

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»



«Φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) ηλεκτροθετικά ενισχυμένων με Na καταλυτών Pt/ γ -Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο
Γενικό Τμήμα
του Πολυτεχνείου Κρήτης

ΦΟΥΝΤΟΥΛΗ ΘΕΟΔΟΣΙΑ

ΧΑΝΙΑ, 2008

Μεταπτυχιακή Διατριβή

«Φασματοσκοπική μελέτη (DRIFTS) ηλεκτροθετικά ενισχυμένων με Na καταλυτών Pt/ γ -Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων»

Φουντούλη Θεοδοσία

Γενικό Τμήμα

Πολυτεχνείο Κρήτης

Τριμελής Επιτροπή:

- Μιχαήλ Κονσολάκης (Επιβλέπων)

Λέκτορας, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης

- Ιωάννης Γεντεκάκης

Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης

- Νικόλαος Καλλίθρακας- Κόντος

Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Μιχαήλ Κονσολάκη για την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους κ. Ιωάννη Γεντεκάκη και κ. Νικόλαο Καλλίθρακα - Κόντο για την καλή συνεργασία κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος. Τέλος, ευχαριστώ πολύ όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης και ιδιαίτερα τη Βάσω Ματσούκα για τη χρήσιμη βοήθεια στο εργαστηριακό κυρίως κομμάτι της παρούσας εργασίας.

Περίληψη

Στην εργασία αυτή διερευνήθηκε δια μέσου της τεχνικής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS) η επιφανειακή συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων με Na καταλυτών Pt/Al₂O₃, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο (0,1% NO + 0,1067% C₃H₆ + 0,7% CO + 0,78% O₂). Η αλληλεπίδραση του μίγματος των αερίων με την επιφάνεια του μη ενισχυμένου καταλύτη οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό φορμικών (formates) και οξικών (acetates) ειδών στην επιφάνεια του φορέα, καθώς και στο σχηματισμό καρβονυλίου (CO) σε μερικώς θετικά φορτισμένα κέντρα λευκοχρύσου (Pt^{+δ}). Τροποποίηση των καταλυτών Pt/Al₂O₃ με Na οδηγεί σε σημαντικές διαφοροποιήσεις τόσο στη φύση, όσο και στο σχετικό πληθυσμό των ροφημένων ειδών. Ειδικότερα, η επιφάνεια των ενισχυμένων με Na καταλυτών καλύπτεται κυρίως από ανθρακικά είδη, καθώς και ροφημένα είδη NO_x. Τα τελευταία είδη (NO_x) βρέθηκε να είναι εξαιρετικά δραστικά ως προς τα αναγωγικά αέρια (CO, C₃H₆) οδηγώντας στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων, όπως τα καρβονύλια σε πλήρως ανηγμένα κέντρα λευκοχρύσου (Pt⁰) καθώς και τα ισοκυανικά (NCO). Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνται επί τη βάση της επίδρασης του Na, στην ηλεκτρονιακή κατάσταση του Pt, η οποία με τη σειρά της οδηγεί στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων, όπως τα Pt⁰-CO και Pt⁰-NCO. Τα παρόντα αποτελέσματα εξηγούν πλήρως την εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων με Na καταλυτών, επιβεβαιώνοντας τη σημαντική συμβολή της επιφανειακής ανάλυσης στον τομέα της κατάλυσης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	10
ΘΕΩΡΙΑ	10
2.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ	10
2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	12
2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	15
2.4 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ	17
2.5 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	20
2.5.1 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x	21
2.5.2 Καταλυτικός μετατροπέας	24
2.5.2.1 Μορφολογία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα	26
2.5.3 Κινητήρες <i>lean burn</i>	29
2.5.4 Καταλυτικές ιδιότητες των μετάλλων	30
2.6 ΠΡΩΘΗΣΗ Η ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	31
2.7 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	37
2.7.1 Υπέρυθρο Φάσμα	39
2.7.2 Ερμηνεία φασμάτων IR	41
2.7.3 Fourier Transform Infrared (FTIR)	43
2.7.3.1 Φασματοφωτόμετρα	43
2.7.3.2 Ανιχνευτές	50
2.7.3.3 Χειρισμός δείγματος	50
2.7.3.4 Μετασχηματισμός συμβολογράμματος σε φάσμα	51
2.7.4 Τεχνικές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	58
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	58
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	58
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	64
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	64
4.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ Na ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ	64
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ (DRIFT)	68
4.2.1 Επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των μη-ενισχυμένων καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	70
4.2.2 Επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των ενισχυμένων με Na καταλυτών $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	77
4.2.3 Δραστικότητα των ροφημένων ειδών NO_x στον προωθημένο με Na καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	84
4.2.4 Ο ρόλος του προωθητή νατρίου στο σχηματισμό ειδών NCO	86
4.2.5 Ρόφηση NO σε προωθημένο με Na καταλύτη Pt	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	92
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	92

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	94
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει σήμερα η ανθρωπότητα, καθώς αέριοι ρύποι, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα οξειδία του αζώτου (NO_x), οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες, κ.ά., επιβαρύνουν καθημερινά την ατμόσφαιρα. Οι αέριοι αυτοί ρύποι προέρχονται κυρίως από τα καυσαέρια των μέσων μεταφοράς και των βιομηχανιών και σχετίζονται άμεσα με προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, καθιστώντας σαφές ότι είναι επιτακτική η άμεση αντιμετώπιση τους. Η επιστήμη της Περιβαλλοντικής Κατάλυσης είναι αυτή που αναπτύσσει μεθόδους και τεχνικές αντιμετώπισης των κύριων ρύπων που προέρχονται από τα μέσα μεταφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η επικρατέστερη τεχνολογία αντιμετώπισης και ελέγχου των εκπομπών των αυτοκινήτων αποτελεί ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TWC), ο οποίος έχει σκοπό τη μετατροπή των εκπνεόμενων ρύπων σε αβλαβή για την ατμόσφαιρα αέρια. Η λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα βασίζεται στις καταλυτικές ιδιότητες ορισμένων μετάλλων, όπως του λευκόχρυσου (Pt), του παλλαδίου (Pd) και του ροδίου (Rh), που ανταποκρίνονται στην καταστροφή των σχετικών ρύπων. Ανάμεσα στα μέταλλα αυτά, το ρόδιο (Rh) αποτελεί το συστατικό κλειδί, λόγω της υψηλής ενεργότητάς του για τη διασπαστική ρόφηση του NO. Ωστόσο, η σπανιότητα του Rh και κατά συνέπεια το υψηλό του κόστος, καθιστά τη χρήση του μη επιθυμητή. Για το λόγο αυτό, οι σύγχρονες ερευνητικές προσπάθειες εντοπίζονται κυρίως στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων Pt και Pd με τη χρήση προωθητών.

Σε αυτή την κατεύθυνση, μελέτες των Yentekakis et al. [10,11] έδειξαν ότι οι ηλεκτροθετικοί προωθητές, όπως είναι τα αλκάλια ή οι αλκαλικές γαίες, μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις καταλυτικές ιδιότητες του Pt και Pd, κατά την αναγωγή του NO. Οι αντιδράσεις οξειδωσης των υδρογονανθράκων και του CO βελτιώνονται σημαντικά με τον ίδιο τρόπο. Αναλυτικότερα, η επίδραση του

Na ως προωθητή σε καταλύτη με Pd, κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο, έδειξε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κατά μια τάξη μεγέθους καθώς και σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας του συστήματος ως προς την παραγωγή N_2 . Τα αποτελέσματα της επίδρασης του Na σε καταλύτη με Pt κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο είναι ακόμη πιο εντυπωσιακά. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε κατά δύο τάξεις μεγέθους και η εκλεκτικότητα προς N_2 αυξάνεται από ~15% στον μη προωθημένο καταλύτη σε μεγαλύτερες τιμές από 95% στον καταλύτη με τη βέλτιστη φόρτιση Na (4,18% Na).

Εξίσου ευεργετική ήταν η επίδραση των αλκαλίων και κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες. Συγκεκριμένα οι ενισχυμένοι με Na καταλύτες Pt/ Al_2O_3 επέδειξαν εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά και κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στο στοιχειομετρικό σημείο ($NO+CO+C_3H_6+O_2$). Μια φόρτιση σε Na από ~ 5-10 wt% οδηγεί σε ολοκληρωτική μετατροπή των ρύπων NO, CO και C_3H_6 , ενώ παράλληλα βελτιώνει σημαντικά την εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς N_2 [12].

Στα πλαίσια αυτής της ερευνητικής προσπάθειας εντάσσεται και η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση των αλκαλίων (Na) στην επιφανειακή συμπεριφορά καταλυτών Pt/ Al_2O_3 κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων (simulated exhaust conditions), μέσω της τεχνικής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS). Μέσω της τεχνικής αυτής αναμένεται να απαντήσουμε σε ερωτήματα, τα οποία αφορούν τη φύση, τη δραστηριότητα και το σχετικό πληθυσμό των ροφημένων ειδών, που σχηματίζονται στην επιφάνεια τόσο των μη ενισχυμένων, όσο και των ενισχυμένων με Na καταλυτών. Αξίζει να σημειωθεί ότι για πρώτη φορά επιχειρείται η εξιχνίαση της δράσης των ουσιών αυτών κάτω από ιδιαίτερα περίπλοκες συνθήκες, όπως είναι οι συνθήκες προσομοίωσης, όπου η συνύπαρξη και η αλληλεπίδραση των διάφορων αερίων καθιστά εξαιρετικά δύσκολη την ταυτοποίηση των ροφημένων ειδών.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων σε στοιχειομετρικό λόγο ($0,1\% NO + 0,1067\% C_3H_6 + 0,7\% CO + 0,78\% O_2$), με σκοπό τη μελέτη των ροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια μη

προωθημένων και προωθημένων με Na καταλυτών Pt. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν είναι οι Pt/Al₂O₃ , Al₂O₃, Pt(Na10)/Al₂O₃ και Na/Al₂O₃. Σε άλλη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η δραστικότητα των ροφημένων ειδών NO με το αναγωγικό μέσο. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών, το δείγμα μελετήθηκε πρώτα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες (0,1%NO + 0,78%O₂), ενώ κατόπιν ακολούθησε εναλλαγή των συνθηκών από οξειδωτικές σε αναγωγικές (0,1067% C₃H₆ + 0,7% CO) προκειμένου να μελετηθούν οι αλλαγές στην ένταση των δεσμών IR συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΙΑ

2.1 Ατμοσφαιρική Ρύπανση

Η αλματώδης ανάπτυξη της τεχνολογίας στα τέλη του 20^{ου} αιώνα, συνοδεύεται από μια εκτεταμένη οικολογική καταστροφή στον πλανήτη. Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα σημερινά παγκόσμια προβλήματα, καθώς η ατμόσφαιρα επιβαρύνεται συνεχώς σε τρομακτικό και αυξανόμενο ρυθμό από μολυσματικούς παράγοντες.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να οριστεί ως η προσθήκη κάθε υλικού, μοριακής ή σωματιδιακής φύσης, στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει, με αποτέλεσμα τη βραχυπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη δηλητηρίαση της ζωής του πλανήτη. Το υλικό μπορεί να είναι ένα τοξικό αέριο με κάποια μακροχρόνια αποτελέσματα σε ένα οργανισμό, τα οποία δεν είναι κατ' ανάγκη άμεσα αντιληπτά. Μπορεί επίσης να είναι ένα μη ορατό ραδιενεργό, το οποίο έχει καταστροφικά αποτελέσματα στην εξέλιξη της ζωής. Ρύποι επίσης θεωρούνται όλα εκείνα τα υλικά, που μπορεί να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα, είτε εσκεμμένα είτε διαμέσου κάποιας φυσικής διαδικασίας, και να έχουν έμμεσα αποτελέσματα, όπως η μείωση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας ή κάποια αλλαγή στη σύσταση του αέρα [1].

Οι κύριες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι τα μέσα μεταφοράς, η οικιακή θέρμανση, οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και οι βιομηχανίες.

Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπονται από τις παραπάνω πηγές είναι:

- Μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2)

- Οξειδία του θείου (SO_2 , SO_3) και ενώσεις που περιέχουν θείο (OCS , CH_3SCH_3)
- Οξειδία του αζώτου (N_2O και NO_x : NO , NO_2) και NH_3
- Οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα (υδρογονάνθρακες, VOC_s)
- Σωματιδιακή ύλη

Οι ρύποι αυτοί χαρακτηρίζονται ως «πρωτογενείς», καθώς εκπέμπονται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα και παραμένουν στην αρχική τους μορφή για μεγάλο χρονικό διάστημα. Υπάρχει και άλλη μια οικογένεια ρύπων, οι λεγόμενοι «δευτερογενείς» ρύποι, οι οποίοι σχηματίζονται από τους πρωτογενείς μέσω αντιδράσεων που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα, φωτοχημικές, υδρόλυσης ή/και οξειδωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα δευτερογενών ρύπων αποτελεί το όζον O_3 [1].

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, το περισσότερο μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται από μηχανές εσωτερικής καύσης. Η μεγαλύτερη ποσότητα των οξειδίων του θείου προέρχεται από τις μονάδες παραγωγής ενέργειας και τις βιομηχανίες. Το μεγαλύτερο ποσοστό οξειδίων του αζώτου προέρχεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, όπως επίσης και το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδιακών εκπομπών και εκπομπών υδρογονανθράκων, αλλά μεγάλες εκπομπές παρατηρούνται και σε βιομηχανικές μονάδες. Εκτός από την εξαιρετικά μεγάλη συμμετοχή των κατηγοριών αυτών στο συνολικό πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε ότι η κατανομή (σύσταση) των βασικών ρύπων μεταξύ των κινητών (αυτοκίνητο) και σταθερών (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, βιομηχανία) πηγών ρύπανσης διαφοροποιούνται έντονα [2]. Η επικρατέστερη κινητή πηγή μόλυνσης στα ανεπτυγμένα κράτη είναι αναμφισβήτητα το αυτοκίνητο, που κινείται παράγοντας ενέργεια με τις μηχανές εσωτερικής καύσης [1].

Πίνακας 1: Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι / έτος)					
	CO	SOx	NOx	H/C	Σωματίδια	Σύνολο
ΚΙΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ :						
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
ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΠΗΓΕΣ:						
Παρ.Ηλεκτρ.Ενέργ	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 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
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΝΟΛΑ	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.8

2.2 Επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία

Οι έντονες επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι απειλητικές και ο κίνδυνος άμεσος. Επιδημιολογικές και κλινικές μελέτες έχουν συσχετίσει διάφορους αέριους ρύπους με πολλά προβλήματα υγείας, ξεκινώντας από ένα κοινό κρυολόγημα έως διάφορους τύπους καρκίνου. Οι μελέτες αυτές σχετίζουν την ατμοσφαιρική ρύπανση με αναπνευστικά κυρίως νοσήματα. Η ανθρώπινη ευαισθησία στους αέριους ρύπους ποικίλει. Ο αριθμός των αερίων ρυπαντών και η διακύμανση των συγκεντρώσεων τους είναι πρακτικά άπειρος.

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα άχρωμο, άοσμο και αναφλέξιμο αέριο. Εκτιμάται ότι εκλύεται κατά 98% από φυσικές πηγές (οξείδωση ατμοσφαιρικού CH₄, επιφάνεια ωκεανών, ηφαίστεια, δασικές πυρκαγιές,

βακτηριδιακή δράση) και μόλις κατά 2% από ανθρωπογενείς πηγές (με κύρια την ατελή καύση υδρογονανθράκων, που συμβαίνει γενικά σε περιβάλλον καύσης χωρίς επάρκεια οξυγόνου) [3]. Σε ήπιες συγκεντρώσεις προκαλεί δημιουργία λιπαρού στρώματος στα αιμοφόρα αγγεία. Σε μεγαλύτερες οδηγεί σε ακαριαίο θάνατο. Η δράση του είναι προσθετική. Επιδρά στο κεντρικό νευρικό σύστημα ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των 10 ppm. Το CO μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στον αερόβιο μεταβολισμό του ανθρώπου. Ο λόγος είναι ότι αντιδρά κατά 200 φορές εντονότερα από το οξυγόνο με την αιμοσφαιρίνη σχηματίζοντας την ανθρακυλαιμοσφαιρίνη, η οποία αδρανοποιεί μέρος της αιμοσφαιρίνης εμποδίζοντας τη μεταφορά οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς και τα ζωτικά όργανα του ανθρώπινου οργανισμού. Η παρατεταμένη έκθεση σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί επίσης να προκαλέσει μείωση της φυσικής και πνευματικής υγείας του ανθρώπου [3]. Υπάρχουν στοιχεία ότι η κυκλοφορία του οξυγόνου στο αίμα επηρεάζεται όταν το επίπεδο της ανθρακυλαιμοσφαιρίνης φτάσει περίπου το 5% και αυτό προκαλείται όταν η συγκέντρωση του CO στον αέρα είναι 30 ppm. Τα επίπεδα του μονοξειδίου του άνθρακα σε αστικές περιοχές συχνά φτάνουν τα 50 ppm και μπορεί να αυξηθούν μέχρι και 140 ppm για μικρό διάστημα σε περίπτωση έντονης κυκλοφοριακής δραστηριότητας [1].

Τα οξείδια του θείου (SO_2 και SO_3) είναι ανόργανες, χημικές ενώσεις που παράγονται κατά την καύση καυσίμων που περιέχουν θείο ως πρόσμιξη και συμβάλλουν με περίπου 24.000.000 τόνους ανά έτος στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι επιπτώσεις των SO_x στον άνθρωπο περιλαμβάνουν ερεθισμό των βλενογόννων μεμβρανών του αναπνευστικού, ανάπτυξη χρόνιων ασθενειών (βρογχίτιδα), ερεθισμό των ματιών, και αιμορραγίες της μύτης. Ακόμα χειρότερος είναι ο συνδυασμός SO_2 και σωματιδίων, διότι το διοξείδιο του θείου αδρανοποιεί τη βλενογόνο του αναπνευστικού συστήματος, αφήνοντας έτσι τα σωματίδια να εισέλθουν βαθύτερα στους πνεύμονες.

Τα οξείδια του αζώτου συμβάλλουν κατά 10.000.000 τόνους ετησίως (μόνο στις ΗΠΑ) στην ατμοσφαιρική ρύπανση και γενικά βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του θείου. Το διοξείδιο του αζώτου είναι τοξικό αέριο με δυσμενείς επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα, ενώ μπορεί να προκαλέσει ζάλη και πόνους στην

κοιλιακή χώρα. Σχετίζεται με αναπνευστικά και καρδιακά προβλήματα, ευνοώντας χρόνιες αναπνευστικές παθήσεις όπως βρογχίτιδα και πνευμονία, ευαισθησία σε προερχόμενες από ιούς μολυσματικές ασθένειες και μεταβολές του ανοσοποιητικού συστήματος, ενώ σε έσχατες περιπτώσεις μπορεί να αποβεί θανατηφόρο [3].

Οι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προέρχονται τόσο από εκπομπές της βιομηχανίας, της αυτοκίνησης ή άλλων εφαρμογών, όσο και από την ίδια τη φύση, έχουν πολλές και ποικίλες αρνητικές επιδράσεις. Πολλοί υδρογονάνθρακες είναι καρκινογόνοι και πρέπει να αποφεύγεται η με οποιονδήποτε τρόπο εισαγωγή τους στους ζώντες οργανισμούς είτε δια μέσου της αναπνοής είτε δια μέσου της τροφικής αλυσίδας [1].

Η σωματιδιακή ύλη που περιπλανάται στην ατμόσφαιρα έχει ιδιαίτερες επιδράσεις διότι λόγω του πολύ μικρού μεγέθους της πλειονότητας των σωματιδίων, εισπνέονται και κατακρατούνται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Κρίσιμες παράμετροι που καθορίζουν την επικινδυνότητα των σωματιδίων είναι το μέγεθος και η χημική τους σύσταση. Σωματίδια έως περίπου 0.5 μm κατακρατούνται στη ρινική κοιλότητα, ενώ αυτά με διάμετρο μικρότερη των 0.5 μm συνήθως εναποτίθενται στην τραχεία των πνευμόνων [1]. Παραδείγματα ιδιαίτερα επικίνδυνων για την υγεία σωματιδίων αποτελούν ο αμίαντος (καρκινογόνος ουσία) και ο μόλυβδος, με δυσμενείς επιδράσεις στο νευρικό και νεφρικό σύστημα, ειδικά στους νέους οργανισμούς [3].

Εκτός από τους πρωτογενείς ρύπους, αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία προκαλούνται και από δευτερογενείς ρύπους, όπως τα φωτοχημικά οξειδωτικά, τα οποία προκύπτουν μέσω πολύπλοκων ατμοσφαιρικών αντιδράσεων που συμβαίνουν όταν ενεργές οργανικές ουσίες και NO_x συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο ηλιακό φως. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται η φωτοχημική αιθαλομίχλη ή φωτοχημικό νέφος, με βασικά συστατικά τα NO_x , O_3 , PAN (υπεροξυακύλια) και αλδεϋδες. Η φωτοχημική αιθαλομίχλη αναγνωρίζεται από την έντονη χαρακτηριστική οσμή (που προέρχεται από αλδεϋδες και φορμαλδεϋδη) και το καφετί χρώμα (NO_2 και σκέδαση φωτός από σωματίδια) και προκαλεί άμεσο ερεθισμό των ματιών

και του λαιμού, ενώ φαίνεται να σχετίζεται με αύξηση της συχνότητας του άσθματος [3].

Πίνακας 2: Κάποια σοβαρά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης με σημαντικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία (Πηγή : <http://www.ucy.ac.cy>)

Χρονολογία	Τοποθεσία	Προκαλούμενοι θάνατοι	Ασθενήσαντες
Δεκέμβρης, 1930	Βέλγιο (Muese Valley)	63	6000
Οκτώβρης, 1948	Donora, Pa	20	6000
26-30 Νοεμ., 1948	Λονδίνο	700-800	δεν υπάρχουν στοιχεία
21 Νοεμ., 1950	Μεξικό (Poza Rica)	22	320
5-9 Δεκ., 1952	Λονδίνο	4000	δεν υπάρχουν στοιχεία
Νοέμβρης, 1953	Νέα Υόρκη, πολιτεία	δεν υπάρχουν στοιχεία	δεν υπάρχουν στοιχεία
3-6 Ιαν., 1956	Λονδίνο	1000	δεν υπάρχουν στοιχεία
5-10 Δεκ., 1957	Λονδίνο	700-800	δεν υπάρχουν στοιχεία
26-31 Ιαν., 1959	Λονδίνο	200-250	δεν υπάρχουν στοιχεία
5-10 Δεκ., 1962	Λονδίνο	700	δεν υπάρχουν στοιχεία
7-22 Ιαν., 1963	Λονδίνο	700	δεν υπάρχουν στοιχεία
9 Ιαν.-12 Φεβ., 1963	Νέα Υόρκη, πολιτεία	200-400	δεν υπάρχουν στοιχεία
23-25 Νοεμ., 1966	Νέα Υόρκη, πολιτεία	δεν υπάρχουν στοιχεία	δεν υπάρχουν στοιχεία
24-30 Νοεμ., 1966	Νέα Υόρκη, Πόλη	168	δεν υπάρχουν στοιχεία

2.3 Επιδράσεις στο περιβάλλον

Η ρύπανση του αέρα προκαλεί εκτεταμένες καταστροφές όχι μόνο στην ανθρώπινη ζωή, αλλά και στη χλωρίδα και πανίδα, ρυπαίνει το έδαφος, επιδρά στο κλίμα, μειώνει την ορατότητα, μεταβάλλει την επίδραση της ακτινοβολίας με την γη.

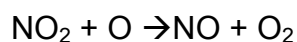
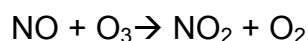
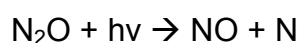
Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Τα κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, ο βαθμός συνεισφοράς τους μέχρι το 1988 και εκείνη που αναμένεται το 2040, αναφέρονται στον Πίνακα 3. Υπολογίζεται ότι τα τελευταία 100 χρόνια η συγκέντρωση του CO₂ έχει αυξηθεί περίπου κατά 30% και πάνω από 100% για το CH₄ και η ισχύς του φαινομένου του θερμοκηπίου αναμένεται να διπλασιαστεί στα επόμενα 50 χρόνια, με αναπόφευκτο

επακόλουθο την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1,5 έως 5 °C.

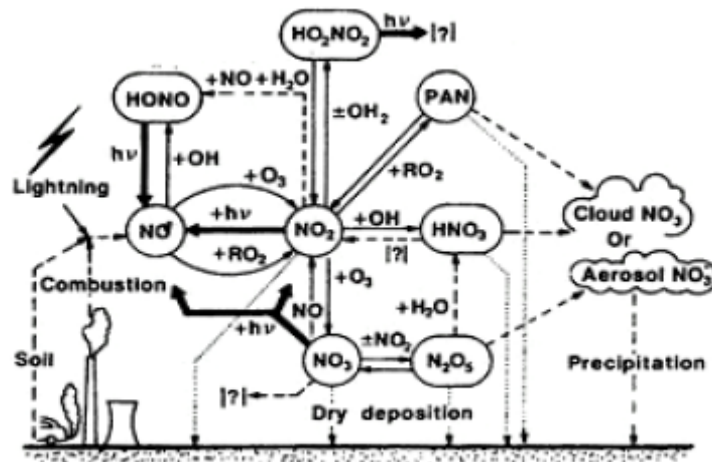
Πίνακας 3: Συμμετοχή των διαφόρων αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και προβλέψεις [Heck et al.,1995]

Αέριο	Χρόνος ζωής	% συμμετοχή Φ.Θ. (1988)	% συμμετοχή Φ.Θ. (2040)
CO ₂	200 χρόνια	48	37
CH ₄	11 χρόνια	17	12
O ₃ και άλλα	~ 3 μέρες	11	20
N ₂ O	120 χρόνια	6	9
CFC-11 CFC-12	65 χρόνια 110 χρόνια	18	22

Ένα άλλο σημαντικό φαινόμενο, το οποίο παρατηρήθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '80 στην περιοχή της Ανταρκτικής είναι η τρύπα του όζοντος. Η στοιβάδα του όζοντος της ατμόσφαιρας έχει πολύ μεγάλη σημασία για την προστασία των βιολογικών συστημάτων, καθώς φιλτράρει την ηλιακή ακτινοβολία προσροφώντας τις επικίνδυνες υπεριώδεις ακτίνες. Σημαντικός παράγοντας καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος θεωρείται η επίδραση των χλωροφθοριομένων υδρογονανθράκων (CFC's) στο όζον. Εξαιτίας της σταθερότητας που εμφανίζουν στην τροπόσφαιρα, παραμένουν σε αυτή για μεγάλα χρονικά διαστήματα, κατόπιν διαχέονται στη στρατόσφαιρα και αλληλεπιδρούν με το O₃. Ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η καταστροφική δράση του N₂O. Το υποξείδιο του αζώτου έχει μεγάλη διάρκεια ζωής (περίπου 120 χρόνια) καταφέροντας έτσι να φτάσει στην στρατόσφαιρα. Εκεί φωτοδιασπάται σε NO και δρα καταστροφικά για το στρατοσφαιρικό όζον, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται οι φωτοχημικές μεταβολές των NO_x στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 1: Μετατροπές των οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα

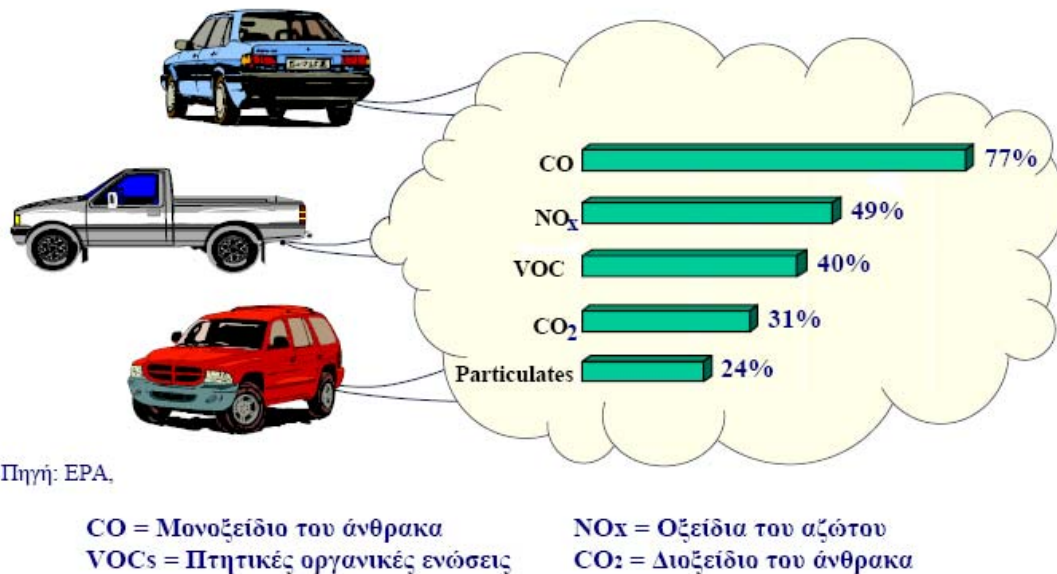
Ένα επίσης σημαντικό φαινόμενο, το οποίο σχετίζεται με την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι η όξινη βροχή. Με τον όρο όξινη βροχή εννοούμε την οξίνιση ($\text{pH} < 5$) του νερού της βροχής λόγω διάλυσης στις σταγόνες όξινων ουσιών. Προκαλείται κυρίως από τα οξείδια του θείου (SO_x) και του αζώτου (NO_x). Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο και τους υδατμούς και σχηματίζουν αντίστοιχα θειικό (H_2SO_4) και νιτρικό (HNO_3) οξύ, τα οποία στη συνέχεια, διαλυμένα στο νερό της βροχής ή στα σταγονίδια της ομίχλης, προσβάλλουν το νερό, το έδαφος, τα φυτά και τα ζώα. Έχουν παρατηρηθεί τεράστιες έκτασης καταστροφές δασών και καλλιεργειών από επεισόδια όξινης βροχής, αλλά και μαζικοί θάνατοι υδρόβιων οργανισμών.

