ Η ολική χωρητικότητα του ευμετάβλητου οξυγόνου OSC των καταλυτών Ir/ACZ κυμαίνεται από 244 έως 267 μmol O<sub>2</sub>/g<sub>κατ</sub> ενώ για τους φορείς ACZ οι τιμές είναι 208-219 μmol O<sub>2</sub>/g. Η ταξινόμηση των καταλυτών Ir/ACZ κατά αύξουσα τιμή OSC είναι Ir/ACZ-P1 < Ir/ACZ-P3 < Ir/ACZ-P2.
- ✓ Οι εξεταζόμενοι καταλύτες Ir είναι ενεργοί στην οξείδωση του CO, τόσο σε φορέα αλούμινας όσο και σε φορείς μικτών οξειδίων ACZ, στο θερμοκρασιακό εύρος 100 - 450°C.
- ✓ Η ενεργότητα των καταλυτών εξαρτάται από την προ-επεξεργασία τους. Οι προ-ανηγμένοι καταλύτες είναι πιο ενεργοί από τους προ-οξειδωμένους, υποδεικνύοντας ότι η φάση Ir<sup>0</sup> υπερτερεί του IrO<sub>2</sub> στην αντίδραση οξείδωσης του CO. Η καταλυτική συμπεριφορά των προ-ανηγμένων καταλυτών βελτιώνεται με σειρά Ir/ACZ-P2 < Ir/ACZ-P1 < Ir/ACZ-P3 < Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P.
- ✓ Στην σύγκριση μεταξύ των τριών καταλυτών που περιέχουν στη σύστασή τους και τα μικτά οξείδια CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, αποδοτικότερος ως προς τη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής, κατά την προ-ανηγμένη του μορφή, φαίνεται να είναι ο καταλύτης με αυξημένη περιεκτικότητα σε CeO<sub>2</sub> (Ir/ACZ-P3).
- ✓ Στην σύγκριση μεταξύ των τριών καταλυτών που περιέχουν στη σύστασή τους και τα μικτά οξείδια CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, αποδοτικότερος ως προς τη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής, κατά την προ-οξειδωμένη του μορφή, φαίνεται να είναι ο καταλύτης με αυξημένη περιεκτικότητα σε ZrO<sub>2</sub> (Ir/ACZ-P1).
- ✓ Η δραστηριότητα των καταλυτών παραμένει σταθερή στη οξείδωση του CO ακόμη και σε ακραίες συνθήκες θερμικής γήρανσης σε οξειδωτικό περιβάλλον, καθιστώντας τους καταλύτες Ir θερμικά σταθερούς καταλύτες.
- ✓ Τέλος, το φαινόμενο της αντίστροφης υστέρησης (hysteresis inverse) παρατηρείται έντονα στους προ-ανηγμένους καταλύτες, επιβεβαιώνοντας ότι το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την ενεργό φάση του Ir. Επιπλέον, η αύξηση της υποκατάστασης της CeO<sub>2</sub> με ZrO<sub>2</sub> ενδεχομένως να περιορίζει το φαινόμενο. Στους προ-οξειδωμένους κα-

ταλύτες το φαινόμενο ελαχιστοποιείται, καθώς επικρατεί η οξειδωμένη μορφή του Ir ( $\text{IrO}_2$ ).

Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων είναι αρκετά υποσχόμενα και αξίζουν περαιτέρω διερεύνηση. Πιο συγκεκριμένα, θα μπορούσε να μελετηθεί η παρασκευή των φορέων με διαφορετική μέθοδο π.χ υδροθερμικά, microwave κ.α. Επιπλέον, θα μπορούσαν να παρασκευαστούν καταλύτες Ir/ACZ με διαφορετική σύσταση του φορέα ή/και διαφορετική φόρτιση μετάλλου. Επιπλέον, θα μπορούσαν να τροποποιηθούν οι πειραματικές συνθήκες του πειράματος π.χ να υπάρξει διαφορετική ροή των αερίων, διαφορετική μάζα του καταλύτη ή διαφορετική αρχική συγκέντρωση αντιδρώντων. Τέλος, για να μπορέσει ο καταλύτης Ir/ACZ να εφαρμοστεί σε πραγματικές καταλυτικές διεργασίες όπως αυτές του αυτοκινήτου ή της καύσης ορυκτών καυσίμων ή απορριμμάτων, θα πρέπει να μελετηθεί σε άλλες, πολυπλοκότερες αντιδράσεις, όπως αυτές που περιλαμβάνουν τους ρύπους  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  κ.α.

