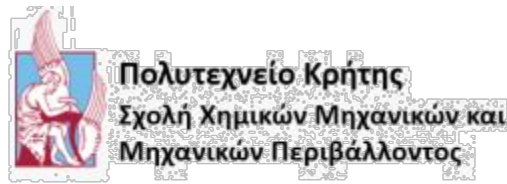


Διπλωματική Εργασία
**«Μελέτη της πλήρους οξείδωσης ελαφρών
υδρογονανθράκων σε περοβσκιτικά υλικά
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ »**

Θεοδώρα Γεωργακοπούλου-Γεωργίου

Χανιά, Ιούλιος 2023



Διπλωματική Εργασία
**«Μελέτη της πλήρους οξείδωσης ελαφρών
υδρογονανθράκων σε περοβσκιτικά υλικά
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ »**

Θεοδώρα Γεωργακοπούλου-Γεωργίου

Επιβλέπων καθηγητής:

Γεντεκάκης Ιωάννης

Τριμελής επιτροπή:

Γεντεκάκης Ιωάννης

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Βουλγαράκης Απόστολος

Αναπληρωματικός:

Γιαννής Απόστολος

Χανιά, Ιούλιος 2023

Ευχαριστίες

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Ιωάννη Β. Γεντεκάκη, για την καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές υποδείξεις του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την Υποψήφια Διδάκτορα Δρόσου Αικατερίνη για την πολύτιμη βοήθεια της από επιστημονικής και ηθικής άποψης κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων αλλά και στη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης για τη συμμετοχή τους και για τις ουσιαστικές τους παρατηρήσεις και υποδείξεις τα μέλη της τριμελούς επιτροπής Γεντεκάκη Ιωάννη, Παναγιωτοπούλου Παρασκευή και Βουλγαράκη Απόστολο. Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους φίλους μου και τους συμφοιτητές μου για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη κατά τη διάρκεια των χρόνων που φοίτησα στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	2
Περιεχόμενα	4
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων	6
Περίληψη	8
Abstract	10
Εισαγωγή.....	12
Βιβλιογραφία Εισαγωγής	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	16
1.1 Γενικά για την κατάλυση	16
1.2 Ετερογενής κατάλυση	17
1.3 Χαρακτηριστικά ενός καταλυτικού συστήματος	17
1.4 Βασικές ιδιότητες ενός καταλύτη.....	19
1.5 Περιβαλλοντική κατάλυση	19
1.6 Απενεργοποίηση Καταλυτών	20
1.6 Στηριγμένοι καταλύτες.....	21
1.7 Βελτιστοποίηση καταλυτικών συστημάτων	21
1.8 Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας	22
1.9 Καταλύτες ευγενών μετάλλων	23
1.10 Καταλύτες Ιριδίου (Ir)	24
1.11 Φορείς.....	25
1.12 Περοβσκίτες	26
1.12.1 Δομή του $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$	27
1.12.2 Περοβσκίτες και καύση μεθανίου	28
1.12.3 Περοβσκίτες και καύση υδρογονανθράκων.....	30
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Κεφαλαίου.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ	38
2.1 Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης	38
2.1.1 Γενικά	38
2.1.2 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης	38
2.2 Επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης	40
2.2.1 Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία.....	40
2.2.2 Επιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο περιβάλλον	42
2.3 Μεθάνιο	43
2.3.1 Γενικά για το Μεθάνιο (CH_4)	43
2.3.2 Η συμμετοχή του μεθανίου στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου.....	45
2.3.3 Επικινδυνότητα έκθεσης στο μεθάνιο	47
2.3.4 Όρια εκπομπής μεθανίου	48
2.3.5 Μέθοδοι αξιοποίησης μεθανίου.....	49
2.3.6 Καταλυτικά συστήματα για την πλήρη οξείδωση του μεθανίου	52
2.4 Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs).....	53
2.4.1 Γενικά για τα VOCs	53
2.4.2 Πηγές πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)	53
2.4.3 Εκπομπές VOCs στην Ελλάδα	54

2.4.4 Καταλυτικά συστήματα για την πλήρη οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)	55
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	65
3.1 Σύνθεση υλικών	65
3.1.1 Σύνθεση περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	65
3.1.2 Σύνθεση καταλυτών Ir/LS _x M	65
3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών	66
3.2.1 Πειράματα ποροσιμετρίας	67
3.2.2 Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο σκέδασης ακτίνων Χ (XRD).	67
3.2.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H_2 -TPR)	67
3.2.4 Εκλεκτική χημειορόφηση (Hydrogen Chemisorption H_2)	68
3.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας	68
3.3.1 Πειραματική διάταξη	68
3.3.2 Πειραματική διαδικασία	70
Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	75
4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών	75
4.2 Αποτελέσματα στην καταλυτική οξείδωση CH_4 σε συνθήκες περίσσειας O_2	77
4.2.1 Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας (<i>light off-light out</i>) των καταλυτών LS _x M & Ir/LS _x M	77
4.2.2 Απόδοση Light-off/Light out των καταλυτών Aged@750 LS _x M και Ir/LS _x M	82
4.2.3 Αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας των καταλυτών	87
4.2.4 Συμπεράσματα στην καταλυτική οξείδωση του CH_4 σε περοβσκιτικά υλικά LS _x M & καταλύτες Ir/LS _x M	90
4.3 Αποτελέσματα στην καταλυτική οξείδωση VOC _s (C_3H_6 & C_3H_8) σε συνθήκες περίσσειας O_2	91
4.3.1 Απόδοση Light-off/Light out των καταλυτών LS _x M	91
4.3.2 Σταθερότητα περοβσκιτών στην καταλυτική οξείδωση VOC _s	96
4.3.3 Συμπεράσματα στην καταλυτική οξείδωση των C_3H_6 και C_3H_8 σε περοβσκιτικά υλικά LS _x M	96
4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	97
4.5 Δημοσιεύσεις (σε συνέδρια και επιστημονικά περιοδικά)	98
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} Κεφαλαίου	99

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4. 1 (a) Μοτίβα περίθλασης ακτίνων Χ των φορέων LS_xM και των αντίστοιχων Ir/LS_xM , για $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (b) και μεγέθυνσή τους στην περιοχή $32^\circ < 2\theta < 34^\circ$ για περοβσκίτες LS_xM . ^[1]	76
Διάγραμμα 4. 2 Προφίλ H_2 -TPR των φορέων LS_xM και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LS_xM . ^[1]	76
Διάγραμμα 4. 3 Μετατροπή του CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-οξειδωμένους α) LS_xM καταλύτες και β) Ir/LS_xM Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $WGHSV=90\ 000$ mL/g·h	79
Διάγραμμα 4. 4 Η θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ. επί τοις % αντικατάσταση του La από Sr στη δομή του περοβσκίτη) για (a) προ-ανηγμένους και (b) προ-οξειδωμένους φρέσκους LS_xM και Ir/LS_xM καταλύτες. Πειραματικά δεδομένα από τον Πίνακα 4.2	80
Διάγραμμα 4. 5 Μετατροπή του CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους α) LS_xM καταλύτες και β) Ir/LS_xM , Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg $WGHSV=90\ 000$ mL/g·h	81
Διάγραμμα 4. 6 Μετατροπή του CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-οξειδωμένους Aged@750 α) LS_xM καταλύτες και β) Ir/LS_xM Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg $WGHSV=90\ 000$ mL/g·h	83
Διάγραμμα 4. 7 Η θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του X (δηλ., η επί τοις % αντικατάσταση του La από Sr στη δομή του περοβσκίτη) για προ-ανηγμένους (a) και προ-οξειδωμένους (b) Aged@750 LS_xM και Ir/LS_xM καταλύτες. Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 atm, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg $WGHSV=90\ 000$ mL/g·h	85
Διάγραμμα 4. 8 Μετατροπή του CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους Aged@750 α) LS_xM καταλύτες και β) Ir/LS_xM , Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg $WGHSV=90\ 000$ mL/g·h	86
Διάγραμμα 4. 9 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας εκφρασμένη σε θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ. επί τοις % αντικατάσταση του La από το Sr) μεταξύ προ-οξειδωμένων φρέσκων και γηρασμένων (a) LS_xM και (b) Ir/LS_xM . Πειραματικές συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h	87
Διάγραμμα 4. 10 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας εκφρασμένη σε θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ. επί τοις % αντικατάσταση του La από το Sr) μεταξύ προ-ανηγμένων φρέσκων και γηρασμένων (a) LS_xM και (b) Ir/LS_xM . Πειραματικές συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h	88
Διάγραμμα 4. 11 Μελέτη της θερμικής σταθερότητας των φορέων LS_xM και των ομόλογων καταλυτών Ir/LS_xM σε T_{50} . Πειραματικές συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h. Όσον αφορά τη θερμοκρασία (που υποδεικνύεται στο ένθετο του σχήματος), λήφθηκε κοντά στη τιμή T_{50} του εκάστοτε καταλύτη, εκτός από το λιγότερο ενεργό ζεύγος $LS_{50}M$ και $Ir/LS_{50}M$	89
Διάγραμμα 4. 12 Μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους LS_xM (light off). Πειραματικές Συνθήκες: 0.33% C_3H_8 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h (Διακεκομμένες γραμμές και άδεια σύμβολα απεικονίζουν προ-οξειδωμένους LS_xM , γραμμές και γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν προ-ανηγμένους LS_xM).	92
Διάγραμμα 4. 13 Μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους LS_xM (light off). Πειραματικές Συνθήκες: 0.5% C_3H_6 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h. (Οι διακεκομμένες γραμμές και άδεια σύμβολα απεικονίζουν προ-οξειδωμένους LS_xM , οι γραμμές και τα γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν προ-ανηγμένους LS_xM).	92
Διάγραμμα 4. 14 Βρόχοι υστέρησης της μετατροπής του C_3H_6 ως προς την αύξηση-ελάττωση της θερμοκρασίας σε προ-ανηγμένους (a) & προ-οξειδωμένους (b) LS_xM καταλύτες. Πειραματικές	

Συνθήκες: 0.5% C ₃ H ₆ + 5% O ₂ , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, F _T =75 mL/min, m _{cat} =50 mg, WGHSV=90000 mL/g·h (τα βέλη υποδεικνύουν τη διαδρομή του πειράματος).	94
Διάγραμμα 4. 15 Βρόχοι υστέρησης της μετατροπής του C ₃ H ₈ (σε έναν πλήρη κύκλο έναυσης) συναρτήσει της θερμοκρασίας σε προ-ανηγμένους (α) & προ-οξειδωμένους (β) LS _x M καταλύτες. Πειραματικές Συνθήκες: 0.33% C ₃ H ₈ + 5% O ₂ , σε ισορροπία με He, σε πίεση 1 bar, F _T =75 mL/min, m _{cat} =50 mg, WGHSV=90000 mL/g·h, (τα βέλη υποδεικνύουν τη διαδρομή του πειράματος).	94
Διάγραμμα 4. 16 Η θερμοκρασία T ₅₀ συναρτήσει του x (δηλ., την επί τοις % αντικατάσταση του La από Sr στη δομή του περοβσκίτη) για προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους καταλύτες LS _x M στην καταλυτική οξείδωση του (α) C ₃ H ₆ και (β) του C ₃ H ₈ . Πειραματικά δεδομένα από τα Διαγράμματα 4.14 και 4.15.....	95
Διάγραμμα 4. 17 Απόδοση των LS _x M σε T ₅₀ , (δηλ. σε θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής) συναρτήσει του TOS (Time-on -stream) για την καταλυτική οξείδωση του C ₃ H ₆ (α) και C ₃ H ₈ (β). Πειραματικές Συνθήκες: 0.5% C ₃ H ₆ + 5% O ₂ (α) και 0.33% C ₃ H ₈ + 5% O ₂ (β), σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, F _T =75 mL/min, m _{cat} =50 mg, WGHSV=90 000 mL/g·h.....	96

Περίληψη

Η κλιματική αλλαγή, η ρύπανση του αέρα και γενικότερα η υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος αποτελεί ένα από τα πιο επίκαιρα ζητήματα της ανθρωπότητας. Για τον λόγο αυτό η αντικατάσταση των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων με βιώσιμες και καθαρότερες πηγές ενέργειας τα τελευταία χρόνια είναι μονόδρομος. Κατά την παγκόσμια μεταστροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη εξάρτηση από το φυσικό αέριο (με το μεθάνιο να εμπεριέχεται σε ποσοστά τυπικά >90%) καθώς θεωρείται μια αξιόπιστη και προσιτή πηγή ενέργειας που ταυτόχρονα προωθεί και την ανάπτυξη άλλων «πράσινων» πηγών ενέργειας. Το βασικότερο μειονέκτημα της χρήσης του CH_4 αφορά τις όλο και αυξανόμενες εκπομπές άκαυστου μεθανίου (της τάξης του 0.1- 1.0%). Είναι γνωστό ότι τόσο το CO_2 όσο και το CH_4 είναι τα κυριότερα αέρια που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ωστόσο το CH_4 έχει 25 φορές μεγαλύτερο δυναμικό συμβολής στο φαινόμενο σε σύγκριση με το CO_2 . Επιπλέον, στην παγκόσμια αέρια ρύπανση ως πολύ σημαντικοί ρύποι θεωρούνται οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs), οι οποίες είναι υψηλού κινδύνου ουσίες με σοβαρές επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα και στην υγεία του ανθρώπου. Ως εκ τούτου η ανάπτυξη καταλυτών υψηλής δραστηριότητας και θερμικής σταθερότητας για την πλήρη οξείδωσή τους και κατ' επέκταση τον έλεγχο των εκπομπών τους, είναι υψηλής περιβαλλοντικής σημασίας.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απόδοση περοβσκιτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ και των καταλυτών $\text{Ir}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ως προς τη βαθιά οξείδωση μεθανίου. Οι φορείς LS_xM παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης και η εναπόθεση νανοσωματιδίων Ir στους LS_xM πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η καταλυτική τους δραστηριότητα μελετήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 400-900°C και σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (1% CH_4 + 5 % O_2 σε ισορροπία με He σε 1 bar) με $\text{wGHSV}=90\,000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ ($F_T=75\text{ mL/min}$). Επιπλέον, μελετήθηκε η απόδοση των περοβσκιτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ για την πλήρη οξείδωση C_3H_8 και C_3H_6 . Το θερμοκρασιακό εύρος μελέτης τους ήταν 200°C-800°C και 100°C-700°C αντίστοιχα και οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (0.33% C_3H_8 +5% O_2 σε ισορροπία με He σε 1 bar) και (0.5% C_3H_6 + 5% O_2 σε ισορροπία με He σε 1 bar) με $\text{wGHSV}=90000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ ($F_T=75\text{ mL/min}$). Η καταλυτική ενεργότητα και η θερμική σταθερότητα των καταλυτών μελετήθηκε βάσει διαφόρων πρωτοκόλλων επεξεργασίας των καταλυτών (δηλ., αναγωγής, οξείδωσης και γήρανσης). Στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης που έχει η σταδιακή αντικατάσταση της Α-θέσης του περοβσκιτή (La) από Sr στις ιδιότητες του και στην καταλυτική του συμπεριφορά στις υπό μελέτη αντιδράσεις. Επιπλέον, για να πραγματοποιηθεί μία συσχέτιση της δομής των

περοβσκιτών και της ενεργότητας τους αξιολογήθηκαν οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των υλικών μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού (XRD, BET-BJH, H₂-TPR, H₂-Chem).

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων της καταλυτικής οξείδωσης του μεθανίου, διαπιστώθηκε ότι η βασική παράμετρος που επηρεάζει τη δραστικότητα των καταλυτικών υλικών που μελετήθηκαν, ήταν ο βαθμός (X) αντικατάστασης της θέσης A=La από το Sr και όχι τόσο η προσθήκη του Ir, το οποίο προκάλεσε μικρή αναστολή της δραστικότητας, αντί για ενίσχυση, όταν βρισκόταν σε οξειδωμένη κατάσταση (IrO₂) ενώ αξιοσημείωτη αλλά όχι μεγάλη ενίσχυση όταν βρισκόταν στη μεταλλική του κατάσταση (Ir⁰). Οι κύριοι παράγοντες μέσω των οποίων η παράμετρος X επηρέασε τη δραστικότητα των υλικών, ήταν οι αλλαγές που προκλήθηκαν στην ειδική επιφάνεια των υλικών και την αναγωγιμότητα, παράμετροι που δρουν συνεργατικά. Η ενεργότητα των υλικών ακολούθησε μια ανεστραμμένη ηφαιστειακή συμπεριφορά ως συνάρτηση του X με τους πιο ενεργούς καταλύτες να είναι το ζεύγος LS₀₀M-Ir/LS₀₀M και τους λιγότερο ενεργούς το ζεύγος LS₅₀M-Ir/LS₅₀M. Καταγράφηκαν μεγάλες διαφορές στην T₅₀ (περίπου 300°C) μεταξύ των καταλυτών με τη μεγαλύτερη και μικρότερη δραστικότητα. Η ανασταλτική επίδραση που προκάλεσε η προσθήκη Ir στην ενεργότητα του περοβσκίτη LS_xM αποδόθηκε σε μερικό φράξιμο των πόρων και κατά συνέπεια σε μείωση του αριθμού των ενεργών θέσεων, σε συνδυασμό με τη χαμηλή ενεργότητα των σωματιδίων IrO₂. Για τους προ-ανηγμένους καταλύτες, η μεταλλική κατάσταση του ιριδίου (Ir⁰) ενίσχυσε τη δραστικότητα, ιδίως σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στην περίπτωση της καταλυτικής οξείδωσης των VOCs, C₃H₈ και C₃H₆ σε περοβσκίτες LS_xM, διαπιστώθηκε ότι τόσο η σύνθεση του περοβσκίτη LS_xM (δηλ., το ποσοστό αντικατάστασης του La από Sr, x) όσο και η οξειδωμένη ή ανηγμένη κατάσταση αποτελούν παραμέτρους που προκαλούν διαφοροποιήσεις στην καταλυτική ενεργότητα των υλικών, προκαλώντας μετατοπίσεις στην T₅₀ έως και ~100°C. Η επίδραση της παραμέτρου x στη δραστικότητα είχε μια ανεστραμμένη ηφαιστειακή συμπεριφορά, με πιο δραστικό σε όλες τις περιπτώσεις τον περοβσκίτη με X = 0% (δηλ. LS₀₀M = LaMnO₃) και λιγότερο δραστικό τον περοβσκίτη με X = 50% (δηλ. LS₅₀M). Φαινόμενα υστέρησης κατά τη διάρκεια των κύκλων heating/cooling – όπως και στην περίπτωση της καταλυτικής οξείδωσης του CH₄- εμφανίστηκαν μόνο στην περίπτωση των προ-ανηγμένων καταλυτών, ενώ στα προ-οξειδωμένα υλικά οι καμπύλες *light-off* και *light-out* συνέπιπταν πιστά μεταξύ τους.

Τέλος, και για τους τρεις αέριους ρύπους, διαπιστώθηκε ότι η σταθερότητα των υλικών μετά από 12ωρη συνεχή λειτουργία ήταν γενικά καλή καθώς παρατηρήθηκε έως 10% μείωση της δραστικότητας τους.

Abstract

Climate change, air pollution and the degradation of the natural environment in general is one of humanity's most pressing issues. For this reason, the replacement of traditional fossil fuels with sustainable and cleaner energy sources in recent years is a one-way street. During the global transition to renewable energy sources, there is an ever-increasing reliance on natural gas (with methane typically >90%) as it is considered a reliable and affordable alternative source that simultaneously promotes the development of "green" energy sources. The main disadvantage of using CH₄ concerns the ever-increasing emissions of unburned methane (of the order of 0.1-1.0%). It is known that both CO₂ and CH₄ are the main gases associated with the greenhouse effect, however CH₄ has a 25 times greater potential contribution to the phenomenon compared to CO₂. Moreover, in the global air pollution, volatile organic compounds are considered to be very important pollutants, which are high-risk substances with serious impact on the atmosphere and human health. Therefore, the development of highly active and thermally stable catalysts for their complete oxidation and therefore the control of their emissions, is of high environmental importance.

On this thesis, the performance of perovskites La_{1-x}Sr_xMnO₃ and the Ir/La_{1-x}Sr_xMnO₃ catalysts was studied towards deep methane oxidation. LS_xM supports were synthesized by co-precipitation method and the addition of 2 wt% Ir to LS_xM supports was incorporated by the wet impregnation method. This study was carried out in a temperature range between 400-900°C and under conditions of oxygen excess (1% CH₄ + 5% O₂ in balance with He, 1 bar) with wGHSV=90000 mL/g*h (F_T=75 mL/min). Additionally, the performance of La_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskites was studied for the complete oxidation of C₃H₈ and C₃H₆. The temperature range was between 200°C-800°C and 100 °C-700°C respectively and the reactions were carried out under conditions of oxygen excess (0.33% C₃H₈ + 5% O₂ in equilibrium with He, 1 bar) and (0.5% C₃H₆ + 5% O₂ in balance with He, at 1 bar) with wGHSV=90000 mL/g*h (F_T=75 mL/min). The catalytic activity and thermal stability of the catalysts were studied based on different catalyst processing protocols (i.e., reduction, oxidation, and aging). The thesis aims to investigate the effect of gradual replacement of the A-site of perovskite (La) from Sr, on its properties and on its catalytic behavior in the reactions in question. In addition, to establish a correlation between the structure of perovskites and their activity, the physicochemical and structural properties of the materials were evaluated by various catalyst characterization techniques (XRD, BET-BJH, H₂-TPR, H₂- Chem).

According to the results of the experiments on the catalytic oxidation of methane, it was found that the main parameter affecting the activity of the studied catalytic materials was the degree (X) of substitution of the A=La position by Sr and not so much the addition of Ir, the latter

caused a small inhibition of activity, rather than an enhancement, when in the oxidized state (IrO_2) while a noticeable but not large enhancement was observed when it was in its metallic state (Ir^0). The main factors, through which the parameter X affected the reactivity of the materials, were the changes induced in the specific surface area of the materials and the reducibility, parameters that act cooperatively. The activity of the materials followed an inverse volcanic behavior as a function of X with the most active catalysts being the pair $\text{LS}_{00}\text{M-Ir/LS}_{00}\text{M}$ and the least active being the pair $\text{LS}_{50}\text{M-Ir/LS}_{50}\text{M}$. Large differences in T_{50} (about 300°C) were recorded between the highest and lowest activity catalysts. The inhibitory effect caused by the addition of Ir on the activity of LS_xM perovskite was attributed to a partial blocking of the pores and consequently a reduction in the number of active sites, combined with the low activity of the IrO_2 particles. For the pre-reduced catalysts, the reactive metallic state of iridium (Ir^0) enhanced the activity, especially at low temperatures.

In the case of the catalytic oxidation of VOCs, C_3H_8 and C_3H_6 in LS_xM perovskites, it was found that both the composition of the LS_xM perovskite (i.e., the rate of substitution of La by Sr, x) and the oxidized or reduced state are parameters that cause variations in catalytic activity of the materials, causing shifts in T_{50} up to $\sim 100^\circ\text{C}$. The effect of the x parameter on reactivity had an inverted volcanic behavior, with the most active in all cases being the perovskite with $X = 0\%$ (i.e. $\text{LS}_{00}\text{M} = \text{LaMnO}_3$) and the least active being the perovskite with $X = 50\%$ (i.e. LS_{50}M). Phenomena hysteresis during the heating/cooling cycles - as in the case of the catalytic oxidation of CH_4 - appeared only in the case of the pre-reduced catalysts, while in the pre-oxidized materials the light-off and light-out curves closely coincided with each other.

Finally, for all three gaseous pollutants, it was found that the stability of the materials after 12 hours of continuous operation was generally good as up to 10% reduction in their activity was observed.

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια είναι ιδιαίτερα εμφανές το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον πλανήτη. Στην αέρια ρύπανση συμβάλλουν διάφοροι αέριοι ρύποι οι οποίοι έχουν πολλαπλές συνέπειες για τον πλανήτη (φαινόμενο του θερμοκηπίου, όξινη βροχή, τρύπα του όζοντος). Ένας τέτοιος ρύπος είναι το μεθάνιο, η χρήση του οποίου έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες καθώς γίνονται προσπάθειες αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων από καθαρότερες πηγές ενέργειας όπως είναι το φυσικό αέριο. Το φυσικό αέριο αποτελείται κατά βάση από μεθάνιο (>90%). Το μεθάνιο έχει υψηλή απόδοση ως καύσιμο και οι χαμηλές εκπομπές του σε αέριους ρύπους το καθιστούν μια πιο πράσινη εναλλακτική καθώς παράγει αξιόπιστη, προσιτή ενέργεια και βοηθάει στην ανάπτυξη άλλων «πράσινων» πηγών ενέργειας.^[1] Το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή H_2 , στην ανακύκλωση των εκπομπών του CO_2 καθώς και στην ηλεκτροχημική του μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω κελιών καυσίμου.^[2] Το βασικό μειονέκτημα της χρήσης του σχετίζεται με τις όλο και αυξανόμενες εκπομπές άκαυστου μεθανίου (οι περισσότερες εκ των οποίων είναι χαμηλής συγκέντρωσης σε μεθάνιο, της τάξης του 0.1-1.0%).^{[3],[4],[5]} Καθώς η θερμική καύση του μεθανίου απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με άλλους HC_s εξαιτίας του ισχυρού δεσμού C-H (450KJ/mol) που περιέχει, η καταλυτική του οξείδωση θεωρείται από τις πιο κατάλληλες μεθόδους για τον έλεγχο των εκπομπών του λόγω της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την επιτέλεση της.^{[1],[6]}

Άλλοι εξίσου σημαντικοί ρύποι οι οποίοι συμβάλλουν στην αέρια ρύπανση είναι οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs). Οι εκπομπές τους συνδέονται επίσης με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το φωτοχημικό νέφος και την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος ενώ η παρουσία τους στον αέρα σχετίζεται με σοβαρές, βλαβερές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία.^{[7],[8],[9],[10],[11]} Οι εκπομπές των VOCs προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές, όπως η διύλιση του πετρελαίου, η πετροχημική βιομηχανία, η χρήση διαλυτών και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες. Επίσης, οι εκπομπές οχημάτων και σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οι οποίες χρησιμοποιούν συμπιεσμένο και υγροποιημένο υγραέριο, LPG και CNG, σχετίζονται με τις εκπομπές ελαφρών αλκανίων στην ατμόσφαιρα. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για την ελάττωση των εκπομπών των VOCs, οι οποίες βασίζονται σε τεχνολογίες ανάκτησης και σε οξειδωτικές προσεγγίσεις. Η καταλυτική οξείδωση θεωρείται η πιο αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη τεχνολογία για την οξείδωση των VOCs.^[7] Η οξείδωση των VOCs μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με το μεθάνιο.

Τα τελευταία χρόνια, για την οξείδωση του μεθανίου και των VOCs έχουν προταθεί διάφορα καταλυτικά συστήματα τα οποία δεν βασίζονται μόνο στη δραστηριότητα των καταλυτικών υλικών

αλλά και στη θερμική τους σταθερότητα. Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων είναι οι πιο δραστικοί, οι ίδιοι όμως είναι ιδιαίτερα ακριβοί και είναι επιρρεπείς στην απενεργοποίηση λόγω συσσωμάτωσης.^[3] Μικτά οξείδια μετάλλων φαίνεται να είναι αρκετά υποσχόμενα για αυτές τις αντιδράσεις, αφού συνδυάζουν χαμηλή μεταβλητότητα, σχετικά υψηλή δραστικότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης και το κόστος τους είναι σχετικά χαμηλό. Οι περοβσκίτες ανήκουν στην κατηγορία των μικτών οξειδίων μετάλλων, με γενικό τύπο ABO_3 , έχουν ιδανική κρυσταλλική δομή και χαρακτηρίζονται για την υψηλή θερμική τους σταθερότητα.^[12] Οι περοβσκίτες με βάση τον συνδυασμό La και Mn στις A και B θέσεις, αντίστοιχα, είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά της οικογένειας. Η μερική υποκατάσταση του La^{3+} από το Sr^{2+} στη δομή του περοβσκίτη, δηλαδή $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, μπορεί να ενισχύσει τις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες, να αυξήσει τις κενές θέσεις οξυγόνου και την κατάσταση οξείδωσης του κατιόντος B (Mn). Αυτό μπορεί να αλλάξει τις καταλυτικές τους αποδόσεις και τη θερμική τους σταθερότητα. Επομένως, οι περοβσκίτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως «ενεργοί φορείς» για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων.^{[12],[13],[14],[15]}

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση που έχει η σταδιακή αντικατάσταση της A-θέσης του περοβσκίτη από Sr στις ιδιότητες του και στην καταλυτική του συμπεριφορά στην οξείδωση των CH_4 , C_3H_6 και C_3H_8 . Τέλος, στην περίπτωση του μεθανίου διερευνήθηκε η πιθανότητα χρήσης των $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ως φορείς για την εναπόθεση Iριδίου με σκοπό την ενίσχυση της δραστικότητας και της θερμικής σταθερότητας.

Βιβλιογραφία Εισαγωγής

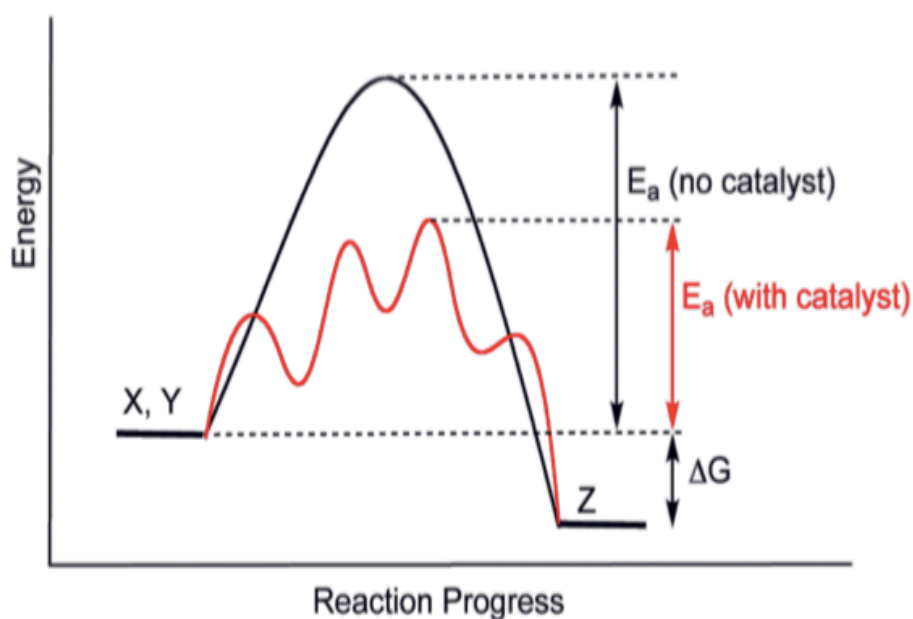
- [1] Jiang D, Khivantsev K., Wang Y., Low-Temperature Methane Oxidation for Efficient Emission Control in Natural Gas Vehicles: Pd and Beyond. *ACS Catal.* 10, 14304–14314, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03338>
- [2] Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G., A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations, *Appl. Catal. B.* 296, 2021, 120210. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120210>
- [3] Miniajluk N., Trawczynski J., Zawadzki M., Tylus W., LaMnO_3 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) Perovskites for Lean Methane Combustion: Effect of Synthesis Method, *AMPC.* 8, 193-215, 2018. <https://doi.org/10.4236/ampc.2018.84013>
- [4] Gelin P., Primet M., Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal-based catalysts: a review. *Appl. Catal. B*, 39, 1, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00076-0)
- [5] Chen J., Zhong J., Wu Y., Hu W., Qu P., Xiao X., Zhang G., Liu X., Jiao Y, Zhong L., Chen Y., Catalytic Activity and Stability over Nanorod-Like Ordered Mesoporous Phosphorus-Doped Alumina Supported Palladium Catalysts for Methane Combustion, *ACS Catal.* 8 (12), 11016-11028, 2018. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02420>
- [6] Stoian M., Roge V., Lazar, L., Maurer T., Vadrine J.C., Marcu I-C, Fechetel I., Total Oxidation of Methane on Oxide and Mixed Oxide Ceria-Containing Catalysts, *Catalysts* 11 (4), 427, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11040427>
- [7] Zhu W., Chen X., Liu Z., Liang C., Insight into the effect of Cobalt substitution on the catalytic performance of LaMnO_3 perovskites for total oxidation of propane. *Phys. Chem. C* 124, 27, 14646–14657, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03084>
- [8] Kareem H., Shan S., Wu Z-P, Velasco L., Moseman K., O’ Brien C.P, Tran D.T., Lee I.C., Maswadeh Y., Yang L., Mott D., Luo J., Petkov V., Zhong C-J., Catalytic oxidation of propane over palladium alloyed with gold: an assessment of the chemical and intermediate species, *Catal. Sci. Technol*, 8, 6228-6240, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8CY01704B>
- [9] Schick L., Sanchis R., Gonzalez-Alfaro V., Agouram S., Lopez J-M, Torrente-Murciano L., Garcia T., Solsona B., Size-activity relationship of iridium particles supported on silica for the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs). *J. Chem Eng.*, 366, 100-111, 2019 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.087>
- [10] Feng C., Gao Q, Xiong G., Chen Y., Pan Y., Fei Z., Li Y., Lu C., Liu C., Liu Y., Defect engineering technique for the fabrication of LaCoO_3 perovskite catalyst via urea treatment for total oxidation of propane. *Appl Catal B Environ*, 304, 121005, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121005>

- [11] He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z., 2019., Recent Advances in the catalytic oxidation of Volatile Organic Compounds: A review based on pollutant sorts and sources, Chem. Rev. 119, 7, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
- [12] Matsouka C., Zaspalis V., Nalbandian L., Perovskites as oxygen carriers in chemical looping reforming process—Preparation of dense perovskite membranes and ionic conductivity measurement, Mater. Today Proc., 5, 14, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.074>
- [13] Yentekakis I.V., Georgiadis A., Drosou C., Charisiou N., Goula M., Selective Catalytic Reduction of NO_x over Perovskite-Based Catalysts Using C_xH_y(O_z), H₂ and CO as Reducing Agents—A Review of the Latest Developments. Nanomaterials 12(7), 1042, 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12071042>
- [14] Peña M.A., Fierro, J.L.G., Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, Chem. Rev., 101, 7, 1981–2018, 2001.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr980129f#:~:text=https%3A//doi.org/10.1021/cr980129f>
- [15] Royer S., Duprez D., Can F., et al., Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality, Chem. Rev. 114 (20), 10292–10368, 2014.
<https://doi.org/10.1021/cr500032a>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Γενικά για την κατάλυση

Κατάλυση ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες οι οποίες ονομάζονται καταλύτες έχουν την ικανότητα να μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Τις περισσότερες φορές, οι ουσίες αυτές αυξάνουν το ρυθμό της αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνονται οι ίδιες κατά την αντίδραση και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας του συστήματος που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Οι ίδιες λειτουργούν παρέχοντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό αντίδρασης με διαφορετική κατάσταση μετάβασης και χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, έτσι ώστε η αντίδραση να μπορεί να συμβεί με ταχύτερο ρυθμό ή σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι χωρίς την παρουσία καταλύτη. Στο **Διάγραμμα 1.1** παρουσιάζεται ότι η παρουσία του καταλύτη αλλάζει το μονοπάτι της αντίδρασης και μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης. Το τελικό αποτέλεσμα και η θερμοδυναμική της αντίδρασης παραμένουν ίδια και στις δυο περιπτώσεις.



Διάγραμμα 1. 1 Ενεργειακό διάγραμμα επίδρασης καταλύτη σε μια υποθετική εξώθερμη χημική αντίδραση $X+Y \rightarrow Z$

Οι καταλύτες ενδέχεται να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (π.χ ένζυμα) ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.τ.λ.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή. Το εύρος χρήσης τους είναι πολύ μεγάλο διότι το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες. Οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη

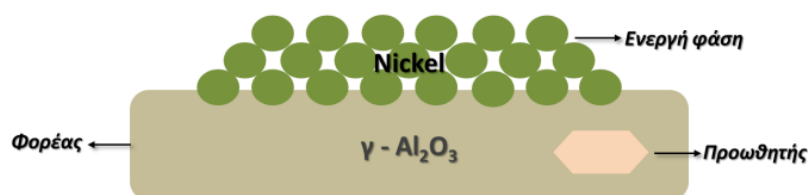
βελτίωση της ποιότητας των συμβατικών καυσίμων καθώς επίσης και την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων.^[1]

1.2 Ετερογενής κατάλυση

Ετερογενής χαρακτηρίζεται η κατάλυση όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Ο καταλύτης συνήθως αποτελεί το στερεό σώμα, ενώ οι ουσίες που αντιδρούν βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση. Η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται επίσης επιφανειακή κατάλυση καθώς η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού. Τα αντιδρώντα διαχέονται προς την επιφάνεια του καταλύτη για να προσροφηθούν σε αυτήν μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών. Αφού τελειώσει η αντίδραση εκροφόνται από την επιφάνεια και διαχέονται μακριά από αυτή. Στην επιφανειακή κατάλυση η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες θέσεις στην καταλυτική επιφάνεια, οι οποίες ονομάζονται ενεργές θέσεις (active sites).^{[2],[3]}



Εικόνα 1. 1 Μορφές και μεγέθη καταλύτη



Εικόνα 1. 2 Σχηματική απεικόνιση μερών καταλύτη

1.3 Χαρακτηριστικά ενός καταλυτικού συστήματος

Ένας καταλύτης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Τον **φορέα ή υπόστρωμα** (π.χ. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2), ο οποίος χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια ώστε να διευκολύνεται η διασπορά της ενεργού φάσης. Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται η συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους του καταλύτη.

Επίσης, όσο πιο πορώδης είναι ένας καταλύτης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του.

- Την **ενεργό φάση** (π.χ. Pt, Ru, Rh, Cu, Ni), η οποία δημιουργεί ενεργά κέντρα στην επίτευξη της επιφανειακής αντίδρασης.
- Τους **προωθητές ή ενισχυτές** (π.χ. Na, K, Li, Cs, Rb, Ca, Sr, Ba, Mg), οι οποίοι στοχεύουν στην αύξηση του ρυθμού αντίδρασης αλλά και στην εκλεκτικότητα του καταλύτη.^[4]

Πιο αναλυτικά, ο **φορέας ή το υπόστρωμα** διαδραματίζει βασικό ρόλο αφού παρέχει μια μεγάλη ειδική επιφάνεια για τη διασπορά των ενεργών μετάλλων. Ο φορέας στοχεύει να αυξήσει τη διαθέσιμη επιφάνεια της ενεργού φάσης. Η ενεργός φάση διασπείρεται στην επιφάνεια του φορέα με τη μορφή κρυσταλλινών για να επιτευχθεί αύξηση της ενεργού επιφάνειας. Όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά της ενεργού φάσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η καταλυτικά ενεργή επιφάνεια. Επομένως, ο καταλύτης παρουσιάζει καλύτερη δραστικότητα και επιλεκτικότητα με χαμηλότερο κόστος της καταλυτικής διαδικασίας. Ο φορέας βοηθά επίσης στη διατήρηση της ενεργού φάσης σε διεσπαρμένη μορφή υπό τις συνθήκες αντίδρασης. Οι φορείς-υποστρώματα είναι αδρανή υλικά με μικροπορώδεις δομές και διατίθενται σε διάφορες μορφές όπως πελλέτες και δακτύλιοι.