2.4 Εκπομπές ρύπων και επιτρεπτά όρια

Η ατμοσφαιρική ρύπανση από τις κινητές πηγές αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα παγκοσμίου ενδιαφέροντος. Τα τελευταία 60 χρόνια ο αριθμός των αυτοκινήτων, σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει αυξηθεί στα 700 εκατομμύρια από τα

40 που ήταν στα μέσα του περασμένου αιώνα, και ενδέχεται να φθάσει τα 920 μέχρι το 2010.

Οι πλέον πρόσφατες έρευνες αναφέρουν πως η ρύπανση που προέρχεται από τα οχήματα είναι υπεύθυνη για το 77% του συνόλου των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, το 49% του συνόλου των εκπομπών μονοξειδίου του αζώτου και διαφόρων άλλων βλαβερών ουσιών.



Σχήμα 2: Ποσοστό (%) συνολικής ρύπανσης που προκαλείται από τα μέσα μεταφοράς

Αξίζει επίσης να αναφερθούμε στις εκπομπές του CO₂ για τις μεγαλύτερες χώρες από το 1997 μέχρι το 2005, σε σύγκριση με εκείνες του έτους βάσης, δηλ. του 1990. Όπως παρατηρούμε από τα στοιχεία του Πίνακα 4, οι εκπομπές του CO₂ δεν περιορίστηκαν. Αντίθετα, οι εκπομπές των ΗΠΑ είναι αυξημένες κατά 19% περίπου, της Αυστραλίας κατά 43% και της ΕΕ, μόλις κατά 6%.

	ΗΠΑ	ΕΕ	Αυστραλία	Ρωσία	Καναδάς	Κίνα	Ινδία
1990	5002,3	3334,7	277,9	2362,0	471,2	2429,0	184,4
1997	5577,6	3281,2	318,2	1529,0	524,5	3162,0	281,2
2005	5966,5	3531,1	397,6	2322,3	627,4	2568,6	447,7

Πίνακας 4: Εκπομπές CO₂ (σε εκατομμύρια τόνους) για διάφορες χώρες, 1990-2005
(Πηγή: εφημερίδα «Ελευθεροτυπία», 16/02/2005)

Τα παραπάνω καθιστούν σαφές ότι είναι επιτακτική η άμεση αλλαγή τεχνολογίας στα καταλυτικά συστήματα των οχημάτων με σκοπό την ελαχιστοποίηση ή ακόμα καλύτερα την εξάλειψη των εκπεμπόμενων ρύπων.

Στην Ευρώπη, αφορμές για την λήψη ουσιαστικών μέτρων για τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται από κινητές πηγές, αποτέλεσαν η Παγκόσμια Συνδιάσκεψη για το Περιβάλλον στο Ρίο το 1992 αλλά και το Πρωτόκολλο του Κιότο το 1997. Ωστόσο, οι στόχοι που έθεσε δεν χαρακτηρίζονται γενικότερα φιλόδοξοι, καθώς αφορούν μείωση 5% των εκπομπών, σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 σε πρώτη φάση (2008-2012), ποσοστό το οποίο κρίνεται ανεπαρκές. Την ίδια στιγμή επιστημονικές εργασίες αναφέρουν ότι για μια ορατή αντιστροφή της κατάστασης απαιτείται μείωση εκπομπών της τάξης του 60-70% σε σχέση με τις τιμές του 1990.

Η νομοθεσία για τα καυσαέρια των αυτοκινήτων στα κράτη-μέλη της Ε.Ε. βασίζεται σήμερα στη ρύθμιση ECE R15 ή στην Οδηγία περί καυσαερίων 70/220/ΕΟΚ και στις συμπληρώσεις τους. Μέχρι το 2000 ίσχυαν οι προδιαγραφές EU I και EU II. Από το 2000 μέχρι το 2005 ίσχυαν οι προδιαγραφές EU III και από το 2005 και μετά οι προδιαγραφές EU IV. Μέχρι το 2000 τα όρια των εκπομπών των C_xH_y+NO_x αναφέρονταν συνολικά, ενώ από το 2000 και μετά αναφέρονται ως ξεχωριστές οριακές τιμές. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα όρια εκπομπών βενζινοκινητήρων στην Ευρώπη από το 1990 μέχρι το 2010.

	CO	C _x H _y +NO _x	C _x H _y	NO _x
EU I: 1990-1995	2.72	0.97	-	-
EU II: 1995-2000	2.50	0.50	-	-
EU III: 2000-2005	2.30	-	0.20	0.15
EU IV: 2005-2010	1.0	-	0.10	0.08

Πίνακας 5: Όρια εκπομπών (g/km) βενζινοκινητήρων στην Ευρώπη από το 1990 μέχρι το 2010 με βάση τις προδιαγραφές EU I – EU IV

2.5 Τεχνολογίες καταστροφής αέριων ρύπων

Με τον όρο τεχνολογίες αντιμετώπισης της ρύπανσης ή τεχνολογίες αντιρρύπανσης εννοούμε τις τεχνολογίες εκείνες που αναπτύσσονται για να αντιμετωπίσουν ένα υπαρκτό πρόβλημα ρύπανσης, για να ελέγξουν δηλαδή τις εκπομπές κάποιας ρυπογόνου πηγής.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η χρήση συμβατικών καυσίμων έχει οδηγήσει σε μια άνευ προηγουμένου επιβάρυνση της ατμόσφαιρας σε ρύπους, οι οποίοι επιδρούν αρνητικά στην ανθρώπινη υγεία, ενώ παράλληλα ευθύνονται για μια σειρά επικίνδυνων φαινομένων τοπικής ή διασυνοριακής εμβέλειας (φωτοχημικό νέφος, φαινόμενο του θερμοκηπίου, τρύπα του όζοντος, όξινη βροχή).

Τα τελευταία χρόνια, περισσότερο από κάθε άλλη φορά η πετρελαϊκή και περιβαλλοντική κρίση, έχει οδηγήσει στην αναζήτηση νέων, εναλλακτικών τεχνολογιών, ικανών να άρουν σε μεγάλο βαθμό τα παραπάνω προβλήματα. Μια από τις πλέον εδραιωμένες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται από κινητές πηγές ρύπανσης, όπως είναι τα αυτοκίνητα, είναι ο Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας (Three Way Catalytic Converter) [4].

2.5.1 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x

Υπάρχουν δύο δυνατοί τρόποι μείωσης των εκπομπών NO_x : ο έλεγχος του σχηματισμού των NO_x (τροποποίηση διεργασιών καύσης) ή η μείωση των NO_x μετά το σχηματισμό τους (μέσω μετατροπής/αναγωγής τους σε N₂) [3].

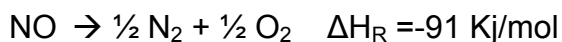
Η καταλυτική απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου μπορεί να επιτευχθεί είτε με καταλυτική διάσπαση :



είτε με εκλεκτική καταλυτική αναγωγή



Η άμεση διάσπαση του NO σε N₂ και O₂ αποτελεί μια ιδανική αντίδραση:



Η αντίδραση είναι ισχυρά εξωθερμική, για το λόγο αυτό η σταθερά ισορροπίας ευνοεί την αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Είναι ευρέως γνωστό ότι ο Cu-ζεόλιθος μπορεί να διασπάσει το NO άμεσα σε μοριακό οξυγόνο και άζωτο, όμως ο ζεόλιθος δεν είναι σταθερός σε συνθήκες υγρασίας. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρουσία περίσσειας οξυγόνου, το NO αντιδρά με ίση ποσότητα αμμωνίας για να δώσει N₂ και H₂O. Οι καταλύτες πρέπει να σχεδιαστούν έτσι ώστε και οι δυο αντιδράσεις , δηλαδή η οξειδωση της αμμωνίας και ο σχηματισμός του N₂O να παρεμποδιστούν [6].

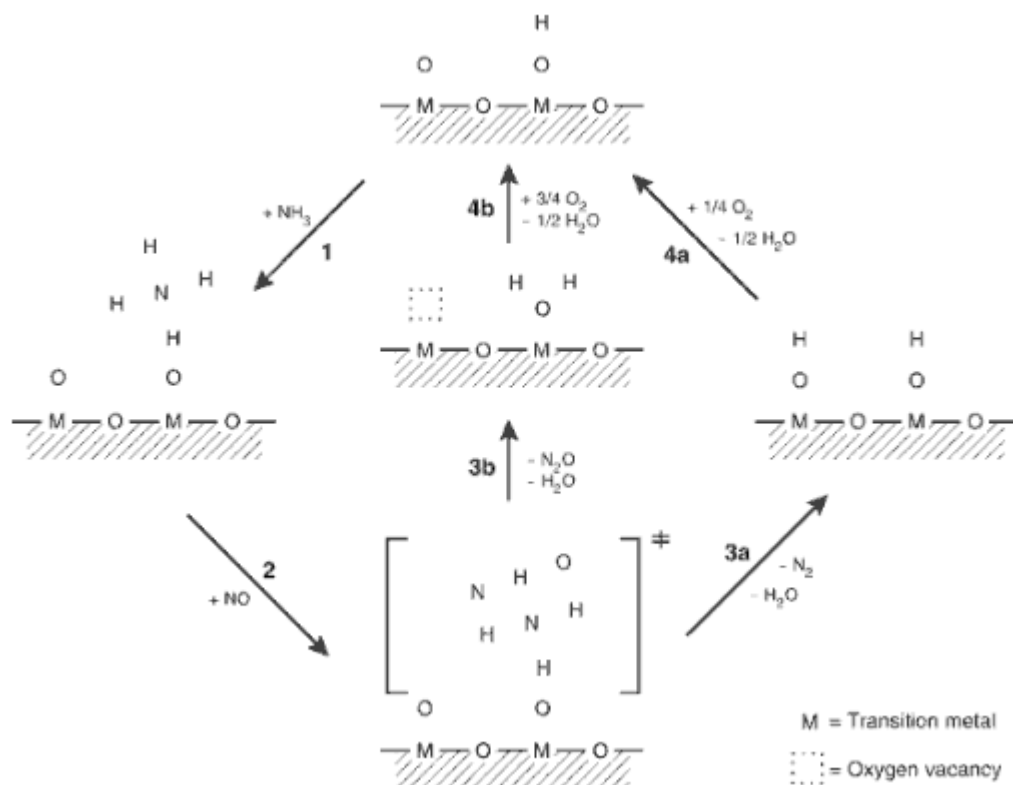
Η ανάπτυξη νέων καταλυτών για αναγωγή των NO_x από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, ειδικά από τα καυσαέρια των μηχανών diesel αποτελεί ένα σύγχρονο πρόβλημα προστασίας από την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Η απομάκρυνση των NO από τις εκπομπές των αυτοκινήτων αποτελεί μια ευρέως εφαρμοσμένη τεχνολογία. Πιο συγκεκριμένα το NO ανάγεται σε N₂ από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο με καταλύτη που περιέχει ευγενές μέταλλο, χρησιμοποιώντας στοιχειομετρικές αναλογίες οξειδωτικών και αναγωγικών στο αέριο μίγμα. Ένα σημαντικό θέμα αποτελεί η απομάκρυνση

των NO κάτω από οξειδωτικές συνθήκες (lean burn). Το σχετικό πρόβλημα της απομάκρυνσης των NO_x από τα καυσαέρια, παρουσία περίσσειας οξυγόνου, έχει αντιμετωπιστεί με τη διαδικασία της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής (Selective Catalytic Reduction, SCR).

Η δυσκολία στην αναγωγή των NO_x προκύπτει από την υψηλή συγκέντρωση του οξυγόνου στα αέρια των καυσαερίων, επειδή ο καταλυτικός μετατροπέας δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου.

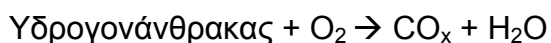
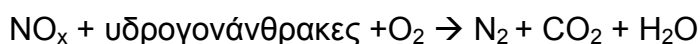
Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας αμμωνία ως αναγωγικό μέσο και χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση των NO_x από σταθερές πηγές σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, αλλά αυτή η διαδικασία είναι ακατάλληλη για μικρής κλίμακας εκπομπές NO_x σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, όπως στα καυσαέρια των diesel μηχανών [7]. Η αμμωνία αποτελεί ένα φθηνό αντιδραστήριο και μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί σε συμπιεσμένη (υγρή) μορφή. Το κύριο ενδιαφέρον αφορά ζητήματα ασφάλειας (τοξικότητα και κίνδυνος έκρηξης) και διαρροής της αμμωνίας. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό είναι απαραίτητο είτε να διατηρηθεί η αναλογία NH₃/NO στην τροφοδοσία κάτω από τη στοιχειομετρική ποσότητα ή να χρησιμοποιηθεί ένα τελικό στρώμα καταλύτη για να οξειδώσει εκλεκτικά την αμμωνία, η οποία διαρρέει από τον αντιδραστήρα. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες εμπορικών καταλυτών για τη διεργασία SCR-NH₃ (ευγενή μέταλλα, οξείδια των μετάλλων και ζεόλιθοι) [8].



Σχήμα 3 : Μηχανισμός εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO από NH₃ [6]

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη χρήση υδρογονανθράκων ως αναγωγικό μέσο, ακόμα και παρουσία περίσσειας οξυγόνου, χρησιμοποιώντας στερεούς καταλύτες, που περιέχουν χαλκό, αλούμινα, ζεόλιθους [7]. Οι υδρογονάνθρακες είναι ελαφρώς λιγότερο ακριβοί από την αμμωνία και είναι συνήθως λιγότερο τοξικοί [8].

Η τεχνολογία εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής (SCR) με υδρογονάνθρακες αποτελείται από τις ακόλουθες δύο αντιδράσεις οι οποίες είναι ανταγωνιστικές:



Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν:

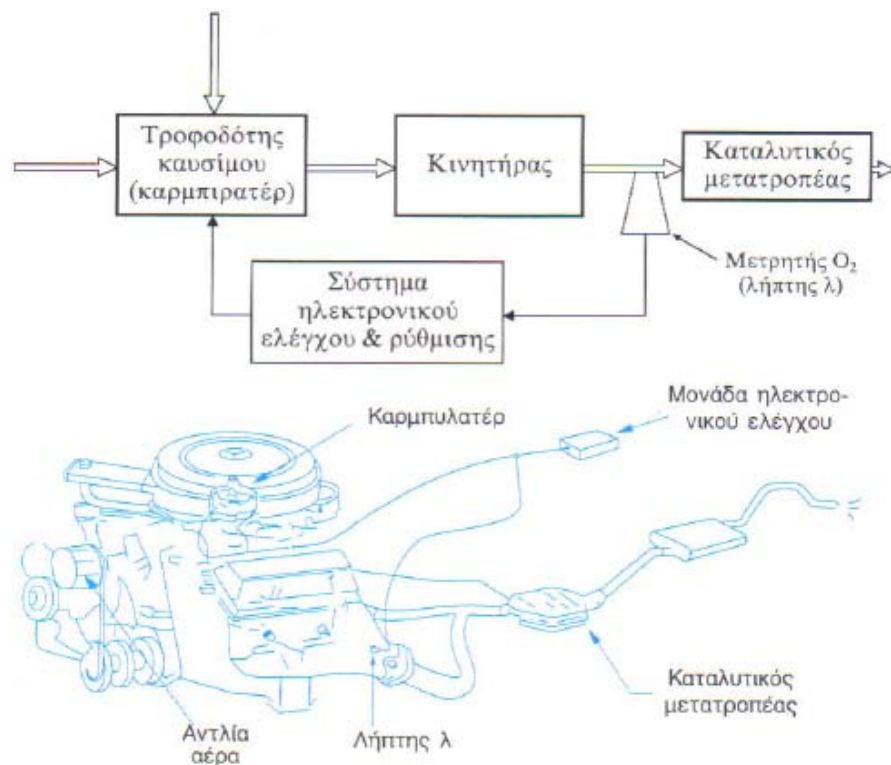
- την χρήση ήδη υπάρχοντος στα απαέρια αναγωγικού μέσου
- την ταυτόχρονη απομάκρυνση δύο ρύπων NO_x και άκαυστων υδρογονανθράκων

Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά SCR καταλυτών είναι τα εξής:

- υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος
- σταθερότητα απόδοσης με το χρόνο
- αντοχή στην παρουσία δηλητηρίων (SO_2 , H_2O , που συνυπάρχουν με τα NO_x στα απαέρια καύσης)
- αποφυγή εκπομπής νέων ρύπων (N_2O , CO)
- χαμηλό κόστος [3].

2.5.2 Καταλυτικός μετατροπέας

Ο καταλυτικός μετατροπέας είναι μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων του αυτοκινήτου (Σχήμα 4) και έχει ως σκοπό την μετατροπή των εκπεμπόμενων επικίνδυνων ρύπων (κυρίως άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HCs), οξείδια του αζώτου (NO_x) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO)) σε αβλαβή για την ατμόσφαιρα αέρια, όπως H_2O και CO_2 .



Σχήμα 4: Τοποθέτηση του καταλυτικού μετατροπέα στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων

Η ιστορία των καταλυτικών μετατροπών είναι σχετικά πρόσφατη. Η πρώτη τους εμφάνιση έγινε στις ΗΠΑ περίπου το 1974 μετά από μία, δια νόμου απαίτηση της μείωσης της τιμής των υδρογονανθράκων και του CO στην Καλιφόρνια τη δεκαετία του '60. Η Ευρώπη άρχισε να εμπλέκεται στην παραγωγή και τη χρήση τους μόλις το 1984, ενώ στην Ελλάδα άρχισαν να παρουσιάζονται το 1987. Σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό των αυτοκινήτων που κυκλοφορούν, αλλά και το σύνολο αυτών που παράγονται, είναι καταλυτικά.

Η εξέλιξη των καταλυτικών μετατροπών, λόγω των συνεχώς αυξανόμενων απαιτήσεων, ήταν ραγδαία και πέρασε από τα ακόλουθα στάδια:

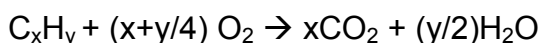
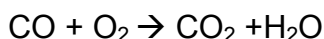
α) Ξεκίνησαν από τους οξειδωτικούς καταλυτικούς μετατροπείς (ή διοδικούς) που σκοπό είχαν την αντιμετώπιση κυρίως των CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων.

β) Πέρασαν στους καταλύτες διπλής κλίνης, στους οποίους ο οξειδωτικός μετατροπέας συνδυάζεται με ένα αναγωγικό, με στόχο την αντιμετώπιση και των οξειδίων του αζώτου.

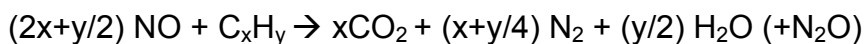
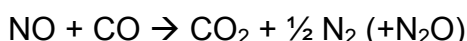
γ) Η νέα γενιά καταλυτικών μετατροπών είναι μιας κλίνης, οι λεγόμενοι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (Three Way Converters, TWC) και επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη μετατροπή όλων των ρύπων.

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

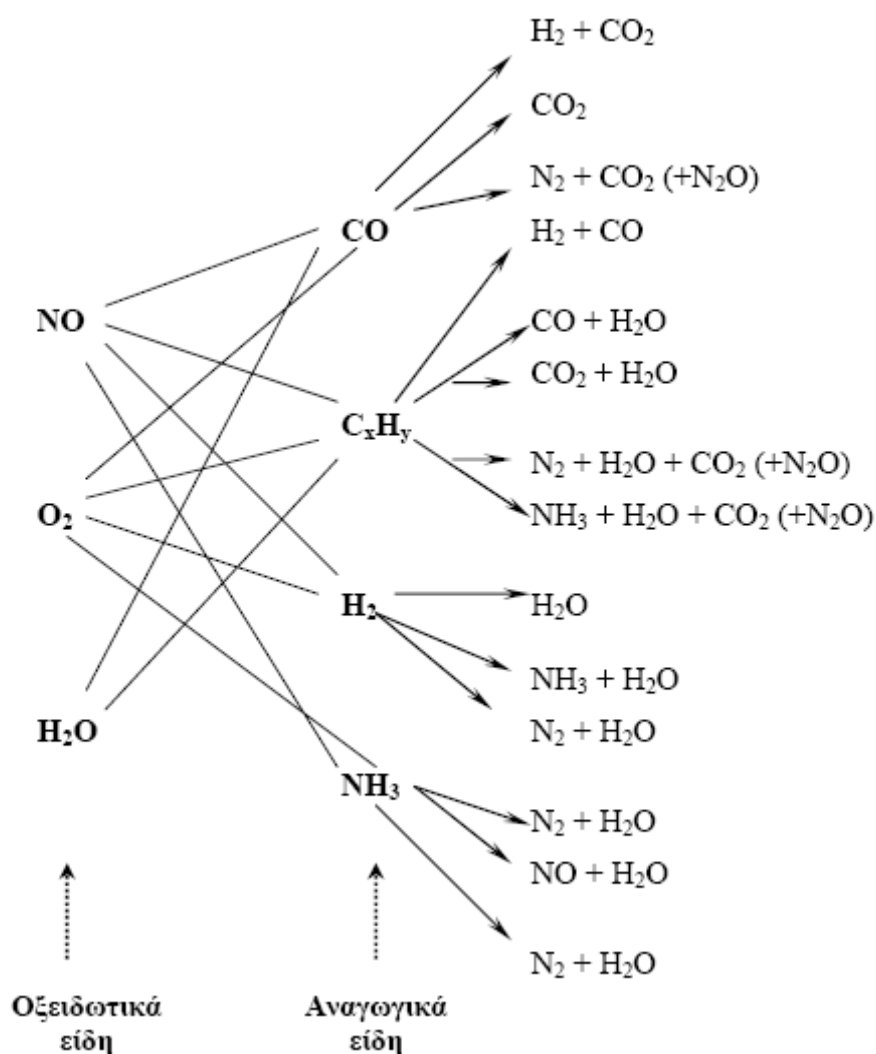
i) Αντιδράσεις οξείδωσης:



ii) Αντιδράσεις αναγωγής των NO_x:



Αυτές είναι μόνο μερικές, αν και οι κυριότερες από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στον μετατροπέα. Μια πληρέστερη εικόνα δίνεται στο σχήμα 5.



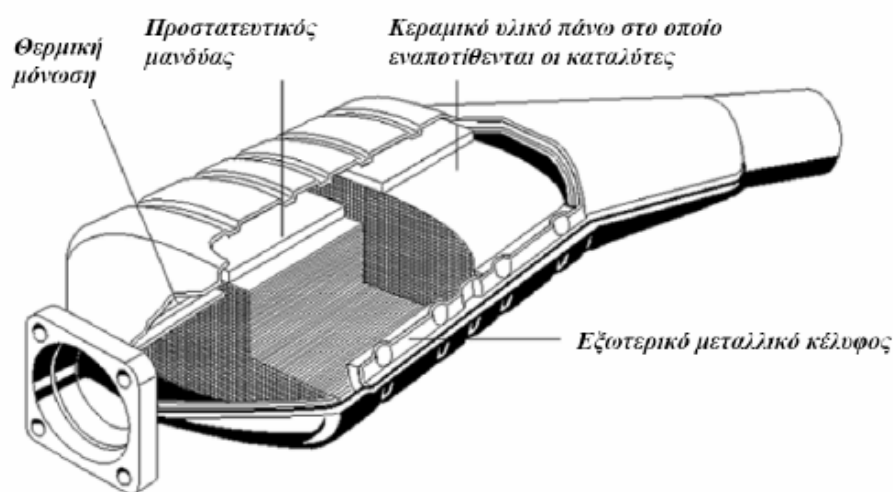
Σχήμα 5: Πιθανές χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον καταλυτικό μετατροπέα.

2.5.2.1 Μορφολογία τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα

Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από τα εξής μέρη:

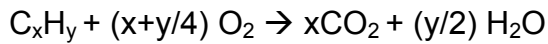
- Ένα μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα

- ii) Ένα κεραμικό (συνήθως) μονόλιθο. Ο μονόλιθος έχει κυψελοειδή μορφή με διαμήκη κανάλια μέσα από τα οποία εισέρχονται τα καυσαέρια. Το υλικό κατασκευής του είναι κορδιερίτης, ένα ιδιαίτερα θερμοανθεκτικό υλικό, με σχεδόν μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής.
- iii) Μια ενδιάμεση επίστρωση (wash coat) σε ποσότητα περίπου 20% κ.β., στην οποία είναι υποστηριγμένες οι καταλυτικά ενεργές φάσεις. Συνήθως επιλέγεται η γ - Al_2O_3 , υλικό που διαθέτει μεγάλη επιφάνεια για να διασπαρθούν με τη μέγιστη δυνατή διασπορά οι ενεργές φάσεις.
- iv) Τις καταλυτικά ενεργές φάσεις. Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας χρησιμοποιεί ως καταλυτικά ενεργές φάσεις τα μέταλλα Pt, Pd και Rh ή συνδυασμό από αυτά.
- v) Τον λήπτη λάμδα (λ). Είναι ένας ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρας οξυγόνου, ο οποίος ελέγχει την συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια (στο σημείο εσόδου τους στο μετατροπέα). Κατόπιν με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος, γίνεται αυτόματη ρύθμιση στην αναλογία στην αναλογία καυσίμου προς αέρα στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα, για την βελτιστοποίηση της διεργασίας καύσης του κινητήρα και της λειτουργίας του μετατροπέα.



Σχήμα 6: Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά του στοιχεία

Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα C_xH_y , που υποτίθεται αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο.



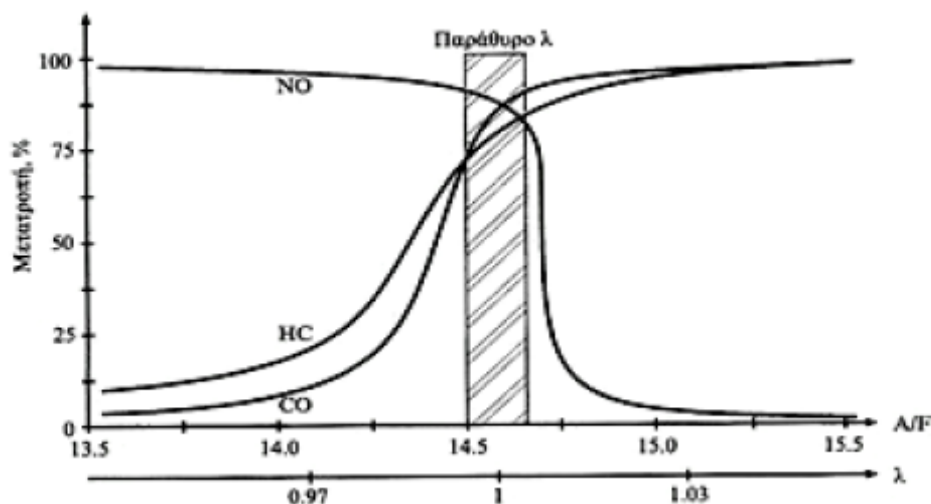
$$(Αέρας/Καύσιμο)_{στοιχ.} = (A/F)_{στοιχ.} = \frac{28.9(100/21)(x+y/4)}{12x+y} = 34.41 \frac{4(x/y)+1}{12(x/y)+1}$$

Ο λόγος x/y αντιστοιχεί στη μέση αναλογία αριθμού ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο καύσιμο. Για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην πράξη, ο στοιχειομετρικός λόγος A/F είναι περίπου ίσος με 14.7 (δηλαδή κάτι μεταξύ των μοριακών τύπων C_7H_{13} και C_7H_{14}).

Το πηλίκο της πραγματικής προς την στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου ονομάζεται δείκτης λ (ή λόγος ισοδυναμίας λ).

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

Για $\lambda > 1$ το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό (σε καύσιμο), ενώ για $\lambda < 1$ πλούσιο. Από τον μετατροπέα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων σε συνθήκες περίσσειας αέρα, δηλαδή για $\lambda > 1$, ενώ αντίθετα μια τέτοια κατάσταση δεν ευνοεί τις αναγωγικές δράσεις λόγω ανταγωνιστικής διάθεσης του οξυγόνου προς NO. Η απομάκρυνση των NO_x ευνοείται σε $\lambda < 1$ (αναγωγικές συνθήκες). Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς αυτορυθμίζονται ώστε να λειτουργούν σε μια περιοχή λ κοντά στην τιμή 1, με μια μικρή τάση προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος ($\lambda < 1$). Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο λ (Σχήμα 7). Ο λήπτης ανιχνεύει το O_2 και σε κάθε απόκλιση από τη στοιχειομετρική αναλογία ($\lambda = 1$), ενεργοποιεί αυτόματα μια μεταβολή στην ανάμιξη αέρα-καυσίμου στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα για την σχετική διόρθωση.



Σχήμα 7: Απόδοση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών συναρτήσει του λόγου αέρα/καύσιμο (A/F). Παράθυρο λ .

