ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο:

Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό:

Saleh Saqer του Mohammed

Για την απόκτηση του τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ, 2009

Στην Οικογένεια μου

Στην Πατρίδα μου

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ξενοφώντα Βερύκιο για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε και την αρμονική μας συνεργασία, παράγοντες που συνετέλεσαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κ. Δημήτρη Κονταρίδη για τις πολύτιμες συμβουλές και κατευθύνσεις που μου έδινε συνεχώς, ειδικά στις δυσκολίες που συναντούσα. Οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτρη Ματαρά, μέλος της τριμελούς μου επιτροπής, για την βοήθεια που μου πρόσφερε όποτε χρειαζόταν.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο βαγενά, τον καθηγητή κ. Χρήστο Κορδούλη, τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Συμεών Μπέμπελη και την επίκουρο καθηγήτρια κ. Χριστίνα Παπαδόπουλου, για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετάσχουν στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου μεταπτυχιακούς φοιτητές για την βοήθεια που μου πρόσφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου για την συμπαράσταση και την υπομονή τους, αλλά και τη στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια.

Η χρηματοδότηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε από το την ΕΕ (80%) και τη ΓΓΕΤ (20%) στα πλαίσια του Προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2003 (03ΕΔ257).

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετάται η ανάπτυξη υποστηριγμένων καταλυτών Pt και καταλυτών (σύνθετων και απλών) μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 για την αντίδραση της οξειδωσης του τολουολίου σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και η κινητική της εν λόγω αντίδρασης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-500°C με τροφοδοσία αποτελούμενη από μίγμα 0.1% C_7H_8 σε αέρα.

Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών $\text{Pt}/\text{M}_x\text{O}_y$ εξαρτάται από την φύση του φορέα (CeO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , κ.λ.) με το Pt/CeO_2 να παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αύξηση της ποσότητας του Pt από 0.5% έως 5.0% οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η συχνότητας αναστροφής του τολουολίου (TOF) δεν εξαρτάται από τη φόρτιση σε μέταλλο, τουλάχιστον για καταλύτες Pt. Τα αναγωγίμα μεταλλικά οξείδια, όπως η δημήτρια, είναι ενεργά για την οξειδωση του τολουολίου και η καταλυτική τους ενεργότητα αυξάνεται με αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Ωστόσο, ο εγγενής ρυθμός ανά m^2 επιφάνειας καταλύτη παραμένει ο ίδιος για όλα τα δείγματα που δοκιμάστηκαν.

Μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά διάφορων μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 ($\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η διασπορά των M_xO_y σε αδρανή φορέα υψηλής επιφάνειας, όπως γ - Al_2O_3 , οδηγεί σε καταλύτες που χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα, η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη για τα αναγωγίμα από ότι για τα μη-αναγωγίμα. Η καταλυτική συμπεριφορά μπορεί να βελτιωθεί με την κατάλληλη επιλογή της ποσότητας φόρτισης σε M_xO_y . Καλύτερη απόδοση σε αυτή την σειρά καταλυτών παρουσιάζουν οι καταλύτες 60% MnO_x , 90% CeO_2 και 5% CuO υποστηριγμένοι σε Al_2O_3 , οι οποίοι, κάτω από τις παρούσες συνθήκες αντίδρασης, είναι ικανοί να επιτυγχάνουν ολική μετατροπή τολουολίου σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 350°C. Η προσθήκη του Pt σε $\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά των μη-αναγωγίμων M_xO_y , αλλά δεν μεταβάλλει, ουσιαστικά, την ενεργότητα των αναγωγίμων M_xO_y .

Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα σύνθετων οξειδίων μετάλλων ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CuO}$, CeO_2 , MnO_x)

διασπαρμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ για την αντίδραση της οξειδωση του τολουολίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-450°C έδειξαν ότι η ενεργότητα των σύνθετων καταλυτών εξαρτάται σημαντικά από τη φύση, τη φόρτιση και την αναγωγιμότητα των επιμέρους οξειδίων. Βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά παρατηρήθηκε για μίκτα οξείδια 10%CuO-60%MnO_x, 15%CuO-75%CeO₂ και 30%MnO_x-50%CeO₂ σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η ενεργότητα των οποίων είναι συγκρίσιμη με τους καταλύτες διασπαρμένων ευγενών μετάλλων. Η συμπεριφορά των βέλτιστων σύνθετων καταλυτών σε σύγκριση με τα επιμέρους απλά μεταλλικά οξείδια υποστηριγμένα στον ίδιο φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) μελετήθηκε περαιτέρω. Μετρήσεις του εγγενούς ρυθμού που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης έδειξαν ότι η ενεργότητα αυτών των υλικών είναι περισσότερο από μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από αυτή των αντίστοιχων απλών οξειδίων, υποδεικνύοντας την ύπαρξη φαινομένων συνέργειας. Τα αποτελέσματα πειραμάτων XRD που ελήφθησαν από τους σύνθετους καταλύτες δεν έδειξαν το σχηματισμό κάποιας καινούργιας φάσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενεργών φάσεων και του φορέα εξετάστηκαν μέσω τεχνικών TPD και TPO. Στα πειράματα TPD παρατηρήθηκε ότι οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι αυτοί που εκροφούν μεγαλύτερες ποσότητες τολουολίου και παραγάγουν περισσότερο CO₂ ή/και σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Τα πειράματα TPO έδειξαν ότι οι βέλτιστοι καταλύτες παράγουν μικρότερες ποσότητες CO₂.

Η επίδραση της παρουσίας δευτέρου VOC (προπανίου) ή υδρατμών στην τροφοδοσία μελετήθηκε στους βέλτιστους σύνθετους καταλύτες. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παρουσία του νερού ή του προπανίου επιδρά παρεμποδιστικά στην καύση του τολουολίου, η παρουσία του οποίου, γενικά, δεν επηρεάζει σημαντικά την οξειδωση του προπανίου στους τρεις βέλτιστους καταλύτες.

Η επίδραση της μερικής πίεσης του τολουολίου στον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης μελετήθηκε με χρήση των τριών βέλτιστων σύνθετων καταλυτών στην θερμοκρασιακή περιοχή 270-320°C. Η χρησιμοποιούμενη τροφοδοσία αποτελείται από 0.036– 0.341 (% κ.ο.) C₇H₈ και σταθερή συγκέντρωση οξυγόνου (20.9 κ.ο % O₂). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται, άλλα όχι πολύ σημαντικά, με αύξηση της μερικής πίεσης του τολουολίου. Τα κινητικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν σε εμπειρική εκθετική εξίσωση (Power Law), από την οποία προέκυψαν οι τάξεις των αντιδρώντων, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καθώς και η αντίστοιχη εξίσωση ρυθμού.

Συμπεραίνεται ότι κατάλληλος συνδυασμός οξειδίων μετάλλων διεσπαρμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη καταλυτών με ενεργότητα συγκρίσιμη με αυτή των υποστηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων.

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) present at low concentrations in industrial waste streams are considered as significant air pollutants due to their toxic and malodorous nature, as well as their contribution to the formation of photochemical smog. Catalytic combustion over supported noble metal catalysts provides an effective method for the elimination of VOCs in exhaust gases and this technology seems to be able to satisfy strict emission standards. Efforts in this field are currently directed toward the development of cheaper, noble metal-free catalytic materials characterized by high activity at low temperatures and long-term stability under reaction conditions.

In the present thesis, oxidation of toluene has been investigated over supported platinum catalysts as well as over single and mixed metal oxide (M_xO_y) catalysts dispersed on high surface γ - Al_2O_3 . Catalysts were characterized with respect to their specific surface area (BET), metal dispersion (selective chemisorption of CO), phase composition and M_xO_y crystallite size (XRD) and reducibility (H_2 -TPR, CO-TPR). Catalytic performance for the title reaction was investigated in the temperature range of 100-500°C, using a feed composition consisting of 0.1% toluene in air. For Pt/ M_xO_y catalysts, it has been found that catalytic performance depends on the nature of the support, with Pt/ CeO_2 being the most active catalyst at low temperatures. The intrinsic reaction rate per surface platinum atom does not depend on Pt loading (0.5-5 wt.%), at least for Pt/ Al_2O_3 catalyst, but the global reaction rate increases with increase of exposed metallic surface area. Reducible metal oxides, such as ceria, are active for the title reaction and catalytic performance is improved significantly with increase of specific surface area (SSA). However, the intrinsic reaction rate per unit surface area is the same regardless of SSA. Dispersion of M_xO_y on high surface inert supports, such as Al_2O_3 , results in materials with relatively high catalytic activity, which is considerably higher for reducible, compared to irreducible metal oxides. Catalytic performance of M_xO_y/Al_2O_3 catalysts can be optimized by proper selection of M_xO_y loading. Best performing catalysts of this series include 60%MnOx, 90% CeO_2 and 5%CuO on Al_2O_3 which, under the present experimental conditions, are able to completely convert toluene toward CO_2 at temperatures lower than 350°C. Dispersion of Pt on M_xO_y/Al_2O_3 catalysts improves significantly the catalytic

performance of irreducible M_xO_y but does not alter appreciably activity of reducible M_xO_y/Al_2O_3 catalysts.

The catalytic oxidation of toluene has been investigated also over single and composite metal oxide catalysts supported on $\gamma-Al_2O_3$. Catalysts were synthesized with the impregnation method and were characterized with respect to their specific surface area (BET method), crystalline mode and mean crystallite size (XRD technique), as well as with respect to their reducibility (temperature programmed reduction with H_2 or CO). The effects of the nature, loading and composition of catalytic materials on their performance for VOC combustion has been investigated. Optimal results were obtained over Al_2O_3 -supported CuO , CeO_2 , MnO_2 catalysts and their mixtures. For certain metal oxide combinations, e.g., 10% CuO -60% MnO_x , 15% CuO -75% CeO_2 and 30% MnO_x -50% CeO_2 , activity was found to be comparable to that of supported noble metal catalysts. Measurements of reaction rates under differential reaction conditions showed that specific activity of these materials was up to one order of magnitude higher, compared to that of the corresponding single metal oxides, implying that synergistic effects are operable. Results of XRD experiments did not show formation of new phases, but mixed oxide catalysts were found to exhibit a higher reducibility compared to catalysts consisting of the corresponding single metal oxides. The synergic effect of metal oxides interaction on the oxidation reaction was studied employing TPD and TPO techniques. The more active catalyst, the higher the amount of desorbed toluene and the higher the amount of CO_2 production in the in the TPD experiments. The TPO experiments indicate that the optimized composite catalysts produce lower amounts of CO_2 at lower temperature, compared to the corresponding single metal oxides. The influence of the presence of a second VOC (propane) or of water on the oxidation of toluene was also investigated. Results showed that the presence of water or propane in the feed results in a decrease of catalytic activity, while the presence of toluene doesn't have any influence in the catalytic oxidation of propane over the optimized composite catalysts.

The effect of partial pressure of toluene on the kinetic reaction rate has been investigated over the optimum composite catalysts in the 270–320°C range using a feed stream consisting of 0.036–0.341 vol% C_7H_8 and a constant concentration of oxygen (20.9 vol% O_2). Result showed that increasing the partial pressure of toluene leads to an increase of the reaction rate.

The orders of the reaction with respect to reactants for the optimized catalysts were determined by fitting the experimental data to an empirical power-law rate expression according to which the reaction rate is given by the following relationships:

$$r = kP_{tol}^a.P_{O_2}^b \quad (1)$$

$$k = k_0.e^{E_a/R.T} \quad (2)$$

Results of the present study show that the catalytic performance of certain Al₂O₃-supported composite metal oxide catalysts is comparable to that of conventional supported noble metal catalysts. These materials could provide the basis for the development of cost-effective catalysts for combustion of VOCs present in waste gas streams.

Βιογραφικό Σημείωμα

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Saleh Saqer του Mohammed
Ημερομηνία γέννησης: 30 Μαρτίου 1980
Τόπος Γέννησης: Rafah- Gaza Strip- Palestine
Υπηκοότητα: Παλαιστινιακή
Διεύθυνση κατοικίας: Φοιτητική Εστία Πατρών (Δωμάτιο 52H), Ρίο -Πάτρα
Τηλέφωνο: +30 6977222593
E-mail: salehsaqer@gmail.com

ΣΠΟΥΔΕΣ

1998: Απόφοιτος Λυκείου Καμαλ Εντωαν (Παλαιστίνη)
Βαθμός απολυτηρίου: 19.2 (Άριστα)

2005: Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός
Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Πατρών
Βαθμός διπλώματος: 7.22 (Λίαν Καλώς).

2005-2009 Υποψήφια διδάκτορας του Τμήματος Χημικών
Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών
Μεταπτυχιακό στην “*Ενέργειας και Περιβάλλον*” από
το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου
Πατρών.

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Πρακτική άσκηση στο εργοστάσιο ΕΛ.ΒΙ.ΦΑ.-Μ.Η.ΚΑΛΟΕΡΑΚΗΣ Α.Ε
(Εργοστάσιο ΓΟΜΟΣΤΟΥ) για παραγωγή πλεκτών υφασμάτων κα ρούχων 1-7-2002
έως 1-8-2002

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Επικουρική Διδασκαλία στα εξής μαθήματα του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών
 - ✓ “Μαθηματικά IV”, (Φροντιστήριο)
 - ✓ “Αναλυτική Χημεία”, (Εργαστήριο)
 - ✓ “Φυσικοχημεία”, (Εργαστήριο)

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Τίτλος Προγράμματος: *“Σχεδιασμός και ανάπτυξη συστημάτων απογραφής και καταστροφής εκπομπών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και εκτίμησης βιομηχανικού κίνδυνου σε εγκαταστάσεις διυλιστηρίων”*

- Χρηματοδότηση από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας, Πρόγραμμα Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού (ΠΕΝΕΔ 2003), με κωδικό έργου 03ΕΔ 257, 01/12/2005 έως 31/12/2008.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

1. Σεμινάριο: *“Ερευνητικής μεθοδολογίας, Διοίκηση της Έρευνας και της Καινοτομίας, Αποτίμηση της Τεχνολογίας, την Εκμετάλλευση της Ερευνητικής και Τεχνολογικής (Ε&Τ) γνώσης και Ενσωμάτωσής της στη Διαδικασία της Οικονομικής και Κοινωνικής Ανάπτυξης”*, στα πλαίσια των έργων ΠΕΝΕΔ-2003 της ΓΓΕΤ, Πάτρα, 12 Μαρτίου-9 Ιουλίου, 2008.
2. Θεωρητικό σεμινάριο κατάρτισης: *“Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης και ηλεκτροκατάλυσης σε ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές”*, στα πλαίσια του προγράμματος ΕΠΑΝ-METPO 8.3, ΔΡΑΣΗ 8.3.6 ‘‘Ανθρώπινα δίκτυα Ε&Τ επιμόρφωσης’’ με κωδικό υποέργου 06ΑΔΒ-59, Πάτρα, Μάρτιος, 2008.

ΥΠΟΤΡΟΦΙΑ

- Υποτροφία από το Ελληνικό Υπουργείο Εξωτερικών για σπουδές στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

ΤΙΤΛΟΙ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

A. Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές:

1. Saleh M. Saqer, D. I. Kondarides, X.E. Verykios, “*Catalytic activity of supported platinum and metal oxide catalysts for toluene oxidation*”, Topics in Catalysis 52 (2009) 517-527.
2. Saleh M. Saqer, D. I. Kondarides, X.E. Verykios, “Effect of deposition two metal oxides (CuO, CeO₂, MnO₂) on γ-Al₂O₃ support for toluene total oxidation”, (in preparation)

B. Σε πρακτικά Διεθνών συνεδρίων με κριτές:

1. Saleh M. Saqer, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, (2009), “*Effect of deposition two metal oxides (CuO, CeO₂, MnO₂) on γ- Al₂O₃ support for toluene total oxidation*”, 5th International Conference of Enviromental Catalysis”, September 2009, Belfast, Northern Ireland, United Kingdom.

Γ. Σε πρακτικά Πανελληνίων συνεδρίων με κριτές:

1. Saleh M. Saqer, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, “καταλυτική καύση τολουολίου σε μικτά οξείδια μετάλλων υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃”, 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 3-5 Ιουνίου, 2009.
2. Saleh M. Saqer, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, “Καταλυτική καύση τολουολίου σε μικτά οξείδια μετάλλων υποστηριγμένων σε γ- Al₂O₃”, 9^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Μέτσοβο, 3-4 Οκτωβρίου, 2008.
3. Saleh M. Saqer, A. Kotsifa, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, “Καταλυτική καύση τολουολίου σε μικτά οξείδια μετάλλων”, 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 31 Μάιου-2 Ιουνίου, 2007.
4. Saleh M. Saqer, A. Kotsifa, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, “Καταλυτική καύση τολουολίου σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt”, 9^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Λευκάδα, 6-7 Οκτωβρίου, 2006.

ΛΟΙΠΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

Διπλωματική εργασία που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, υπεύθυνος καθηγητής κ. Γεώργιος Ν.Αγγελόπουλος

και Θέμα εργασίας: “ *Αξιοποίηση της σιδηραλούμινα στην παραγωγή του τσιμέντου τύπου Portland* ”.

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αρκετά καλή γνώση της Αγγλικής γλώσσας και χημικής ορολογίας: Κάτοχος Certificate of Competency in English of University of Michigan
- Αραβική γλώσσα (Μητρική γλώσσα)

ΓΝΩΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Λειτουργικό Σύστημα: Άψογη Χρήση MS DOS, MS Windows (Vista, XP, 2000 , NT, 98)

Λογιστικά Πακέτα Άριστη γνώση εφαρμογών MS Office 2003 (Word, Excel, PowerPoint)

“Πιστοποιητικό γνώσης Πληροφορικής και Χειρισμού Ηλεκτρονικών Υπολογιστών” από το τμήμα Χημικών του Πανεπιστημίου Πατρών Μηχανικών

Γλώσσες προγραμματισμού: Fortran, Turbo Pascal.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος Πινάκων

Κατάλογος Σχημάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ατμοσφαιρική Ρύπανση	2
1.3 Πτητικές οργανικές ενώσεις VOC (υδρογονάνθρακες)	5
1.3.1 Ορισμός των VOC	5
1.3.2 Συμβολή των VOCs στο φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης	5
1.3.3 Επιπτώσεις των VOCs στη υγεία	7
1.3.4 Κύριες πηγές των πτητικών οργανικών ενώσεων	7
1.3.5 Νομοθεσίες και Οδηγίες για περιορισμό εκπομπών των VOCs στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ελλάδα) και στις ΗΠΑ	9
1.3.6 Όρια εκπομπής VOCs	11
1.4 Τεχνολογίες μείωσης εκπομπών των VOCs	12
1.4.1 Τεχνολογίες ανάκτησης VOC	13
1.4.1.1 Συμπύκνωση	13
1.4.1.2 Προσρόφηση	13
1.4.1.3 Απορρόφηση	14
1.4.2 Τεχνολογίες καταστροφής VOC	15
1.4.2.1 Θερμική Καύση	15
1.4.2.2 Καταλυτική Οξείδωση	16
1.4.2.3 Βιολογική Οξείδωση	17
1.5 Βιβλιογραφία	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ VOCs

2.1 Εισαγωγή - Καταλυτική Οξείδωση VOCs	21
2.2 Καταλύτες	24

2.2.1 ευγενή μέταλλα	24
2.2.2 Μεταλλικά Οξείδια	26
2.2.3 Μίγματα ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων	30
2.3 Προτεινόμενοι μηχανισμοί	32
2.3.1 Ευγενή μέταλλα	32
2.3.2 Μεταλλικά Οξείδια	33
2.4 Το φαινόμενο συνέργειας (synergic effect)	34
2.4.1 Καταλύτες CuO-CeO_2	34
2.4.2 Καταλύτες $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	35
2.4.3 Καταλύτες CuO-MnO_x	36
2.5 Ιδιότητες τολουολίου και αντίδραση οξειδωσής του	37
2.6 Σκοπός της εργασίας	38
2.7 Βιβλιογραφία	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Εισαγωγή	47
3.2 Παρασκευή καταλυτών	48
3.2.1 Μέθοδοι παρασκευής φορέων	48
Παρασκευή ενισχυμένου φορέα TiO_2	48
3.2.2 Παρασκευή καταλυτών CeO_2	49
3.2.3 Παρασκευή μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	49
3.2.4 Μέθοδοι εναπόθεσης ευγενών μετάλλων (Pt)	50
3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού φορέων και καταλυτών	51
3.3.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας	51
3.3.2 Τεχνική περίθλασης ακτινών X (XRD)	53
3.3.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο	53
3.3.2.2 Πειραματική διαδικασία	54
3.3.3 Προσδιορισμός της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας	56
Προσδιορισμός εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας	57
Προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου	58
Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών του μετάλλου	58
3.3.4 Δυναμικά πειράματα σε φασματογράφο μάζας	58

3.3.4.1 Πειραματική συσκευή	59
3.3.4.2 Πειραματική διαδικασία	60
3.4 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας	61
3.4.1 Πειραματική συσκευή	61
3.4.2 Πειραματική διαδικασία	64
3.5 Βιβλιογραφία	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

4.1 Εισαγωγή	67
4.2 Ομογενής αντίδραση και ενεργότητα του φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	69
4.3 Καταλύτες Pt διεσπαρμένοι σε οξείδια μετάλλων (εμπορικούς φορείς)	70
4.3.1 Επίδραση της φύσης του φορέα	70
4.3.2 Επίδραση της φόρτισης σε μέταλλο (Pt)	76
4.4 Καταλύτες απλών μεταλλικών οξειδίων (χωρίς πλατίνα)	79
4.5 Καταλύτες υποστηριγμένων μεταλλικών οξειδίων ($10\%\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$)	83
4.5.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών	83
4.5.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας	84
4.5.3 Αναγωγιμότητα των καταλυτών ($10\%\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$)	86
4.5.3.1 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) με H_2	86
4.5.3.2 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) με CO	88
4.5.4 Επίδραση της προσθήκης Pt στην καταλυτική συμπεριφορά	90
4.6 Επίδραση της φόρτισης σε μεταλλικό οξειδίου M_xO_y (M = Mn, Ce, Cu, Mg) σε υποστηριγμένους καταλύτες $\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$	94
4.6.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών	95
4.6.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας	98
4.6.3 Επίδραση της προσθήκης Pt στην καταλυτική συμπεριφορά	102
4.7 Συμπεράσματα	106
4.8 Βιβλιογραφία	108

**Η ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ ΣΕ ΜΙΚΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ γ -Al₂O₃**

5.1 Εισαγωγή	111
5.2 Επίδραση της σύστασης και της φόρτισης δυαδικών οξειδίων μετάλλων M_xO_y (M=Mn, Ce, Cu) υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ στην καταλυτική ενεργότητα	112
<i>5.2.1 Καταλύτες CuO-MnO_x/γ-Al₂O₃</i>	112
<i>5.2.2 Καταλύτες MnO_x-CeO₂/Al₂O₃</i>	115
<i>5.2.3 Καταλύτες CuO-CeO₂/Al₂O₃</i>	116
5.3 Καταλυτική συμπεριφορά των βέλτιστων σύνθετων καταλυτών και σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξείδια	118
<i>5.3.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών</i>	119
<i>5.3.2 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας</i>	123
<i>5.3.3 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR)</i>	131
<i>5.3.3.1 Καταλύτης 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια</i>	131
<i>5.3.3.2 Καταλύτης 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια</i>	133
<i>5.3.3.3 Καταλύτης 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια</i>	136
<i>5.3.4 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) τολουολίου</i>	141
<i>5.3.4.1 Καταλύτης 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια</i>	142
<i>5.3.4.2 Καταλύτης 30%MnO_x -50%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια</i>	144
<i>5.3.4.3 Καταλύτης 15%CuO -75%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια</i>	146
<i>5.3.5 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης Οξειδώσεως (TPO)</i>	149
5.4 Συμπεράσματα	153
5.5 Βιβλιογραφία	156

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ

6.1 Εισαγωγή	161
6.2 Επίδραση της μερικής πίεσης του τολουολίου στην καταλυτική συμπεριφορά των βέλτιστων καταλυτών	162
6.3 Προσαρμογή των κινητικών αποτελεσμάτων σε εμπειρική εξίσωση power-law	164
6.4 Δυναδικά μίγματα τολουολίου προπανίου	168
6.5 Επίδραση της παρουσίας H₂O στην τροφοδοσία	172
6.6 Συμπεράσματα	180
6.7 Βιβλιογραφία	182

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

7.1 Συμπεράσματα	1
<i>(I) Καταλύτες Pt υποστηριγμένοι σε M_xO_y ή M_xO_y/γ-Al₂O₃</i>	2
<i>(II) Καταλύτες μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ (M_xO_y/γ-Al₂O₃)</i>	2
<i>(III) Μικτά οξείδια μετάλλων υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃</i>	3
7.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη	4

Κατάλογος Πινάκων

<u>Πίνακας 1.1:</u>	« του ΓΚΕΤΕΜΠΟΡΓΚ» Εθνικά ανώτατα όρια εκπομπών για τα VOCs (σε χιλιάδες τόνων), που πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2010.
<u>Πίνακας 1.2:</u>	Επιπτώσεις των VOCs στην ανθρώπινη υγεία συναρτήσει της συγκέντρωσης τους (mg/m ³) στην ατμόσφαιρα.
<u>Πίνακας 2.1:</u>	Συνθήκες καταλυτικές οξειδώσεις VOCs.
<u>Πίνακας 2.2:</u>	Παρατηρούμενη σειρά καύσης VOCs.
<u>Πίνακας 2.3:</u>	Επίδραση της σύνθεσης καταλύτη στην οξείδωση του βενζολίου (Τροφοδοσία: 300rpm βενζολίου και 1.5% H ₂ O σε αέρα).
<u>Πίνακας 3.1:</u>	Εμπορικοί φορείς που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών.
<u>Πίνακας 3.2:</u>	Πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την Παρασκευή μεταλλικών οξειδίων.
<u>Πίνακας 4.1:</u>	Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας των φορέων.
<u>Πίνακας 4.2:</u>	Μετρήσεις διασποράς και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών καταλυτών Pt (0.5 wt.%) και οι ενέργειες ενεργοποίησης τους για την αντίδραση οξείδωσης τολουολίου.
<u>Πίνακας 4.3:</u>	Μετρήσεις διασποράς και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών για τους καταλύτες Pt (0.5-5 wt.%)/Al ₂ O ₃ .
<u>Πίνακας 4.4:</u>	Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας των φορέων.
<u>Πίνακας 4.5:</u>	Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και μέγεθος κρυσταλλιτών των καταλυτών 10%M _x O _y /Al ₂ O ₃ (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).
<u>Πίνακας 4.6:</u>	Αποτελέσματα μετρήσεων εκλεκτικής χημειορόφησης καταλυτών Pt (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε 10%M _x O _y /Al ₂ O ₃ και οι ενέργειες ενεργοποίησης τους για την αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου.
<u>Πίνακας 4.7:</u>	Ειδική επιφάνεια και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των καταλυτών M _x O _y /Al ₂ O ₃ (M = Cu, Mn, Ce, Mg).
<u>Πίνακας 4.8:</u>	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών M _x O _y /Al ₂ O ₃ (M = Cu, Mn, Ce, Mg).