Οι **ενισχυτές** είναι ουσίες (ηλεκτροθετικά στοιχεία) οι οποίες όταν προστίθενται σε μικρές ποσότητες (5-20%) σε έναν καταλύτη, έρχονται σε άμεση επαφή με το υπόστρωμα, αλληλεπιδρούν με τη ενεργό του φάση και βελτιώνουν την απόδοσή του (ενίσχυση δραστηριότητας, ενίσχυση επιλεκτικότητας, αυξημένη διάρκεια ζωής). Μελέτες έχουν δείξει ότι οι καταλύτες χωρίς ενισχυτές έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής, ενώ η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής κατά τις αντιδράσεις είναι αποτέλεσμα της προσθήκης ενισχυτών.^{[4],[5]} Τα αλκαλικά μέταλλα είναι η πιο δημοφιλής επιλογή ενισχυτών επειδή τα συστατικά τους έχουν χαμηλές επιφανειακές ενέργειες, επομένως διασπώνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι ενισχυτές συνήθως προστίθενται στους καταλύτες για να βελτιώσουν την απόδοση και τη σταθερότητά τους (δραστικότητα έναντι χρόνου αντίδρασης) τροποποιώντας τη δομή του καταλύτη ή ενισχύοντας την καταλυτική αντίδραση.

Η **ενεργός φάση** είναι συνήθως το πιο ακριβό συστατικό ενός στερεού καταλύτη. Με σκοπό την προφύλαξη από φαινόμενα δηλητηρίασης, την αποφυγή απώλειας της ενεργού φάσης λόγω τριβών και την αύξηση του χρόνου ζωής των καταλυτών, η διασπορά της ενεργού φάσης γίνεται ανομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του καταλυτικού υλικού. Η προστασία της ενεργού φάσης δεν είναι ο μόνος λόγος υιοθέτησης αυτού του τρόπου διασποράς. Με τον τρόπο αυτό διασποράς μπορούν να επιτευχθούν μεταβολές στη δραστικότητα και την επιλεκτικότητα της διαδικασίας, αυξάνοντας έτσι την απόδοση του επιθυμητού προϊόντος. Αυτό συμβαίνει συνήθως όταν η διαδικασία περιλαμβάνει πολλαπλές παράλληλες ή διαδοχικές καταλυτικές αντιδράσεις.^[5]

1.4 Βασικές ιδιότητες ενός καταλύτη

Υπάρχουν ορισμένες προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν οι καταλύτες ώστε να είναι ελκυστική η χρήση τους. Για να είναι αποτελεσματικός σε κάποια διεργασία, ένας καταλύτης θα πρέπει:

- Να είναι **δραστικός**. Για τον προσδιορισμό της δραστικότητας του καταλύτη, βασικός παράγοντας είναι η μετατροπή κάποιου από τα αντιδρώντα της τρέχουσας αντίδρασης. Αν ο ρυθμός με τον οποίο καταναλώνεται ή παράγεται ένα προϊόν είναι γρήγορος αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης είναι δραστικός και επιταχύνει αποτελεσματικά την αντίδραση. Επίσης, η συχνότητα αναστροφής (TOF, Turnover frequency) αποτελεί ένα μέγεθος που αναφέρεται στον αριθμό των μορίων που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου σε μια δραστική θέση του καταλύτη.
- Ακόμη να είναι **εκλεκτικός** δηλαδή όταν πραγματοποιείται ένα πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων, όπου μπορούν να προκύψουν διάφορα προϊόντα, ο καταλύτης να ευνοεί την παραγωγή του επιθυμητού και μόνο προϊόντος.
- Τέλος να είναι **σταθερός** αλλά και ταυτόχρονα **ανθεκτικός** στους παράγοντες απενεργοποίησης. Η σταθερότητα ενός καταλύτη αναφέρεται στην ικανότητά του να παραμένει αποδοτικός για ευρύ χρονικό διάστημα στις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες. Η μηχανική και θερμική αντοχή σε συνδυασμό με την εκλεκτική ή μη δηλητηρίαση καθορίζουν την σταθερότητα αυτού.^{[5],[6]}

1.5 Περιβαλλοντική κατάλυση

Η επιστήμη με την πιο δραστική συνεισφορά στον τομέα της αντιμετώπισης αέριων ρύπων είναι η «Περιβαλλοντική κατάλυση». Υπολογίζεται ότι στο 85% των χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων γίνεται χρήση καταλυτών εκ των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό είναι στερεοί.^[7] Η περιβαλλοντική κατάλυση στοχεύει στην εξέλιξη και δημιουργία καινοτόμων καταλυτικών υλικών και συστημάτων με αυξημένη απόδοση και εκλεκτικότητα για :

- Τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου
- Τις αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξειδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών ενώσεων που απαντώνται σε διάφορες εκπομπές (κυρίως διεργασίες καύσης)
- Τις αντιδράσεις καταλυτικής καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων
- Τις αντιδράσεις ελέγχου των SO_x
- Όλες τις αντιδράσεις των οποίων η επίτευξη έχει ως αποτέλεσμα τον έλεγχο εκπομπών από διάφορες διεργασίες καύσης υγρών και αέριων υδρογονανθράκων και γαιανθράκων ή

παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων. Ασχολείται γενικότερα με προβλήματα ρύπανσης της ατμόσφαιρας και των υδάτινων όγκων που μπορούν να αντιμετωπιστούν με καταλυτικές αντιδράσεις.

Από τις παραπάνω αντιδράσεις περισσότερη έμφαση δίνεται στις δύο πρώτες αντιδράσεις οι οποίες αφορούν τον έλεγχο των καυσαερίων των αυτοκινήτων διότι ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης προέρχεται από το αυτοκίνητο. Λόγω των αυστηρότερων ορίων που θεσπίζονται, τα καινοτόμα καταλυτικά αυτά υλικά οφείλουν να έχουν αναβαθμισμένες καταλυτικές ιδιότητες ώστε να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις. Επίσης, τα νέα αυτά υλικά να είναι πιο οικονομικά σε σχέση με τα παλιά.^[8]

1.6 Απενεργοποίηση Καταλυτών

Η δραστικότητα του καταλύτη τυπικά μειώνεται με την πάροδο του χρόνου αντίδρασης. Το καταλυτικό σύστημα αποτελεί σημαντική οικονομική παράμετρο κατά το σχεδιασμό καταλυτικών διεργασιών. Σύμφωνα με έρευνες, η συχνή διακοπή λειτουργίας του αντιδραστήρα με σκοπό την αναγέννηση ή την αντικατάσταση του καταλυτικού συστήματος δημιουργεί ένα μεγάλο κόστος σε σημείο που θα μπορούσε η μέθοδος να χαρακτηριστεί αντιοικονομική. Στο παρελθόν, έχει συμβεί σε πολλές μελέτες να έχουν βρεθεί εξαιρετικά ενεργά καταλυτικά συστήματα αλλά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για χημική ή πετροχημική βιομηχανία. Αυτό οφείλεται στην αδυναμία διατήρησης σταθερής της ενεργότητάς τους συνάρτηση του χρόνου. Ωστόσο η διεργασία αναγέννησης του καταλύτη είναι πολύπλοκη ή ακόμη και καταστροφική για την επιφάνεια και το πορώδες του καταλυτικού συστήματος. Έτσι, λαμβάνουν χώρα συστηματικές μελέτες για την κατανόηση των τρόπων σύμφωνα με τους οποίους οι καταλύτες χάνουν την δραστικότητά τους.^{[9],[10]}

Πιο συγκεκριμένα, η απενεργοποίηση του καταλύτη χωρίζεται σε δύο κατηγορίες την αργή και τη γρήγορη. Η αργή απενεργοποίηση παρουσιάζεται όταν η ενεργότητα του καταλύτη μειώνεται τόσο αργά που το σύστημα χρειάζεται αντικατάσταση έπειτα από μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας. Η αργή απενεργοποίηση του καταλύτη προέρχεται συνήθως από χημειορόφηση αντιδρώντων και ακαθαρσιών που υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη ή ακόμα και στο ρεύμα της αέριας τροφοδοσίας. Η ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη συμβαίνει όταν οι καταλύτες χάνουν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα μεγάλο μέρος της δραστικότητάς τους (ως και το μισό). Η γρήγορη απενεργοποίηση του καταλύτη συνήθως οφείλεται σε στερεά ύλη που εναποτίθεται φυσικά στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι στερεές αυτές ουσίες μπορούν να φράξουν το πορώδες σύστημα του φορέα και καλύπτουν τα ενεργά κέντρα με αποτέλεσμα να γίνεται απενεργοποίησή του. Η λέξη «δηλητηρίαση» χρησιμοποιείται για να περιγράψει και τους δύο τρόπους απενεργοποίησης. Επιπλέον, η απενεργοποίηση μπορεί να προκύψει από την πτώση της ειδικής

επιφάνειας ή τη μείωση των δραστικών κέντρων λόγω της μεταβολής στη δομή της επιφάνειας του καταλύτη (πυροσυσσωμάτωση). Ο λόγος είναι ο μεγάλος χρόνος παραμονής του καταλύτη σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης καθώς και οι συνθήκες αντίδρασης. Οι ουσίες που δηλητηριάζουν τις καταλυτικές επιφάνειες μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο λαμβάνει χώρα η απενεργοποίηση. Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες στη βιβλιογραφία να ταξινομηθούν τα δηλητήρια και οι αντιδράσεις που μπλοκάρουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη.^[11]

1.6 Στηριγμένοι καταλύτες

Οι στηριγμένοι καταλύτες αποτελούνται από την δραστική φάση, η οποία συνήθως είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης (π.χ. Ni, Co, Fe, Cu) ή ευγενές μέταλλο (π.χ. Rh, Ru) και κάποιο υλικό το οποίο λειτουργεί ως φορέας της δραστικής φάσης. Συνήθως ως φορέας για την εναπόθεση της δραστικής φάσης χρησιμοποιείται κάποιο πορώδες στερεό. Συνήθως είναι οξείδιο, το οποίο διακρίνεται για την καλή θερμική, χημική και μηχανική αντοχή καθώς και την υψηλή ειδική επιφάνεια. Σε ορισμένες αντιδράσεις όπως οι αντιδράσεις αναμόρφωσης είναι επιθυμητό για έναν φορέα να υπάρχει υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φορέων στηριζόμενων καταλυτών είναι η αλουμίνα (Al_2O_3), η síλικά (SiO_2), η τιτάνια (TiO_2), η μαγνήσια (MgO), οξείδια σπάνιων γαιών (La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2) και κάποιοι ζεόλιθοι (π.χ MCM-41, SBA-15 κ.ά.)

Κατά τη σύνθεση στηριγμένων καταλυτών βασικός στόχος είναι η αξιοποίηση της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του φορέα για να επιτευχθεί υψηλός βαθμός διασποράς της δραστικής φάσης. Ο υψηλός βαθμός διασποράς συνεπάγεται την ύπαρξη πολλών ενεργών κέντρων άρα αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε μια διεργασία. Επίσης, η καλή διασπορά και οι αυξημένες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ μετάλλου και φορέα δυσχεραίνουν τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων της δραστικής φάσης, τα οποία παραμένουν σε μικρό μέγεθος και μειώνουν σημαντικά τον κίνδυνο απενεργοποίησης του καταλύτη.^{[5],[6],[12],[13]}

1.7 Βελτιστοποίηση καταλυτικών συστημάτων

Στην προσπάθεια ανάπτυξης αποδοτικότερων καταλυτών για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που μπορούν να υπάρξουν κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, η τροποποίηση των καταλυτών φαίνεται ότι είναι η ιδανική τακτική. Η τροποποίηση αυτή στοχεύει στη βελτίωση των οξεο-βασικών ιδιοτήτων του φορέα, την αύξηση της σταθερότητας του αλλά και του καταλύτη γενικότερα ενώ ταυτόχρονα αποσκοπεί στην βελτίωση της διασποράς της δραστικής φάσης και της αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος. Έχουν δοκιμαστεί μεικτοί φορείς, δύο ή περισσότερων

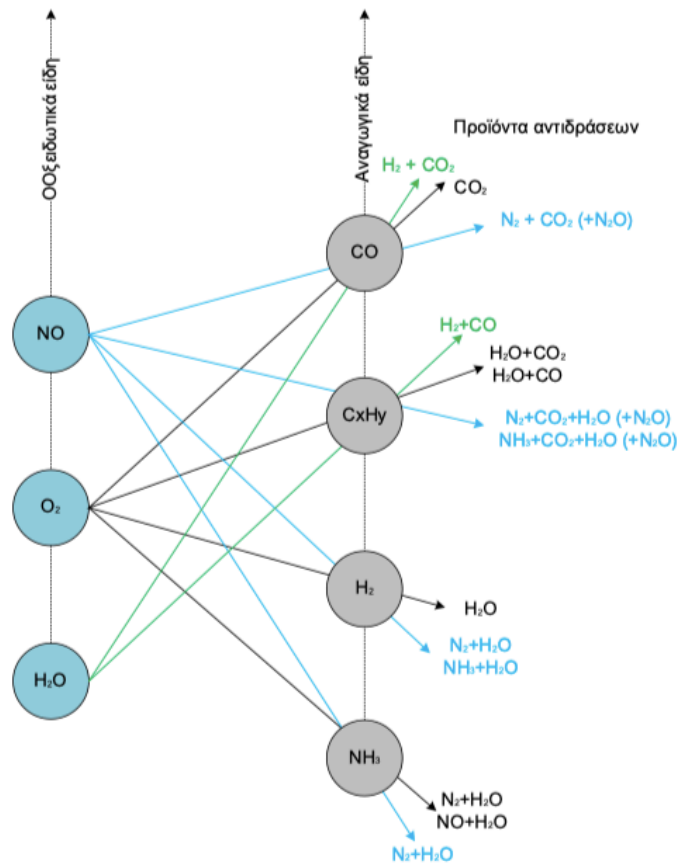
οξειδίων, όπου η παρουσία του ενός λειτουργεί ως σταθεροποιητής της δομής του άλλου. Ένα παράδειγμα αποτελεί η εισαγωγή οξειδίου του ζirkονίου στο οξείδιο του δημητρίου. Τα μεικτά οξείδια $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ παρουσιάζουν πιο σταθερή δομή συγκριτικά με τα απλά οξείδια του δημητρίου και του ζirkονίου.

Μια άλλη τακτική τροποποίησης είναι η χρήση των τροποποιητών (dopants). Πρόκειται για μικρές ποσότητες ιόντων (π.χ. K^+ , Ca^{2+} , PO_4^{3-}) που μπορούν να αλλάξουν σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά. Ειδικότερα, ο ρόλος τους είναι να παρεμβάλλονται μεταξύ των νανοσωματιδίων της μεταλλικής φάσης και να εμποδίζουν τη συσσωμάτωση ή να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του φορέα επιδρώντας ηλεκτρονικά στην αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος. Έχουν τη δυνατότητα επίσης να καθορίζουν τις οξεο-βασικές ιδιότητες του καταλύτη.

Τέλος, υπάρχουν και οι χημικοί ή ηλεκτρονικοί ενισχυτές (promoters) οι οποίοι στοχεύουν στην βελτίωση της δραστηριότητας του καταλύτη. Σε συνδυασμό με την κύρια δραστική φάση μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά.^[14]

1.8 Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας

Οι εξατμίσεις των αυτοκινήτων προκαλούν το 60% της ρύπανσης του περιβάλλοντος γεγονός που καθιστά τον έλεγχο των εκπομπών απαραίτητο. Οι κύριοι ρύποι που εξέρχονται από τις μηχανές «εσωτερικής καύσης» του αυτοκινήτου είναι το CO , τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (H/C_s , VOC_s). Για αυτό το λόγο στα αυτοκίνητα υπάρχει μια τεχνολογία ελέγχου των εκπομπών του η οποία ονομάζεται «τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας». Η συσκευή αυτή τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων και ο στόχος της είναι να μετατρέψει τους ρύπους σε αβλαβή αέρια όπως είναι το H_2O (υδρατμοί) και το CO_2 (διοξείδιο του άνθρακα). Οι χημικές αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα σε έναν καταλυτικό μετατροπέα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.3**. Η πραγματοποίηση πολλών εξ αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα.



Εικόνα 1. 3 Πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του καταλυτικού μετατροπέα.

Στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), η εκπομπή του δε μπορεί να αποφευχθεί καθώς η κίνηση των αυτοκινήτου απαιτεί την καύση υδρογονανθράκων, επομένως θεωρείται ως αβλαβής ρύπος διότι δεν έχει άμεσες τοξικές επιπτώσεις. Παρόλα αυτά είναι γνωστή η συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παρά το γεγονός ότι έχουν υπάρξει αρκετές βελτιώσεις υπάρχουν ακόμα προβλήματα στην συγκεκριμένη τεχνολογία τα οποία θα πρέπει να επιλυθούν ώστε να ενσωματωθούν οι τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπέες στα σημερινά δεδομένα.^[8]

1.9 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Ένας τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από λευκόχρυσο (Pt), παλλάδιο (Pd) και ρόδιο (Rh). Παρακάτω παρουσιάζονται οι επιμέρους συνεισφορές του κάθε ευγενούς μετάλλου στις αντιδράσεις καταστροφής ρύπων:

- Ο λευκόχρυσος (Pt)

Είναι έξοχος καταλύτης για τη μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων. Εμφανίζει ασήμαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή N₂/N₂O-εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x. Είναι πιο ανθεκτικός από τα άλλα ευγενή μέταλλα στη δηλητηρίαση και ως εκ τούτου

αντιστέκεται στην απενεργοποίηση που μπορεί να υποστεί ο μετατροπέας από τις διάφορες προσμίξεις που περιέχουν τα καυσαέρια.

- Το παλλάδιο (Pd)

Είναι και αυτός ένας πολύ καλός καταλύτης οξείδωσης του CO και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Κατέχει επίσης πρωταρχική θέση για την καύση του μεθανίου καθώς αναγνωρίζεται ως το πιο δραστικό από τα ευγενή μέταλλα. Η αναγωγική του δράση είναι καλύτερη από του λευκόχρυσου, δεν είναι όμως επαρκής για να αποτελέσει το επιθυμητό μέταλλο για αυτή τη λειτουργία. Η δυνατότητα διασπαστικής ρόφησης των οξειδίων του αζώτου από το Pd, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και ευνοείται στα όρια των κρυστάλλων (Davies and Lambert, 1981, Sharpe and Bowker, 1996). Για να βελτιωθεί περισσότερο η απόδοση του στην αναγωγή των NO_x, θα βοηθούσε η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της διασποράς του. Ωστόσο το αποτέλεσμα δεν είναι και πάλι επαρκές. Όμως το Pd είναι το πιο φθηνό από τα άλλα ευγενή μέταλλα. Παρόλα αυτά έχουν γίνει προσπάθειες για τη βελτίωση της De-NO_x απόδοσης τόσο του Pd όσο και του Pt που ενδεχομένως να βελτιώσουν τη εκλεκτικότητα, την αποδοτικότητα και τη διευκόλυνση της ανακύκλωσης.^[8]

- Το ρόδιο (Rh)

Το ρόδιο σε σχέση με το παλλάδιο και το λευκόχρυσο έχει την ικανότητα διασπαστικής ρόφησης του NO και μπορεί να βοηθήσει στη διάσπαση των οξειδίων του αζώτου. Εκτός από την υψηλή De-NO_x δραστικότητα εμφανίζει και υψηλή N₂/N₂O-εκλεκτικότητα η οποία προσεγγίζει το 100%. Το ρόδιο παρόλα αυτά είναι ένα σπανιότερο μέταλλο σε σχέση με τα άλλα και κατά συνέπεια είναι και ακριβότερο. Ωστόσο, οποιαδήποτε ενέργεια για την αντικατάσταση του μπορεί να προσέφερε οικονομικά οφέλη αλλά θα μείωνε την απόδοση του καταλυτικού μετατροπέα. Επομένως, γίνονται προσπάθειες για να βρεθούν εναλλακτικοί καταλύτες οι οποίοι θα έχουν την ίδια απόδοση και θα είναι περισσότερο οικονομικοί.^[8]

1.10 Καταλύτες Ιριδίου (Ir)

Το ιρίδιο (Ir) σαν στοιχείο θεωρείται το πιο ανθεκτικό μέταλλο που χρησιμοποιείται σε οξειδώσεις. Είναι το δεύτερο σε πυκνότητα στοιχείο που υπάρχει στον περιοδικό πίνακα. Επίσης, δεν οξειδώνεται στον αέρα και δεν προσβάλλεται από τα οξέα και το νερό.^[15] Επιπλέον, έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ρόδιο (Rh) ως προς τη δραστικότητα αλλά το Ir είναι πιο φθηνό.^[16] Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων όπως αναφέρθηκε είναι πιο δραστικοί, αλλά επιρρεπείς στην σταδιακή απενεργοποίηση λόγω συσσωμάτωσης καθώς και υψηλού κόστους.^[17] Όσον αφορά τους καταλύτες Ir έχουν επιδείξει αρκετά ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε διάφορες αντιδράσεις όπως οξείδωση CO και H/C_s, καθώς και σε αντιδράσεις αναγωγής NO_x, η εφαρμογή τους όμως είναι

περιορισμένη, γεγονός που δικαιολογείται από την υψηλή τάση συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων Ir υπό οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες.^{[18],[19]} Ωστόσο, σε πρόσφατες μελέτες, έχει προταθεί ένας αποτελεσματικός τρόπος σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων Ir. Ο τρόπος αυτός σταθεροποίησης του Ir βασίζεται στη χρήση φορέων (supports) υψηλής διαθεσιμότητας ευμετάβλητου και ευκίνητου πλεγματικού οξυγόνου ή αλλιώς «ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου» (oxygen storage capacity, OSC).^{[19],[20],[21]}

1.11 Φορείς

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι φορείς είναι πορώδη στερεά, ανόργανα οξείδια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη στήριξη της ενεργούς φάσης του καταλύτη. Οι φορείς δυσχεραίνουν την επαφή μεταξύ των νανοσωματιδίων του μετάλλου και κατά αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η συσσωμάτωση. Η εναπόθεση της ενεργής φάσης στην επιφάνεια του φορέα προσδίδει επίσης στον καταλύτη τις επιθυμητές μηχανικές και μορφολογικές δραστηριότητες, οι οποίες οφείλονται κυρίως στον φορέα. Οι πιο κοινοί καταλυτικοί φορείς είναι Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ κ.α. Πιο συγκεκριμένα:

- **Αλουμίνα (Al_2O_3)**

Υπάρχουν πολλοί τυποί αλουμίνας, με διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, ειδικές επιφάνειες και κατανομές μεγέθους πόρων. Οι ιδιότητες της αλουμίνας εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής της, την καθαρότητα της και τη θερμική κατεργασία. Η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με τους υπόλοιπους τύπους αλουμίνας, ενώ η $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ αποτελεί τη θερμοδυναμική σταθερότερη μορφή αλουμίνας. Συγκριτικά με τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ θερμικά πιο σταθερές είναι οι $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ και η $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ και συνήθως χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας όπως καταλύτες οι οποίοι είναι τοποθετημένοι κοντά στο θάλαμο καύσης για την αντιμετώπιση των ρύπων που εκπέμπονται κατά την κρύα εκκίνηση του κινητήρα.

- **Σίλικα (SiO_2)**

Εκτός από τη μεγάλη ειδική επιφάνεια ($300\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$), χαρακτηρίζεται από υψηλή χημική σταθερότητα ως προς τις θειούχες ενώσεις. Το SiO_2 δεν αντιδρά με τις θειούχες ενώσεις, ενώ το Al_2O_3 αντιδρά πολύ εύκολα με το SO_3 και μπορεί να σχηματίσει ενώσεις οι οποίες φράζουν τους πόρους του καταλύτη και ενδέχεται να οδηγήσουν στην απενεργοποίηση του. Για τον παραπάνω λόγο οι συγκεκριμένοι φορείς εφαρμόζονται κυρίως σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό καυσαερίων που περιέχουν θειούχες ενώσεις. Το SiO_2 επίσης συγκρατεί χημικά μικρή ποσότητα ύδατος, το οποίο είναι υπεύθυνο για κάποιες όξινες υδροξυλομάδες.

- **Τιτάνια (TiO_2)**

Είναι ένας από τους πιο σημαντικούς φορείς σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, το TiO_2 έχει εξαιρετικές επιφανειακές

ιδιότητες και αντιστέκεται στο σχηματισμό θειούχων ενώσεων. Για αυτό το λόγο, είναι ένας ιδανικός φορέας για το V_2O_5 , κατά την εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται από σταθερές πηγές. Στη φύση συναντώνται τρεις κρυσταλλικές δομές TiO_2 , ανατάσης, το ρουτήλιο και ο μπρουσκίτης. Η ανατάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας βαναδικών καταλυτών εκλεκτικής αναγωγής των NO_x , καθώς διαθέτει σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια (50-80 m^2/g) και είναι και θερμικά σταθερή έως τους 500°C. Αντίθετα, το ρουτήλιο παρουσιάζει μικρή ειδική επιφάνεια (<10 m^2/g) και σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C.^[22]

1.12 Περοβσκίτες

Περοβσκίτης είναι η ονομασία που δίνεται στα ορυκτά με σύσταση $CaTiO_3$. Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία, το ορυκτό περοβσκίτης ανακαλύφθηκε από τον Gustav Rose τη δεκαετία του 1830 και ονομάστηκε "περοβσκίτης" από τον Ρώσο ορυκτολόγο και μετέπειτα αντιπρόεδρο της Ρωσίας Count Lev Aleksevich von Perovski.^[23] Αρκετοί ερευνητές έχουν εστιάσει το ενδιαφέρον τους στους περοβσκίτες καθώς πρόκειται για υλικά τα οποία βρίσκουν διάφορες εφαρμογές, λόγω των ποικίλων φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων, ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται οι μαγνητικές, οι ηλεκτρικές και οι καταλυτικές ιδιότητες αυτών. Στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, η σύνθεση μικτών οξειδίων κατάλληλων για διάφορες εφαρμογές αποτελεί σημαντικό ερευνητικό στόχο. Μέχρι στιγμής οι περοβσκίτες έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές ως καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ενώ έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται και σε βιομηχανική κλίμακα. Συνιστώνται ως τα καταλληλότερα υλικά για την αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων (Pt,Pd) στους τριοδικούς καταλύτες εξατμίσεων αυτοκινήτων.^[24] Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μικτά οξείδια μετάλλων, οι καταλύτες τύπου περοβσκίτη έχουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα, ποικίλες καταστάσεις σθένους των ιόντων μετάλλων μετάπτωσης στη δομή τους, εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες και αντοχή στο θείο σε σύγκριση με καταλύτες με βάση το παλλάδιο.^{[25],[26],[27]}

Μεταξύ των μικτών οξειδίων μετάλλων, τα πιο ενδιαφέροντα είναι τα οξείδια περοβσκίτη με τον γενικό τύπο ABO_3 που το μεγαλύτερο κατιόν Α έχει δωδεκαεδρικό συντονισμό και το μικρότερο κατιόν Β έχει εξαπλό συντονισμό.^[28] Τα στοιχεία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις θέσεις Α (π.χ. La, Sr, Ba κ.α.) και Β (Co, Mn, Ga, Fe κ.α.) φαίνονται στον **Πίνακα 1.1** καθώς και κάποιες από τις εφαρμογές τους.^[29]

Πίνακας 1. 1 Εφαρμογές περοβσκιτών ως καταλύτες^[29]

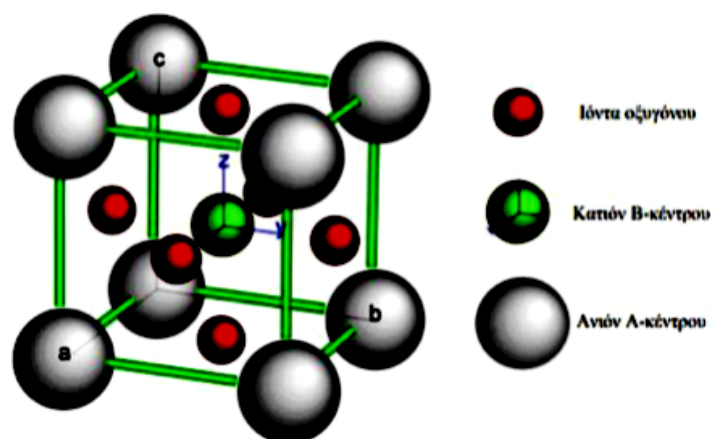
Catalytic reaction	Examples of perovskites
Catalytic combustion of CO, hydrocarbons, and alcohols	(La, Sr)CoO ₃ , (La, Sr)MnO ₃
NO _x elimination (reduction, decomposition, absorption)	(La, Sr)MnO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _x , La ₂ CuO ₄
Oxidative coupling of CH ₄	PbTiO ₃ , LaMnO ₃
Electrode (oxygen)	(La, Sr)CoO ₃
Gas sensor Alcohol, CO, oxygen, humidity	(La, Sr)CoO ₃ , LaNiO ₃
Membrane reactor CH ₄ to CO, H ₂	(La, Sr) (Ga,Fe) O _x (Ba, Sr) (Fe, Mn) O _x

Οι περοβσκίτες είναι γνωστοί ως «χημικοί χαμαιλέοντες» διότι περίπου το 90% των μεταλλικών ιόντων στον περιοδικό πίνακα μπορούν να εισέρχονται στη δομή του, λόγω της μερικής υποκατάστασης κατιόντων A και B με διαφορετικές ιδιότητες ανάλογα τη σύσταση τους.^[23] Οι καταλυτικές ιδιότητες τους εξαρτώνται από τη μορφολογία, το μέγεθος των σωματιδίων, την κρυσταλλική δομή και τη χημική τους σύνθεση. Η επιφάνεια των καταλυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό επίσης από τη μέθοδο παρασκευής τους. Οι καταλυτικές ιδιότητες αυτών των ενώσεων μπορούν να προσαρμοστούν σκόπιμα καθώς μεγάλος αριθμός στοιχείων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικές μεταθέσεις και συνδυασμούς για να δώσει στιβαρές δομές περοβσκίτη-οξειδίου.^[28]

1.12.1 Δομή του La_xSr_{1-x}MnO₃

Η ιδανική δομή κρυστάλλωσης των περοβσκιτών είναι αυτή του κυβικού συστήματος. Στην απεικόνιση ABX₃, όπως στην **Εικόνα 1.4** το μεγαλύτερο κατιόν είναι το A το οποίο έχει δωδεκαεδρική ένταξη και το B είναι το μικρότερο με οκταεδρική ένταξη ως προς το ανιόν X.^{[23],[30]} Η δομή του La³⁺Mn³⁺O₃²⁻ είναι ορθορομβική σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) ενώ μπορεί να γίνει ρομβοεδρική σε T>600°C.^{[31],[32],[33]} Η μερική υποκατάσταση των ιόντων λανθανίου La³⁺ από ιόντα στροντίου Sr²⁺ έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του συνολικού φορτίου, η οποία μπορεί να αντισταθμιστεί είτε με μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης του μαγγανίου από Mn³⁺→Mn⁴⁺ (οξειδωση) είτε με σχηματισμό κενών θέσεων (οπών) ιόντων οξυγόνου, ανάλογα με τη μερική πίεση οξυγόνου και τη θερμοκρασία.^{[34],[35],[36],[37],[38]} Ανάλογα με το βαθμό υποκατάστασης, η δομή του πλέγματος του La_xSr_{1-x}MnO_{3-δ} (ή LSM) ενδέχεται να είναι ρομβοεδρική (0 ≤ x ≤ 0.5), τετραγωνική (x=0.5) ή κυβική (x=0.7). Η βασική τους δομή είναι ένας κύβος που σχηματίζεται από τρία

διαφορετικά χημικά στοιχεία (A,B και X) με αναλογία 1:1:3.^{[28],[33],[39],[40]} Οι περοβσκίτες με βάση το συνδυασμό La και Mn στις θέσεις A και B αντίστοιχα είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά. Η μερική αντικατάσταση του La^{3+} από το Sr^{2+} στη δομή του περοβσκίτη $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$, μπορεί να ενισχύσει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του υλικού αυξάνοντας τις καταστάσεις οξείδωσης του κατιόντος B (Mn^{3+}) και κατά συνέπεια την ικανότητα του υλικού να δημιουργεί κενές θέσεις οξυγόνου. Έτσι, ενισχύεται η καταλυτική τους απόδοση και η θερμική τους σταθερότητα. Εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες αυτές οι περοβσκίτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως «ενεργοί φορείς» για την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων, συμβάλλοντας στην περαιτέρω ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς.^{[40],[41],[42]}

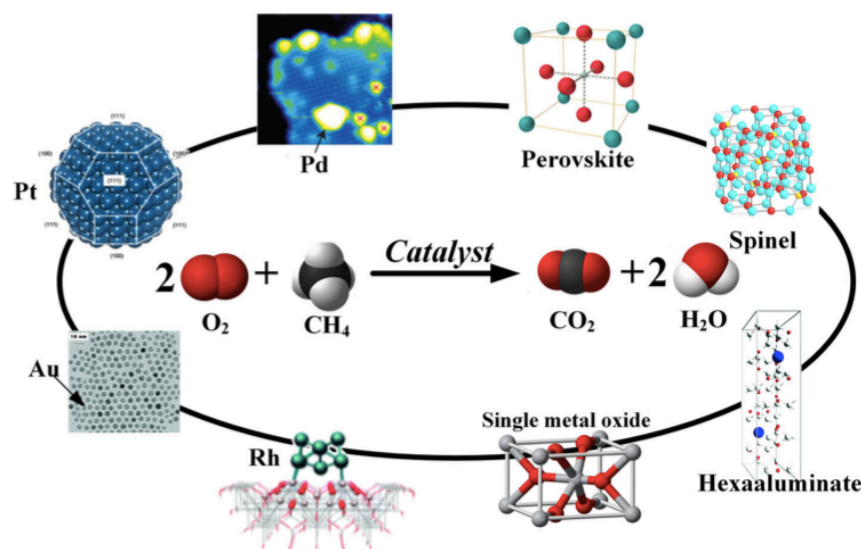


Εικόνα 1. 4 Σχηματική αναπαράσταση της ABO_3 περοβσκιτικής δομής

Στη παρούσα εργασία αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η υποκατάσταση του La^{3+} από το Sr^{2+} σε περοβσκίτες $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ και η εφαρμογή τους ως ενεργοί φορείς εναπόθεσης νανοσωματιδίων Ir για εφαρμογή τους σε αντιδράσεις οξείδωσης υδρογονανθράκων και συγκεκριμένα του CH_4 , του C_3H_8 και του C_3H_6 .

1.12.2 Περοβσκίτες και καύση μεθανίου

Η καταλυτική καύση (που σε γενικές γραμμές αποκαλείται ως αντίδραση πλήρους οξείδωσης στην επιφάνεια του καταλύτη) του μεθανίου, είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που μπορεί να μετατρέψει το μεθάνιο σε διοξείδιο του άνθρακα σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και μελετάται εκτενώς την τελευταία δεκαετία. Το ενδιαφέρον για τη διεργασία αυτή προκύπτει για δύο λόγους, (α) την παραγωγή ενέργειας και (β) τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στην **Εικόνα 1.5** παρουσιάζεται ο μηχανισμός της καταλυτικής καύσης του μεθανίου σε διάφορα καταλυτικά συστήματα.^[43]



Εικόνα 1.5 Μηχανισμός της καταλυτικής καύσης του μεθανίου^[43]

Η καταλυτική καύση του μεθανίου θεωρείται ελκυστική εναλλακτική λύση σε σχέση με τη συμβατική θερμική καύση για την παραγωγή ενέργειας, προκειμένου να μειωθούν τα επίπεδα εκπομπών επιβλαβών αερίων ή/και αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Για να επιτευχθεί υψηλή ενεργειακή απόδοση μετατροπής και χαμηλές εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων, εξακολουθεί να απαιτείται ένας καταλύτης εξαιρετικής δραστηριότητας και υψηλής αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες.^[43]

Εδώ και αρκετές δεκαετίες, η βιβλιογραφία έχει κατακλυστεί από μελέτες που αφορούν την εφαρμογή μικτών οξειδίων περοβσκίτων ως καταλύτες καύσης του μεθανίου. Για τα μη υποκατεστημένα οξείδια περοβσκίτη (ABO_3), η ενεργότητα καύσης εξαρτάται κυρίως από τα οξείδια του συστατικού B. Το μαγγάνιο (Mn),^{[44],[45]} το κοβαλτίο (Co)^{[46],[47]} και ο σίδηρος (Fe),^[48] στη θέση B των περοβσκίτικων οξειδίων έχουν βρεθεί στο επίκεντρο πολλών μελετών λόγω της υψηλής καταλυτικής τους δραστηριότητας, ενώ το λανθάνιο (La), ήταν το πιο πολυχρησιμοποιημένο κατιόν στη θέση A. Η μερική αντικατάσταση κατιόντων στην A-θέση, στην B-θέση ή και στις δύο θέσεις A και B ταυτόχρονα ($\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{BO}_3$, $\text{AB}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$ και $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$, αντίστοιχα,) μπορεί να οδηγήσει σε δραστικές τροποποιήσεις των καταλυτικών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών.^[28]

Γενικά, η μερική υποκατάσταση των ιόντων μετάλλων του περοβσκίτικού πλέγματος είναι ένα από τα σημαντικά μέσα για τη διαμόρφωση της καταλυτικής δραστηριότητας, και είναι αξιοσημείωτο ότι ο βαθμός της μερικής υποκατάστασης παίζει σημαντικό ρόλο στην αποκλιμάκωση της καταλυτικής δραστηριότητας αυτών των περοβσκίτων. Οι περισσότερες μελέτες έχουν παρατηρήσει ότι η πρόσμιξη/μερική υποκατάσταση σε βέλτιστα επίπεδα έχουν ευνοϊκή επίδραση στην ενεργότητα καύσης. Για τα ενισχυμένα οξείδια περοβσκίτη, οι έρευνες αυτές επικεντρώνονται σε δύο ερευνητικές εστίες: η μία είναι οι καταλύτες περοβσκίτη-οξειδίου που έχουν υποκατασταθεί

από ευγενή μέταλλα- η άλλη είναι η ενίσχυση των οξειδίων περοβσκίτη από ιόντα μη ευγενών μετάλλων.^[43]

Τα περοβσκιτικά οξείδια παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα στην καταλυτική αντίδραση καύσης του μεθανίου και του φυσικού αερίου λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητας αυτών, σε θερμοκρασίες μέχρι τους 1300K. Η καταλυτική καύση μεθανίου έχει μελετηθεί σε καταλύτες LaBO_3 (B=μέταλλο μετάπτωσης) και υποκατεστημένους με Sr περοβσκίτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ($0 < x < 0.4$).^{[23],[49]} Επιπλέον, οι υποκατεστημένοι με στρόντιο (Sr) περοβσκίτες του μαγγανίου(Mn), του κοβαλτίου(Co) και του Σιδήρου(Fe) παρουσίασαν πολύ υψηλές δραστικότητες συγκριτικά με τη δραστικότητα του καταλύτη Pt/ Al_2O_3 .^{[23],[49]} Οι περοβσκίτες έχουν ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό το οποίο είναι η δυνατότητα μεταβολής των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας μετά από υποκατάσταση του ιόντος A. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του δεσμού B-O, άρα και της ισχύος αυτού, στη δομή ABO_3 .^[23]

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία έχει διαπιστωθεί ότι ο τύπος υποκατάστασης στην A θέση των οξειδίων $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ (B=Co, Fe, Ni) είναι αρκετά σημαντικός για την καύση του μεθανίου.^[23] Η υποκατάσταση στην A θέση με ένα δισθενές κατιόν ($\text{A}'=\text{Sr}, \text{Eu}$) ή ένα τετρασθενές κατιόν ($\text{A}'=\text{Ce}$) μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει τη δραστικότητα καύσης του μεθανίου. Η υποκατάσταση του La με Eu ή Sr οδηγεί σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις για το κοβάλτιο, έτσι ώστε όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του Sr, τόσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του Co^{+4} . Αντίθετα η εισαγωγή του Ce^{+4} προκαλεί μερική αναγωγή των Co^{+3} και Co^{+2} , οδηγώντας σε ένα μεγάλο ποσοστό ενεργών θέσεων για την προσρόφηση οξυγόνου από την αέρια φάση.^[23]

Επιπρόσθετα, στην αντίδραση καύσης μεθανίου έχουν χρησιμοποιηθεί περοβσκίτες μονολιθικής δομής που παρασκευάστηκαν από σκόνες μικτών οξειδίων σπάνιων γαιών (La-Ce) και μέταλλα μετάπτωσης (Ni,Fe,Mn).^[50] Οι συγκεκριμένες δομές εμφάνισαν υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς το CO_2 . Ο καταλύτης μείωσε μέχρι 200K τη θερμοκρασία που απαιτείται για να επιτευχθεί μετατροπή μεθανίου 10% και ενίσχυσε την εκλεκτικότητα του CO_2 .