2.5.3 Κινητήρες lean burn

Οι κινητήρες φτωχής καύσης (lean burn) ευελπιστούν να λειτουργήσουν σε συνθήκες οξυγόνου, μιας και κάτω από αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται ολοκληρωτική καύση (αυξημένη απόδοση ανά ποσότητα χρησιμοποιούμενης βενζίνης). Παράλληλα, επιτυγχάνεται μειωμένη εκπομπή σε CO_2 ανά km κίνησης, ενώ και οι εκπομπές CO και HCs ελαχιστοποιούνται. Το σημαντικό μειονέκτημα το οποίο προς το παρόν αποτρέπει την χρήση τους είναι οι αυξημένες εκπομπές των NO_x .

Η υπάρχουσα τεχνολογία των TWCs δεν δύναται να αντιμετωπίσει ικανοποιητικά το πρόβλημα εφόσον υφίσταται μεγάλη περίσσεια οξυγόνου στα καυσαέρια που δρα ανταγωνιστικά στην μετατροπή των NO_x . Προς την κατεύθυνση της επίλυσης του προβλήματος η περιβαλλοντική κατάλυση αναζητεί νέα καταλυτικά υλικά που να μπορούν να λειτουργήσουν και κάτω από αυτές τις έντονα οξειδωτικές συνθήκες.

Από τα υλικά που διερευνώνται ως προς την χρήση τους σε κινητήρες lean burn, οι ζεόλιθοι και τα ευγενή μέταλλα έχουν συγκεντρώσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι και οι δυο αυτές κατηγορίες

καταλυτικών υλικών εμφανίζουν σημαντικά μειονεκτήματα, τα οποία προς το παρόν αποτρέπουν τη χρήση τους [4].

2.5.4 Καταλυτικές ιδιότητες των μετάλλων

Η λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα βασίζεται στις καταλυτικές ιδιότητες κυρίως τριών μετάλλων: του Λευκοχρύσου (Pt), του Παλλαδίου (Pd) και του Ροδίου (Rh). Η επιμέρους συνεισφορά καθενός από τα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Rh) στις αντιδράσεις καταστροφής ρύπων, που επιτελεί ο καταλυτικός μετατροπέας έχει ως εξής:

➤ Λευκόχρυσος (Pt)

Ο λευκόχρυσος αποτελεί έναν έξοχο καταλύτη για τη μετατροπή των CO και των υδρογονανθράκων μέσω αντιδράσεων οξειδωσης, αλλά εμφανίζει ασήμαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα προς N_2 για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x . Είναι πολύ ανθεκτικότερος των άλλων δύο ευγενών μετάλλων σε δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) από διάφορες προσμίξεις που εμπεριέχουν τα καυσαέρια.

➤ Παλλάδιο (Pd)

Το παλλάδιο είναι ένας καλός καταλύτης οξειδωσης του CO και ακόμα καλύτερος για την οξειδωση των υδρογονανθράκων. Η αναγωγική του δράση δεν είναι τόσο χαμηλή όσο του λευκόχρυσου, εντούτοις δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση. Ωστόσο, το παλλάδιο είναι το πιο φθηνό από τα άλλα ευγενή μέταλλα που έχει ένας καταλυτικός μετατροπέας, γι αυτό και το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον για την επέκταση της χρήσης του είναι ιδιαίτερα υψηλό.

➤ Ρόδιο (Rh)

Το ρόδιο είναι το συστατικό κλειδί για τη διάσπαση των οξειδίων του αζώτου, εφόσον έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής διασπαστικής ρόφησης του NO. Η εκλεκτικότητα N_2/N_2O που επιτυγχάνει προσεγγίζει το 100%.

Ωστόσο, είναι πολύ σπανιότερο (περίπου 1:15) των άλλων ευγενών μετάλλων, με αποτέλεσμα να είναι και σημαντικά ακριβότερο. Κάθε ενέργεια που θα οδηγούσε σε μερική ή ολική αντικατάστασή του στον καταλυτικό μετατροπέα – χωρίς μείωση της απόδοσης του μετατροπέα – θα είχε τεράστια οικονομικά οφέλη. Η μείωση επίσης της χρήσης του από περιβαλλοντική άποψη θα ήταν πολύ επιθυμητή, εφόσον θα αποφεύγαμε τη διατάραξη άλλης μιας ισορροπίας της φύσης (ο κύριος καταναλωτής Rh σήμερα είναι ο καταλυτικός μετατροπέας που το χρησιμοποιεί σε πολύ διαφορετικά ποσοστά, Rh:Pt=1:5 από αυτά που υποδεικνύει η φύση ~1:15).

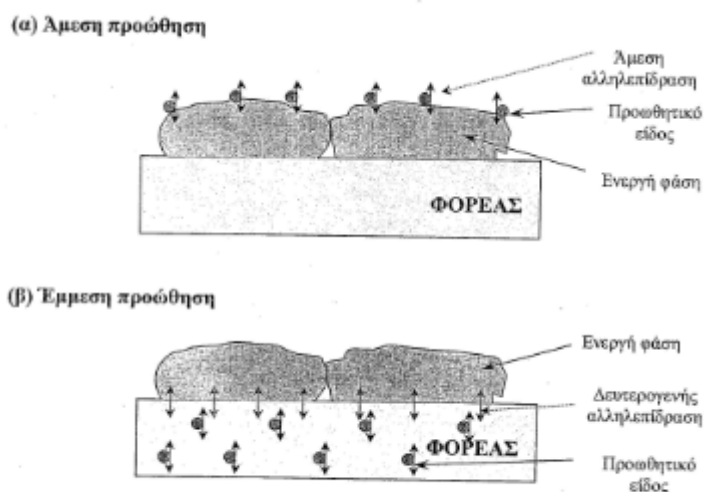
2.6 Προώθηση ή ενίσχυση στην κατάλυση

Με τον όρο προώθηση ή κλασσική προώθηση στην κατάλυση, εννοούμε την εφαρμογή μιας ή περισσότερων ουσιών, προωθητής ή προωθητές, οι οποίοι όταν προστεθούν σε σχετικά μικρές ποσότητες στον καταλύτη, αυξάνουν την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη καθώς και το ρυθμό της αντίδρασης. (Το αντίθετο του προωθητή είναι το δηλητήριο, δηλαδή μια ουσία που παρεμποδίζει την απόδοση του καταλύτη). Οι προωθητές συνήθως προστίθενται στον καταλύτη κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του (κλασσική ή χημική προώθηση).

Οι προωθητές διαδραματίζουν ένα ρόλο κλειδί στην ετερογενή κατάλυση. Η χρήση τους είναι κυρίαρχης σημασίας στο σχεδιασμό αποτελεσματικών εμπορικών καταλυτών [9].

Η κλασσική προώθηση στην κατάλυση επιτυγχάνεται με δύο κυρίως τρόπους: α) την απευθείας ή επιφανειακή προώθηση κατά την οποία ο προωθητής διασπείρετε στην επιφάνεια της ενεργούς φάσης, αλληλεπιδρά ηλεκτρονικά ή και στερεοχημικά απευθείας με αυτήν, επηρεάζοντας την καταλυτική συμπεριφορά των ενεργών κέντρων και β) την έμμεση προώθηση όπου η προωθητική ουσία αναμιγνύεται στον φορέα, τροποποιεί την δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φορέα, και αυτή η αλληλεπίδραση μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργό φάση που είναι σε επαφή με τον τροποποιημένο

φορέα (φαινόμενο DIMSI: Dopant Induced Metal Support Interactions). Οι μέθοδοι προώθησης άμεση και έμμεση δείχνονται παραστατικά στο Σχήμα 8 [2].



Σχήμα 8: Άμεσος και έμμεσος τρόπος προώθησης των καταλυτών

Όταν πάνω σε μια ενεργή φάση ενός μεταλλικού καταλύτη διασπείρουμε κάποια ουσία ή ροφηθεί κάποιο άλλο στοιχείο ή μόριο, υφίσταται μια ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και της ουσίας αυτής, με συνέπεια την τροποποίηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του καταλύτη (work function) για ρόφηση αντιδρώντων. Μια τέτοια τροποποίηση της ροφητικής ικανότητας του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο (ένταση και έκταση) ρόφησης των αντιδρώντων συστατικών, με αποτέλεσμα έντονες αλλαγές στις καταλυτικές του ιδιότητες στην συγκεκριμένη αντίδραση. Ο τρόπος με τον οποίο θα επηρεαστεί η ρόφηση κάποιου αντιδρώντος εξαιτίας της ύπαρξης μιας άλλης ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη, εξαρτάται άμεσα από τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα του μορίου του ροφημένου αντιδρώντος. Η ρόφηση μπορεί δηλαδή είτε να ενισχυθεί είτε να χαλαρώσει επηρεάζοντας είτε θετικά (προώθηση) είτε αρνητικά (δηλητηρίαση) την εν λόγω αντίδραση [2].

Οι προωθητές μπορούν να διακριθούν σε ηλεκτροθετικούς και ηλεκτραρνητικούς. Οι ηλεκτροθετικοί προωθητές (δότες ηλεκτρονίων) ενισχύουν την χημειορόφηση των ηλεκτρόφιλων (δέκτες) ροφημένων ειδών ενώ υποβαθμίζουν την χημειορόφηση των ηλεκρόφοβων (δότες) ειδών (χαλαρώνει ο δεσμός ρόφησης). Αντίθετα οι ηλεκτραρνητικοί προωθητές (δέκτες ηλεκτρονίων) ενισχύουν την χημειορόφηση των ηλεκρόφοβων (δότες) ροφημένων ειδών, ενώ υποβαθμίζουν την χημειορόφηση των ηλεκτρόφιλων (δέκτες) ειδών (χαλαρώνει ο δεσμός ρόφησης) [9].

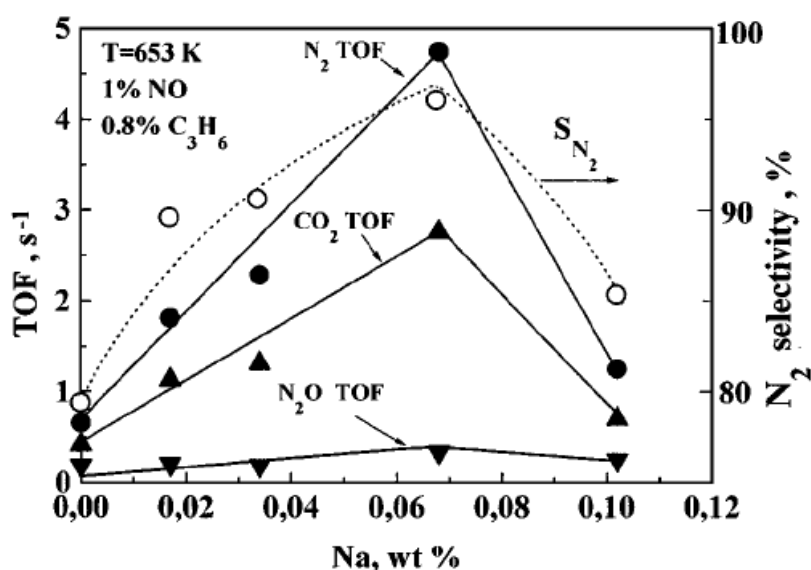
Η επιφανειακή προώθηση διαφόρων καταλυτικών συστημάτων από αλκάλια έχει γίνει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων. Οι περισσότερες από τις μελέτες της επίδρασης των αλκαλίων στην προσρόφηση αερίων στην επιφάνεια του καταλύτη αναφέρονται στο CO, NO, CO₂, O₂, H₂ και N₂, λόγω της σημασίας των ειδών αυτών σε πολλές καταλυτικές διαδικασίες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εστιάζεται στη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων της ομάδας του Pt από προωθητές με στόχο: α) τη μείωση της φόρτισης των ευγενών μετάλλων που απαιτούνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς και β) τη μείωση ή αντικατάσταση του Rh λόγω της σπανιότητας του συγκριτικά με τον Pt και το Pd (~1:15) και επομένως σημαντικά υψηλότερου κόστους. [10]

Οι προσπάθειες που γίνονται στον τομέα αυτό στοχεύουν στην τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων που σχετίζονται με την τριοδική καταλυτική χημεία, «ντοπάροντας» τον φορέα με πρόσθετα (όπως MoO₃ ή La₂O₃), ή χρησιμοποιώντας φορείς διαφορετικούς από την Al₂O₃ (όπως yttria-stabilized zirconia, (YSZ), TiO₂). Οι ενέργειες αυτές έχουν βελτιώσει σημαντικά την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα των ευγενών μετάλλων για την αναγωγή του NO σε N₂. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά κάποιες από αυτές.

Οι Burch και Watling μελέτησαν την επίδραση μεγάλου αριθμού προωθητών, συμπεριλαμβανομένων των Cs και K, σε καταλύτες Pt για την αναγωγή του NO από προπυλένιο κάτω από συνθήκες lean-burn (παρουσία περίσσειας 5% O₂), χωρίς να καταλήξουν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα από την επίδραση των δύο αλκαλίων [10]. Οι Alexandrou et al. απέδειξαν σημαντική

αύξηση της μετατροπής στην αντίδραση $\text{CO} + \text{NO}$ σε προωθημένους με Na καταλύτες Pt και Pd.

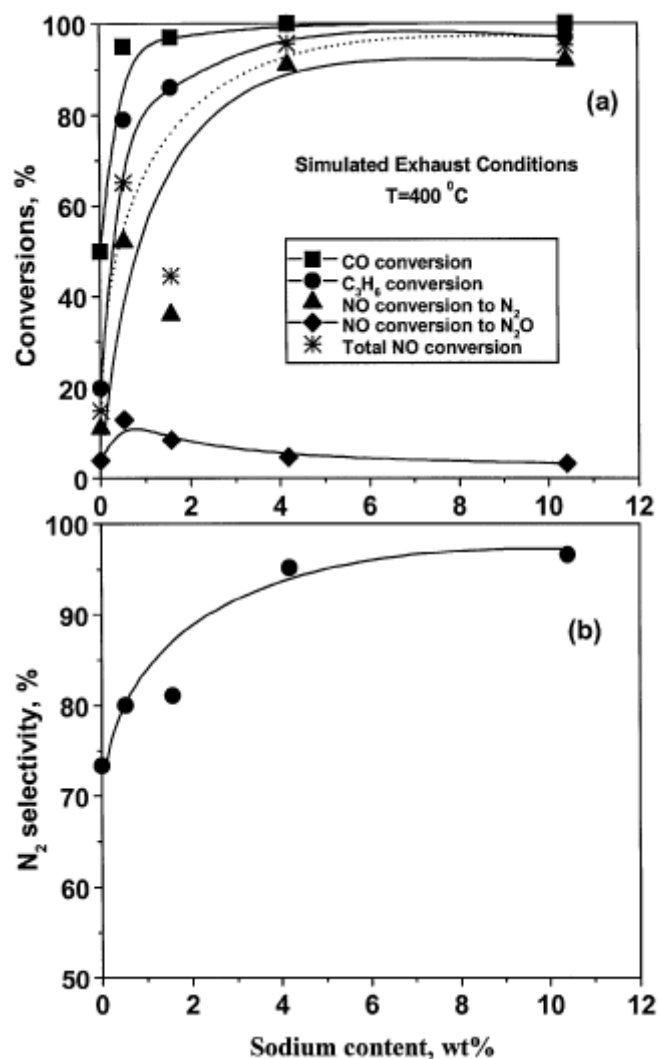
Οι Yentekakis et al. μελέτησαν την επίδραση του Na ως προωθητή σε καταλύτη Pd/YSZ κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο. Τα αποτελέσματα δείχνουν αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κατά μια τάξη μεγέθους, καθώς και σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας του συστήματος ως προς την παραγωγή N_2 , η οποία αυξάνεται από ~75% στον μη προωθημένο καταλύτη, σε 95% στον καταλύτη με τη βέλτιστη φόρτιση Na (0,068% Na). Η προώθηση με Na οφείλεται στην αλληλεπίδραση εμπλουτισμένου μετάλλου και NO από το νάτριο. Πιο συγκεκριμένα το Na αυξάνει την ισχύ της ρόφησης του NO σε σχέση με το προπυλένιο (ή το CO), μια ενέργεια η οποία συνοδεύεται με την εξασθένιση του δεσμού N-O. Συνεπώς διευκολύνεται η διάσπαση του NO στην επιφάνεια του μετάλλου [11].



Σχήμα 9 : Η επίδραση της φόρτισης του Na σε καταλύτη Pd/YSZ για συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης των αντιδρώντων στους ρυθμούς παραγωγής (TOF) N_2 , CO_2 και N_2O και στην εκλεκτικότητα προς N_2 [11].

Τα αποτελέσματα της επίδρασης του Na σε καταλύτη Pt/ γ -Al₂O₃ κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο είναι ακόμη πιο εντυπωσιακά. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε κατά δύο τάξεις μεγέθους και η εκλεκτικότητα προς N₂ αυξάνεται από ~15% στον μη προωθημένο καταλύτη σε μεγαλύτερες τιμές από 95% στον καταλύτη με τη βέλτιστη φόρτιση Na (4,18% Na). Συνεπώς ο Pt τείνει να συμπεριφέρεται όπως το Rh για το διαχωρισμό των μορίων του NO. Και στη μελέτη αυτή το μοντέλο προώθησης οφείλεται στην επαγόμενη από το Na αύξηση της ισχύος της ρόφησης του NO στον Pt σε σχέση με τη ρόφηση του προπυλενίου. Αυτό συνοδεύεται από εξασθένιση του δεσμού N-O, διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό τη διάσπαση του NO, η οποία διαδικασία θεωρείται ότι αποτελεί το αρχικό στάδιο της αντίδρασης [10].

Η ενίσχυση με Na σε καταλύτη Pt/ γ -Al₂O₃ μελετήθηκε από τους Konsolakis et al. σε συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (200-500°C) [12]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η προσθήκη του Na ενισχύει σημαντικά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO και, το σημαντικότερο αυξάνει την εκλεκτικότητα προς N₂ από ~75% στον μη προωθημένο Pt σε τιμές που προσεγγίζουν το 100% στον βέλτιστα προωθημένο με Na Pt (4.18%) με σχεδόν 100% μετατροπή του NO. Αξίζει να σημειωθεί ότι απαιτούνται σχετικά μικρές ποσότητες Na για τη σημαντική ενίσχυση της μετατροπής και των τριών ρυπαντών, CO, C₃H₆ και NO, η οποία προσεγγίζει το 100%.



Σχήμα 10 : Η επίδραση της φόρτισης του Na στην μετατροπή των αντιδρώντων (a) και στην εκλεκτικότητα προς N₂ (b) για συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας. Τα δεδομένα πάρθηκαν στους 400°C σε συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂)

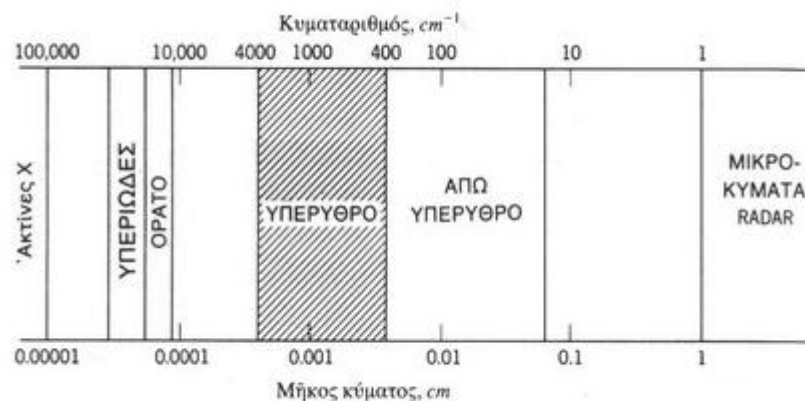
Οι αντιδράσεις μετατροπής των επιβλαβών εκπομπών σε λιγότερο επικίνδυνα συστατικά, όπως N₂, CO₂ και H₂O με τη βοήθεια καταλυτών είναι πολύ πολύπλοκες. Έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες για την εύρεση του πιθανού μηχανισμού των αντιδράσεων. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) για τη μελέτη της επίδρασης των προωθητών στο σχηματισμό των ροφημένων ειδών κατά την αναγωγή του NO σε διάφορους καταλύτες.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μπορεί να θεωρηθεί ως η πρώτη σημαντική μοντέρνα φασματοσκοπική τεχνική που έχει βρει γενική αποδοχή στην κατάλυση. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή της φασματοσκοπίας υπέρυθρου στην κατάλυση είναι να αναγνωρίσει τα προσροφημένα είδη και να μελετήσει τον τρόπο με τον οποίο τα είδη αυτά συγκρατώνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, η τεχνική είναι χρήσιμη στην αναγνώριση των φάσεων που παρουσιάζονται στα προκαταρκτικά στάδια του καταλύτη, κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του. Μερικές φορές το υπέρυθρο φάσμα των προσροφημένων μορίων που ερευνώνται, όπως το CO και το NO, δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τις θέσεις προσρόφησης που παρουσιάζονται στον καταλύτη.

2.7 Υπέρυθρη φασματοσκοπία

Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Ser William Herschel με πειράματα θερμικής ακτινοβολίας. Με ένα απλό πείραμα, κατά το οποίο τοποθετήθηκαν θερμόμετρα σε διαδοχικές θέσεις του φάσματος, βρέθηκε ότι το θερμόμετρο μετά το κόκκινο άκρο του φάσματος σημείωνε τη μεγαλύτερη θερμοκρασία δείχνοντας την ύπαρξη περισσότερης θερμότητας. Με τον τρόπο αυτό ανακαλύφθηκε η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος και συγχρόνως κατασκευάστηκε το πρώτο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο.

Η υπέρυθρη περιοχή βρίσκεται μεταξύ ορατού και ραδιομήματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, αλλά η πιο χρήσιμη περιοχή είναι από τα 4000 cm^{-1} ως τα 400 cm^{-1} (Σχήμα 11). Οι επιμέρους περιοχές της υπέρυθρης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι η εγγύς (near, NIR) $\lambda=12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, η μέση (mid, MIR) $\lambda=4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ και η άπω υπέρυθρη περιοχή (far, FIR) $\lambda=200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$.



Ἡ θέση τῆς υπέρυθρης περιοχῆς στὸ ηλεκτρομαγνητικὸ φάσμα.

Σχήμα 11: Η θέση της υπέρυθρης περιοχής στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής IR δίνονται συνήθως σε μικρόμετρα ($1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$), ενώ οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματάριθμους ($\bar{\nu}$). Ο κυματάριθμος που εκφράζεται σε μονάδες αντιστρόφων εκατοστομέτρων (cm^{-1}), είναι απλώς το αντίστροφο του μήκους κύματος :

$$\text{Κυματάριθμος, } \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1/\lambda \text{ (cm)}$$

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) αποτελεί μια από τις πιο συνήθεις φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιείται από τους οργανικούς χημικούς κυρίως ως μέθοδος προσδιορισμού (μη καταστρεπτική) της μοριακής δομής και ταυτοποίησης των ενώσεων. Η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί τα υπέρυθρα φασματοφωτόμετρα για ποσοτική ανάλυση καθώς και για πλήθος άλλων εφαρμογών.

Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι ότι ουσιαστικά οποιοδήποτε δείγμα σε οποιαδήποτε κατάσταση μπορεί να μελετηθεί. Υγρά, διαλύματα, σκόνη, ίνες, αέρια και επιφάνειες μπορούν να εξεταστούν με την κατάλληλη επιλογή τεχνικής για το κάθε δείγμα. Σαν συνέπεια της εξέλιξης των οργάνων, έχουν αναπτυχθεί ποικίλες νέες ευαίσθητες τεχνικές για την ανάλυση των δειγμάτων.

Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου είναι εμπορικά διαθέσιμα από το 1940 και τα όργανα αυτά στηρίζονταν σε πρίσματα που δρούσαν σαν στοιχεία

διασποράς. Η πιο σημαντική πρόοδος ωστόσο συνέβη με την εισαγωγή των φασματοφωτόμετρων μετασχηματισμού Fourier. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) βελτίωσε δραματικά την ποιότητα του υπέρυθρου φάσματος και ελαχιστοποίησε τον χρόνο που απαιτείται για την ανάλυση [14].

2.7.1 Υπέρυθρο Φάσμα

Η γραφική παράσταση της μετρούμενης ακτινοβολίας υπέρυθρου σε σχέση με τον κυματάριθμο είναι γνωστή ως υπέρυθρο φάσμα. Ένα υπέρυθρο φάσμα μπορεί να εξασφαλίσει και ποσοτικές πληροφορίες, όπως τη συγκέντρωση του μορίου στο δείγμα. Η ποσοτική ανάλυση σε ένα σύστημα FTIR υπολογίζεται από το νόμο του Beer, που σχετίζει τη συγκέντρωση με την απορρόφηση και έχει ως εξής :

$$A = \epsilon b c$$

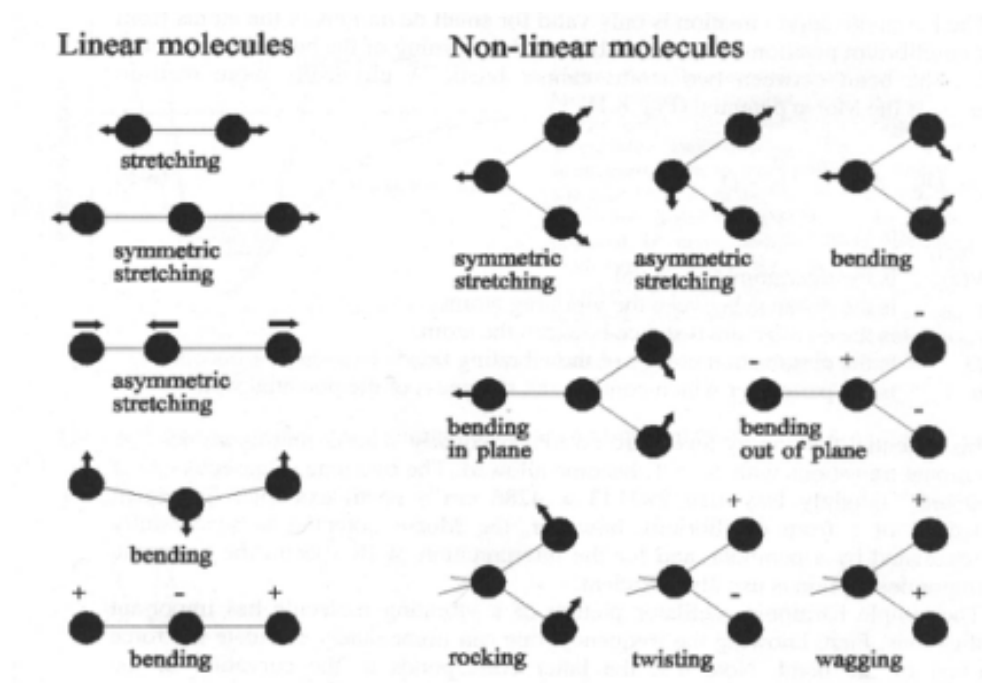
όπου A, η απορρόφηση που μετριέται από το ύψος της κορυφής του FTIR φάσματος, ϵ , η μοριακή απορροφητικότητα, b, το μήκος της διαδρομής και c, η συγκέντρωση [15].

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία αποτελεί μια αναλυτική τεχνική, η οποία βασίζεται στις δονήσεις των ατόμων ενός μορίου. Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις. Για το λόγο αυτό, ένα οργανικό μόριο απορροφά κάποια μήκη κύματος της ακτινοβολίας IR και άλλα όχι.

Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί τη διέγερση του μορίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες,. Η διαδικασία της απορρόφησης συμβαίνει μόνο αν υπάρχει μεταβολή στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Όταν ένα μόριο απορροφά

ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Με άλλα λόγια, το «ελατήριο» που συνδέει τα δύο άτομα διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται λίγο περισσότερο. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούμε να διαπιστώσουμε τις κινήσεις του μορίου μελετώντας το φάσμα IR. Οι σημαντικότεροι τύποι μοριακών δονήσεων είναι δονήσεις τάσης (stretching vibrations) και κάμψης (bending vibrations).[16]

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται οι βασικοί τύποι δονήσεων διαφόρων μορίων, γραμμικών και μη.



Σχήμα 12: Βασικές δονήσεις διαφόρων μορίων [16]

2.7.2 Ερμηνεία φασμάτων IR

Η πλήρης ερμηνεία ενός φάσματος IR είναι δύσκολη επειδή τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε εμφανίζονται δεκάδες μορφές επιμήκυνσης και κάμψης. Έτσι, ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης. Αυτή η πολυπλοκότητα είναι εξαιρετικά χρήσιμη, επειδή ένα φάσμα IR μπορεί να λειτουργήσει σαν ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος για μια συγκεκριμένη ένωση, καθώς το υπέρυθρο φάσμα δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, για τη φύση των ατόμων, τη διάταξη τους στο χώρο, και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Για το λόγο αυτό η περιοχή του φάσματος IR μεταξύ 1500 cm^{-1} και 400 cm^{-1} περίπου αποκαλείται περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος. Εάν δύο ενώσεις έχουν πανομοιότυπα φάσματα IR, τότε είμαστε βέβαιοι ότι είναι όμοιες.

Ευτυχώς δεν είναι απαραίτητο να ερμηνεύσουμε πλήρως ένα φάσμα IR προκειμένου να αποκτήσουμε χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή του μορίου. Οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες διαθέτουν συγκεκριμένες περιοχές απορρόφησης, που δεν διαφέρουν από ένωση σε ένωση. Η απορρόφηση για παράδειγμα μιας κετόνης $\text{C}=\text{O}$ εντοπίζεται σχεδόν πάντα στην περιοχή $1680\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$. Μαθαίνοντας πού εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διάφορων λειτουργικών ομάδων, είμαστε σε θέση να αποκτούμε δομικές πληροφορίες από τα φάσματα IR.