- Πίνακας 5.1:** Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και μέγεθος κρυσταλλιτών των καταλυτών σύνθετων και των αντίστοιχων απλών μεταλλικών οξειδίων.
- Πίνακας 5.2:** Οι ενέργειες ενεργοποίησης των σύνθετων και απλών υποστηριγμένων μεταλλικών οξειδίων για την αντίδραση οξείδωσης τολουολίου.
- Πίνακας 5.3:** Ποσότητες καταναλισκόμενου υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των πειραμάτων H_2 -TPR και CO-TPR σε σύνθετους και απλούς καταλυτών μεταλλικών οξειδίων.
- Πίνακας 5.4:** Ποσότητες εκροφούμενου τολουολίου και παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των C_7H_8 -TPD σε σύνθετους και απλούς καταλύτες μεταλλικών οξειδίων.
- Πίνακας 5.5:** Ποσότητες παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPO μετά από C_7H_8 -TPD σε σύνθετους και απλούς καταλυτών μεταλλικών οξειδίων.
- Πίνακας 6.1:** Ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης οξείδωσης τολουολίου στους βέλτιστους σύνθετους καταλύτες για διαφορετική σύσταση τολουολίου στην τροφοδοσία.
- Πίνακας 6.2:** Κινητικές παράμετροι που υπολογίστηκαν από την εμπειρική εκθετική εξίσωση ρυθμού (Εξ. 6.1) για την οξείδωση τολουολίου σε σύνθετους καταλύτες.
- Πίνακας 6.3:** βιβλιογραφικές αναφορές με εμπειρικές εκθετικές εξισώσεις ρυθμών Power-Law) για την οξείδωση των VOC.
- Πίνακας 6.4:** Οι ενέργειες ενεργοποίησης βέλτιστων σύνθετων καταλυτών μεταλλικών οξειδίων για την αντίδραση οξείδωσης τολουολίου απουσία και παρουσία του νερού στην τροφοδοσία.

Κατάλογος Σχημάτων

- Σχήμα 1.1:** Εκπομπές των αερίων ρύπων SO₂, NO_x, VOC, NH₃ and PM_{2.5} στην EU-25 “With climate measures” projection, relative to year 2000 [= 100%]
- Σχήμα 1.2:** VOCs : Το “καύσιμο” της ατμόσφαιρας
- Σχήμα 1.3:** Εκπομπές των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) 2002 στην ΗΠΑ
- Σχήμα 1.4:** Προβλεπόμενη μεταβολή των πηγών εκπομπών των VOC από 2000 έως του 2020 στα 25 κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκή Ένωση (EU-25)
- Σχήμα 1.5:** οι εκπομπές των VOC από 1990 έως του 2001 στα 15 κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκή Ένωση (EU-15) και τα ανώτατα όρια εκπομπής για το 2010
- Σχήμα 1.6:** Σύστημα Προσρόφησης «proconcentrator type»
- Σχήμα 1.7:** θερμικός καυστήρας
- Σχήμα 1.8:** Καταλυτικός καυστήρας
- Σχήμα 2.1:** Ρυθμός ετερογενούς καταλυτικής οξείδωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας
- Σχήμα 3.1:** Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών.
- Σχήμα 3.2:** Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο
- Σχήμα 3.3:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X
- Σχήμα 3.4:** Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης.
- Σχήμα 3.5:** Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) , οξείδωσης(TPO) και αναγωγής (TPR) με H₂ και CO.
- Σχήμα 3.6:** Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας
- Σχήμα 3.7:** Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης
- Σχήμα 4.1:** Οξείδωση του τολουολίου σε ομογενή αντίδραση και παρουσία φορέα γ-Al₂O₃
- Σχήμα 4.2:** Επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα των διεσπαρμένων καταλυτών Pt (0.5 wt.%).

- Σχήμα 4.3:** Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά γραμμάριο καταλύτη σε καταλύτες 0.5 % Pt/M_xO_y.
- Σχήμα 4.4:** Διαγράμματα Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) του τολουολίου σε καταλύτες 0.5 % Pt/M_xO_y.
- Σχήμα 4.5:** Επίδραση της μεταλλικής φόρτισης (0.5-5%) στην ενεργότητα των καταλυτών Pt/Al₂O₃.
- Σχήμα 4.6:** Διαγράμματα Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) του τολουολίου σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ διαφορετικής μεταλλικής φόρτισης (0.5-5%)
- Σχήμα 4.7:** Επίδραση της ειδικής επιφάνεια στην καταλυτική ενεργότητα των CeO₂ καταλυτών
- Σχήμα 4.8:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά γραμμάριο καταλύτη CeO₂.
- Σχήμα 4.9:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη CeO₂.
- Σχήμα 4.10:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών 10%M_xO_y/Al₂O₃ (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).
- Σχήμα 4.11:** Μετατροπή τολουολίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες 10%M_xO_y/Al₂O₃ (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).
- Σχήμα 4.12:** Κατανάλωση H₂ κατά τη διάρκεια πειραμάτων TPR σε προοξειδωμένους καταλύτες 10%M_xO_y/Al₂O₃.
- Σχήμα 4.13:** Κατανάλωση CO κατά τη διάρκεια πειραμάτων TPR σε προοξειδωμένους καταλύτες 10%M_xO_y/Al₂O₃
- Σχήμα 4.14:** Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες Pt (0.5 wt.%)/10%(M_xO_y/Al₂O₃) (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).
- Σχήμα 4.15:** Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά γραμμάριο καταλύτη σε καταλύτες Pt (0.5 wt.%)/10%(M_xO_y/Al₂O₃) (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).
- Σχήμα 4.16:** Διαγράμματα Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) του τολουολίου σε καταλύτες Pt (0.5 wt.%)/10%(M_xO_y/Al₂O₃) (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).
- Σχήμα 4.17:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ καταλυτών (A) MnO_x; (B) CeO₂; (C) CuO με διαφορετική φόρτιση M_xO_y.

- Σχήμα 4.18:** Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες διαφορετικής φόρτισης M_xO_y : (A) MnO_x ; (B) CeO_2 υποστηρισμένων σε Al_2O_3 μεγάλης επιφάνειας.
- Σχήμα 4.19:** Μετατροπή τολουολίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες διαφορετικής φόρτισης M_xO_y : (A) CuO ; (B) MgO υποστηρισμένων σε Al_2O_3 μεγάλης επιφάνειας.
- Σχήμα 4.20:** Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες Pt (0.5 wt.%) / (M_xO_y/Al_2O_3) διαφορετικής φόρτισης M_xO_y : (A) MnO_x ; (B) CeO_2 .
- Σχήμα 4.21:** Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες Pt (0.5 wt.%) / (M_xO_y/Al_2O_3) διαφορετικής φόρτισης M_xO_y : (A) CuO ; (B) MgO .
- Σχήμα 5.1:** Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καταλύτες 5-15% CuO και 16.4-60% MnO_x υποστηριγμένων σε Al_2O_3 μεγάλης ειδικής επιφάνειας.
- Σχήμα 5.2:** Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καταλύτες διαφορετικής φόρτισης MnO_x - CeO_2 υποστηριγμένων σε Al_2O_3 μεγάλης ειδικής επιφάνειας.
- Σχήμα 5.3:** Μετατροπή τολουολίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καταλύτες διαφορετικής φόρτισης CuO - CeO_2 υποστηριγμένου σε Al_2O_3 μεγάλης ειδικής επιφάνειας.
- Σχήμα 5.4:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των σύνθετων καταλύτων (A) CuO - MnO_x , (B) MnO_x - CeO_2 και (C) CuO - CeO_2 υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 , και σύγκριση με τα αντίστοιχα υποστηριγμένα απλά οξείδια
- Σχήμα 5.5:** Μετατροπή του τολουολίου σε καταλύτες μικτών οξειδίων (A) CuO - MnO_x , (B) MnO_x - CeO_2 και (C) CuO - CeO_2 υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 σε σύγκριση με τα επιμέρους υποστηριγμένα απλά οξείδια.
- Σχήμα 5.6:** Μετατροπή του τολουολίου σε καταλύτη μικτών οξειδίων CuO - MnO_x υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 σε σύγκριση με το αντίστοιχο μηχανικό μίγμα των επιμέρους απλών οξειδίων.
- Σχήμα 5.7:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού κατανάλωσης του τολουολίου στο σύνθετο καταλύτη CuO - MnO_x υποστηριγμένο σε γ - Al_2O_3 , και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.
- Σχήμα 5.8:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου στο σύνθετο καταλύτη MnO_x - CeO_2 υποστηριγμένο σε γ - Al_2O_3 , και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια

- Σχήμα 5.9:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου στο σύνθετο καταλύτη CuO-CeO₂ υποστηριγμένο σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.
- Σχήμα 5.10:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) του σύνθετου καταλύτη CuO-MnO_x υποστηριγμένου σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, (A) H₂-TPR (B) CO-TPR.
- Σχήμα 5.11:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) του σύνθετου καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂ υποστηριγμένου σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, (A) H₂-TPR (B) CO-TPR.
- Σχήμα 5.12:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) του σύνθετου καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ υποστηριγμένου σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, (A) H₂-TPR (B) CO-TPR.
- Σχήμα 5.13:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου (TPD) μετά από ρόφηση 0.2%C₇H₈/He για 30min σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύνθετο καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια και το φορέα γ-Al₂O₃.
- Σχήμα 5.14:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου (TPD) μετά από ρόφηση 0.2%C₇H₈/He για 30min σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύνθετο καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια και το φορέα γ-Al₂O₃.
- Σχήμα 5.15:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου (TPD) μετά από ρόφηση 0.2%C₇H₈/He για 30min σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύνθετο καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια και το φορέα γ-Al₂O₃.
- Σχήμα 5.16:** Φάσματα απόκρισης CO₂ κατά την διάρκεια πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης (TPO) μετά από πειράματα TPD τολουολίου σε σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια και το φορέα γ-Al₂O₃.
- Σχήμα 6.1:** Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου στους βέλτιστους σύνθετους καταλύτες για διαφορετική σύσταση τολουολίου στην τροφοδοσία.
- Σχήμα 6.2:** Εξάρτηση του ρυθμού από την μερική πίεση του τολουολίου στην τροφοδοσία, για τους σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ (P_{O2}= 20.9 kPa).
- Σχήμα 6.3:** Μετατροπή των VOC συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την οξείδωση μίγματος τολουολίου-προπανίου κατά την οξείδωση των μεμονωμένων ενώσεων σε σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.

- Σχήμα 6.4:** Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ή του προπανίου σε μίγμα τολουολίου-προπανίου ή σαν μεμονωμένες ενώσεις σε σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.
- Σχήμα 6.5:** Επίδραση της παρουσίας νερού (1-5% H₂O) στην τροφοδοσία στην καταλυτική ενεργότητα των σύνθετων καταλυτών (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.
- Σχήμα 6.6:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου παρουσίας νερού (1-5% H₂O) στην τροφοδοσία στην καταλυτική ενεργότητα των σύνθετων καταλυτών (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.
- Σχήμα 6.7:** Επίδραση της παρουσίας νερού (1-5% H₂O) στην τροφοδοσία στην καταλυτική ενεργότητα των σύνθετων καταλυτών (A) 10% CuO, (B) 60% MnO_x, (C) 30% MnO_x, (D) 50% CeO₂, (E) 15% CuO και (F) 75% CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει προκαλέσει την προσοχή της κοινής γνώμης, των πολιτών, και των επιστημόνων. Η επιδείνωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας στα μεγάλα αστικά κέντρα, τα φαινόμενα της “όξινης βροχής”, της “τρύπας του όζοντος” και το “φαινόμενο του θερμοκηπίου”, έχουν οδηγήσει σε βίαιες κλιματολογικές και περιβαλλοντικές αλλαγές λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC) αποτελούν μια σημαντική πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης λόγω της τοξικότητας και δυσοσμίας τους, καθώς και της συμμετοχής τους στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους (δημιουργία του τροποσφαιρικού όζοντος). Περιλαμβάνουν ένα ευρύ σύνολο ειδών όπως

υδρογονάνθρακες, αλογονοανθρακες και οξυγονούχες ενώσεις. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι όλες είναι οργανικές ενώσεις με επαρκή πτητικότητα, ώστε να υπάρχουν ως ατμοί στην ατμόσφαιρα. Μία σημαντική ένωση που περιλαμβάνεται στα VOC είναι το μεθάνιο, το οποίο συμβάλει στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη (φαινομένου του θερμοκηπίου) και στην παραγωγή όζοντος στην ατμόσφαιρα. Οι περισσότερες μετρήσεις των VOC αναφέρονται στο συνολικό άνθρακα που περιέχουν, χωρίς ανάλυση των ενώσεων που τα απαρτίζουν. Το φυσικό επίπεδο των περισσότερων πτητικών ενώσεων δεν ξεπερνά τα μερικά ppb (το μεθάνιο 1,6 ppm). Στα αστικά κέντρα οι συγκεντρώσεις των VOC είναι μερικές εκατοντάδες ppb (χωρίς το μεθάνιο).

Οι VOC εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε από φυσικές πηγές, είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες. Στην πρώτη κατηγορία εμπίπτουν εκπομπές από φυτά, δέντρα, φωτιές δασών και διάφορες αναερόβιες διεργασίες. Στην δεύτερη κατηγορία, περίπου το 40% των εκπομπών VOC προέρχονται από κινητές πηγές (μεταφορικά μέσα) ενώ το 60% από ακίνητες πηγές (βιομηχανικές μονάδες).

Διάφορες τεχνολογίες κατεργασίας VOC έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την μείωση των εκπομπών τους, όπως η θερμική καύση, η καταλυτική καύση, τεχνικές απορρόφησης και προσρόφησης κ.ά. Η καταστροφή των VOC μέσω της διεργασίας της καταλυτικής καύσης αποτελεί τον πιο αποτελεσματικό τρόπο για τη μείωση των εκπομπών VOC, δεδομένου ότι η αντίδραση πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με αυτές που απαιτούνται για τη θερμική καύση. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση VOCs μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα (κυρίως Pt και Pd), μεταλλικά οξείδια και μίγματα ευγενών μετάλλων και οξειδίων [1,2]

1.2 Ατμοσφαιρική Ρύπανση

Σύμφωνα με την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται η ύπαρξη στην ατμόσφαιρα ουσιών (ρύπων) για αρκετό χρονικό διάστημα και σε τέτοια συγκέντρωση, ώστε να είναι δυνατόν να είναι βλαβερές για τους ζωντανούς οργανισμούς (ανθρώπους, ζώα, φυτά), τις υλικές κατασκευές, ή ακόμα να επηρεάζουν δυσμενώς τις συνθήκες διαβίωσης του ανθρώπου.

Δυστυχώς, η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι συνυφασμένη με το σύγχρονο τρόπο ζωής: είναι απόρροια του τρόπου με τον οποίο παράγονται τα αγαθά, χτίζονται οι πόλεις, μεταφέρονται οι άνθρωποι και τα αγαθά, και του τρόπου με τον οποίο παράγεται η ενέργεια. Συνεπώς, πρέπει να βρεθεί ένας τρόπος ούτως ώστε να διατηρηθεί η ποιότητα ζωής και ταυτόχρονα να διατηρηθεί ή ακόμα να βελτιωθεί η ποιότητα του περιβάλλοντος. Αυτό είναι τεχνολογικά εφικτό αλλά οικονομικά ενέχει κόστος που πρέπει να είμαστε διατιθέμενοι να καταβάλλουμε.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος δεν αποτελεί φαινόμενο μόνο της σύγχρονης εποχής. Ο άνθρωπος με τις δραστηριότητες που αναπτύσσει από της εμφάνισης του στον πλανήτη μολύνει το περιβάλλον. Η ανακάλυψη της φωτιάς είναι η πρώτη ίσως ανθρωπογενής δραστηριότητα με την οποία ο άνθρωπος είχε την πιο ουσιαστική παρέμβαση στην ρύπανση του πλανήτη. Εν τούτοις, η ολοκληρωτική και πλέον εμφανής παρέμβαση του ανθρώπου στο περιβάλλον φαίνεται να αρχίζει τον 19^ο αιώνα με την βιομηχανική επανάσταση και την καύση του κάρβουνου κυρίως αλλά και του πετρελαίου αργότερα οπότε φαίνονται τα αποτελέσματα της ρύπανσης. Από τότε η αυξανόμενη συνεχώς παραγωγή αποβλήτων που ξεπερνούσε την δυνατότητα του πλανήτη να εξουδετερώνει με φυσικό τρόπο τους παραγόμενους ρύπους, άρχισε να κάνει εμφανές το πρόβλημα της ρύπανσης.

Οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες, πρωτογενείς και δευτερογενείς :

- I. Πρωτογενείς ονομάζονται οι ρύποι που σχηματίζονται στις πηγές ρύπανσης. Τέτοιοι είναι κυρίως: το διοξείδιο του θείου, το υδρόθειο, υδρογονάνθρακες, οξείδια του αζώτου, μονοξείδιο του άνθρακα, μόλυβδος, αμίαντος, αιωρούμενα σωματίδια, καπνός.
- II. Δευτερογενείς καλούνται οι ρύποι που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τους πρωτογενείς, με χημικές αντιδράσεις. Παράγονται από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ οξειδίων του αζώτου, οξυγόνου και υδρογονανθράκων με την επίδραση του ηλιακού φωτός και είναι το όζον, οξείδια του αζώτου, διάφορες αλδεΐδες και κετόνες, πολύπλοκα προϊόντα γνωστά ως PAN (νιτρικά υπεροξυακετύλια).

Η ιδέα της ελαχιστοποίησης αποβλήτων προβλήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '80 από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA, Environmental

Protection Agency). Η ελαχιστοποίηση αποβλήτων περιλαμβάνει την μείωσή τους στην πηγή μέσω τροποποίησης των πρώτων υλών, των διεργασιών και των προϊόντων, καθώς και με την εφαρμογή πρακτικών καλής λειτουργίας.

Για τον έλεγχο των ατμοσφαιρικών ρύπων έχουν θεσμοθετηθεί, από εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς όρια εκπομπής και όρια ανοχής, τα οποία συνήθως αναφέρονται σε μέσες ωριαίες, ημερήσιες ή ετήσιες τιμές. Η διεθνής τάση είναι να μειωθούν τα όρια αυτά, καθώς αναγνωρίζονται όλο και περισσότερο οι επιβλαβείς συνέπειες των ατμοσφαιρικών ρύπων στην ποιότητα ζωής.

Σε έκθεση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Περιβάλλοντος με τίτλο «Το περιβάλλον στην Ευρωπαϊκή Ένωση στα τέλη του 20ού αιώνα» αναφέρεται ότι, «παρά τα 25 χρόνια ύπαρξης κοινοτικής πολιτικής στον τομέα του περιβάλλοντος, η ποιότητα του περιβάλλοντος στην ΕΕ δεν έχει βελτιωθεί σημαντικά ενώ σε ορισμένες περιοχές επιδεινώνεται».

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει την μείωση των αερίων ρύπων SO₂, NO_x, VOC, NH₃ and PM_{2.5} όπως δόθηκαν σαν αποτελέσματα του ευρωπαϊκού προγράμματος «Baseline projections of European air quality up to 2020» [3].

Σχήμα 1.1: Εκπομπές των αερίων ρύπων SO₂, NO_x, VOC, NH₃ and PM_{2.5} στην EU-25 “With climate measures” projection, relative to year 2000 [= 100%]

1.3 Πτητικές οργανικές ενώσεις VOC (υδρογονάνθρακες)

1.3.1 Ορισμός των VOC

Ο όρος «VOC» χρησιμοποιείται ευρέως σε θέματα που αφορούν το περιβάλλον και την υγεία σε εργασιακές συνθήκες, αλλά γενικά δεν υπάρχει κοινά αποδεκτή χρήση του συγκεκριμένου όρου. Ορισμένες γνωστές περιγραφές αναφέρονται στα VOC ως «*όλοι οι οργανικοί διαλύτες*» (και συν-διαλύτες, cosolvents), ή χρησιμοποιούν τον όρο VOC για να περιγράψουν τις ενώσεις με μια συγκεκριμένη τάση ατμών, σημείο βρασμού ή τιμή POCP (δυναμικό σχηματισμού φωτοχημικών οξειδωτικών).

Τέσσερις κοινοί ορισμοί του VOC σε χρήση, όπως δόθηκαν στην οδηγία 42/2004/EC (Απόφ. ΑΧΣ 437/05), είναι οι εξής:

- 1) VOC είναι όλες οι οργανικές ενώσεις με **τάση ατμών** πάνω από 10 Pa σε 20°C.
- 2) VOC είναι όλες οι οργανικές ενώσεις με αρχικό **σημείο βρασμού** κάτω από 250°C σε 1 atm.
- 3) VOC είναι όλες οι οργανικές ενώσεις με κάποια τιμή **POCP (δυναμικό σχηματισμού φωτοχημικών οξειδωτικών)**.
- 4) VOC είναι **όλες οι οργανικές ενώσεις** που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες ή συν-διαλύτες [4].

Οι ορισμοί αυτοί **δεν είναι ισοδύναμοι**, δηλ. μία ένωση μπορεί να είναι VOC σύμφωνα με κάποιον ορισμό και να μην είναι με κάποιον άλλο.

Ένας απλός ορισμός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι ο παρακάτω :

«Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) είναι οργανικές ενώσεις με υψηλή τάση ατμών, οι οποίες οφείλονται στις ασθενείς ενδομοριακές (εσωτερικές) δυνάμεις μεταξύ των μη πολικών μορίων, και έτσι εξατμίζονται σε θερμοκρασία δωματίου».