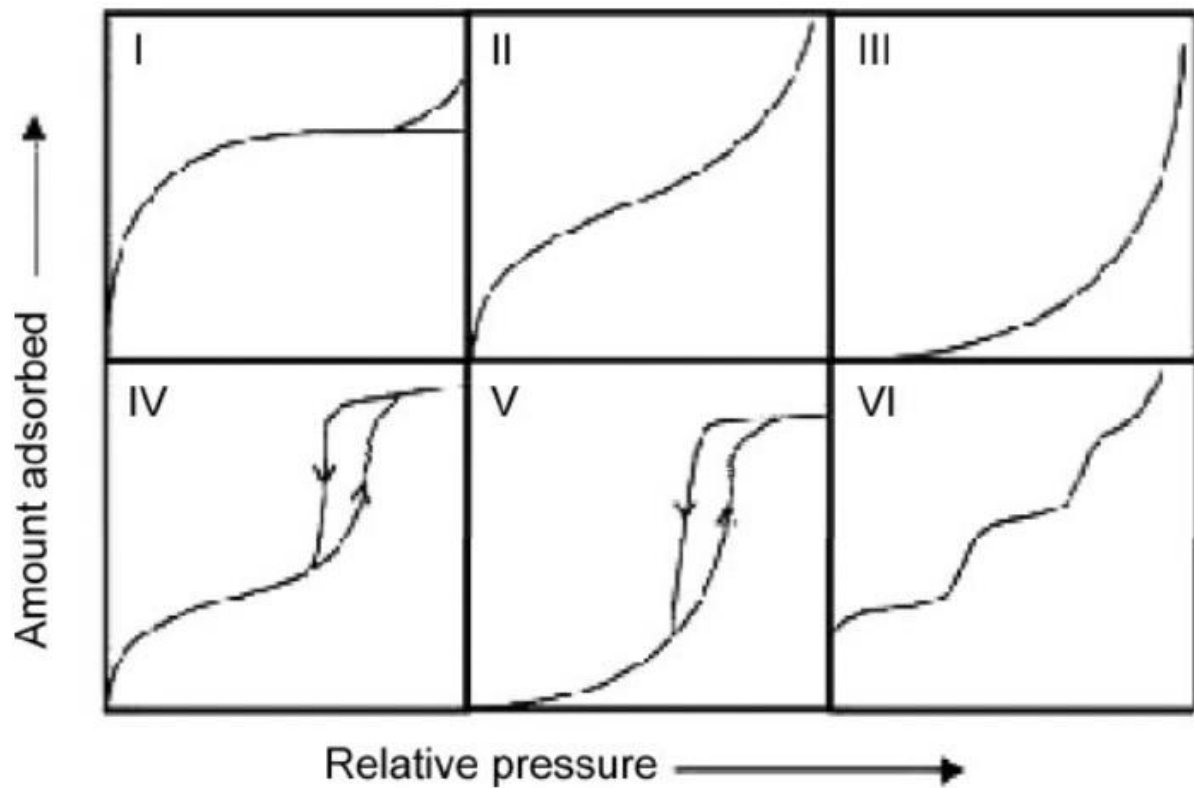
# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## Περιοδικός Πίνακας Στοιχείων<sup>[1]</sup>

[1]

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων																	
I <sub>A</sub> 1												VIII <sub>A</sub> 18					
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											5	6	7	8	9	10
1	2											13	14	15	16	17	

Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης βάση IUPAC<sup>[2]</sup>



[1] Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Γενικής Χημείας, Πολυτεχνείου Κρήτης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

[2] Q.-R. Fang, T.-A. Makal, Mark D. Young, H.-C. Zhou, 2010. Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks, 31(5-6)