Για να θυμόμαστε τη θέση συγκεκριμένων απορροφήσεων IR, μπορούμε να χωρίσουμε την υπέρυθρη περιοχή από τις 4000 cm^{-1} ως τα 400 cm^{-1} σε τέσσερα τμήματα:

- Η περιοχή από τα 4000 ως τα 2500 cm^{-1} αντιστοιχεί σε απορροφήσεις που προκαλούνται από δονήσεις επιμήκυνσης (τάσης) των απλών δεσμών N-H , C-H , και O-H .
- Στην περιοχή $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ λαμβάνει χώρα η δόνηση επιμήκυνσης του τριπλού δεσμού. Εδώ απορροφούν τα νιτρίλια ($\text{RC}=\text{N}$) και τα αλκύνια.

- Στην περιοχή $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ απορροφούν όλοι οι διπλοί δεσμοί ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ και $\text{C}=\text{C}$)
- Η περιοχή κάτω από τα 1500 cm^{-1} είναι η περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος. Εδώ εμφανίζονται πολλές απορρόφησης $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{X}$ [17].

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις υπερύθρου μερικών λειτουργικών ομάδων.

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις IR μερικών λειτουργικών ομάδων [17]

Τάξη λειτουργικής ομάδας	Θέση απορρόφησης (cm^{-1})	Ένταση απορρόφησης
Αλκάνια, αλκυλομάδες $\text{C}-\text{H}$	2850-2960	Μέτρια ως ισχυρή
Αλκένια $=\text{C}-\text{H}$ $\text{C}-\text{C}$	3020-3100 1640-1680	Μέτρια
Αλκυλαλογονίδια $\text{C}-\text{Cl}$ $\text{C}-\text{Br}$ $\text{C}-\text{I}$	600-800 500-600 500	Ισχυρή Ισχυρή Ισχυρή
Αλκοόλες $\text{O}-\text{H}$ $\text{C}-\text{O}$	3400-3650 1050-1150	Ισχυρή, ευρεία Ισχυρή
Αμίνες $\text{N}-\text{H}$ $\text{C}-\text{N}$	3300-3500 1030, 1230	Μέτρια Μέτρια

Καρβονυλικές ενώσεις (οξέα, εστέρες, αλδεΐδες, κετόνες) C=O	1680-1750	Ισχυρή
Νιτρίλια C≡N	2210-2260	Μέτρια
Νιτροενώσεις NO ₂	1540	Ισχυρή
Καρβοξυλικά οξέα O-H	2500-3100	Ισχυρή, πολύ ευρεία

2.7.3 Fourier Transform Infrared (FTIR)

2.7.3.1 Φασματοφωτόμετρα

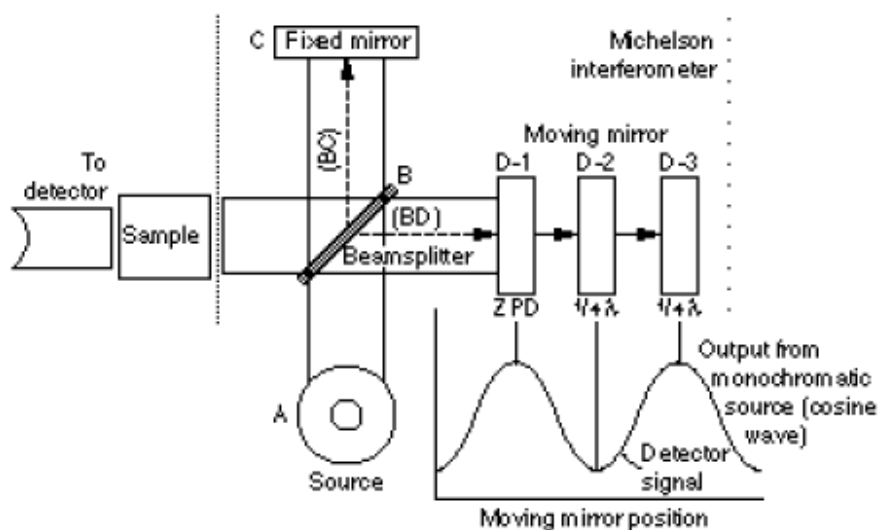
Για τη μελέτη της απορρόφησης ή εκπομπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, πιο συγκεκριμένα της υπερύθρου (IR), χρησιμοποιούνται όργανα, τα οποία διαχωρίζουν και μετρούν την ακτινοβολία και είναι τα φασματοφωτόμετρα διασποράς ή τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transformed Infrared, FTIR). Σε πρώιμο στάδιο, τα όργανα IR ήταν τύπου διασποράς και χρησιμοποιούσαν πρίσμα ή μονοχρωμάτορα για την ανάλυση της ακτινοβολίας. Τα όργανα διασποράς χαρακτηρίζονταν από αργή ανάλυση.

Ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου αποτελείται από τρία βασικά τμήματα: μια πηγή ακτινοβολίας, ένα μονοχρωμάτορα και ένα ανιχνευτή. Οι κύριες πηγές ακτινοβολίας IR είναι οι λυχνίες πυράκτωσης Globar και Nerst. Η λυχνία Globar αποτελείται από μια ράβδο ανθρακοπυριτίου θερμαινόμενη περίπου στους 1200 °C, ενώ η Nerst είναι μια κοίλη ράβδος από οξειδία θερμαινόμενη περίπου στους 1500 °C με ηλεκτρικό ρεύμα. Ο μονοχρωμάτορας

διαχωρίζει την ακτινοβολία σε επιμέρους μήκη κύματος. Οι περισσότεροι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στα φασματομέτρα διασποράς IR μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, σε θερμικούς ανιχνευτές, που μετρούν την επίδραση θέρμανσης που παράγεται από την υπέρυθρη ακτινοβολία και σε ανιχνευτές φωτονίων.

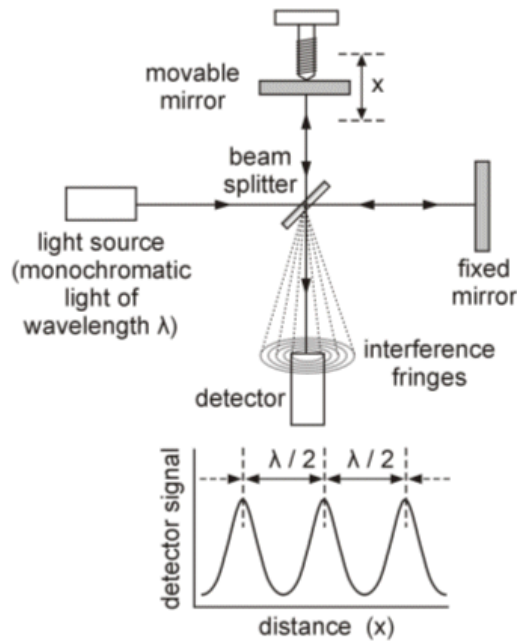
Τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού κατά Fourier (FTIR) έχουν σχεδόν αντικαταστήσει τα φασματομέτρα διασποράς στις περισσότερες εφαρμογές, λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητας και της ευαισθησίας τους. Έχουν επεκτείνει πολύ τις ικανότητες της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και έχουν εφαρμοστεί σε πολλές περιοχές που είναι πολύ δύσκολο ή σχεδόν αδύνατο να αναλυθούν με τη μέθοδο διασποράς.

Υπάρχουν τρία βασικά τμήματα των φασματομέτρων σε ένα σύστημα FT: η πηγή ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο (*interferometer*), και ο ανιχνευτής. Ένα απλουστευμένο διάγραμμα ενός χαρακτηριστικού φασματοφωμέτρου FTIR παρουσιάζεται στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13 : Διάγραμμα τυπικής διάταξης φασματοφωτομέτρου FTIR

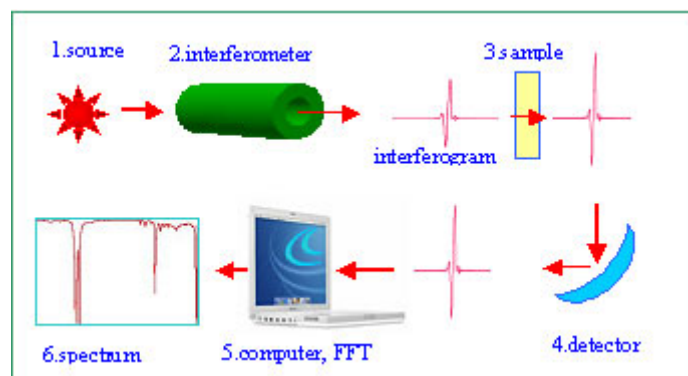
Το πιο σύνηθες συμβολόμετρο αποτελεί το Michelson συμβολόμετρο, το οποίο περιλαμβάνει μια πηγή φως, ένα σύστημα ενός σταθερού και ενός κινητού κατόπτρου και ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο, το οποίο δρα ως διαμοιραστής δέσμης (*beamsplitter*).



Michelson's interferometer (principle)

Σχήμα 14: Michelson's interferometer

Τα δύο κάτοπτρα είναι κάθετα το ένα στο άλλο. Η εισερχόμενη ακτινοβολία διαχωρίζεται σε δύο δέσμες που συμβάλλουν μεταξύ τους μέσω ημιδιαφανούς κατόπτρου. Η μία δέσμη διαβιβάζεται στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται στο κινούμενο κάτοπτρο. Αφού οι διαχωρισμένες δέσμες αντανακλώνται από τα δύο κάτοπτρα επανασυνδυάζονται στο beamsplitter. Λόγω των αλλαγών στη σχετική θέση του κινούμενου κατόπτρου στο σταθερό κάτοπτρο, αλλάζει ο τρόπος συμβολής τους. Το επανασυνδυασμένο σήμα που προκαλείται ονομάζεται συμβολόγραμμα (*interferogram*), το οποίο έχει κωδικοποιημένη κάθε υπέρυθρη συχνότητα σε αυτό. Το συμβολόγραμμα που προκύπτει περνά μέσα από το δείγμα για να στραφεί τελικά στον ανιχνευτή.



Σχήμα 15: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος FTIR [19]

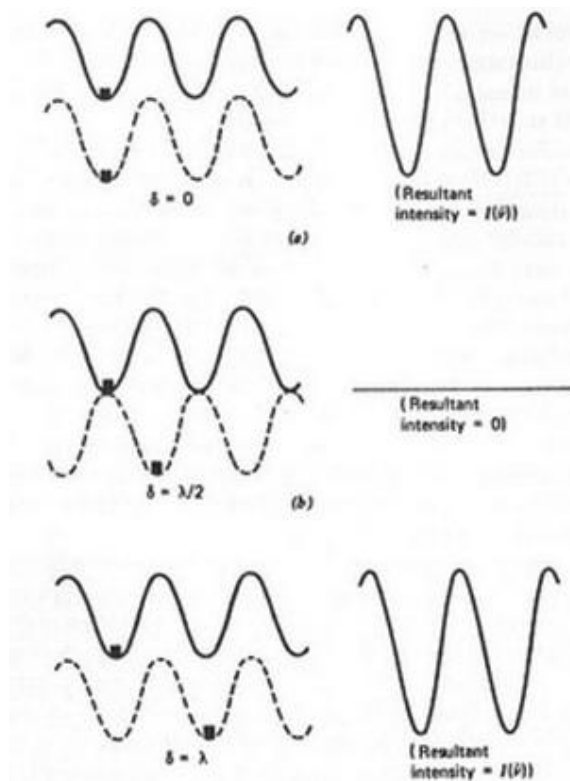
Πιο συγκεκριμένα, όταν το συμβολόγραμμα μεταβιβάζεται μέσα από το δείγμα, συγκεκριμένες συχνότητες της ενέργειας προσροφώνται από το δείγμα, λόγω της δόνησης των λειτουργικών ομάδων των μορίων. Μετά από την αλληλεπίδραση με το δείγμα, το υπέρυθρο σήμα αποτελεί μοναδικό χαρακτηριστικό του δείγματος. Η δέσμη ακτινοβολίας φτάνει τελικά στον ανιχνευτή και μετράται από αυτόν. Το συμβολόγραμμα το οποίο ανιχνεύεται δεν μπορεί άμεσα να ερμηνευθεί, αλλά θα πρέπει να αποκωδικοποιηθεί με μια ευρέως γνωστή μαθηματική λειτουργία, το μετασχηματισμό Fourier. Ο υπολογιστής μπορεί να εκτελέσει τον μετασχηματισμό Fourier και να εμφανίσει ένα φάσμα υπέρυθρου, το οποίο σχεδιάζει την απορρόφηση ή την εκπομπή σχετικά με τον κυματάριθμο.

Όταν ένα συμβολόγραμμα μετασχηματίζεται κατά Fourier, παράγεται ένα φάσμα απλής δέσμης. Το φάσμα απλής δέσμης είναι η γραφική παράσταση της απόκρισης του ανιχνευτή σε σχέση με τον κυματάριθμο. Το φάσμα απλής δέσμης που παράγεται χωρίς δείγμα ονομάζεται φάσμα υποστρώματος (*background*), το οποίο προκαλείται από το όργανο και το περιβάλλον. Το φάσμα υποβάθρου πρέπει πάντα να «τρέχει» κατά την ανάλυση του δείγματος κατά FTIR. Το φάσμα απλής δέσμης φαίνεται παρόμοιο με το φάσμα υποβάθρου εκτός από το ότι οι κορυφές των δειγμάτων τοποθετούνται επάνω στα παρασιτικά σήματα του οργάνου στο φάσμα. Για να εξαιρεθούν τα σήματα αυτά, το φάσμα του δείγματος πρέπει να ομαλοποιηθεί έναντι του φάσματος υποβάθρου, έτσι ώστε το τελικό φάσμα εκπομπής ή απορρόφησης

να είναι απαλλαγμένο από παρασιτικά σήματα και να παρουσιάζει μόνο τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του δείγματος. Μια τυπική δηλαδή διαδικασία λειτουργίας ενός FTIR έχει ως εξής: αρχικά λαμβάνεται το φάσμα του υποστρώματος (background) με τη συλλογή του συμβολογράμματος, και ακολουθεί η επεξεργασία των στοιχείων από τη μετατροπή μετασχηματισμού κατά Fourier.

Για την καλύτερη κατανόηση του συστήματος FTIR, έστω ότι έχουμε μια εξιδανικευμένη κατάσταση, όπου η εισερχόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία είναι μονοχρωματική, όπως μια πηγή laser. Όπως περιγράφηκε προηγουμένως, διαφορές στις πορείες μεταξύ των δύο διασπασμένων ακτινών δημιουργούνται λόγω των αλλαγών στη σχετική θέση του κινούμενου κατόπτρου στο σταθερό κάτοπτρο. Η διαφορά μήκους της συνολικής διαδρομής των ακτινοβολιών (*optical path difference*) από την πηγή μέχρι το σημείο στο οποίο συμβάλλουν ονομάζεται καθυστέρηση (*retardation*). Εάν οι δύο βραχίονες του συμβολομέτρου είναι ίσου μήκους οι δύο διαχωρισμένες ακτίνες μεταφέρονται ακριβώς μέσω της ίδιας διαδρομής. Οι δύο δέσμες είναι στην ίδια φάση μεταξύ τους και συμβάλλουν δημιουργικά, οδηγώντας στο μέγιστο την απόκριση του ανιχνευτή, αφού η ένταση της δέσμης που περνά από τον ανιχνευτή είναι το άθροισμα της έντασης του σταθερού και κινητού κατόπτρου. Η θέση αυτή του κινούμενου κατόπτρου ονομάζεται διαδρομή μηδενικής διαφοράς (*zero path difference, ZPD*).

Όταν το κινούμενο κάτοπτρο κινείται κατά μια απόσταση $\lambda/4$, το μονοπάτι (beamsplitter–κάτοπτρο–beamsplitter) αλλάζει σε $2 (\lambda/4)$, δηλαδή σε $\lambda/2$. Στις δυο δέσμες είναι 180° η μεταξύ τους φάση και συμβάλει καταστρεπτικά. Καθώς το κάτοπτρο κινείται σε απόσταση $\lambda/4$ ξανά, η διαφορά διαδρομής είναι τώρα $2 (\lambda/2)$, δηλαδή λ και έχει ως αποτέλεσμα πάλι ενισχυτική συμβολή. Ο τρόπος δηλαδή συμβολής των δύο δεσμών (ενισχυτικός ή καταστρεπτικός) εξαρτάται από τη διαφορά διαδρομής κάθε δέσμης και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας [18].



Σχήμα 16: Σχηματική αναπαράσταση της φάσης των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων από το σταθερό και κινητό κάτοπτρο

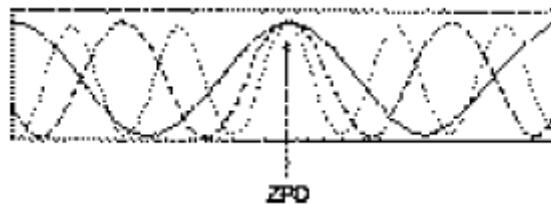
(a) zero path difference, (b) path difference $\lambda/2$, (c) path difference λ [20]

Η ενισχυτική ή καταστρεπτική συμβολή που λαμβάνει χώρα επηρεάζει την ένταση του φωτός σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, σαν ένα διάφραγμα να ανοιγοκλείνει τη δέσμη φωτός. Επομένως η δέσμη φωτός που περνά μέσα από ένα συμβολόμετρο είναι διαμορφωμένη (*modulated*). Οι διαμορφωμένες δέσμες φωτός δηλώνονται από το χρόνο ανά sec που διακόπτεται το φως και είναι γνωστές ως συχνότητα.

Όταν το κάτοπτρο κινείται με μια σταθερή ταχύτητα, όπως στο συμβολόμετρο Michelson, η ένταση της ακτινοβολίας που φτάνει στον ανιχνευτή ποικίλλει, σε ημιτονοειδή μορφή και παράγει το συμβολόγραμμα (*interferogram*) (Σχήμα 18). Το συμβολόγραμμα αποτελεί την καταγραφή του σήματος συμβολής. Είναι πραγματικά ένα φάσμα χρονικών περιοχών και καταγράφει τις αλλαγές στον ανιχνευτή έναντι του χρόνου. Εάν το δείγμα

απορροφά σε αυτήν την συχνότητα, το εύρος του ημιτονοειδούς κύματος μειώνεται από ένα ποσό ανάλογο προς το ποσό του δείγματος στη δέσμη.

Εάν ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία για συχνότητες τριών συστατικών οδηγούμαστε σε ένα πιο σύνθετο συμβολόγραμμα, το οποίο είναι το άθροισμα τριών μεμονωμένων συντονισμένων κυμάτων (Σχήμα 17).



Interferogram consisting of three modulated cosine waves. The greatest amplitude occurs at the point of zero path difference (ZPD).

Σχήμα 17: Συμβολόγραμμα τριών συντονισμένων συνημιτονοειδών κυμάτων [18]

Το συμβολόγραμμα περιέχει τις πληροφορίες από την ολόκληρη την περιοχή του IR. Μια μαθηματική λειτουργία γνωστή ως μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει το συμβολόγραμμα στο τελικό φάσμα IR, το οποίο είναι το γνωστό φάσμα περιοχών συχνότητας που παρουσιάζει την ένταση σε σχέση με τη συχνότητα.



Σχήμα 18: Τυπικό συμβολόγραμμα [21]

2.7.3.2 Ανιχνευτές

Οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές για ένα φασματοφωτόμετρο FTIR είναι οι deuterated triglycine sulfate (DTGS) και mercury cadmium telluride (MCT). Οι χρόνοι απόκρισης πολλών ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στα όργανα διασποράς IR (θερμοζεύγη) είναι πάρα πολύ αργοί για τους γρήγορους χρόνους ανίχνευσης (1 sec ή λιγότερο) του συμβολόμετρου. Ο ανιχνευτής DTGS έχει γρήγορη απόκριση διότι μετρά τις αλλαγές στη θερμοκρασία παρά την τιμή της θερμοκρασίας. Ο ανιχνευτής MCT είναι ένας ανιχνευτής φωτονίων, ο οποίος εξαρτάται από την κβαντική φύση της ακτινοβολίας και έχει επίσης πολύ γρήγορη απόκριση. Οι ανιχνευτές DTGS λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ οι ανιχνευτές MCT πρέπει να διατηρηθούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77°K) για να είναι αποτελεσματικοί. Γενικά, ο ανιχνευτής MCT είναι γρηγορότερος και πιο ευαίσθητος από τον ανιχνευτή DTGS.

Τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα FTIR είναι όργανα απλής δέσμης. Σε αντίθεση με τα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης, τα απλής δέσμης δεν λαμβάνουν το φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής σε πραγματικό χρόνο [18].

2.7.3.3 Χειρισμός δείγματος

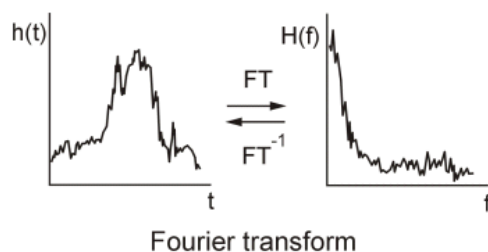
Στην υπέρυθρη περιοχή τα δείγματα μπορεί να είναι αέρια, υγρά ή στερεά. Ωστόσο, πολλά υλικά είναι αδιαφανή στην ακτινοβολία υπέρυθρου και πρέπει να διαλυθούν ή να αραιωθούν σε διαφανή υλικά προκειμένου να ληφθούν τα φάσματα. Κανένας διαλύτης δεν είναι διαφανής σε ολόκληρη τη μέση (mid) περιοχή IR. Ο αναλυτής συνήθως επιλέγει διαλύτες που έχουν διαφανή παράθυρα στην περιοχή ενδιαφέροντος. Οι ζώνες απορρόφησης των κοινών διαλυτών της υπέρυθρης περιοχής είναι από 20 μέχρι 15 μm . Οι περισσότεροι χρησιμοποιούμενοι είναι ο τετραχλωράνθρακας, ο διθειάνθρακας, και το χλωροφόρμιο. Πολικοί διαλύτες όπως νερό και αλκοόλες χρησιμοποιούνται σπάνια επειδή απορροφούν έντονα στη μέση περιοχή IR και

αντιδρούν με το NaCl, που χρησιμοποιείται συνήθως για τα παράθυρα των κυψελίδων. Για να αποφεύγονται απώλειες από ανάκλαση ή διάθλαση, η ακτινοβολία πρέπει να πέφτει κάθετα στο παράθυρο της κυψελίδας. Η οπτική διαδρομή των κυψελίδων είναι πολύ μικρή και οι υπέρυθρες ζώνες έχουν μάλλον μικρές μοριακές απορροφητικότητες. Συνεπώς απαιτούνται αρκετά πυκνά διαλύματα των απορροφούντων συστατικών για να έχουμε μετρήσιμες απορροφήσεις. Για μελέτη στο υπέρυθρο φάσμα χρησιμοποιούμε συγκεντρώσεις της τάξης του 0,5 με 10% κατά βάρος [18].

2.7.3.4 Μετασχηματισμός συμβολογράμματος σε φάσμα

Όπως έχουμε προαναφέρει ένα συμβολόγραμμα είναι ένας μεγάλος αριθμός από ημιτονοειδή σήματα τοποθετημένα μαζί. Σύμφωνα με τη θεωρία που αναπτύχθηκε από τον Fourier οποιαδήποτε μαθηματική λειτουργία (π.χ. μια γραφική παράσταση x,y) μπορεί να εκφραστεί σαν άθροιση ημιτονοειδών κυμάτων. Το συμβολόγραμμα αποτελεί άθροιση ημιτονοειδών κυμάτων, καθένα από το οποίο περιέχει πληροφορίες για τον κυματάριθμο της υπέρυθρης κορυφής και πληροφορίες για το πλάτος σχετικά με την ένταση της κορυφής στον κυματάριθμο. Ο μετασχηματισμός Fourier απλά υπολογίζει το υπέρυθρο φάσμα από το άθροισμα των ημιτονοειδών κυμάτων στο συμβολόγραμμα [23].

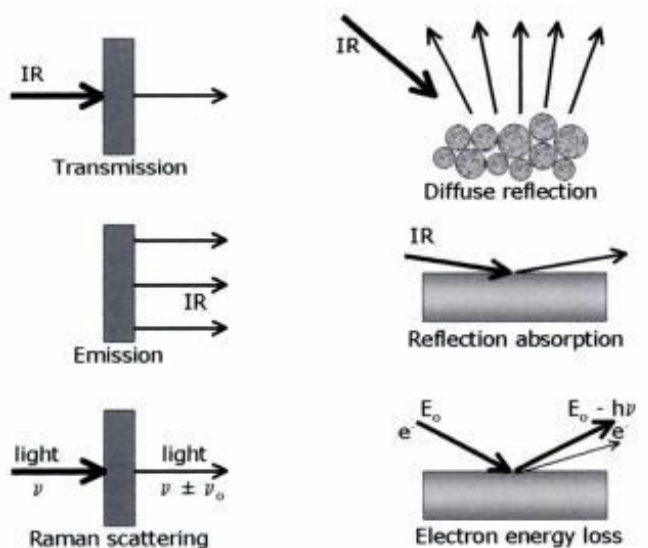
Βασική επιδίωξη ενός μετασχηματισμού είναι η μετατροπή ενός σήματος σε ισοδύναμη μορφή, όπου ορισμένες ιδιότητες είναι ευκολότερο να αναδειχθούν. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η αντιστρεψιμότητα του μετασχηματισμού, έτσι ώστε η επιστροφή από την μετασχηματισμένη μορφή του σήματος στην αρχική αναπαράσταση να είναι πάντοτε εφικτή. Μέσω του ορθού μετασχηματισμού Fourier (FT) ένα σήμα ως προς χρόνο, $h(t)$, μετασχηματίζεται σε σήμα ως προς συχνότητα, $H(f)$ και μέσω του αντιστρόφου μετασχηματισμού αντιστρόφως (FT^{-1}).



Σχήμα 19: Μετασχηματισμός Fourier [22]

2.7.4 Τεχνικές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Υπάρχουν πολλά είδη τεχνικών υπέρυθρου φασματοσκοπίας που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της επιφανειακής χημείας, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 20.



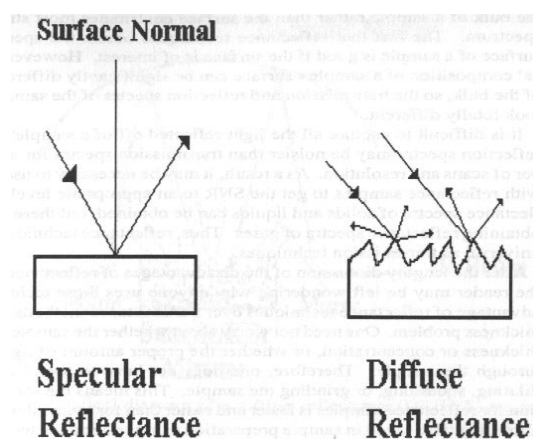
Σχήμα 20: Τεχνικές υπέρυθρης φασματοσκοπίας [16]

Οι πιο συνηθισμένες μορφές είναι η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετάδοσης (transmission) και η τεχνική διαχεόμενης ανάκλασης (diffuse reflectance IR, DRIFT). Η πιο σημαντική διαφορά της τεχνικής ανάκλασης

(reflectance) από την τεχνική μετάδοσης (transmission) είναι ότι η υπέρυθρη δέσμη ανακλάται από το δείγμα αντί να περνά μέσα από αυτό.

Η τεχνική μετάδοσης μπορεί να εφαρμοστεί εάν ο φορέας απορροφά ασθενώς και απαιτείται η προετοιμασία του δείγματος του καταλύτη (10-100 mg) υπό μορφή πελλέτας (δισκίου), ενώ στην τεχνική διαχεόμενης ανάκλασης (diffuse reflection), το δείγμα μπορεί να μετρηθεί ως σκόνη. Η τεχνική DRIFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε υγρά δείγματα, καθώς οι σταγόνες του διαλύματος μπορούν να ανακατευτούν με το αλεσμένο KBr. Αποτελεί επίσης μια ενδεδειγμένη τεχνική για δυνατό διαχωρισμό ή απορρόφηση σωματιδίων [16].

Όταν μιλάμε για ανάκλαση πρέπει να διευκρινίζουμε μια γραμμή που ονομάζεται ομαλή επιφάνεια (surface normal) και είναι κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος (Σχήμα 21). Η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης φωτός ορίζεται ως η γωνία που δημιουργείται από την εισερχόμενη ακτίνα φωτός και την ομαλή επιφάνεια. Η γωνία ανάκλασης ορίζεται ως η γωνία που εξέρχεται η ακτινοβολία με την επιφάνεια. Η κατοπτρική ανάκλαση (specular reflectance) εμφανίζεται όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης. Αυτός είναι ο τύπος ανάκλασης που εμφανίζεται σε λείες επιφάνειες, όπως καθρέπτες. Η διαχεόμενη ανάκλαση (diffuse reflectance) εμφανίζεται όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι συγκεκριμένη, αλλά η γωνία ανάκλασης ποικίλλει από 0 έως 360 μοίρες, και εμφανίζεται σε τραχιές επιφάνειες. [15]



Σχήμα 21: κατοπτρική ανάκλαση (specular reflectance) και διαχεόμενη ανάκλαση (diffuse reflectance) [15]

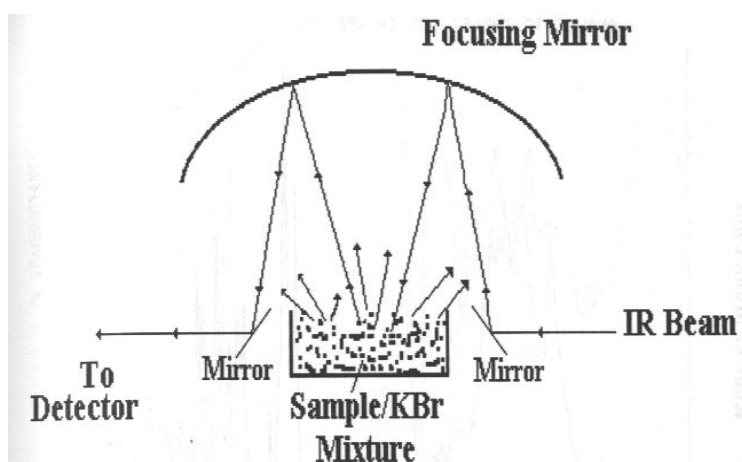
Η τεχνική διαχεόμενης ανάκλασης (DRIFT) παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα σε σχέση με την τεχνική απορρόφησης.