Τα VOCs μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την μοριακή δομή τους σε υδρογονάνθρακες (αλκάνια, αλκένια, αρωματικές ενώσεις κ.α.), οξειδωμένους υδρογονάνθρακες και αλογονομένους υδρογονάνθρακες. Υπάρχουν στην ατμόσφαιρα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, από μερικά ppb έως <1 ppt.

1.3.2 Συμβολή των VOCs στο φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC), οι οποίες περιέχονται ως επί το πλείστον στα αέρια απόβλητα βιομηχανικών μονάδων σε πολύ

μικρές συγκεντρώσεις (10-10,000 ppm) , αποτελούν μια σημαντική πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης, άμεσα λόγω της τοξικότητας και δυσοσμίας τους και έμμεσα λόγω της συνεισφοράς τους στη δημιουργία του όζοντος στο χαμηλό στρώμα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα).

Η κύρια διεργασία φυσικής απομάκρυνσης των VOCs στην ατμόσφαιρα είναι φωτοχημική οξείδωση και ακολουθεί η εναπόθεση. Στις περισσότερες φορές, αρχικά οξειδώνεται η ρίζα του υδροξυλίου (OH), από την οποία εξαρτάται ο χρόνος ζωής σχεδόν όλων των VOCs στην ατμόσφαιρα. Ακολουθούν διαδοχικές αλυσιδωτές αντιδράσεις, όπου τα VOC μετατρέπονται στα προϊόντα τους, τα οποία στη συνέχεια υποβάλλονται σε περαιτέρω αλυσιδωτή οξείδωση ή εναποτίθενται σε επιφάνειες από αεροζόλ, σε σταγόνες νερού ή στην επιφάνεια της γης. Ένα σημαντικό μέρος τους οξειδώνεται πλήρως σε CO_2 .

Σχήμα 1.2: VOCs : Το “καύσιμο” της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα είναι οξειδωτική λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της σε οξυγόνο. Τα VOC και CO είναι οι κύριες πηγές των αναγόμενων ενώσεων και η

παγκόσμια εκπομπή τους είναι της τάξης των 10^{15} g/y για VOC (χωρίς μεθάνιο), 0.5×10^{15} g / y για το μεθάνιο, και 1.5×10^{15} g / y για το CO.

1.3.3 Επιπτώσεις των VOCs στη υγεία

Τα άμεσα συμπτώματα που μπορούν να προκαλούν κάποιοι VOCs είναι:

- Ερεθισμός στα μάτια , την μύτη και το λαιμό [5]
- πονοκέφαλος, ζαλάδες, οπτικές ταραχές [6]
- εξασθένηση μνήμης [7]

1.3.4 Κύριες πηγές των πτητικών οργανικών ενώσεων

Η κύρια φυσική πηγή των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι η χλωρίδα και κυρίως τα δέντρα, ενώ μόνο το 15% των εκπομπών προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

Οι κύριες πηγές εκπομπών VOCs από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι:

1. Κινητές πηγές (μεταφορικά μέσα)
2. Διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, ειδικά αυτές που περιλαμβάνουν διαλύματα όπως βαφές, εκτυπώσεις και πετροχημικές διεργασίες
3. Καύση ορυκτών καυσίμων
4. Υλικά κατασκευής κτιρίων και επίπλων, εξοπλισμού γραφείου (εκτυπωτές, φωτοτυπικά κ.α.).

Οι κυριότερες πηγές εκπομπών των VOCs στην ΗΠΑ το 2002 παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.3 όπως δόθηκαν από το «U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation».

Σχήμα 1.3: Εκπομπές των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) 2002 στην ΗΠΑ

Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές εκπομπών των VOCs στα 25 κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκή Ένωση (EU-25) το 2000 και η προβλεπόμενη μεταβολή τους έως το 2020 όπως δόθηκαν σαν αποτελέσματα του ευρωπαϊκού προγράμματος «Baseline projections of European air quality up to 2020»

Σχήμα 1.4: Προβλεπόμενη μεταβολή των πηγών εκπομπών των VOC από 2000 έως του 2020 στα 25 κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκή Ένωση (EU-25)

1.3.5 Νομοθεσίες και Οδηγίες για περιορισμό εκπομπών των VOCs στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ελλάδα) και στις ΗΠΑ

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ατμοσφαιρικών ρύπων με σημαντικές επιβλαβείς συνέπειες στο περιβάλλον, με αποκορύφωμα η συμμετοχή τους στη δημιουργία του τροποσφαιρικού όζοντος. Ο έλεγχος του όζοντος είναι δύσκολος γιατί δεν εκπέμπεται άμεσα στην ατμόσφαιρα αλλά σχηματίζεται με φωτοχημικές διεργασίες, στις οποίες VOCs στον αέρα αντιδρούν με τα οξειδία του αζώτου και το ηλιακό φως δημιουργώντας το όζον. Για αυτό το λόγο, ο έλεγχος των VOCs είναι μία αποτελεσματική μέθοδος για την ελαχιστοποίηση του όζοντος στον τροπόσφαιρα και όλων των υπολοίπων επιπτώσεων τους στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.

Η πρώτη οδηγία σχετικά με τις εκπομπές VOCs εξεδόθη από τον EPA το 1971, όπου προειδοποιούσε για μείωση των εκπομπών ώστε να ελεγχθεί το επίπεδο όζοντος στις αστικές περιοχές των ΗΠΑ [8]. Ακολούθως, ο οργανισμός τόνιζε συνεχώς την ανάγκη μείωσης των εκπομπών VOCs, αλλά επέτρεπε τη υποκατάσταση εκπομπών ισχυρά δραστικών ενώσεων, στο σχηματισμό O_3 , με λιγότερο δραστικές.

Το 1990 στις ΗΠΑ (Clean Air Act of 1990) καθιερώθηκαν αυστηρά όρια για τις εκπομπές VOCs τόσο από οχήματα όσο και από ακίνητες πηγές [9]. Ένα σύνολο 189 πτητικών ενώσεων που χαρακτηρίστηκαν ως τοξικές, 70% των οποίων είναι VOCs θα έπρεπε να μειωθούν οι εκπομπές τους κατά 90% (με βάση 1990) μέχρι το τέλος του 1999 [10].

Οι νομοθετικές ρυθμίσεις στην Ευρώπη σχετικά με τις εκπομπές VOCs ποικίλουν από χώρα σε χώρα [11]. Από τις αρχές της δεκαετίας '90 στη Γερμανία, έχει επιβληθεί στις βιομηχανικές μονάδες ανώτατο όριο εκπομπών VOCs 120 ppm, όμως ιδιαίτερα για τοξικά συστατικά, όπως το βενζόλιο, το όριο μειώνεται στα 5 ppm [12]. Στην Βρετανία το ανώτατο όριο είναι 40 ppm VOCs, ενώ στη Σουηδία έχει προταθεί το πολύ αυστηρό όριο των 15 ppm [13].

Η περιβαλλοντική νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης στοχεύει την εφαρμογή αυστηρότερων ορίων στις εκπομπές VOCs απ' ότι στις ΗΠΑ [14]. Το 1991, με πρωτόκολλο το οποίο υπογράφηκε απ' όλες τις Ευρωπαϊκές χώρες, τις ΗΠΑ και τον

Καναδά συμφωνήθηκε η μείωση των εκπομπών VOCs κατά 30% μέχρι το τέλος του 1999, βασιζόμενοι στα επίπεδα εκπομπών του 1988 [15].

Η Οδηγία **EC/13/1999** περιλαμβάνει εκπομπές από βιομηχανικές εγκαταστάσεις μόνο και το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα είναι μείωση 49% στις συνολικές εκπομπές VOC που προκαλούνται από τον άνθρωπο [16].

Το 1999 στο Γκέτεμποργκ, Τα 15 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης συμφωνήσαν σε ανώτατα επίπεδα εκπομπών που πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2010, Πινάκας 1.1, [17].

Η δεύτερη οδηγία (**EC/81/2001**) έχει συνταχθεί επειδή απαιτούνται **πρόσθετες μειώσεις μέχρι 60%** για να αποτραπούν οι πιο πάνω δυσμενείς επιπτώσεις, Σχ. 1.5, [18].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: «ΤΟΥ ΓΚΕΤΕΜΠΟΡΓΚ» Εθνικά ανώτατα όρια εκπομπών για τα VOCs (σε χιλιάδες τόνων), που πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2010

Χώρα	VOC Κιλοτόνοι (kton)
Αυστρία	159
Βέλγιο	144
Γαλλία	1100
Γερμανία	995
Δανία	85
Ελλάδα	261
Ην. Βασίλειο	1200
Ιρλανδία	55
Ισπανία	669
Ιταλία	1159
Λουξεμβούργο	9
Ολλανδία	191
Πορτογαλία	202
Σουηδία	241
Φινλανδία	130
EC 15	6600

Σχήμα 1.5: οι εκπομπές των VOC από 1990 έως του 2001 στα 15 κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκή Ένωση (EU-15) και τα ανώτατα όρια εκπομπής για το 2010 [19]

Η **EC/42/2004** για πρώτη φορά θέτει περιορισμούς στη σύσταση, δηλαδή ποιοτικές προδιαγραφές σε προϊόντα ευρείας κατανάλωσης, όπως τα χρώματα και βερνίκια διακόσμησης με σκοπό την υλοποίηση περιβαλλοντικών στόχων [4].

1.3.6 Όρια εκπομπής VOCs

Το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο για τα VOCs είναι 1 mg/m^3 (8h) όπως ορίστηκε από το ECA (European Concerted Action). Στο πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι επιπτώσεις των VOCs στην ανθρώπινη υγεία συναρτήσει της συγκέντρωσης τους (mg/m^3) στην ατμόσφαιρα [20] .

Πίνακας 1.2: Επιπτώσεις των VOCs στην ανθρώπινη υγεία συναρτήσει της συγκέντρωσης τους (mg/m^3) στην ατμόσφαιρα.

Ολική Συγκέντρωση	Δυσφορία και Εμφάνιση Ερεθισμών	Κλίμακα Έκθεσης
$<0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$	Κανένας ερεθισμός ή δυσφορία	Κλίμακα Άνεσης
$0,2\text{-}3,0 \text{ mg}/\text{m}^3$	Πιθανός ερεθισμός ή δυσφορία ανάλογα με την αλληλεπίδραση με τους άλλους παράγοντες	Κλίμακα Έκθεσης σε πολλούς παράγοντες
$3,0\text{-}25 \text{ mg}/\text{m}^3$	Εμφάνιση συμπτωμάτων – Πιθανή εμφάνιση πονοκεφάλου ανάλογα με την επίδραση άλλων παραγόντων	Κλίμακα Δυσφορίας
$>25 \text{ mg}/\text{m}^3$	Επιπρόσθετες νευροτοξικές συνέπειες εκτός από τον πονοκέφαλο είναι δυνατό να εμφανιστούν	Κλίμακα Τοξικής Έκθεσης

1.4 Τεχνολογίες μείωσης εκπομπών των VOCs

Η σημαντική συνεισφορά των VOCs στην ατμοσφαιρική ρύπανση, καθώς και οι σημαντικές επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία έχουν οδηγήσει, τα τελευταία χρόνια, σε σημαντικές προσπάθειες για την μείωση των εκπομπών των VOCs. Ο καλύτερος τρόπος για να επιτευχθεί αυτή η μείωση θα ήταν ο περιορισμός της παραγωγής τους κατά την διάρκεια της διεργασίας, ένα πράγμα που απαιτεί την βελτίωση ή, πολλές φορές, τον επανασχεδιασμό της διεργασίας. Πρακτικά, όμως είναι πολύ δύσκολο να γίνει επανασχεδιασμός της διεργασίας (για οικονομικούς λόγους) και δεν είναι πάντοτε εύκολο να περιοριστεί ο σχηματισμός των ρύπων. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για την επεξεργασία τους στην έξοδο των διάφορων διεργασιών (μετά από την παραγωγή τους).

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται πρακτικά για την μείωση των εκπομπών VOCs μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- A) αυτές που οδηγούν στην επανάκτηση των ρυπαντών
- B) και αυτές που οδηγούν στην καταστροφή τους.

1.4.1 Τεχνολογίες ανάκτησης VOC

Οι κυριότερες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι

1. Συμπύκνωση
2. Προσρόφηση σε κατάλληλο προσροφητικό υλικό καθώς
3. Τεχνικές απορρόφησης.

1.4.1.1 Συμπύκνωση

Επιτυγχάνεται με ψύξη ή/ και συμπίεση του αερίου. Χρησιμοποιείται για μεγάλες συγκεντρώσεις (>5000 ppm) και υψηλούς ρυθμούς ροής με αποδόσεις 90 με 99% ανάλογα με τις τάσεις ατμών των οργανικών [21,22]

1.4.1.2 Προσρόφηση

Χρησιμοποιείται σε 2 περιπτώσεις

- 1.4 Σε αερίο που περιέχει 1-3 οργανικά και συμφέρει οικονομικά η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση τους.
- 1.5 Σε αερίο που περιέχει μεγάλο αριθμό οργανικών και είναι σημαντική η προσυγκέντρωση τους πριν την καύση

Το αερίο ψύχεται πριν μπει στο σύστημα προσρόφησης επειδή η προσρόφηση βελτιώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιείται συνήθως ο ενεργός άνθρακας ή οι ζεόλιθοι στην επιφάνεια των οποίων λαμβάνει χώρα ασθενής απορρόφηση των οργανικών ενώσεων. Όταν το προσροφητικό υλικό πλησιάζει τον κορεσμό σε οργανικό αέριο, το υπόστρωμα (κλίνη) απομονώνεται για να γίνει η εκρόφηση των οργανικών. Χρησιμοποιείται ατμός χαμηλής πίεσης ή ζεστό αέριο άζωτο για την απομάκρυνση των οργανικών και στην συνέχεια τα οργανικά ανακτούνται.

Η χρήση των συστημάτων προσρόφησης περιορίζεται από το μοριακό βάρος των οργανικών ενώσεων (50-200). Συγκεκριμένα, οι οργανικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος δεν απορροφούνται, ενώ αυτές με μεγάλο μοριακό βάρος απορροφούνται πολύ ισχυρά ώστε να είναι δύσκολη η απομάκρυνση τους από το προσροφητικό υλικό κατά το κύκλο εκρόφησης. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι το χαμηλό κόστος λειτουργίας γιατί δε χρησιμοποιείται καύσιμο [23]. Το προσροφητικό σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των VOCs με απόδοση από 95% μέχρι 98% ακόμα και

99% σε περιοχή συγκεντρώσεων VOCs μικρότερη από 10 ppm μέχρι περίπου 10,000 ppm.

Σχήμα 1.6: Σύστημα Προσρόφησης «proconcentrator type»

1.4.1.3 Απορρόφηση

Η τεχνική απορρόφησης λειτουργεί αποτελεσματικά στην ανάκτηση VOCs παρόλο που είναι περισσότερο διαδεδομένη για την ανάκτηση ανόργανων ενώσεων (HCl, SO₂, CO₂, κ.α). Το αερίο διοχετεύεται μέσα από ένα κατάλληλο διαλύτη στην υγρή φάση οδηγώντας στη μεταφορά οποιουδήποτε διαλυτού VOC στη φάση αυτή (scrubbing). Αυτή η μεταφορά ευνοείται από την αύξηση της επιφάνειας επαφής αερίου-υγρού και του χρόνου επαφής. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πύργοι απορρόφησης με πληρωτικό υλικό και χρόνους επαφής μεγαλύτερος από 10 sec, επιτυγχάνοντας ποσοστά ανάκτησης VOC μέχρι 98%. Η απαίτηση όμως σε οργανικούς διαλυτές αλλά και η έλλειψη δεδομένων ισορροπίας αερίου-υγρού καθιστά δύσκολο το σχεδιασμό και την εφαρμοσιμότητα της τεχνικής αυτής [21].

Είναι φανερό ότι οι τεχνολογίες ανάκτησης VOC μεταθέτουν το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη διάθεση. Η πιο σύγχρονη άποψη θέτει τον συνδυασμό τους με τεχνολογίες καταστροφής όπως έχει ήδη πραγματοποιηθεί με την τεχνική της

ρόφησης σε ενεργό άνθρακα για την προσυγκέντρωση των οργανικών που στέλνονται για καύση [10].

1.4.2 Τεχνολογίες καταστροφής VOC

Οι κυριότερες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι η θερμική καύση, η καταλυτική καύση και η βιολογική οξείδωση.

1.4.2.1 Θερμική Καύση

Σε ένα θερμικό καυστήρα, το απαέριο που περιέχει VOC προθερμαίνεται σε θερμοκρασία $< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι θερμικοί καυστήρες επιτυγχάνουν 95%-99% καταστροφή VOCs με τυπικούς χρόνους παραμονής 0,5- 2 sec, ενώ η θερμοκρασία των καυσαερίων στο θάλαμο καύσης (περικλείεται από σειρές πυρίμαχου) είναι συνήθως 550 έως 1100 $^{\circ}\text{C}$.

Λόγω της μεγάλης απαίτησης σε καύσιμο (για θέρμανση του απαέριου) χρησιμοποιείται εναλλάκτης θερμότητας για να ανακτηθεί ένα μέρος από την απαιτούμενη θερμότητα (30-60%). Οι θερμικοί καυστήρες έχουν την ευρύτερη εφαρμοσιμότητα εν συγκρίσει με τις υπόλοιπες τεχνολογίες. Χρησιμοποιούνται σχεδόν για όλα τα VOCs και για μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων 10 – 30000 ppm.

Σχήμα 1.7: θερμικός καυστήρας

Σε υψηλές συγκεντρώσεις VOC (>10000 ppm) όπου κατά την καύση τους εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας, η θερμική καύση είναι πλεονεκτικότερη όλων των άλλων τεχνικών.

1.4.2.2 Καταλυτική Οξείδωση

Είναι μία διεργασία που προκαλεί καταστροφή των VOC με ένα τρόπο ανάλογο με εκείνο των συστημάτων θερμικής καύσης. Η κύρια διαφορά είναι ότι λαμβάνει χώρα σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία από την θερμική καύση [21]. Η παρουσία των καταλυτών μειώνει τις ενεργειακές απαιτήσεις έτσι ώστε η οξείδωση να πραγματοποιείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 260- 540°C. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα (πλατίνα και παλλάδιο) και κεραμικά υλικά (μεταλλικά οξείδια). Το ποσοστό καταστροφής VOCs σε καταλυτικούς καυστήρες φτάνουν 95% και συχνά έως και 99%. Ο καταλυτικός καυστήρας χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα ειδικά για μεγάλες συγκεντρώσεις VOCs 10,000 – 20,000 ppm

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα σε σχέση με τον θερμικό καυστήρα είναι ότι δεν χρειάζονται πυρίμαχα υλικά στο θάλαμο καύσης, μιας που η θερμοκρασία των αερίων είναι σχετικά χαμηλή. Αυτό μειώνει το συνολικό βάρος του καταλυτικού καυστήρα πάρα πολύ σε σχέση με το θερμικό. Τυπικοί χρόνοι επαφής των αντιδρώντων στον καταλύτη είναι της τάξης του 0,1 sec, κάτι που επιτρέπει τη χρήση μικρότερου μεγέθους αντιδραστήρων σε σχέση με τους αντίστοιχους στην περίπτωση της θερμικής καύσης [24,25].

Τα μόνο μειονεκτήματα της καταλυτικής καύσης είναι η διάρκεια ζωής του καταλύτη, όπου το κόστος της αντικατάστασής του αντισταθμίζει το μειωμένο λειτουργικό κόστος. Τα προβλήματα που επηρεάζουν την λειτουργία του καταλύτη είναι

- Εναπόθεση άνθρακα ή σωματιδίων στην καταλυτική επιφάνεια τα οποία φράζουν τα ενεργά της κέντρα.
- Δηλητηρίαση του καταλύτη από ενώσεις που περιέχουν μικρές ποσότητες από φώσφορο, κασσίτερο ή ψευδάργυρο.
- Συσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιδίων εάν η θερμοκρασία υπερβεί κάποιο όριο.

Εκτιμάται ότι, ενώ το λειτουργικό κόστος μιας καταλυτικής καύσης είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο της θερμικής καύσης λόγω μειωμένης κατανάλωσης καυσίμου, το κόστος εξοπλισμού της είναι γενικώς υψηλότερο λόγω του κόστους αγοράς του καταλύτη [25]

Σχήμα 1.8: Καταλυτικός καυστήρας

1.4.2.3 Βιολογική Οξείδωση

Τα βιολογικά συστήματα είναι σχετικά πρόσφατα συστήματα έλεγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα VOCs διαλύονται ή απορροφούνται σε ένα υδατικό διάλυμα (ή υγρό μέσο). Το σύστημα έλεγχου αποτελείται συνήθως από μία στερεά κλίνη από μικροοργανισμούς, οι οποίοι μετατρέπουν τα VOCs (διαλυμένες / απορροφόμενες οργανικές ενώσεις) σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα. Η θερμοκρασία του απαέριου διατηρείται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 40°C που είναι κατά πολύ κατώτερη της καταλυτικής και θερμικής καύσης [26,27]. Χρησιμοποιείται για πολύ μικρές συγκεντρώσεις VOCs στο απαέριο < 500 ppm και μερικές φορές <100 ppm. Η ολική αποτελεσματικότητα καταστροφής των VOCs είναι συνήθως υψηλότερη από 95%. Τα βιολογικά συστήματα οξείδωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καταστροφή

πολλών οργανικών ενώσεων, αν και κάποιες ενώσεις είναι τοξικές για τους οργανισμούς. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται άλλη μέθοδος .

1.5 Βιβλιογραφία

- [1] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B: Environmental, 13 (1997) 175.
- [2] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B: Environmental, 15 (1998) 75.
- [3] M. Amann, I. Bertok, et al. “ Baseline emission projections and scope for further reductions in Europe up to 2020”, Results from the CAFE analysis
- [4] Council Directive 2004/42/CE: European Parliament and of the Council of 21 April 2004, Official Journal L 143, 30/04/2004 P. 0087 – 0096
- [5] L.Molhave, G.C. Jensen, S. Larsen. Atmospheric Environment 25A (1991) 1283.
- [6] T.Godish Journal of Environment Health 53(3) (1990) 34.
- [7] T.Godish Journal of Environment Health 44(3) (1981) 116.
- [8] Dimitriadis , B., J. Air Waste Manage. Assoc., 46 (1996) 963.
- [9] Horsley, J. A., «Catalysis for the elimination of Volatile Organic Compounds: Nonhalogenated Compounds», Catalytica Environmental Report No. E4, 1993.
- [10] Parkinson, G., Chem. Eng., July 1991, 37.
- [11] Chynoweth, E., Schoenmakers, J., Chem. Week, 1991, 149(16), 42.
- [12] Mullin, R., Chem. Week, 1993, 152(2), 22.
- [13] Chynoweth, E., Schoenmakers, J., Chem. Week, 1993, 152(7), 15.
- [14] European Chem. News 57 (1991) 28.
- [15] Chemical Industry 23 (1991) 855.
- [16] COUNCIL DIRECTIVE 1999/13/EC: European Parliament and of the Council of 11 March 1999, Official Journal L 85, 29.3.1999, p. 1.
- [17] Council Directive on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants (COM(1999) 125 – C5-0047/1999 – 1999/0067(COD)) (report by Riitta Myller)
- [18] COUNCIL DIRECTIVE 1999/13/EC: European Parliament and of the Council of 11 March 1999, Official Journal L 85, 29.3.1999, p. 1.