1.12.3 Περοβσκίτες και καύση υδρογονανθράκων

Για την πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση των περοβσκιτών. Στην παρούσα διπλωματική οι τύποι των υδρογονανθράκων που μελετήθηκαν είναι τα αλκάνια και τα αλκένια και σε αυτές τις κατηγορίες θα επικεντρωθούμε.

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία, περοβσκιτικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί στην καταλυτική οξείδωση ελαφρών αλκανίων (C2-C7) ενώ η οξείδωση βαρέων αλκανίων (C8+) δεν έχει διερευνηθεί πάνω σε περοβσκίτες.^[51] Η καύση αιθανίου μελετήθηκε πάνω σε περοβσκίτες $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ με 20-26 m^2/g και πάνω σε κοβαλτιτικούς SmCoO_3 και PrCoO_3 .^[52]

Η οξείδωση του προπανίου μελετήθηκε εκτενώς σε μαγγανίτες,^[53] κοβαλτίτες,^[54] φερρίτες^[55] και νικελίτες.^[56] Οι διπλά υποκατεστημένοι περοβσκίτες διερευνήθηκαν επίσης για την οξείδωση του προπανίου $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ ^[57] και $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$.^[58] Επίσης, για την καύση του προπανίου έχουν χρησιμοποιηθεί υποκατεστημένοι με Sr ή Ce καταλύτες LaMO_3 (M=Fe,Co).^{[23],[59]} Παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα του $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ επηρεάζεται από την επιφάνεια του περοβσκίτη, την ποσότητα του αντιστρεπτά προσροφημένου οξυγόνου και το ρυθμό εναλλαγής του προσροφημένου οξυγόνου. Κατά κανόνα, η οξείδωση του προπανίου είναι ευκολότερη από την οξείδωση του αιθανίου. Ξεκινά για θερμοκρασίες > 200 °C και στις περισσότερες περιπτώσεις, οι θερμοκρασίες light-off παρατηρούνται γύρω στους 300 °C. Τα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Rh) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, καθώς ο ρυθμός οξείδωσης του n-αλκανίου αυξάνεται ραγδαία με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο μόριο.^{[60],[61]}

Σχετικά με τα αλκένια, οι μελέτες καύσης αλκενίων πραγματοποιήθηκαν αποκλειστικά με προπένιο ως πρότυπη ένωση. Οι αντιδράσεις οξείδωσης μελετήθηκαν σε καταλύτες μαγγανίτη,^[56] ηλεκτροχημικών καταλυτών,^[56] κοβαλτιτών,^[56] κυπρίτη,^[56] και χρωμιτών.^[62]

Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Γεωργιά Μαρία, Μεταπτυχιακή διατριβή «Επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου (H₂) με ευγενή μέταλλα: εξεύρεση κατάλληλων δομικών και επιφανειακών προωθητών», Χανιά, 2013.
- [2] Χατζησυμεών Μ., Διπλωματική εργασία «Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στην ξηρή αναμόρφωση του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας, Αλούμινας-Συρίας-Ζirkονίας και Συρίας-Ζirkονίας», Χανιά, 2016.
- [3] Prof. K. K. Pant., Heterogeneous Cataysis and Catalytic Processes, Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Delhi. <https://docplayer.net/6959233-Heterogeneous-catalysis-and-catalytic-processes-prof-k-k-pant-department-of-chemical-engineering-indian-institute-of-technology-delhi.html>
- [4] Παναγιωτοπούλου Π., Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές
- [5] Κέννου Σ., Λυκουργιώτης Α. Σ., Κορδούλης Χ. Α., “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο (ΕΑΠ), Πάτρα, 2003.
- [6] Παπαδοπούλου Χ., Σημειώσεις για το μάθημα «Βιοκαύσιμα» του ΜΔΕ «Κατάλυση Αντιρρύπανση και Παραγωγή καθαρών μορφών ενέργειας», Πάτρα, 2018.
- [7] Charisiou N.D., Siakavelas G., Tzounis L., Dou B., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Polychronopoulou K., Goula M.A., Ni/Y₂O₃–ZrO₂ catalyst for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction, Int. J. Hydrogen Energ. 45, 17, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.237>
- [8] Γεντεκάκης Ι. , «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος, και εναλλακτικές τεχνολογίες» , Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα, 2010.
- [9] Charisiou N.D., Papageridis K.N., Siakavelas S., Tzounis L., Kousi K., Baker M.A., Hinder S.J., Sebastian V., Polychronopoulou K., Goula M.A., Glycerol steam reforming for hydrogen production over nickel supported on alumina, zirconia and silica catalysts, Top. Catal. 60, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11244-017-0796-y>
- [10] Charisiou N.D., Polychronopoulou K., Asif A., Goula M.A. The potential of glycerol and phenol towards H₂ production using steam reforming reaction: A review, Surf. Coat. Tech. 352, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.008>
- [11] Smith J.M., “Μηχανική Χημικών Διεργασιών”. Εκδόσεις Τζιόλα, (1997). ISBN: 960-7219-47-3
- [12] Λυκουργιώτης Α., Κορδούλης Χ., «Κατάλυση», Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2014.

- [13] Papadopoulou C., Matralis H., Verykios X., Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane, In: Gucci, L., Erdöhelyi, A. (eds) *Catalysis for Alternative Energy Generation*. Springer, New York, NY, 2012. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0344-9_3
- [14] Παπαγεωργίου Κ., Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτικές ιδιότητες διμεταλλικών καταλυτών Ni-M (M=Cu, Fe ή Ag) για ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου», Πάτρα, 2019.
- [15] Trueba M., Trassati S. γ -Alumina as a Support of Catalyst: A review of Fundamental Aspects. *Eur. J Inorg. Chem.* 2005. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>
- [16] Nataj S.M.M., Alavi S.M., Mazloom G. Modeling and optimization of methane dry reforming over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst using Box-Behnken design. *J. Energy Chem.* 27 (5), 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.002>
- [17] Miniajluk N., Trawczyński J., Zawadzki M. and Tylus W., LaMnO₃ (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃) Perovskites for Lean Methane Combustion: Effect of Synthesis Method, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 8, 193-215, 2018. <https://doi.org/10.4236/ampc.2018.84013>
- [18] Yentekakis I.V., Goula G., Panagiotopoulou P., Katsoni A., Diamadopoulos E., Mantzavinos D., Delimitis A., Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on γ -Al₂O₃, Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-δ} (YSZ) or Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} (GDC) supports. *Top. Catal.* 58, 1228–1241, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0490-x>
- [19] Yentekakis I.V., Goula G., Panagiotopoulou P., Kampouri S., Taylor M.J., Kyriakou G., Lambert R.M., Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalysed decomposition of N₂O, *Appl. Catal. B- Environ.* 192, 357–364, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.011>.
- [20] Yentekakis I.V., Goula G., Kampouri S. et al., Ir-Catalysed Nitrous oxide (N₂O) Decomposition: Effect of Ir Particle Size and Metal-Support Interactions, *Catal Lett* 148, 341–347, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2233-z>
- [21] Goula G., Botzolaki G., Osatiashtiani A., Parlett C.M.A., Kyriakou G., Lambert R.M., Yentekakis I.V., Oxidative Thermal Sintering and Redispersion of Rh Nanoparticles on Supports with High Oxygen Ion Lability., *Catalysts* 9, 541, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9060541>
- [22] Ματσούκα Β., Διδακτορική Διατριβή «Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NO_x και οξείδωσης υδρογονανθράκων», Χάνια, 2009.
- [23] Τοπαλίδης Α, Διδακτορική διατριβή «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστηριότητα τροποποιημένων περοβσκιτών τιτάνιου», Ιωάννινα, 2008.

- [24] M. F. M. Zwinkels, S. G. Jaras and P. G. Menon. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 35 (3) pp. 319-358, 1993. <https://doi.org/10.1080/01614949308013910>
- [25] Li W, Wang J, Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal Today*, 148, 1-2, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
- [26] Tomatis M, Xu H-H, He J, Zhang X-D. Recent development of catalysts for removal of volatile organic compounds in flue gas by combustion: a review. *J. Chem.*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/8324826>
- [27] Aranzabal A., Pereda-Ayo B., González-Marcos M.P. et al., State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds, *Chem. Pap.* 68, 1169–1186, 2014. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0505-7>
- [28] Choudhary T.V, Banerjee S., Choudhary V.R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General*, 234, 1-2, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00231-4)
- [29] Makoto Misono, Chapter 3 - Catalysis of Perovskite and Related Mixed Oxides, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 176,67-95, ISBN 9780444538338.,2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00003-X>.
- [30] Megaw H.D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proc. Phys. Soc.*, 58, 133, 1946. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/58/2/301>
- [31] Κουρνούτης Β., Διδακτορική Διατριβή «Προηγμένα περοβσκιτικά ηλεκτρόδια για ενεργειακές και καταλυτικές εφαρμογές, Πάτρα, 2010.
- [32] J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson and J. Zhang., *Solid Oxide Fuel Cells: Materials, Properties and Performance*, Green Chemistry and Chemical Engineering Series, J.CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 2009. <https://doi.org/10.1201/9781420088847>
- [33] Ishihara T., *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Fuel Cells and Hydrogen Energy Series. Springer-Verlag US, ISBN 978-0-387-77707-8, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>
- [34] F. S. Baumann, PhD Thesis, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart ,2006.
- [35] F. W. Poulsen. Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$. *Solid State Ionics* 129 (1–4) 2000. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00322-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00322-7)
- [36] J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke. The Defect Chemistry of $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$: 4. Defect Model for $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry* 110 (1), 1994. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1143>

- [37] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : Defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *Journal of Solid State Chemistry*, 87 (1), 1990. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
- [38] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 nonstoichiometry and defect structure. *Journal of Solid State Chemistry* 83 (1), 1989. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90053-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90053-4)
- [39] S. C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Advanced Technology, UK, ISBN 978-1-85617-387-2, 2003. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-387-2.X5016-8>
- [40] C. P. Khatkhat, F. F. Y. Wang, K. A. Gschneidner. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Perovskites and Garnets*. Jr and L. Eyring (Editors) North Holland Publishing Company, 9780323985949, 1979.
- [41] Gálvez M.E., Jacot R., Scheffe J., Cooper T., Patzke G., Steinfeld A. Physico-chemical changes in Ca, Sr and Al-doped La–Mn–O perovskites upon thermochemical splitting of CO_2 via redox cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CP05898D>
- [42] Yentekakis I.V., Georgiadis A.G., Drosou C., Charisiou N.D., Goula M.A., Selective Catalytic Reduction of NO_x over Perovskite-Based Catalysts Using $\text{CxHy}(\text{Oz})$, H_2 and CO as Reducing Agents, A Review of the Latest Developments. *Nanomaterials* 12 (7), 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12071042>
- [43] Jinghuan C., Hamidreza A., Xiang G., Junhua Li. Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion, *Catalysis Surveys from Asia*, 19, 140–171, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10563-015-9191-5>
- [44] Ponce S, Peña MA, Fierro JLG. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Appl Catal B* 24, (3-4), 193–205, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00111-3)
- [45] Giebel L, Kießling D, Wendt G. LaMnO_3 Perovskite Supported Noble Metal Catalysts for the Total Oxidation of Methane. *Chem Eng Technol* 30:889–894, 2007. <https://doi.org/10.1002/ceat.200600306>
- [46] Ferri D, Forni L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Appl Catal B* 16 (2), p.p 119–126, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00065-9)
- [47] Arandiyán H, Chang H, Liu C, Peng Y, Li J. Dextrose-aided hydrothermal preparation with large surface area on 1D single-crystalline perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ nanowires without template: Highly catalytic activity for methane combustion. *J Mol Catal A* 378 p.p 99–306, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.06.019>

- [48] Deng JG, Dai HX, Jiang HY, Zhang L, Wang GZ, He H, Au CT. Hydrothermal Fabrication and Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) That Are Highly Active for the Removal of Toluene. *Environ Sci Technol* 44 (7) 2618–2623, 2010. <https://doi.org/10.1021/es9031997>
- [49] Arai H, Yamada T, Eguchi K, Seiyama T. Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. *Applied Catalysis*, 26, 265-276, 1986. [https://doi.org/10.1016/S01669834\(00\)82556-7](https://doi.org/10.1016/S01669834(00)82556-7)
- [50] Isupova, L.A., Sadykov, V.A., Alikina, G.M., Snegurenko, O.I., Tsybulya, S.V., Salanov, A.N., Rogov, V.A. Monolith honeycomb mixed oxide catalysts for methane oxidation, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 30, 3783-3788, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80612-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80612-6)
- [51] Lee, Y.N., Lago, R.M., Fierro, J.L.G., Cortes, V., Sapina, F. and Martinez, E. Surface Properties and Catalytic Performance for Ethane Combustion of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ Perovskites. *Applied Catalysis A: General*, 207, 17-24, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00610-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00610-4)
- [52] Alifanti M., Bueno G., Parvulescu V., Parvulescu V. I., C Corberan V. Oxidation of ethane on high specific surface SmCoO_3 and PrCoO_3 perovskites, *Catal Today*, 143, 309-314, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.02.026>
- [53] Beckers J., Rothenberg G., “Hot Spot” Hydrocarbon Oxidation Catalysed by Doped Perovskites—Towards Cleaner Diesel Power. *Chem Phys Chem*, 2005. <https://doi.org/10.1002/cphc.200400421>
- [54] Merino N.A., Barbero B.P., Grange P., Cadus L.E., LaCaCoO Perovskite-Type Oxides: Preparation, Characterization, Stability, and Catalytic Potentiality for the Total Oxidation of Propane, *Journal of Catalysis*, 231, 232-244, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.003>
- [55] Asada T., Kayama T., Kusaba H., Einaga H., Teraoka Y., Preparation of alumina-supported LaFeO_3 catalysts and their catalytic activity for propane combustion. *Catalysis Today*, 139, 37-42, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.006>
- [56] Royer S., Doprez D., Can F., Courtois C., Batiot-Dupeyrat C., Lassiri S., Alamdari H., Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. *Chem. Rev.*, 114, 20, 10292–10368, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr500032a>
- [57] Song K. S., Klvana D., Kirchnerova J., Kinetics of propane combustion over $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$. *Appl. Catal. A: General*, 213, 113-121, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00884-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00884-X)
- [58] Klvana D., Song K. S., Kirchnerova J., Catalytic performance of $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite in propane combustion Effect of preparation and specific surface area, *Korean J. Chem. Eng* 19, 932-939, 2002. <https://doi.org/10.1007/BF02707214>
- [59] Nitadori T., Misono M. Catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ ($\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$) and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$, *Journal of catalysis*, 93, 459-466, 1985. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90193-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90193-9)

- [60] Yu Yao Y. F., Oxidation of Alkanes over Noble Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 19, 293-298, 1980. <https://doi.org/10.1021/i360075a003>
- [61] Diehl F., Barbier J.Jr., Duprez D., Guibard I., Mabilon G. Catalytic Oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al₂O₃. Influence of the structure of the molecule on its reactivity. *Appl. Catal. B: Environmenatal*, 95, 217-227, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.026>
- [62] Rida K., Benabbas A., Bouremmad F., Pena M.A., Sastre E., Martínez-Arias A., Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol-gel derived lanthanum chromite perovskite, *Appl. Catal. A: General*, 327, 173-179, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.05.015>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

2.1 Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

2.1.1 Γενικά

Η ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται με πολλούς και διαφορετικούς τρόπους. Κατά μία έννοια είναι η προσθήκη κάθε υλικού, μοριακής ή σωματιδιακής φύσης στην ατμόσφαιρα, η οποία μπορεί να προκαλέσει τη μακροπρόθεσμη ή βραχυπρόθεσμη επιβάρυνση της ζωής πάνω στον πλανήτη. Το υλικό αυτό μπορεί να είναι ένα τοξικό αέριο το οποίο είναι ικανό να προκαλέσει μακροχρόνια αποτελέσματα σε έναν οργανισμό τα οποία δεν είναι κατ' ανάγκη αντιληπτά. Μπορεί επίσης να είναι ένα μη ορατό ραδιενεργό, το οποίο ενδέχεται να έχει καταστρεπτικά αποτελέσματα στην εξέλιξη της ζωής. Ρύπος επιπλέον θεωρείται οποιοδήποτε υλικό μπορεί να εισέλθει στην ατμόσφαιρα, είτε εσκεμμένα είτε μέσω κάποιας φυσικής διαδικασίας, το οποίο έχει άμεσα ή έμμεσα αποτελέσματα, όπως για παράδειγμα μείωση του οξυγόνου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα ή αλλαγή στη σύσταση του αέρα.^[1]

2.1.2 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης που οφείλονται σε ανθρωπογενείς παράγοντες είναι:

- Τα μέσα μεταφοράς
- Η οικιακή θέρμανση
- Οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας
- Οι ανεπιθύμητες καύσεις
- Οι βιομηχανικές εκπομπές και βιομηχανικές καύσεις^[2]

Τα ποσοστά συμμετοχής των πηγών είναι δύσκολο να καθοριστούν, θα μπορούσε όμως να γίνει μια χονδρική κατανομή. Το 60% της ετήσιας εκπομπής προέρχεται από μηχανές εσωτερικής καύσης, κυρίως λόγω της κίνησης των αυτοκινήτων. Επιπρόσθετα, στα 10-15% κυμαίνεται το ποσοστό που προκύπτει από τις γεννήτριες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στην συνέχεια, ακολουθεί η οικιακή θέρμανση που αποτελεί περίπου το 10% και οι βιομηχανικές καύσεις και εκπομπές σε ποσοστό 20%. Τέλος, περίπου στο 5% υπολογίζονται οι ανεπιθύμητες καύσεις. Καθώς η κοινωνία εξελίσσεται συνεχώς οι αριθμοί αυτοί αποτελούν μια προσέγγιση για την συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Ένα παράδειγμα είναι τα μέσα μεταφοράς των οποίων το ποσοστό συνεισφοράς τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση τα τελευταία χρόνια αυξάνεται όσο η ζήτηση και χρήση των

αυτοκινήτων ενισχύεται. Στις παραπάνω κατηγορίες θα μπορούσαν να προστεθούν και κάποιες δευτερεύουσες. Ενδεικτικά, σε αυτές τις κατηγορίες εντάσσονται :

- Τα σωματίδια ύλης τα οποία εκτινάσσονται από τα λάστιχα των οχημάτων κατά τη διάρκεια της κίνησης αλλά περισσότερο κατά την πέδηση.
- Τα αιωρούμενα σωματίδια που παράγονται μέσω των διαδικασιών κατασκευής δρόμων, οικοδομών και συγκροτημάτων.
- Το κάπνισμα καθώς ένα μεγάλο ποσοστό των ανθρώπων καπνίζει και ο καπνός των τσιγάρων είναι μια πηγή ρύπανσης του αέρα, ειδικότερα σε κλειστούς χώρους.
- Υδρόθειο και υδρογονάνθρακες από φυσικές πηγές και εκρήξεις ηφαιστειών.
- Τα αεροζόλ για ψεκασμό εκτάσεων.^[1]

Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπονται από τις παραπάνω πηγές είναι οι ακόλουθοι :

- Μη οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2)
- Οργανικές ενώσεις: Μεθάνιο (CH_4) και ανώτερες πτητικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOC_s)
- Ενώσεις που περιέχουν θείο (πχ SO_2 , SO_3 , κ.λπ.)
- Ενώσεις που περιέχουν άζωτο (πχ οξείδια του αζώτου : N_2O , $\text{NO}_x=\text{NO}+\text{NO}_2$, κ.λπ.)
- Σωματίδια ύλης
- Επικίνδυνες και τοξικές ουσίες
- Φωτοχημικά οξειδωτικά^[1]

Στον παρακάτω **Πίνακα 2.1** παρουσιάζονται εν συντομία οι κυριότεροι αέριοι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους. Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα (CO) προέρχεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης για την κίνηση των αυτοκινήτων. Το μεγαλύτερο ποσοστό οξειδίων του θείου (SO , SO_2) προέρχεται από τις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Επιπλέον, η μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίων του αζώτου (NO_2 , NO) παράγεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων και σε μικρότερο ποσοστό από τις μηχανές παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας. Η εκπομπή σωματιδίων και υδρογονανθράκων επιπρόσθετα παρατηρείται αυξημένη στην περίπτωση βιομηχανιών και διεργασιών καύσης. Οι βιομηχανίες είναι αυτές που συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στην εκπομπή αέριων ρύπων, όπως παρατηρήθηκε και από τον **Πίνακα 2.2**.

Πίνακας 2. 1 Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές εκπομπής τους^[1]

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

Πίνακας 2. 2 Οι βιομηχανίες ως πηγές εκπομπών, οι ποσότητες και οι ρύποι τους^[1]

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

2.2 Επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

2.2.1 Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία

Οι βλαβερές επιδράσεις των διαφόρων ρύπων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον του πλανήτη είναι σε ένα βαθμό γνωστές παρόλα αυτά αναπτύσσονται συνεχώς νέα υλικά και ουσίες των οποίων κυρίως οι μακροχρόνιες επιδράσεις είναι σε μεγάλο βαθμό άγνωστες ακόμα . Η λύση στο συγκεκριμένο πρόβλημα είναι η συστηματική και άμεση παρακολούθηση των επιπτώσεων κάτι

που είναι πιο εύκολο να γίνει μέσω της εξέλιξης της τεχνολογίας αλλά και της ιατρικής. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης όσον αφορά τις κατηγορίες των ρύπων που προαναφέρθηκαν.

- **Το μονοξείδιο του άνθρακα**

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι μέχρι στιγμής ο σημαντικότερος ρύπος της ατμόσφαιρας και είναι ίσως ο πιο δύσκολος να απομακρυνθεί. Είναι ένας ρύπος ο οποίος δημιουργεί καρδιακά προβλήματα. Σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία λιπώδους ιστού στα αιμοφόρα αγγεία ενώ σε μεγαλύτερες μέχρι και ακαριαίο θάνατο. Η δράση του είναι προσθετική και ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις (10 ppm) ενδέχεται να επιδράσει στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Η παρατεταμένη έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις ενδέχεται επίσης να προκαλέσει μείωση της φυσικής και πνευματικής υγείας του ανθρώπου.

- **Τα οξείδια του θείου**

Υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου είναι τοξικές για τον ανθρώπινο οργανισμό και μπορούν να προκαλέσουν μέχρι και θάνατο. Πιο συνηθισμένες είναι οι περιπτώσεις σοβαρών αναπνευστικών νοσημάτων όπως το εμφύσημα ειδικότερα για άτομα μεγάλης ηλικίας τα οποία είναι πιο επιρρεπή. Η χρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει βρογχίτιδα, ενώ η έκθεση σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις σοβαρή δύσπνοια και πνευμονικό οίδημα. Χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα των εξωτερικών χώρων μπορούν να ερεθίσουν το ανώτερο και το κατώτερο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας βήχα και δύσπνοια. Το φυσιολογικό κατώτατο όριο έκθεσης σε διοξείδιο του θείου, για διάστημα πάνω από 8 ώρες είναι περίπου 5 ppm.

- **Τα οξείδια του αζώτου**

Τα οξείδια του αζώτου βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα από το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του θείου. Το NO₂ είναι πιο επικίνδυνο για την υγεία σε σχέση με το NO. Έχει περιορισμένη διαλυτότητα, γεγονός που του επιτρέπει να διεισδύει στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα. Αντιδρά με την οξυαιμοσφαιρίνη και έτσι εμποδίζεται η οξυγόνωση των ιστών. Αυξημένες συγκεντρώσεις του επιφέρουν άμεσες επιπτώσεις όπως ερεθισμό της μύτης και των ματιών, δυσχέρεια στην αναπνοή, οξεία αναπνευστική δυσφορία, πνευμονικό οίδημα, μέχρι και θάνατο. Η μακροχρόνια έκθεση σε αυξημένα επίπεδα NO₂ μπορεί να μειώσει την πνευμονική λειτουργία και να αυξήσει τον κίνδυνο για αναπνευστικά προβλήματα, όπως οξεία βρογχίτιδα. Επιπλέον, η αντίδραση των οξειδίων του αζώτου με πτητικές οργανικές ενώσεις και το ηλιακό φως δημιουργούν αιθαλομίχλη και τροποσφαιρικό όζον. Αυτή η αιθαλομίχλη από NO_x μολύνει περιοχές σε αποστάσεις εκατοντάδων χιλιομέτρων. Όταν εισπνέεται προκαλεί λαχάνιασμα, αναπνευστικό συριγμό και ευπάθεια σε αναπνευστικά προβλήματα. Μπορεί να δημιουργήσει σοβαρότερα προβλήματα, όπως άσθμα και φλεγμονές του πνεύμονα.

- **Υδρογονάνθρακες**

Οι υδρογονάνθρακες ενοχοποιούνται ως κύρια αιτία για την ανάπτυξη διαφόρων τύπων καρκίνου στον άνθρωπο ανάλογα με τον τρόπο επαφής του ανθρώπου με τις ενώσεις αυτές. Για αυτό πρέπει να αποφεύγεται η εισαγωγή τους στους οργανισμούς, είτε δια μέσου της αναπνοής, είτε δια μέσου της τροφικής αλυσίδας.

- **Τα σωματίδια ύλης**

Η τοξικότητα κάποιου σωματιδιακού ρύπου σχετίζεται με την πηγή προέλευσής του, δηλαδή με τη χημική του σύσταση. Η λήψη τοξικών ουσιών σε σωματιδιακή μορφή ενδέχεται να προκαλέσει απευθείας βιοχημικές αντιδράσεις στον οργανισμό. Η πιο συνηθισμένη μορφή όμως σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα είναι ανόργανη και μη τοξική, αυτό όμως δε σημαίνει ότι είναι και μη βλαβερή. Σημαντικός παράγοντας επίσης είναι η διάμετρος διότι τα σωματίδια με πολύ μικρή διάμετρο είναι πιο εύκολο να εισέλθουν στο αναπνευστικό σύστημα και να προκαλέσουν σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα. Αυτές οι ουσίες επικάθονται στον πνεύμονα μειώνοντας την ικανότητα τους να μεταφέρουν οξυγόνο στο κυκλοφορικό σύστημα, γεγονός που προκαλεί δυσκολία στην αναπνοή και πρόωρο θάνατο.^[1]

2.2.2 Επιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο περιβάλλον

Η ατμοσφαιρική ρύπανση επηρεάζει αρνητικά όχι μόνο την υγεία του ανθρώπου αλλά και την χλωρίδα, την πανίδα και το κλίμα. Όλοι οι ρύποι οι οποίοι προκαλούν σοβαρές επιδράσεις στον άνθρωπο έχουν παρόμοια επίδραση και στα ζώα, η λειτουργικότητα των οποίων μοιάζει με του ανθρώπου. Επίσης, η ατμοσφαιρική ρύπανση επηρεάζει στον ίδιο βαθμό και τη βλάστηση είτε βραχυχρόνια είτε μακροπρόθεσμα. Μπορεί να προκαλέσει επιπλέον σταδιακή αλλαγή των κλιματολογικών παραγόντων η οποία μπορεί να επιφέρει μετατόπιση των εύκρατων ζωνών, δημιουργία παρατεταμένης ξηρασίας ή έντονων καταστροφικών βροχοπτώσεων και τυφώνων. Στην ατμοσφαιρική ρύπανση και κυρίως στην παρουσία των χλωροφθορανθράκων (CFCs) και υδροχλωροφθορανθράκων (HCFCs), έχει αποδοθεί η «τρύπα του όζοντος», η οποία επιφέρει μείωση του στρώματος του όζοντος της στρατόσφαιρας πάνω από την Ανταρκτική. Καθώς το όζον προστατεύει από την ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας σημαντικό τμήμα της υπεριώδους ακτινοβολίας, η δημιουργία της τρύπας του όζοντος αυξάνει την θερμοκρασία του πλανήτη και συμβάλει αρνητικά στο λιώσιμο των πάγων. Το συγκεκριμένο φαινόμενο έχει ελαχιστοποιηθεί πάντως τα τελευταία χρόνια, καθώς έχουν ληφθεί τα απαραίτητα μέτρα.

Στις μέρες μας, το πιο εκτεταμένο και μείζον πρόβλημα που προκαλεί η ατμοσφαιρική ρύπανση και σχετίζεται με την τροποποίηση του παγκόσμιου κλίματος είναι η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου που συνοδεύεται από έντονες κλιματικές αλλαγές. Σε αυτό έχει

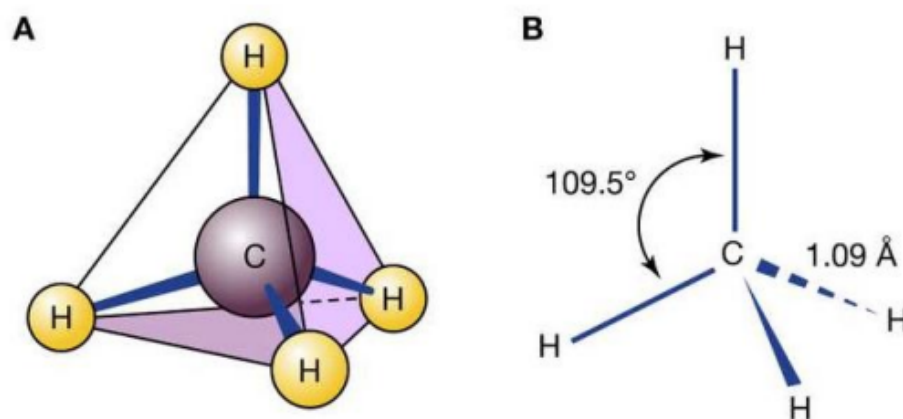
αποδοθεί μια σημαντική επαύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης (η οποία εάν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα θα αυξηθεί κατά 1,5°C έως 6°C) κυρίως σε αστικές περιοχές και παράλληλα στη μείωση της ηλιοφάνειας σε αυτές τις περιοχές. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένα φαινόμενο για το οποίο επιβάλλεται να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα για την ελαχιστοποίηση του.^[1]

2.3 Μεθάνιο

2.3.1 Γενικά για το Μεθάνιο (CH₄)

Το μεθάνιο (CH₄) είναι ο υδρογονάνθρακας με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα και ο απλούστερος και ελαφρότερος.^[1] Ο Στερεοχημικός του τύπος παρουσιάζεται στην

Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2. 1 Στερεοχημικός τύπος μεθανίου (CH₄)^[3]

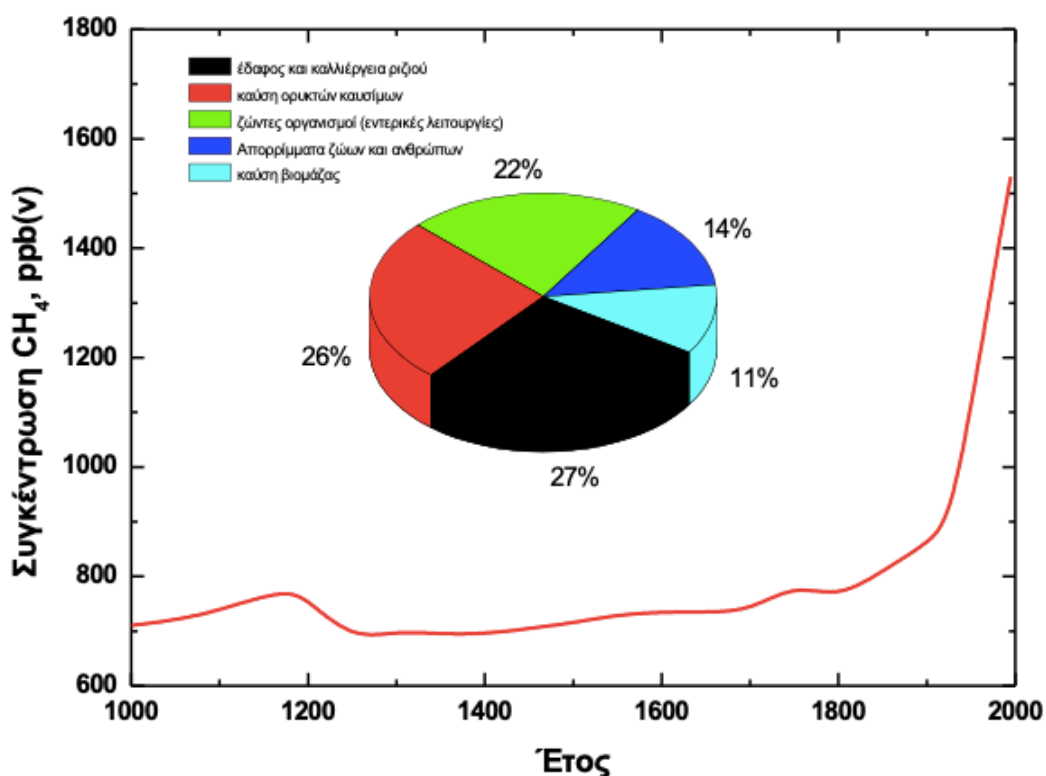
Το μεθάνιο δεν είναι άμεσα τοξικό, ωστόσο συμμετέχει σε αντιδράσεις της ατμόσφαιρας για την παραγωγή δευτερογενών ρύπων. Επιπλέον, είναι ένα από τα «αέρια του θερμοκηπίου» το οποίο έχει σημαντική επίδραση στην ατμόσφαιρα αλλά περισσότερο έμμεση. Οι πηγές του μεθανίου της ατμόσφαιρας είναι πολλές και ποικίλλουν όπως και οι δεξαμενές δέσμευσης αυτού. Οι πηγές και οι κατακρατητές μεθανίου (CH₄) παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.3.**

Πίνακας 2. 3 Οι πηγές και οι κατακρατητές μεθανίου (CH₄) στην ατμόσφαιρα^[1]

ΠΗΓΕΣ ή ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ CH ₄	Εκτιμώμενος ρυθμός, Tg(CH ₄)/yr
(a) ΠΗΓΕΣ (SOURCES)	
1. Φυσικές πηγές (υδροβιότοποι, ζώα, ωκεανοί, κλπ)	160
2. <u>Αθρωπογενείς πηγές:</u> (α) Ορυκτά καύσιμα και διαχείρισή τους (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, <u>γιαάνθρακες και άνθρακες</u>).	100
(β) Βιόσφαιρα: εντερικές ζυμώσεις, καλλιέργειες, καύση βιομάζας, απόβλητα ζώων, αστικά απόβλητα, κλπ	275
ΠΗΓΕΣ: ΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ	535
(b) ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ (SINKS)	
Τροπόσφαιρα (οξειδωση από OH)	445
Στρατόσφαιρα	40
Έδαφος	30
ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ: ΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ	515
ΙΣΟΖΥΓΙΟ: ΕΤΗΣΙΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ	20

Παρατηρείται ότι ο συνολικός ρυθμός εκπομπής μεθανίου (CH₄) είναι 535 Tg/yr και ο ρυθμός απομάκρυνσης του στην ατμόσφαιρα είναι 515 Tg/yr. Επομένως, η ατμόσφαιρα επιβαρύνεται με ένα ρυθμό της τάξης 20 Tg/yr. Επιπρόσθετα, οι ανθρωπογενείς πηγές ξεπερνούν πολύ τις εκπομπές που παράγονται από φυσικές πηγές και ένα μεγάλο ποσοστό αυτών προέρχεται από τη διαχείριση που γίνεται στα ορυκτά καύσιμα.