Η προετοιμασία του δείγματος είναι πιο απλή: οι καταλύτες σε σκόνη μπορούν να εξεταστούν χωρίς να πιεστούν σε δίσκους. Η προετοιμασία του δείγματος για την τεχνική DRIFT είναι παρόμοια με αυτή για τις πελλέτες KBr. Το δείγμα και το KBr αλέθονται ξεχωριστά για να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων. Το αλεσμένο δείγμα διαλύεται στο αλεσμένο KBr. Μερικοί καταλύτες (εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων και τη μορφολογία τους) μπορεί να είναι δύσκολο έως και αδύνατο να πιεστούν σε δίσκους, που είναι αρκετά λεπτοί για να μεταβιβάσουν την υπέρυθρη ακτινοβολία και γεροί ώστε να αντέξουν την ανάλυση στην φυσική τους θέση. Η τεχνική διαχεόμενης ανάκλασης μετρά τη διαχωρισμένη ακτινοβολία, που είναι κάθετη (complementary, συμπληρωματική) σε αυτή που μετράται στην transmission. Τα δείγματα καταλύτη σε σκόνη πρέπει να είναι λιγότερο ευαίσθητα στους περιορισμούς της διάχυσης από τα αντίστοιχα πιεσμένα σε δίσκους [24]. Αυτό σημαίνει ότι δεν σπαταλάτε χρόνος για να διαλυθεί το δείγμα και να πολτοποιηθεί και συνεπώς η προετοιμασία του δείγματος είναι πιο γρήγορη και πιο εύκολη. Το πλεονέκτημα αυτό του χρόνου κάνει την τεχνική DRIFT όλο και πιο δημοφιλή [15].

Η τεχνική διαχεόμενης ανάκλασης είναι μη καταστρεπτική. Το δείγμα διατηρείται ανέπαφο μετά τη λήψη του φάσματος, που σημαίνει ότι το δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω αναλύσεις.

Σημαντικό μειονέκτημα ωστόσο, της τεχνικής DRIFT αποτελεί το γεγονός ότι απαιτούνται ειδικά εξαρτήματα που τοποθετούνται σε τμήμα του φασματοφωτομέτρου. Τα εξαρτήματα αυτά περιέχουν κάτοπτρα για να συγκεντρώνουν την υπέρυθρη ακτίνα στο δείγμα, να μαζεύουν το ανακλώμενο φως και να το στέλνουν στον ανιχνευτή. Τα εξαρτήματα κοστίζουν 1000\$ ή και παραπάνω, δηλαδή πιο ακριβά από εκείνα που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία του δείγματος για την τεχνική μετάδοσης.

Τα εξαρτήματα της DRIFT είναι επίπεδα κάτοπτρα που κατευθύνουν την εισερχόμενη ακτινοβολία επάνω σε ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές συγκεντρωτικό κάτοπτρο. Το διάχυτο ανακλώμενο φως που μαζεύεται, μεταφέρει πληροφορίες για το δείγμα. Ένα δεύτερο σφαιρικό ή ελλειψοειδές κάτοπτρο συλλέγει την διάχυτη ανακλώμενη ακτινοβολία. Το φως ανακλάται από περισσότερα επίπεδα κάτοπτρα και συγκεντρώνεται στον ανιχνευτή. Το φάσμα του υποβάθρου (background) λαμβάνεται από καθαρό αλεσμένο KBr.



Σχήμα 22: Διάγραμμα εξαρτημάτων της τεχνικής DRIFT

Επιπλέον το βάθος της υπέρυθρης ακτίνας που εισχωρεί στο δείγμα, δεν είναι με ακρίβεια γνωστό. Σε ένα πείραμα ανάκλασης το βάθος διείσδυσης της υπέρυθρης ακτίνας καθορίζεται από τις ιδιότητες του δείγματος, της επιφάνειας και την γωνία πρόσπτωσης της ακτίνας. Είναι δύσκολο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια το μήκος διαδρομής, κάνοντας την ποσοτικοποίηση δύσκολη, καθώς το μήκος διαδρομής είναι μια σημαντική μεταβλητή στον προσδιορισμό της απορρόφησης του δείγματος.

Σε ένα πείραμα ανάκλασης τα τυπικά βάθη διείσδυσης είναι 1-10 εκατομμυριοστά (microns). Εφόσον αυτή είναι μια μικρή απόσταση η επιφάνεια του δείγματος συμβάλλει περισσότερο στο φάσμα. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την τεχνική μετάδοσης (transmission), όπου το σώμα του δείγματος παρά η επιφάνεια συμβάλλει πιο ισχυρά στο φάσμα. Το γεγονός ότι οι τεχνικές

ανάκλασης λαμβάνουν το φάσμα της επιφάνειας του δείγματος είναι καλό αν ενδιαφερόμαστε για την επιφάνεια. Ωστόσο η χημική σύσταση της επιφάνειας του δείγματος μπορεί να είναι εντελώς διαφορετική από το σώμα, και το φάσμα της τεχνικής μετάδοσης και της τεχνικής ανάκλασης του ίδιου δείγματος να είναι εντελώς διαφορετικό [15].

Οι εφαρμογές της τεχνικής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διαχεόμενης ανάκλασης (DRIFT) είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες στην φαρμακευτική και χημική βιομηχανία.

Η DRIFT αποτελεί επίσης μια εξαιρετική τεχνική για ποσοτική ανάλυση. Ωστόσο, η ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιώντας την τεχνική DRIFT απαιτεί αυστηρή προσοχή στις λεπτομέρειες του πειράματος. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για να συσχετίσει τη συγκέντρωση με το ύψος των κορυφών ονομάζεται Kubelka-Munk.

Η εξίσωση Kubelka-Munk έχει ως εξής :

$$KM = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \quad (1)$$

$$KM = k / s$$

όπου KM= το φάσμα σε Kubelka-Munk μονάδες

R_{∞} = η ανάκλαση

k= συντελεστής απορρόφησης

s= παράγοντας σκέδασης

Ο συντελεστής απορρόφησης k δίνεται από τη σχέση:

$k=2.303ac$, όπου a= απορροφητικότητα

c= συγκέντρωση

Άρα έχουμε $KM=2,303ac/s$

Όταν κάνουμε ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιώντας την τεχνική DRIFT, το φάσμα πρέπει να είναι σε μονάδες Kubelka-Munk, όπως πρέπει να είναι σε μονάδες απορρόφησης σε δείγματα στα οποία χρησιμοποιείται η τεχνική μετάδοσης (transmission). Πρακτικά το φάσμα του δείγματος καταγράφεται ως % μετάδοση και χρησιμοποιείται ως R_{∞} . Κατόπιν το λογισμικό του οργάνου χρησιμοποιεί την εξίσωση (1) για να υπολογίσει το φάσμα Kubelka-Munk.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματικό μέρος

3.1 Παρασκευή καταλυτών

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε φορέας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich) με ειδική επιφάνεια BET, $S = 155 \text{ m}^2/\text{g}$. Προζυγισμένη ποσότητα του φορέα αναμιγνύεται, υπό συνεχή ανάδευση, με τρις-απεσταγμένο H_2O σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Η εναπόθεση του μετάλλου (Pt) γίνεται με την χρήση πρόδρομου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης ($\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$), από το οποίο λαμβάνεται τέτοια ποσότητα ώστε ο τελικός καταλύτης να περιέχει 0.5% κ.β. σε μέταλλο. Κατά παρόμοιο τρόπο γίνεται και η προσθήκη Na στην περίπτωση των ενισχυμένων με Na καταλυτών, με την λήψη των αναγκαίων ποσοτήτων προωθητή από πρόδρομο διάλυμα NaNO_3 , ώστε να προκύψει ο προωθημένος καταλύτης $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ με 10% κ.β. Na. Μετά την πάροδο 30 min στο προκύπτον διάλυμα εφαρμόζεται ήπια θέρμανση (60°C) για επαρκή χρόνο (3 – 4 hrs), μέχρι το υλικό να πάρει μία κρεμώδη μορφή. Στη συνέχεια το σχηματιζόμενο γαλάκτωμα τοποθετείται σε πορσελάνινη κάψα και οδηγείται για ξήρανση στους 110°C για 24 hrs. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πύρωση του καταλύτη σε φούρνο, υπό ατμόσφαιρα αέρα, στους 600°C για χρονικό διάστημα 2 hrs για την διάσπαση των νιτρικών των προδρόμων ενώσεων.

Μετά την πύρωση ακολουθεί χειρονακτική κονιορτοποίηση των καταλυτικών συστημάτων με τη βοήθεια γουδιού και κοσκίνισμα μέχρι κάποιο επιθυμητό βαθμό για την συλλογή κλάσματος των σωματιδίων με μέση διάμετρο μικρότερη από τα 100 μm [25].

Στον Πίνακα 7 αναφέρονται όλοι οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και οι % κ.β. περιεκτικότητες στα επιμέρους συστατικά.

Πίνακας 7: Οι εξεταζόμενοι καταλύτες και οι % κ.β. περιεκτικότητες στα επιμέρους συστατικά (μέταλλο, προωθητής, φορέας)

Καταλύτης	Σύσταση καταλύτη (%κ.β.)		
	Pt	Na	Al ₂ O ₃
Al	-	-	100
Pt/Al	0.5	-	99.5
Na/Al	-	10	90
Pt(Na10)/Al	0.5	10	89.5

3.2 Πειράματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων DRIFT χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή πειραματική συσκευή, η οποία αποτελείται από τα εξής τμήματα (Σχήμα 23):

➤ Σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής

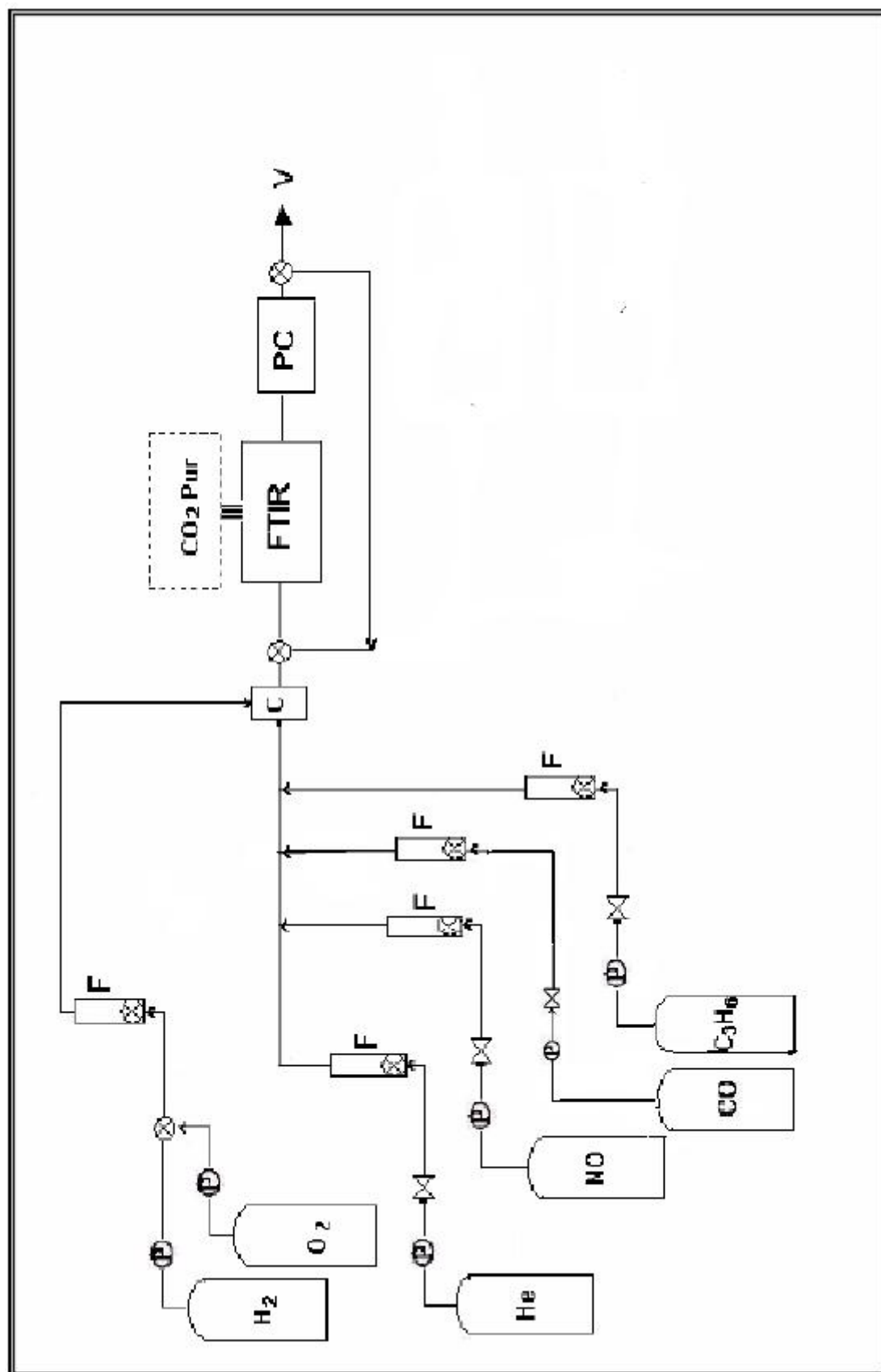
Το σύστημα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων και είναι εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, βαλβίδες, και ροόμετρα για την επιλογή του μίγματος των αερίων, που πρόκειται να διαβιβαστεί στο κελί του φασματοφωτομέτρου. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν 7.83% NO σε He, 10% C₃H₆, 10% CO σε He, 20.7% O₂ και 100% H₂. Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης τα παραπάνω αέρια αραιώνονται επιπλέον με He μεγάλης καθαρότητας (99.999%) .

➤ Φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000

Το φασματοφωτόμετρο Excalibur FTS 3000 είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή υδραργύρου καδμίου τελλουρίου MCT, (Mercury – Cadmium -

Telluride) που ψύχεται με υγρό άζωτο (σε θερμοκρασία 77K) και με IR κελί (Specac, Environmental Chamber DRIFT model), το οποίο είναι σχεδιασμένο για in situ ανάλυση δειγμάτων.

- Ηλεκτρονικό υπολογιστή, για την επεξεργασία των δεδομένων



Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης (P: ρυθμιστής πίεσης, F: ροόμετρο, C: θάλαμος ανάμιξης, V: απαγωγός)

Κάθε δείγμα καταλύτη που μελετάται, τοποθετείται σε IR κελί, υπό μορφή λεπτόκοκκης σκόνης (~80mg) με επιμελώς επίπεδη επιφάνεια, έτσι ώστε να μεγιστοποιήσουμε την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Κατά τη διάρκεια των IR μετρήσεων οι εξωτερικοί καθρέφτες καθαρίζονται με ξηρό αέρα, απαλλαγμένο από CO₂, ο οποίος προέρχεται από ένα σύστημα καθαρισμού αέρα (claind Italy, CO₂ – PUR model).

Το αέριο μίγμα διοχετεύεται στο IR κελί σε πίεση 1 bar, μέσα από μια σειρά ξεχωριστών ρυθμιστών ροής της πίεσης (MKS type 247). Η συνολική παροχή για κάθε IR πείραμα είναι 80 cm³/min.

Πριν από κάθε IR πείραμα πραγματοποιείται προεργασία της επιφάνειας του καταλύτη, η οποία έχει ως εξής:

- i. Οξειδωση με 20.7% O₂ σε He στους 400 °C για 30 min
- ii. Καθαρισμός με He στους 400 °C για 30 min
- iii. Αναγωγή με 20% H₂ σε He στους 400 °C για 1 hr
- iv. Καθαρισμός με He στους 400 °C για 30 min
- v. Λήψη φασμάτων υποβάθρου (background) υπό ροή He μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων σε στοιχειομετρικό λόγο (0,1% NO + 0,1067% C₃H₆ + 0,7% CO + 0,78% O₂), με σκοπό τη μελέτη των ροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια μη προωθημένων και προωθημένων με Na καταλυτών Pt. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν είναι οι Pt/Al₂O₃, Al₂O₃, Pt(Na10)/Al₂O₃ και Na/ Al₂O₃.

Σε άλλη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η δραστικότητα των ροφημένων ειδών NO_x με το αναγωγικό μέσο σε δείγμα καταλύτη Pt/Al₂O₃. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών, το δείγμα μελετήθηκε πρώτα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες (0,1%NO + 0,78%O₂) για μια ώρα στους 200 °C, ενώ κατόπιν ακολούθησε εναλλαγή των συνθηκών από οξειδωτικές σε αναγωγικές

(0,1067% C_3H_6 + 0,7% CO) προκειμένου να μελετηθούν οι αλλαγές στην ένταση των δεσμών IR συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας.

Επίσης μελετήθηκε η δραστηριότητα των ροφημένων ειδών NO_x με το αναγωγικό μέσο σε δείγμα προωθημένου με νάτριο καταλύτη Pt/Al_2O_3 , μετά από έκθεση του δείγματος σε NO , $NO+O_2$ και $NO+O_2+CO$ στους 200 °C στην περιοχή 2800-1200 cm^{-1} .

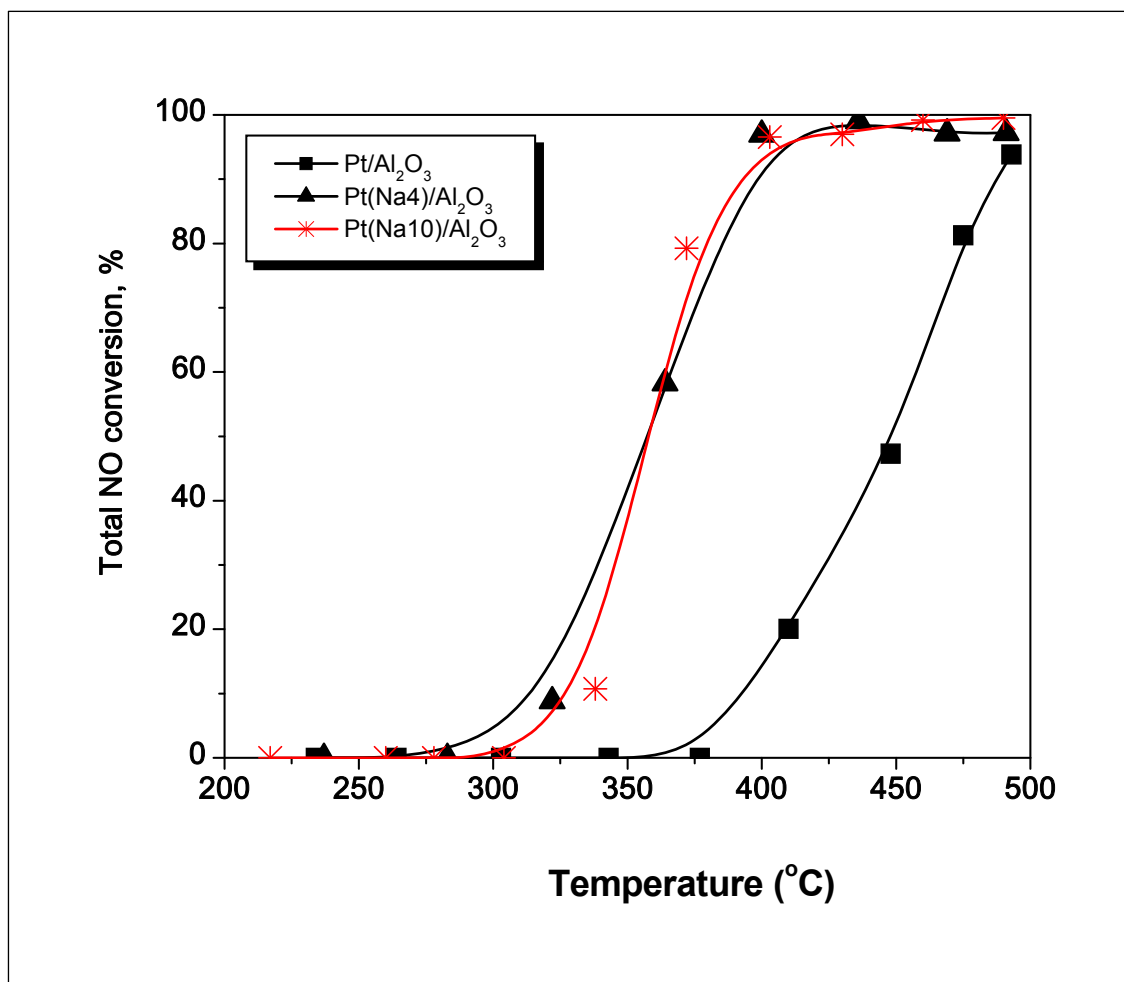
Η προεργασία του δείγματος καθώς και η διαδικασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας για τη λήψη των φασμάτων περιγράφονται αναλυτικά στον Πίνακα Ι στο Παράρτημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αποτελέσματα - Ανάλυση αποτελεσμάτων

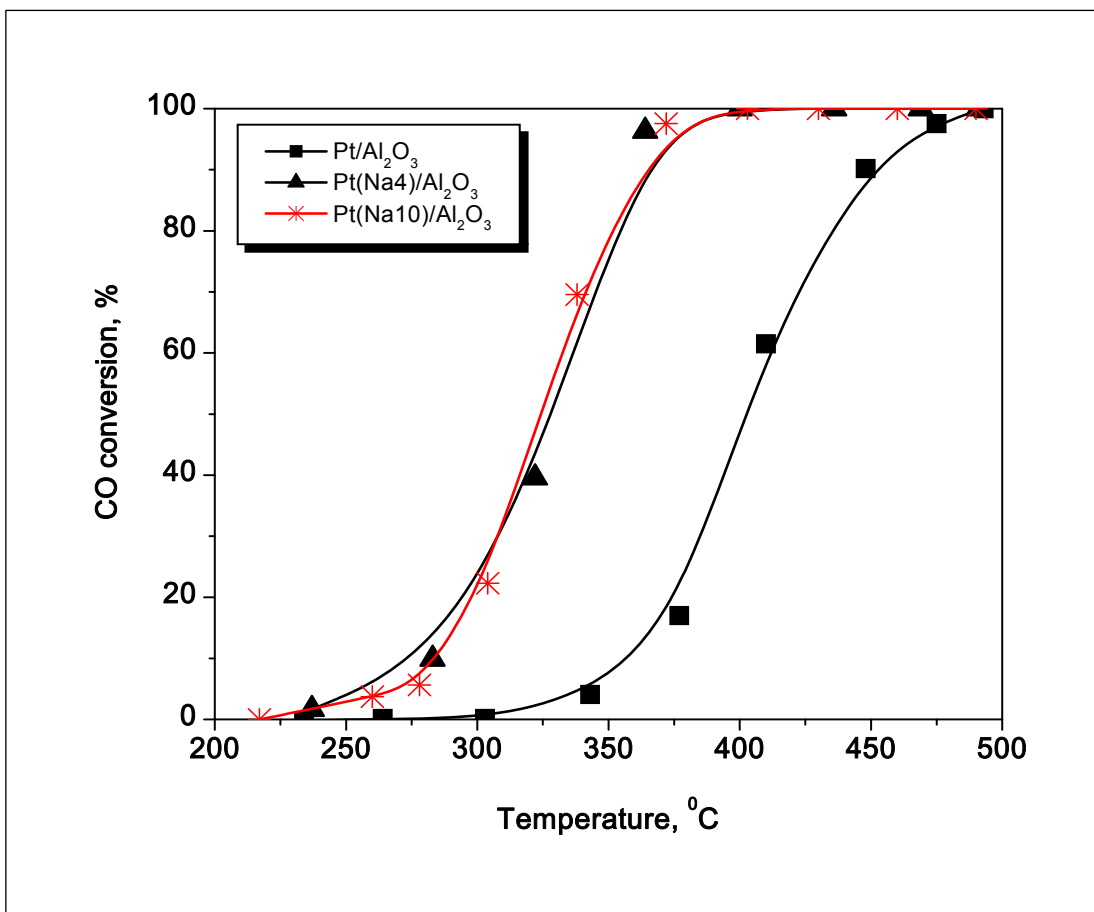
4.1 Επίδραση του Na σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας, περιγράφεται η απόδοση των καταλυτών Pt/Al₂O₃ λόγω ενίσχυσης με Na, όπως μελετήθηκε από τους Konsolakis et al. σε συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (200-500°C) [12]. Στο διάγραμμα του Σχήματος 24 παρουσιάζεται η συνολική μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας στον μη προωθημένο καταλύτη (Pt/Al₂O₃), καθώς και στους ενισχυμένους με 4% κ.β. σε Na (Pt(Na4)/Al₂O₃) και 10% κ.β. (Pt(Na10)/Al₂O₃). Τα δεδομένα πάρθηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης σε στοιχειομετρικό λόγο (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂) με συνολική παροχή 80 cm³/min και βάρος καταλύτη 8 mg.



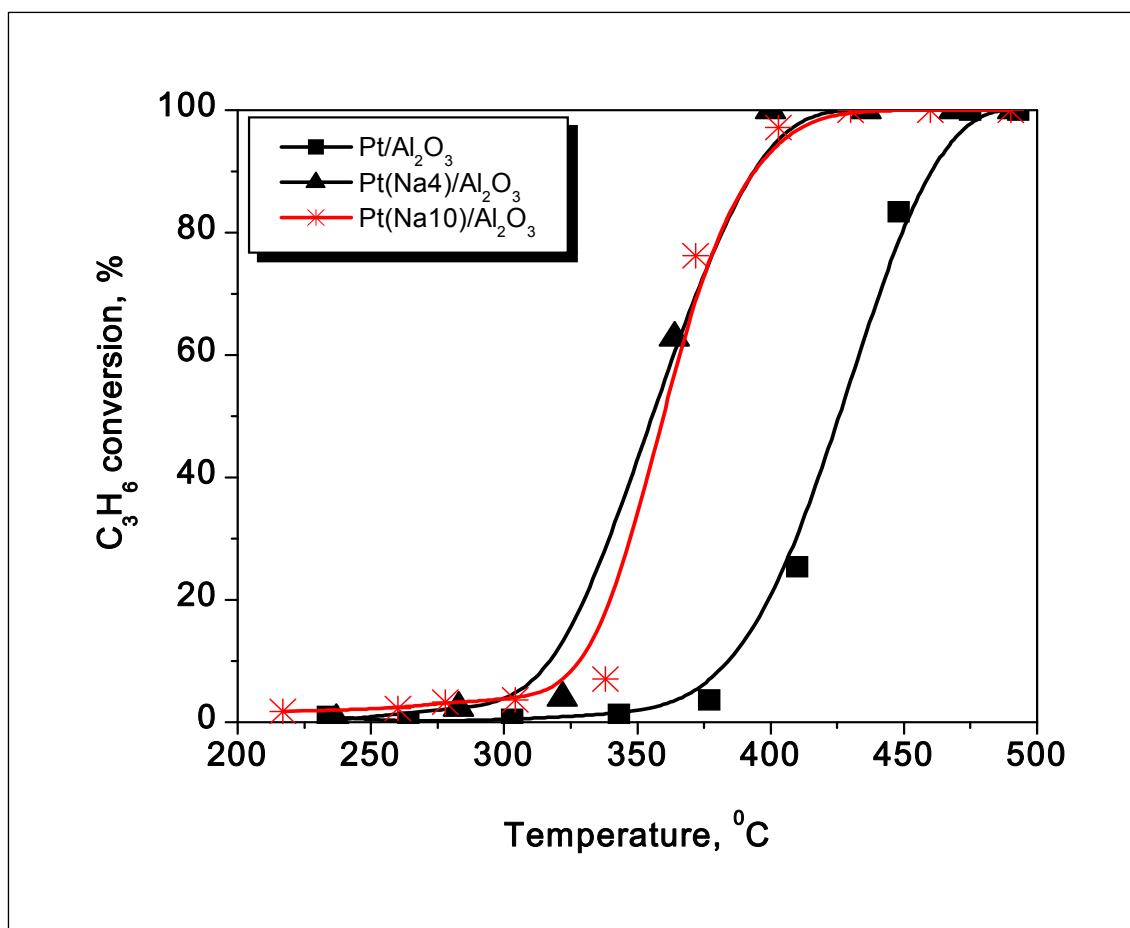
Σχήμα 24: Συνολική μετατροπή του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ , Pt(Na4)/Al₂O₃ , Pt(Na10)/Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης σε στοιχειομετρικό λόγο (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂). Συνολική παροχή 80 cm³/min

Τα αποτελέσματα δείχνουν την ισχυρή προώθηση της αναγωγής του NO, που προκαλείται από το Na, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος.