- [19] Vigdis Vestreng, Review and revision: Emission data reported to CLRTAP. EMEP MSC-W, Note 1/2003, Report July 2003.
- [20] Απόστολος Π. Σίσκος, Envirometrics ΕΠΕ: «Environmental Health & Safety Service», Ποιότητα του αέρα σε εσωτερικούς χώρους
- [21] Ruddy, E.N. and Carroll, L.A., Chem. Eng. Prog., July 1993, 28.
- [22] Martin, A.M., Nolen, S.L., Gess, P.S., Baesen, T.A., Chem. Eng. Prog., 1992, 88(12),53.
- [23] Morretti, E.C. and Mukhopadhyay, N. Chem. Eng. Prog., July 1993, 20
- [24] Kosusko, M., Munez, C.M., J. Air Waste Manage. Assoc., 40 (1990) 254.
- [25] Van der Vaart, D.R., Vatauvuk, W.M., Wehe, A.H., J. Air Waste Manage. Assoc., 4 (1991) 92.
- [26] Bohn, H., Chem. Eng. Prog., Απρ. 199, 34.
- [27] Leson, G. and Winer A.M., J. Air Waste Manage. Assoc., 41 (1991) 1045.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ VOCs

2.1 Εισαγωγή - Καταλυτική Οξείδωση VOCs

Γενικά, η καταλυτική οξείδωση είναι ευρέως γνωστή ως μία από τις σημαντικότερες βιομηχανικές διεργασίες. Μερικές σπουδαίες εφαρμογές της είναι στην μερική οξείδωση του αιθυλενίου και του προπυλενίου, στην παραγωγή θειικού οξέος και στην πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων στους καταλύτες των αυτοκινήτων. Η πλήρης οξείδωση των VOCs προς CO₂ και H₂O λαμβάνει χώρα στην πράξη με συμμετοχή περισσότερων του ενός VOC σε χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα (συνήθως <1000 ppm), με πολύ μεγάλη περίσσεια O₂ και σε θερμοκρασίες <400 °C. Τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές οξειδώσεις VOCs, παρατίθενται στον Πίνακα 2.1 [1]

Πίνακα 2.1: Συνθήκες καταλυτικές οξειδώσεις VOCs

Θερμοκρασία	25-400 °C
Πίεση	1 atm
Ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (S.V)	10^3 - 10^5 h ⁻¹
Συγκέντρωση VOC	10^2 - 10^3 ppm
Οξειδωτικό	O ₂ σε αέρα
Συγκέντρωση οξειδωτικού	21% κ.ο.

Στο σχήμα 2.1, παρουσιάζεται ο ρυθμός ετερογενούς καταλυτικής οξείδωσης σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, ο οποίος όπως φαίνεται ακολουθεί σιγμοειδή καμπύλη [2]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην καταλυτική επιφάνεια. Με ανύψωση της θερμοκρασίας ο αυξανόμενος ολικός ρυθμός παρουσιάζει "κάμψη" λόγω του ότι επηρεάζονται περιορισμοί στην μεταφορά των αντιδρώντων από την αέρια φάση στους πόρους του καταλύτη. Αντιθέτως με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνουν χώρα ομογενείς αντιδράσεις που οδηγούν σε δραματική αύξηση του παρατηρούμενου ρυθμού.

Σχήμα 2.1: Ρυθμός ετερογενούς καταλυτικής οξείδωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας

Για τα περισσότερα VOCs, Τα προϊόντα της πλήρους οξείδωσης είναι CO₂ και H₂O, όμως υπάρχουν κάποια VOCs που η πλήρης οξείδωσή τους οδηγεί και σε επιπλέον προϊόντα (HCl, SO_x, NO_x) όπως :

VOC	Χημικός τύπος	Προϊόντα πλήρους οξείδωσης
Μερκαπτάνες	R-SH	SO _x + CO ₂ + H ₂ O
Αμίνες	R-NH ₂	NO _x + CO ₂ + H ₂ O
Χλωριομένοι διαλυτές	R-Cl _x	HCl + CO ₂ + H ₂ O
Αζωτούχοι δακτύλιοι		NO _x + CO ₂ + H ₂ O

Σε τέτοιες περιπτώσεις απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του απαερίου, όπως η αναγωγή των NO_x ή απορρόφηση των SO_x και HCl (Scrubbing)

Γενικά, η απόδοση των καταλυτών εξαρτάται σημαντικά από το είδος του VOC. Στην πράξη, τα απαέρια αποτελούνται από μίγματα οργανικών ενώσεων (VOCs) και στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η συμπεριφορά του καταλύτη δεν μπορεί προβλεφθεί. Σύμφωνα με τους Tichenor et al [3] η γενικώς παρατηρούμενη σειρά καύσης VOCs από διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων σε καταλύτη ευγενών μετάλλων Pt-Pd, είναι η ακόλουθη (Πίν. 2.2) :

Πίνακας 2.2: Παρατηρούμενη σειρά καύσης VOCs

Κατηγορία	Επίτευξη εξάλειψης
Αλκοόλες	Υψηλή
Cellosolves/Διοξάνη	
Αλδεΐδες	
Αρωματικά	
Κετόνες	
Εστέρες	
Αλκάνια	
Χλωριομένοι υδρογονάνθρακες	Χαμηλή

Για τις οξειδώσεις VOCs, απαιτείται ένας υψηλής ενεργότητας μη εκλεκτικός καταλύτης που διατηρεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες σ' ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και αντέχει σε δηλητηριάσεις από ενώσεις που περιέχουν As, P, S, αλογόνα ή βαρέα μέταλλα. Αυτός ο καταλύτης θα πρέπει να είναι ενεργός στην οξείδωση διαφορετικών κατηγοριών VOC χωρίς να έχει υψηλό κόστος.

2.2 Καταλύτες

Η εμπορικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την καύση μη αλογονωμένων VOC μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες :

- υποστηριγμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων (κυρίως Pt και Pd).
- μεταλλικά οξείδια (υποστηριγμένα ή μη).
- μίγματα των παραπάνω.

Οι τυπικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση των VOC αποτελούνται από ευγενή μέταλλα υποστηριγμένα σε κεραμικά οξείδια. Οι πιο χρησιμοποιημένοι εμπορικοί καταλύτες ανήκουν στην πρώτη κατηγορία και είναι Pt ή Pd υποστηριγμένα σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Οι καταλύτες που διατίθενται εμπορικά έχουν τη μορφή είτε πελλετών είτε κεραμικού μονόλιθου.

2.2.1 ευγενή μέταλλα

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων (όπως Pt και Pd) παρουσιάζουν αρκετά υψηλή ενεργότητα για την οξείδωση διάφορων VOC σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και δείχνουν μεγάλη αντίσταση στην απενεργοποίηση όπως αναφέρεται σε διάφορες μελέτες [4-11]. Στην οξείδωση των μη αλογονωμένων VOC, οι υποστηριγμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων (κυρίως Pt και Pd) παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα από τα μεταλλικά οξείδια [12-16]. Οι μεταλλικοί καταλύτες Pt ή Pd ή και ο συνδυασμός τους [17] έχουν επιδείξει υψηλότερη ενεργότητα από μεταλλικά οξείδια καταλυτών στην καύση άκυκλων υδρογονανθράκων με $\text{C}_2\text{-C}_8$ [18]. Σύμφωνα με τους Skoglundh et al. [19], σε διμεταλλικό καταλύτη Pt - Pd με ατομική αναλογία 20-80 αντίστοιχα, επιτυγχάνεται ενεργότητα κατά την οξείδωση του ξυλολίου σχεδόν παρόμοια με αυτή του μονομεταλλικού καταλύτη Pt.

Η υψηλού πορώδους $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αποτελεί τον πλέον τυπικό φορέα μεταλλικών καταλυτών, πάνω στον οποίο επιτυγχάνεται πλήρης διασπορά του μετάλλου αλλά και η αποφυγή συσσωμάτωσης των μεταλλικών κρυσταλλιτών. Ένα άλλο πλεονέκτημα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι η επαρκής θερμική σταθερότητά της στις θερμοκρασίες που πραγματοποιείται η καταλυτική οξείδωση των VOC ($T < 500\text{ }^\circ\text{C}$). Η θερμική σταθερότητα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να αυξηθεί με ενίσχυση με μεγάλα κατιόντα όπως, π.χ. το λανθάνιο [20]. Παρασκευή φορέων από $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή SiO_2 με υδροθερμική επεξεργασία έχει οδηγήσει σε μεγαλύτερα μεγέθη πόρων των υλικών αυτών αλλά και μεγαλύτερες ενεργότητες καταλυτών Pt και Pd στην οξείδωση του ξυλολίου [21-23].

Ευγενές μέταλλο και φορέας, με συγκέντρωση του μετάλλου στο φορέα τις περισσότερες φορές να κυμαίνεται από 0.1 έως 1% κ.β., συνήθως τοποθετούνται στις κυψελίδες ενός κεραμικού ή μεταλλικού μονόλιθου αλλά συναντώνται και με τη μορφή πελλετών. Η επίτευξη μικρότερης πτώσης πίεσης στο μονόλιθο επιτρέπει τη χρήση υψηλότερων ταχυτήτων χώρου αντιδραστήρα (μικρότεροι χρόνοι επαφής απαερίου και καταλύτη) απ' ό,τι στην περίπτωση των πελλετών. Επιπλέον, οι μονόλιθοι παρουσιάζουν μεγάλες αντιστάσεις σαν φορείς των ευγενών μετάλλων. Σε περίπτωση ρευστοστερεάς κλίνης, η συνεχής κίνηση των σωματιδίων μεταξύ τους επιφέρει καθαρισμό των επιφανειών τους από εναποθέσεις που θα οδηγούσαν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Παρασκευή των πελλετών με τρόπο έτσι ώστε το μέταλλο να ευρίσκεται σε απόσταση από τη επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε αποφυγή δηλητηριάσεων, κατά την διάρκεια ζωής του καταλύτη [24].

Ο Burgos et al. [25] χρησιμοποίησε εμποτισμένο Pd σε μεταλλικό μονόλιθο για την πλήρη οξείδωση διάφορων VOCs (2-προπανόλη, τολουόλιο, μεθιλ-εθιλ-κετόνη, ακετόνη και τα μείγματα τους). Η οξείδωση του βενζολίου μπορεί να επιτευχθεί στην θερμοκρασιακή περιοχή 230–330 $^\circ\text{C}$ σε $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [26] και σε υποστηριγμένο Pd [27], αλλά και σε καταλύτες χωρίς ευγενή μέταλλα όπως, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [28].

Η καταλυτική ενεργότητα Pd υποστηριγμένου σε διάφορους φορείς, CeO_2 , La_2O_3 [29], ZrO_2 , TiO_2 και $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [30] για την οξείδωση των VOC αναφέρθηκε στην βιβλιογραφία.

Καταλυτική οξείδωση του τολουολίου σε ευγενή μέταλλα αναφέρεται σε αρκετές μελέτες στην διεθνή βιβλιογραφία [31-33]. Ο καταλύτης $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ δείχνει μεγάλη

ενεργότητα στην οξείδωση του τολουολίου [34]. Οι Okumura et al. [35] μελέτησαν την επίδραση της φύσεως των φορέων (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , ZrO_2) στην καταλυτική συμπεριφορά των Pd υποστηριγμένων καταλυτών και την αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του φορέα καταλήγοντας πως ο ZrO_2 είναι ο καταλληλότερος φορέας για καταλύτες Pd. Ο Tidahy et al. [36] σύγκρινε την καταλυτική ενεργότητα των 0.5 wt.% Pd και 5 wt.% Cu στην οξείδωση του τολουολίου χρησιμοποιώντας σαν φορέα ζεόλιθο και ZrO_2 . Χρησιμοποιήθηκαν και άλλα υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα όπως Rh, Au και Ag [37-39] για την οξείδωση των VOC.

2.2.2 Μεταλλικά Οξείδια

Οι καταλύτες των μεταλλικών οξειδίων είναι γενικώς λιγότερο ενεργοί από τους καταλύτες ευγενών μετάλλων αλλά εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε δηλητηριάσεις από ενώσεις που περιέχουν αλογόνα, As, Pb και P, γεγονός που αυξάνει το χρόνο ζωής του καταλύτη. Η αντοχή αυτή πιθανόν οφείλεται στην υψηλότερη ενεργή επιφάνεια που διαθέτουν σε σχέση με τους μεταλλικούς καταλύτες. Οι καταλύτες των μεταλλικών οξειδίων εμφανίζουν χαμηλότερο κόστος, που με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ποσοτήτων της δραστικής φάσης. Οι καταλύτες των μεταλλικών οξειδίων μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- I. Καταλύτες απλών μεταλλικών οξειδίων (single metal-oxides) : περιέχουν μόνο ένα οξείδιο
- II. Καταλύτες σύνθετων (μικτών) μεταλλικών οξειδίων (composite (mixed) metal-oxides)

Οι καταλύτες των μεταλλικών οξειδίων μπορεί να είναι υποστηριγμένοι σε φορέα ή μη υποστηριγμένοι.

Τα μεταλλικά οξείδια ως καταλύτες αντιδράσεων οξείδωσης διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με την σταθερότητα του οξειδίου [18]. Οι πιο σταθεροί καταλύτες μεταλλικών οξειδίων, έχουν $\Delta H_{298}^{\circ} > 65 \text{ kcal/mole O}$, είναι τα οξείδια των Sc, Ti, V, Cr, Mn καθώς και τα οξείδια των Ge, In, Sn, Zn, Al. Τα οξείδια με ενδιάμεση σταθερότητα ($\Delta H_{298}^{\circ} = 40- 65 \text{ kcal/mole O}$) είναι αυτά των Fe, Co, Ni, Cd, Sb. Μη σταθερά οξείδια ($\Delta H_{298}^{\circ} < 40 \text{ kcal/mole O}$) περιλαμβάνουν αυτά των ευγενών μετάλλων Ru, Rh, Pd, Pt, Ir

και του Au. Συνεπώς, κατά την διάρκεια αντιδράσεως οξειδωσης των VOC, μέταλλα που δε σχηματίζουν σταθερά οξείδια, προφανώς παραμένουν εν μέρει στην ανηγμένη τους κατάσταση ακολουθώντας σ' ένα ποσοστό το μηχανισμό των μεταλλικών καταλυτών.

Κατηγοριοποίηση των μεταλλικών οξειδίων πραγματοποιείται και με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους, η οποία σχετίζεται με τις καταλυτικές τους ιδιότητες σε αντιδράσεις οξειδωσης. Διακρίνονται έτσι σε ημιαγωγούς n-τύπου και p-τύπου καθώς και μονωτές.

Σε n-τύπου μεταλλικά οξείδια, η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη ημιελευθέρων ηλεκτρονίων λόγω της περίσσειας στοιχειομετρικού αριθμού μεταλλοκατιόντων στο πλέγμα του οξειδίου. Γενικά n-τύπου μεταλλικά οξείδια δεν είναι ενεργοί σαν οξειδωτικοί καταλύτες, με εξαίρεση το V_2O_5 . Σε p-τύπου μεταλλικά οξείδια η ηλεκτρική αγωγιμότητα πραγματοποιείται μέσω θετικών οπών, επειδή παρουσιάζεται ανεπάρκεια ηλεκτρονίων στο πλέγμα τους. Τα οξείδια αυτά αποτελούν γενικώς ενεργούς καταλύτες στις αντιδράσεις οξειδωσης. Οι μονωτές έχουν πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαιτίας της αυστηρά στοιχειομετρικής αναλογίας μετάλλου-οξυγόνου στο πλέγμα τους και γενικώς δεν αποτελούν ενεργούς καταλύτες. Συνήθως, χρησιμοποιούνται ως φορείς μεταλλικών καταλυτικών και καταλυτικών μεταλλικών οξειδίων (π.χ. Al_2O_3 , SiO_2).

Σύμφωνα με τους Fierro και de le Banda [40] η ρόφηση του οξυγόνου προτιμάται σε p-τύπου οξείδια μιας και ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα ν' αποσπασθούν από κατιόντα μετάλλων σχηματίζοντας επιφανειακά ανιόντα O^- . Σε n-τύπου μεταλλικά οξείδια, ρόφηση του οξυγόνου πραγματοποιείται μόνο σε ανηγμένες επιφάνειες αντικαθιστώντας ιόντα οξυγόνου που αποσπάστηκαν με την αναγωγή. Πλεγματικό οξυγόνο καθώς οξυγόνο από την αέρια φάση θεωρείται ότι λαμβάνουν μέρος στις οξειδώσεις.

Οξείδια των V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni και Cu έχουν μελετηθεί ως καταλύτες μεταλλικών οξειδίων σε αντιδράσεις VOC [41,49]. Καταλύτες απλών μεταλλικών οξειδίων που αποτελούνται από οξείδιο του χαλκού, του κοβαλτίου, του μαγγανίου, του δημήτριου και του χρωμίου, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία να είναι αρκετά δραστικοί στην οξείδωση διάφορων VOC [49-58]. Ο Kim [58] μελέτησε την οξείδωση του βενζολίου, του τολουολίου και του ξυλένιου σε μία σειρά από μεταλλικά οξείδια υποστηριγμένα σε $\gamma-Al_2O_3$ και παρατήρησε πως ο καταλύτης Cu/ $\gamma-Al_2O_3$ έχει την

μεγαλύτερη ενεργότητα. Τα οξείδια του Mn και του Co έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία ως πολύ ενεργοί καταλύτες απλών μεταλλικών οξειδίων για την πλήρη οξείδωση των VOCs [59-60]. Οι Heyes et al. [55] βρήκαν πως η ενεργότητα του CuO πλησιάζει εκείνη του Pt και ξεπερνά την αντίστοιχη των οξειδίων του βαναδίου και του κοβαλτίου για την οξείδωση των n-βουτανάλης (C₄H₈O) και μεθυλ-μερκαπτάνης (C-H₄-S). Οι García et al. [56] μελέτησαν την οξείδωση της ναφθαλίνης σε διάφορα μεταλλικά οξείδια και κατάληξαν πως η δημήτρια έχει την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά.

Ειδική περίπτωση αποτελεί το υποστηριγμένο οξειδίου του μαγγανίου που παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα στην οξείδωση οξυγονωμένων υδρογονανθράκων (hydrocarbons oxygenated compounds) με μεγάλη εκλεκτικότητα σε CO₂ [41-42] και είναι ανθεκτικός σε δηλητηρίαση, π.χ. με Cl [43]. Το οξείδιο του μαγγανίου υποστηριγμένο είτε σε αλούμινα [61] είτε σε μονόλιθους [62] είτε σε τιτάνια [63], όπως και τα οξείδια MnO₂ [64], Mn₂O₃ [65] και Mn₃O₄ [66] έχουν προταθεί σαν φθινοί, φιλικόι προς του περιβάλλον και ενεργοί καταλύτες για την πλήρη οξείδωση των VOCs και του μεθανίου. Το οξείδιο του χρωμίου είναι αρκετά ενεργό [43,67] αλλά η μεγάλη τοξικότητά του περιορίζει την χρήση του.

Τα οξείδια αυτά διατίθενται σε αρκετές περιπτώσεις υποστηριγμένα σε μεγάλες συγκεντρώσεις συνήθως σε κάποιο κεραμικό μονόλιθο ή σε κεραμικούς δακτύλιους (ceramic beads). Οι μονόλιθοι επιτρέπουν υψηλές ταχύτητες αερίων και έτσι προτιμώνται σε περιπτώσεις απαερίων με υψηλές ροές ή όταν τα απαέρια περιέχουν σωματίδια σκόνης. Οι δακτύλιοι όμως φορτώνονται με μεγαλύτερες ποσότητες μεταλλικού οξειδίου από τους μονόλιθους και έτσι παρουσιάζουν μεγαλύτερες αντοχές σε φαινόμενα δηλητηρίασης.

Οι προσπάθειες για την παρασκευή καταλυτών με υψηλές ενεργότητες και χωρίς την χρήση των ευγενών μετάλλων οδήγησαν στη μελέτη καταλυτών που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής [45-48].

Μίγματα οξειδίων έχουν επίσης αναπτυχθεί ως καταλύτες σε εφαρμογές μερικής και πλήρους οξείδωσης με στόχο τη συνεργιστική δράση των οξειδίων στις αντιδράσεις [59]. Το αξιοσημείωτο είναι η παρατηρούμενη υψηλή ενεργότητα, η οποία πιθανόν να συνδέεται με τις διαθέσιμες πολλαπλές ενεργειακές στάθμες των μετάλλων καθώς και την υψηλότερη συγκέντρωση ανιόντων οξυγόνου τα οποία είναι δυνατόν να αντιδράσουν

με οργανικά μόρια. Επίσης είναι πιθανά δυνατή, μεγαλύτερη ευκινησία του ροφημένου οξυγόνου ή των ενεργοποιημένων συμπλόκων καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του πλέγματος. Τα πιο ευρέως διαδεδομένα μίγματα μεταλλικών οξειδίων στις οξειδώσεις VOCs αποτελούν: MnO_2/CuO (hopcalite), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, MnO_2/CoO και MoO_3/CoO [68].

Ο μηχανισμός της οξείδωσης σε τέτοια p-τύπου οξείδια θεωρείται γενικώς ότι ακολουθεί ισχυρή ρόφηση του οργανικού μορίου σε μία θέση ανιόντος οξυγόνου οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ενεργοποιημένου συμπλόκου. Το σύμπλοκο αυτό δύναται ν' αντιδράσει περαιτέρω για το σχηματισμό προϊόντων πλήρους καύσης.

Η παρασκευή καταλυτών μικτών οξειδίων μπορεί να οδηγήσει σε υλικά διάφορων δομών όπως περοβσκίτες της μορφής ABO_3 [69], σπινέλια της μορφής $\text{A}_x\text{B}_{3-x}\text{O}_4$ [70] ή σε πιο σύνθετες δομές όπου παρατηρείται ο σχηματισμός στερεού διαλύματος [71,72]. Καταλύτες σύνθετων μεταλλικών οξειδίων που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την οξείδωση των VOC είναι Cu-Zn, Mn-Cu, Mn-Ce, Mn-Ce-Zr, Cu-Ce και Mn-Cu [73-78].

Οι D. Delimaris et al. [75] μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα των μικτών οξειδίων CuO-CeO_2 και $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (παρασκευασμένα με δύο διαφορετικές μεθόδους: την μέθοδο της καύσης και του κιτρικού οξέος) για την οξείδωση της αιθανόλης, του αιθυλεστέρα και του τολουολίου. Οι Li et al. [79] εξέτασαν την καταλυτική ενεργότητα μίας σειράς από σύνθετα μεταλλικά οξείδια μαγγανίου τα οποία παρασκευάστηκαν με την μέθοδο αντίστροφου μικρο-γαλακτώματος (reverse microemulsion) και συμπέραναν ότι ο καταλύτης Cu-Mn παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενεργότητα στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου. Οι Wyrwalski et al. [80,81] παρατήρησαν ότι η τροποποίηση της ZrO_2 με υπτέρβιο και του κοβαλτίου με αιθυλενοδιαμίνη οδηγεί στην παρασκευή ενεργού καταλύτη μικτών οξειδίων Co/ZrO_2 , ο οποίος χαρακτηρίζεται από μεγάλη ποσότητα σωματιδίων κοβαλτίου που ανάγονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα την μεγάλη ενεργότητα του καταλύτη για την οξείδωση του τολουολίου.

Οι περοβσκίτες ανήκουν στην κατηγορία των μικτών οξειδίων και η γενική μορφή τους είναι ABO_3 , όπου το A αντιπροσωπεύει στοιχείο των λανθανιδίων (γενικά La, αλλά και Ce, Pr ή Nd) και B είναι ιόν μετάλλου μετάπτωσης (κυρίως Co και Mn, αλλά και Fe, Cr, Cu και V). Το κύριο τους πλεονέκτημα είναι θερμική σταθερότητα και το χαμηλό

κόστος τους. Σε κάποιες περιπτώσεις, η καταλυτική ενεργότητα των περοβσκιτών πλησιάζει εκείνη των υποστηριγμένων καταλυτών Pt [82,83]. Ωστόσο, και παρόλο που έχουν αρκετά καλή ενεργότητα, η χρήση των περοβσκιτών περιορίζεται εξαιτίας της χαμηλής ειδικής επιφάνειας τους. Σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει για την παρασκευή ενεργών περοβσκιτών για την καταλυτική οξείδωση των VOCs [84-96]. Ο Irusta και οι συνεργάτες του [87] βρήκαν την καταλυτική συμπεριφορά των La-Co και La-Mn να είναι αρκετά σημαντική για την καταλυτική οξείδωση του τολουολίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα τελευταία χρόνια, αρκετοί ερευνητές μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά νανοδομημένων μεσοπορώδων οξειδίων (**nanostuctured mesoporous oxides**) με ελπιδοφόρα αποτελέσματα στην οξείδωση των VOC [88-92]. Για την οξείδωση του τολουολίου σε μεσοπορώδη υλικά (**mesoporous materials**), οι Sinha et al. [93] αναφέρθηκαν στην υψηλή ενεργότητα του πορώδους οξειδίου του χρωμίου. Εκτός αυτού, οι Tidahy et al. [94] παρασκεύασαν σταθερές πορώδεις δομές (mesoporous structures) των ZrO_2 , TiO_2 και ZrO_2-TiO_2 με μεγάλες επιφάνειες και εξέτασαν την ενεργότητα καταλυτών Pd υποστηριγμένων σε αυτούς τους πορώδεις φορείς. Οι συγγραφείς σημείωσαν την πολύ υψηλή ενεργότητα αυτών των καταλυτών για την πλήρη οξείδωση του τολουολίου.