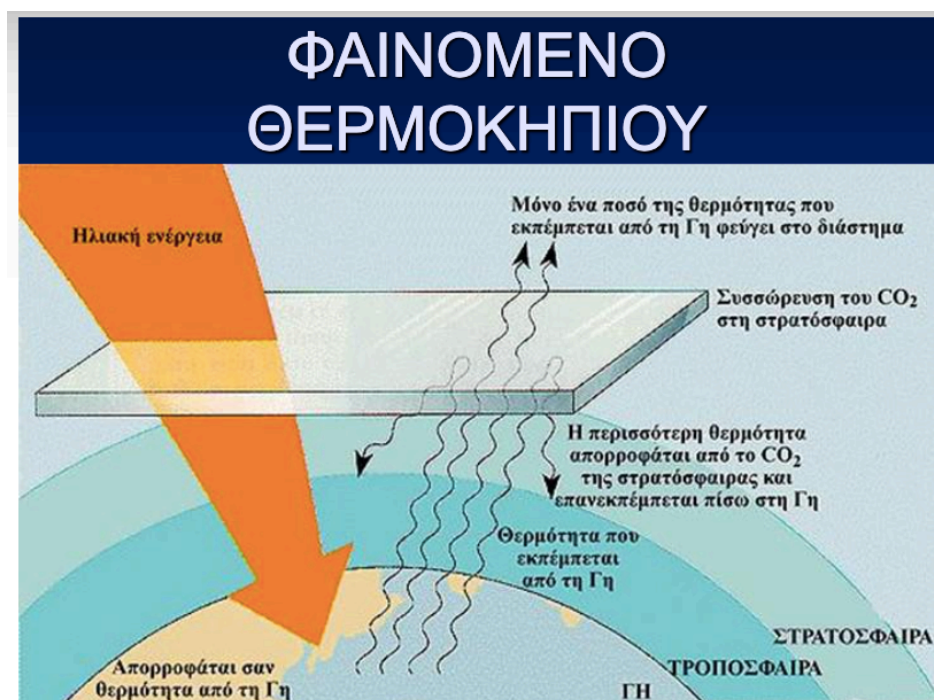
Στην **Εικόνα 2.2** παρουσιάζεται η αύξηση του μεθανίου (CH₄) στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια και ένα ιστόγραμμα το οποίο δείχνει την ποσοστιαία συνεισφορά των διαφόρων πηγών μεθανίου της ατμόσφαιρας.^[1] Από τα παραπάνω στοιχεία προκύπτει ότι τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί ραγδαία η συγκέντρωση του μεθανίου (CH₄) στην ατμόσφαιρα. Το μεθάνιο ως καύσιμο εμπεριέχεται στο φυσικό αέριο το οποίο χρησιμοποιείται για βιομηχανικούς σκοπούς, οικιακή θέρμανση και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου (H₂) και του αερίου σύνθεσης (syngas) το οποίο είναι ένα μίγμα CO και H₂ και είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τη σύνθεση πολλών οργανικών ενώσεων. Μπορεί να θεωρηθεί μια ελκυστική επιλογή καυσίμου διότι διαθέτει υψηλή ενεργειακή απόδοση, ωστόσο η εκπομπή άκαυστου μεθανίου (CH₄) είναι αυτή η οποία επιβαρύνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να εξαλειφθεί τυχόν υπολειπόμενο μεθάνιο (CH₄) στα καυσάερια οχημάτων και στροβίλων που κινούνται με φυσικό αέριο μέσω οξείδωσης του μεθανίου.^[4]



Εικόνα 2. 2 Η συγκέντρωση του μεθανίου στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια και ιστόγραμμα της ποσοστιαίας συνεισφοράς των διάφορων πηγών στο μεθάνιο της ατμόσφαιρας.^[1]

2.3.2 Η συμμετοχή του μεθανίου στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Το μεθάνιο ανήκει στα «αέρια του θερμοκηπίου», μια κατηγορία αερίων τα οποία έχουν την ιδιότητα να επιτρέπουν τη διέλευση της ακτινοβολίας του ηλίου προς τη Γη, ταυτόχρονα αυτά παρεμποδίζουν και αντανακλούν προς το έδαφος ένα σημαντικό ποσοστό υπέρυθρης ακτινοβολίας το οποίο ανακλάται από τη Γη. Στην **Εικόνα 2.3** που ακολουθεί, παρουσιάζεται λεπτομερώς ο μηχανισμός του φαινομένου αυτού. Το φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση σχετικά υψηλών επιπέδων θερμοκρασίας στην επιφάνεια του πλανήτη. Το στρώμα των αερίων του θερμοκηπίου είναι κατά μία έννοια «διαφανές» (διαπερατό) από την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και ημιδιαφανές (σχεδόν αδιαπέραστο) από την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος (προς το ερυθρό του φάσματος) που επανεκπέμπεται από τη Γη. Χωρίς αυτό το μηχανισμό η θερμοκρασία της Γης θα ήταν -20 °C δηλαδή κατά 35°C χαμηλότερη σε σχέση με 15 °C που είναι σήμερα. Έτσι, η ύπαρξη ζωής θα ήταν αδύνατη τουλάχιστον με τη μορφή που την γνωρίζουμε σήμερα.

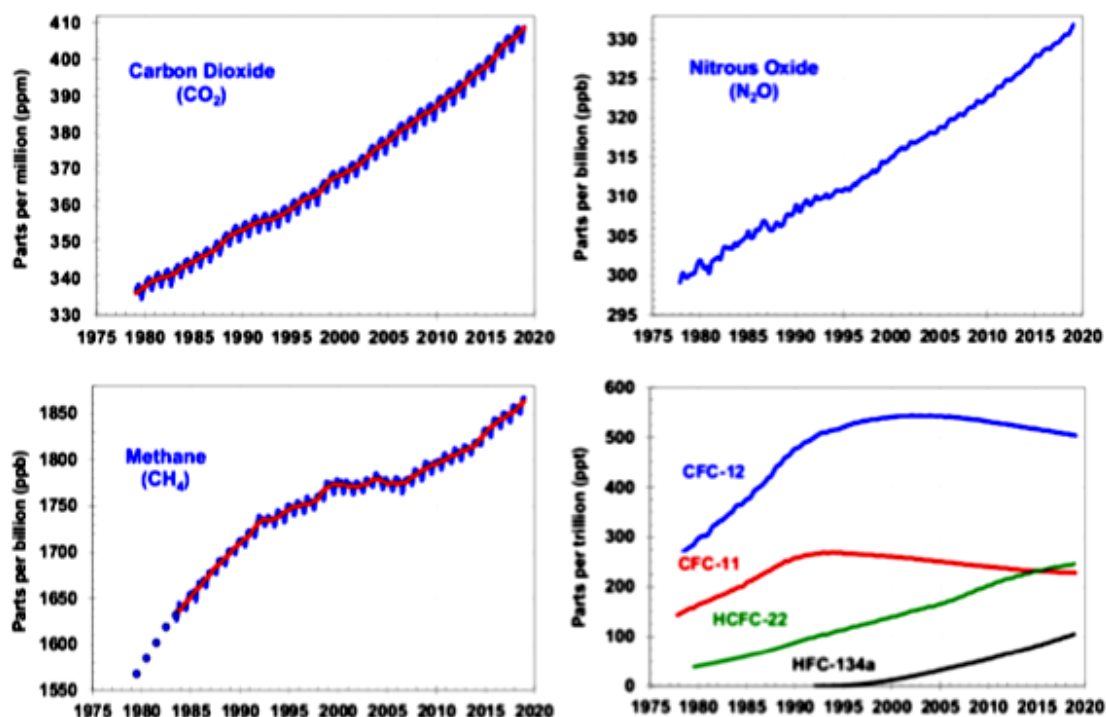


Εικόνα 2. 3 Μηχανισμός φαινομένου του θερμοκηπίου^[5]

Πέραν του μεθανίου άλλα εξίσου σημαντικά αέρια που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το όζον (O_3), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζεται το εκτιμώμενο ποσοστό συνεισφοράς του κάθε αερίου μέχρι το 1998 και αυτό που αναμένεται το 2040, ενώ στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζεται η αυξητική τάση της συγκέντρωσης των αερίων αυτών σε βάθος χρόνου (στοιχεία μέχρι 1/2003).

Πίνακας 2. 4 Συμμετοχή των αερίων του θερμοκηπίου στο φαινόμενο και μελλοντικές εκτιμήσεις^[1]

Αέριο	Χρόνος ζωής	Συνεισφορά στο Φ.Θ (%) (1998)	Συνεισφορά στο Φ.Θ (%) (2040)
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	200 χρόνια	48	37
Μεθάνιο (CH_4)	11 χρόνια	17	12
Όζον (O_3) και άλλα αέρια	~3 ημέρες	11	20
Υποξείδιο του αζώτου (N_2O)	120 χρόνια	6	9
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια	-	-



Εικόνα 2. 4 Η αυξητική τάση στη συγκέντρωση βασικών αερίων του θερμοκηπίου^[6]

Παρατηρείται ότι τα τελευταία 100 χρόνια η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) έχει αυξηθεί περίπου 30% και πάνω από 100% η συγκέντρωση του μεθανίου (CH_4). Έτσι, η ισχύς του φαινομένου αναμένεται να διπλασιαστεί στα επόμενα χρόνια, γεγονός που θα συνοδεύεται με αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1,5 έως 5°C.^[7]

2.3.3 Επικινδυνότητα έκθεσης στο μεθάνιο

Η έκθεση στο μεθάνιο, ιδιαίτερα όταν παρουσιάζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να οδηγήσει σε δηλητηρίαση από μεθάνιο. Ενώ θεωρείται σχετικά μη τοξικό, η κύρια απειλή του είναι ότι λειτουργεί ως ασφυξιογόνο, παρόμοια με την έκθεση στο μονοξείδιο του άνθρακα. Όταν εισπνέεται, εκτοπίζει τον αέρα του περιβάλλοντος, στερώντας έτσι από το σώμα το οξυγόνο που χρειάζεται για να αναπνεύσει. Ενώ οι χαμηλές συγκεντρώσεις γενικά δεν είναι επιβλαβείς, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις οδηγούν σε λιγότερη διαθεσιμότητα οξυγόνου και μπορεί να εμφανιστεί μια σειρά συμπτωμάτων, όπως ταχεία αναπνοή, αυξημένο καρδιακό ρυθμό, ζάλη, μειωμένη όραση ειδικά σε χαμηλό φωτισμό, μειωμένη εγρήγορση, απώλεια μνήμης, αδυναμία, κούραση, συναισθηματικές αντιδράσεις, ναυτία και εμετό, λιποθυμία και κατάρρευση, σπασμοί, κώμα και θάνατος.

Τα συμπτώματα γίνονται πιο έντονα καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μεθανίου καθώς και σε παρατεταμένη περίοδο έκθεσης. Η ήπια έκθεση σε διάστημα ημερών ή εβδομάδων μπορεί

συχνά να εμφανίσει σχετικά λίγα σωματικά συμπτώματα, ωστόσο έχει δραματικό αντίκτυπο στη συνολική ψυχική υγεία. Οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις της δηλητηρίασης από μεθάνιο μπορεί να περιλαμβάνουν διαρκή καρδιαγγειακά, αναπνευστικά και νευρολογικά προβλήματα. Όσοι έχουν εκτεθεί διατρέχουν επίσης αυξημένο κίνδυνο να αναπτύξουν απώλεια μνήμης, κατάθλιψη, επιληψία, κλειστοφοβία και καρδιακά προβλήματα.

Τα συμπτώματα επίσης εμφανίζονται και κλιμακώνονται πιο γρήγορα όταν αυξάνεται η σωματική προσπάθεια (λόγω των αυξημένων αναγκών του σώματος σε οξυγόνο κατά τη διάρκεια της φυσικής δραστηριότητας). Η παρατεταμένη στέρηση οξυγόνου εξαιτίας της δηλητηρίασης από μεθάνιο, μπορεί επίσης να προκαλέσει μόνιμη βλάβη στον εγκέφαλο και την καρδιά.^[8]

2.3.4 Όρια εκπομπής μεθανίου

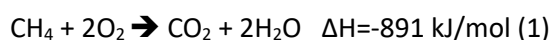
Το μεθάνιο, το οποίο είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή σε πολύ μεγάλο βαθμό μετά το διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, είναι υπεύθυνο για το ένα τρίτο περίπου της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη. Σε μοριακό επίπεδο, το μεθάνιο παραμένει για λιγότερο χρονικό διάστημα από το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, αλλά αυτό έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο στο κλίμα όσον αφορά την υπερθέρμανση του πλανήτη και συμβάλλει στο σχηματισμό όζοντος, ενός ισχυρού ατμοσφαιρικού ρύπου με σοβαρές συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου. Η ποσότητα του μεθανίου στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί ραγδαία παγκοσμίως τις τελευταίες δεκαετίες. Σύμφωνα με εκτιμήσεις των Ηνωμένων Εθνών για το περιβάλλον και του Συνασπισμού για το Κλίμα και τον Καθαρό αέρα, οι μειώσεις των εκπομπών μεθανίου κατά 45% έως το 2030 θα μπορούσαν να αποτρέψουν την υπερθέρμανση του πλανήτη κατά 0,3 °C έως το 2045. Αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί με στοχευμένα και επιπρόσθετα μέτρα σύμφωνα με τους στόχους των Ηνωμένων Εθνών. Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία αναφέρει ότι η απανθρακοποίηση του τομέα του αερίου θα διευκολυνθεί, μεταξύ άλλων μέσω της αντιμετώπισης του ζητήματος των εκπομπών μεθανίου που σχετίζονται με την ενέργεια. Στον κανονισμό (ΕΕ) 2021/1119 η Ευρωπαϊκή Ένωση κατοχύρωσε στην νομοθεσία τον στόχο της κλιματικής ουδετερότητας στο σύνολο της οικονομίας έως το 2050 και θέσπισε δέσμευση για μείωση των καθαρών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 55% κάτω από τα επίπεδα του 1990 έως το 2030. Για να επιτευχθεί αυτό το επίπεδο μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου, πρέπει να μειωθούν οι εκπομπές μεθανίου κατά περίπου 58% έως το 2030 συγκριτικά με το 2020.^{[9][10]}

2.3.5 Μέθοδοι αξιοποίησης μεθανίου

2.3.5.1 Καύση μεθανίου

Η πλήρης καύση του φυσικού αερίου είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο μεθάνιο, καθώς αποτελεί ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου επομένως είναι επιθυμητή η απομάκρυνση του, αλλά και επειδή η αξιοποίηση των εκπομπών του παρέχει σημαντικά ποσά ενέργειας. Επιπλέον, η οξείδωση του μεθανίου είναι πιο δύσκολη σε σχέση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Καθώς το CH₄ περιέχει έναν ισχυρό δεσμό C-H (450 kJ/mol), η θερμική καύση του, απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1500°C) συγκριτικά με άλλους HCs, ενώ ταυτόχρονα παράγονται NO_x ως παραπροϊόντα. Για τους παραπάνω λόγους το μεθάνιο επιλέγεται στις περισσότερες περιπτώσεις στις μελέτες καταλυτικής οξείδωσης αφού όταν επιτευχθεί η οξείδωσή του, έχει ταυτόχρονα εξασφαλιστεί και η οξείδωση των υπόλοιπων οργανικών ενώσεων.

Η καταλυτική πλήρης οξείδωση του μεθανίου είναι σημαντική αντίδραση για την απομάκρυνση του άκαυστου μεθανίου. Η πλήρης οξείδωση του CH₄ είναι ισχυρά εξώθερμη, σύμφωνα με την αντίδραση (1):



Η αποτελεσματικότητα της καύσης μεθανίου μπορεί να αυξηθεί πάρα πολύ με τη διεξαγωγή της αντίδρασης παρουσία ενός καταλυτή.^[11] Η καταλυτική οξείδωση του μεθανίου χρειάζεται υψηλότερη θερμοκρασία από ότι στην περίπτωση της οξείδωσης VOCs, επομένως η καταλυτική ενεργότητα αλλά και η θερμική του σταθερότητα ενός καταλύτη είναι ένα κρίσιμο πρόβλημα. Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί διάφορα καταλυτικά συστήματα για την οξείδωση του μεθανίου. Τα ευγενή μέταλλα είναι οι πιο ενεργοί καταλύτες ωστόσο είναι επιρρεπή στη σύντηξη και είναι επίσης ακριβά και σπάνια. Τα οξείδια μετάλλων φαίνεται να είναι πιο κατάλληλα για τέτοιες εφαρμογές από ό,τι τα ευγενή μέταλλα, επειδή συνδυάζουν σχετικά υψηλή δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης και χαμηλή τιμή.^[12]

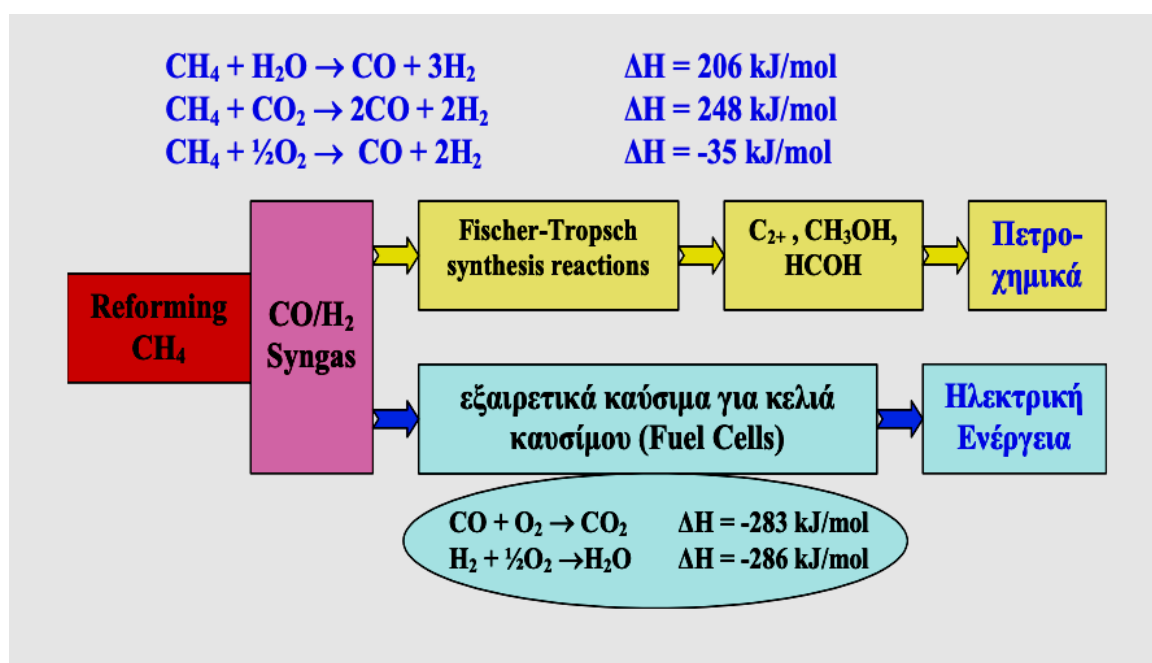
2.3.5.2 Αναμόρφωση μεθανίου (παραγωγή H₂, αερίου σύνθεσης ή ηλεκτρισμού)

Εκτός από την καύση του μεθανίου για παραγωγή ενέργειας μια χρήση ευρέως διαδεδομένη είναι η αναβάθμισή του. Ένα πολύ αποδοτικό καύσιμο το οποίο χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμων είναι το H₂. Το H₂ μπορεί να χαρακτηριστεί ως «καθαρό» καύσιμο καθώς η χρήση του στις κυψέλες έχει σαν μοναδικό παραγόμενο προϊόν το νερό. Η παραγωγή του H₂ όταν αυτή γίνεται από την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού είναι μια διαδικασία εξαιρετικά ακριβή. Επομένως, η τεχνολογία επικεντρώνεται στην παραγωγή H₂ από φθηνές πρώτες ύλες. Μια φθηνή

πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου είναι το φυσικό αέριο το οποίο περιέχει κατά ποσοστό μεγαλύτερο του 80% μεθάνιο. Κατά αυτό τον τρόπο παράγεται ενέργεια σε πολύ υψηλές αποδόσεις.

Επιπλέον το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αέριου σύνθεσης (syngas) το οποίο αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο ($\text{CO} + \text{H}_2$). Το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην πετροχημική βιομηχανία για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων προστιθέμενης αξίας.

Το H_2 ή το αέριο σύνθεσης παράγονται από το μεθάνιο (CH_4) έπειτα από μια διαδικασία (μερικής) οξείδωσης, η οποία είναι γνωστή ως αναμόρφωση. Η αναμόρφωση γίνεται με υδρατμό ή με CO_2 ή με O_2 μετά από εκλεκτική μερική οξείδωση του μεθανίου (CH_4). Οι παραπάνω διαδικασίες παρουσιάζονται αναλυτικά στην **Εικόνα 2.5**.^{[1],[13]}



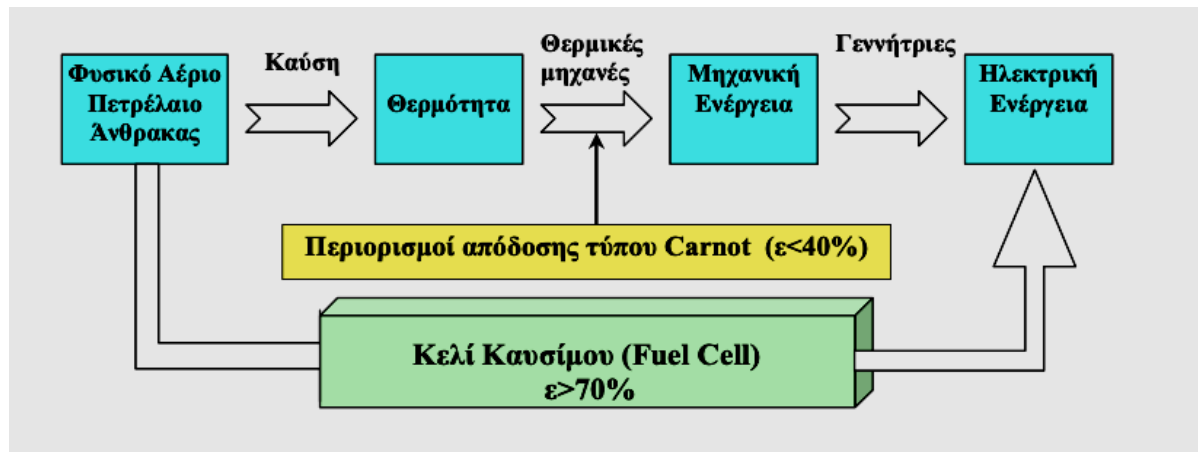
Εικόνα 2. 5 Διαδικασίες αναμόρφωσης μεθανίου (CH_4)^[13]

2.3.5.3 Απευθείας παραγωγή ηλεκτρισμού από μεθάνιο

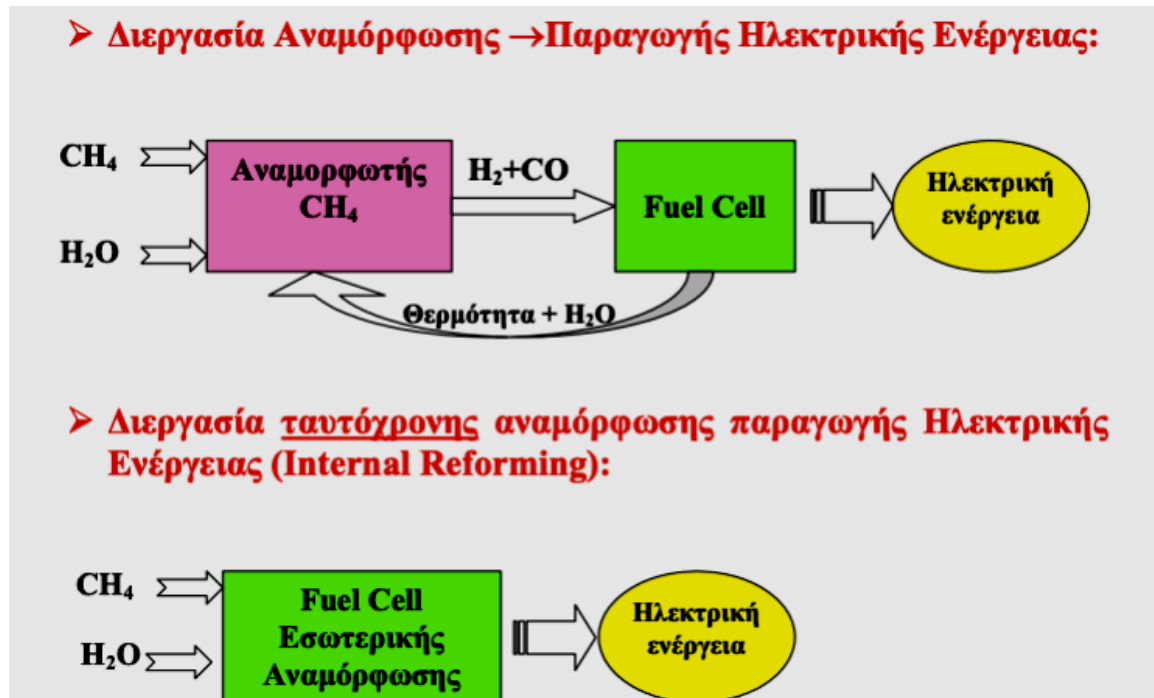
Η απευθείας παραγωγή ηλεκτρισμού από το φυσικό αέριο (μεθάνιο) είναι μια πολύ φιλική διαδικασία προς το περιβάλλον και χαρακτηρίζεται από υψηλή αποδοτικότητα (>70%). Η τεχνολογία αυτή αφορά την απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχει το καύσιμο σε ηλεκτρική μέσω κυψελίδων καυσίμου. Στην **Εικόνα 2.6** παρουσιάζεται η σύγκριση της κλασικής θερμικής διαδικασίας με τη διαδικασία η οποία βασίζεται στη χρήση κυψελών καυσίμου.

Ως πρώτο στάδιο χρησιμοποιείται μια μονάδα αναμόρφωσης του φυσικού αερίου η οποία θα παράγει μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H_2), καύσιμα τα οποία όταν εισέλθουν στην

κυψελίδα καυσίμου παράγουν ενέργεια. Όμως, το κόστος εγκατάστασης μιας τέτοιας μονάδας και ο ενδόθερμος χαρακτήρας της αντίδρασης είναι μεγάλα μειονεκτήματα. Για αυτό το λόγο έχει προταθεί ως λύση η διαδικασία της εσωτερικής αναμόρφωσης, κατά την οποία ένα ποσοστό της ενέργειας που παράγεται επιστρέφεται από την κυψελίδα προς την μονάδα αναμόρφωσης. Οι διαδικασίες αυτές παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.7**.^{[1][13]}



Εικόνα 2. 6 Εικονική σύγκριση της συμβατικής στοιχειοθεσίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα με την τεχνολογία που βασίζεται στη χρήση κυψελών καυσίμου για μια τέτοια διαδικασία.^[13]



Εικόνα 2. 7 Τυπική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με πρώτη ύλη το φυσικό αέριο και μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τη διεργασία της εσωτερικής αναμόρφωσης.^[13]

2.3.6 Καταλυτικά συστήματα για την πλήρη οξείδωση του μεθανίου

Σε βάθος χρόνου έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την εύρεση αποτελεσματικών καταλυτικών υλικών για την αντίδραση της πλήρους οξείδωσης του μεθανίου (CH_4). Ποικίλα συστήματα ευγενών μετάλλων εναποθετημένων σε φορείς οξειδίων, περοβσκιτικά υλικά κ.α. είναι μόνο μερικά από τα υλικά που έχουν μελετηθεί. Ενδεικτικά, θα αναφέρουμε μερικές από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί.

Με βάση λοιπόν την υπάρχουσα βιβλιογραφία, έχει μελετηθεί η καταλυτική ενεργότητα περοβσκιτών τύπου $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.2$ και 0.5) και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0$ και 0.5) για την ολική οξείδωση μεθανίου, όπου βρέθηκε ότι με την αλλαγή της κινητικότητας του πλεγματικού οξυγόνου των περοβσκιτών, η οξείδωση του μεθανίου μπορεί να αλλάξει από επιλεκτική οξείδωση σε πλήρη ολική καύση. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι μέσω αντικαταστάσεων – π.χ. του κοβαλτίου (Co^{+3}) από το σίδηρο (Fe^{+3}) στη θέση Β και η αντικατάσταση του στροντίου (Sr^{+2}) από το λανθανίο (La^{+2}) στη θέση Α- είναι ότι οι περοβσκίτες LaFeO_3 και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ με σχετικά χαμηλή κινητικότητα οξυγόνου είναι πολλά υποσχόμενοι καταλύτες για τη μερική οξείδωση του μεθανίου ενώ οι $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.5$ και 1) δηλαδή οι περοβσκίτες με υψηλή κινητικότητα οξυγόνου είναι πιο κατάλληλοι για την πλήρη καύση του μεθανίου.^[14]

Καταλύτες 0.5% wt $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό, παρουσίασαν εξαιρετική καταλυτική δράση. Παρατηρήθηκε ότι ο υδρόφοβος τροποποιημένος φορέας Al_2O_3 βελτίωσε την καταλυτική δραστηριότητα, η οποία αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωση του οξειδίου του παλλαδίου (PdO) στην επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο, η απόδοση των καταλυτών $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pd}/\text{H-Al}_2\text{O}_3$ μειώθηκε γρήγορα μετά από γήρανση σε υψηλή θερμοκρασία λόγω συσσωμάτωσης των σωματιδίων παλλαδίου (Pd). Άλλοι καταλύτες ευγενών μετάλλων που αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης ήταν οι IrO_2/Ir σε φορέα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι καταλύτες αυτοί εμφανίζουν μεγαλύτερη απόδοση σε χαμηλή θερμοκρασία συγκριτικά με τους καταλύτες παλλαδίου (Pd) και άλλους καταλύτες ευγενών μετάλλων. Παρόλα αυτά οι συγκεκριμένοι καταλύτες απαιτούν ακόμη περισσότερες προσπάθειες ως προς την ενίσχυση της απόδοσής τους σε πιο υψηλές θερμοκρασίες.^[15]

Τέλος, μελετήθηκαν καταλύτες MnCeO_x με διαφορετικές συνθέσεις, των οποίων η καταλυτική απόδοση αξιολογήθηκε σε ένα θερμοκρασιακό εύρος $T=200^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$. Μια σημαντική βελτίωση της δραστηριότητας παρατηρήθηκε αυξάνοντας την αναλογία σε οξείδιο του Δημητρίου (CeO_2). Μια σχεδόν πλήρης μετατροπή μεθανίου (ήδη στους 600°C) και $T_{50}=475^\circ\text{C}$ καταγράφηκε στον πιο ενεργό καταλύτη του οποίου η αναλογία είναι Mn/Ce ήταν $1/3$. Ο σχηματισμός ενός “solid solution”, αποτελούμενου από οξείδια δημητρίου-μαγγανίου, όπου τα ιόντα μαγγανίου (Mn^{2+}) αντικαθιστούν τα ιόντα δημητρίου (Ce^{4+}) στο πλέγμα του CeO_2 , έχει αποδειχθεί ότι σταθεροποιεί τα είδη Mn^{+2} .^[16]

2.4 Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)

2.4.1 Γενικά για τα VOCs

Λόγω των επιπτώσεων τους τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον, οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) έτυχαν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Περιλαμβάνουν ενώσεις και παράγωγα υδρογονανθράκων μεταξύ αυτών αλκάνια, αλκένια, αλκύνια, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, αλογονάνθρακες και ουσίες που περιέχουν άνθρακα και άζωτο, που έχουν χαμηλά σημεία βρασμού, συνήθως μικρότερα από 100°C. Πρόκειται για ουσίες υψηλού κινδύνου με σοβαρές επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα. Η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα συνδέεται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και τον σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους στα αστικά κέντρα. Επιπλέον πρόκειται για ουσίες εξαιρετικά βλαβερές ως προς την υγεία των ανθρώπων καθώς έχουν τοξικές και καρκινογόνες ιδιότητες.^[17-21] Η έκθεση σε πτητικές οργανικές ενώσεις μπορεί να προκαλέσει ένα ευρύ φάσμα δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία μεταξύ αυτών ο ερεθισμός στα μάτια, επιδείνωση του άσθματος, αλλεργίες, αναπνευστικά προβλήματα και ακόμα και καρκίνο.^[22]

Όπως προαναφέρθηκε, μια άλλη αρνητική επίπτωση της παρουσίας των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα είναι η συμβολή τους στη δημιουργία φωτοχημικού όζοντος. Παρουσία ηλιακού φωτός, οι πτητικές οργανικές ενώσεις υφίστανται φωτοχημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενών ρύπων από τους οποίους ο πιο σημαντικός είναι το τροποσφαιρικό όζον.^[23] Επιπλέον, λόγω της πτητικότητάς τους, τα μόρια των VOCs διασπείρονται στην ατμόσφαιρα και μπορούν να εξαπλωθούν σε πολύ μεγάλη έκταση. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η ρύπανση με VOCs διευρύνει τα όρια των περιοχών όπου παράγονται και μετατρέπεται σε διασυνωριακό φαινόμενο,^[24] το οποίο επιβεβαιώθηκε από πρόσφατες μελέτες που συνέκριναν την επίδραση του υψομέτρου στην κατανομή των VOCs από πετροχημικές βιομηχανικές πηγές με τις συγκεντρώσεις VOCs στο επίπεδο του εδάφους και σε διαφορετικά υψόμετρα.^[24]

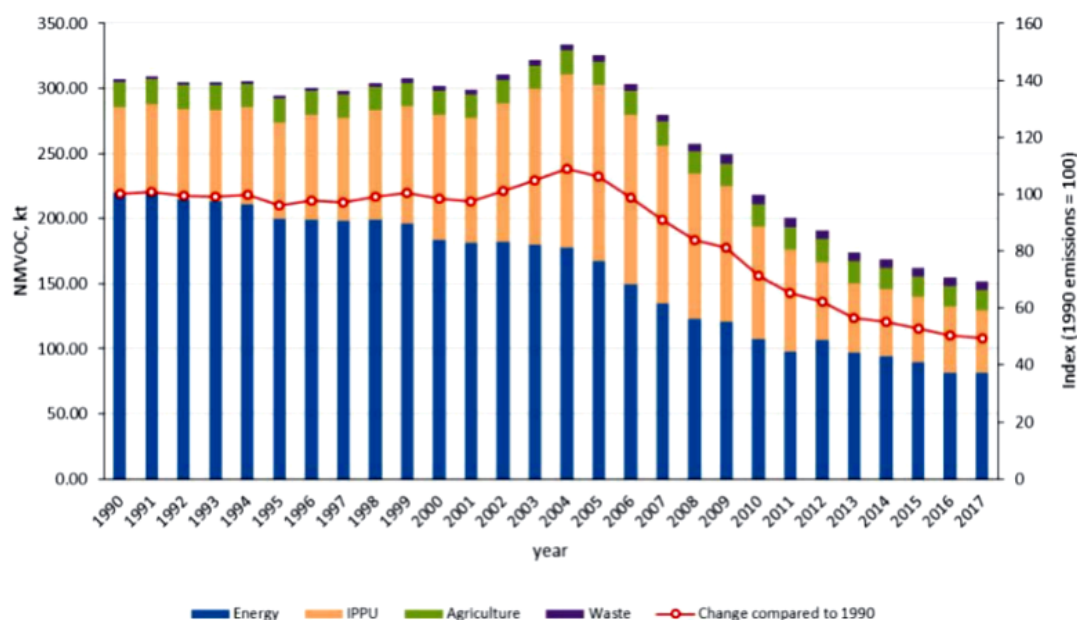
2.4.2 Πηγές πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)

Οι VOCs παράγονται με πολλούς τρόπους. Εκτός από τις φυσικές πηγές εκπομπής (υπολογίζονται 830-2100 εκατομμύρια τόνοι το 1995 ετησίως),^[25] ένα ευρύ φάσμα ατμοσφαιρικών ρύπων παράγεται από πολλές βιομηχανίες, μερικές από τις οποίες βρίσκονται κοντά στις πόλεις. Οι εκπομπές των VOCs προέρχονται κυρίως από τη διύλιση του πετρελαίου, την πετροχημική βιομηχανία, τη χρήση διαλυτών και άλλων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Επιπλέον, προκύπτουν από εκπομπές οχημάτων και από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν

συμπιεσμένο και υγροποιημένο υγραέριο, LPG και CNG οι εκπομπές των οποίων σχετίζονται με τις εκπομπές ελαφρών αλκανίων στην ατμόσφαιρα.^[17-21] Οι οικιακές δραστηριότητες που χρησιμοποιούν καθαριστικά και αποσμητικά χώρου αποτελούν επίσης πηγές που παράγουν τοξικές πτητικές οργανικές ενώσεις. Εκτός από αυτές τις πηγές, τα λύματα μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε ανεξέλεγκτη απελευθέρωση πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία των λυμάτων. Η έκθεση σε κάπνισμα σε εσωτερικούς χώρους δημιουργεί επίσης κινδύνους για τα άτομα. Οι χλωριωμένες πτητικές οργανικές ενώσεις όπως το χλωροφόρμιο, ο τετραχλωράνθρακας, το τριχλωροαιθυλένιο ή το τετραχλωροαιθυλένιο είναι από τις πιο επικίνδυνες ενώσεις της ομάδας αυτής.^[26]

2.4.3 Εκπομπές VOCs στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, από το 1999, οι εκπομπές των VOCs έχουν ρυθμιστεί σε μεγάλο βαθμό από τη νομοθεσία που προβλέπεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Σύμφωνα με την εθνική απογραφή του 2019, οι εκπομπές NMVOC (VOCs εκτός από μεθάνιο) έχουν μειωθεί κατά 53,31% το 2017 σε σχέση με το 2005 (από 325.75kt το 2005 σε 15210 kt το 2017) και η Ελλάδα έχει επιτύχει την εθνική δέσμευση μείωσης των εκπομπών NMVOC για την περίοδο 2020-2029 κατ' εφαρμογή της οδηγίας (ΕΕ) 2016/2284 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η πορεία των εκπομπών NMVOC, στην Ελλάδα, από το 1990 μέχρι το 2017.^[27]



Εικόνα 2. 8 Πορεία εκπομπών NMVOC από το 1990 μέχρι το 2017^[27]

2.4.4 Καταλυτικά συστήματα για την πλήρη οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)

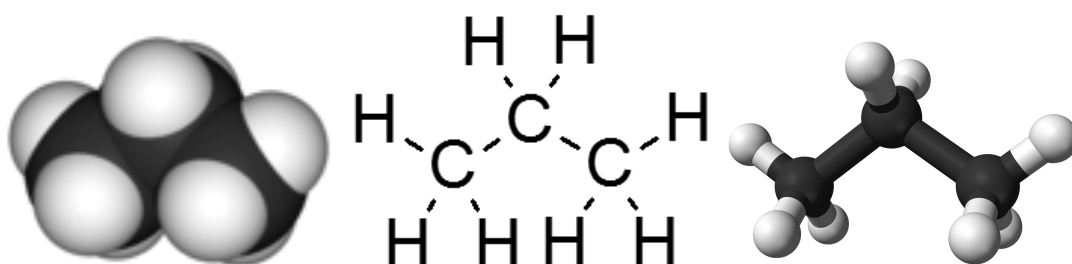
Στις μέρες μας, υπάρχουν αρκετές στρατηγικές για την επίλυση του προβλήματος των VOCs, που βασίζονται σε τεχνολογίες ανάκτησης και σε οξειδωτικές προσεγγίσεις. Τα διαφορετικά χημικά χαρακτηριστικά και η ποικιλία των πηγών εκπομπής των VOCs, είναι παράμετροι που επηρεάζουν στην απόδοση της εκάστοτε διεργασίας. Μεταξύ αυτών των φυσικών τεχνολογιών ανάκτησης (π.χ. συμπύκνωση, διαχωρισμός με μεμβράνες και η προσρόφηση) και των βιοχημικών διεργασιών (π.χ. καταλυτική οξείδωση, η κατάλυση με πλάσμα, φωτοκατάλυση και βιολογική αποδόμηση) για την αντιμετώπιση των VOCs, η καταλυτική οξείδωση θεωρείται η πιο αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη τεχνολογία για την οξείδωση των VOCs σε CO₂ και H₂O ή σε λιγότερο επιβλαβή συστατικά.^[17] Η καταλυτική οξείδωση των VOCs αποτελεί μία ενδιαφέρουσα στρατηγική επειδή μπορεί να ελεγχθεί η εκλεκτικότητα της διεργασίας και επιπλέον μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (200°C-500°C) συγκριτικά με τη θερμική οξείδωση, η οποία απαιτεί μεγάλα μεγέθη ενέργειας για τη θέρμανση του αέριου ρεύματος (gas stream) αυξάνοντας σημαντικά τα λειτουργικά κόστη.^{[21], [28-30]} Τα τελευταία χρόνια διάφορα καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων έχουν μελετηθεί όπως νανοσωματίδια Pt και Pd σε φορείς οξειδίων μετάλλων και έχουν εφαρμοστεί στην πλήρη οξείδωση των VOCs εξαιτίας της υψηλής οξειδωτικής τους δραστηριότητας. Αν και πολύ αποτελεσματική ως προς την καταλυτική τους ενεργότητα, η χρήση ευγενών μετάλλων έχει το κύριο μειονέκτημα της υψηλής τιμής και της περιορισμένης σταθερότητας, ειδικά στην περίπτωση αλογονωμένων ενώσεων, όπου τα ευγενή μέταλλα μπορούν να δηλητηριαστούν από την παρουσία αλογονιδίων.^[31]

Υπό αυτές τις συνθήκες, συστήματα μικτών οξειδίων με καλά καθορισμένη δομή όπως αυτή των περοβσκιτών ABO₃ τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ως μια λογική εναλλακτική λύση για την πλήρη οξείδωση των VOCs. Οι περοβσκίτες έχουν αναδειχθεί σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης, που μπορούν να εφαρμοστούν σε ποικίλες καταλυτικές αντιδράσεις καθώς είναι οικονομικά αποδοτικοί, εξαιρετικά ανθεκτικοί και απλοί ως προς την σύνθεσή τους.^[20,32] Οι περοβσκίτες με δομή ABO₃ παρουσιάζονται ως πολλά υποσχόμενα υποψήφια υλικά στην καταλυτική οξείδωση των ελαφρών υδρογονανθράκων εξαιτίας των εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών τους ιδιοτήτων, της υψηλής κινητικότητας του οξυγόνου και της εξαιρετικής θερμικής σταθερότητάς τους.^{[17],[33-38]} Η πιθανή εφαρμογή τους ως καταλύτες έχει στόχο τη μετατροπή οργανικών ενώσεων που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό (H₂O).^{[39],[40]}

Στις υπο-ενότητες που ακολουθούν θα αναλυθούν δύο χαρακτηριστικοί υδρογονάνθρακες της κατηγορίας των VOCs, το προπάνιο (C_3H_8) και το προπένιο (C_3H_6), καθώς η καταλυτική τους οξείδωση αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης στην παρούσα εργασία.