Σχήμα 25: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ , Pt(Na4)/Al₂O₃ , Pt(Na10)/Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης σε στοιχειομετρικό λόγο (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO και 7800 ppm O₂). Συνολική παροχή 80 cm³/min

Η επίδραση της προώθησης του Na είναι επίσης εμφανής και στο Σχήμα 25. Παρατηρούμε ότι ο μη προωθημένος καταλύτης δεν επιτυγχάνει ποτέ 100% μετατροπή του CO ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 500°C). Πιο συγκεκριμένα, ο μη προωθημένος καταλύτης χαρακτηρίζεται από $T_0=310^{\circ}\text{C}$, $T_{50}=402^{\circ}\text{C}$ και $X_{400}=50\%$, όπου T_0 , η θερμοκρασία έναυσης, T_{50} , η θερμοκρασία για 50% μετατροπή και X_{400} , η μετατροπή στους 400°C. Ο καταλύτης με τη βέλτιστη απόδοση (Pt(Na4)/Al₂O₃) χαρακτηρίζεται από $T_0=236^{\circ}\text{C}$ (~75°C χαμηλότερη από το μη προωθημένο), $T_{50}=328^{\circ}\text{C}$ (~70°C χαμηλότερη από το μη προωθημένο) και $X_{400}=100\%$. Η συμπεριφορά του καταλύτη με μεγαλύτερη φόρτιση νατρίου (Pt(Na10)/Al₂O₃) είναι παρόμοια με αυτή του καταλύτη Pt(Na4)/Al₂O₃.



Σχήμα 26: Μετατροπή του C_3H_6 συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Pt/Al_2O_3 , $Pt(Na_4)/Al_2O_3$, $Pt(Na_{10})/Al_2O_3$ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης σε στοιχειομετρικό λόγο (1000 ppm NO, 1067 ppm C_3H_6 , 7000 ppm CO και 7800 ppm O_2). Συνολική παροχή $80\text{ cm}^3/\text{min}$

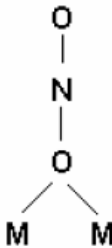
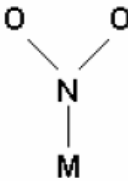
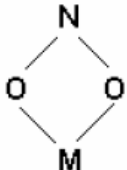
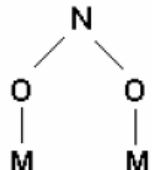
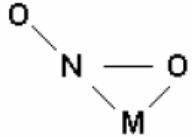
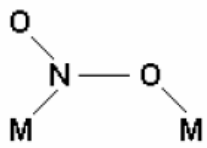
Όπως φαίνεται στο σχήμα 26, ο μη προωθημένος καταλύτης χαρακτηρίζεται από $T_0=370^\circ\text{C}$, $T_{50}=425^\circ\text{C}$ και $X_{400}=20\%$. Ο καταλύτης με τη βέλτιστη απόδοση ($Pt(Na_4)/Al_2O_3$) χαρακτηρίζεται από $T_0=283^\circ\text{C}$ ($\sim 90^\circ\text{C}$ χαμηλότερη από το μη προωθημένο), $T_{50}=354^\circ\text{C}$ ($\sim 70^\circ\text{C}$ χαμηλότερη από το μη προωθημένο) και $X_{400}=100\%$. Η συμπεριφορά του καταλύτη με μεγαλύτερη φόρτιση νατρίου ($Pt(Na_{10})/Al_2O_3$) είναι παρόμοια με αυτή του καταλύτη $Pt(Na_4)/Al_2O_3$.

4.2 Αποτελέσματα των πειραμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας (DRIFT)

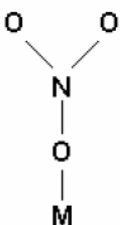
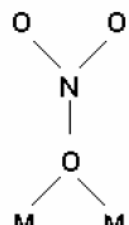
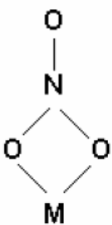
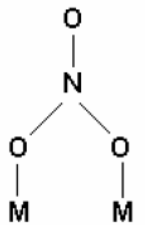
Όπως έχουμε προαναφέρει, πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει φασματοσκοπία υπέρυθρου (DRIFT) στην περιβαλλοντική κατάλυση, για την μελέτη των αντιδράσεων αναγωγής και οξειδωσης που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα, επάνω σε διάφορους καταλύτες. Οι περισσότερες έρευνες αναφέρονται στην κατανόηση των μηχανισμών διάφορων αντιδράσεων του NO, όπως της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου αποτελεί μια από τις πιο αξιόπιστες μεθόδους αναγνώρισης ενός συστατικού, εφόσον το IR φάσμα κάθε μορίου είναι μοναδικό. Έτσι, αρκεί να βρούμε το IR φάσμα αναφοράς, το οποίο ταιριάζει στο άγνωστο συστατικό. Ένας σημαντικός αριθμός IR φασμάτων αναφοράς είναι διαθέσιμος. Η βιβλιοθήκη φασμάτων που έχει συλλεχθεί από τους Sadler και Aldrich αποτελεί μια από τις πιο δημοφιλείς συλλογές [18]. Παρατηρούνται όμως ακόμα αρκετές ελλείψεις στη βάση δεδομένων των φασμάτων για τα ροφημένα είδη, λόγω του ότι πολλές φορές τα φάσματα δόνησης είναι δυνατό να συμπίπτουν σε κάποιες ζώνες, δυσκολεύοντας έτσι την ερμηνεία τους. Επίσης είναι δυνατό να συνυπάρχουν πολλά είδη στην καταλυτική επιφάνεια. Για παράδειγμα οι ενώσεις του αζώτου με το οξυγόνο μπορούν να ροφηθούν με διάφορους τρόπους, είτε μέσω του αζώτου, είτε μέσω του οξυγόνου ή και ταυτόχρονα με N και O, με διαφορετική κάθε φορά συχνότητα δόνησης.

Στους Πίνακες 8 και 9 παρουσιάζονται οι πιθανές δομές των επιφανειακών ειδών NO_x.

 Μονοδραστικά νιτρώδη Monodentate nitrito	 Μονοδραστικά γεφυρωμένα νιτρώδη Bridging Monodentate nitrito	 Νιτρώδη Nitro	
 Διδραστικά δακτυλιωτά νιτρώδη Chelating Bidentate nitrito	 Διδραστικά γεφυρωμένα νιτρώδη Bridging Bidentate nitrito	 Δακτυλιωτά νιτρώδη Chelating nitro - nitrito	 Γεφυρωμένα νιτρώδη Bridging nitro - nitrito

Πίνακας 8: Πιθανές δομές επιφανειακών ειδών NO_2^-

 Μονοδραστικά νιτρικά Monodentate nitrate	 Μονοδραστικά γεφυρωμένα νιτρικά Bridging Monodentate nitrate
 Διδραστικά δακτυλιωτά νιτρικά Chelating Bidentate nitrate	 Διδραστικά γεφυρωμένα νιτρικά Bridging Bidentate nitrate

Πίνακας 9: Πιθανές δομές επιφανειακών ειδών NO_3^-

4.2.1 Επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των μη-ενισχυμένων καταλυτών Pt/Al₂O₃

Τα IR φάσματα των ροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών Pt/Al₂O₃ και Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων σε ευρύ φάσμα θερμοκρασίας (200-450 °C) παρουσιάζονται στα Σχήματα 27 και 28 αντίστοιχα.

Παρατηρούμε δύο βασικές περιοχές IR φασμάτων σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος: η μία περιοχή είναι σε χαμηλή συχνότητα (1650-1100 cm⁻¹) και η άλλη στην περιοχή των 2300-1800 cm⁻¹. Η πρώτη περιοχή είναι χαρακτηριστική για τα ανθρακικά είδη (carbonates), τα καρβοξύλια (carboxylate) καθώς επίσης και για τα είδη NO_x, τα οποία σχηματίζονται κάτω από τις παρούσες συνθήκες στο φορέα Al₂O₃, ενώ η δεύτερη περιοχή (2300-1800 cm⁻¹) σχετίζεται κυρίως με τα ροφημένα είδη στα ενεργά κέντρα του μετάλλου και/ή με ροφημένα είδη, ο σχηματισμός των οποίων απαιτεί την παρουσία του μετάλλου και του φορέα. Οι παραπάνω αντιστοιχήσεις στηρίζονται επιπλέον αν συγκρίνουμε τα φάσματα κατά την αντίδραση σε δείγμα Pt/Al₂O₃ (Σχήμα 27) με το ανάλογο φάσμα σε δείγμα Al₂O₃ (Σχήμα 28). Παρατηρούμε ότι τα ροφημένα είδη είναι παρόμοια στις περιοχές χαμηλής συχνότητας (1650-1100 cm⁻¹), καθώς επίσης και την απουσία κορυφών στην περιοχή 2300-1800 cm⁻¹ στο δείγμα Al₂O₃ (Σχήμα 28).

Πιο συγκεκριμένα, για τον καταλύτη Pt/Al₂O₃ (Σχήμα 27) στους 200 °C, παρατηρούνται δύο κύριες ζώνες στην περιοχή 2300-1800 cm⁻¹. Η ασθενής κορυφή που παρουσιάζεται στους 2060 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική για τα γραμμικά ροφημένα είδη CO, σε ανηγμένα κέντρα Pt, ενώ η υψηλής έντασης κορυφή στους 2113 cm⁻¹ σχετίζεται με ροφημένα είδη CO σε μερικώς θετικά φορτισμένα κέντρα (Pt^{δ+}). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η επιφάνεια του καταλύτη Pt/Al₂O₃, κάτω από τις παρούσες συνθήκες, είναι κυρίως σε οξειδωμένη μορφή. Η κατάσταση αυτή αλλάζει δραστικά από τους επιφανειακούς προωθητές, όπως θα διαπιστώσουμε αργότερα.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα IR φάσματα που παρουσιάζονται στην μελέτη των O.S. Alexeev et al. (26) κατά τη διάρκεια της ρόφησης $\text{CO}+\text{O}_2$ σε καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι δύο βασικές κορυφές παρατηρούνται στα 2121 και 2067 cm^{-1} , που αποδίδονται σε είδη CO , τα οποία είναι ροφημένα σε κέντρα $\text{Pt}^{\delta+}$ και Pt^0 . Σε θερμοκρασίες όμως υψηλότερες από 200°C , εμφανίζεται μόνο η κορυφή στα 2121 cm^{-1} , γεγονός το οποίο, σύμφωνα με τους συγγραφείς, μπορεί να οφείλεται σε σχετική ανενεργότητα των ειδών CO που είναι ροφημένα σε κέντρα $\text{Pt}^{\delta+}$.

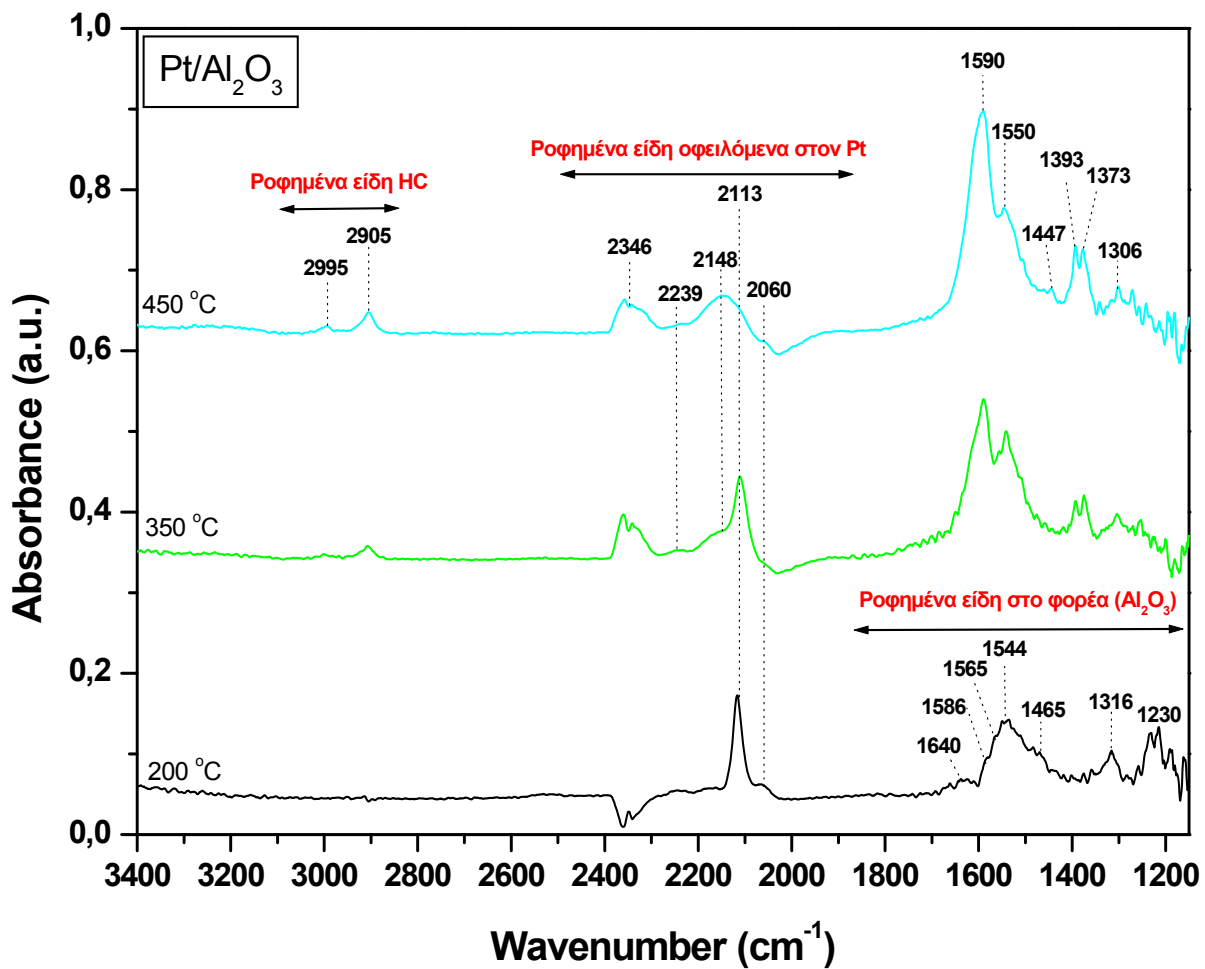
Η ακριβής απόδοση των κορυφών σε περιοχές χαμηλής συχνότητας είναι πιο δύσκολη, λόγω της επικάλυψης σε μεγάλο βαθμό των καταστάσεων δόνησης των καρβοξυλίων, των ανθρακικών και των ειδών NO_x , τα οποία σχηματίζονται στις παρούσες συνθήκες. Ωστόσο, βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων και κυρίως βάσει ξεχωριστών πειραμάτων ρόφησης (π.χ. ρόφησης $\text{NO}+\text{O}_2$, $\text{CO}+\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$) έγινε προσπάθεια ταυτοποίησης των ζωνών IR.

Η ζώνη στα 1640 cm^{-1} , η οποία παρατηρείται στους 200°C (Σχήμα 27) αποδίδεται σε δόνηση $\nu(\text{N}=\text{O})$ των γεφυρωμένων (bridging) νιτρικών ειδών, ενώ οι ζώνες στα 1586 και 1565 cm^{-1} σε δόνηση $\nu(\text{N}=\text{O})$ διδραστικών (bidentate) νιτρικών ειδών. Η ζώνη στα 1544 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση μονοδραστικών (monodentate) νιτρικών ειδών, ενώ η ζώνη στα 1465 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση $\nu(\text{N}=\text{O})$ των γραμμικών νιτρικών. Επίσης, η ζώνη στα 1230 και 1316 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε γεφυρωμένα (bridging nitrate) ή δακτυλιωτά νιτρώδη (chelating nitro) είδη. Η αντιστοίχιση των παραπάνω κορυφών σε νιτρώδη/νιτρικά είδη επιβεβαιώνεται επίσης από το γεγονός ότι οι ίδιες ζώνες παρουσιάζονται κατά τη ρόφηση του $\text{NO}+\text{O}_2$ σε καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ στους 200°C (Σχήμα 29), ενώ κατά τη ρόφηση του $\text{CO}+\text{O}_2$ ή του $\text{CO}+\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$ (Σχήμα 30) παρατηρούμε απουσία ροφημένων ειδών στο φασματικό πεδίο στα $1650\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$.

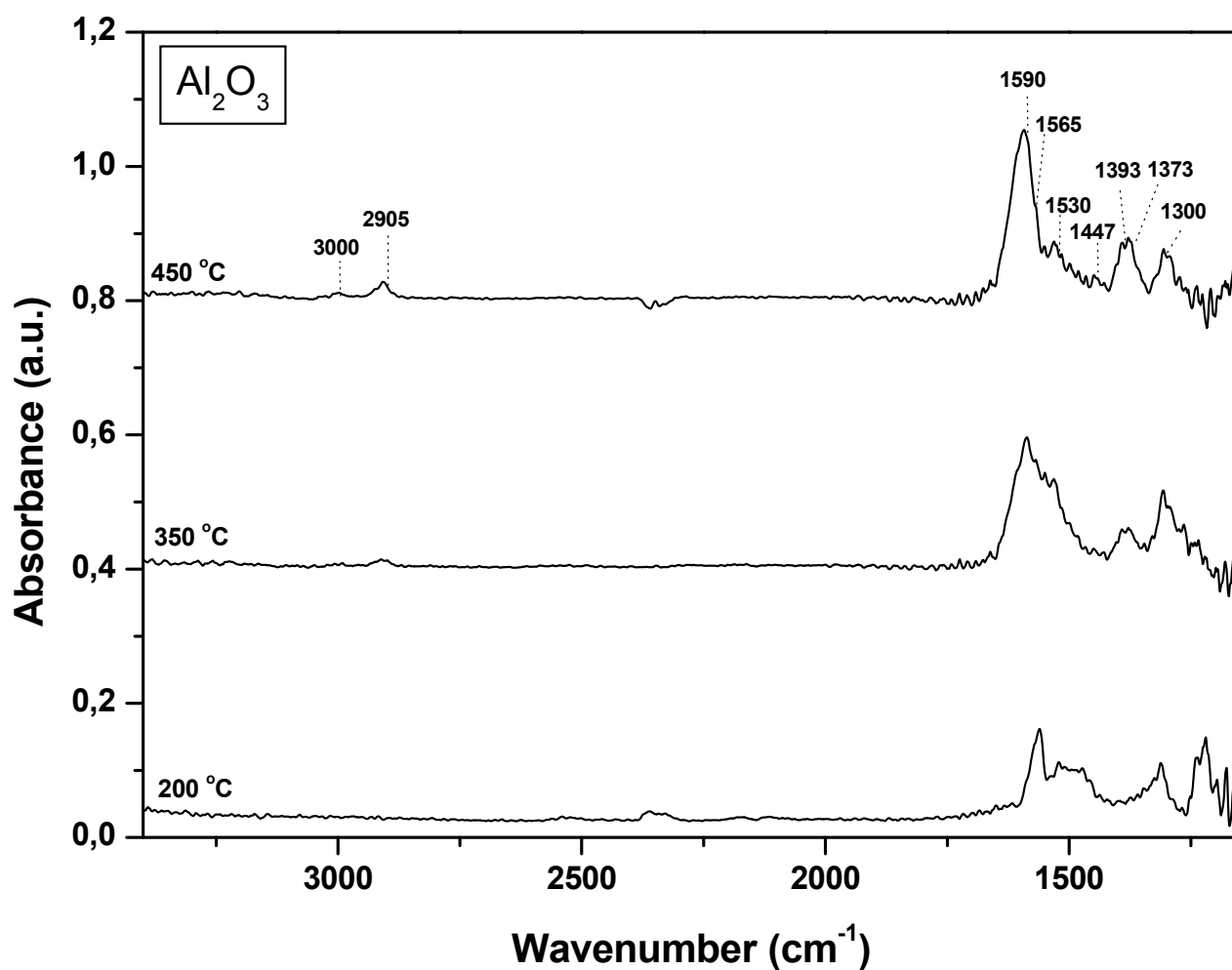
Μετά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 350°C στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Σχήμα 27), εμφανίζεται μια σημαντική εξασθένηση των ζωνών στα 1230 και 1316 cm^{-1} , γεγονός που δείχνει την υψηλή ενεργότητα των νιτρώδων ειδών. Σε αυτή τη φάση, ασθενείς ζώνες εμφανίζονται στα 2148 και 2239 cm^{-1} . Η ζώνη στα 2148 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε κυανιούχα είδη (cyanide, CN), ενώ η ζώνη στα 2239 cm^{-1} αποδίδεται σε ισοκυανικά είδη (isocyanates, NCO).

Παρατηρούμε επίσης ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας έχουμε μείωση της έντασης των κορυφών των καρβονυλικών ειδών (carbonyls), δηλαδή στις ζώνες στα 2113 και 2060 cm^{-1} , ενώ παράλληλα εμφανίζονται και νέες ζώνες στα 2995, 2905, 1590, 1550, 1447, 1393 και 1373 cm^{-1} , των οποίων η ένταση αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Οι ζώνες στα 1590, 1393 και 1373 cm^{-1} είναι σε πλήρη συμφωνία με εκείνες των φορμικών ειδών, που είναι ροφημένα στο φορέα Al_2O_3 [27]. Συνεπώς μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{CH})$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ των ροφημένων φορμικών ειδών (formates) στο φορέα Al_2O_3 . Οι ζώνες στα 1550 και 1447 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ροφημένων οξικών ειδών (acetates) στο φορέα Al_2O_3 , όπως προκύπτει από πειράματα ρόφησης οξικού οξέος σε Al_2O_3 , στα οποία παρατηρήθηκαν οι ίδιες ζώνες [27]. Η εμφάνιση των ζωνών αυτών στους 350°C αποδεικνύει ότι η ενεργοποίηση του C_3H_6 συμβαίνει σε αυτή τη θερμοκρασία. Η αύξηση των ειδών καρβοξυλίου που προκαλείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, είναι σε συμφωνία με την εμφάνιση ασθενών ζωνών στην περιοχή C-H (2900-3000 cm^{-1}), στα 2905 και 2995 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται σε ροφημένα θραύσματα υδρογονάνθρακα [28].

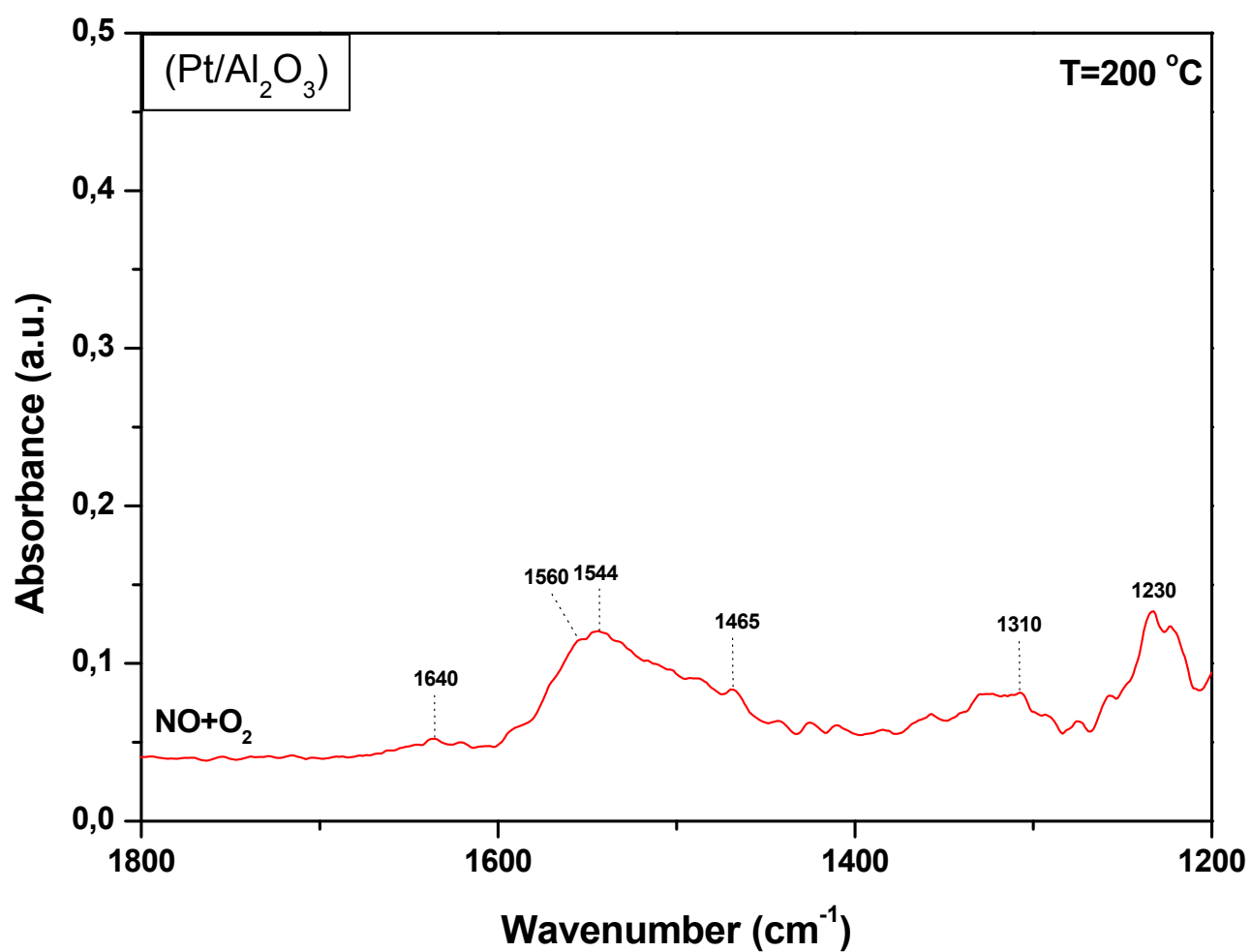
Οι αποδόσεις όλων των κορυφών που παρατηρήθηκαν στην παρούσα μελέτη συνοψίζονται στον Πίνακα II στο Παράρτημα.



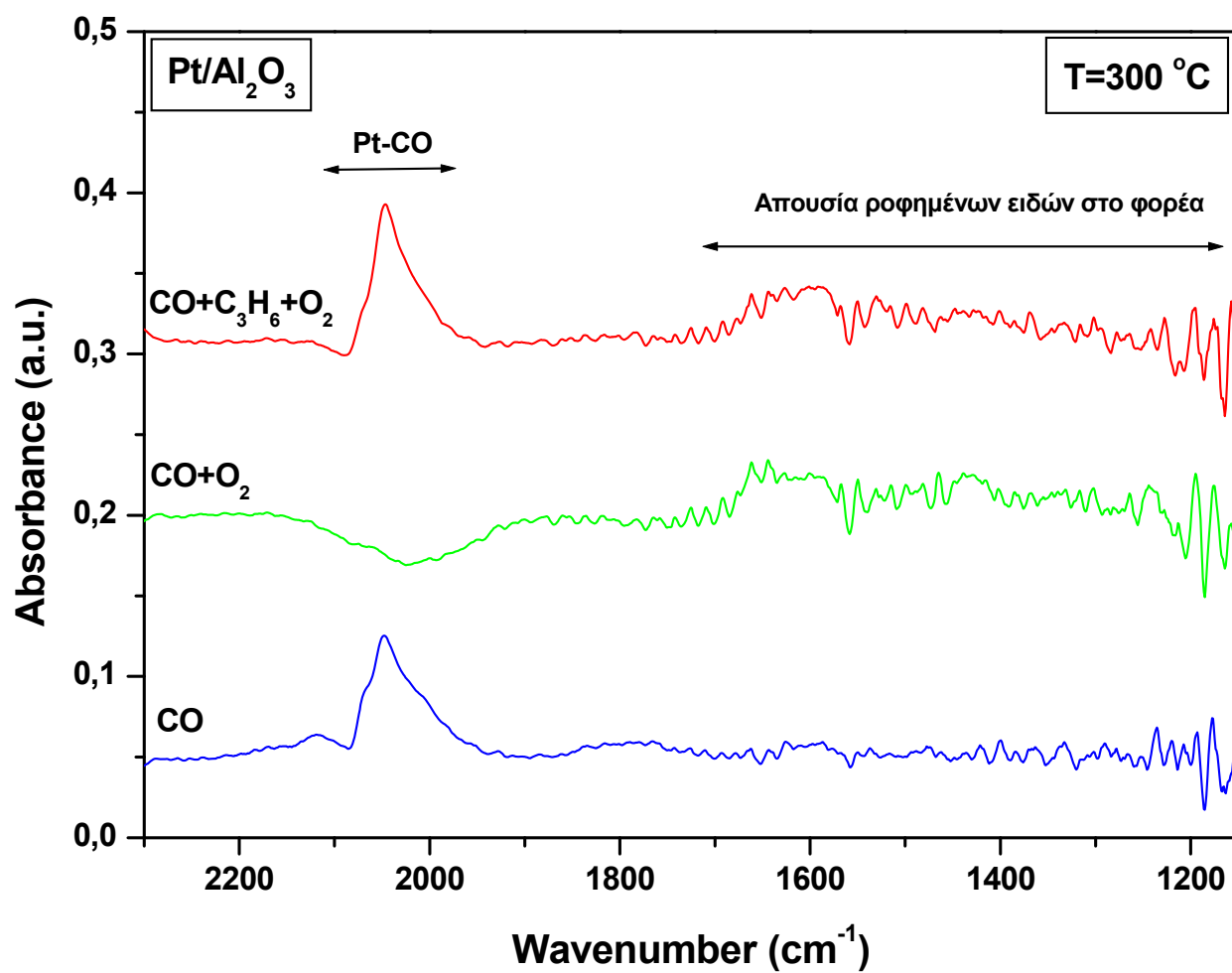
Σχήμα 27: In situ φάσματα DRIFT σε δείγμα καταλύτη Pt/Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων (0,1% NO + 0,1067% C₃H₆ + 0,7% CO + 0,78% O₂) σε θερμοκρασίες 200, 350 και 450°C. Συνολική παροχή 60 cm³/min



Σχήμα 28: In situ Φάσματα DRIFT σε δείγμα καταλύτη Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων (0,1% NO + 0,1067% C₃H₆ + 0,7% CO + 0,78% O₂) σε θερμοκρασίες 200, 350 και 450°C. Συνολική παροχή 60 cm³/min



Σχήμα 29: Φάσμα DRIFT κατά τη ρόφηση NO+O₂ σε δείγμα καταλύτη Pt/Al₂O₃ στους 200⁰C. Τροφοδοσία: 0,1% NO + 0,78 O₂



Σχήμα 30: Φάσματα DRIFT κατά τη ρόφηση CO, CO+O₂ και CO+C₃H₆+O₂ σε δείγμα καταλύτη Pt/Al₂O₃ στους 300⁰C.