2.2.3 Μίγματα ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων

Η ανάπτυξη καταλυτών στους οποίους συνδυάζονται οι ιδιότητες μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών έχει ως στόχο την απόκτηση πιο ενεργών υλικών απ' ό,τι στην περίπτωση των μεμονωμένων καταλυτών. Μελέτες των Vassileva et al. [95] σε καταλύτη αποτελούμενο από 0.5% Pd και 30% V_2O_5 για την καύση του βενζολίου απέδειξαν συνεργιστική δράση του μετάλλου με το οξείδιο. Παρατηρήθηκε ότι μετά από 7 ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασία 400°C, ενώ το μίγμα επιτυγχάνει σταθερά 95% μετατροπή του βενζολίου, το μεμονωμένο V_2O_5 στις αντίστοιχες συνθήκες έχει απενεργοποιηθεί σε 40% μετατροπή και το Pd επιτυγχάνει πολύ χαμηλές μετατροπές, πλησίον του 8%. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε οξείδωση του Pd^0 προς Pd^{2+} στους 400°C, το οποίο καλύπτει τον οξειδοαναγωγικό κύκλο στο V_2O_5

συμμετέχοντας στην οξείδωση V^{4+} προς V^{5+} . Ο μηχανισμός που προτείνεται περιγράφεται ως εξής [95]

Στην βιβλιογραφία, αρκετοί ερευνητές εξέτασαν την βελτίωση των καταλυτών απλών μεταλλικών οξειδίων με την φόρτισή τους με ευγενές μέταλλο. Η ενεργότητα του καταλύτη Pd-Mn υποστηριγμένου σε αλούμινα βρέθηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του καταλύτη Mn/Al₂O₃ από την ερευνητική ομάδα του Álvarez et al. [96,97] για την καύση του φορμαλδεϋδης και του μίγματος της με μεθανόλη. Οι Ferreira et al. [98] βρήκαν πως ο καταλύτης Pd/V₂O₅/Al₂O₃ είναι πιο ενεργός από τους καταλύτες V₂O₅/Al₂O₃ και Pd/Al₂O₃ για την αντίδραση οξείδωσης του βενζολίου. Οι Centeno et al. [99] μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα διάφορων VOCs στους καταλύτες Au/CeO₂/Al₂O₃ και CeO₂/Al₂O₃ και κατάληξαν στο συμπέρασμα πως η δημήτρια βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά του χρυσού. Ο Scire και οι συνεργάτες του [100] βρήκαν πως ο χρυσός ενισχύει την καταλυτική ενεργότητα της δημήτριας για την οξείδωση του τολουολίου καθώς και άλλων VOC και προτάθηκε πως ο χρυσός αποδυναμώνει τους επιφανειακούς δεσμούς Ce-O και, κατά συνέπεια, ενισχύεται η ικανότητα να καλυφθεί η επιφάνεια της δημήτριας με το οξυγόνο που συμμετέχει στην αντίδραση που ακολουθεί μηχανισμό Mars-van Krevelen.

Ένας εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης (Allied-Signal), ο οποίος αποτελείται από Pt και ένα μίγμα οξειδίων, έχει χρησιμοποιηθεί στην οξείδωση του βενζολίου [101]. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζεται η επίδραση της σύνθεσης του καταλύτη στην οξειδωτική του ενεργότητα. Το κυρίως συστατικό είναι TiO₂ με προσθήκη V₂O₅, WO₃ και SnO₂. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.3 η επιπλέον προσθήκη 0.1% Pt ελαττώνει κατά 40°C τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 99% μετατροπή του βενζολίου. Προφανής συνέργεια μεταξύ των χρησιμοποιημένων οξειδίων αυξάνει σημαντικά την ενεργότητα του καταλύτη ενώ από τα οξείδια, το V₂O₅, που έχει την πιο αυξημένη δράση, θεωρείται ότι εμφανίζει φαινόμενο συνέργειας με το Pt.

Πίνακα 2.3: Επίδραση της σύνθεσης καταλύτη στην οξείδωση του βενζολίου (Τροφοδοσία: 300ppm βενζολίου και 1.5% H₂O σε αέρα) [101].

<i>Δείγμα</i>	<i>Μετατροπή Βενζολίου</i>		
	T-99%	T-90%	T-50%
TiO ₂	-	575	390
TiO ₂ /V ₂ O ₅	404	355	355
TiO ₂ / WO ₃	-	475	292
TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂	355	316	270
TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂ / Pt	305	268	235

2.3 Προτεινόμενοι μηχανισμοί

Πολλές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί για τη διερεύνηση του μηχανισμού των καταλυτικών οξειδώσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs). Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί περιγράφονται παρακάτω ανάλογα με του τύπου του καταλύτη.

2.3.1 Ευγενή μέταλλα

Οι οξειδώσεις VOCs παρουσία ευγενών μετάλλων θεωρείται ότι ακολουθούν είτε μηχανισμό τύπου Langmuir-Hinshelwood (αντίδραση μεταξύ ροφημένου οξυγόνου και ροφημένου οργανικού) είτε μηχανισμό τύπου Eley-Rideal (αντίδραση μεταξύ ροφημένου οξυγόνου και οργανικού από την αέρια φάση). Στην περίπτωση νουκλεόφιλων μορίων (π.χ. ολεφίνες) τόσο το οξυγόνο όσο και το οργανικό μόριο ροφούνται και αντιδρούν στην μεταλλική επιφάνεια [1]. Ο γενικός μηχανισμός της οξείδωσης σε μέταλλα όπως Pt ή Pd θεωρείται ότι ακολουθεί τα εξής βήματα :

A) Διασπαστική χημορρόφηση του οξυγόνου στο μέταλλο :

όπου [] αντιπροσωπεύει μία θέση ρόφησης στη μεταλλική επιφάνεια

B)

- Αντίδραση μεταξύ VOC και ροφημένου ατομικού οξυγόνου (i)
- ή ασθενής ρόφηση του VOC αρχικά (ii) και ύστερα η αντίδραση (iii).

Στην βιβλιογραφία προτείνεται ότι και οι δύο μηχανισμοί ακολουθούνται παράλληλα στις περισσότερες περιπτώσεις [18,102]

2.3.2 Μεταλλικά Οξείδια

Οι περισσότερες προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί για τη διερεύνηση του μηχανισμού χρησιμοποιούν ένα οξειδοαναγωγικό κύκλο στην επιφάνεια του οξειδίου, με τα ιόντα του οξυγόνου (χημοροφημένα ή πλεγματικά) ν' αντιδρούν με οργανικά μόρια (χημοροφημένα ή από την αέρια φάση). Ο πιο διαδεδομένος “redox” μηχανισμός έχει διατυπωθεί από τους Mars και Van Krevelen [103] και περιλαμβάνει οξυγόνο από την αέρια φάση και το πλέγμα του οξειδίου:

όπου Me είναι ένα κατιόν μεταλλικού και R ένας υδρογονάνθρακας

Η ενεργότητα των καταλυτών μεταλλικών οξειδίων θεωρείται ότι έχει άμεση σχέση με το είδος του οξυγόνου που συμμετέχει στην οξείδωση. Μελέτη της αλληλεπίδρασης αερίου O_2 με την επιφάνεια οξειδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες απέδειξε τα εξής βήματα [104]:

όπου το ανιόν O^{2-} ενσωματώνεται άμεσα στο πλέγμα του οξειδίου (βήμα 2 στο μηχανισμό Mars και Van Krevelen). Η ύπαρξη των πιο ευκίνητων O_2^- και O^- στην επιφάνεια του οξειδίου πιθανόν να επιταχύνει την πλήρη οξείδωση. Έτσι, μεταλλικά οξείδια p-τύπου που ροφούν οξυγόνο θα πρέπει να είναι πιο ενεργοί καταλύτες από τα n-τύπου μεταλλικά οξείδια στα οποία συμμετέχει μόνο πλεγματικό οξυγόνο (O^{2-}) [105]

2.4 Το φαινόμενο συνέργειας (synergic effect)

Η αλληλεπίδραση δύο διαφορετικών οξειδίων που αποτελούν ένα καταλύτη εξαρτάται από:

- τη διασπορά και τη σταθεροποίηση της δομής των σωματιδίων,
- την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου φορέα και
- τη πιθανότητα δημιουργίας χημικού δεσμού μεταξύ των στοιχείων που θα οδηγήσει στην δημιουργία στερεού διαλύματος.

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων ονομάζονται φαινόμενο συνέργειας (synergic effect).

Ένα παράδειγμα για το φαινόμενο συνέργειας αποτελούν οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων CuO-CeO_2 , $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ και CuO-MnO_2 .

2.4.1 Καταλύτες CuO-CeO_2

Η δημήτρια χαρακτηρίζεται από πολύ σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες που βελτιώνεται με την βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, κάτι που επιτυγχάνεται με την εισαγωγή κάποιου κατιόντος στοιχείου μεταπτώσεως, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μικτά οξείδια ή στερεά διαλύματα [106-108].

Στην περίπτωση του καταλύτη CuO-CeO_2 , η προσθήκη ιόντων Cu^{2+} στη δημήτρια, έστω με μικρές ποσότητες [109,110], οδηγεί σε τοπικές αλλαγές στον κρύσταλλο και στη μείωση του δυναμικού αναγωγής των ειδών Cu^{2+} , τα οποία αλληλεπιδρούν με τη δημήτρια [76]. Σύμφωνα με τους Zafiridis et al. [111], η ενίσχυση της δημήτριας με μέταλλο μετάπτωσης αυξάνει την ικανότητα της για αποθήκευση οξυγόνου εξαιτίας του σχηματισμού στερεών διαλυμάτων με ανιονικές ατέλειες. Κατά την αναγωγή του διαλύματος, τα ανηγμένα είδη χαλκού (Cu^{1+} και Cu^0) επανοξειδώνονται με αναγωγή των γειτονικών ιόντων Ce^{4+} σύμφωνα με την οξειδοαναγωγική ισορροπία $\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^{1+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$ [112,113]. Η ισορροπία αυτή σταθεροποιεί τα κατιονικά είδη χαλκού στην συνολική δομή, σε έντονα αναγωγικές ατμόσφαιρες. Από τα παραπάνω, είναι φανερό ότι η λειτουργία ενός καταλύτη CuO-CeO_2 επηρεάζεται από την παρουσία του χαλκού και της δημήτριας μιας και συμμετέχουν σε ένα οξειδοαναγωγικό μηχανισμό. Πάντως, η σημαντική αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας μπορεί να συσχετισθεί με την συνέργεια των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του συστήματος, που δημιουργείται από τις ισχυρές

αλληλεπιδράσεις χαλκού-δημήτριας, μιας που τα δύο συστατικά οξειδώνονται ή ανάγονται πιο εύκολα όταν σχηματίζουν ένα σύνθετο καταλύτη παρά όταν είναι μόνα τους σαν ένα απλό μεταλλικό οξείδιο [114-116]. Ένας σημαντικός παράγοντας είναι ο σχηματισμός νανοσωματιδίων χαλκού και η πολύ καλή διασπορά τους.

2.4.2 Καταλύτες $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

Όπως και στην περίπτωση του CuO , οι πολύ σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες που εμφανίζει η δημήτρια βελτιώνονται με την προσθήκη του μαγγανίου. Το Mn έχει την δυνατότητα να δημιουργεί ιόντα με διαφορετικό αριθμό οξείδωσης. Αυτή η δυνατότητα, σε συνδυασμό με την δημιουργία του οξειδοαναγωγικού Ζεύγους Mn-Ce, κάνει τα μικτά οξείδια $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ πολύ δραστικούς καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής.

Η προσθήκη του μαγγανίου στη δημήτρια οδηγεί στην δημιουργία στερεού διαλύματος $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ εξαιτίας της ομοιότητας που παρουσιάζουν τα Mn^{3+} και Ce^{4+} , με αποτέλεσμα το Mn^{3+} να αντικαθιστά το Ce^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα [117-119]. Οι Chen et. al. [120] μελέτησαν την αλληλεπίδραση μεταξύ Mn και Ce και αναφέρουν πως τα ενεργά κέντρα ενός καταλύτη $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: Η πρώτη σχετίζεται με ιόντα Mn τα οποία βρίσκονται στην υψηλότερη οξειδωτική τους βαθμίδα, ενώ η δεύτερη με ιόντα Mn σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα αλλά με το Ce^{4+} να παίζει καθοριστικό ρόλο στη δραστικότητα [120]. Η προσθήκη του μαγγανίου στην δημήτρια, επίσης οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Ce^{4+} και μείωση συγκέντρωσης των Ce^{3+} και τα ηλεκτρόνια από την χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση της δημήτριας μεταφέρονται στα ιόντα του Mn [120-121]. Στην βιβλιογραφία [122] αναφέρεται πως η ενεργότητα ενός φυσικού μίγματος $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ είναι χαμηλότερη από αυτή του καταλύτη $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ που παρασκευάστηκε με συγκαταβύθιση. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης ενός μηχανισμού συνέργειας μεταξύ του μαγγανίου και του δημητρίου. Οι Ding et al. [123] προσπάθησαν να βρουν αυτό το μηχανισμό προτείνοντας την εξής σειρά αντιδράσεων

Κατάληξαν πως η συνύπαρξη των MnO_2 και Mn_2O_3 είναι πιθανότητα ο λόγος που οδηγεί στην αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας.

2.4.3 Καταλύτες CuO-MnO_x

Γενικά, στους καταλύτες CuO-MnO_x διακρίνεται αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων (CuO και MnO_x). Ο Gong-Xin και οι συνεργάτες του [125] παρατήρησαν ότι η καταλυτική ενεργότητα του $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αυξάνεται με την αύξηση της επιφάνειας του μεταλλικού χαλκού, όμως η σχέση δεν είναι γραμμική, γεγονός που αποδεικνύει την εξάρτηση της καταλυτικής ενεργότητας από ένα επιπλέον παράγοντα, εκτός από την επιφάνεια του μεταλλικού χαλκού, που είναι η ισχυρή συνέργεια μεταξύ του χαλκού και του οξειδίου του μαγγανίου. Οι ίδιοι συγγραφείς [125], ανέφεραν πως η πρόσθεση του μαγγανίου επαυξάνει την διασπορά του CuO και παράλληλα η ύπαρξη του χαλκού αυξάνει την διασπορά του MnO_2 , γεγονός που φανερώνει την αλληλεπίδραση μεταξύ των οξειδίων του χαλκού και του μαγγανίου. Ο Wollner και Ο Lange [124] ανέφεραν πως η παρουσία του χαλκού σε ένα σύστημα CuO-MnO_2 ενισχύει την αναγωγιμότητα του οξειδίου του μαγγανίου εξαιτίας της υδρογόνωσης spillover (hydrogenation spillover). Η αλληλεπίδραση μεταξύ του χαλκού και του οξειδίου του μαγγανίου οδηγεί σε μετατόπιση των TPR κορυφών του σύνθετου καταλύτη CuO-MnO_2 σε διαφορετικές θερμοκρασίες από εκείνες των επιμέρους απλών οξειδίων [125]. Στον καταλύτη $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, τα κατιόντα Cu^+ βρίσκονται στην ενεργή επιφάνεια του, ενώ στην περίπτωση του $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, διακρίνεται η ύπαρξη του Cu . Αυτό δείχνει ότι τη καταλυτική ενεργότητα προωθείται από τα κατιόντα του χαλκού Cu^+ . Οι Porta et. al [126] μελέτησαν το καταλύτη μικτών οξειδίων Cu-Mn και ανέφεραν πως ο μεταλλικός χαλκός διασπείρεται στην επιφάνεια του MnO , γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη αλληλεπίδρασης στη διεπιφάνεια μεταξύ των Cu και MnO . Γενικά, τα κατιόντα Cu^+ και Mn^{4+} σχηματίζονται με βάση την ισορροπία οξειδοαναγωγής $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} = \text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+}$ [126-128]. Οι P. Porta et al. [128], ανέφεραν πως η ισορροπία οξειδοαναγωγής στην στέρεα κατάσταση (solid state redox equilibrium) μπορεί να εξηγήσει την ενεργότητα των μικτών οξειδίων χαλκού-μαγγανίου στις οξειδωτικές αντιδράσεις. Η υψηλή ενεργότητα των μικτών οξειδίων Cu-Mn πιθανόν οφείλεται στην προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} στην επιφάνεια του MnO κατά την παρασκευή του καταλύτη [129].

2.5 Ιδιότητες τολουολίου και αντίδραση οξείδωσής του

Για την ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση οξείδωσης των VOCs, επιλέχθηκε το τολουολίου σαν αντιπροσωπευτική πτητική οργανική ένωση.

Το τολουόλιο είναι μία οργανική χημική ένωση, η οποία ανήκει στις αρωματικές ενώσεις και γενικότερα στις υδρογονάνθρακες. Ο χημικός τύπος της είναι C_7H_8 και οι συνήθεις ονομασίες του τολουολίου είναι Βενζοϊκό μεθύλιο και μεθυλοφαινύλιο.

Το μόριο του τολουολίου

Το τολουόλιο είναι το δεύτερο μέλος της σειράς των αρωματικών υδρογονανθράκων του βενζόλιου και είναι άχρωμο υγρό (σημείου βρασμού $110.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, πυκνότητας 861.7 kg/m^3 , σε κανονικές συνθήκες) με χαρακτηριστική οσμή. Στη βιομηχανία παράγεται από τη λιθανθρακόπισσα ή από το πετρέλαιο. Το τολουόλιο συνήθως χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως οργανικός διαλύτης και ως πρώτη ύλη στην παραγωγή βενζολίου, άλλων χημικών ουσιών (π.χ. βενζοϊκό οξύ, νιτροτολουόλια, δισοκυανικά τολύλια, καθώς και χρωστικές ουσίες, φαρμακευτικά προϊόντα, πρόσθετες ύλες τροφίμων, πλαστικά κ.λπ.). Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης σε βαφές νυχιών. Το τολουόλιο είναι τοξική ουσία, η οποία προκαλεί σοβαρές βλάβες στην υγεία κατόπιν παρατεταμένης εισπνοής, πιθανή βλάβη σε αγέννητο βρέφος. Μπορεί να προκαλέσει βλάβες στον πνεύμονα αν καταποθεί [130,131].

Η τοξικότητα του τολουολίου μπορεί να εξηγηθεί από το μεταβολισμό του. Το τολουόλιο δεν διαλύεται στο νερό και άρα αν εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, δεν μπορεί να εξέλθει από τις συνηθισμένες οδούς (ιδρώτας, ούρα κλπ). Κατά κύριο λόγο, ο μεταβολισμός του τολουολίου γίνεται στο κυτόχρωμα με οξείδωση της μεθυλομάδας προς βενζυλική αλκοόλη (95% μετατροπή) αλλά και δυο ακόμα ιδιαίτερα τοξικούς

μεταβολίτες. Οι τοξικοί μεταβολίτες οξειδώνονται σε βενζαλδεΐδη και κρεσόλες. Τα τοξικά προϊόντα δεσμεύονται από την γλουταθειόνη ωστόσο υπάρχει ποσοστό τοξικών ουσιών που παραμένει ελεύθερο με αποτέλεσμα να προκαλεί σοβαρές βλάβες στα ανθρώπινα κύτταρα [130]. Κάποιοι από τους μεταβολίτες του τολουολίου οδηγούν σε καταστροφή του DNA και καρκινογένεση [132].

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το τολουόλιο μπορεί να οξειδωθεί είτε μερικώς σε βενζαλδεΐδης ή βενζοϊκού οξέος ή πλήρως προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αντίδραση πλήρους οξείδωσης του τολουόλιο μπορεί να περιγραφεί ποιοτικά ως εξής:

2.6 Σκοπός της εργασίας

Από τα στοιχεία που αναφέρθηκαν έως τώρα είναι φανερό ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις αποτελούν ένα σημαντικό πρόβλημα καθώς συμβάλλουν σημαντικά στην ατμοσφαιρική ρύπανση και η καταλυτική οξείδωση τους είναι μία εφικτή μέθοδος για την καταστροφή τους. Εξαιτίας του σχετικά πρόσφατου ενδιαφέροντος που έχει εκφραστεί για αυτό το πρόβλημα, αλλά λόγω του μεγάλου αριθμού των VOCs και των διαφόρων κατηγοριών τους, δεν έχει αναπτυχθεί προς το παρόν ένα καταλυτικό σχήμα το οποίο να επιτυγχάνει το συνδυασμό κατάλληλης απόδοσης, κόστους και σταθερότητας με το χρόνο χρήσης. Ειδικά για τους καταλύτες μικτών μεταλλικών οξειδίων, δεν υπάρχουν αρκετές εργασίες στην βιβλιογραφία. Ο σκοπός, λοιπόν, της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη νέων βελτιωμένων καταλυτών με χαρακτηριστικά όπως η υψηλή ενεργότητα και η θερμική σταθερότητα σε συνθήκες αντίδρασης, ικανών να λειτουργούν αποδοτικά σε θερμοκρασίες μικρότερες από 250°C. Για τον λόγο αυτό μελετήθηκε η αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου παρουσία περίσσειας οξυγόνου σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt και καταλύτες απλών και μικτών μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης λευκοχρύσου στα εξεταζόμενα υποστηριγμένα μεταλλικά οξείδια. Η ενεργότητα των βέλτιστων σύνθετων καταλυτών μεταλλικών οξειδίων (10%CuO-60%MnO₂/γ-Al₂O₃, 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃ και 30%MnO₂-50%CeO₂/γ-Al₂O₃) μελετήθηκε περαιτέρω, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της μερικής πίεσης του τολουολίου, της αναγωγιμότητας και της παρουσίας δευτέρου VOC

(προπανίου) ή υδρατμών στην τροφοδοσία. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και των μερικών πιέσεων του τολουολίου και τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν σε εμπειρική εκθετική εξίσωση (power law), από την οποία προέκυψαν οι τάξεις των αντιδρώντων, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καθώς και η αντίστοιχη εξίσωση ρυθμού.

2.7 Βιβλιογραφία

- [1] Spivey, J.J., Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 2165.
- [2] Prasad, R., Kennedy, L.A., Ruckenstein, E., Catal. Rev.-Sci. Eng., 26(1984) 1.
- [3] Tichenor, B.A., Palazzolo, M.A., Env. Prog., 6 (Aug. 1987) 172.
- [4] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Catal. Today, 54 (1999) 81.
- [5] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Appl. Catal. B 40 (2003)43.
- [6] T. Takeguchi, S. Aoyama, J. Ueda, R. Kikuchi, K. Eguchi, Top. Catal. 23 (2003) 159.
- [7] R. Brayner, D. dos Santos Cunha, F. Bozon-Verduraz, Catal. Today 78 (2003) 419.
- [8] T.-K. Tseng, H. Chu, T.-H. Ko, L.-K. Chung, J. Hazard. Mater. B 122 (2005) 155.
- [9] A. Janbey, W. Clark, E. Noordally, S. Grimes, S. Tahir, Chemosphere 52 (2003) 1041.
- [10] J. Tsou, L. Pinard, P. Magnoux, J.L. Figueiredo, M. Guisnet, Appl. Catal. B 46 (2003) 371.
- [11] C. Zhang, H. He, K. Tanaka, Catal. Commun. 6 (2005) 211.
- [12] J. Carpentier, J.F. Lamonier, S. Siffert, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Appl. Catal. A 234 (2002) 91.
- [13] M. Paulis, H. Peyrard, M. Montes, J. Catal. 199 (2001) 30.
- [14] J.C.S. Wu, T.-Y. Chang, Catal. Today 44 (1998) 111.
- [15] Changbin Zhang, Hong He, Ken-ichi Tanaka, Catal. Commun. 6 (2005) 211.