2.4.4.1 Προπάνιο

Το προπάνιο αντιπροσωπεύει έναν ελαφρύ υδρογονάνθρακα, στην κατηγορία των αλκανίων, και ανήκει στις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Το μόριό του αποτελείται από τρία (3) άτομα άνθρακα και οκτώ (8) άτομα υδρογόνου. Το χημικά καθαρό προπάνιο, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (δηλ., σε θερμοκρασία 25 °C και υπό πίεση 1 atm), είναι αέριο, αλλά επειδή η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι 96,672 °C, δηλαδή μεγαλύτερη από τη συνηθισμένη θερμοκρασία, μεταφέρεται και χρησιμοποιείται υγροποιημένο με συμπίεση, σε ειδικές φιάλες. Είναι ένα παραπροϊόν του φυσικού αερίου (ως 5%) και της διύλισης του αργού πετρελαίου. Πρόκειται για ένα από τα βασικά συστατικά του υγροποιημένου αερίου πετρελαίου (liquified petroleum gas, LPG), μαζί με το βουτάνιο, μεθυλοπροπάνιο, προπένιο, βουτένιο και βουταδιένιο.^[41]



Εικόνα 2.9 Ο στεροχημικός και συντακτικός τύπος του προπανίου^[41]

Απελευθερώνεται σε μεγάλες ποσότητες λόγω της αυξημένης χρήσης του LPG ως καύσιμο, καθώς, όπως αναφέραμε, αποτελεί ένα από τα βασικά συστατικά του. Μέρος του προπανίου σε αυτά τα καύσιμα δεν καίγεται πλήρως κατά τη διάρκεια της κύριας αντίδρασης και ως εκ τούτου η καταλυτική του ολική οξείδωση είναι πολύ σημαντική για να αποτραπούν εκπομπές ποσοτήτων του στην ατμόσφαιρα. Η τεχνολογία καταλυτικής οξείδωσης θεωρείται η πιο αποτελεσματική μέθοδος μείωσης των εκπομπών προπανίου. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά αποδοτική και απαιτεί την κατανάλωση χαμηλών ποσοτήτων ενέργειας. Η ανάπτυξη και ο σχεδιασμός ενός υψηλής απόδοσης καταλύτη αποτελεί πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα.^[42] Προς αυτή την κατεύθυνση, ποικίλα καταλυτικά συστήματα έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια. Ενδεικτικά, καταλύτες ευγενών μετάλλων όπως Pd, Pt, Au και Ru έχουν μελετηθεί εκτενώς στην οξείδωση του προπανίου. Μία ποικιλία φορέων, όπως οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3), οξείδιο του τιτανίου (TiO_2), ζεόλιθοι και περοβσκίτες^[43,44] έχουν διερευνηθεί σε μια προσπάθεια να βελτιωθεί/ενισχυθεί η οξειδωτική

απόδοση των ευγενών μετάλλων καθώς φαίνεται η καταλυτική τους συμπεριφορά να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φορέα.^[45] Αισιόδοξα αποτελέσματα έχουν επιδείξει καταλύτες ιριδίου σε φορείς διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα ως προς την πλήρη οξείδωση αλκανίων, ακόμη υψηλότερη από παρόμοιους καταλύτες παλλαδίου (Pd) ή χρυσού (Au), αν και χαμηλότερη από τα συστήματα που βασίζονται σε λευκόχρυσο (Pt).^[46]

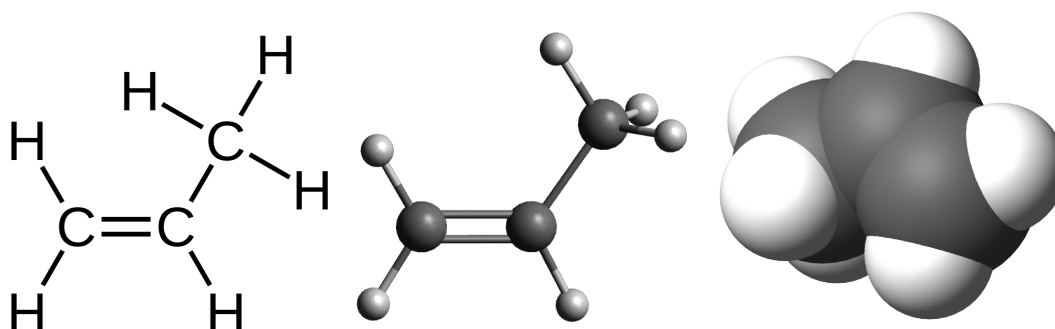
Οι πιο πρόσφατες εξελίξεις στην καταλυτική οξείδωση του προπανίου αφορούν κυρίως τη χρήση ενός ή πολλαπλών συστημάτων μικτών οξειδίων μετάλλων που περιέχουν κοβάλτιο (Co), μαγγάνιο (Mn), σίδηρο (Fe), Νικέλιο (Ni) και χαλκό (Cu). Από αυτά, πολλά υποσχόμενα υλικά είναι αυτά που περιέχουν οξείδια του κοβαλτίου (CoO) ή και οξείδια μαγγανίου (MnO_2).^[47-49] Αν και το οξείδιο του σιδηρού είναι συνήθως λιγότερο ενεργό από τα οξείδια του Co και Mn για αυτή την αντίδραση έχει υψηλή θερμική σταθερότητα και επομένως είναι λιγότερο ευαίσθητο στην απενεργοποίηση του λόγω πυροσυσσωμάτωσης. Επιπλέον, είναι φιλικό προς το περιβάλλον και άμεσα διαθέσιμο γεγονός που οδηγεί σε οικονομικά οφέλη.^[50]

Επίσης οξείδια μετάλλων σπινελικής δομής έχουν διερευνηθεί στην καταλυτική οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων με εξαιρετική καταλυτική δράση σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο πιο αποδοτικός καταλύτης που παρασκευάστηκε ($\text{Co}_{2,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$) έχει επιτύχει μετατροπή προπανίου περίπου 90% σε μόνο 220°C η οποία είναι καλύτερη σε σχέση με τους καταλύτες οξειδίου του Co που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.^{[51],[52]}

Τέλος, μελέτες σε περοβσκίτες LaCoO_3 έχουν αποδείξει ότι είναι δραστικά υλικά για αυτή την αντίδραση και επιπλέον, ότι η απόδοση τους μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω αυξάνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου, είτε με υποκατάσταση της θέσης A (π.χ από ιόντα Sr ή Ca)^[53] είτε με τροποποιήσεις στη διαδικασία σύνθεσης & επεξεργασίας τους.^[42]

2.4.4.2 Προπένιο

Το προπένιο ανήκει στην ομόλογη σειρά των αλκενίων με χημικό τύπο C_3H_6 και σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (**Εικόνα 2.10**). Το χημικά καθαρό προπένιο, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (δηλ., $T=25^\circ\text{C}$ και $P=1\text{ atm}$), είναι εξαιρετικά εύφλεκτο, άχρωμο και άοσμο αέριο. Το μόριο του προπενίου αποτελείται από τρία άτομα υδρογόνου και ένα μεθύλιο ενωμένα με ένα ζεύγος ατόμων άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους με ένα διπλό δεσμό. Έχει μικρότερο σημείο ζέσης από το προπάνιο, και έτσι είναι πιο πτητικό.^[54]



Εικόνα 2. 10 Ο στεροχημικός και συντακτικός τύπος του προπενίου ^[55]

Η καταλυτική οξείδωση του προπενίου έχει ερευνηθεί διεξοδικά τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται κυρίως στην εκτεταμένη παραγωγή και εφαρμογή του σε πολλές βιομηχανίες. Το προπένιο έχει υψηλό POCP (Photochemical ozone creation potential) και συμβάλλει πρωτίστως στη φωτοχημική αιθαλομίχλη με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.^[55]

Ενδεικτικά αναφέρουμε, την μελέτη μικτών οξειδίων μετάλλων, όπως Co και Zr σε Al₂O₃ που έχουν παρασκευαστεί και δοκιμαστεί για την οξείδωση του προπενίου. Από αυτά, το οξείδιο Co-Al έδειξε την καλύτερη δραστικότητα, η οποία αποδόθηκε στην ενισχυμένη αναγωγιμότητα.^[56] Τέλος, καταλύτες ευγενών μετάλλων (ιδιαίτερα Pd, Pt και Au) έχουν επίσης μελετηθεί εκτενώς για αυτή την αντίδραση και έχουν αναδείξει τον κρίσιμο ρόλο που διαδραματίζει ο φορέας των νανοσωματιδίων στη δραστικότητα και τη σταθερότητα των υποστηριζόμενων νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων σε αυτούς τους τύπους αντιδράσεων.^{[57],[58]}

Στη παρούσα εργασία, μελετήθηκε η καταλυτική δραστικότητα περοβσκιτικών υλικών τύπου LS_xM, ως καταλύτες αλλά και ως φορείς για την εναπόθεση νανοσωματιδίων Ir σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης ελαφρών υδρογονανθράκων και συγκεκριμένα το CH₄, C₃H₈ που ανήκουν στην κατηγορία των αλκανίων και το C₃H₆ που ανήκει στην κατηγορία των αλκενίων. Στα Κεφάλαια 3 και 4 που ακολουθούν, περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ενώ παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα από τα πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών αυτών, τα κινητικά πειράματα και τα πειράματα σταθερότητας.

Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Γεντεκάκης Ι. , «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος, και εναλλακτικές τεχνολογίες» , Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα.
- [2] Νικολάου Β., Διπλωματική εργασία «Δραστικότητα περοβσκιτικών υλικών σε συνδυασμό με Ir για την οξείδωση του CO», Χανιά, 2021.
- [3] Καραγιάννης Ι., Διπλωματική εργασία « Μελέτη ευαισθησίας της επίδρασης των μεταβολών των συγκεντρώσεων του μεθανίου (CH_4) και των ενώσεων που καταστρέφουν το όζον (ODS) , στις συγκεντρώσεις του όζοντος O_3 στην ατμόσφαιρα της προβιομηχανικής», 2020, Θεσσαλονίκη.
- [4] Eun Jeong J., Jaekyoung L., Dong Gun Oh, and Ja Hun Kwak, CH_4 Oxidation Activity in Pd and Pt-Pd Bimetallic Catalysts: Correlation with Surface PdO_x Quantified from the DRIFTS Study, ACS Catal.2021. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00156>
- [5] Βογιατζής Κ., Διάλεξη 4 «Φαινόμενο του Θερμοκηπίου», Θεσσαλία, 2019.
- [6] https://el.wikipedia.org/wiki/Φαινόμενο_του_θερμοκηπίου
- [7] Φουντούλη Θ., Διπλωματική εργασία «Μελέτη κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου Roundup σε αγροτικές καλλιέργειες», Χανιά, 2005.
- [8] Nevadano, MPS Gas Sensor, «The dangers of Methane gas poisoning and exposure», 2023. https://nevadanano.com/methane-gas-poisoning-and-exposure/#The_Dangers_of_Methane_Gas_Poisoning_and_Exposure
- [9] Κανονισμός (ΕΕ) 2021/1119 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 30ής Ιουνίου , για τη θέσπιση πλαισίου με στόχο την επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας και για την τροποποίηση των κανονισμών (ΕΚ) αριθ. 401/2009
- [10] (ΕΕ) 2018/1999 («ευρωπαϊκό νομοθέτημα για το κλίμα») (ΕΕ L 243 της 9.7.2021)
- [11] Choudhary T.V, Banerjee S., Choudhary V.R, Catalysts for combustion of methane and lower alkanes, Applied Catalysis A, 234, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00231-4)
- [12] Miniajluk N., Trawczynski J., Zawadzki M., Wlodzimierz T. et. al., $\text{LaMnO}_3(\text{LaO}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3)$ Perovskites for lean Methane combustion: Effect of Synthesis Method, Advances in Materials Physics and Chemistry, 8, 193-215, 2018. <https://doi.org/10.4236/ampc.2018.84013>.
- [13] Γεντεκάκης Ι., Διαφάνειες μαθήματος «Τεχνολογίες αέριων εκπομπών», 2013.
- [14] Chang H., Bjorgum E., Mihai O., Yang J., Lea Lein H., Grandet T., Raaen S, Yi-An Zhu, Holmen A., and De Chen, Effects of Oxygen Mobility in La-Fe-Based Perovskites on the Catalytic Activity and Selectivity of Methane, ACS Catal., 10, 6, 3707–3719, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05154>

- [15] Chen H., Li J., Cui W., Fei Z., Tian Q., Liu Q., Chen X., Cui M., Zhang Z., Tang J., Qiao X., Precise fabrication of surface-reconstructed LaMnO_3 perovskite with enhanced catalytic performance in CH_4 oxidation, *Applied Surface Science* 505, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144112>.
- [16] Pallela A., Spadaro L., Di Chio R., Arena F., Effective low-temperature catalytic methane oxidation over MnCeO_x catalytic compositions, *Catalysis Today* 379, 1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.010>
- [17] Zhu, W., Chen, X., Liu, Z., Liang, C. Insight into the effect of Cobalt substitution on the catalytic performance of LaMnO_3 perovskites for total oxidation of propane. *J. Phys. Chem. C.*, 124, 14646–14657, 2020. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03084>
- [18] Kareem, H., Shan, S., Wu, Z-P, Velasco, L., Moseman, K., O' Brien, C.P., Tran, D.T., Lee, I.C., Maswadeh, Y., Yang, L., Mott, D., Luo, J., Petkov, V., Zhong, C-J. Catalytic oxidation of propane over palladium alloyed with gold: an assessment of the chemical and intermediate species. *Catal. Sci. Technol.*, 8,6228, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8CY01704B>
- [19] Schick L., Sanchis R., Gonzalez-Alfaro V., Agouram S., Lopez J-M, Torrente-Murciano L., Garcia T., Solsona B. Size-activity relationship of iridium particles supported on silica for the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs). *J/Chem Eng.*, 366, 100-111, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.087>
- [20] Feng, C., Gao, Q, Xiong, G., Chen, Y., Pan, Y., Fei, Z., Li, Y., Lu, C., Liu, C., Liu, Y. Defect engineering technique for the fabrication of LaCoO_3 perovskite catalyst via urea treatment for total oxidation of propane. *Appl Catal B Environ*, 304, 121005, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121005>
- [21] He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z., Recent Advances in the catalytic oxidation of Volatile Organic Compounds: A review based on pollutant sorts and sources. *Chem. Rev.* 119, 4471-4568, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
- [22] Forst L., Conroy L.M., Rafson H.J., *Odor and VOC Control Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1998. ISBN-13 978-0070525238
- [23] Do D.H., Van Langenhove H., Walgraeve C., Hayleeyesus S.F., De Wispelaere P., Dewulf J., Demeestere, K. Volatile organic compounds in an urban environment: a comparison among Belgium, Vietnam and Ethiopia. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93 (3), 2013. <https://doi.org/10.1080/03067319.2011.620708>
- [24] Yang J.-J., Liu C.-C., Chen W.-H., Yuan C.-S., Lin C. Assessing the altitude effect on distributions of volatile organic compounds from different sources by principal component analysis. *Environ. Sci. Process Impacts* 15 (5), 2013. <https://doi.org/10.1039/c3em00034f>

- [25] Guenther A., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel, T. Harley, P. Klinger L., Lerdau M., McKay W.A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmerman P. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100, 1995. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- [26] Yang J., Wang K., Zhao Q., Huang L., Yuan C.-S., Chen W.-H., Yang W.-B. Underestimated public health risks caused by overestimated VOC removal in wastewater treatment processes, *Environ. Sci. Processes Impacts* 16, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3EM00487B>
- [27] Έγκριση Εθνικού Προγράμματος Ελέγχου της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης, σύμφωνα με το άρθρο 7 της υπ' αρ. 67467/3577/2018 κοινής υπουργικής απόφασης «Μείωση των εθνικών εκπομπών ορισμένων ατμοσφαιρικών ρύπων, τροποποίηση της Οδηγίας 2003/35/ΕΚ και κατάργηση της Οδηγίας 2001/81/ΕΚ – μεταφορά στο εθνικό δίκαιο της Οδηγίας (ΕΕ) 2016/2284 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου (ΕΕ L 334/1/17-12-2016)» (Β' 4740), Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, 2021.
- [28] Zhang W., Lassen K., Descorme C., Valverde J.L., Giroir-fendler A. Effect of the precipitation pH on the characteristics and performance of Co_3O_4 catalysts in the total oxidation of toluene and propane. *Appl. Catal. B Environ.* 282, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119566>
- [29] Jian Y., Tian M., He C., Xiong J., Jiang Z., Jin H., Zheng L., Albilali R., Shi J. Efficient propane low-temperature destruction by Co_3O_4 crystal facets engineering : unveiling the decisive role of lattice and oxygen defects and surface acid-base pairs. *Appl. Catal. B Environ.* 283, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119657>
- [30] Ma L., Geng Y., Chen X., Yan N., Li J., Schwank J.W. Reaction mechanism of propane oxidation over Co_3O_4 nanorods as rivals of platinum catalysts. *Chem. Eng. J.* 402, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125911>
- [31] Xie Y., Yu Y., Gong X., Guo Y., Guo Y., Wang Y., Lu G., Effect of the crystal plane figure on the catalytic performance on MnO_2 for the total oxidation of propane. *Cryst Eng Comm*, 17, 3005-3014, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CE00058K>
- [32] Jin Y., Li F., Cui P. et al. Jahn-Teller distortion assisted interstitial nitrogen engineering: enhanced oxygen dehydrogenation activity of N-doped $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ hierarchical micro-nano particles. *Nano Res.* 14, 2637–2643, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3266-y>
- [33] Yentekakis I.V., Georgiadis A.G., Drosou C., Charisiou N.D., Goula M.A., Selective Catalytic Reduction of NO_x over Perovskite-Based Catalysts Using $\text{C}_x\text{H}_y(\text{O}_z)$, H_2 and CO as Reducing Agents—A Review of the Latest Developments. *Nanomaterials* 12, 1042, 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12071042>

- [34] Luo Y., Zuo J., Feng X., Qian Q., Zheng Y., Lin D., Huang B., Che, Q., Good Interaction between Well Dispersed Pt and LaCoO₃ Nanorods Achieved Rapid Co³⁺/Co²⁺ Redox Cycle for Total Propane Oxidation. *Chem. Eng. J.*, 357, 395–403, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.158>
- [35] Cai T., Yuan J., Zhang L., Yang L., Tong Q., Ge M., Xiao B., Zhang X., Zhao K., He D., Ni–Co–O Solid Solution Dispersed Nanocrystalline Co₃O₄ as a Highly Active Catalyst for Low Temperature Propane Combustion. *Catal. Sci. Technol.*, 8, 5416–5427, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8CY01062E>
- [36] Chen D., Chen C., Baiyee Z. M., Shao Z., Ciucci F., Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices. *Chem. Rev.*, 115, 9869–9921, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00073>
- [37] Bisht A., Zhang P., Shivakumara C., Sharma S., Pt-Doped and Pt-Supported La_{1-x}Sr_xCoO₃: Comparative Activity of Pt⁴⁺ and Pt⁰ toward the Co Poisoning Effect in Formic Acid and Methanol Electro-Oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 119, 14126–14134, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2408-2>
- [38] Jiang Y., Deng J., Xie S., Yang H., Dai H., Au/MnO_x/3DOM La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃: Highly Active Nanocatalysts for the Complete Oxidation of Toluene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 900–910, 2015. <https://doi.org/10.1021/ie504304u>
- [39] Voorhoeve R.J.H., Perovskite-related oxides as oxidation reduction catalysts in *Advanced Materials in Catalysis*», Academic Press, New York, 1976.
- [40] Voorhoeve R.J.H., Johnson D.W., Remeika J.P., Gallagher P.K. Perovskite oxides: materials science in catalysis. *Science* 195, 4281, pp. 827-833, 1977. <https://doi.org/10.1126/science.195.4281.827>
- [41] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%80%CE%AC%CE%BD%CE%B9%CE%BF>
- [42] Feng C., Cao Q., Xiong G., Cehn Y., Pan Y., Fei Z., Li Y., Lu X., Liu C., Liu Y. Defect engineering technique for the fabrication of LaCoO₃ perovskite catalyst via urea treatment for total oxidation of propane. *Applied Catalysis B*, 304, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121005>
- [43] Enterkin J. A., Setthapun W., Elam J. W., Christensen S. T., Rabuffetti F. A., Marks L. D., Stair P. C., Poeppelmeier K. R., Marshall C. L., Propane Oxidation over Pt/SrTiO₃ Nanocuboids, *ACS Catal.*, 1, 629-635, 2011. <https://doi.org/10.1021/cs200092c>
- [44] Yazawa Y., Yoshida H., Takagi N., Komai S., Satsuma A., Hattori T., Oxidation State of Palladium as a Factor Controlling Catalytic Activity of Pd/SiO₂-Al₂O₃ in Propane Combustion. *Appl. Catal., B*, 19 (3-4), 1998. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00080-0)
- [45] Taylor M. N., Zhou W., Garcia T., Solsona B., Carley A. F., Kiely C. J., Taylor S. H., Synergy between Tungsten and Palladium Supported on Titania for the Catalytic Total Oxidation of Propane, *J. Catal.* 285 (1), 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.019>

[46] Schick L., Sanchisb R., Gonzalez-Alfaro V., Agouram S., Jose Manuel Lopez, Torrente-Murciano L., Garcia T., Solsona B. Size-activity relationship of iridium particles supported on silica for the total oxidation of volatile organic compounds. *Chem Eng J* 366, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.087>

[47] Salek G., Alphonse P., Dufour P., Guillemet-Fritsch S., Tenailleau C., Low-Temperature Carbon Monoxide and Propane Total Oxidation by Nanocrystalline Cobalt Oxides. *Appl. Catal. B.* 147, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.015>

[48] Garcia T., Agouram S., Sanchez-Royo J. F., Murillo R., Mastral A. M., Aranda A., Vazquez I., Dejoz A., Solsona B. Deep Oxidation of Volatile Organic Compounds Using Ordered Cobalt Oxides Prepared by a Nanocasting Route. *Appl. Catal. A*, 386 (1-2), 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.018>

[49] Zhu Z. Z., Lu G. Z., Zhang Z. G., Guo Y., Guo Y. L., Wang Y. Q., Highly Active and Stable Co_3O_4 /ZSM-5 Catalyst for Propane Oxidation: Effect of the Preparation Method. *ACS Catal.* 3 (6), 2013.

<https://doi.org/10.1021/cs400068v>

[50] Solsona B., García T., Sanchis R., Soriano M. D., Moreno M., Rodríguez-Castellon E., Agouram S., Dejoz A., Nieto J. M. L. Total Oxidation of VOCs on Mesoporous Iron Oxide Catalysts: Soft Chemistry Route Versus Hard Template Method. *Chem. Eng. J.* 290, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.109>

[51] Todorova S., Kolev H., Holgado J. P., Kadinov, G., Bonev Ch., Pereniguez R., Caballero A. Complete n-Hexane Oxidation over Supported Mn-Co Catalysts. *Appl. Catal. B* 94 (1-2), 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.019>

[52] Faure B., Alphonse P. Co-Mn-Oxide Spinel Catalysts for CO and Propane Oxidation at Mild Temperature. *Appl. Catal. B* 180, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.019>

[53] Merino N. A. Barbero B. P., Grange P., Cadus L. E. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Perovskite-Type Oxides: Preparation, Characterisation, Stability, and Catalytic Potentiality for the Total Oxidation of Propane. *J. Catal.* 231 (1), 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.003>

[54]<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%80%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF>

[55] He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z., 2019. Recent Advances in the catalytic oxidation of Volatile Organic Compounds: A review based on pollutant sorts and sources. *Chem. Rev.* 119, 7, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>

[56] Wyrwalski F., Lamonier J.-F., Siffert S., Gengembre L., Aboukaïs A. Modified Co_3O_4 / ZrO_2 Catalysts for VOC Emissions Abatement. *Catal. Today* 119 (1-4), 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.025>

- [57] Gil S., Garcia-Vargas J. M., Liotta L. F., Pantaleo G., Ousmane M., Retailleau L., Giroir-Fendler A. Catalytic Oxidation of Propene over Pd Catalysts Supported on CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ and M/Al₂O₃ Oxides (M = Ce, Ti, Fe, Mn). Catalysts 5 (2), 2015. <https://doi.org/10.3390/catal5020671>
- [58] Aznarez A., Korili S. A., Gil A. The Promoting Effect of Cerium on the Characteristics and Catalytic Performance of Palladium Supported on Alumina Pillared Clays for the Combustion of Propene. Appl. Catal.A. 474, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.055>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται η λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια υλοποίησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και περιλαμβάνει τα εξής: (α) τη σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών LS_xM και των ομόλογων καταλυτών Ir/LS_xM , (β) τις τεχνικές χαρακτηρισμού των καταλυτών και τέλος (γ) τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας και της θερμικής σταθερότητάς των υπό μελέτη υλικών.

3.1 Σύνθεση υλικών

3.1.1 Σύνθεση περοβσκιτικών υλικών $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Η σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών έγινε σε εργαστήριο του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Ο γενικός χημικός τύπος των περοβσκιτών είναι $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (ή LS_xM όπου $x=0, 30, 50$ και 70%) και η μέθοδος με την οποία παρασκευάστηκαν ήταν η συγκαταβύθιση (co-precipitation). Η μέθοδος της συγκαταβύθισης είναι μία μέθοδος σύνθεσης πολυσυστατικών οξειδίων μετάλλων υψηλής καθαρότητα, όπου χρησιμοποιούνται τα νιτρικά άλατα των αντίστοιχων μετάλλων ως πρόδρομες ενώσεις τους καθώς και ένα μέσο καταβύθισης. Στόχος της παραπάνω μεθόδου είναι η συγκαταβύθιση των μεταλλικών αλάτων. Αυτό γίνεται μέσω της ανάμιξης των αλάτων με το μέσο καταβύθισης και της δημιουργίας συνθηκών υπερκορεσμού. Τα νιτρικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις ήταν τα $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich), $Sr(NO_3)_2$ και $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck) και ως παράγοντας καθίζησης το $NaOH$ (Sigma Aldrich).

Στοιχειομετρικές ποσότητες διαλύθηκαν σε διπλά απιονισμένο νερό, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση και έπειτα έγινε η προσθήκη υδατικού διαλύματος $NaOH$ (2M). Στη συνέχεια, το διάλυμα θερμάνθηκε στους $90^\circ C$ υπό μαγνητική ανάδευση. Το ίζημα που προέκυψε υπέστη διήθηση για να απομακρυνθούν τα νιτρικά ανιόντα, ξήρανση στον αέρα και κονιοποίηση. Τέλος, πραγματοποιήθηκε πύρωση στους $1000^\circ C$ ώστε να αφαιρεθεί ένα μικρό ποσοστό υγρασίας που μπορεί να έχει απομείνει στο προϊόν και να προκύψει η επιθυμητή περοβσκιτική δομή^{[1],[2]} (**Εικόνα 3.1**). Οι περοβσκίτες με τον γενικό τύπο $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ θα συμβολίζονται με LS_xM , όπου x η επί τοις % περιεκτικότητα σε Sr σε σχέση με τα συνολικά γραμμομόρια $La-Sr$ στο χημικό τύπο του περοβσκίτη.

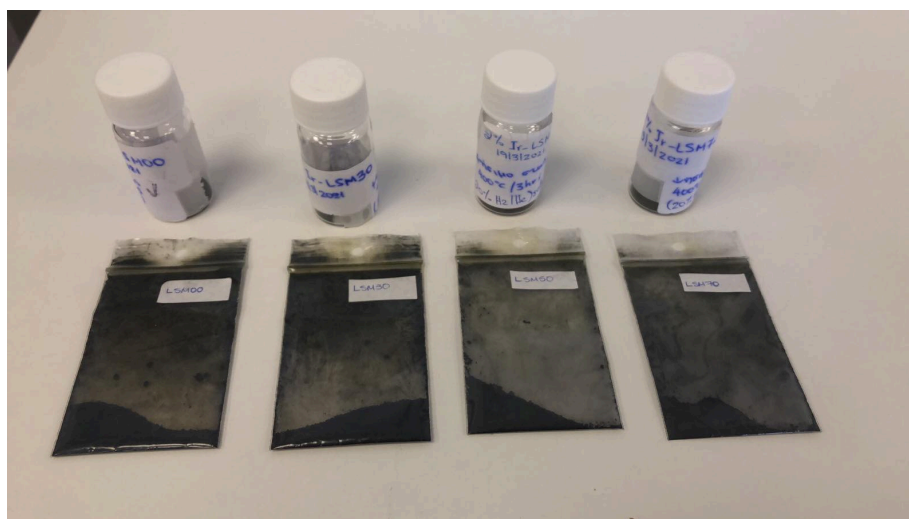
3.1.2 Σύνθεση καταλυτών Ir/LS_xM

Η εναπόθεση του Ιριδίου (Ir) στον φορέα LS_xM έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation). Ο υγρός εμποτισμός πραγματοποιήθηκε με διάλυμα $IrCl_3$ συγκέντρωσης 2mg

Ir/mL (παρασκευάστηκε με διάλυση $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,9% abcr) σε απιονισμένο νερό) με σκοπό να επιτευχθεί φόρτιση 2wt% Ir. Το υδατικό διάλυμα που προκύπτει τίθεται υπό συνεχή ανάδευση σε μια θερμική πλάκα στους 75°C μέχρι να σχηματιστεί ένας πολτός. Στην συνέχεια ο πολτός αυτός ξηραίνεται στους 110°C για 12 ώρες (overnight). Για να πραγματοποιηθεί αποτελεσματική απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου που προέκυψε από την αποσύνθεση του IrCl_3 και την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλινών $\text{Ir}^{[3]}$ οι καταλύτες ανάχθηκαν υπό ροή 25% H_2/He στους 400°C για 3 ώρες. Κατά αυτό τον τρόπο κατασκευάστηκαν οι παρακάτω καταλύτες που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.1** & την **Εικόνα 3.1**.

Πίνακας 3. 1 Η χημική σύσταση των περοβσκιτών LS_xM και των ομόλογων καταλυτών $\text{Ir}/\text{LS}_x\text{M}$

Δείγμα	Χημικός τύπος
LS_{00}M	LaMnO_3
LS_{30}M	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LS_{50}M	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
LS_{70}M	$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$
$\text{Ir}/\text{LS}_{00}\text{M}$	2wt%Ir/ LaMnO_3
$\text{Ir}/\text{LS}_{30}\text{M}$	2wt%Ir/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
$\text{Ir}/\text{LS}_{50}\text{M}$	2wt%Ir/ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
$\text{Ir}/\text{LS}_{70}\text{M}$	2wt%Ir/ $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$



Εικόνα 3. 1 Οι φορείς LS_xM (στο κάτω μέρος) και οι καταλύτες $\text{Ir}/\text{LS}_x\text{M}$ (στο πάνω μέρος) έπειτα από σύνθεση

3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών

Στη συνέχεια, στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης πραγματοποιήθηκαν

μετρήσεις για τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτών. Ο χαρακτηρισμός δεν αποτελεί μέρος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, ωστόσο τα αποτελέσματα των πειραμάτων χαρακτηρισμού περιλαμβάνονται ώστε να δίνεται μια ολοκληρωμένη εικόνα για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.1 Πειράματα ποροσιμετρίας

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα ποροσιμετρίας, χρησιμοποιώντας ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης N_2 που πραγματοποιήθηκαν στους $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ με *in situ* απαέρωση των δειγμάτων στους $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 12 ώρες, με τη χρήση του Nova 2200e Quantochrome. Για την τιμή της ολικής επιφάνειας των καταλυτών (S_{BET}) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller (BET). Για τον υπολογισμό του συνολικού όγκου των πόρων χρησιμοποιήθηκε ο όγκος του N_2 με την υψηλότερη σχετική πίεση και για τον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου των πόρων έγινε χρήση του μοντέλου Barrett-Joyner-Halenda (BJH) που αναφέρεται στη σχέση μεταξύ του όγκου ενός αδρανούς αερίου (π.χ. N_2) που προσροφάται σε κάθε μερική πίεση και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός προσροφητή (π.χ. καταλύτη).

3.2.2 Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο σκέδασης ακτινών X (XRD)

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο BrukerAXS D8 Advance με τις παρακάτω πειραματικές συνθήκες: τάση=35kV, ένταση ρεύματος=35 mA και Cu Ka ακτινοβολία και ο ανιχνευτής LynxEye με φίλτρο Ni. Η γωνία σάρωσης είναι 2θ εύρους $4\text{--}70^{\circ}$ και με ταχύτητα σάρωσης $0.5^{\circ}/\text{min}$. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 1 ώρα, πριν πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις XRD. Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών έγινε χρήση της ανοικτής βάσης δεδομένων κρυσταλλογραφίας (COD).

3.2.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H_2 -TPR)

Η εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αναλυτή χημικής απορρόφησης Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ένα φασματόμετρο μάζας Onistar/Pfeiffer Vacuum στο οποίο καταγράφεται το προφίλ κατανάλωσης H_2 . Για τον προσδιορισμό της ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της συνολικής ποσότητας του H_2 που έχει καταναλωθεί. Πριν ληφθούν πειραματικά αποτελέσματα, τα δείγματα οξειδώθηκαν *in situ*, υπό ροή 20% O_2/H_2 στους 450°C για 2h και ακολούθησε πτώση της θερμοκρασίας στους

140°C. Στους 140 °C, το σύστημα καθαρίστηκε υπό ροή He και έπειτα ψύχθηκε υπό την ίδια ροή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μετρήσεις TPR έγιναν υπό ροή 5% H₂/He και F_T=20ml/min, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min έως τους 800 °C. Η μέθοδος υπολογισμού των συνολικών τιμών OSC περιγράφονται λεπτομερώς στην εργασία Goula et al.^[4]

3.2.4 Εκλεκτική χημειορόφηση (Hydrogen Chemisorption H₂)

Τα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης πραγματοποιήθηκαν στην ίδια διάταξη που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα H₂-TPR. Αρχικά, ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη (Ir/LS_xM) , ~150mg, και τοποθετείται σε σωλήνα από υλικό χαλαζία και τύπου U, ο οποίος συνδέεται με τον αναλυτή. Για την υλοποίηση των πειραμάτων ακολουθείται συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Η διαδικασία ξεκινάει με αναγωγή του δείγματος στους 550° C για 1h υπό ροή 5% H₂ (σε He) και F=15 ml/min. Στην συνέχεια, η αέρια φάση καθαρίζεται για 30 λεπτά υπό ροή N₂ και F=15 ml/min, στην ίδια θερμοκρασία (δηλ. 550° C). Ακολουθεί ψύξη ως τους 25°C, υπό ροή N₂. Ακολουθεί έκχυση καθαρού H₂ (280mL) έως τον κορεσμό στους 25°C παρέχοντας τη συνολική πρόσληψη H₂. Οι τιμές που προκύπτουν χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των ενεργών θέσεων του μετάλλου (στη συγκεκριμένη περίπτωση του Ir), υποθέτοντας συσχέτιση των προσροφημένων ατόμων H με τις θέσεις του μετάλλου (δηλ., H-Ir) και κατ' επέκταση τη διασπορά του Ir και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλινών του.^[4]

3.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας

3.3.1 Πειραματική διάταξη

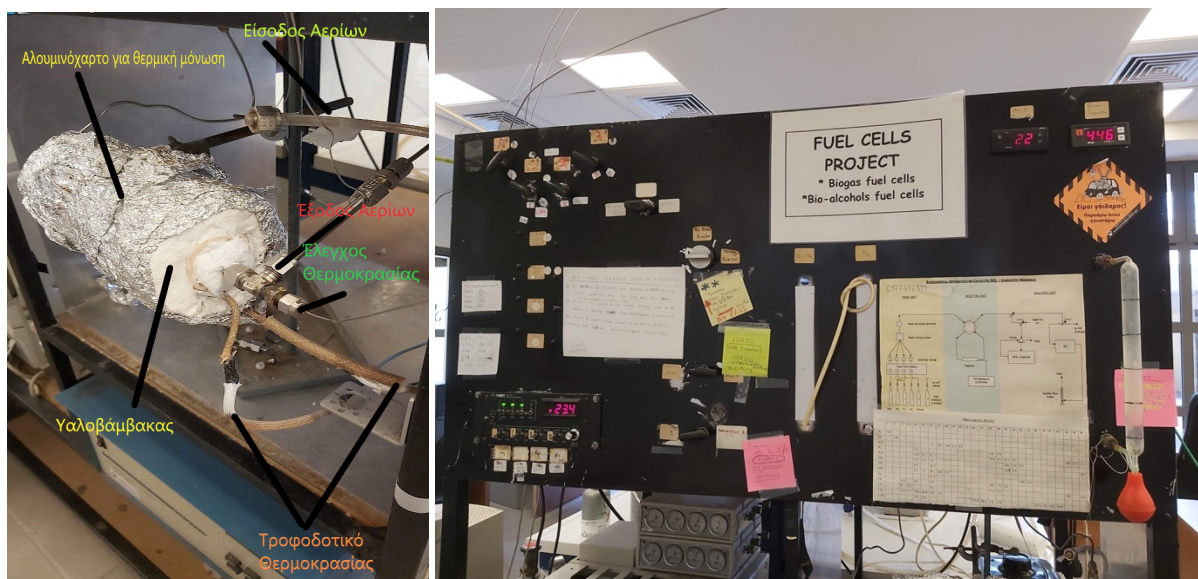
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελείται από : α) το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων, β) το σύστημα αντιδραστήρα και γ) την μονάδα ανάλυσης των απαερίων.