4.2.2 Επιτόπια φασματοσκοπική μελέτη κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των ενισχυμένων με Na καταλυτών Pt/Al₂O₃.

Στο Σχήμα 31 παρουσιάζονται τα φάσματα που καταγράφηκαν *in situ* σε συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων σε καταλύτη Pt/Al₂O₃ προωθημένο με Na σε ευρύ φάσμα θερμοκρασίας (200-450 °C). Παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των ροφημένων ειδών στο δείγμα Pt(Na10)/Al₂O₃ και εκείνων σε Pt/Al₂O₃ (Σχήμα 27) και Al₂O₃ (Σχήμα 28) κάτω από τις ίδιες συνθήκες, στις περιοχές χαμηλής (1650-1100 cm⁻¹) και υψηλής (2300-1800 cm⁻¹) συχνότητας.

Σε αντίθεση με το μη προωθημένο καταλύτη (Σχήμα 27, Pt/Al₂O₃), η επίδραση του προσομοιωμένου μίγματος καυσαερίων (NO+O₂+CO+C₃H₆) με την επιφάνεια του προωθημένου με Na καταλύτη στους 200°C οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικά υψηλότερων ποσοτήτων ειδών NO_x, όπως είναι φανερό από την εμφάνιση της έντονης ζώνης στα 1260 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται σε νιτρώδη ιόντα (NO₂⁻). Παρατηρούμε επίσης ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η νιτρώδης αυτή ζώνη στα 1260 cm⁻¹ μειώνεται σταδιακά, γεγονός που υποδεικνύει την έντονη δραστηριότητα των ειδών αυτών.

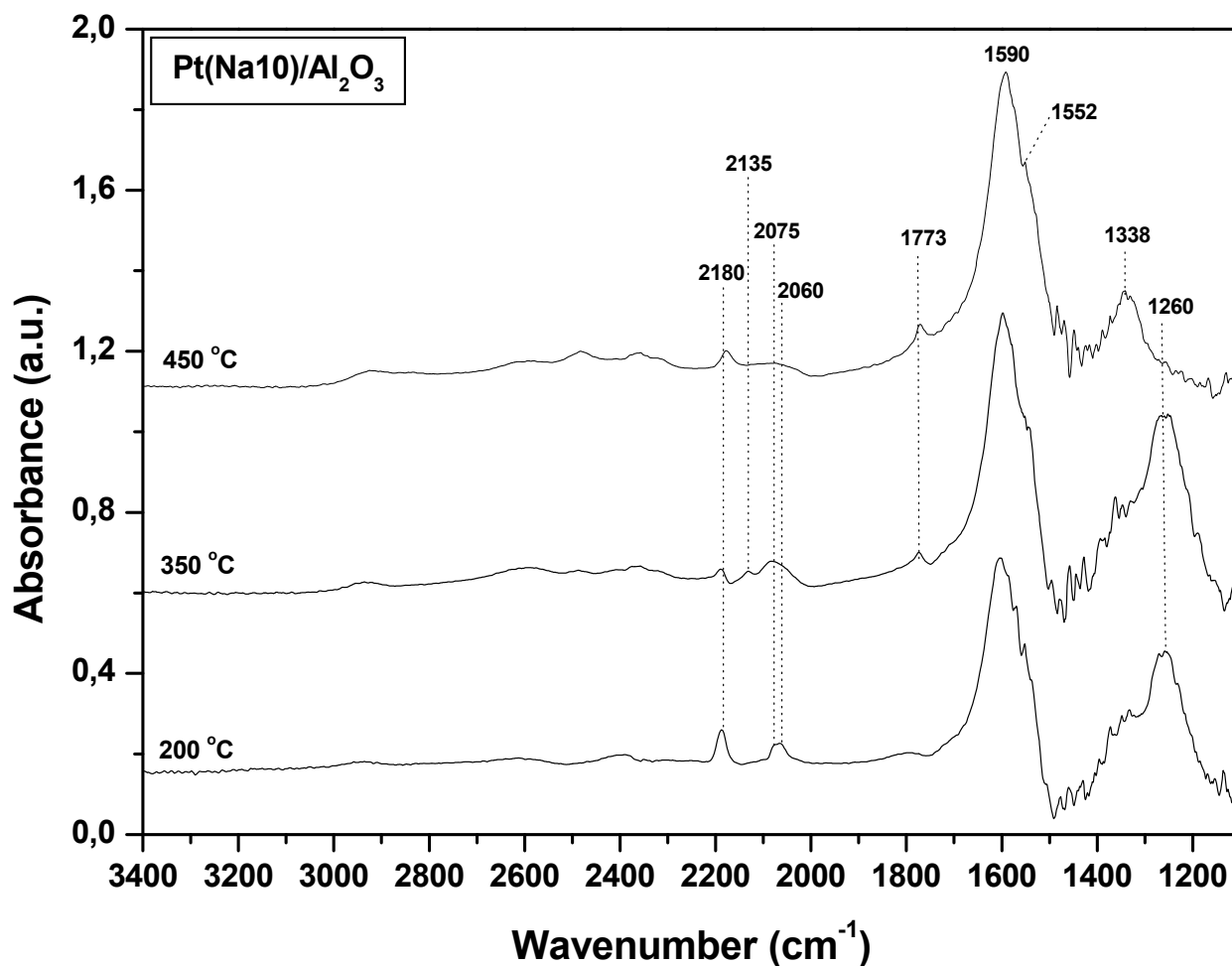
Η ευρεία ζώνη που έχει κέντρο στα 1590 cm⁻¹, με δευτερεύουσα κορυφή (shoulder) στα 1552 cm⁻¹, καθώς και η ζώνη στα 1338 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε ανθρακικά (carbonates), παρόλο που στην περιοχή αυτή αναμένεται να παρουσιάζουν επιπλέον κατάσταση δόνησης τα καρβοξύλια (carboxylates) ή/και τα νιτρικά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ζώνη στα 1590 και 1338 cm⁻¹ αυξάνεται, φτάνοντας στη μέγιστη ένταση στους 450 °C, θερμοκρασία στην οποία η ζώνη των νιτρώδων έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Η διαπίστωση αυτή δείχνει την υψηλή ενεργότητα των ειδών NO_x σε συνθήκες αντίδρασης. Η ζώνη στα 1773 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε NO, το οποίο ροφάται σε Pt.

Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω παρατηρήσεις, στις παρούσες συνθήκες η επιφάνεια των προωθημένων με Na καταλυτών είναι κυρίως επικαλυμμένη με είδη NO_x και ανθρακικά είδη (carbonates), σε αντίθεση με την περίπτωση του καταλύτη Pt/Al₂O₃ (Σχήμα 27), στον οποίο επικρατούν

καρβοξύλια και υδρογονάνθρακες. Η διαπίστωση αυτή ενισχύεται από την απουσία ζωνών στην περιοχή των C-H ($2900-3000\text{ cm}^{-1}$), καθώς και την παρουσία έντονων ζωνών λόγω των ειδών NO_x (1260 cm^{-1}) και των ανθρακικών (1590 και 1338 cm^{-1}).

Λαμβάνοντας υπόψη την σχετική ανενεργότητα των μη προωθημένων καταλυτών στις παρούσες συνθήκες, η διαπίστωση αυτή είναι πολύ σημαντική, καθώς υποδηλώνει πιθανά ότι τα καρβοξύλια είναι μη ενεργά ενδιάμεσα είδη, σε αντίθεση με τα είδη NO_x , τα οποία παρουσιάζουν έντονη δραστηριότητα. Τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με εκείνα των Haneda et al., σύμφωνα με τα οποία κατά την αναγωγή του NO από C_3H_6 , τα είδη NO_x είναι πολύ ενεργά σε σχέση με το προπυλένιο, ενώ τα οξικά (acetates) και τα φορμικά (formates) συμπεραίνεται ότι είναι μη ενεργά ενδιάμεσα είδη (spectators) [29].

Μια επίσης σημαντική διαφορά στο IR φάσμα του προωθημένου με Na καταλύτη σε σύγκριση με τον μη προωθημένο, είναι μια νέα κορυφή στα 2180 cm^{-1} , η οποία, όπως θα αναλυθεί εκτενώς παρακάτω, πιθανότατα μπορεί να αποδοθεί σε ισοκυανικά είδη (NCO), ροφημένα στα κέντρα του μετάλλου Pt. Να σημειωθεί ότι τα είδη αυτά θεωρούνται ως ενεργά ενδιάμεσα επιφανειακά είδη (active intermediate surface species) κατά την πραγματοποίηση αντιδράσεων αναγωγής των οξειδίων του αζώτου [7, 39, 40, 45, 47, 51].



Σχήμα 31: In situ φάσματα DRIFT σε δείγμα προωθημένου καταλύτη Pt/(Na10)Al₂O₃ κάτω από συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων (0,1% NO + 0,1067% C₃H₆ + 0,7% CO + 0,78% O₂) σε θερμοκρασίες 200, 350 και 450⁰C. Τροφοδοσία: 7,83 NO/He, 10% C₃H₆/He, 10,1 CO/He και 20,7O₂/He. Συνολική παροχή 60 cm³/min

Στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται τα IR φάσματα που καταγράφηκαν σε συνθήκες προσομοίωσης στους 200 °C στην περιοχή 2000-1200 cm^{-1} για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Παρατηρούμε αύξηση της έντασης της ζώνης χαμηλής συχνότητας στα 1260 cm^{-1} , η οποία έχει προηγουμένως αποδοθεί σε νιτρώδη ιόντα (NO^{-2}), μόνο στους ενισχυμένους με Na καταλύτες, $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$, αλλά κυρίως στο δείγμα $\text{Pt}(\text{Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Σε αντίθεση με τους προωθημένους με Na καταλύτες, στους μη προωθημένους καταλύτες, παρατηρείται ότι σχηματίζονται πολύ περιορισμένες ποσότητες νιτρικών/νιτρωδών ειδών. Το IR φάσμα του προωθημένου καταλύτη, $\text{Pt}(\text{Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$, χαρακτηρίζεται επίσης από ιδιαίτερα υψηλής έντασης κορυφές στα 1600 και 1334 cm^{-1} , οι οποίες έχουν προηγουμένως αποδοθεί σε ανθρακικά (carbonates).

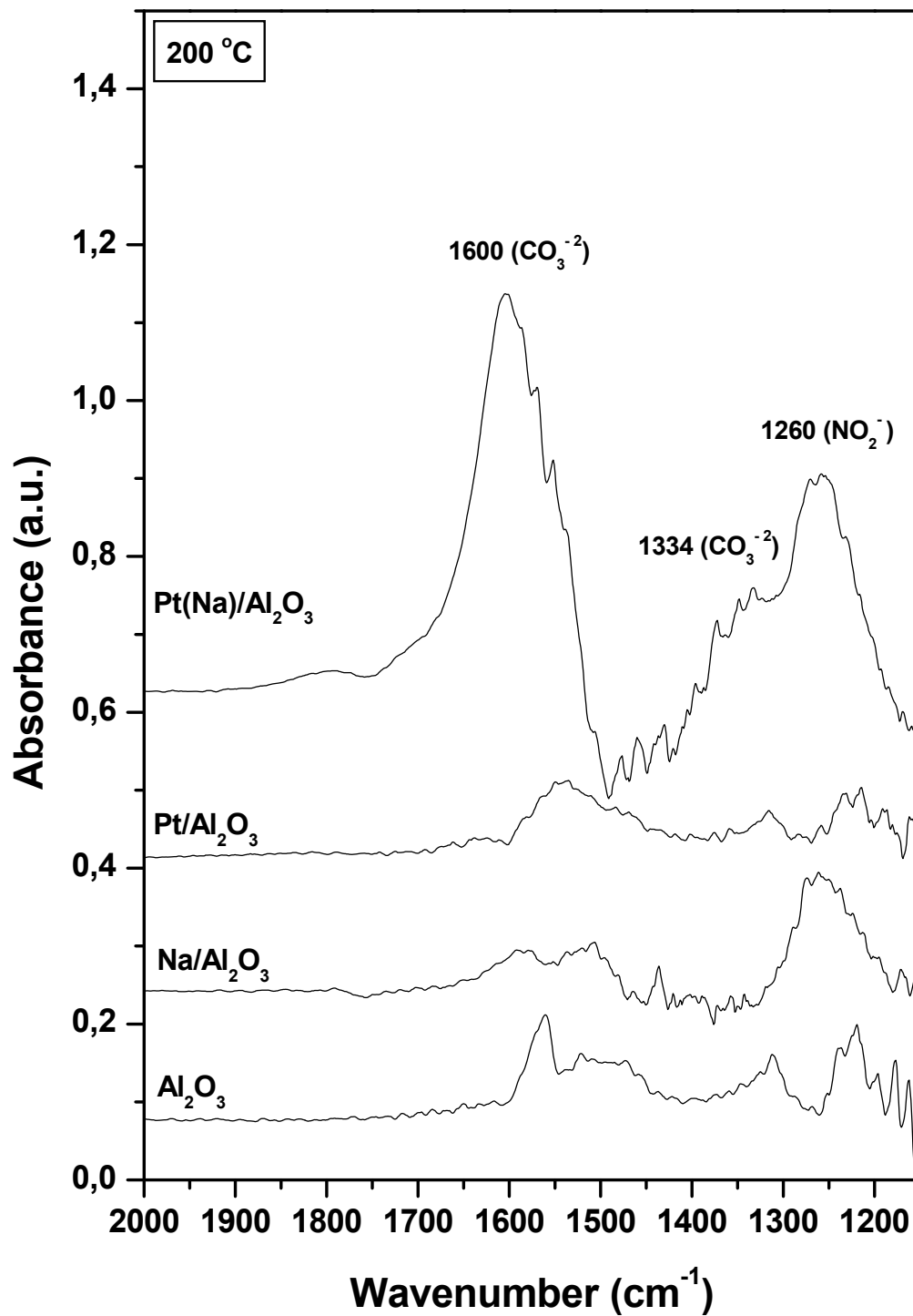
Στο Σχήμα 33 απεικονίζονται τα IR φάσματα που καταγράφηκαν σε συνθήκες προσομοίωσης στους 200 °C στην περιοχή 2300-1800 cm^{-1} για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία (Al_2O_3 , $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pt}(\text{Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$). Είναι φανερό η απουσία οποιασδήποτε κορυφής στο δείγμα Al_2O_3 και στον προωθημένο με νάτριο δείγμα Al_2O_3 ($\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$), όπως ήταν αναμενόμενο. Αντιθέτως, το φάσμα του μη προωθημένου καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ χαρακτηρίζεται από μια ισχυρή ζώνη στα 2115 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε είδη CO σε $\text{Pt}^{\delta+}$ και μια ασθενή ζώνη στα 2060 cm^{-1} και 2075 cm^{-1} , η οποία οφείλεται σε είδη CO, που είναι ροφημένα σε ανηγμένα κέντρα Pt (Pt^0).

Με την προσθήκη του Na στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, παρατηρούμε σημαντική αύξηση της ζώνης στα 2060 cm^{-1} και 2075 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί, όπως προαναφέραμε, σε είδη CO που είναι ροφημένα σε ανηγμένα κέντρα Pt. Παράλληλα, η ζώνη στα 2115 cm^{-1} εξαφανίζεται, ενώ εμφανίζεται μια έντονη κορυφή στα 2180 cm^{-1} , η οποία έχει ήδη αποδοθεί σε ισοκυανικά είδη (NCO), που είναι ροφημένα στα κέντρα του μετάλλου Pt.

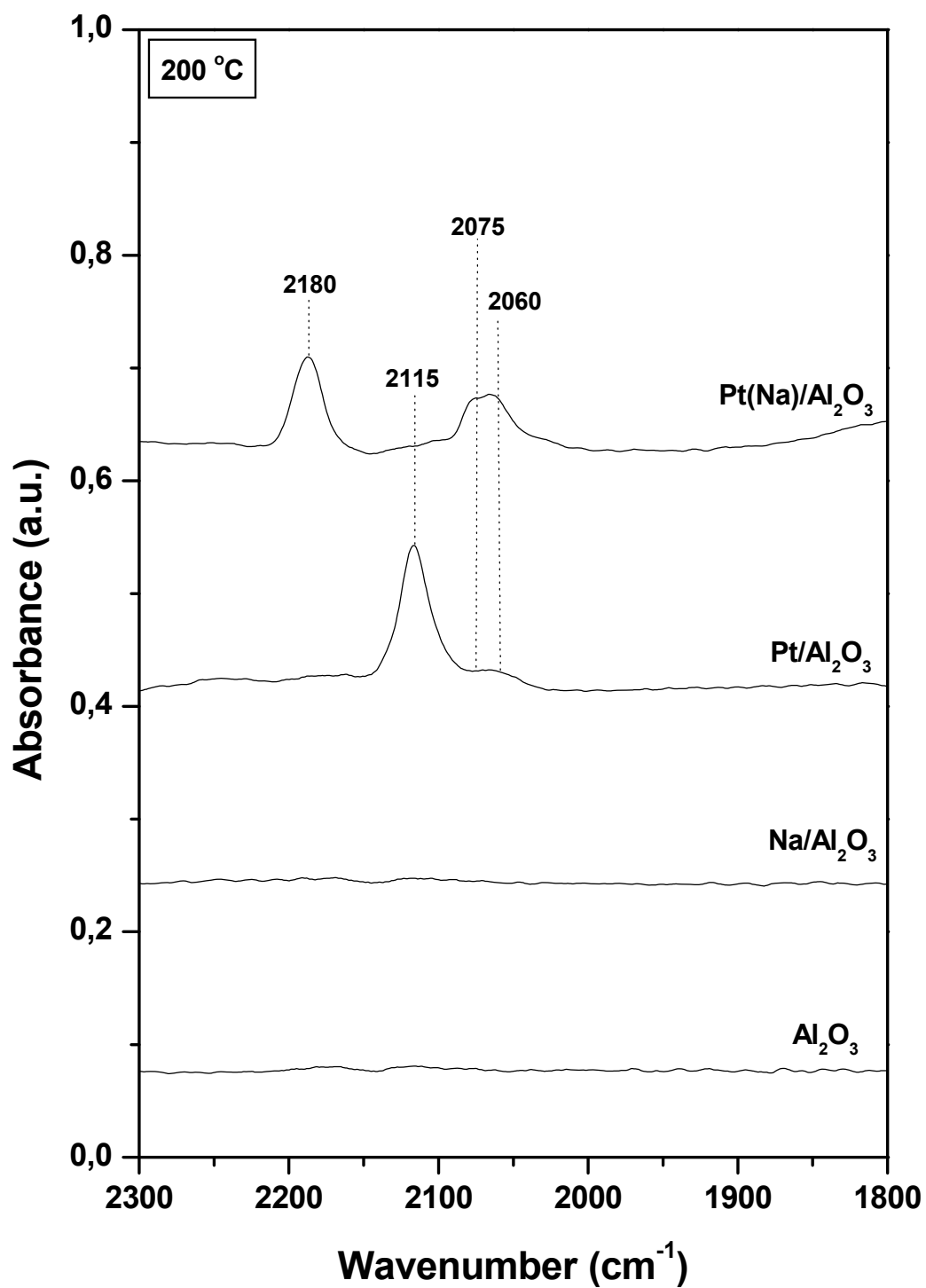
Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι:

1. Τα είδη NO_x σχηματίζονται σε σημαντικές ποσότητες μόνο στην επιφάνεια των προωθημένων με Na καταλυτών και είναι πολύ δραστικά σε σχέση με τους αναγωγικούς παράγοντες, σύμφωνα και με βιβλιογραφικές αναφορές

2. Η ζώνη του NCO στα 2180 cm^{-1} σχηματίζεται μόνο στην επιφάνεια των προωθημένων με Na καταλυτών, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα οποία πάρθηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης.



Σχήμα 32: Φάσματα DRIFT κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στους 200⁰C στην περιοχή 2000-1200 cm⁻¹ για όλα τα δείγματα καταλύτη (Al₂O₃, Na/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ και Pt(Na)/Al₂O₃)



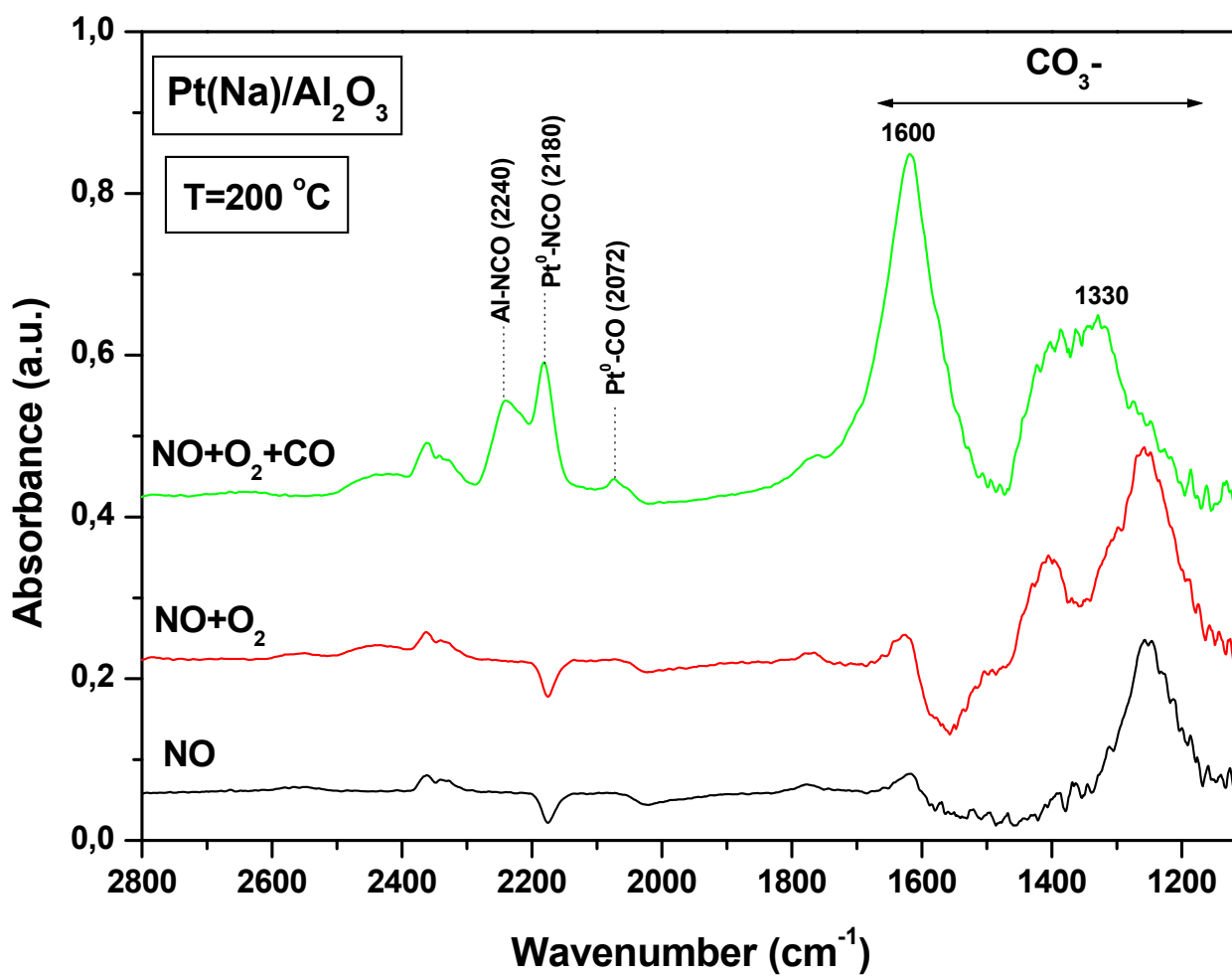
Σχήμα 33: Φάσματα DRIFT κάτω από συνθήκες προσομοίωσης στους 200⁰C στην περιοχή 2300-1800 cm⁻¹ για όλα τα δείγματα καταλύτη (Al₂O₃, Na/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ και Pt(Na)/Al₂O₃)

4.2.3 Δραστικότητα των ροφημένων ειδών NO_x στον προωθημένο με Na καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Προκειμένου να διευκρινιστεί ο πιθανός ρόλος των NO_x , τα οποία όπως προαναφέραμε σχηματίζονται σε σημαντικές ποσότητες μόνο στους προωθημένους με Na καταλύτες, είναι σημαντικό να διερευνηθεί ο σχηματισμός και η ενεργότητα των ειδών αυτών.

Στο Σχήμα 34 απεικονίζονται τα IR φάσματα του προωθημένου με νάτριο καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, μετά από διαδοχική έκθεσή του σε NO , $\text{NO}+\text{O}_2$ και $\text{NO}+\text{O}_2+\text{CO}$ στους 200°C στην περιοχή $2800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Είναι φανερό ότι η αλληλεπίδραση του NO καθώς και του $\text{NO}+\text{O}_2$ με τον προωθημένο με Na καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σημαντικής ποσότητας ειδών NO_x , όπως υποδεικνύει η ένταση της ζώνης στα 1260 cm^{-1} , η οποία έχει προηγουμένως αποδοθεί σε νιτρώδη είδη.

Κατά την αλληλεπίδραση των ροφημένων ειδών NO_x με ένα αναγωγικό μέσο, όπως είναι το CO , παρατηρήθηκε βαθμιαία ελάττωση των κορυφών που οφείλονται σε NO_x , ενώ παράλληλα δημιουργήθηκαν νέες κορυφές στα 1600 , 1334 , 2072 , 2180 και 2240 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 1600 και 1334 cm^{-1} αποδίδονται σε ανθρακικά είδη (carbonates). Η κορυφή στα 2072 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της ρόφησης του CO σε ανηγμένα κέντρα Pt (Pt^0). Τέλος οι κορυφές στα 2180 και 2240 cm^{-1} αποδίδονται σε ισοκυανικά είδη (NCO) στον Pt και στην Al_2O_3 , αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά ουσιαστικά έρχονται να επιβεβαιώσουν το γεγονός ότι τα ροφημένα είδη NO_x σχηματίζονται σε σημαντικές ποσότητες, μόνο στους ενισχυμένους με Na καταλύτες. Παράλληλα, αποδεικνύεται ότι τα είδη αυτά είναι εξαιρετικά ενεργά ως προς τα αναγωγικά μέσα, οδηγώντας στο σχηματισμό καρβονυλικών (CO) και ισοκυανικών ειδών (NCO) στην επιφάνεια του Pt . Να σημειωθεί ότι τα τελευταία είδη θεωρούνται υπεύθυνα για την αυξημένη καταλυτική δραστικότητα των ενισχυμένων με Na καταλυτών, αφού αποτελούν εξαιρετικά δραστικά επιφανειακά είδη [7, 45, 47, 51].



Σχήμα 34: Φάσματα DRIFT κατά τη ρόφηση NO , $\text{NO}+\text{O}_2$ και $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2$ σε δείγμα καταλύτη $\text{Pt(Na)/Al}_2\text{O}_3$ στους 200°C .

4.2.4 Ο ρόλος του προωθητή νατρίου στο σχηματισμό ειδών NCO

Αξίζει να σημειωθεί ότι βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων υπάρχει διαφωνία όσον αφορά την απόδοση της περιοχής $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ σε ισοκυανικά είδη (NCO), τα οποία συνδέονται με το μέταλλο του Pt [37]. Παρόλο που είναι κοινώς αποδεκτό ότι οι ζώνες στην περιοχή αυτή είναι λόγω των ειδών NCO, τα ενεργά κέντρα (coordination sites) για τις ζώνες αυτές είναι ακόμα υπό αμφισβήτηση. Στις περισσότερες φασματοσκοπικές μελέτες, οι ζώνες λόγω ισοκυανικών ειδών παρατηρούνται κυρίως στην περιοχή $2270\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$ κατά τη διάρκεια της αναγωγής του NO από CO ή από υδρογονάνθρακες. Οι ζώνες σε υψηλότερες συχνότητες ($2270\text{-}2220\text{ cm}^{-1}$) συνήθως αποδίδονται σε είδη NCO, τα οποία αρχικά σχηματίζονται στο ενεργό συστατικό, αλλά κατόπιν μεταναστεύουν στο φορέα, όπου και συσσωρεύονται [38, 39, 40, 41, 42]. Από την άλλη μεριά, οι ζώνες των ειδών NCO σε χαμηλότερες συχνότητες ($2220\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$) σχετίζονται με το μέταλλο (M-NCO) [43, 44, 45, 46].