- [16] Son- Ki Ihm, Young-Du Jun, Dae-Chul Kim, Kwang-Eun Jeong *Catalysis Today* 93-95 (2004) 149.
- [17] Hyoungh Sik Kim, Tae Won Kim, Hyoungh Lim Koh, Seo Ho Lee, Byoungh Ryul Min, *Appl. Catal A: General* 280 (2005) 125.
- [18] Golodets, G.I., “ Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen”, Elsevier, New York, 1983.
- [19] Skoglundh, M., Lowendahl, L.O., Ottersted, J. *Appl. Catal.*, 77 (1991) 9.
- [20] S. Arnone, G. Busca, L. Lisi, F. Milella, G. Russo, M. Turco, *Proceedings of the 22th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, p. 2293.
- [21] Evaldsson, L., Lowendahl, L., Ottersted, J.E., *Appl. Catal.*, 48 (1977) 123.
- [22] Lowendahl, L.O., Ottersted, J.E. *Appl. Catal.*, 59 (1990) 89.
- [23] koglundh, M., Lowendahl, L.O., Menon, et. al. *Catal. Lett.*, 13 (1992) 27.
- [24] Hegedus, L.L., Summers, J.C., *J. Catal.* 48 (1977) 345.
- [25] N. Burgos, M. Paulis, M.M. Antxustegi, M. Montes, *Appl. Catal. B* 38 (2002) 251.
- [26] T.F. Garetto, C.R. Apestegua, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 83.
- [27] M.-W. Ryoo, S.-G. Chung, J.-H. Kim, Y.S. Song, G. Seo, *Catal. Today* 83 (2003) 131.
- [28] T. Ataloglou, C. Fountzoula, K. Bourikas, J. Vakros, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, *Appl. Catal. A: Gen.* 288 (2005) 1.
- [29] G. Pecchi, P. Reyes, T. López, R. Gómez, *J. of Non-Cryst. Sol.* 345&346 (2004) 624
- [30] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T.B. N’Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal A: General* 310 (2006) 61.
- [31] J. Carpentier, J.F. Lamonier, S. Siffert, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, *Appl. Catal. A* 234 (2002) 91.
- [32] M. Paulis, H. Peyrard, M. Montes, *J. Catal.* 199 (2001) 30.
- [33] J.C.-S. Sheng, T.-Y. Chang, *Catal. Today* 44 (1998) 111.
- [34] M.-F. Luo, M. He, Y.-L. Xie, P. Fang, L.-Y. Jin, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 213.

- [35] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 325.
- [36] H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 119 (2007) 317
- [37] McCarty JG, Gusman M, Lowe DM, Hildenbrand DL, Lau KN., *Catal Today* 47 (1999)5–17.
- [38] Gulín P, Primet M., *Appl Catal B: Environ.* 39 (2002) 1.
- [39] M. Koddeini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su *Catalysis Today* 122 (2007) 391.
- [40] Fierro, J.L.G., de le Banda, J.F.G., *Catal. Rev.*, 28 (1986) 301.
- [41] J.M. Gallardo Amores, T. Armaroli, G. Ramis, E. Finocchio, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 249.
- [42] M.A. Peluso, E. Pronsoato, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 73.
- [43] E. Finocchio, R.J. Willey, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 175.
- [44] E. Finocchio, M. Baldi, G. Busca, C. Pistarino, G. Romezzano, F. Bregani, G.P. Toledo., *Catal. Today* 59 (2000) 261.
- [45] Lu CY, Wey MY, Chen LI., *Appl Catal A:* 325 (2007) 163.
- [46] Tavares Figueiredo R, López Granados M, Fierro JLG, Vigas L, Ramvrez de la Piscina P, Homs N., *Appl Catal A:Gen.* 170 (1998) 145.
- [47] Moretti E, Storaro L, Talon A, Patrono P, Pinzari F, Montanari T, et al., *Appl Catal A: Gen* 344 (2008)165.
- [48] Han Y, Li W, Zhang M, Tao K., *Chemosphere* 72 (2008) 53.
- [49] J.G. Carriazo, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. A: Gen.* 317 (2007) 120.
- [50] E.M. Cordi, P.J.O'Neill, J.L. Falconer, *Appl. Catal. B: Environ.* 14(1997) 23.
- [51] L. Lamaita, M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, *Appl. Catal. B: Environ.* 61(2005) 128.
- [52] H. Rajesh, U.S. Ozkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1622.
- [53] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.* 178 (1998) 214.

- [54] T.K. Tseng, H. Chu, *Sci. Total Environ.* 275 (2001) 83.
- [55] C.J. Heyes, J.G. Irwin, H.A. Johnson, R.L. Moss, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 32 (1982) 1025.
- [56] T. García, B. Solsona, S. Taylor, *Appl. Catal. B* 66 (2006) 92.
- [57] C. Hettige, K.R.R. Mahanama, D.P. Dissanayake, *Chemosphere* 43 (2001) 1079.
- [58] S.-C. Kim, *J. Hazard. Mater. B* 91 (2002) 285.
- [59] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Rev.-Sci. Eng.* 26 (1984) 1.
- [60] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev.-Sci.Eng.* 35 (1993) 319.
- [61] U.S. Ozkan, R.F. Kueller, E. Moctezuma, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1136.
- [62] J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras, *Appl. Catal. A: Gen.* 155 (1997) 265.
- [63] J.M. Gallardo-Amores, T. Armaroli, G. Ramis, E. Finocchio, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 249.
- [64] G.K. Boreskov, B.I. Popov, V.N. Bibin, E.S. Kozishnikova, *Kinet. Katal.* 9 (1968) 796.
- [65] J.E. Germain, R. Perez, *Bull. Soc. Chim. France* (1972) 541.
- [66] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 43.
- [67] A.K. Sinha, K. Suzuki, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 417.
- [68] Spivey, J.J. and Butt, J.B., *Catal. Today*, 11 (1992) 465.
- [69] H.G. Iintz, K. Wittstock, *Catal. Today* 29 (1996) 457.
- [70] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Catal. Commun.* 6 (2005) 497.
- [71] P. Bera, K. R. Priolkar, P.R. Sarode, M.S Hegde, S.Emura, R. Kumashiro. N.P. Lalla, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3591
- [72] J. Xiaoyuan, Lu Guanglie, Zhou Renxian, Mao Jianxin, Chen Yu, Zheng Xiaoming, *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 208
- [73] W. Mokwa, D. Kohl, G. Heiland, *Anal. Chem.* 314 (1983) 315.
- [74] M.R. Morales, B.P Barbero, L.E. Cadus, *Fuel* 87 (2002) 1177.
- [75] D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 303.
- [76] T. Rao, M. Shen, L. Jia, J. Hao, J. Wang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1743.
- [77] P.O. Larsson, A. Andersson, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 175.

- [78] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 265.
- [79] W.B. Li, W.B. Chu, M. Zhuang, J. Hua, *Catal. Today* 93-95 (2004) 205.
- [80] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs, *Appl. Catal. B* 70 (2006) 393.
- [81] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 119 (2007) 332.
- [82] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl. Catal. B* 26 (1986) 265.
- [83] D. Klvana, J. Kirchnerova, J. Chaouki, J. Delvar, W. Yaïci, *Catal. Today* 47 (1999) 115.
- [84] R. Burch, P.J.F. Harris, C. Pipe, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 63.
- [85] I. Rosso, E. Garrone, F. Geobaldo, B. Onida, G. Saracco, V. Specchia, *Appl. Catal. B* 34 (2001) 29.
- [86] H. Fujii, N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Lett.*, (1987) 2147.
- [87] S. Irusta, M.P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría, *J. Catal.* 179 (1998) 400.
- [88] V. Choudhary, K. Mantri, *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 127.
- [89] V. Choudhary, K. Mantri, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 47.
- [90] Y.-H. Chu, H.-J. Kim, K.-Y. Song, Y.-G. Shul, K.-T. Jung, K. Lee, M.-H. Han, *Catal. Today* 74 (2002) 249.
- [91] Ch. Subrahmanyam, B. Louis, B. Viswanathan, A. Renken, T.K. Varadarajan, *Appl. Catal. A* 282 (2005) 67.
- [92] V. Boonamnuayvitaya, C. Tayamanon, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1686.
- [93] A.K. Sinha, K. Suzuki, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 417.
- [94] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T.B. N'Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A* 310 (2006) 61.
- [95] M. Vassileva, A. Andreev, S. Dancheva, N. Kotsev, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 125
- [96] M.C. Álvarez-Galván, V.A. de la Peña O'Shea, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, *Catal. Commun.* 4 (2003) 223.

- [97] M.C. Álvarez-Galván, B. Pawalec, V.A. de la Peña O'Shea, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 83.
- [98] R.S.G. Ferreira, P.G.P. de Oliveira, F.B. Noronha, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 243.
- [99] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A* 234 (2002) 65.
- [100] S.Scirè, S.Minicò, C.Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 43.
- [101] Horsley, J. A., «Catalysis for the elimination of Volatile Organic Compounds: Nonhalogenated Compounds», *Catalytica Environmental Report No. E4*, 1993.
- [102] Germain, J.E., “Catalytic Conversion of Hydrocarbons”, Academic, New York, 1969.
- [103] Mars, P., Van Krevelen, D.W., special supplement to *Chem. Eng. Sci.* 1954, 3.
- [104] Kon, M. Ya., Schvest, V.A., Kazanskii, V.B., *Kinet. Katal.* 13 (1972) 635.
- [105] Bond, G.C., “Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications” Oxford University Press: Oxford, UK, 1974.
- [106] Y. Zhang, S. Andersson, M. Muhammed, *Appl. Catal. B: Environ.* 6 (1995) 325.
- [107] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- [108] A.E.C. Palmqvist, E.M. Johansson, S.G. Järås and M. Muhammed, *Catal. Lett.* 56 (1998) 69.
- [109] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 153 (1995) 304.
- [110] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 64 (1996) 283.
- [111] G.S. Zafiris, R.J. Gorte, *J. Catal.* 143 (1993) 86.
- [112] C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Jalowiecky-Duhamel, *Catal. Today*, 50 (1999) 247.
- [113] P. Bera, S. Mitra, S. Sampath, M.S Hegde, *Chem. Commun.* (2001) 927
- [114] W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1995) 4871.
- [115] A. Martínez-Arias, J. Soria, R. Cataluña, J.C. Conesa, V. Cortés Corberán, *Stud. Surf. Sci. Cat.* 116 (1998) 591.

- [116] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J. C. Conesa, J. Catal. 182 (1999) 367.
- [117] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi and T. Kijima. Chem. Mater. 12 (2000) 3158
- [118] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, Appl. Catal. B: Environ. 51,2, (2004) 93.
- [119] B. Murugan, D. Srinivas, C.S. Gopinath, V. Ramaswamy, A.V. Ramaswamy, Chem. Mater. 17 (2005) 3983
- [120] H. Chen, A. Sayari, A. adnot and F. Larachi., Appl. Catal. B 32 (2001) 195.
- [121] D. Delimaris, “Οξείδωση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων σε Καταλύτες Μεταλλικών Οξειδίων” Πανεπιστήμιου Πατρών, Τμήμα Χημείας, 2008.
- [122] S. Imamura, A. Dol, S. Ishido, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24 (1985) 75.
- [123] Z.Y. ding, L. Li, D. Wade, E.F. Gloyna, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 1707.
- [124] A. Wollner, F. Lange, Appl. Catal. 94 (1993) 181.
- [125] Gong-Xin Qi, Xiao-Ming Zheng, Jin-Hua Fei, Zhao-Yin Hou, J.Molec. Catal. A: Chem. 176 (2001) 195.
- [126] P. Porta. G. Moretti, M. Musicanti and A. Nardella, Catal. Today, 9 (1991) 211.
- [127] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T.s Ioannides, J. Catal. 251 (2007) 7
- [128] P. Porta. G. Moretti, M. Musicanti and A. Nardella, Sol. Sta. Ion. 63-65 (1993) 257
- [129] Sukriti B. Kanungo, J. Catal. 58 (1978) 419
- [130] V.S. Nunes-Halldorson, R.L. Steiner, G.B. Smith, *Ecotox. and Envir. Safety*, 57(2) 2004, 162-167.
- [131] M.L. McWilliams, Guang-Di Chen, L.D. Fechter, *Tox. and Appl. Pharmac.* 167(1) 2000, 18-29.
- [132] M. Murata, M.Tsujikawa, S. Kawanishi, *Biochem. and Biophys. Res. Commun.* 261(2), 1999.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αντίδραση οξείδωσης πτητικών οργανικών ενώσεων (τολουολίου) παρουσία οξυγόνου με χρήση υποστηριγμένων καταλυτών Pt και μικτών οξειδίων μετάλλων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος υγρού εμποτισμού. Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό και περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής των καταλυτών που εξετάστηκαν. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό των φορέων και των καταλυτών, καθώς και η πειραματική διάταξη και διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

3.2 Παρασκευή καταλυτών

3.2.1 Μέθοδοι παρασκευής φορέων

Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών ήταν είτε οξείδια μετάλλων τα οποία προμηθεύτηκαν από το εμπόριο είτε οξείδια που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, με χρήση διάφορων μεθόδων που περιγράφονται παρακάτω. Οι εμπορικοί φορείς που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1

Πίνακα 3.1 Εμπορικοί φορείς που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών

Εμπορικοί φορείς	Προμηθευτής
CeO ₂	Alfa Products
YSZ	Tosoh 8Y-SZ
γ-Al ₂ O ₃	Alfa Products ή Engelhard
SiO ₂	Alfa Products
La ₂ O ₃	Alfa Products
ZrO ₂	Alfa Products
MgO	Alfa Products
MnO	Alfa Products
TiO ₂	Degussa

*Al₂O₃ (Alfa Products) : S_{BET} = 90 m²/g

**Al₂O₃ (Engelhard): S_{BET} = 190 m²/g

***TiO₂: P-25, Degussa 80% Anatase-20% Rutile, S_{BET} = 50 m²/g

- Η γ-Al₂O₃ Engelhard χρησιμοποιήθηκε σαν φορέας των μεταλλικών οξειδίων.

Παρασκευή ενισχυμένου φορέα TiO₂

Για την παρασκευή του φορέα TiO₂(W⁶⁺) με περιεκτικότητα σε ενισχυτή 0.45 at.% W⁶⁺, χρησιμοποιήθηκε η πρόδρομη ένωση (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O (Alfa Products). Κατάλληλη ποσότητα νερού προστίθεται σε προζυγισμένη ποσότητα TiO₂ υπό ανάδευση. Ένα υδατικό διάλυμα με την επιθυμητή ποσότητα του ενισχυτή αναμιγνύεται με το μίγμα νερού-TiO₂. Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 70°C, ξήρανση στους 110°C για 24h και πύρωση στους 900°C για 5h.

3.2.2 Παρασκευή καταλυτών CeO₂

Παρασκευάστηκαν καταλύτες οξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των αλκοξειδίων [1]. Για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σαν πρόδρομη ένωση, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ σαν αντιδραστήριο καταβύθισης και αιθανόλη ή βουτανόλη σαν διαλύτης.

Η διαδικασία παρασκευής περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- i. Προζυγισμένες ποσότητες $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ διαλύονται στην ίδια αλκοόλη και παρασκευάζονται δύο διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,1M και 1M, αντίστοιχα.
- ii. Το διάλυμα του $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διοχετεύεται μέσω μίας προχοϊδας με ταχύτητα 5 ml/min στο διάλυμα της $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ το οποίο βρίσκεται υπό μέτρια ανάδευση.
- iii. Το αιώρημα που προκύπτει αναδεύεται για 30 min και στη συνέχεια φιλτράρεται
- iv. Το στερεό μίγμα εκπλένεται με την αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης, με σκοπό την απομάκρυνση του $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{NO}_3$ (παραπροϊόν που περιέχεται στη πρόδρομη ένωση), το οποίο μπορεί να παραχθεί κατά τη διάρκεια της καταβύθισης.
- v. Ξήρανση του υλικού στους 110°C για 24 ώρες και
- vi. πύρωση στους 450°C και 600°C για 3h

Το τελικό αποτέλεσμα είναι η παρασκευή υλικών με ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 24 έως $57 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέγεθος κρυσταλλιτών του CeO_2 από 10 έως 21 nm.

3.2.3 Παρασκευή μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Η καταλυτική συμπεριφορά μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($190 \text{ m}^2/\text{g}$, Engelhard) εξετάστηκε με τη χρήση τους είτε ως καταλυτών είτε ως φορέων. Τα υποστηριγμένα μεταλλικά οξείδια (απλά και σύνθετα) παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού η οποία περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- i. προσθήκη κατάλληλης ποσότητας φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) σε συγκεκριμένες αναλογίες του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης (Πίνακα 3.2), προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση του μεταλλοξειδίου στο τελικό προϊόν, υπό συνεχή ανάδευση.
- ii. εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 70°C υπό συνεχή ανάδευση.
- iii. Ξήρανση του υλικού στους 110°C για 24 ώρες.
- iv. άλεσμα του προκύπτοντος ξηρού υλικού και
- v. πύρωση στους 450°C παρουσία αέρα.

Πίνακα 3.2 Πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την Παρασκευή μεταλλικών οξειδίων

Μεταλλικό οξείδιο	Πρόδρομη ένωση	Μεταλλικό οξείδιο	Πρόδρομη ένωση
CuO	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Cr_2O_3	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
MnO_2	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Nd_2O_3	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ZrO_2	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
MgO	$\text{MgN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CsO	CsNO ₃
V_2O_5	NH_4VO_3		

- ❖ Για την παρασκευή του 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ χρησιμοποιήθηκε οξαλικό οξύ ως διαλυτικό μέσο.
- ❖ Σε όλες τις περιπτώσεις των καταλυτών μεταλλικών οξειδίων, ο φορέας ήταν $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Engelhard).
- ❖ Στην περίπτωση των καταλυτών σύνθετων μεταλλικών οξειδίων, η προσθήκη των 2 πρόδρομων ενώσεων στο νερό έγινε ταυτόχρονα.

3.2.4 Μέθοδοι εναπόθεσης ευγενών μετάλλων (Pt)

Για την παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών ευγενούς μετάλλου Pt ακολουθήθηκε η μέθοδος του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση άλας του μετάλλου, $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (από την Alfa products), και τους φορείς που αναφέρθηκαν παραπάνω. Κατά τη διάρκεια του υγρού εμποτισμού, ο κυρίαρχος μηχανισμός εναπόθεσης του δραστικού στοιχείου στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης είναι η μη ελεγχόμενη καθίζηση μέσα στους πόρους του υλικού υποστήριξης κατά την ξήρανση. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- vi. προσθήκη κατάλληλης ποσότητας φορέα σε συγκεκριμένες αναλογίες του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του Pt, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση του μετάλλου στο τελικό προϊόν, υπό συνεχή ανάδευση.
- vii. απομάκρυνση του νερού με θέρμανση στους 70°C υπό συνεχή ανάδευση.
- viii. ξήρανση του υλικού στους 110°C για 24 ώρες.
- ix. άλεσμα του προκύπτοντος ξηρού υλικού και
- x. αναγωγή υπό ροή καθαρού H_2 στους 300°C.

Για την αναγωγή των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας από quartz με εσωτερική διάμετρο 12 mm. Η διαδικασία της αναγωγής περιλαμβάνει θέρμανση του δείγματος υπό ροή αζώτου (50-60cc/min) με ρυθμό περίπου 10°C/min μέχρι τους 300 °C (ή 400°C για τους καταλύτες Ru), παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min και κατόπιν αλλαγή της τροφοδοσίας σε 100% H₂ (50 cc/min). Η αναγωγή του καταλύτη διαρκεί 2h. Μετά το τέλος της διαδικασίας αυτής, τα διεσπαρμένα σωματίδια του ευγενούς μετάλλου βρίσκονται στην μεταλλική τους μορφή. Η αντίδραση αναγωγής μπορεί να περιγραφεί ποιοτικά ως εξής:

Ακολουθεί αλλαγή της τροφοδοσίας σε άζωτο και ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου

3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού φορέων και καταλυτών

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές περίθλασης ακτινών X (XRD), φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία υγρού N₂, και εκλεκτικής χημειορόφησης με CO, με σκοπό να προσδιοριστεί η ειδική τους επιφάνεια, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων και η διασπορά του μετάλλου, αντίστοιχα. Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου (TPD), οξείδωσης (TPO) και αναγωγής με H₂ και CO (TPR) έγιναν με σκοπό την μελέτη του τρόπου με τον οποίο οι ιδιότητες του φορέα ή του μεταλλικού οξειδίου επηρεάζουν την αντίδραση.

3.3.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των φορέων και των καταλυτών έγινε με φυσική ρόφηση N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196°C), με τη μέθοδο B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή (Quantachrome Corporation, 440-C BET apparatus), η οποία είναι συνδεδεμένη απευθείας με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα βασικά μέρη της συσκευής παρουσιάζονται στο Σχ. 4.1. Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω: Το προς ανάλυση δείγμα ξηραίνεται στους 110 °C για περίπου 1h. Ποσότητα αυτού (~0.2-0.3g) ζυγίζεται και τοποθετείται στο ένα από τα δύο δοχεία, τα οποία πωματίζονται ώστε να μην έρθουν σε επαφή με υγρασία. Τα δύο γυάλινα δοχεία, το ένα κενό και το άλλο που περιέχει το δείγμα,

προσαρμόζονται στις αντίστοιχες θύρες. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή εισάγονται οι διάφορες παράμετροι (π.χ. το βάρος του δείγματος, η πίεση κορεσμού (760 mm Hg), κ.α.) για τη συλλογή των δεδομένων. Επίσης, δίνεται εντολή μέτρησης του κενού όγκου, δηλαδή του όγκου στο δοχείο που περιέχει το δείγμα, με αέριο ήλιο. Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού, ανοίγονται οι παροχές των αερίων και ξεκινάει η μέτρηση, η οποία ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα δοχεία βυθίζονται σε λουτρό υγρού αζώτου και το αέριο ανάλυσης (άζωτο) εισέρχεται στο εσωτερικό τους με ελεγχόμενη ροή. Η διαφορά πίεσης μεταξύ των δυο δοχείων οφείλεται στη ρόφηση του αζώτου στο δείγμα. Οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης συναρτήσει του όγκου του αερίου που ροφάται καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφανειάς.

Σχήμα 3.1: Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με χρήση της εξίσωσης των τελείων αερίων και ενός διορθωτικού παράγοντα, λόγω απόκλισης από τη ιδανική συμπεριφορά. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας, P , του N_2 , οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V , του ροφημένου N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T [2]:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (3.2)$$

όπου:

P : η πίεση ισορροπίας του N_2 ,

P_0 : η πίεση κορεσμού του N_2 στη θερμοκρασία του πειράματος,

V : ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P ,

V_m : ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και

C : σταθερά που εξαρτάται από τις θερμοκρασίες ρόφησης, Q_1 , και υγροποίησης, Q_2 , του αερίου ($C = \exp(Q_1 - Q_2)/RT$).

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του $P/V(P_0 - P)$ συναρτήσει του P/P_0 παρέχει μια ευθεία με κλίση $A = (C - 1)/V_m C$ και αποτέμνουσα $B = 1/V_m C$. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m :

$$V_m = \frac{1}{A + B} \quad (\text{cm}^3 / \text{g}) \quad (3.3)$$

και με τη βοήθεια της Εξίσωσης 3.2 υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4.36 \cdot 10^4 \cdot V_m \quad (\text{cm}^2 / \text{g}) \quad (3.4)$$

3.3.2 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)

3.3.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σα φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Στο Σχήμα 3.2, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο επιφανειακό στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής [3]. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από το W.L. Bragg :

$$\begin{aligned} A \cdot P + P \cdot C &= n \cdot \lambda \\ A \cdot P &= P \cdot C = d \cdot \eta \mu \theta \\ n \cdot \lambda &= 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta \end{aligned} \quad (3.5)$$

όπου: n ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X , d η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και θ η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο αντανакλαστικό κρυσταλλικό επίπεδο (γωνία Bragg).

Σχήμα 3.2: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [4].

Από την εξίσωση του Bragg (3.5) είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller ($h\ k\ l$) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος (A, B, C). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα.

3.3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των φορέων καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους.

Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση περιθλασίμετρου Siemens D5000 εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K_α του Cu, $\lambda=1.54056\text{ \AA}$). Η λάμπα λειτουργούσε στα 40 kV και 30 mA. Το περιθλασίμετρο παριστάνεται σχηματικά στο σχήμα 3.3 και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη λήψη των φασμάτων XRD περιγράφεται ακολούθως:

Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από αλουμίνιο και πιέζεται με γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός ειδικού θαλάμου που κλείνει ερμητικά. Με τη χρήση υπολογιστή ρυθμίζεται η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης ($2\theta=20-80^\circ$), καθώς και η ταχύτητα σάρωσης ($0.010^\circ/\text{s}$). Μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια γωνιομέτρου δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης, από τη δευτερεύουσα διάταξη ευθυγράμμισης, και καταλήγει σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος.