- **Σύστημα τροφοδοσίας αερίων**

Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες των αερίων (υψηλής πίεσης, ~200bar) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην προ-επεξεργασία των καταλυτών (H₂, O₂, He), στην διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων (CH₄ ή C₃H₈ ή C₃H₆, He και O₂) και στην διεξαγωγή των πειραμάτων θερμικής σταθερότητας. Υπάρχουν επίσης εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα με σκοπό την ελεγχόμενη χρήση των αερίων τροφοδοσίας. Ακόμη, το σύστημα τροφοδοσίας περιέχει τέσσερις βαλβίδες και τέσσερις μετρητές ροής μάζας των αντιδρώντων για να πραγματοποιείται η ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου.

- **Σύστημα αντιδραστήρα**

Ο αντιδραστήρας στερεάς κλίνης και συνεχούς ροής βρίσκεται μέσα σε φούρνο κατάλληλα κατασκευασμένο μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους ($T < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ο αντιδραστήρας είναι αυλωτού τύπου και είναι κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 3mm. Στο εσωτερικό του τοποθετούνται υπό μορφή κόνεως 50mg στερεού καταλύτη ο οποίος συγκρατείται από φράγματα υαλοβάμβακα (**Εικόνα 3.2 (α)**). Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ρυθμίζεται από ένα θερμορυθμιστή που συνδέεται με τον φούρνο. Για να πραγματοποιείται ο έλεγχος της θερμοκρασίας του φούρνου και των καταλυτών τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K, στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας. Υπάρχει ακόμη η βαλβίδα τεσσάρων θέσεων (**Εικόνα 3.2 (β)**) η οποία συνδέεται με το θάλαμο τροφοδοσίας, ο οποίος βρίσκεται πριν τον αντιδραστήρα, και μέσω αυτής επιλέγεται αν θα επιτραπεί η είσοδος του αέριου μίγματος στον αντιδραστήρα (through reactor) και μετέπειτα στον χρωματογράφο για την ανάλυση των προϊόντων που προκύπτουν από την αντίδραση ή αν το μείγμα θα σταλεί πριν την τροφοδότηση του στον αντιδραστήρα (by pass) για την ανάλυση των αντιδρώντων του αέριου μίγματος.

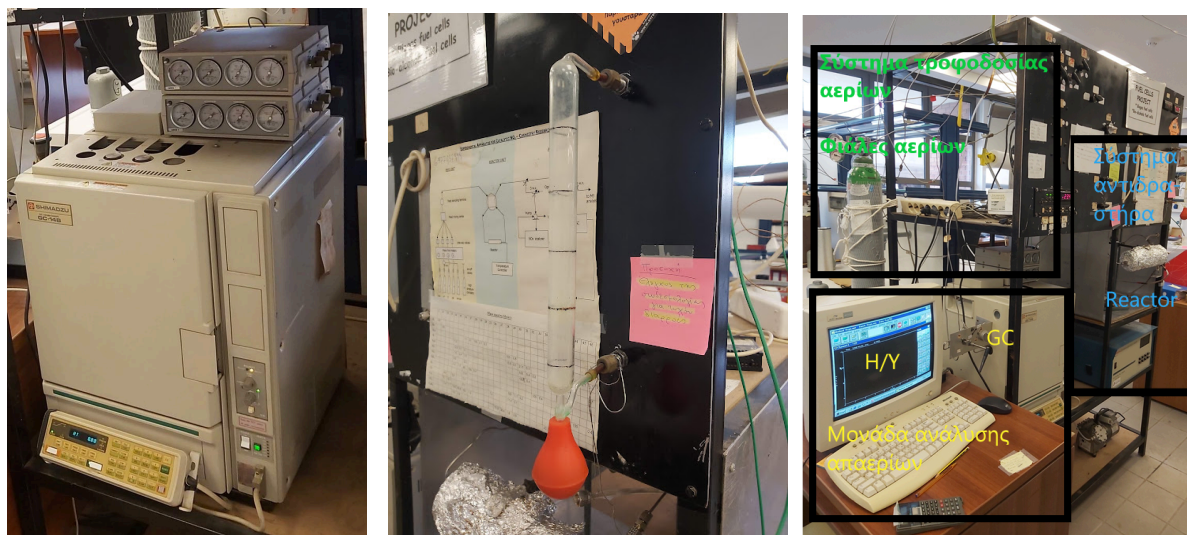


Εικόνα 3. 2 (α) Αντιδραστήρας, (β) Βαλβίδες για κάθε φιάλη αερίου

- **Μονάδα ανάλυσης των απαερίων**

Σκοπός της μονάδας ανάλυσης απαερίων είναι η συνεχής επίβλεψη και ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων που συμμετέχουν στις πειραματικές μελέτες. Η μονάδα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο τύπου SHIMADJU CG 14-B (**Εικόνα 3.3 (α)**) ο οποίος εξάγει ποσοστά των συστάσεων κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων. Ο ίδιος είναι εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δυο χρωματογραφικές στήλες, την Molecular Sieve 5A(MS) η οποία

χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του αρχικού μίγματος και η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι 80 °C και την Porapak N (PN) η οποία χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση του CO₂ των απαερίων και η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι 60°C. Το φέρον αέριο του χρωματογράφου είναι το ήλιο (He). Η καταγραφή των αποτελεσμάτων γίνεται σε έναν υπολογιστή ο οποίος είναι εξοπλισμένος με κατάλληλο λογισμικό και συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο. Για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής χρησιμοποιείται ροόμετρο με φυσαλίδα (Εικόνα 3.3 (β)). Η λειτουργία αυτή βασίζεται στο ότι η φυσαλίδα από σαπουνόνερο που δημιουργείται στο κάτω μέρος του κυλινδρικού σωλήνα παρασύρεται από τη ροή στο πάνω μέρος του. Χρονομετρώντας τη διαδρομή αυτή για ένα συγκεκριμένο τμήμα του σωλήνα και γνωρίζοντας ένα σταθερό όγκο, αφού ο σωλήνας είναι διαβαθμισμένος σε ίσα τμήματα με V=10cm³, μπορούμε να υπολογίσουμε την ογκομετρική παροχή σε μονάδες $\frac{cm^3}{min}$. Στην Εικόνα 3.3 (γ) παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 3. 3 (α) Αέριος χρωματογράφος τύπου SHIMADJU CG 14-B, (β) Ροόμετρο με φυσαλίδα , (γ) Πειραματική διάταξη

3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Για τα πειράματα ελέγχου της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των Ir/LS_xM και των LS_xM χρησιμοποιήθηκαν 50mg καταλύτη και η συνολική παροχή του αερίου μίγματος ήταν F_T=75 mL/min η οποία αντιστοιχεί σε μία ταχύτητα χώρου wGHSV=90000 mL/g*h. Η οξείδωση του μεθανίου, του προπανίου και του προπενίου μελετήθηκαν κάτω από συνθήκες περίσσειας σε O₂. Πιο συγκεκριμένα, 1% CH₄, 5% O₂, σε αδρανές αέριο He (πίεση 1bar) , σχετικά με το δεύτερο αέριο 0,33% C₃H₈ , 5% O₂ , σε αδρανές He (πίεση 1bar) και σχετικά με το τρίτο 0,5 % C₃H₆, 5% O₂ , σε

αδρανές He (πίεση 1bar). Συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα μελέτης της καταλυτικής δραστηριότητας παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.2**.

Πίνακας 3. 2 Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά την μελέτη της καταλυτικής απόδοσης και θερμικής σταθερότητας των καταλυτικών υλικών LS_xM και Ir/LS_xM.

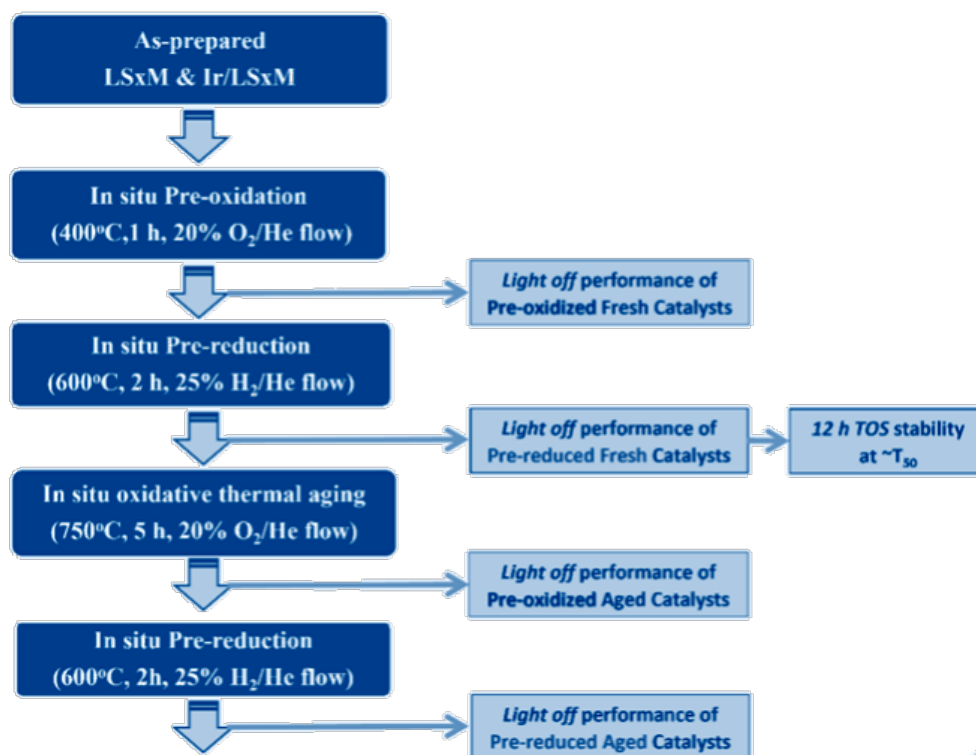
Καταλύτες	Σύσταση Αέριου Μίγματος	wGHSV (mL/g _{cat} h)	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)
LS ₀₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
LS ₃₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
LS ₅₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
LS ₇₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
Ir/ LS ₀₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
Ir/ LS ₃₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
Ir/ LS ₅₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
Ir/ LS ₇₀ M	1% CH ₄ , 5% O ₂ σε He	90 000	400-900
LS ₀₀ M	0.33% C ₃ H ₈ , 5% O ₂ σε He	90 000	200-800
LS ₃₀ M	0.33% C ₃ H ₈ , 5% O ₂ σε He	90 000	200-800
LS ₅₀ M	0.33% C ₃ H ₈ , 5% O ₂ σε He	90 000	200-800
LS ₇₀ M	0.33% C ₃ H ₈ , 5% O ₂ σε He	90 000	200-800
LS ₀₀ M	0.5% C ₃ H ₆ , 5% O ₂ σε He	90 000	100-700
LS ₃₀ M	0.5% C ₃ H ₆ , 5% O ₂ σε He	90 000	100-700
LS ₅₀ M	0.5% C ₃ H ₆ , 5% O ₂ σε He	90 000	100-700
LS ₇₀ M	0.5% C ₃ H ₆ , 5% O ₂ σε He	90 000	100-700

- Πειραματική διαδικασία για πειράματα πλήρους οξείδωσης CH₄

Οι περοβσκίτες LS_xM και οι ομόλογοι τους καταλύτες Ir/LS_xM αξιολογήθηκαν συγκριτικά ως προς την αντίδραση πλήρους οξείδωσης του CH₄ υπό συνθήκες περίσσειας O₂ (1% CH₄ + 5% O₂, σε ισορροπία με He σε 1 bar) με wGHSV = 90 000 mL/g·h (F_T=75 mL/min) σε θερμοκρασιακό εύρος 400-900°C, που αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας των καταλυτικών μετατροπών των οχημάτων (**Πίνακας 3.2**). Η *light-off* συμπεριφορά των καταλυτών (δηλ. η μετατροπή CH₄ ως προς τη θερμοκρασία, σε σταθερές συνθήκες εισόδου στον αντιδραστήρα) μελετήθηκε αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία (~30 °C/βήμα), παραμένοντας σε κάθε τιμή θερμοκρασίας ~20 λεπτά για να διασφαλιστούν σταθερές συνθήκες λειτουργίας (steady-state).

Τόσο η προ-ανηγμένη όσο και η προ-οξειδωμένη κατάσταση των καταλυτών αξιολογήθηκαν εφαρμόζοντας αντίστοιχα τις ακόλουθες συνθήκες προ-επεξεργασίας πριν από τις μετρήσεις: προ-αναγωγή στους 600 °C για 2 ώρες με ροή 50 mL/min 25% H₂/He, προ-οξείδωση στους 400 °C για 1 ώρα με ροή 50 mL/min 20% O₂/He, με την σειρά που περιγράφονται στην **Εικόνα 3.4**. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας 12 ωρών συνεχούς λειτουργίας (Time-on-stream, TOS) σε σταθερή θερμοκρασία, διαφορετική για κάθε καταλύτη και ίση με την αντίστοιχη τιμή T₅₀ του (δηλ. τη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται 50% μετατροπή CH₄, όπως αυτή βρέθηκε από τα

προφίλ *light-off*). Τέλος, μελετήθηκε η ανθεκτικότητα ως προς την απενεργοποίηση των LS_xM και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LS_xM μετά την επιβολή καταπονητικών συνθηκών οξειδωτικής θερμικής γήρανσης με εφαρμογή *in situ* οξείδωσης (20% O₂/He) στους 750 °C για 5 ώρες. Μετά από κάθε στάδιο γήρανσης ακολουθούσε επανεκτίμηση της απόδοσης του καταλύτη στις ίδιες πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν και στα κινητικά πειράματα δηλ., 1% CH₄ + 5% O₂, σε ισορροπία με He, σε 1 bar, wGHSV = 90 000 mL/g·h.



Εικόνα 3. 4 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας, κατά την πλήρη οξείδωση του CH₄ σε περοβσκίτες LS_xM και τους ομόλογους καταλύτες Ir/LS_xM. Συνθήκες τροφοδοσίας: 1.0% CH₄, 5.0% O₂, σε ισορροπία με He, 1 bar, F_T=75 cm³/min, m_{cat}=50 mg, wGHSV= 90 000 cm³/g·h.

Τα αποτελέσματα από τον αέριο χρωματογράφο εκφράζονται ως επί τοις % μετατροπή CH₄ (X_{CH₄}) σύμφωνα με την εξίσωση (1):

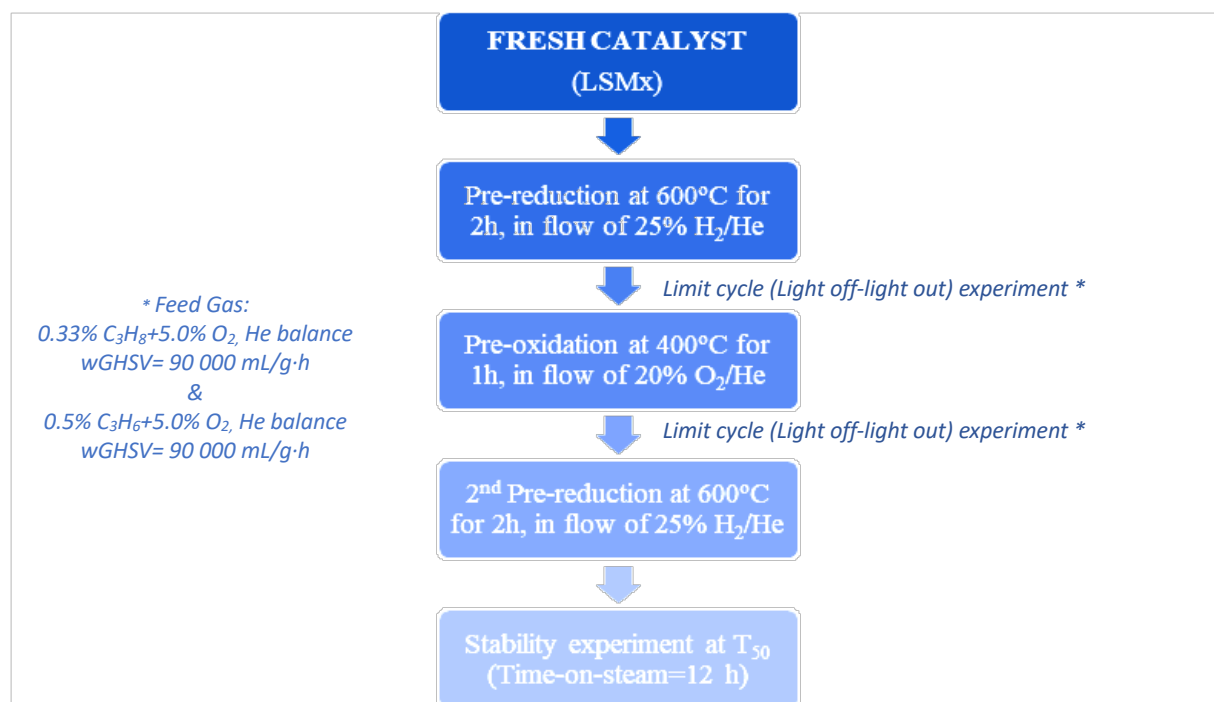
$$X_{CH_4}(\%) = 100 \frac{F_{in}[CH_4]_{in} - F_{out}[CH_4]_{out}}{F_{in}[CH_4]_{in}} \quad (1)$$

όπου F_{in} και F_{out} είναι η συνολική ταχύτητα ροής αερίου (mL/min) στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα, και [CH₄]_{in} και [CH₄]_{out} το ν/ν κλάσμα του CH₄ στο ρεύμα εισόδου και εξόδου του αερίου, αντίστοιχα.

- Πειραματική διαδικασία για πειράματα πλήρους οξείδωσης C_3H_8 και C_3H_6

Η σύσταση της τροφοδοσίας για τα πειράματα πλήρους οξείδωσης του C_3H_8 και του C_3H_6 ήταν 0.33% C_3H_8 και 0.5% C_3H_6 , αντίστοιχα, 5% O_2 σε ισορροπία με He (δηλ. σε περίσσεια O_2) και $wGHSV=90\,000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ (Πίνακας 3.2).

Οι περοβσκίτες LS_xM υποβλήθηκαν σε δύο πρωτόκολλα προ-επεξεργασίας: **Πρωτόκολλο#1**: προ-αναγωγή υπό ροή 25% H_2/He στους 600°C για 2 h, και **Πρωτόκολλο#2**: προ-οξείδωση υπό ροή 20% O_2/He στους 400°C για 1h. Κινητικά πειράματα, εκφρασμένα σε μορφή διαγραμμάτων *light-off*, δηλαδή μετατροπής C_3H_8 & C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 200°C - 800°C και 150°C - 750°C , αντίστοιχα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής σταθερότητας, σε συνεχή 12 h λειτουργία, σε σταθερή θερμοκρασία που αντιστοιχούσε περίπου στο εκάστοτε T_{50} των διαγραμμάτων *light-off* (δηλ. στη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται 50% μετατροπή των HC_s) και σε συνθήκες τροφοδοσίας αντιδρώντων πάντα όμοιες ως ανωτέρω. Η λεπτομερής πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.5**.



Εικόνα 3. 5 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας, κατά την πλήρη οξείδωση των HC_s , C_3H_8 και C_3H_6 σε περοβσκίτες LS_xM .

Τα αποτελέσματα από τον αέριο χρωματογράφο εκφράζονται ως επί τοις % μετατροπή του (X_{HC}) (C_3H_6 ή C_3H_8), σύμφωνα με την Εξίσωση (2):

$$X_{HC}(\%) = 100 \frac{F_{in}[HC]_{in} - F_{out}[HC]_{out}}{F_{in}[HC]_{in}} \quad (2)$$

όπου F_{in} και F_{out} είναι η συνολική ταχύτητα ροής αερίου (mL/min) στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα, και $[HC]_{in}$ και $[HC]_{out}$ το v/v κλάσμα του εκάστοτε υδρογονάνθρακα (C_3H_6 ή C_3H_8) στο ρεύμα εισόδου και εξόδου του αερίου, αντίστοιχα.

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Haron W., Wisitsoraat A., Wongnawa S., Comparison of nanocrystalline $LaMO_3$ (M=Co, Al) perovskite oxide prepared by co-precipitation method. Int. J. Chem. Eng.Appl.5, 123-126, 2014. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.364>
- [2] Matsouka C., Zaspalis V., Nalbandian L., Perovskites as oxygen carriers in chemical looping reforming process – Preparation of dense perovskite membranes and ionic conductivity measurement. Mater. Today: Proc.5, 27543-27552,2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.074>
- [3] Yentekakis I. V, Goula G., Panagiotopoulou P.Kampouri S., Taylor M.J.,Kyriakou G., Lambert R.M, Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalysed decomposition of N_2O , Appl. Catal. B-Environ. 192,357-364, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.011>
- [4] Goula G., Botzolaki G., Osatiashtiani A. Parlett C.M.A., Kyriakou G., Lambert R.M., Yentekakis I.V., Oxidative thermal sintering and redispersion of Rh nanoparticles on supports with high oxygen ion lability, Catalysts 9, 541, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9060541>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών

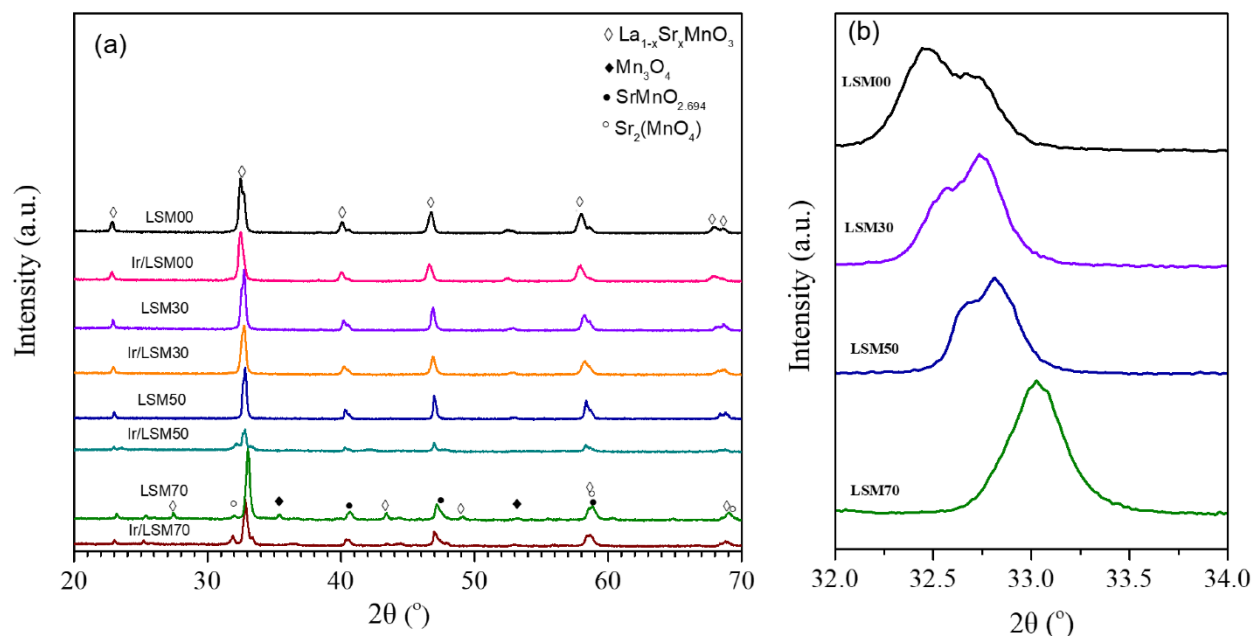
Η ολική επιφάνεια BET των καταλυτών Ir/LS_xM και των περοβσκιτών LS_xM οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς πραγματοποιήθηκε με την τεχνική ρόφησης του N₂. Τα πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών υλοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στον **Πίνακα 4.1** παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (ολική επιφάνεια BET, το μέσο μέγεθος της διαμέτρου των πόρων, ο προσδιορισμός της ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC) και το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων Ir όπως αυτά προέκυψαν από τα πειράματα χαρακτηρισμών.

Πίνακας 4. 1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών LS_xM και Ir/LS_xM.

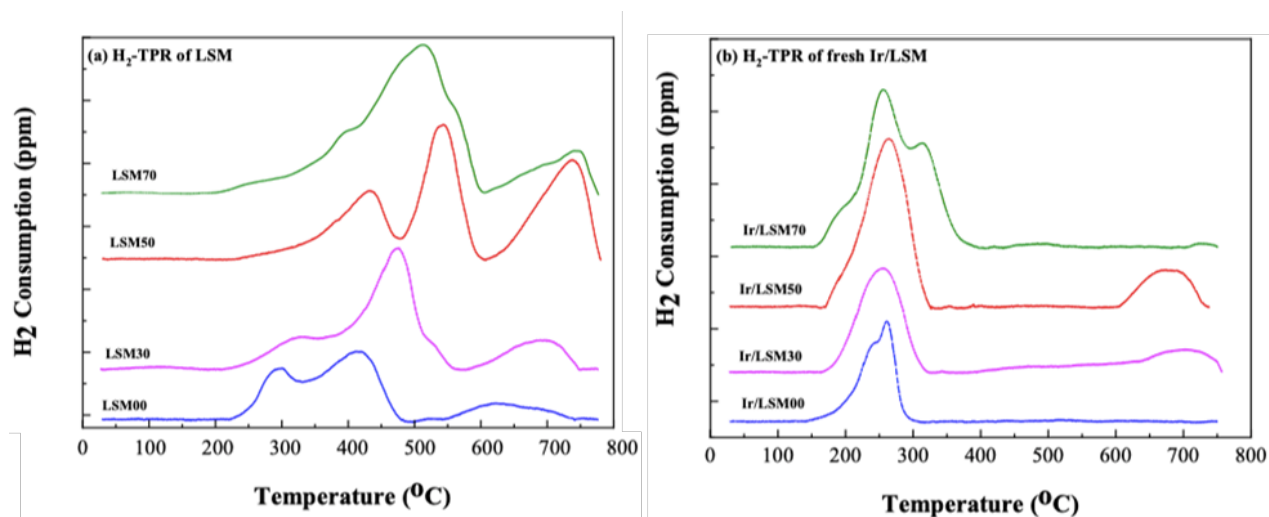
Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	Average pores diameter (nm)	Total OSC (μmol O ₂ /g)	Ir particle size (nm)
LS ₀₀ M	12.0	10.9	671	δ. υ
LS ₃₀ M	10.4	9.84	766	δ. υ
LS ₅₀ M	6.8	8.91	886	δ. υ
LS ₇₀ M	11.3	8.79	1219	δ. υ
Ir/LS ₀₀ M	9.7	11.9	753	1.1
Ir/LS ₃₀ M	10.5	9.96	981	1.1
Ir/LS ₅₀ M	6.2	8.11	1203	1.0
Ir/LS ₇₀ M	11.0	13.7	1348	1.2

Οι τιμές ολικής επιφάνειας (S_{BET}) των υλικών κυμαίνονται από 6.8-12 m²/g. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά χαμηλές αλλά αυτό το γεγονός συνηθίζεται για υλικά τύπου περοβσκίτη. Η αντικατάσταση του La από το Sr ως x=50% είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση των τιμών της ολικής επιφάνειας από 12 σε 6.8 m²/g, η οποία στην συνέχεια αυξήθηκε ξανά όταν το ποσοστό αντικατάστασης του La από το Sr ήταν x=70%. Η προσθήκη Ir μείωσε το S_{BET} λόγω κάποιου αποκλεισμού των πόρων των LS_xM από νανοσωματίδια Ir. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί από τις ελαφρώς υψηλότερες τιμές μέσου μεγέθους πόρων του Ir/LS_xM συγκριτικά με τους LS_xM. Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων Ir υπολογίστηκε ότι είναι της τάξης d_{IR}=1.0-1.2nm και η διασπορά του Ιριδίου (%) κυμαίνεται από 61% έως 73%. Η διασπορά υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις τιμές πρόσληψης H₂ από τα πειράματα ισοθερμικής χημειορόφησης H₂.^[1]

Στη συνέχεια, στο **Διάγραμμα 4.1** παρουσιάζονται τα μοτίβα περίθλασης ακτίνων Χ των φορέων LS_xM και των ομόλογων Ir/LS_xM καταλυτών που προέκυψαν από τα πειράματα XRD ενώ στο **Διάγραμμα 4.2** απεικονίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα H_2 -TPR.



Διάγραμμα 4. 1 (α) Μοτίβα περίθλασης ακτίνων Χ των φορέων LS_xM και των αντίστοιχων Ir/LS_xM , για $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (b) και μεγέθυνσή τους στην περιοχή $32^\circ < 2\theta < 34^\circ$ για περοβσκίτες LS_xM .^[1]



Διάγραμμα 4. 2 Προφίλ H_2 -TPR των φορέων LS_xM και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LS_xM .^[1]

Τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών που προέκυψαν από την ανάλυση των μετρήσεων XRD επιβεβαίωσαν την ανάπτυξη της δομής περοβσκίτη μαγγανικού λανθανίου με την κύρια κορυφή να εντοπίζεται σε $2\theta \sim 32,4-33,1^\circ$. Η κύρια κορυφή της δομής περοβσκίτη για $2\theta = 33^\circ$ μεγεθύνεται στο **Διάγραμμα 4.1 b**, όπου παρατηρείται μια σταδιακή μετάβαση από τη

ρομβοεδρική στη κυβική δομή καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Sr, γεγονός που διακρίνεται από τη διάσπαση της κορυφής σε γωνία περίθλασης $2\theta \sim 32-33^\circ$. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Sr μετατοπίζονται οι κορυφές σε υψηλότερες γωνίες. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με προγενέστερες μελέτες.^[2] Επιπλέον, στο υλικό με τη μεγαλύτερη αντικατάσταση La από Sr (δηλ., $x=70\%$), εκτός από τη δομή περοβσκίτη, παρατηρήθηκε η εμφάνιση και άλλων κρυσταλλικών φάσεων, απλών ή μικτών οξειδίων (οξείδια του Mn και La) ενώ δεν ανιχνεύθηκε Ir (σε καμία μορφή) στους καταλύτες Ir/LS_xM, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στα χαμηλού μεγέθους νανοσωματίδια Ir ($\sim 1\text{nm}$) υποδηλώνοντας την καλή διασπορά του μετάλλου στον φορέα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη βιβλιογραφία.^[3]

Στην συνέχεια, από τα πειράματα H₂-TPR -τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 4.2**- υπολογίστηκε η τιμή ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου, OSC, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.1**. Όπως παρατηρείται, οι περοβσκίτες LS_xM και οι ομόλογοι καταλύτες Ir/LS_xM έχουν υψηλές τιμές OSC (500 έως 1350 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$). Οι τιμές του OSC αυξάνονται προοδευτικά όσο αυξάνεται η υποκατάσταση του La από Sr (**Πίνακας 4.1**). Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στα συνολικά διαθέσιμα ασταθή είδη οξυγόνου έως τους 750°C και προέρχονται από τις ακόλουθες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ (για $T < 500^\circ\text{C}$), $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (για $T > 500^\circ\text{C}$) και $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^0$ (όταν υπάρχει, $T < \sim 300^\circ\text{C}$).^{[4],[5]}

4.2 Αποτελέσματα στην καταλυτική οξείδωση CH₄ σε συνθήκες περίσσειας O₂

4.2.1 Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας (*light off-light out*) των καταλυτών LS_xM & Ir/LS_xM

Αρχικά, μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση τόσο των LS_xM όσο και των ομόλογών τους καταλυτών Ir/LS_xM ανά στάδιο προ-επεξεργασίας, σύμφωνα με την **Εικόνα 3.4**. Συγκεκριμένα, στις υπο-ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε (α) φρέσκους προ-ανηγμένους & προ-οξειδωμένους καταλύτες και σε (β) γηρασμένους προ-ανηγμένους & προ-οξειδωμένους καταλύτες.

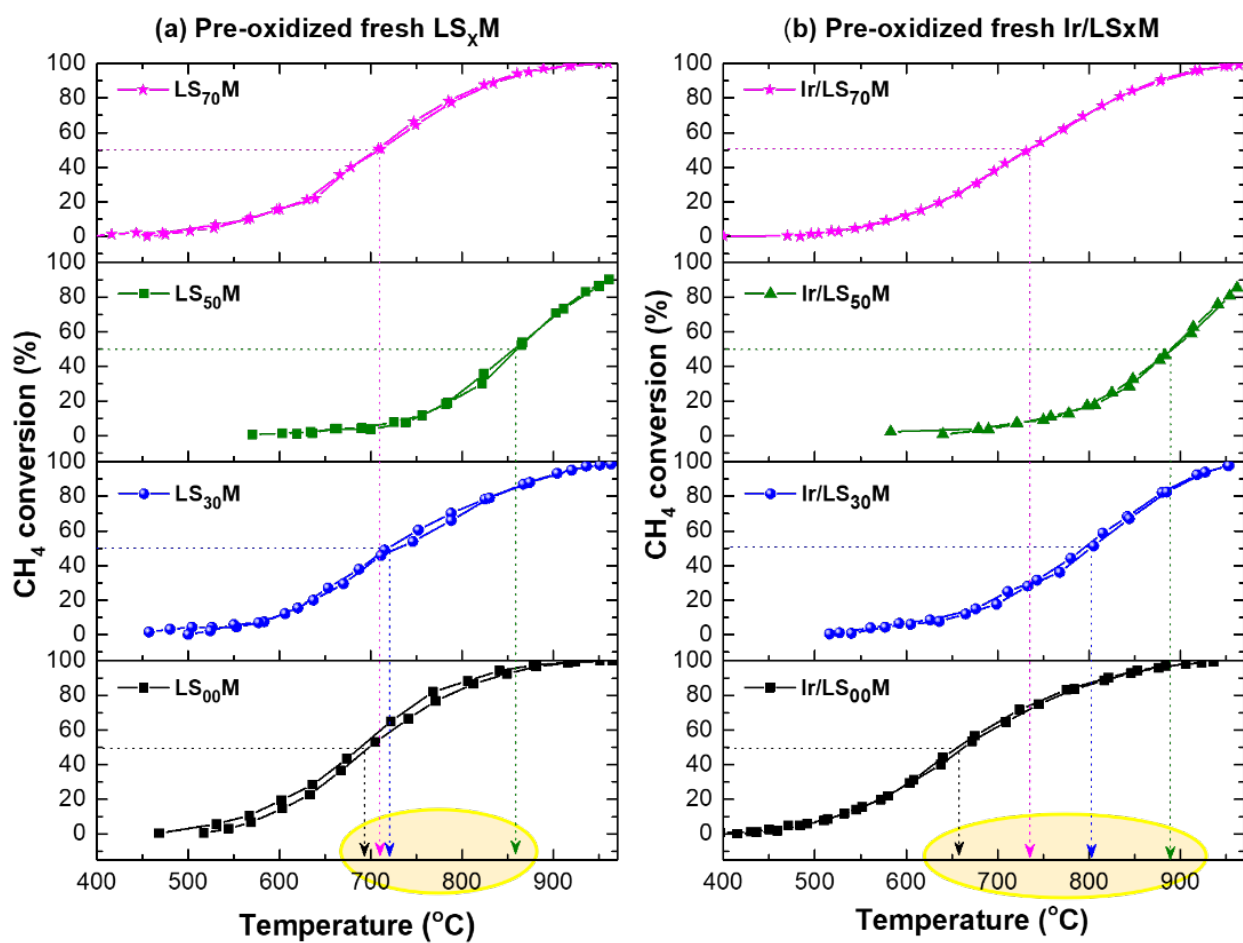
4.2.1.1 Προ-οξειδωμένοι «φρέσκοι» περοβσκίτες LS_xM και Ir/LS_xM καταλύτες

Στο **Διάγραμμα 4.3 (α)** και **(β)** παρουσιάζεται η απόδοση των φρέσκων προ-οξειδωμένων περοβσκιτών LS_xM (**Διάγραμμα 4.3 (α)**) και των καταλυτών Ir/LS_xM (**Διάγραμμα 4.3 (β)**) κατά την εφαρμογή ενός κύκλου έναυσης. Επιπλέον, στον **Πίνακα 4.2** παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές T₅₀ (δηλ., οι θερμοκρασίες κατά τις οποίες επιτυγχάνεται το 50% μετατροπής του CH₄) ενώ στο **Διάγραμμα 4.4** απεικονίζονται ως προς το ποσοστό αντικατάστασης του La από το Sr, x .