Σύμφωνα με μελέτες που αφορούν το σχηματισμό των ειδών NCO σε δείγμα Pt {100} [44] ή σε μη προωθημένους καταλύτες Pt [46], τα ισοκυανικά είδη (NCO) συνδέονται απευθείας με την επιφάνεια του μετάλλου, δίνοντας μια ζώνη στα 2180 cm^{-1} . Μια έντονη ζώνη παρατηρείται επίσης στα 2180 cm^{-1} κατά τη διάρκεια της ρόφησης του HNCO σε προωθημένους καταλύτες Pt, η οποία αποδίδεται σε είδη NCO, που συνδέονται με το μέταλλο Pt [45]. Τα είδη αυτά (M-NCO) φαίνεται ότι μεταφέρονται γρήγορα στο φορέα ή/και αποσυντίθενται γρήγορα στην επιφάνεια του μετάλλου [44, 45, 46]. Το γεγονός αυτό εμποδίζει την αναγνώριση των ειδών NCO σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι το χημειοροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του μετάλλου αυξάνει σημαντικά την σταθεροποίηση των ειδών NCO στα μέταλλα [45].

Σύμφωνα με αρκετές μελέτες, ο σχηματισμός των ισοκυανικών ειδών είναι αποτέλεσμα της διάσπασης του NO σαν πρώτο βήμα, που ακολουθείται από την αντίδραση του $N_{(ads)}$ με $CO_{(ads)}$ ή $CO_{(g)}$ στα σωματίδια του μετάλλου

[46, 47, 43, 48]. Επίσης, σύμφωνα με τους M.F. Garcia et al. [48] και τους A. I. Juez et al. [43], η ένταση της ζώνης του NCO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη για την ικανότητα του μετάλλου να ροφά διασπαστικά το NO.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παρατηρήσεις, καθώς επίσης και το γεγονός ότι ο σχηματισμός της ζώνης στα 2180 cm^{-1} παρατηρείται μόνο στην επιφάνεια των προωθημένων με Na καταλυτών, όπου ευνοείται η διάσπαση του NO [30], μπορούμε να αποδώσουμε την ζώνη στα 2180 cm^{-1} σε ισοκυανικά είδη, τα οποία συνδέονται με την επιφάνεια του μετάλλου (Pt-NCO). Τα είδη αυτά ανιχνεύτηκαν μόνο παρουσία ειδών που περιέχουν N (π.χ. NO) και ειδών που περιέχουν C (π.χ. CO, C_3H_6) στο αντιδρών μίγμα, επιβεβαιώνοντας την απόδοση των ειδών αυτών σε NCO. Η απόδοση αυτή ενισχύεται επίσης από το γεγονός ότι η ζώνη στα 2180 cm^{-1} δεν παρατηρήθηκε ποτέ στα δείγματα $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ σε συνθήκες αντίδρασης (Σχήμα 33). Η ζώνη αυτή παρατηρείται μόνο στους προωθημένους με νάτριο καταλύτες Pt ($\text{Pt}(\text{Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$), δείχνοντας ότι το Na και ο Pt πρέπει να συνυπάρχουν προκειμένου να εμφανιστεί η ζώνη στα 2180 cm^{-1} .

Συμπερασματικά, στις παρούσες συνθήκες, θεωρούμε ότι η ηλεκτρονιακή κατάσταση του Pt τροποποιείται από τον ηλεκτροθετικά φορτισμένο προωθητή Na (ηλεκτρονιακός εμπλουτισμός του μετάλλου), συνεπώς ευνοείται ο σχηματισμός των ειδών NCO στα κέντρα του Pt. Σύμφωνα με μελέτη από τους Davydov et al. η σταθεροποίηση των ειδών NCO σε χαμηλές συχνότητες ($2200\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$) σχετίζεται με την αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα αντιδεσμικά τροχιακά του NCO [49]. Αυτό με τη σειρά του προϋποθέτει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μετάλλου, σε πλήρη συμφωνία με τα δικά μας αποτελέσματα.

Σε συμφωνία με την ερμηνεία αυτή, είναι και η μελέτη των Solymosi et al. [50], οι οποίοι έδειξαν ότι το κάλιο, το οποίο βρίσκεται στην επιφάνεια του καταλύτη $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ αυξάνει σημαντικά το σχηματισμό των ειδών Rh-NCO (ζώνη στα 2180 cm^{-1}) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}+\text{CO}$. Η επίδραση του καλίου σχετίζεται με την ενίσχυση της διάσπασης του NO και την σταθεροποίηση των ροφημένων ατόμων αζώτου. Επίσης, οι Ukisu et al. [7, 47, 51] ανακάλυψαν ότι οι καταλύτες $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι λιγότερο ενεργοί για την αναγωγή των NO_x σε

σύγκριση με τον προωθημένο με Cs καταλύτη Cu/Al₂O₃. Η διαφορά στην καταλυτική ενεργότητα αποδίδεται στις μεγαλύτερες ποσότητες των ισοκυανικών ειδών, οι οποίες σχηματίζονται στην επιφάνεια των ενισχυμένων καταλυτών και στην αντίδραση με το NO, που ακολουθεί. Σύμφωνα με τους Ukisu et al., η μεταφορά ηλεκτρονίων από το Cs στον Cu μπορεί να ευθύνεται για τον σχηματισμό των ισοκυανικών ειδών.

Ανακεφαλαιώνοντας σε αυτό το σημείο οι παρακάτω παρατηρήσεις μπορούν να ληφθούν υπόψη προκειμένου να αποδοθούν με ακρίβεια οι ζώνες στα 2220-2160 cm⁻¹ στα είδη Pt-NCO:

- Η ζώνη αυτή δεν εντοπίστηκε είτε απουσία ειδών που περιέχουν N, είτε ειδών που περιέχουν C. Τόσο τα είδη που περιέχουν N όσο και αυτά που περιέχουν C είναι απαραίτητα για το σχηματισμό αυτών των ειδών.
- Η ζώνη αυτή δεν εντοπίστηκε στους καταλύτες Pt/Al₂O₃ και Na/Al₂O₃.
- Η ζώνη αυτή παρατηρείται μόνο σε προωθημένους με Na καταλύτες Pt στους οποίους ευνοείται η διάσπαση του NO.

Κάτω από τις παρούσες συνθήκες, οι χημειοροφητικές ιδιότητες των κέντρων του Pt μεταβάλλονται σημαντικά από τον ηλεκτροθετικό προωθητή, ενισχύοντας τη σταθεροποίηση των ειδών NCO στα κέντρα του Pt.

Συνοψίζοντας αξίζει να τονίσουμε ότι, τα είδη NCO στους 2220-2160 cm⁻¹, τα οποία όπως έχει ήδη περιγραφεί αποτελούν πολύ ενεργά ενδιάμεσα κατά τη διάρκεια της HC-SCR, ανεξάρτητα από τη σταθεροποίηση τους στο μέταλλο Pt ή σε άλλα ροφημένα κέντρα, σχηματίζονται μόνο σε ενισχυμένους με Na καταλύτες. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι τα αλκάλια αλλάζουν σημαντικά την επιφανειακή χημεία των κέντρων του Pt, ευνοώντας το σχηματισμό των ειδών NCO.

4.2.5 Ρόφηση NO σε προωθημένο με Na καταλύτη Pt

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα προηγούμενης μελέτης DRIFT, η οποία εξέτασε την επίδραση του προωθητή νατρίου στη χημορόφηση του NO [30,35]. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η παρουσία των ηλεκτροθετικών ατόμων νατρίου μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική τροποποίηση της ηλεκτρονιακής κατάστασης του μετάλλου Pt. Η επίδραση αυτή μπορεί να κατανοηθεί αν βασιστούμε σε θεωρητικές μελέτες, οι οποίες περιγράφουν τα μοριακά τροχιακά κατά τη χημορόφηση των ειδών NO_x, όπως προτείνονται από τον Blyholder [31]. Σύμφωνα με τη θεωρητική αυτή μελέτη, το ηλεκτρικό πεδίο που συνδέεται με τα ηλεκτροθετικά πρόσθετα, (όπως είναι το νάτριο) μπορεί να οδηγήσει σε ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό των d-ζωνών των μετάλλων, «κρατώντας» με τον τρόπο αυτό την καταλυτική επιφάνεια σε αναγωγική κατάσταση. Αυτό οδηγεί σε μεταφορά ηλεκτρονίων από το επίπεδο Fermi του μετάλλου στα π* τροχιακά του NO, συντελώντας σε απώλεια του δεσμικού χαρακτήρα του NO και σε αναμενόμενη μετατόπιση της τάσης ν(NO) προς χαμηλότερες συχνότητες.

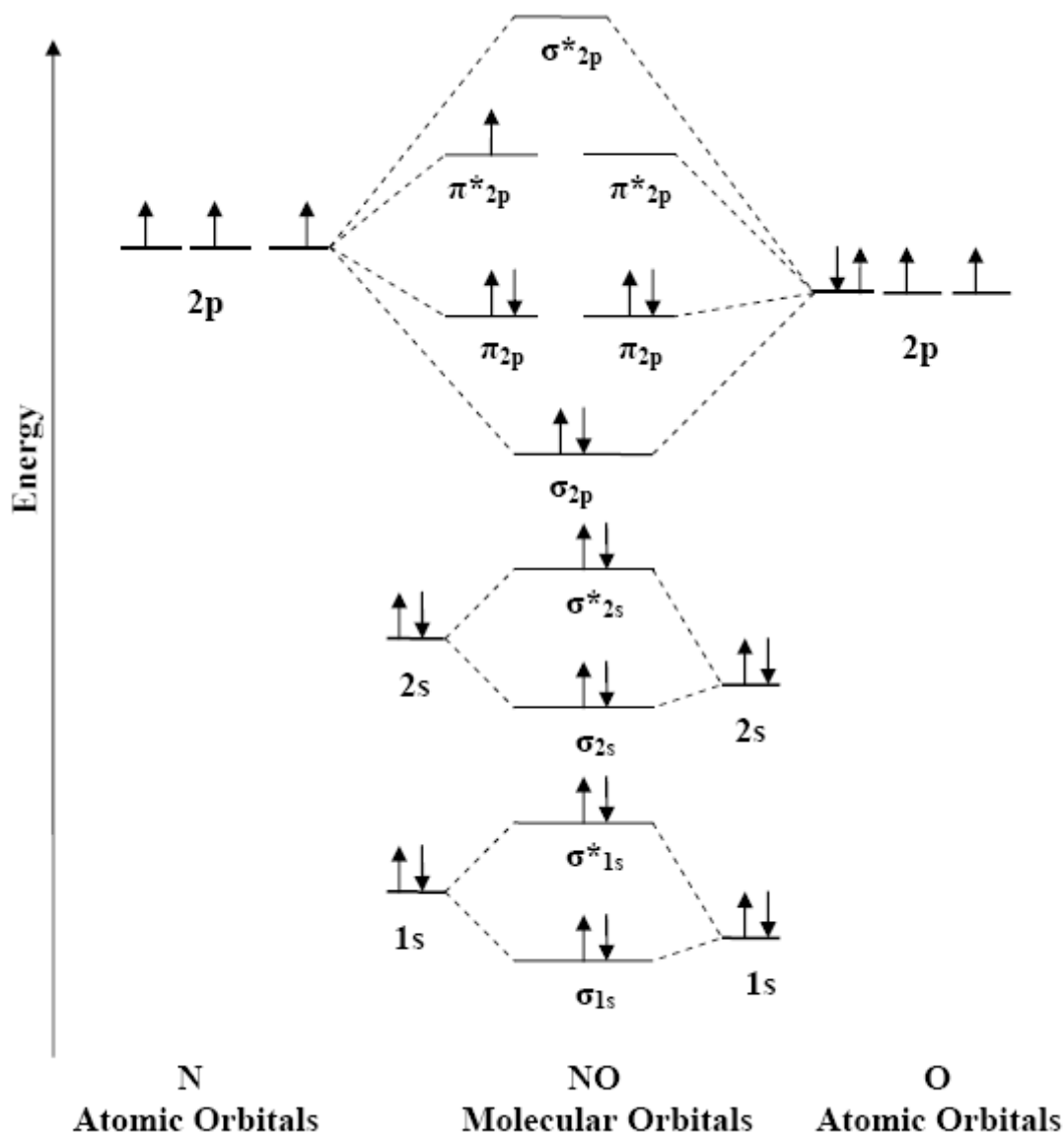
Υπάρχει δηλαδή συσχέτιση ανάμεσα στη συχνότητα δόνησης του μορίου, τις σχετικές ενέργειες των π αντιδεσμικών τροχιακών (π*) του μορίου και των d-ζωνών των μετάλλων.

Όπως γνωρίζουμε, στη δημιουργία ενός δεσμού συνεισφέρουν μόνο τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν δεσμικά μοριακά τροχιακά, ενώ αντίθετα τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αντιδεσμικά τροχιακά αποσταθεροποιούν το δεσμό. Ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζονται ανάμεσα σε δυο άτομα (τάξη δεσμού) δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Τάξη δεσμού} = (\text{αριθμός δεσμικών } e^- - \text{αριθμός αντιδεσμικών } e^-) / 2$$

Το μόριο του NO, σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών (Σχήμα 33), παρουσιάζει την παρακάτω ηλεκτρονιακή διαμόρφωση :

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1$$



Σχήμα 35: Ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του NO [32]

Για το μόριο του NO, η τάξη του δεσμού είναι 2.5 και όσο αυξάνεται τόσο πιο ισχυρός γίνεται ο δεσμός, ενώ στην αντίθετη περίπτωση εξασθενεί.

Όσον αφορά την επίδραση του μετάλλου στο δεσμό NO, αναμένονται δύο δεσμοί σ και π αντίστοιχα, μεταξύ του Pt και των ειδών nitrosyl (M-NO). Ο σ δεσμός προκύπτει κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα κατειλημμένα σ τροχιακά του NO στα μη κατειλημμένα d τροχιακά του μετάλλου. Ο π δεσμός σχηματίζεται κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα d τροχιακά του μετάλλου

στα μη δεσμικά π^* τροχιακά του NO. Η σχετική ισχύς των σ και π δεσμών καθορίζει την ισχύ του δεσμού μετάλλου- NO. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς το NO οδηγεί σε εξασθένηση του δεσμού N-O, καθώς στην περίπτωση αυτή υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια στα π^* τροχιακά συντελώντας στη μείωση της τάξης του δεσμού και συνεπώς στην αποσταθεροποίηση του δεσμού N-O. Επομένως, η ενίσχυση του δεσμού μέταλλο-N και η επακόλουθη απώλεια ενέργειας του δεσμού NO, οδηγεί στην αύξηση της απόστασης N-O και τη μετατόπιση της δόνησης $\nu(\text{NO})$ σε χαμηλότερους κυματάρθμους.

Η παραπάνω περίπτωση συμπίπτει με την αναμενόμενη επίδραση των ιόντων αλκαλίων, όπως είναι το Na^+ , στη συχνότητα δόνησης του NO κατά τη ρόφηση στο μέταλλο Pt. Όπως είναι γνωστό, το ηλεκτρικό πεδίο των θετικά φορτισμένων ιόντων των αλκαλίων (λόγω του χαμηλού δυναμικού ιονισμού) τείνει να χαμηλώσει την ενέργεια των π^* τροχιακών του NO κάτω από εκείνη των d τροχιακών του μετάλλου [33,34]. Αυτό οδηγεί σε μεταφορά ηλεκτρονίων από το επίπεδο Fermi του μετάλλου στα π^* τροχιακά του NO συντελώντας σε απώλεια του δεσμικού χαρακτήρα του NO και σε αναμενόμενη μετατόπιση της τάσης $\nu(\text{NO})$ σε χαμηλότερες συχνότητες [30,35].

Συμπερασματικά, η προσθήκη Na σε καταλύτες Pt προκαλεί μεταφορά ηλεκτρονίων στα π^* τροχιακά του NO, εξασθενώντας το δεσμό N-O και μετατοπίζοντας τη δόνηση της τάσης $\nu(\text{NO})$ σε χαμηλότερες συχνότητες [35]. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά εξηγείται πλήρως ο σχηματισμός NCO, μόνο σε ενισχυμένους με Na καταλύτες Pt, αφού όπως έχει ήδη αναφερθεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία αυτών των ειδών είναι η διασπαστική ρόφηση του NO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα, με σκοπό τη μελέτη της φύσης των ροφημένων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια μη προωθημένων και προωθημένων με Na καταλυτών Pt, οι οποίοι είναι υποστηριγμένοι σε φορέα Al_2O_3 , μέσω της τεχνικής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy, DRIFT), κάτω από συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων ($\text{CO}+\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$).

Η επίδραση του αντιδρώντος μίγματος με την επιφάνεια του καταλύτη Pt/ Al_2O_3 οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό φορμικών (formates) και οξικών (acetates) ειδών, τα οποία σχηματίζονται κάτω από τις παρούσες συνθήκες στο φορέα Al_2O_3 , (περιοχή $1650\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$), καθώς επίσης και στο σχηματισμό καρβονυλίων σε μερικώς θετικά φορτισμένα άτομα Pt ($\text{Pt}^{\delta+}$) (περιοχή $2300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$).

Από την άλλη μεριά, η επιφάνεια των προωθημένων με Na καταλυτών καλύπτεται κυρίως με είδη NO_x και ανθρακικά είδη (carbonates). Επίσης, σε αντίθεση με το μη προωθημένο καταλύτη (Pt/ Al_2O_3), η επίδραση του προσομοιωμένου μίγματος καυσαερίων ($\text{NO}+\text{O}_2+\text{CO}+\text{C}_3\text{H}_6$) στην επιφάνεια του προωθημένου με Na καταλύτη οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικά υψηλότερων ποσοτήτων ειδών NO_x . Παρατηρούμε δηλαδή σημαντικές ποσότητες νιτρωδών ιόντων μόνο στους προωθημένους με νάτριο καταλύτες, τα οποία είναι μάλιστα εξαιρετικά ενεργά παρουσία αναγωγικών μέσων ($\text{CO}+\text{C}_3\text{H}_6$) οδηγώντας στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων (CO , NCO). Το γεγονός αυτό ενδεχομένως υποδηλώνει ότι τα καρβοξυλικά είδη είναι μη ενεργά ενδιάμεσα (spectator species) σε αντίθεση με τα είδη NO_x .

Επίσης, μελετήθηκε η δραστηριότητα των ροφημένων ειδών NO με το αναγωγικό μέσο σε δείγμα προωθημένου με νάτριο καταλύτη Pt/ Al_2O_3 , μετά

από έκθεση του δείγματος σε NO, NO+O₂ και NO+O₂+CO στους 200 °C. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα οποία πάρθηκαν κάτω από συνθήκες προσομοίωσης, η ζώνη στα 2180 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται σε ισοκυανικά είδη (NCO), σχηματίζεται μόνο στην επιφάνεια των προωθημένων με Na καταλυτών Pt. Πιο συγκεκριμένα, θεωρούμε ότι η ηλεκτρονιακή κατάσταση του Pt τροποποιείται από τον ηλεκτροθετικά φορτισμένο προωθητή Na (ηλεκτρονιακός εμπλουτισμός του μετάλλου), το νάτριο δηλαδή αλλάζει σημαντικά την επιφανειακή χημεία των κέντρων του Pt, ευνοώντας το σχηματισμό των ειδών NCO στα κέντρα του Pt, τα οποία αποτελούν πολύ ενεργά ενδιάμεσα κατά τη διάρκεια της HC-SCR, ανεξάρτητα από τη σταθεροποίηση τους στο μέταλλο Pt ή σε άλλα ροφημένα κέντρα.

Η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων με Na καταλυτών κάτω από συνθήκες προσομοίωσης αποδίδεται στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων, όπως είναι τα Pt⁰-CO και Pt⁰-NCO. Ο σχηματισμός των ειδών αυτών εξηγείται πλήρως λαμβάνοντας υπόψη τον ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό του μετάλλου εξαιτίας της προσθήκης ηλεκτροθετικών ενισχυτών όπως είναι το Na.

Τα παρόντα αποτελέσματα εξηγούν πλήρως την εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά των ενισχυμένων με Na καταλυτών, επιβεβαιώνοντας τη σημαντική συμβολή της επιφανειακής ανάλυσης στο τομέα της κατάλυσης.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999
- [2] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, Σεμινάριο «Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων»
- [3] Ε.Φ. Ηλιοπούλου, Σεμινάριο «Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων»
- [4] Μ.Κονσολάκης, Σεμινάριο «Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων»
- [5] F.J.J.G. Janssen, R.A.van Santen, «Environmental Catalysis», Imperial College Press, 1999
- [6] Jens Hagen, «Industrial Catalysis, a practical approach», Willey/VCH, 2006
- [7] Yuji Ukisu, Shinri Sato, Gyo Muramatsu, and Kiyohide Yoshida, Catalysis Letters 11 (1991) 177-182
- [8] J L G Fierro, «Metal Oxides Chemistry and Applications», CRS Press, 2006
- [9] Costas G. Vayenas , Symeon Bebelis, Costas Pliangos, Susanne Brosda, Demetrios Tsiplakides «Electrochemical activation of catalysis, Promotion Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions», Springer, 2002
- [10] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M.Lampert, N. Macleod, L. Nalbantian, Appl. Catal. B 22 (1999) 123
- [11] I.V. Yentekakis, R.M.Lampert, M.S.Tikhov, M. Konsolakis, V.Kioussis, Journal of Catalysis, 176, 82-92 (1998)
- [12] M.Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lampert, Journal of Catalysis, 193, 330-337 (2000)
- [13] Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση (1980), Pecsok/ Shields /Cairns/ McWilliam

- [14] B.Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, [John Wiley and Sons](#), 2004
- [15] Brian S.Smith, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC, 1996
- [16] J. W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis: An Introduction, [Wiley-VCH](#), 2000
- [17] John McMurry, (2000), Οργανική Χημεία, Τόμος Ι , Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
- [18] F. Settle, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Prentice Hall PTR, 1997
- [19] <http://www.nuance.northwestern.edu>
- [20] Peter R.Griffiths and James A. de Haseth, Fourier Transformed Infrared Spectrometry, 1986
- [21] R. P. W. Scott, Avon, Detectors: Infrared, Courtesy of Nicolet Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000
- [22] <http://scienceworld.wolfram.com>
- [23] Sean F. Johnston, Fourier Transformed Infrared, a constantly evolving technology, 1991
- [24] James F. Haw, In-Situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, Wiley VCH, 2002
- [25] Ι. Ραπακούσιος (2005), «Καινοτόμοι και ολοκληρωμένοι καταλυτικοί μετατροπείς βενζινοκίνητων αυτοκινήτων βασιζόμενοι σε ένα μόνο μέταλλο. Μελέτες σε συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά
- [26] Oleg S. Alexeev, Soo Yin Chin, Mark H. Engelhard, Lorna Ortiz-Soto, and Michael D. Amiridis, J. Phys. Chem. B, 109 (49), 23430 -23443, 2005
- [27] Ken-ichi Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma and T. Hattori, J. Phys. Chem. B, 103 (25) 5240-5245, 1999
- [28] F.C.Meunier, V.Zuzaniuk, J.P.H. Ross, Catal Today 59, 287-304, 2000

- [29] M.Haneda, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, D. Duprez and H. Hamada, J. Catal. 206 (2002) 114
- [30] S. Koukiou, M. Konsolakis, R. M. Lambert, I. V. Yentekakis, Appl. Catal. B 76 (2007) 101-106
- [31] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772
- [32] Κονσολάκης Μ., (2006), Σημειώσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά
- [33] J. R. Gonzalez – Velasco, M.A. Gutierrez – Ortiz, J. L. Marc, J. A. Botas, M. P. Gonzalez – Marcos, G. Blanchard, Appl. Catal B 33 (2001) 303
- [34] J. R. Gonzalez – Velasco, M.A. Gutierrez – Ortiz, J. L. Marc , M. P. Gonzalez – Marcos, G. Blanchard, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 311
- [35] Σ. Κουκίου (2006), «Μελέτες FTIR σε ηλεκτροθετικά προωθημένες καταλυτικές επιφάνειες», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά
- [36] K. Tanaka, J.M. White, Journal of Catalysis 79 (1983) 81-94
- [37] N. Bion, J. Saussey, C. Hedouin, T. Seguelon and M. Daturi, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 4811
- [38] T. Chafik, S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, J. Molec. Catal. A : Chemical 136 (1998) 203
- [39] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi, J. Catal. 217 (2003) 47
- [40] V. Zuzaniuk, F.C. Meunier, J.R.H. Ross, J. Catal. 202 (2001) 340
- [41] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson and J.R.H. Ross, J. Catal. 187 (1999) 493
- [42] D.K. Captain and M.D. Amiridis, J. Catal. 184 (1999) 377
- [43] A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, and M. Fernández.-Garcia, J. Catal. 221 (2004) 148

- [44] J.H. Miners, A.M. Bradshaw, P. Gardner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4909
- [45] F. Solymosi and J. Rasko, *Appl. Catal.* 10 (1984) 19
- [46] J. Rasko and F. Solymosi, *J. Catal.* 71 (1981) 219
- [47] Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe, K. Yoshida, *Appl. Catal. B Environmental* 2 (1993) 147
- [48] M. Fernández.-Garcia, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa, and J. Soria, *J. Catal.* 214 (2003) 220
- [49] A.A. Davydov, *J. Appl. Spect.* 54 (1991) 287
- [50] E. Novak, F. Solymosi, *J. Catal.* 125 (1990) 112
- [51] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 16 (1992) 11
- [52] R.M Heck, R.J. Farrauto, "Catalytic Air Pollution Control", Van Nostrand Reinhold, USA, 1995
- [53] K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 42 (2000) 71
- [54] V.A. Sadykov, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, E.A. Paukshtis, A.Ya. Rozovskii, N.N. Bulganov and J.R.H. Ross, *Kin. Catal.* 44 (2003) 379
- [55] Ken-ichi Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma. T. Hattori, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 151.
- [56] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, and G. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999) 196.
- [57] W. Schießer, H. Vinek and A. Jentys, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 263.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Ι : Προεργασία ρόφησης και λήψης φασμάτων IR

1 ^η σειρά	Προεργασία
1	Ροή He 50 cm ³ / min
2	Αύξηση της θερμοκρασίας από T _{δωμ} στους 400 ⁰ C υπό ροή He (ρυθμός 20 ⁰ C/min).
3	Οξειδωση για 30min (T=400 ⁰ C) με 20.7%O ₂ /He και συνολική παροχή 60 cm ³ /min.
4	Καθαρισμός με He (T=400 ⁰ C) για 30 min.
5	Αναγωγή για 1hr (T=400 ⁰ C) με 15%H ₂ σε He και συνολική παροχή 60 cm ³ /min.
6	Καθαρισμός με He (T=400 ⁰ C) για 30 min.
7	Λήψη φασμάτων σε θερμοκρασίες 450, 400, 350, 300, 200 ⁰ C υπό ροή He, 15 min μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας.
Πείραμα DRIFT σε συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων	
8	Εισαγωγή μίγματος 0,1% NO + 0,1067% C ₃ H ₆ + 0,7% CO + 0,78% O ₂ και λήψη φασμάτων σε θερμοκρασία 200, 300, 350, 400 και 400 ⁰ C, 15 min μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας.
9	Καθαρισμός με He μέχρι την επίτευξη θερμοκρασίας δωματίου (~T=27 ⁰ C)
2 ^η σειρά	
10	Προεργασία (όμοια με παραπάνω)
Δραστικότητα ροφημένων ειδών	
11	Ρόφηση 0,1%NO + 0,78%O ₂ στους 200 ⁰ C για 1 hr
12	Καθαρισμός με He
13	Ροή 0,1067% C ₃ H ₆ + 0,7% CO στους 300 ⁰ C

Πίνακας II : Αντιστοίχιση των ζωνών απορρόφησης IR των επιφανειακών ειδών που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων DRIFT.

Επιφανειακά είδη	Κυματάριθος δόνησης (cm ⁻¹)	Είδος δόνησης	Αναφορές
Δακτυλιωτά διδραστικά νιτρικά (Chelating Bidentate Nitrates)	1316	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	[53], [54]
	1230	$\nu_s(\text{NO}_2)$	
Νιτρώδες ιόν (nitrite ion)	1260	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	
Νιτρικά (nitrates)	1640-1540	$\nu(\text{N=O})$ or $\nu_{as}(\text{NO}_2)$	
Γραμμικά νιτρικά (linear nitrate)	1465	$\nu(\text{N=O})$	
Φορμικά (formates)	1373	$\nu_s(\text{COO}^-)$	[27], [28], [29], [38], [39], [40], [41], [42]
	1393	$\delta(\text{CH})$	
	1591	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	
Οξικά (acetates)	1447	$\nu_s(\text{COO}^-)$	[27], [28], [29], [38], [39], [40], [41], [42]
	1550	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	
Ροφημένοι υδρογονάνθρακες	2905	-CH stretching	
	2995		
Ανθρακικά (carbonates)	1600	$\nu(\text{CO}_3)$	[55], [56]
	1334		
Καρβονύλια (carbonyls, $>\text{C=O}$) σε ανηγμένο Pt	2050-2080	$\nu(\text{CO})$	[42], [44], [56]
Καρβονύλια (carbonyls, $>\text{C=O}$) σε οξειδωμένο Pt	2109- 2113	$\nu(\text{CO})$	[26], [42]
Κυανίδια (cyanide,	2135-2150	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	[38], [40], [41], [42],

-CN)			[51], [53], [54], [57]
Ισοκυανικά (isocyanates, -NCO) στο φορέα	2230-2250	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	[29], [37], [38], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46], [51], [57]
Ισοκυανικά (isocyanates, -NCO) στο μέταλλο	2173-2192	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	[43], [44], [45], [46]