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων Χ.

Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί μετά από σύγκριση με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία. Για την εύρεση της περιεκτικότητας, x_A , σε anatase (%) στα δείγματα TiO_2 χρησιμοποιήθηκε η σχέση [5]:

$$x_A = \frac{1}{1 + 1.26 \cdot \frac{I_R}{I_A}} \cdot 1000 \quad (3.6)$$

όπου: I_A και I_R οι εντάσεις των πιο ισχυρών κορυφών της anatase (101) και της rutile (110) μορφής αντίστοιχα.

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των οξειδίων υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης Scherrer [6-9]:

$$d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (3.7)$$

όπου: d η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του οξειδίου (Å), λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54056$ Å), B το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (2θ , rad) και θ η γωνία Bragg.

3.3.3 Προσδιορισμός της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας

Η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια των καταλυτών καθώς και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου υπολογίστηκε με εκλεκτική χημειορόφηση H_2 και CO στους 25°C για τους καταλύτες Pt. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Sorptomatic 1900 (Fisons), σχηματικό διάγραμμα της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Τα βασικά μέρη της συσκευής είναι:

- i. Το σύστημα κενού, το οποίο αποτελείται από μια μηχανική αντλία, και μια αντλία διάχυσης. Με το σύστημα αντλιών επιτυγχάνεται θεωρητικά πίεση έως 10^{-8} mbar.
- ii. Το σύστημα μέτρησης της πίεσης, το οποίο αποτελείται από δυο διαφορετικούς μετρητές πίεσης (0-10 Torr και 0-1000 Torr), ηλεκτρονικό κύκλωμα και ψηφιακή ένδειξη.
- iii. Το σύστημα ελέγχου, το οποίο αποτελείται από έναν προσωπικό υπολογιστή, ο οποίος επιτρέπει την πλήρη αυτοματοποίηση των μετρήσεων.
- iv. Το σύστημα ρύθμισης θερμοκρασιών, το οποίο χρησιμοποιείται για την προκατεργασία των δειγμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 450°C).

Σε ένα τυπικό πείραμα χημικής ρόφησης στη συσκευή Sorptomatic το δείγμα αρχικά ζυγίζεται ($\sim 1\text{g}$) και τοποθετείται σε καθαρό γυάλινο φιαλίδιο. Ακολουθεί προκατεργασία του δείγματος, η οποία περιλαμβάνει θέρμανση υπό κενό με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 250°C για εκρόφηση όλων των ροφημένων ειδών, αναγωγή στους 250°C για 1h με στατική πίεση H_2 (1bar), εκκένωση στους 250°C για 30 min και ψύξη υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται στο χώρο μετρήσεων, εκκενώνεται για 15 min και ξεκινάει η λήψη των μετρήσεων. Το προς ρόφηση αέριο εισάγεται σε σύστημα σωληνώσεων γνωστού όγκου, $V_{\text{total}} = V_{\text{piston}} + V_{\text{dead}}$, και σταθερής θερμοκρασίας, T_{piston} , σε πίεση P_{piston} . Ο

μηχανικός όγκος του εμβόλου, V_{piston} , και η πίεση του αερίου στο έμβολο επιλέγονται από τον χρήστη.

Σχήμα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης.

Προσδιορισμός εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας

Η γνώση της ποσότητας του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη, επιτρέπει τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας, με χρήση της εξίσωσης:

$$S_{sp} = \frac{V_m}{V_{mol,STP}} \cdot N_{AV} \cdot F_s \cdot S_t \cdot 10^{-20} \quad (3.8)$$

όπου

S_{sp} : η ειδική επιφάνεια του μετάλλου (m^2/g_{met})

V_m : ο όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη (cm^3 , STP)

N_{AV} : ο αριθμός Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol)

F_s : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ρόφησης (άτομα μετάλλου ανά ροφημένο μόριο αερίου)

S_t : η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα άτομο μετάλλου ($\text{\AA}^2/\text{άτομο μετάλλου}$)

$V_{mol,STP}$: ο μοριακός όγκος του αερίου σε STP ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

10^{-20} : συντελεστής μετατροπής μονάδων $\frac{\text{m}^2}{\text{\AA}^2}$

Προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου

Η διασπορά του μετάλλου στο φορέα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$D = \frac{\text{surface atoms}}{\text{total atoms}} = \frac{S_{\text{sp}} \cdot AB}{S_t \cdot N_{\text{AV}} \cdot 10^{-20}} \quad (3.9)$$

όπου AB : το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol)

Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών του μετάλλου

Εάν η ειδική επιφάνεια και η πυκνότητα του μετάλλου είναι γνωστά, μπορεί να υπολογιστεί η μέση διάμετρος των σωματιδίων του μετάλλου, υποθέτοντας σφαιρικό σχήμα:

$$d = \frac{6}{\rho_{\text{met}} \cdot S_{\text{sp}}} \cdot 10^4 \quad (3.10)$$

όπου d : η μέση διάμετρος των (σφαιρικών) σωματιδίων (Å)

ρ : η πυκνότητα του μετάλλου (g/cm³), και

10^4 : συντελεστής μετατροπής μονάδων $\left(\frac{\text{m}^2 \cdot \text{\AA}}{\text{cm}^3} \right)$

3.3.4 Δυναμικά πειράματα σε φασματογράφο μάζας

Με σκοπό να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φορέα και της ενεργού φάσης επηρεάζουν την έκταση και την ισχύ ρόφησης των αντιδρώντων, κυρίως του τολουολίου, καθώς και να προσδιοριστεί ο βαθμός αναγωγής του καταλυτικού δείγματος πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) και αναγωγής (TPR) με H₂ και CO. Ο υπολογισμός και ο χαρακτηρισμός της ποσότητας του άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη προσδιορίζεται με την θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO). Όλα τα θερμοπρογραμματιζόμενα πειράματα έλαβαν χώρα με χρήση φασματογράφου μάζας [10].

3.3.4.1 Πειραματική συσκευή

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση κατάλληλα σχεδιασμένης συσκευής (Σχήμα 3.5) η οποία περιλαμβάνει σύστημα ροής αερίων, αντιδραστήρα και σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα ροής αερίων αποτελείται από ρυθμιστές πίεσης, μετρητές ροής μάζας και βαλβίδες για τη ρύθμιση, τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής των εισερχόμενων αερίων. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα σωλήνα από quartz μήκους 30cm και εξωτερικής διαμέτρου 6 mm. Στο κεντρικό τμήμα του σωλήνα υπάρχει διεύρυνση 8mm, με σκοπό την καλύτερη τοποθέτηση του υαλοβάμβακα, πάνω στον οποίο στηρίζεται η καταλυτική κλίνη. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται χρησιμοποιώντας ένα θερμοστοιχείο τύπου K τοποθετημένο ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τα τοιχώματα του φούρνου. Η θερμοκρασία του δείγματος

Σχήμα 3.5: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD), οξείδωσης (TPO) και αναγωγής (TPR) με H_2 και CO .

μετρίεται στο μέσο της καταλυτικής κλίνης μέσω ενός δεύτερου θερμοστοιχείου τύπου K το οποίο τοποθετείται σε σωλήνα από quartz διαμέτρου 3mm και διατρέχει την καταλυτική κλίνη. Ο φούρνος είναι συνδεδεμένος με προγραμματιζόμενο

ρυθμιστή θερμοκρασίας (Omega CN 2010) με δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας. Η συσκευή είναι εφοδιασμένη με κατάλληλες βαλβίδες (electric actuators) για την απότομη αλλαγή της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα από ένα μίγμα σε ένα άλλο. Με κατάλληλη ρύθμιση των βαλβίδων είναι δυνατόν να αποφευχθεί η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας αλλαγής.

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Fisons, SXP Elite 300H), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη καταγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων.

3.3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD) τολουολίου

Σε ένα τυπικό πείραμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD), κατάλληλη μάζα καταλύτη ($0.18 < d < 0.25\text{mm}$), ώστε να έχουμε την ίδια ολική επιφάνεια για όλα τα δείγματα, τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και θερμαίνονται στους 500°C υπό ροή He (περίπου 40cc/min) για 15 min. Ακολουθεί ψύξη στους 300°C και υπό ροή $3\%\text{O}_2/\text{He}$ (περίπου 40cc/min) για 30 min. Ο καταλύτης στη συνέχεια θερμαίνεται στους 500°C με He και παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για 15 min. Ακολουθεί ψύξη υπό ροή He και όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 25°C η τροφοδοσία αλλάζει στο προς ρόφηση αέριο (τολουόλιο), $0.2\%\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{He}$ ($\sim 40\text{cc/min}$) για 30 min. Κατόπιν, η τροφοδοσία αλλάζει σε He και ύστερα από 30 min ξεκινάει η θέρμανση του καταλύτη μέχρι τους 700°C με ρυθμό 30°C/min . Οι συγκεντρώσεις του ροφημένου αερίου καθώς και των άλλων αερίων που εκροφούνται καταγράφονται συνεχώς καθώς αυξάνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος.

Θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO)

Η ποσότητα του άνθρακα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης υπολογίζεται με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO). Τα πειράματα TPO πραγματοποιήθηκαν μετά από τα πειράματα TPD. Μετά από καθαρισμό με He για 15 min και ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, η τροφοδοσία αλλάζει σε $3\%\text{O}_2/\text{He}$ ($40\text{cm}^3/\text{min}$), το δείγμα παραμένει στους 25°C για 10 min και στη συνέχεια ξεκινάει η θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση του καταλύτη. Η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά ($\beta=30^{\circ}\text{C/min}$) μέχρι τους 750°C , ενώ, ταυτόχρονα, καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις των O_2 , CO και CO_2 .

Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H_2 ή CO (TPR)

Σε ένα τυπικό πείραμα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR), 30 ή 200 mg καταλύτη ($0.18 < d < 0.25\text{mm}$) τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και θερμαίνονται στους 500°C με He για 15min. Ακολουθεί ψύξη στους 300°C και οξείδωση υπό ροή $3\%\text{O}_2/\text{He}$ (περίπου 40cc/min) για 30 min. Ο καταλύτης στη συνέχεια θερμαίνεται στους 500°C με He για 15 min και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, η τροφοδοσία αλλάζει σε $2\%\text{H}_2/\text{He}$ ή $1\%\text{CO}/\text{He}$ ($40\text{cm}^3/\text{min}$), το δείγμα παραμένει στους 25°C για 10 min και στη συνέχεια ξεκινάει η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή του καταλύτη. Η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά ($\beta=30^\circ\text{C/min}$) μέχρι τους 800°C , ενώ, ταυτόχρονα, καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού αερίου και των προϊόντων της αντίδρασης.

- ✓ Η βαθμονόμηση των σημάτων του ανιχνευτή πραγματοποιήθηκε με χρήση αερίων μιγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη ενώσεων.

3.4 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

3.4.1 Πειραματική συσκευή

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6. Η συσκευή αποτελείται από το σύστημα ροής αερίων, τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (fixed bed reactor) και το σύστημα ανάλυσης.

Το σύστημα ροής αερίων αποτελείται από 4 ρυθμιστές ροής μάζας (MKS Instrument 247C), οι οποίοι προσφέρουν ακριβή και σταθερή ρύθμιση της ροής. Η συσκευή είναι εφοδιασμένη με ενδεικτικό πίεσης για έλεγχο της πτώσης πίεσης στην κλίνη. Ένα σύστημα βαλβίδων επιτρέπει τον καθορισμό της κατεύθυνση της ροής, μέσα ή έξω (by pass) από τον αντιδραστήρα. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την προκατεργασία του καταλύτη (He , H_2 και αέρας) τροφοδοτούνται από κυλίνδρους υψηλής πίεσης. Τα αντιδρώντα ήταν αέρας (από κυλίνδρους υψηλής πίεσης) και το τολουόλιο, το οποίο περιέχεται σε υγρή μορφή σε κορεστές που διαρρέονται από αέρα, ο οποίος παρασύρει τους ατμούς του VOC. Οι επιθυμητές συγκεντρώσεις του τολουολίου λαμβάνονται με κατάλληλη αραίωση του εξερχόμενου μίγματος με αέρα. Οι κορεστές βρισκόταν σε υδατόλουτρο, το οποίο διατηρεί την θερμοκρασία του

σταθερή (28 °C). Οι γραμμές θερμαινόταν στους 80°C ώστε να αποφευχθεί συμπύκνωση του τολουολίου.

Σχήμα 3.6: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

Ο αντιδραστήρας που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7 αποτελείται από ένα σωλήνα από quartz μήκους 30cm και εξωτερικής διαμέτρου 6 mm. Στο κεντρικό τμήμα του σωλήνα υπάρχει διεύρυνση 8mm, με σκοπό την καλύτερη τοποθέτηση του υαλοβάμβακα, πάνω στον οποίο στηρίζεται η καταλυτική κλίνη. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος μέσα σε ένα κατακόρυφο κυλινδρικό φούρνο που αποτελείται από δύο ομοκέντρους κεραμικούς σωλήνες. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του φούρνου γίνεται με τη χρήση ενός θερμοστοιχείου τύπου K τοποθετημένο ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τα τοιχώματα του φούρνου. Η θερμοκρασία του δείγματος μετριέται στο μέσο της καταλυτικής κλίνης μέσω ενός δεύτερου θερμοστοιχείου τύπου K το οποίο τοποθετείται σε σωλήνα από quartz διαμέτρου 3mm και βυθίζεται μέσα στην καταλυτική κλίνη. Ο φούρνος είναι συνδεδεμένος με προγραμματιζόμενο ρυθμιστή θερμοκρασίας (Omega CN 2010) με δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας.

Σχήμα 3.7 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο (Varian CP-3800) συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με δύο στήλες (CP-Molecular Sieve 5A για τον διαχωρισμό CO_2 , silicate 5CB για τον διαχωρισμό του τολουολίου) και δύο ανιχνευτές TCD (ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας) και FID (ανιχνευτής ιονισμού φλόγας). Ο αέριος χρωματογράφος λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο He (Εβοξα) υψηλής καθαρότητας. Η εισαγωγή του μίγματος αερίων στην επιθυμητή στήλη επιτυγχάνεται μέσω 2 εξάπορτων βαλβίδων θερμαινόμενων στους $120\text{-}150^\circ\text{C}$. Η θερμοκρασία του φούρνου του TCD είναι πάντα 130°C και το ρεύμα 63 mA . Η θερμοκρασία του φούρνου του FID είναι πάντα 130°C . Ο αέριος χρωματογράφος συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή, για την αυτόματη δειγματοληψία του παραγόμενου αερίου από τον φωτοαντιδραστήρα, σε προκαθορισμένους χρόνους, μέσω της ηλεκτρικής βαλβίδας. Για την βαθμονόμηση των δύο συσκευών, χρωματογράφου και αναλυτή, χρησιμοποιήθηκε μίγμα $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ - CO_2/He γνωστής συγκέντρωσης.

3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Σ' ένα τυπικό πείραμα, προζυγισμένη ποσότητα σκόνης καταλύτη (60mg) με κατάλληλη κοκκομετρία ($0.18 < d < 0.25\text{mm}$) τοποθετείται τον αντιδραστήρα και θερμαίνεται στους 300°C υπό ροή He. Στη συνέχεια, ο καταλύτης θερμαίνεται στους 450°C υπό ροή αέρα και παραμένει σε αυτή την θερμοκρασία για 30 min. Ακολουθεί ψύξη στους 300°C υπό ροή He. Το δείγμα στη συνέχεια ανάγεται με H_2 υψηλής καθαρότητας (100%) για 1 h. Τέλος ο καταλύτης ψύχεται υπό ροή He στην επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης ($120\text{-}250^\circ\text{C}$ ανάλογα με τον καταλύτη) και σε ατμοσφαιρική πίεση και εισάγεται στο σύστημα το μίγμα της αντίδρασης, το οποίο αποτελείται από 1000 ppm τολουόλιο σε αέρα. Η συνολική ροή της τροφοδοσίας είναι 200 cc/min ($W/F=0.018\text{ g.s.cm}^{-3}$). Η καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή $120\text{-}550^\circ\text{C}$. Οι μετρήσεις λαμβάνονται αυξάνοντας σταδιακά την θερμοκρασία (τουλάχιστον μία μέτρηση ανά $20\text{-}40^\circ\text{C}$). Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το σύστημα ανάλυσης που περιγράφηκε προηγουμένως. Η μετρήσεις Η μετατροπή του τολουολίου (X_{tol}) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$X_{\text{tol}} = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \quad (3.11)$$

Όπου C_{in} και C_{out} είναι η συγκέντρωση του τολουολίου στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το CO_2 ήταν το μόνο προϊόν στις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν.

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης οξείδωσης του τολουολίου μετρήθηκε σε ξεχωριστά πειράματα, τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, όπου η μετατροπή του τολουολίου (X_{tol}) ήταν μικρότερη από 15%, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επιδράσεις των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Ο ρυθμός μετατροπής του τολουολίου ανά γραμμάριο καταλύτη υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$r = \frac{(C_{\text{in}} - C_{\text{out}})F}{W} \quad (3.12)$$

Όπου r είναι ο ρυθμός μετατροπής του τολουολίου ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$), F η συνολική ροή στη τροφοδοσία (mol s^{-1}) και W η μάζα του καταλύτη (g). Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τις μετρήσεις της διασποράς από πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συχνότητας αναστροφής

(TOF) του τολουολίου εκφρασμένη σε mole τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου (s^{-1}):

$$TOF = \frac{r_{tol.} \cdot AB_M}{D \cdot X_M} \quad (3.13)$$

Όπου AB_M είναι το μοριακό βάρος του μετάλλου M, X_M η ρόφηση του καταλύτη σε μέταλλο ($g_{met.}/g_{cat.}$) και D η διασπορά.

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης οξείδωσης του τολουολίου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασιακή περιοχή 270-320°C, με μάζα καταλύτη 10mg, συνολική ροή 200 ή 400 cc/min και σύσταση τροφοδοσίας αποτελούμενη από 0.036-0.341% τολουολίου και 21% O_2 . Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης.

3.5 Βιβλιογραφία

- [1] J.-G, Li, T. Ikegami, J.-H, Lee, T. Mori, *Acat mater.* 49 (2001) 419.
- [2] Ξ.Ε. Βερύκιος, «Ετερογενείς Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες», Εκδ. Κωσταράκη
- [3] Σ. Βολιώτης, «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Εκδ. Γ.Α. Πνευματικός
- [4] Skoog, Holler, Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδ. Κωσταράκης, 2005.
- [5] R.A. Spurr, H. Myers, *Anal. Chem.* 59 (1957) 761.
- [6] B.E. Warren, «X-Ray Diffraction», Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts, 1969.
- [7] A. Taylor, «X-Ray Metallography», John Willey & Sons, New York, 1961
- [8] B.D. Cullity, «Elements of X-Ray Diffraction», Addison- Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1978.
- [9] D.M. Moore, R.C. Reynolds, Jr. «X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals», 2nd Edition, Oxford University Press. N. York, 1997
- [10] Efstathiou and X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα στην αντίδραση οξείδωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων. Η υποστηριγμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων (κυρίως Pt και Pd) δείχνουν μεγάλη ενεργότητα στην αντίδραση οξείδωσης των VOCs, συμπεριλαμβάνοντας του τολουολίου [1-3], σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και μεγάλες αντιστάσεις στην απενεργοποίηση [4-13]. Ανάμεσα στα ευγενή μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση, οι καταλύτες Pt έχουν υψηλή ενεργότητα για την οξείδωση των VOCs σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αντίδραση οξείδωσης των VOCs έχει μελετηθεί σε καταλύτες Pt υποστηριγμένου σε διάφορους φορείς, όπως γ-

Al_2O_3 [2,6,10,11], $\text{TiO}_2(\text{W}^{6+})$ [4,6], SiO_2 [6], TiO_2 [6,11,13] και επίσης σε καταλύτες Pd υποστηριγμένου σε φορείς $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5,8,11], Nb_2O_5 [5,9], TiO_2 [11], CeO_2 [8], SnO_2 , ZrO_2 [5,8], MgO , SiO_2 , WO_3 [5]. Από τα αποτελέσματα των μελετών αυτών φαίνεται ότι η φύση του φορέα παίζει σημαντικό ρόλο στη καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριγμένων ευγενών μετάλλων. Η ειδική επιφάνεια, οι όξινες ιδιότητες [4], η αναγωγιμότητα του φορέα και η διασπορά του μετάλλου [14-16] παίζουν σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά του καταλύτη. Ο Papaefthimiou et. al [14] μελέτησαν την επίδραση της διασποράς στην ενεργότητα καταλυτών Pt και Pd στην οξείδωση του βενζολίου και του αιθυλεστέρα καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η διασπορά του μετάλλου επηρεάζει την ενεργότητα των καταλυτών Pt σε αντίθεση με εκείνη των καταλυτών Pd.

Οι καταλύτες των απλών [17,18] ή σύνθετων (μικτών) [19] μεταλλικών οξειδίων έχουν δείξει μεγάλη ενεργότητα στην αντίδραση οξείδωσης των VOCs, η οποία, σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι συγκρίσιμη με εκείνη των διασπαρμένων μετάλλων [17,18]. Μεγάλο πλεονέκτημα της χρήσης μεταλλικών οξειδίων αποτελεί το γεγονός ότι είναι φθηνότεροι και θερμικά πιο σταθεροί σε σύγκριση με εκείνους των ευγενών μετάλλων.

Ανάμεσα στους καταλύτες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης που έχουν εξεταστεί για την καταστροφή των VOCs, τα οξείδια του μαγγανίου, του δημητρίου, του χρωμίου, του χαλκού και του κοβαλτίου έχουν αναφερθεί να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα [17-23]. Οι Wang et al.[18] ανέφεραν ότι η δημήτρια που παρασκευάστηκε μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης σε H_2O_2 είναι η πιο ενεργή ανάμεσα σε άλλες δημήτριες που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους.

Η επίδραση της προσθήκης οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στην καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών ευγενών μετάλλων έχει ερευνηθεί από μερικούς ερευνητές [16,24-26] και, σε ορισμένες περιπτώσεις, αναφέρθηκε ότι αυτή η προσθήκη επιδρά θετικά. Οι Ferreira et al. [27] βρήκαν πως ο καταλύτης Pd/ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι πιο ενεργός από τους καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ και Pd/ Al_2O_3 για την αντίδραση οξείδωσης του βενζολίου, ενώ οι Centeno et al. [28] κατάληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη της δημήτριας βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριγμένων καταλυτών χρυσού.

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου παρουσία περίσσειας οξυγόνου σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt και καταλύτες

απλών μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγάλης επιφάνειας. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης του Pt στα εξεταζόμενα υποστηριγμένα μεταλλικά οξείδια. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) με H_2 ή CO για το προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των καταλυτικών δειγμάτων.

4.2 Ομογενής αντίδραση και ενεργότητα του φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Αρχικά, μελετήθηκε η δυνατότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης απουσία καταλύτη, με σκοπό την εύρεση της συνεισφοράς των ομογενών αντιδράσεων. Οι ομογενείς αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου ευνοούνται θερμοδυναμικά. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε πείραμα ομογενούς αντίδρασης σε άδριο αντιδραστήρα υπό συνθήκες ίδιες με αυτές στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας. Βρέθηκε ότι το τολουόλιο οξειδώνεται προς CO_2 χωρίς ενδιάμεσα προϊόντα σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [29]. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1, όπου παρατηρείται ότι η ομογενής ενεργότητα γίνεται σημαντική για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300°C .

Υπό παρόμοιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας παρουσία εμπορικού φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Engelhard). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 4.1 για να συγκριθούν με την ομογενή αντίδραση. Όπως φαίνεται, η αντίδραση ξεκινά στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή της ομογενούς αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η καμπύλη μετατροπής τολουολίου παρουσία του φορέα μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με εκείνη της ομογενούς αντίδρασης, υποδεικνύοντας ότι η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ δρα παρεμποδιστικά (quencher) στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου. Αυτό σημαίνει ότι αν κάποια αντίδραση πραγματοποιείται ομογενώς, δηλαδή υπάρχουν συγκρούσεις μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων, η προσθήκη επιφάνειας στον αντιδραστήρα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) οδηγεί στην μείωση των συγκρούσεων αυτών, αφού πλέον παρεμβαίνει και η επιφάνεια του φορέα, και άρα η αντίδραση πραγματοποιείται σε μικρότερο βαθμό.