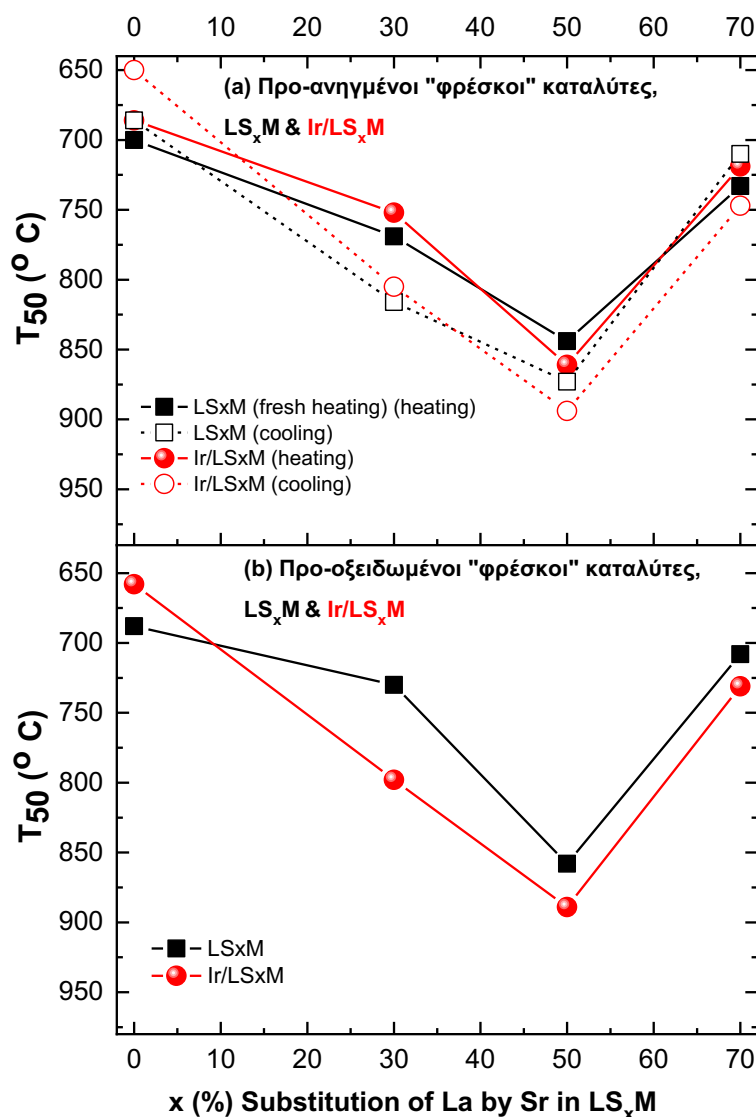
Πίνακας 4. 2 Η θερμοκρασία T_{50} για «φρέσκους» προ-οξειδωμένους και προ-ανηγμένους περοβσκίτες LS_xM και τους ομόλογους καταλύτες Ir/LS_xM (δεδομένα από Διαγράμματα 4.3 (a) και (b) και 4.5 (a) και (b)).

Καταλύτες	T_{50} (°C) Προ-οξειδωμένοι καταλύτες		T_{50} (°C) Προ-ανηγμένοι καταλύτες	
	<i>Light-off (heating)</i>	<i>Light-out (cooling)</i>	<i>Light-off (heating)</i>	<i>Light-out (cooling)</i>
$LS_{00}M$	688	688	700	686
$LS_{30}M$	730	730	769	816
$LS_{50}M$	858	858	844	873
$LS_{70}M$	708	708	733	710
$Ir/LS_{00}M$	658	658	686	650
$Ir/LS_{30}M$	798	798	752	805
$Ir/LS_{50}M$	889	889	861	894
$Ir/LS_{70}M$	731	731	719	747

Είναι προφανές ότι στους προ-οξειδωμένους καταλύτες τα διαγράμματα *light-off* (heating) και *light-out* (cooling) του CH_4 σχεδόν συμπίπτουν. Επομένως, δεν παρατηρούνται φαινόμενα υστέρησης. Ωστόσο, η δραστηριότητα των καταλυτών φαίνεται να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την υποκατάσταση La από το Sr (x) στον περοβσκίτη, κάτι που μπορεί να φανεί πιο καθαρά στο **Διάγραμμα 4.4**. Η εξάρτηση αυτή, η οποία παρατηρείται τόσο στους καταλύτες LS_xM όσο και στους Ir/LS_xM , εμφανίζεται ως ανεστραμμένη συμπεριφορά «ηφαιστείου», με το ζεύγος $LS_{50}M$ και $Ir/LS_{50}M$ να είναι το λιγότερο ενεργό. Επιπλέον, και μάλλον απροσδόκητα, τα περοβσκιτικά υλικά στα οποία έχει γίνει εναπόθεση Ir (δηλ. οι καταλύτες Ir/LS_xM) εμφανίζονται λιγότερο ενεργοί από τους περοβσκίτες LS_xM με εξαίρεση να αποτελεί το ζεύγος $LS_{00}M$ - $Ir/LS_{00}M$ όπου ο καταλύτης $Ir/LS_{00}M$ φαίνεται περισσότερο δραστικός.



Διάγραμμα 4. 3 Μετατροπή του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-οξειδωμένους α) LS_xM καταλύτες και β) Ir/LS_xM. Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH₄ + 5% O₂, σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, F_T=75 mL/min, m_{cat}=50mg, WGHSV=90 000 mL/g·h.

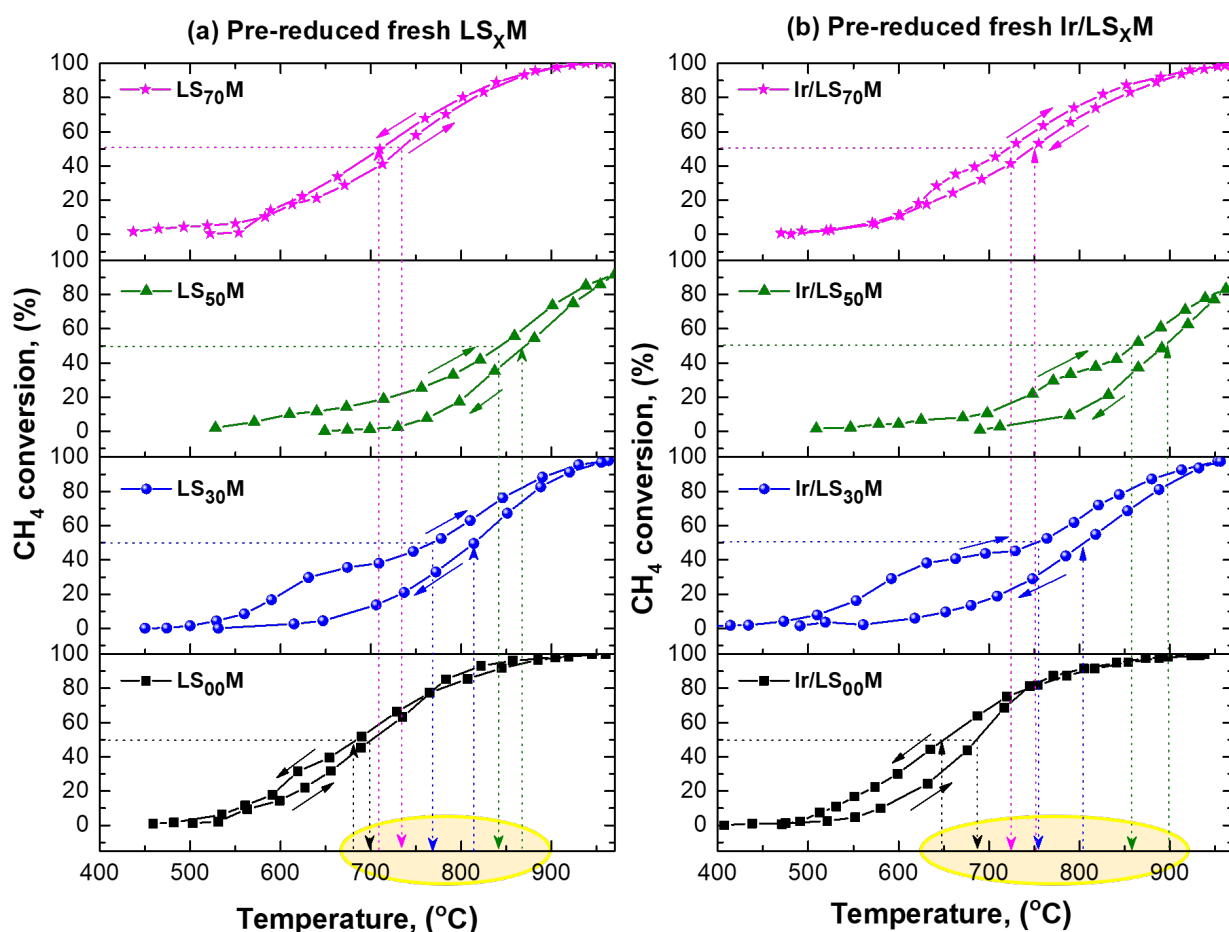


Διάγραμμα 4. 4 Η θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ. επί τοις % αντικατάσταση του La από Sr στη δομή του περοβσκίτη) για (a) προ-ανηγμένους και (b) προ-οξειδωμένους φρέσκους LS_xM και Ir/LS_xM καταλύτες. Πειραματικά δεδομένα από τον Πίνακα 4.2.

4.2.1.2 Προ-ανηγμένοι «φρέσκοι» περοβσκίτες LS_xM και Ir/LS_xM καταλύτες

Η καταλυτική συμπεριφορά των δύο ομάδων υλικών LS_xM και Ir/LS_xM , σε προ-ανηγμένη κατάσταση, σε έναν πλήρη κύκλο έναυσης (*light-off* και *light-out*), απεικονίζεται στο **Διάγραμμα 4.5**. Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4.5**, υπό ανηγμένη κατάσταση, η συμπεριφορά των καταλυτών εμφανίζεται πιο πολύπλοκη σε σύγκριση με τους αντίστοιχους προ-οξειδωμένους καταλύτες, περιλαμβάνοντας φαινόμενα υστέρησης.^{[1],[6-9]} Όπως παρουσιάζεται από τη βιβλιογραφία, οι βρόχοι υστέρησης προκύπτουν από τη διαφορά μεταξύ της δραστηρότητας κατά τη διαδικασία *light-off* και *light-out*. Αυτή η συμπεριφορά έχει σημαντικό ρόλο, στην ετερογενή κατάλυση, κατά την

απομάκρυνση των ρύπων σε καταλυτικούς μετατροπείς και σε εξώθερμες αντιδράσεις.^{[10],[11]} Και τα δύο είδη υστέρησης για τους προ-ανηγμένους καταλύτες προέκυψαν κατά τη διάρκεια των κύκλων *light off* (heating)- *light out* (cooling), δηλαδή κανονική (ή αριστερόστροφη) και αντίστροφη (ή δεξιόστροφη) υστέρηση (**Διάγραμμα 4.5**) με τα βέλη να υποδεικνύουν τη φορά του βρόχου υστέρησης. Ειδικότερα, τα ζεύγη (LS₀₀M,Ir/LS₀₀M) και (LS₇₀M, Ir/LS₇₀M) με μηδενική (x=0%) και μέγιστη (x=70%) υποκατάσταση La από Sr ακολουθούν κανονική υστέρηση (με τη δραστηριότητα να αποκτά υψηλότερες τιμές κατά τη μετάβαση του συστήματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (cooling), ενώ εκείνα με ενδιάμεσες υποκαταστάσεις Sr (x=30% και 50%) εμφανίζουν αντίστροφη υστέρηση. Είναι ενδιαφέρον ότι οι βρόχοι υστέρησης μεταξύ των αντιστοιχών καταλυτών LS_xM και Ir/LS_xM είναι παρόμοιοι, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υστέρηση προέρχεται κυρίως από μεριάς περοβσκίτη και όχι Ir. Το Ir στη συγκεκριμένη περίπτωση φαίνεται να επηρεάζει κυρίως το πλάτος της υστέρησης.



Διάγραμμα 4. 5 Μετατροπή του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους α) LS_xM καταλύτες και β) Ir/LS_xM. Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH₄ + 5% O₂, σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, F_T=75 mL/min, m_{cat}=50mg WGHSV=90 000 mL/g·h.

Όσον αφορά την κατάταξη της δραστηριότητας των προ-ανηγμένων καταλυτών, αυτή μπορεί να εκφραστεί καλύτερα σε τιμές T_{50} , όπως απεικονίζονται στο **Διάγραμμα 4.4 (a)**. Η συμπεριφορά τους είναι παρόμοια με εκείνη που παρατηρήθηκε για τα προ-οξειδωμένα δείγματα (**Διάγραμμα 4.4 (b)**), δηλαδή παρατηρείται μια συμπεριφορά τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου της δραστηριότητας σε σχέση με την αύξηση της υποκατάστασης (x) του La από Sr. Έτσι, οι LS_xM και Ir/LS_xM με τιμή $x = 0\%$ υπερτερούν έναντι εκείνων με $x = 30\%$ και ακόμη περισσότερο από εκείνους με $x = 50\%$ (οι λιγότερο ενεργοί). Στη συνέχεια, οι καταλύτες με $x = 70\%$ εμφανίστηκαν πιο δραστικοί από εκείνους με ενδιάμεσες τιμές x , πλησιάζοντας τη βέλτιστη δραστηριότητα εκείνων με $x = 0\%$. Επίσης, κατά τη διάρκεια του κύκλου έναυσης light-off/light-out παρατηρείται ότι στις υψηλές θερμοκρασίες οι καταλύτες Ir/LS_xM εμφανίζονται ελαφρώς ανώτεροι σε σύγκριση με τους αντίστοιχους καταλύτες LS_xM , εκτός από την περίπτωση του ζεύγους $LS_{50}M - Ir/LS_{50}M$. Παρατηρείται ότι οι συμπεριφορές αυτές είναι αντίθετες από εκείνες που καταγράφηκαν για τα προ-οξειδωμένα δείγματα. Το ίδιο ισχύει και για τους καταλύτες με $X=0$ και 30% (χαμηλή περιεκτικότητα σε Sr) αλλά όχι για $X=50$ και 70% (υψηλή περιεκτικότητα σε Sr) κατά τη μετάβαση του συστήματος σε χαμηλές θερμοκρασίες (cooling).

Συγκρίνοντας τις συμπεριφορές των προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων καταλυτών LS_xM και Ir/LS_xM φαίνεται ότι λόγω της πολυπλοκότητας που προκαλούν τα φαινόμενα υστέρησης είναι δύσκολο να καταλήξουμε σε ένα σαφές συμπέρασμα. Παρόλα αυτά, από τον **Πίνακα 4.2**, παρατηρείται ότι οι προ-οξειδωμένοι LS_xM προσεγγίζουν καλύτερα το τμήμα «heating» του βρόχου υστέρησης του προ-ανηγμένου LS_xM . Αντίθετα, στους προ-οξειδωμένους και προ-ανηγμένους Ir/LS_xM καταλύτες φαίνεται ότι οι προ-οξειδωμένοι συμπίπτουν ως προς τη συμπεριφορά τους με εκείνη των προ-ανηγμένων καταλυτών κατά τη μετάβαση του συστήματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (cooling).

4.2.2 Απόδοση Light-off/Light out των καταλυτών Aged@750 LS_xM και Ir/LS_xM

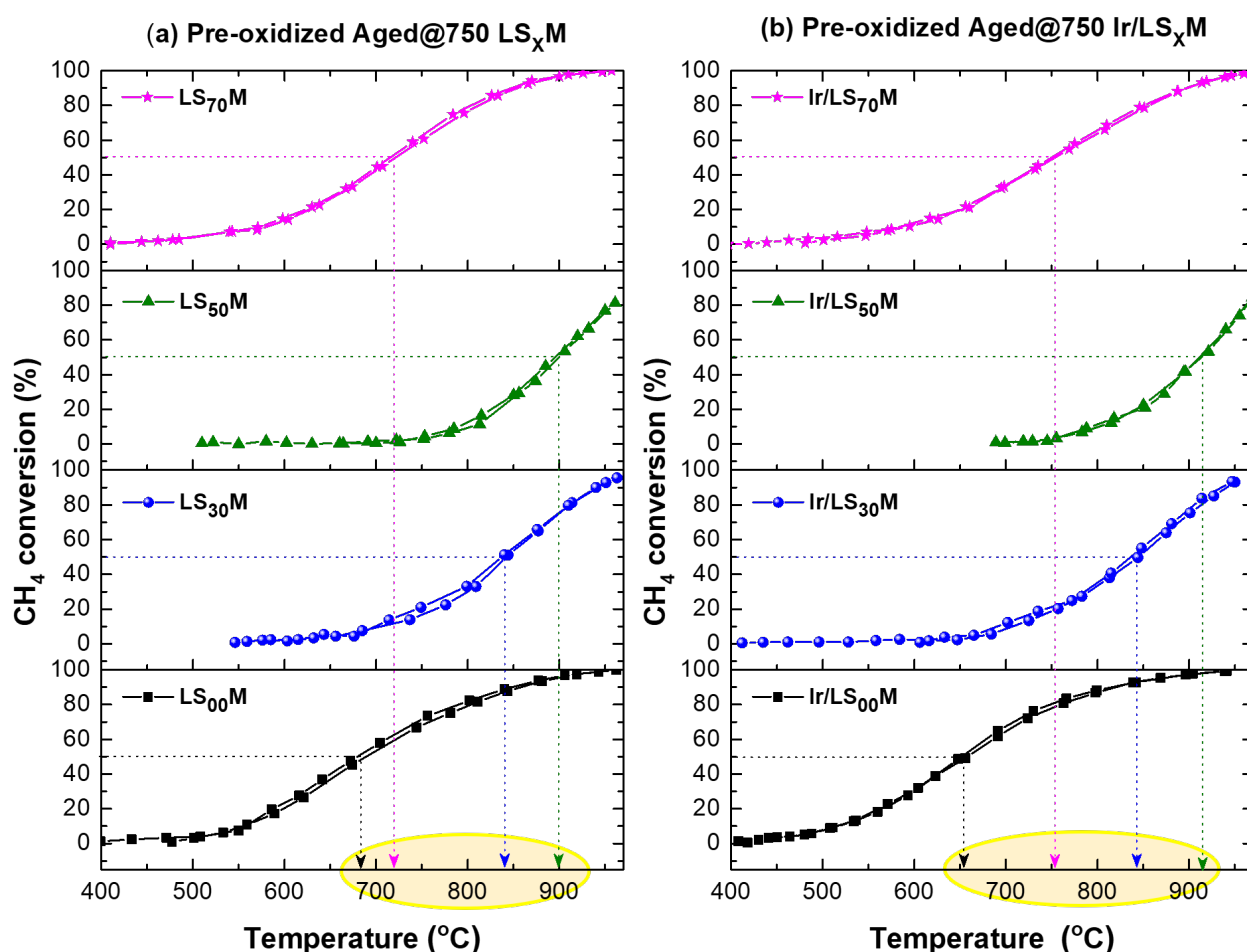
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η συμπεριφορά της μετατροπής του CH_4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια ενός κύκλου έναυσης (*light off-light out*) μεταξύ $400-900\text{ }^\circ\text{C}$ για καταλύτες LS_xM και Ir/LS_xM που υποβλήθηκαν σε οξειδωτική γήρανση για 5 ώρες στους $750\text{ }^\circ\text{C}$. Διερευνήθηκαν τόσο η οξειδωμένη όσο και η προ-ανηγμένη κατάσταση.

4.2.2.1 Προ-οξειδωμένοι Aged@750 καταλύτες LS_xM και ομόλογοι Ir/LS_xM

Στο **Διάγραμμα 4.6** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μετατροπής του CH_4 που προέκυψαν κατά τη διάρκεια του κύκλου έναυσης σε προ-οξειδωμένους γηρασμένους καταλύτες

LS_xM (Διάγραμμα 4.6 (a)) και Ir/LS_xM (Διάγραμμα 4.6 (b)), ενώ στο Διάγραμμα 4.7 (a) απεικονίζεται η αντίστοιχη συμπεριφορά T₅₀ των καταλυτών ως συνάρτηση του x. Επιπλέον, στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές T₅₀.

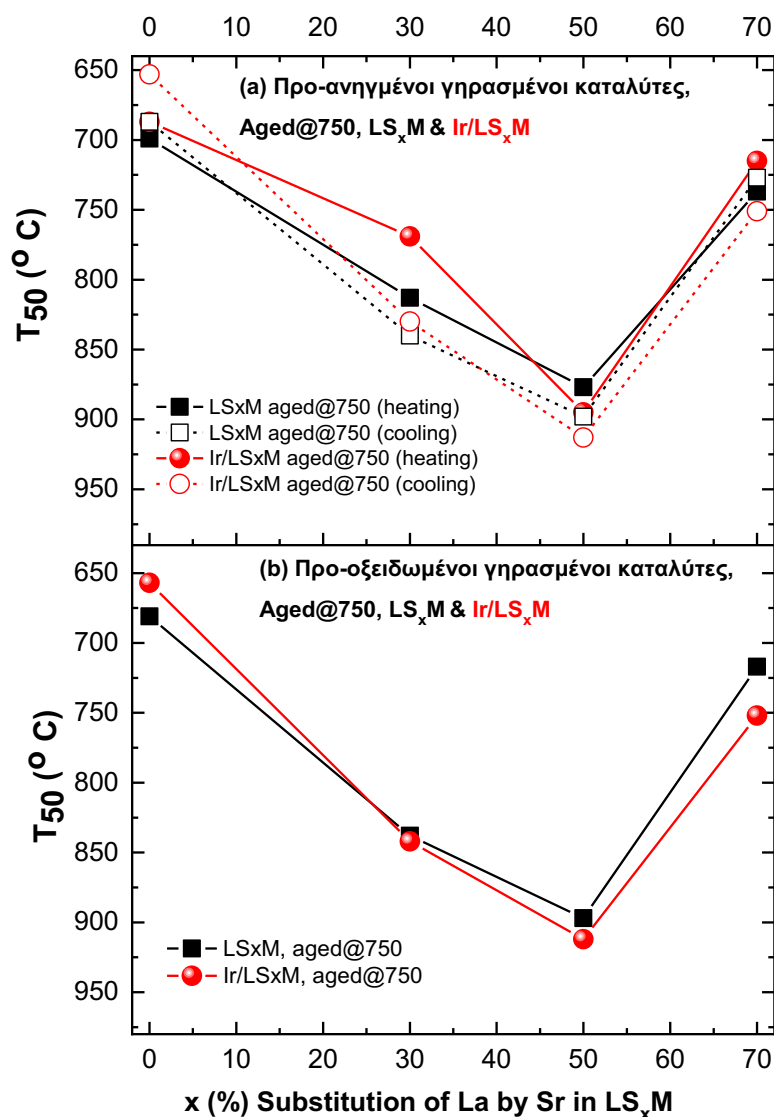
Όπως και στην περίπτωση των φρέσκων καταλυτών (LS_xM και Ir/LS_xM) (Διάγραμμα 4.3), δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα υστέρησης. Επιπλέον, οι περοβσκίτες (LS_xM) υπερτερούν ελαφρώς έναντι των αντίστοιχων με προσθήκη Ir (Ir/LS_xM), με εξαίρεση τον LS₀₀M. Όσον αφορά την εξάρτηση της δραστηριότητας από την περιεκτικότητα σε Sr του LS_xM, οι γηρασμένοι καταλύτες διατήρησαν (Διάγραμμα 4.7 (a)) την ίδια συμπεριφορά που βρέθηκε για τους φρέσκους αντίστοιχους καταλύτες (Διάγραμμα 4.4 (a)). Πρόκειται και πάλι για μια ανεστραμμένου ηφαιστειακού τύπου εξάρτηση της δραστηριότητας σε σχέση με το x, με τους καταλύτες LS₅₀M και Ir/LS₅₀M να είναι κατώτεροι σε απόδοση με τιμές T₅₀ περίπου 250 °C υψηλότερες από εκείνες των LS₀₀M και Ir/LS₀₀M.



Διάγραμμα 4. 6 Μετατροπή του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-οξειδωμένους Aged@750 a) LS_xM καταλύτες και b) Ir/LS_xM. Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH₄ + 5% O₂, σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, F_T=75 mL/min, mcat=50mg WGHSV=90 000 mL/g·h.

Πίνακας 4. 3 Η θερμοκρασία T_{50} για «γηρασμένους» προ-οξειδωμένους και προ-ανηγμένους περοβσκίτες LS_xM και τους ομόλογους καταλύτες Ir/LS_xM (δεδομένα από Διαγράμματα 4.7 (a) και (b) και 4.9 (a) και (b)).

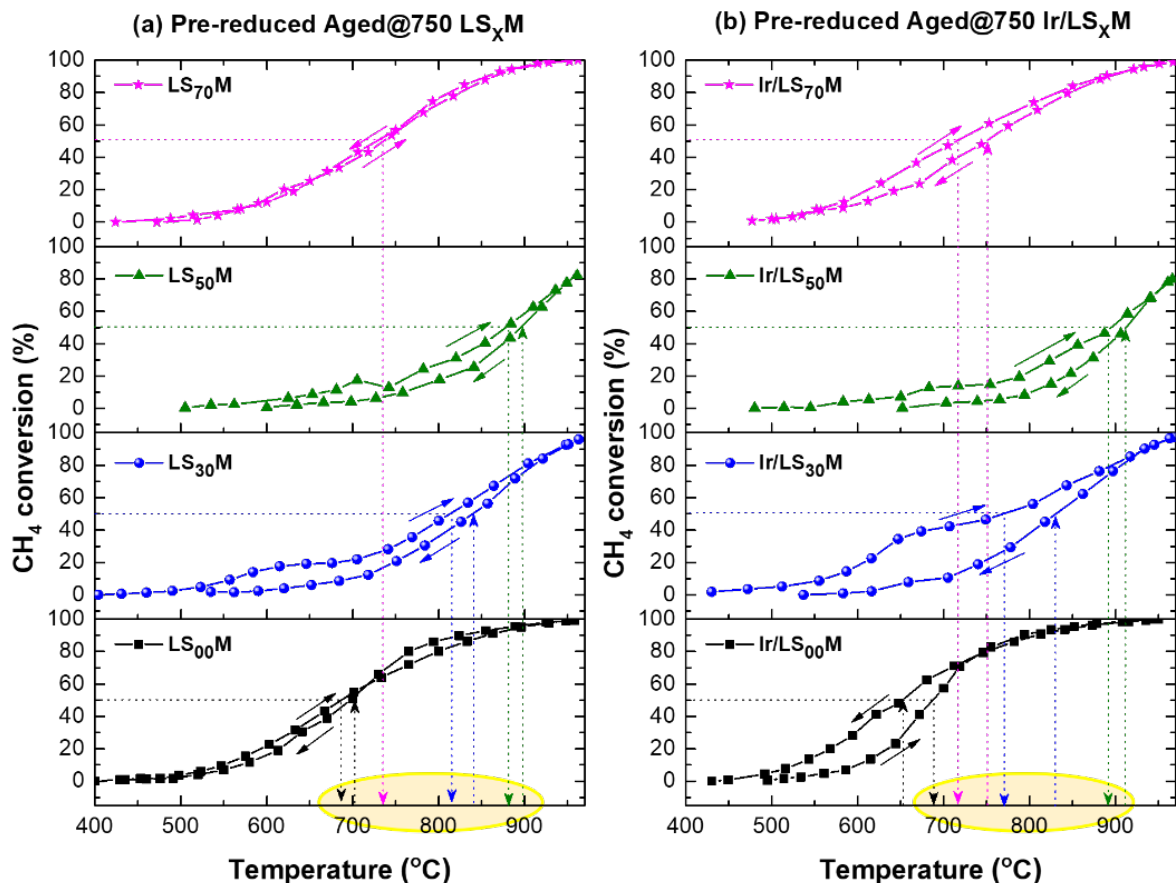
Aged@750 Καταλύτες	T_{50} (°C) Προ-οξειδωμένοι καταλύτες		T_{50} (°C) Προ-ανηγμένοι καταλύτες	
	<i>Light-off (heating)</i>	<i>Light-out (cooling)</i>	<i>Light-off (heating)</i>	<i>Light-out (cooling)</i>
$LS_{00}M$	681	681	699	687
$LS_{30}M$	838	838	813	840
$LS_{50}M$	897	897	877	898
$LS_{70}M$	717	717	737	727
$Ir/LS_{00}M$	657	657	687	653
$Ir/LS_{30}M$	842	842	769	830
$Ir/LS_{50}M$	912	912	895	913
$Ir/LS_{70}M$	752	752	715	751



Διάγραμμα 4. 7 Η θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ., η επί τοις % αντικατάσταση του La από Sr στη δομή του περοβσκήτη) για προ-ανηγμένους (a) και προ-οξειδωμένους (b) Aged@750 LS_xM και Ir/LS_xM καταλύτες. Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 atm, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg WGHSV=90 000 mL/g·h.

4.2.2.2 Προ-ανηγμένοι γηρασμένοι καταλύτες LS_xM και Ir/LS_xM

Η απόδοση των προ-ανηγμένων γηρασμένων καταλυτών LS_xM και Ir/LS_xM στην αντίδραση οξείδωσης του CH_4 σε συνθήκες lean burn σε κύκλους έναυσης απεικονίζεται στα **Διαγράμματα 4.8 (a)** και **(b)** αντίστοιχα. Δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές σε σύγκριση με ό,τι είχε ήδη παρατηρηθεί στη συμπεριφορά των φρέσκων αντίστοιχων καταλυτών. Παρατηρήθηκαν φαινόμενα υστέρησης, τα οποία είναι εντονότερα για ενδιάμεσες τιμές % αντικατάστασης του La από Sr ($x = 30$ και 50%).



Διάγραμμα 4. 8 Μετατροπή του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους Aged@750 α) LS_xM καταλύτες και β) Ir/LS_xM, Πειραματικές Συνθήκες: 1% CH₄ + 5% O₂, σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, F_T=75 mL/min, m_{cat}=50mg WGHSV=90 000 mL/g·h.

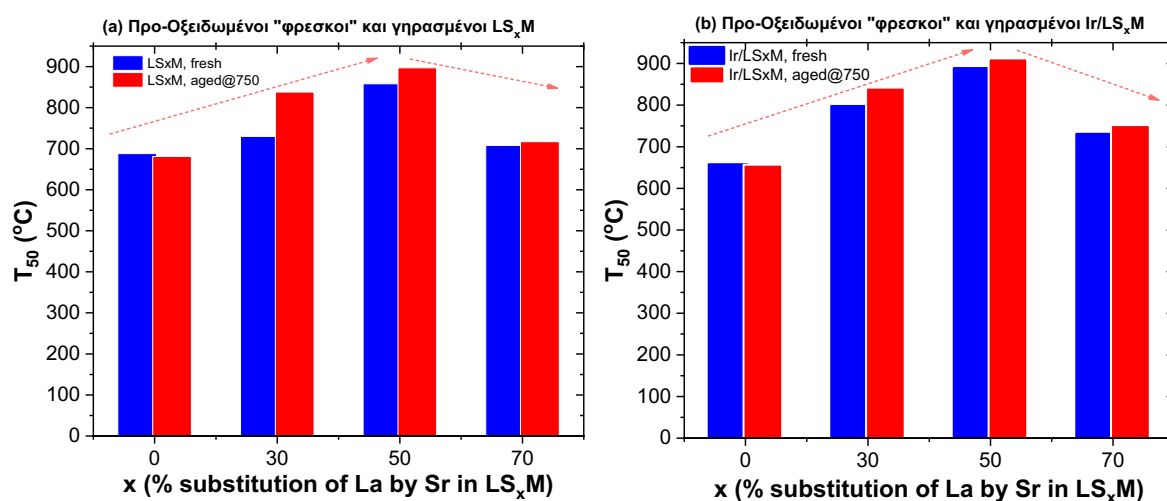
Στο **Διάγραμμα 4.7 (α)** παρουσιάζεται η απόδοση της δραστηριότητας των προ-ανηγμένων γηρασμένων καταλυτών εκφρασμένη στις τιμές T₅₀ ως προς το x. Υπάρχουν κάποιες διακυμάνσεις στις τιμές T₅₀ μεταξύ του τμήματος heating και cooling του κύκλου έναυσης λόγω της υστέρησης, οι οποίες γενικά υποδεικνύουν πιο ενεργούς καταλύτες στο τμήμα heating του κύκλου. Καθώς ο κύκλος έναυσης ξεκινά με προ-ανηγμένους καταλύτες, το Ir είναι στη μεταλλική του μορφή (Ir⁰) (μια πιο ενεργή κατάσταση για την αντίδραση). Ωστόσο, όταν το σύστημα επιτυγχάνει 100% μετατροπή CH₄ στην πιο υψηλή θερμοκρασία αυτού του τμήματος του κύκλου έναυσης, λειτουργεί σε καθαρές οξειδωτικές συνθήκες, λόγω της περίσσειας O₂. Έτσι, τα νανοσωματίδια Ir οξειδώνονται (IrO₂), γίνονται λιγότερο ενεργά στην αντίδραση και το σύστημα κατά την επιστροφή του (cooling) παρουσιάζει χαμηλότερη ενεργότητα.

Παρ' όλα αυτά, η επίδραση της αντικατάστασης του La από Sr (x) παραμένει η κύρια παράμετρος σοβαρών μεταβολών της δραστηριότητας των καταλυτών, καθώς οι μεταβολές της τάξης των ~60 °C μεταξύ των τμημάτων *light-off* και *light-out* του βρόχου υστέρησης είναι πράγματι

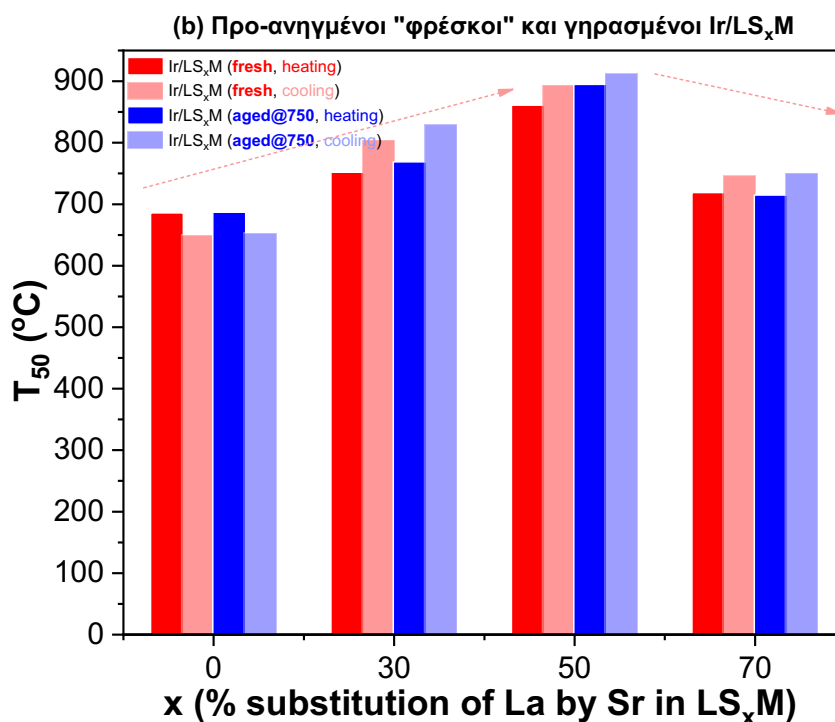
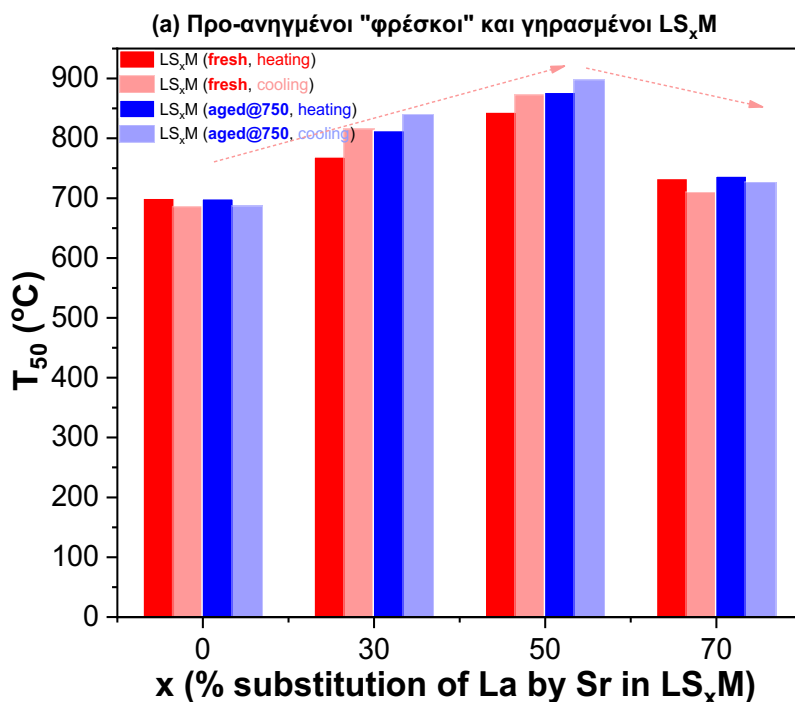
ασήμαντες σε σύγκριση με τις μεταβολές της τάξης των 250°C που προκαλούνται από την αντικατάσταση του La κατά 50% με Sr (**Διάγραμμα 4.8 (a) και (b)**).

4.2.3 Αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας των καταλυτών

Προκειμένου να αξιολογηθεί η θερμική σταθερότητα των υλικών, μετά από έκθεση των LS_xM και των ομόλογων καταλυτών τους Ir/LS_xM σε θερμική γήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες υπό οξειδωτικές συνθήκες (5 ώρες στους 750°C σε ροή 20% O_2/He), σχεδιάστηκαν τα συγκριτικά **Διάγραμμα 4.9 και 4.10**.



Διάγραμμα 4. 9 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηρότητας εκφρασμένη σε θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ. επί τοις % αντικατάσταση του La από το Sr) μεταξύ προ-οξειδωμένων φρέσκων και γηρασμένων (a) LS_xM και (b) Ir/LS_xM . Πειραματικές συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar , $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g.



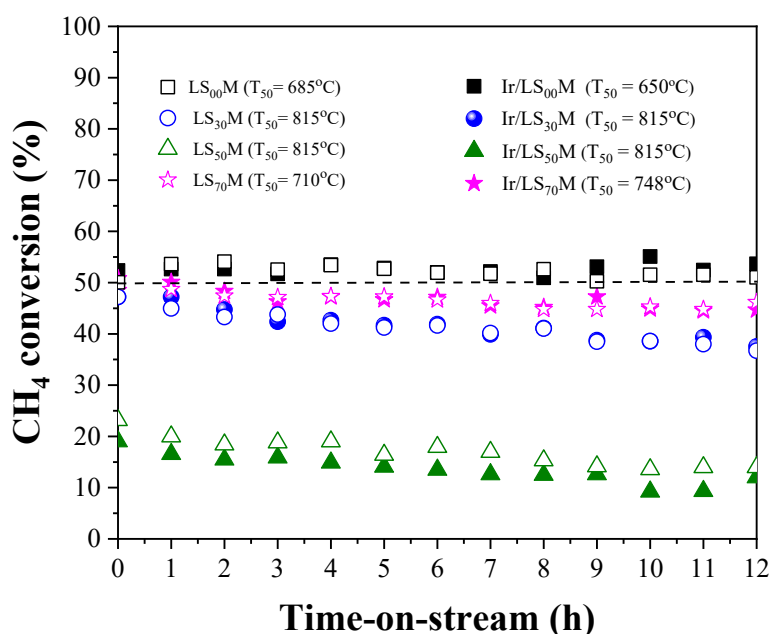
Διάγραμμα 4. 10 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας εκφρασμένη σε θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ. επί τοις % αντικατάσταση του La από το Sr) μεταξύ προ-ανηγμένων φρέσκων και γηρασμένων (a) LS_xM και (b) Ir/LS_xM . Πειραματικές συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\,000$ mL/g.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι τους προ-ανηγμένους καταλύτες που παρουσιάζουν υστέρηση, η σύγκριση γίνεται και για τα δύο τμήματα του κύκλου έναυσης (δηλ., *light off* (heating) και *light out* (cooling) (**Διάγραμμα 4.10 (a)** για LS_xM και **(b)** για Ir/LS_xM).

Από τα **Διαγράμματα 4.9** και **4.10** προκύπτει ότι η γήρανση προκαλεί υποβάθμιση της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών που μελετήθηκαν, η οποία όμως είναι μάλλον ασήμαντη και στις περισσότερες περιπτώσεις πρόκειται για αμελητέα αύξηση της T_{50} (~20 °C). Επιπλέον, στην περίπτωση των καταλυτών με $x=0$ και 70 % η δραστηριότητα των καταλυτών, είτε LS_xM είτε Ir/LS_xM , δεν επηρεάζεται μετά τη γήρανση.

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι αρκετά εντυπωσιακά καθώς γνωρίζουμε ότι το Ir είναι ένας πολύ ευαίσθητος καταλύτης στη θερμική γήρανση και διαθέτει ισχυρή τάση συσσωμάτωσης ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (450°C). Κατά αυτό τον τρόπο επιβεβαιώνεται ότι φορείς με επαρκή αριθμό κενών θέσεων οξυγόνου (O-defects) και υψηλή κινητικότητα ιόντων O^{2-} στο πλέγμα, μπορούν να αποφύγουν την πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του μετάλλου που έχουν διασκορπιστεί στην επιφάνεια. Οι περοβσκίτες, οι οποίοι στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιούνται ως φορείς για τα νανοσωματίδια Ir, φαίνεται να δρουν αποτελεσματικά. ^{[12],[13]}

Σχετικά με τη σταθερότητα των καταλυτών έπειτα από παρατεταμένο χρόνο λειτουργίας (TOS), πραγματοποιήθηκαν πειράματα για 12 ώρες (**Διάγραμμα 4.11**) υπό σταθερή θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην T_{50} που παρουσιάζει ο καθένας από αυτούς.



Διάγραμμα 4. 11 Μελέτη της θερμικής σταθερότητας των φορέων LS_xM και των ομόλογων καταλυτών Ir/LS_xM σε T_{50} . Πειραματικές συνθήκες: 1% CH_4 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar , $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h. Όσον αφορά τη θερμοκρασία (που υποδεικνύεται στο ένθετο του σχήματος), λήφθηκε κοντά στη τιμή T_{50} του εκάστοτε καταλύτη, εκτός από το λιγότερο ενεργό ζεύγος $LS_{50}M$ και $Ir/LS_{50}M$.

Οι λιγότερο ενεργοί καταλύτες $LS_{50}M$ και $Ir/LS_{50}M$, με υψηλές τιμές T_{50} ($\sim 900^{\circ}C$) λειτούργησαν σε θερμοκρασία $815^{\circ}C$, στην οποία έχουν αρχική μετατροπή CH_4 περίπου 20-25% (Πίνακας 4.3). Όλοι οι καταλύτες φαίνεται ότι έδειξαν πολύ καλή σταθερότητα, αφού παρατηρείται μόνο μια μικρή υποβάθμιση της τάξης του 5% μετά από 12 ώρες λειτουργίας. Αξιοσημείωτο είναι ότι το ζεύγος καταλυτών $LS_{00}M$ και $Ir/LS_{00}M$, το οποίο ήταν το πιο ενεργό σε σύγκριση με όλα τα άλλα που εξετάστηκαν, προσφέρει επίσης την καλύτερη σταθερότητα TOS με μηδενική υποβάθμιση της δραστηρότητας τους κατά τη διάρκεια των 12 ωρών.

4.2.4 Συμπεράσματα στην καταλυτική οξείδωση του CH_4 σε περοβσκιτικά υλικά LS_xM & καταλύτες Ir/LS_xM

Οι κύριες παρατηρήσεις που προέκυψαν από τις παραπάνω συγκριτικές μελέτες της καταλυτικής συμπεριφοράς (δραστηρότητας και σταθερότητας) στην αντίδραση πλήρους οξείδωσης του CH_4 σε συνθήκες περίσσειας O_2 για τις δύο σειρές καταλυτών LS_xM και Ir/LS_xM μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει τη δραστηρότητα των υλικών, για όλες τις περιπτώσεις (είτε LS_xM είτε Ir/LS_xM , προ-οξειδωμένοι ή προ-ανηγμένοι, «φρέσκοι» ή «γηρασμένοι»), ήταν η σύνθεση του περοβσκιτή LS_xM και συγκεκριμένα το ποσοστό αντικατάστασης του La από Sr ($x = 0, 30, 50$ και 70%). Αυτός ο βασικός παράγοντας προκαλεί συνήθως μετατοπίσεις στην T_{50} έως και $300^{\circ}C$ περίπου, ενώ οι άλλες παράμετροι, όπως η θερμική γήρανση ή η οξειδωμένη ή ανηγμένη κατάσταση, προκαλούν μικρότερη μετατόπιση της T_{50} (κατά μία τάξη μεγέθους, $\sim 30^{\circ}C$).
- Η επίδραση του x στη δραστηρότητα είχε μια ανεστραμμένη ηφαιστειακή συμπεριφορά, με πιο δραστικούς σε όλες τις περιπτώσεις τους καταλύτες με $X = 0\%$ (δηλ. $LS_{00}M = LaMnO_3$ και $Ir/LS_{00}M = Ir/LaMnO_3$) και λιγότερο δραστικούς τους καταλύτες με $X = 50\%$ (δηλ. $LS_{50}M$ και $Ir/LS_{50}M$). Οι καταλύτες με το μεγαλύτερο $X = 70\%$ ($La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$ και $Ir/La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$) φτάνουν κοντά στο να προσεγγίσουν τη συμπεριφορά των βέλτιστων καταλυτών ($LaMnO_3$ και $Ir/LaMnO_3$).
- Η προσθήκη νανοσωματιδίων Ir στην επιφάνεια του LS_xM δεν είχε την αναμενόμενη απόδοση. Παρατηρήθηκε μία αρνητική επίδραση στη δραστηρότητα των προ-οξειδωμένων καταλυτών (οι Ir/LS_xM παρουσιάζουν τιμές $T_{50} \sim 30^{\circ}C$ υψηλότερες από τις αντίστοιχες των αντίστοιχων LS_xM), ενώ στους προ-ανηγμένους είχε μικρή θετική επίδραση κατά την μετάβαση του συστήματος σε υψηλές θερμοκρασίες (heating), αλλά λιγότερο αισθητή κατά την μετάβαση του συστήματος σε χαμηλές θερμοκρασίες (cooling).

- Φαινόμενα υστέρησης κατά τη διάρκεια των κύκλων heating/cooling εμφανίστηκαν μόνο στην περίπτωση των προ-ανηγμένων καταλυτών τόσο για τις σειρές LS_xM όσο και για τις σειρές Ir/LS_xM , ενώ στα προ-οξειδωμένα υλικά οι καμπύλες *light-off* και *light-out* συνέπιπταν πιστά μεταξύ τους.
- Η οξειδωτική θερμική γήρανση των υλικών προκάλεσε οριακή μείωση της δραστηριότητάς τους (σε όρους T_{50} μετατόπισή της προς υψηλότερες θερμοκρασίες, περίπου $\sim 40^\circ C$). Ωστόσο, για τους πιο δραστικούς καταλύτες (με $X=0$ και 70 %) δεν καταγράφηκε επιδείνωση της δραστηριότητάς τους.
- Η σταθερότητα των υλικών μετά από 12ωρη συνεχή λειτουργία ήταν γενικά καλή καθώς παρατηρήθηκε μόνο 5-10% μείωση της δραστηριότητάς τους. Ειδικότερα, δεν καταγράφηκε καμία υποβάθμιση της καταλυτικής δραστηριότητας των βέλτιστων καταλυτών $LS_{00}M$ ($LaMnO_3$) και $Ir/LS_{00}M$ ($Ir/LaMnO_3$).

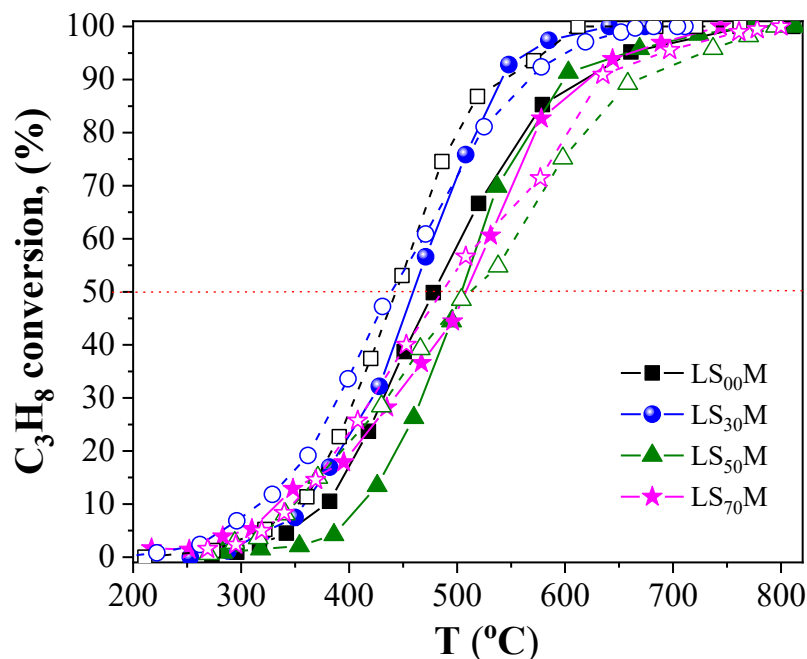
4.3 Αποτελέσματα στην καταλυτική οξείδωση VOC_s (C_3H_6 & C_3H_8) σε συνθήκες περίσσειας O_2

Στη συνέχεια, και βασιζόμενοι στα συμπεράσματα που προέκυψαν παραπάνω κατά την καταλυτική οξείδωση του CH_4 , προχωρήσαμε στην μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητας σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης των ελαφρών υδρογονανθράκων C_3H_8 και C_3H_6 .

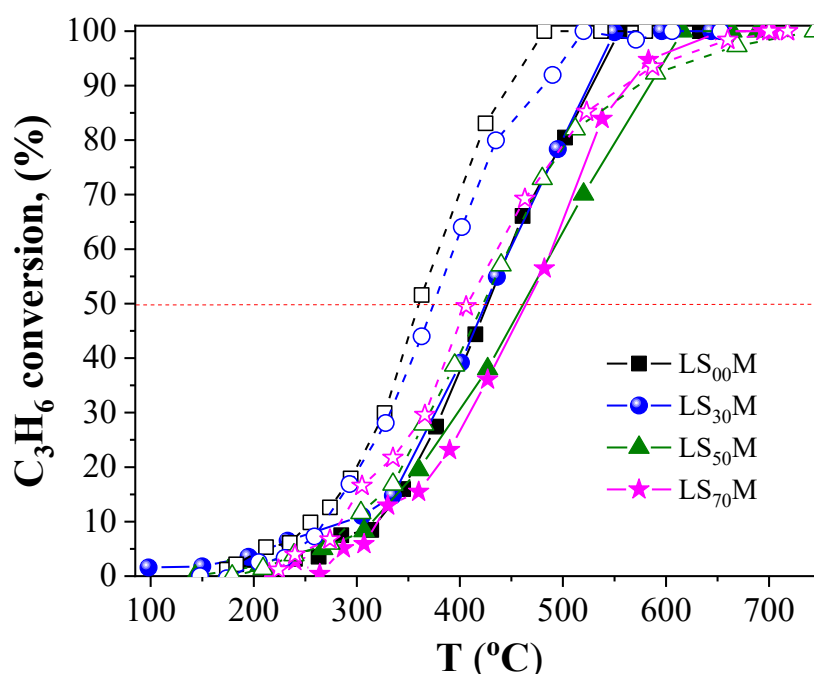
4.3.1 Απόδοση Light-off/Light out των καταλυτών LS_xM

Αρχικά, μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση των LS_xM στην πλήρη οξείδωση των HC_s , C_3H_6 και C_3H_8 μετά από δύο στάδια προ-επεξεργασίας σύμφωνα με την **Εικόνα 3.5** και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα **Διαγράμματα 4.12 και 4.13**. Συγκεκριμένα, στο **Διάγραμμα 4.12 και 4.13** απεικονίζονται τα αποτελέσματα των προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων LS_xM στην καταλυτική οξείδωση του C_3H_8 και C_3H_6 , αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνουμε ότι οι περοβσκίτες σε ανηγμένη και σε οξειδωμένη μορφή, παρουσιάζουν πολύ καλή απόδοση στην καταλυτική οξείδωση και των δύο αερίων, καθώς επιτυγχάνεται 100% μετατροπή, με τους LS_xM σε οξειδωμένη κατάσταση να έχουν καλύτερη απόδοση. Ειδικότερα, στην καταλυτική οξείδωση του C_3H_6 , η σειρά ενεργότητας που παρατηρείται στους προ-ανηγμένους καταλύτες LS_xM είναι $\sim LS_{00}M$, $LS_{30}M > LS_{50}M$, $LS_{70}M$ και στους προ-οξειδωμένους είναι $LS_{00}M > LS_{30}M > LS_{70}M > LS_{50}M$. Η καλύτερη απόδοση παρατηρείται στον προ-οξειδωμένο $LS_{00}M$ ($T_{50} \sim 360^\circ C$) και η χειρότερη απόδοση στον προ-ανηγμένο $LS_{70}M$ ($T_{50} \sim 465^\circ C$) για θερμοκρασίες εύρους $150-750^\circ C$ που μελετήθηκαν. Επίσης, όσον αφορά το C_3H_8 η σειρά ενεργότητας των προ-ανηγμένων καταλυτών είναι $LS_{30}M > LS_{00}M > LS_{50}M$, $LS_{70}M$ και στους προ-οξειδωμένους είναι $\sim LS_{00}M$, $LS_{30}M > LS_{70}M$, $LS_{50}M$. Καλύτερη απόδοση

παρατηρείται στον προ-οξειδωμένο $LS_{30}M$ καταλύτη ($T_{50} \sim 440^\circ C$) και η χειρότερη απόδοση στον προ-οξειδωμένο $LS_{50}M$ ($T_{50} \sim 514^\circ C$) για θερμοκρασίες εύρους $200-800^\circ C$ που μελετήθηκαν.



Διάγραμμα 4. 12 Μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους LS_xM (*light off*). Πειραματικές Συνθήκες: $0.33\% C_3H_8 + 5\% O_2$, σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h (Διακεκομμένες γραμμές και άδεια σύμβολα απεικονίζουν προ-οξειδωμένους LS_xM , γραμμές και γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν προ-ανηγμένους LS_xM).



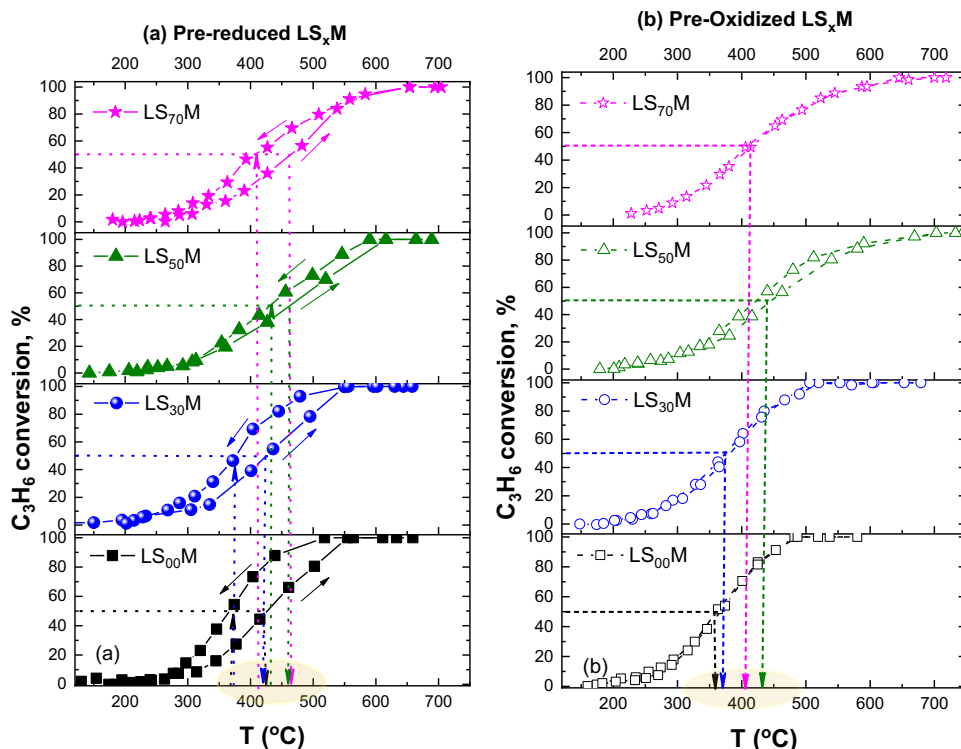
Διάγραμμα 4. 13 Μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους LS_xM (*light off*). Πειραματικές Συνθήκες: $0.5\% C_3H_6 + 5\% O_2$, σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $wGHSV=90\ 000$ mL/g·h. (Οι διακεκομμένες γραμμές και άδεια σύμβολα απεικονίζουν προ-οξειδωμένους LS_xM , οι γραμμές και τα γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν προ-ανηγμένους LS_xM).

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η συμπεριφορά των προ-ανηγμένων και προ-οξειδωμένων LS_xM κατά τη διάρκεια ενός κύκλου έναυσης στην οξείδωση του C₃H₆ και C₃H₈ σε συνθήκες περίσσειας O₂ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα **Διαγράμματα 4.14 (α) και (β)** και **Διαγράμματα 4.15 (α) και (β)** καθώς και στον **Πίνακα 4.4**.

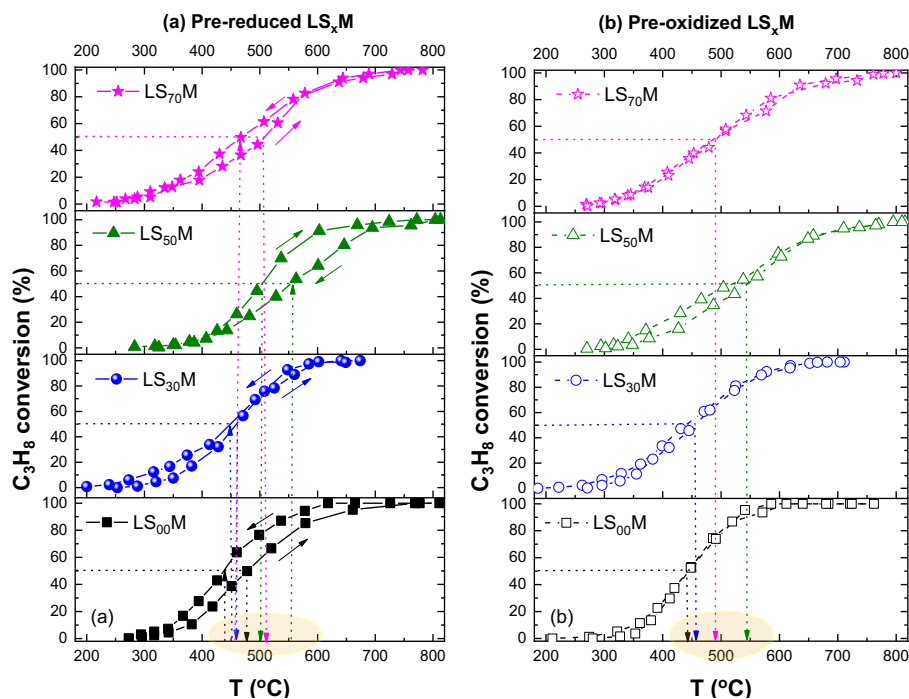
Πίνακας 4. 4 T₅₀ σε προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους LS_xM για την οξείδωση των C₃H₆ και C₃H₈, σε περίσσεια O₂ (Αριθμητικά δεδομένα από τα Διαγράμματα 4.14 & 4.15).

Καταλύτες		T ₅₀ (°C) Προ-οξειδωμένοι καταλύτες		T ₅₀ (°C) Προ-ανηγμένοι καταλύτες	
		<i>Light-off (heating)</i>	<i>Light-out (cooling)</i>	<i>Light-off (heating)</i>	<i>Light-out (cooling)</i>
Οξείδωση C₃H₆	LS ₀₀ M	360	360	428	369
	LS ₃₀ M	375	375	424	382
	LS ₅₀ M	446	446	463	429
	LS ₇₀ M	408	408	465	412
Οξείδωση C₃H₈	LS ₀₀ M	443	443	479	441
	LS ₃₀ M	440	440	460	454
	LS ₅₀ M	514	514	505	555
	LS ₇₀ M	487	487	508	465

Παρατηρήθηκε στους προ-ανηγμένους LS_xM (**Διαγράμματα 4.14 (α) και 4.15 (α)**) ότι κατά τη διάρκεια ενός κύκλου έναυσης (δηλ. την μετάβαση από χαμηλές σε υψηλές θερμοκρασίες και πίσω) οι τιμές μετατροπής των C₃H₆ και C₃H₈ στην ίδια θερμοκρασία δε συμπίπτουν. Ειδικότερα, απεικονίζεται μια υστέρηση αριστερόστροφου τύπου (με εξαίρεση τον LS₅₀M στην περίπτωση της οξείδωσης του C₃H₈). Αυτό σημαίνει ότι η απόδοση του συστήματος είναι καλύτερη κατά τη διάρκεια επαναφοράς του συστήματος στις χαμηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό δεν υπάρχει στους αντίστοιχους προ-οξειδωμένους καταλύτες. Τα φαινόμενα υστέρησης μπορούν να αποδοθούν σε αλλαγές στην οξειδωτική κατάσταση των υλικών και στην αναδιάρθρωση της ενεργού φάσης ή σε ένα από τα δύο.



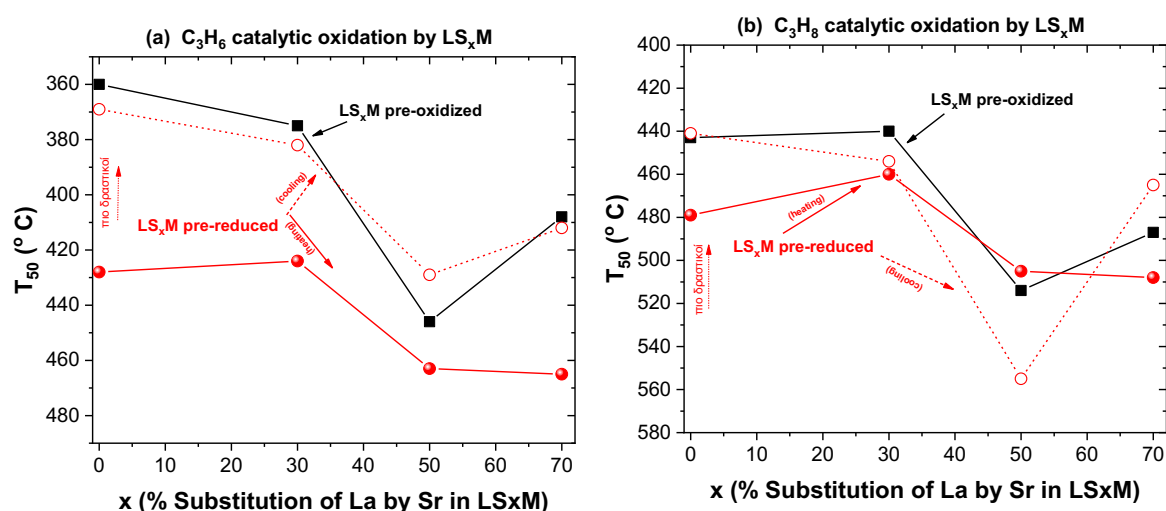
Διάγραμμα 4. 14 Βρόχοι υστέρησης της μετατροπής του C_3H_6 ως προς την αύξηση-ελάττωση της θερμοκρασίας σε προ-ανηγμένους (a) & προ-οξειδωμένους (b) LS_xM καταλύτες. Πειραματικές Συνθήκες: 0.5% C_3H_6 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $WGHSV=90000$ mL/g·h (τα βέλη υποδεικνύουν τη διαδρομή του πειράματος).



Διάγραμμα 4. 15 Βρόχοι υστέρησης της μετατροπής του C_3H_8 (σε έναν πλήρη κύκλο έναυσης) συναρτήσει της θερμοκρασίας σε προ-ανηγμένους (a) & προ-οξειδωμένους (b) LS_xM καταλύτες. Πειραματικές Συνθήκες: 0.33% C_3H_8 + 5% O_2 , σε ισορροπία με He, σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $WGHSV=90000$ mL/g·h, (τα βέλη υποδεικνύουν τη διαδρομή του πειράματος).

Στα Διαγράμματα που ακολουθούν, απεικονίζεται το T_{50} σε συνάρτηση με το x (δηλ., επί τοις % αντικατάσταση του La από το Sr) στους LS_xM για την καταλυτική οξείδωση του C_3H_6 και του C_3H_8 (**Διάγραμμα 4.16 (a)** και **(b)**, αντίστοιχα).

Στη καταλυτική οξείδωση του C_3H_6 (**Διάγραμμα 4.16 (a)**) παρατηρείται -όπως και στο CH_4 - συμπεριφορά τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου, με την χειρότερη απόδοση να παρατηρείται και πάλι στον LS_xM για $x=50\%$ (ανεξάρτητα από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται). Επιπλέον, φαίνεται η οξειδωμένη κατάσταση των υλικών να ευνοεί την αντίδραση, ενώ φαίνεται να ταυτίζεται με τους προ-ανηγμένους LS_xM , όταν το σύστημα μεταβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (cooling). Τόσο η παράμετρος x , όσο και η κατάσταση στην οποία βρίσκονται τα υλικά επιδρούν στην καταλυτική ενεργότητα, η οποία εκφρασμένη σε όρους T_{50} , μετατοπίζεται $\sim 70-80^\circ C$.

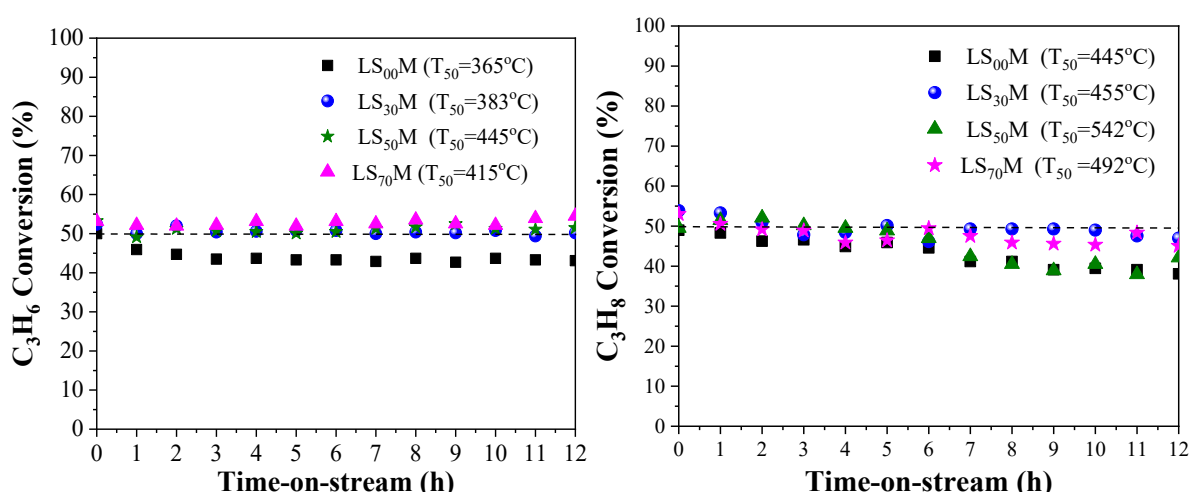


Διάγραμμα 4. 16 Η θερμοκρασία T_{50} συναρτήσει του x (δηλ., την επί τοις % αντικατάσταση του La από Sr στη δομή του περοβσκίτη) για προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους καταλύτες LS_xM στην καταλυτική οξείδωση του (a) C_3H_6 και (b) του C_3H_8 . Πειραματικά δεδομένα από τα **Διαγράμματα 4.14** και **4.15**.

Στη καταλυτική οξείδωση του C_3H_8 (**Διάγραμμα 4.16 (b)**) παρατηρείται -όπως και στο CH_4 , C_3H_6 - συμπεριφορά τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου, με την χειρότερη απόδοση να παρατηρείται και πάλι στον LS_xM για $x=50\%$ (ανεξάρτητα από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται). Επιπλέον, φαίνεται η οξειδωμένη κατάσταση των υλικών οριακά να υπερτερεί για $x=0$ και 30% . Και σε αυτήν την περίπτωση η παράμετρος x , όσο και η κατάσταση στην οποία βρίσκονται τα υλικά επιδρούν στην καταλυτική ενεργότητα, η οποία εκφρασμένη σε όρους T_{50} , μετατοπίζεται ως $100^\circ C$.

4.3.2 Σταθερότητα περοβσκιτών στην καταλυτική οξείδωση VOC_s

Για τη μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών έπειτα από παρατεταμένο χρόνο λειτουργίας (TOS), πραγματοποιήθηκαν 12ωρα πειράματα υπό σταθερή θερμοκρασία (η θερμοκρασία αντιστοιχεί περίπου στην τιμή T_{50} του εκάστοτε LS_xM με βάση τις τιμές του **Πίνακα 4.4**) και υπό σταθερές συνθήκες τροφοδοσίας, όμοιες με τις προαναφερόμενες. Όπως φαίνεται στα **Διαγράμματα 4.17 (a) και (b)**, παρατηρείται ικανοποιητική σταθερότητα της απόδοσης των περοβσκιτών έπειτα από συνεχή λειτουργία 12 ωρών. Η υψηλότερη μείωση της απόδοσης είναι ~10% την οποία την παρουσιάζει ο $LS_{00}M$ (**Διαγράμματα 4.17 (a) και (b)**) και ο $LS_{50}M$ (**Διάγραμμα 4.17 (b)**).



Διάγραμμα 4. 17 Απόδοση των LS_xM σε T_{50} , (δηλ. σε θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής) συναρτήσει του TOS (Time-on-stream) για την καταλυτική οξείδωση του C_3H_6 (a) και C_3H_8 (b). Πειραματικές Συνθήκες: 0.5% C_3H_6 + 5% O_2 (a) και 0.33% C_3H_8 + 5% O_2 (b), σε ισορροπία με He σε πίεση 1 bar, $F_T=75$ mL/min, $m_{cat}=50$ mg, $WGHSV=90\ 000$ mL/g·h.

4.3.3 Συμπεράσματα στην καταλυτική οξείδωση των C_3H_6 και C_3H_8 σε περοβσκιτικά υλικά LS_xM

Έπειτα από την πλήρη οξείδωση των VOC_s C_3H_6 και C_3H_8 , σε συνθήκες περίσσειας O_2 σε περοβσκίτες LS_xM προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

- Οι LS_xM περοβσκίτες φαίνεται να παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση στην καταλυτική οξείδωση του C_3H_8 και του C_3H_6 , καθώς επιτυγχάνεται 100% μετατροπή των αέριων ρύπων.
- Μεταξύ της προ-ανηγμένης και της προ-οξειδωμένης μορφής, η προ-οξειδωμένη φαίνεται ότι υπερτερεί.

- Τόσο η σύνθεση του περοβσκίτη LS_xM (δηλ., το ποσοστό αντικατάστασης του La από Sr, x) όσο και η οξειδωμένη ή ανηγμένη κατάσταση αποτελούν παραμέτρους που προκαλούν διαφοροποιήσεις στην καταλυτική ενεργότητα των υλικών, προκαλώντας μετατοπίσεις στην T_{50} έως και $\sim 100^\circ\text{C}$.
- Η επίδραση του x στη δραστικότητα είχε μια ανεστραμμένη ηφαιστειακή συμπεριφορά, με πιο δραστικό σε όλες τις περιπτώσεις τον περοβσκίτη με $X = 0\%$ (δηλ. $LS_{00}M = \text{LaMnO}_3$) και λιγότερο δραστικό τον περοβσκίτη με $X = 50\%$ (δηλ. $LS_{50}M$). Ο περοβσκίτης με $X = 30\%$ ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) τείνει να προσεγγίσει του $LS_{00}M$.
- Φαινόμενα υστέρησης κατά τη διάρκεια των κύκλων heating/cooling εμφανίστηκαν μόνο στην περίπτωση των προ-ανηγμένων καταλυτών, ενώ στα προ-οξειδωμένα υλικά οι καμπύλες *light-off* και *light-out* συνέπιπταν πιστά μεταξύ τους.
- Η σταθερότητα των υλικών μετά από 12ωρη συνεχή λειτουργία ήταν γενικά καλή καθώς παρατηρήθηκε $\sim 10\%$ μείωση της δραστικότητάς τους. Ειδικότερα, καταγράφηκε υποβάθμιση της καταλυτικής δραστηριότητας των $LS_{00}M$ και $LS_{50}M$.

4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Σαν συνέχεια αυτής της εργασίας προτείνεται:

- Μελέτη της επίδρασης που θα είχε η αντικατάσταση της A-θέσης του $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ για ποσοστό μεγαλύτερο από 70% ή και 100%.
- Μελέτη και άλλων αντιδράσεων που αφορούν άλλους ρύπους π.χ. πιο πολύπλοκους υδρογονάνθρακες ή μείγμα υδρογονανθράκων.
- Εφαρμογή των $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ως φορείς για την εναπόθεση άλλων ευγενών ή μη μετάλλων.
- Εφαρμογή άλλων τεχνικών σύνθεσης περοβσκιτικών υλικών όπως για παράδειγμα η ταυτόχρονη προσθήκη (ευγενών ή μη) μετάλλων κατά την σύνθεση του περοβσκίτη.

4.5 Δημοσιεύσεις (σε συνέδρια και επιστημονικά περιοδικά)

Οι δημοσιεύσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

- Δρόσου Κ., Γεωργακοπούλου Θ., Φανουργιάκης Σ., Νικολαράκη Ε., Αρτεμακης Γ., Στρατάκης Α., Ματσούκα Χ., Ναλμπαντιάν Λ., Ζάσπαλης Β., Χαρισίου Ν., Γούλα Μ., Γεντεκάκης Ι., Καταλυτική οξείδωση CH_4 υπό συνθήκες περίσσειας O_2 σε καταλύτες $\text{Ir/La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 13ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 2-4 Ιουνίου, Πάτρα, 2022.
- Δρόσου Κ., Γεωργακοπούλου Θ., Φανουργιάκης Σ., Αρτεμάκης Γ., Νικολαράκη Ε., Στρατάκης Α., Ματσούκα Χ., Ναλμπαντιάν Λ., Ζασπάλης Β., Χαρισίου Ν., Γούλα Μ., Γεντεκάκης Ι., Μερική υποκατάσταση του La από Sr σε περοβσκίτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ και η επίδρασή της στην καταλυτική οξείδωση του CO και του CH_4 , 16ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 20-22 Οκτωβρίου, Χανιά 2022.
- C. Drosou, E. Nikolaraki, Th. Georgakopoulou, S. Fanourgiakis, V.T. Zaspalis, I.V. Yentekakis, 'Methane catalytic combustion at lean conditions over pristine and Ir-loaded $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites: Activity, hysteresis, and time-on-stream and thermal aging stabilities, 2023.(Under minor revisions).

Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

- [1] C. Drosou, E. Nikolaraki, V. Nikolaou, E. Koilia, G. Artemakis, A. Stratakis, A. Evdou, N.D. Charisiou, M.A. Goula, V. Zaspalis, I.V. Yentekakis, Activity, and thermal aging stability of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$) and $\text{Ir/La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ catalysts for CO oxidation with excess O_2 , *Nanomaterials* 13 (4), 663, 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13040663>
- [2] Ματσούκα Χ., Ζασπάλης Β., Ναλμπαντιάν Λ., «Επίδραση της μερικής υποκατάστασης του λανθανίου στην οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του περοβσκίτη LaMnO_3 κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με χημική ανάδραση» 2^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 2019.
- [3] Gálvez M.E., Jacot R., Scheffe J., Cooper T., Patzke G., Steinfeld A., Physico-chemical changes in Ca, Sr, and Al-doped La-Mn-O perovskites upon thermochemical splitting of CO_2 via redox cycling, *Phys Chem Chem Phys*. 17(9):6629-34, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4cp05898d>
- [4] Νικολάου Β., Διπλωματική εργασία «Δραστικότητα περοβσκιτικών υλικών σε συνδυασμό με Ir για την οξείδωση του CO», Χανιά, 2021.
- [5] Δρόσου Κ., Γεωργακοπούλου Θ., Φανουράκης Σ., Νικολαράκη Ε., Αρτεμάκης Γ., Στρατάκης Α., Ματσούκα Χ., Ναλμπαντιάν Λ., Ζασπάλης Β., Χαρισίου Ν., Γούλα Μ., Γεντεκάκης Ι., «Καταλυτική οξείδωση CH_4 υπό συνθήκες περίσσειας O_2 σε καταλύτες $\text{Ir/La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, 13^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 2022.
- [6] W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel, Inverse hysteresis during the no oxidation on pt under lean conditions, *Appl. Catal. B* 93, 1-2, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.008>
- [7] J.D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, Insight into the structure of supported palladium catalysts during the total oxidation of methane, *Chem. Commun.*, 4635-4637, 2007. <https://doi.org/10.1039/B710222D>
- [8] R.M. Al Soubaihi, K.M. Saoud, J. Dutta, Critical review of low-temperature CO oxidation and hysteresis phenomenon on heterogeneous catalysts, *Catalysts* 8 (12), 660, 2018. <https://doi.org/10.3390/catal8120660>
- [9] E.A. Lashina, E.M. Slavinskaya, N.A. Chumakova, A.I. Stadnichenko, A.N. Salanov, G.A. Chumakov, A.I. Boronin, Inverse temperature hysteresis and self-sustained oscillations in CO oxidation over Pd at elevated pressures of reaction mixture: Experiment and mathematical modeling, *Chem Eng.Sci.* 212, 2, 115312, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115312>
- [10] Dadi R.K., Luss D., Balakotaiah V., Dynamic hysteresis in monolith reactors and hysteresis effects during co-oxidation of CO and C_2H_6 , *Chem. Eng. J.*, 297, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.139>

- [11] An W., Liu P., The complex behavior of the Pd-7 cluster supported on TiO₂ (110) during CO oxidation: Adsorbate-driven promoting effect, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 30899-30902, 2016.
<https://doi.org/10.1039/C6CP04734C>
- [12] Yentekakis I.V., Goula G., Panagiotopoulou P., et al., Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalyzed decomposition of N₂O, *Appl. Catal. B*, 192, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.011>
- [13] Yentekakis I.V., The Effective-Double-Layer as an Efficient Tool for the Design of Sinter-Resistant Catalysts. In: Vernoux, P., Vayenas, C.G. (eds) *Recent Advances in Electrochemical Promotion of Catalysis. Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 61. Springer, Cham.,2023.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-13893-5_4