Σχήμα 4.1: Οξείδωση του τολουολίου σε ομογενή αντίδραση και παρουσία φορέα γ-Al₂O₃

4.3 Καταλύτες Pt διεσπαρμένοι σε οξείδια μετάλλων (εμπορικούς φορείς)

4.3.1 Επίδραση της φύσης του φορέα

Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε σε καταλύτες Pt (0.5 wt.%) διεσπαρμένους σε διαφορετικούς φορείς, που μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: τα αναγωγίμα οξείδια μετάλλων όπως TiO₂, CeO₂, YSZ, La₂O₃, MnO, TiO₂(W⁶⁺) και μη-αναγωγίμα οξείδια μετάλλων όπως MgO, SiO₂, Al₂O₃. Οι παραπάνω φορείς χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια με την χρήση της τεχνικής BET. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν ως προς τη διασπορά της ενεργού φάσης, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και την εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια με χρήση της μεθόδου της εκλεκτικής χημειορόφησης CO, στους 25°C. Η χημειορόφηση πραγματοποιήθηκε με την χρήση του CO για την αποφυγή του φαινομένου spillover που παρατηρείται συνήθως στο φορέα CeO₂. Περισσότερες λεπτομέρειες για τις τεχνικές και τη μεθοδολογία χαρακτηρισμού παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3 (3.3.1-3.3.3). Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού που ελήφθησαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.1. Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια των φορέων κυμαίνεται από 0.4 m²

g^{-1} για το MnO έως $144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ για το SiO_2 (Πίνακας 4.1). Παρατηρείται, επίσης, ότι η τιμή της ειδικής επιφάνειας του ενισχυμένου φορέα TiO_2 με ιόντα W^{6+} ($15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) είναι μικρότερη από εκείνη του μη-ενισχυμένου ($44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), λόγω της θερμικής κατεργασίας (900°C) στην οποία υποβλήθηκε ο πρώτος. Σαν αποτέλεσμα των διαφορών στην φύση και στην ειδική επιφάνεια των φορέων, η διασπορά των Pt ποικίλει επίσης σημαντικά από 3% για το MgO έως 70% για το TiO_2 και, αντίστοιχα, το μέγεθος των κρυσταλλιτών από 35 έως 1.5 nm (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.1: Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας των φορέων.

Φορέας	Ειδική επιφάνεια SSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Φορέας	Ειδική επιφάνεια SSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
SiO_2	144	YSZ	12
Al_2O_3	83	La_2O_3	7
TiO_2	44	ZrO_2	4
MgO	22	CeO_2	3
$\text{TiO}_2(\text{W}^{6+})$	15	MnO	0.4

Πίνακας 4.2: Μετρήσεις διασποράς και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών καταλυτών Pt (0.5 wt.%) και οι ενέργειες ενεργοποίησης τους για την αντίδραση οξείδωσης τολουολίου.

0.5 wt.% Pt/ M_xO_y	Διασπορά (D) (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών d_{Pt} (nm)	Ενέργεια ενεργοποίησης (kcal/mol)
SiO_2	53	1.9	53.1
Al_2O_3	62	1.7	85.2
TiO_2	70	1.5	28.9
MgO	3	35	52
La_2O_3	11	8.9	27.4
ZrO_2	30	3.3	51.6
CeO_2	41	2.5	34.3
MnO	9	11.5	42.6
$\text{TiO}_2(\text{W}^{6+})$	25.7	4	43.3
YSZ	22.9	4.4	138.5

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 120-550°C, με τροφοδοσία αποτελούμενη από 1000 ppm τολουολίου σε αέρα, μάζα καταλύτη 60 mg και συνολική ροή 200 cc/min. Τα πειράματα έγιναν στη συσκευή που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3 (3.4.1), ενώ η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στο ίδιο Κεφάλαιο (3.4.3). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους καταλύτες Pt/M_xO_y, οι οποίοι έχουν την ίδια μεταλλική φόρτιση (0.5 wt.%Pt), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του τολουολίου (X_{tol}) προς CO₂ (μοναδικό προϊόν της αντίδρασης στις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/CeO₂, ο οποίος είναι ενεργός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 120°C. Η μετατροπή του τολουολίου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνει σε 100% σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 240°C. Οι καταλύτες Pt διασπαρμένου σε YSZ, TiO₂(W⁶⁺) και SiO₂, οι οποίοι παρουσιάζουν παραπλήσια δραστηριότητα, και καθίστανται ενεργοί στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-160 °C, ενώ πλήρης μετατροπή επιτυγχάνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 240-260 °C. Ακολουθούν οι καταλύτες Pt υποστηριγμένου σε Al₂O₃, ZrO₂ και MgO, οι οποίοι παρουσιάζουν παραπλήσια ενεργότητα φτάνοντας σε πλήρη μετατροπή στους 280°C (Σχήμα 4.2). Οι καταλύτες υποστηριγμένοι σε TiO₂ και La₂O₃ ενεργοποιούνται σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (185 και 200°C, αντίστοιχα) και επιτυγχάνουν μετατροπή 100% σε θερμοκρασίες 300 και 330°C, αντίστοιχα. Τέλος, ο καταλύτης Pt/MnO παρουσίασε την χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα ανάμεσα στα εξεταζόμενα δείγματα, με τη μετατροπή του τολουολίου να ξεκινά από τους 220°C και να γίνεται πλήρης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 460°C.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες Pt διασπαρμένου σε αδρανή ή μη-αναγωγίμα οξείδια μετάλλων (π.χ. SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO) γενικά παρουσιάζουν παραπλήσια καταλυτική ενεργότητα, η οποία είναι σαφώς υψηλότερη από εκείνη των καταλυτών Pt διασπαρμένου σε αναγωγίμα οξείδια μετάλλων (TiO₂, La₂O₃, MnO). Αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης Pt/CeO₂, ο οποίος είναι ο πιο ενεργός καταλύτης παρόλο που χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλή ειδική επιφάνεια S_{BET} (3 m² g⁻¹).

Σχήμα 4.2: Επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα των διεσπαρμένων καταλυτών Pt (0.5 wt.%).

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης στους καταλύτες Pt/M_xO_y μετρήθηκε σε ξεχωριστά πειράματα, τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.3, όπου ο ρυθμός εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Η σειρά ενεργότητας είναι αντίστοιχη με αυτή που είδαμε προηγουμένως, με το Pt/CeO₂ να παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα.

Η συχνότητα αναστροφής (Turn Over Frequency, TOF) του τολουολίου υπολογίστηκε για κάθε καταλύτη χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς του μετάλλου (Πίνακας 4.2). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.4, όπου ο ρυθμός εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά επιφανειακό άτομο Pt. Παρατηρείται πως η συχνότητα αναστροφής του τολουολίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φορέα. Ο βέλτιστος καταλύτης είναι Pt/CeO₂ και παρουσιάζει ενεργότητα κατά 1-2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τους υπόλοιπους εξεταζόμενους καταλύτες Pt/M_xO_y. Πρακτικά, Pt υποστηριγμένο σε αδρανή οξείδια μετάλλων (SiO₂, Al₂O₃, MgO) παρουσιάζει την ίδια καταλυτική ενεργότητα, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός της

Σχήμα 4.3: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά γραμμάριο καταλύτη σε καταλύτες 0.5 % Pt/ M_xO_y ,

Σχήμα 4.4: Διαγράμματα Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) του τολουολίου σε καταλύτες 0.5 % Pt/ M_xO_y ,

αντίδρασης σε αυτούς τους καταλύτες είναι ανεξάρτητος από τη φύση του φορέα. Αντίθετα, η ενεργότητα του υποστηριγμένου Pt σε αναγωγή οξειδίων μετάλλων επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα και μειώνεται ακολουθώντας την σειρά $\text{Pt/CeO}_2 > \text{Pt/TiO}_2 > \text{Pt/La}_2\text{O}_3 > \text{Pt/MnO}$. Όσον αφορά τον καταλύτη Pt/ZrO_2 , η καταλυτική του συμπεριφορά είναι παρόμοια με εκείνη των καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε μη-αναγωγή οξειδίων μετάλλων (Σχήμα 4.4), αν και το ZrO_2 , όπως είναι γνωστό, παρουσιάζει κάποια οξειδαναγωγικά χαρακτηριστικά. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διασπορά του μετάλλου στους καταλύτες $\text{Pt/M}_x\text{O}_y$ ποικίλει από καταλύτη σε άλλο σημαντικά, επομένως, δεν αποκλείεται η πιθανότητα να υπάρχει επίδραση από το μέγεθος σωματιδίων στο TOF.

Από τις κλίσεις των ευθειών του Σχήματος 4.4 υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης (Πίνακας 4.2). Βρέθηκε ότι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την φύση του φορέα.

Από τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.2, 4.3 και 4.4 φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα. Ένας σημαντικός παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο είναι η αναγωγιμότητα, αφού οι καταλύτες Pt διασπαρμένοι σε αδρανή ή μη-αναγωγή οξειδίων μετάλλων (π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO) γενικά παρουσιάζουν παραπλήσια καταλυτική ενεργότητα, η οποία είναι υψηλότερη από εκείνη των καταλυτών Pt που διασπείρεται σε αναγωγή οξειδίων μετάλλων (π.χ. TiO_2 , La_2O_3 , MnO). Αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης Pt/CeO_2 ο οποίος είναι ο πιο ενεργός καταλύτης παρόλο που χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές ειδικές επιφάνειες S_{BET} ($3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ αντίστοιχα). Η υψηλή ενεργότητα του καταλύτη $\text{Pt/TiO}_2(\text{W}^{6+})$ σε σύγκριση με αυτή του Pt/TiO_2 στην οξείδωση των VOCs παρατηρήθηκε επίσης από τους Π. Παπαευθυμίου [4]. Οι συγγραφείς έχουν αποδώσει αυτή τη συμπεριφορά του ενισχυμένου φορέα $\text{TiO}_2(\text{W}^{6+})$ στις αυξημένες όξινες θέσεις της επιφάνειας, στις οποίες χημοροφούνται τα VOCs.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα αποτελούν η ειδική επιφάνεια S_{BET} και η διασπορά του μετάλλου. Ο καταλύτης Pt/CeO_2 , ο οποίος παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά, χαρακτηρίζεται από μεγάλη διασπορά 41% και μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών 2.5 nm, ενώ η διασπορά του Pt στην περίπτωση των καταλυτών $\text{Pt/La}_2\text{O}_3$ και Pt/MnO , που παρουσιάζουν τις χαμηλότερες ενεργότητες αυτής της σειράς, κυμαίνεται σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές (11 και 9%, αντίστοιχα), καθώς και η ειδική τους επιφάνεια S_{BET} παίρνει πολύ χαμηλές τιμές (7 και $0.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,

αντίστοιχα). Στην βιβλιογραφία, αρκετές μελέτες [14-16] αναφέρουν την εξάρτηση της ενεργότητας των Pt καταλυτών από τη διασπορά μετάλλου. Ο Papaefthimiou et. al [14] μελέτησαν την επίδραση της διασποράς στην καταλυτική ενεργότητα των Pt και Pd στην οξείδωση του βενζολίου και του αιθυλεστέρα και κατάληξαν στο συμπέρασμα ότι η διασπορά του μετάλλου επηρεάζει την ενεργότητα των καταλυτών Pt σε αντίθεση με εκείνη των καταλυτών Pd.

Η καταλυτική ενεργότητα Pt καταλυτών επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα. Η ειδική επιφάνεια, οι όξινες ιδιότητες [4] και η αναγωγιμότητα του φορέα [14-16] παίζουν σημαντικό ρόλο όπως και η διασπορά του μετάλλου. Είναι λοιπόν φανερό ότι είναι δύσκολο να προταθεί μία άμεση συσχέτιση μεταξύ καταλυτικής ενεργότητας και των επιδράσεων του φορέα και της διασποράς του μετάλλου.

4.3.2 Επίδραση της φόρτισης σε μέταλλο (Pt)

Παρόμοια πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της φόρτισης σε μέταλλο στην ενεργότητα καταλυτών με διαφορετική φόρτιση σε πλατίνα (0.5-5.0 wt. %Pt) υποστηριγμένη σε Al_2O_3 ($S_{\text{BET}} = 90\text{m}^2/\text{g}$, Alfa Products). Η αλούμινα χρησιμοποιήθηκε σαν φορέας επειδή είναι πρακτικά ανενεργή σε θερμοκρασιακή περιοχή που λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Οι καταλύτες που εξετάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν ως προς τη διασπορά της ενεργού φάσης, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και την εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια με χρήση της μεθόδου της εκλεκτικής χημειορόφησης CO , στους 25°C , για περισσότερες λεπτομέρειες (Κεφάλαιο 3 (3.3.3)). Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού που ελήφθησαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.3. Η διασπορά των καταλυτών Pt/ Al_2O_3 είναι πρακτικά η ίδια (62% - 78%) ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν μεταβάλλεται σημαντικά (από 1.3 έως 1.7 nm), (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.3: Μετρήσεις διασποράς και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών για τους καταλύτες Pt (0.5-5 wt.%)/Al₂O₃.

wt.% Pt/ Al ₂ O ₃	Διασπορά (D) (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών d_{Pt} (nm)
0.5	62	1.7
1	74	1.4
2	78	1.3
5	75	1.4

Τα αποτελέσματα της καταλυτικής συμπεριφοράς των Pt/Al₂O₃ φαίνονται στο Σχήμα 4.5, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του τολουολίου (X_{tol}) σε CO₂ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσότητας του Pt από 0.5% έως 5.0% οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, η καμπύλη μετατροπής του τολουολίου μετατοπίζεται κατά περισσότερο από 50°C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο καταλύτης Pt(5 wt.%)/Al₂O₃ είναι ενεργός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100°C και πετυχαίνει 100% μετατροπή τολουολίου στους 170°C.

Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα στους καταλύτες (0.5-5.0 wt.%Pt)/Al₂O₃ σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$). Υπολογίστηκε η συχνότητα αναστροφής του τολουολίου για κάθε καταλύτη χρησιμοποιώντας τις τιμές διασποράς του μετάλλου (Πίνακας 4.3). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.6 όπου ο ρυθμός εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά επιφανειακό άτομο Pt. Παρατηρείται ότι όλα τα πειραματικά σημεία πέφτουν στην ίδια ευθεία, υποδεικνύοντας ότι η συχνότητα αναστροφής του τολουολίου δεν εξαρτάται ούτε από τη φόρτιση σε μέταλλο ούτε από το μέγεθος κρυσταλλικών του Pt, αν και το τελευταίο δεν κυμαίνεται σημαντικά (1.3-1.7 nm) για αυτό το σκεύος καταλυτών (Πίνακας 4.3). Συνεπώς, οι διαφορές που παρατηρούνται στις καμπύλες μετατροπής του Σχήματος 4.5 μπορούν να αποδοθούν αποκλειστικά στη διαφορετική ποσότητα της εκτιθέμενης επιφάνειας του μετάλλου (Pt).

Σχήμα 4.5: Επίδραση της μεταλλικής φόρτισης (0.5-5%) στην ενεργότητα των καταλυτών Pt/Al₂O₃.

Σχήμα 4.6: Διαγράμματα Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) του τολουολίου σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ διαφορετικής μεταλλικής φόρτισης (0.5-5%)

4.4 Καταλύτες απλών μεταλλικών οξειδίων (χωρίς πλατίνα)

Η επίδραση της ειδικής επιφάνειας στην καταλυτική ενεργότητα απλών μεταλλικών οξειδίων μελετήθηκε σε καταλύτες CeO_2 που χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ειδικές επιφάνειες BET ($3\text{--}55\text{ m}^2/\text{g}$). Χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά είδη CeO_2 , εκ των οποίων το ένα ήταν εμπορικό (commercial) και τα υπόλοιπα (A_1 , A_2 , A_3) παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο των αλκοξειδίων [30], η οποία περιγράφεται στο κεφάλαιο 3 (3.2.2). Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε με τη μέθοδο BET και μεταβάλλεται από $3\text{ m}^2/\text{g}$ (commercial) έως $55\text{ m}^2/\text{g}$ (Πίνακας 4.4).

Πίνακας 4.4: Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας των φορέων.

Φορέας	Ειδική επιφάνεια SSA ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)
commercial	3
A_1	28
A_2	32
A_3	55

Η δημήτρια επιλέχθηκε σαν αντιπροσωπευτικός αναγωγίμος καταλύτης απλού οξειδίου μετάλλου, που παρουσιάζει σημαντική ενεργότητα κάτω από τις παρούσες συνθήκες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής συμπεριφοράς των δειγμάτων CeO_2 φαίνονται στο Σχήμα 4.7, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του τολουολίου ($X_{\text{tol.}}$) σε CO_2 σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Παρατηρείται ότι η εμπορική δημήτρια χαμηλής επιφάνειας ($3\text{ m}^2/\text{g}$) παρουσιάζει μετρήσιμη ενεργότητα στους 300°C . Η μετατροπή του τολουολίου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνει 80% στους 500°C . Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του CeO_2 σε $28\text{--}32\text{ m}^2/\text{g}$ οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά 150°C . Περαιτέρω αύξηση της ειδικής επιφάνειας σε $55\text{ m}^2/\text{g}$ οδηγεί σε επιπλέον, αλλά μικρότερη, βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Ο καταλύτης με την ψηλότερη ειδική επιφάνεια ενεργοποιείται στους 200°C και επιτυγχάνει την ολική μετατροπή τολουολίου σε CO_2 στους 370°C (Σχήμα 4.7).

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις του Wang και των συνεργατών του [18], οι οποίοι μελέτησαν την ενεργότητα καταλυτών CeO_2 που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους ώστε να έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά (όπως η ειδική επιφάνεια BET και το μέγεθος των κρυσταλλιτών). Οι ερευνητές βρήκαν πως η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Σχήμα 4.7: Επίδραση της ειδικής επιφάνειας στην καταλυτική ενεργότητα των CeO_2 καταλυτών.

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης στους καταλύτες CeO_2 μετρήθηκε σε ξεχωριστά πειράματα υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.8 όπου ο ρυθμός εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Η σειρά ενεργότητας είναι αντίστοιχη με αυτή που είδαμε προηγουμένως, δηλαδή, η ενεργότητα των καταλυτών CeO_2 αυξάνεται με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET.

Σχήμα 4.8: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά γραμμάριο καταλύτη CeO_2 .

Σχήμα 4.9: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη CeO_2 .

Από τα προηγούμενα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την ομάδα καταλυτών και παίρνοντας υπόψη την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων CeO_2 (Πίνακας 4.4), υπολογίστηκε ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης εκφραζόμενος σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά επιφάνεια καταλύτη. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.9. Παρατηρείται ότι όλα τα σημεία πέφτουν στην ίδια ευθεία. Συνεπώς, αν και ο ρυθμός ανά γραμμάριο καταλύτη εξαρτάται ισχυρά από την ειδική επιφάνεια του CeO_2 , ο ρυθμός ανά m^2 επιφάνειας καταλύτη παραμένει ο ίδιος για όλα τα δείγματα που δοκιμάστηκαν.

Σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7 με εκείνα του Σχήματος 4.2 φανερώνει τα εξής:

- I. Το CeO_2 χαμηλής ειδικής επιφάνειας που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του καταλύτη Pt/CeO_2 συνεισφέρει πολύ λίγο στην ολική ενεργότητα του καταλύτη. Αυτό φανερώνεται από το γεγονός ότι ο καταλύτης CeO_2 παρουσιάζει ενεργότητα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 300°C (Σχήμα 4.7), ενώ ο καταλύτης Pt/CeO_2 πετυχαίνει πλήρη οξείδωση τολουολίου στους 260°C (Σχήμα 4.2). Είναι πιθανόν, βέβαια, η παρουσία του Pt να μπορεί να ενεργοποιεί το CeO_2 σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτή η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους, π.χ. διασπαστική ρόφηση του οξυγόνου και spill-over των ροφημένων ειδών οξυγόνου στην επιφάνεια του CeO_2 , ειδικά στην διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα του Pt/CeO_2 .
- II. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι καταλύτες CeO_2 που χαρακτηρίζονται από υψηλές ειδικές επιφάνειες παρουσιάζουν καταλυτική ενεργότητα που είναι συγκρίσιμη με εκείνη των διασπαρμένων καταλυτών ($\text{Pt/M}_x\text{O}_y$). Αυτό αποδεικνύει την δυνατότητα ανάπτυξης δραστικών καταλυτών, ευγενών μετάλλων-μεταλλικών οξειδίων, εάν χρησιμοποιείται μεταλλικό οξείδιο (M_xO_y) υψηλής ειδικής επιφάνειας.

Η παρασκευή μεταλλικού οξειδίου που χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και θερμική σταθερότητα δεν είναι πάντα εύκολη υπόθεση. Ένας εναλλακτικός τρόπος παρασκευής υλικών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά είναι η διασπορά του μεταλλικού οξειδίου σε φορέα υψηλής επιφάνειας, όπως SiO_2 και Al_2O_3 . Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη βελτίωση της ενεργότητας, εκλεκτικότητας και/ή σταθερότητας ορισμένων καταλυτικών αντιδράσεων [31-33].

Στη παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν διάφορα απλά και σύνθετα μεταλλικά οξειδία (M_xO_y) διεσπαρμένα σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγάλης επιφάνειας (Engelhard, 180 m^2/g) και εξετάστηκε η ενεργότητα τους στην αντίδραση οξείδωσης τολουολίου.

4.5 Καταλύτες υποστηριγμένων μεταλλικών οξειδίων (10% $M_xO_y/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Για την διερεύνηση της καταλυτικής ενεργότητα μεταλλικών οξειδίων ($M_xO_y/\text{Al}_2\text{O}_3$), μελετήθηκε η συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών διάφορων μεταλλικών οξειδίων σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η φόρτιση σε οξείδιο σε όλα τα δείγματα ήταν 10 wt.% M_xO_y όπου (M_xO_y : MgO , CuO , CeO_2 , MnO_x , Nd_2O_3 , CsO , ZrO_2 , V_2O_5 και Cr_2O_3). Ο φορέας που χρησιμοποιήθηκε είναι $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγάλης επιφάνειας (Engelhard, 183 m^2/g) ώστε οι ειδικές επιφάνειες όλων των μεταλλικών οξειδίων να είναι παρόμοιες, αλλά και μεγάλες. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού.

4.5.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών

Οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων διεσπαρμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια με την χρήση της τεχνικής BET. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον πίνακα 4.5. Παρατηρείται, γενικά, ότι όλοι οι καταλύτες έχουν αρκετά μεγάλη ειδική επιφάνεια (142-190 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), όμως η ειδική επιφάνεια των περισσότερων μεταλλικών οξειδίων είναι χαμηλότερη από εκείνη του φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, αφού η ειδική τους επιφάνεια κυμαίνεται από 142 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ για το $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ έως 163 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ για το $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Πίνακας 4.5). Εξαίρεση αποτελούν οι καταλύτες οξειδίων καισίου και ζirkονίου οι επιφάνειες των οποίων είναι 190 και 179 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, αντίστοιχα.

Οι καταλύτες 10% $M_xO_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ χαρακτηρίστηκαν επίσης με τη τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Τα φάσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.10. Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται κορυφές περίθλασης σε τιμές του 2 θ ίσες με 37.1, 45.77 και 66.7, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του φορέα (Al_2O_3). Στα περισσότερα φάσματα, όμως, οι κορυφές περίθλασης που εμφανίζονται είναι μόνο του φορέα (Al_2O_3), υποδεικνύοντας ότι τα οξείδια M_xO_y χαρακτηρίζονται από χαμηλή κρυσταλλικότητα και/ή μεγάλη διασπορά (μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών). Ωστόσο, στην περίπτωση κάποιων καταλυτών $M_xO_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ce}, \text{Mg}, \text{Mn}$), επιπλέον κορυφές διακρίνονται υποδηλώνοντας την παρουσία των αντίστοιχων κρυσταλλιτών M_xO_y . Για αυτά τα δείγματα, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των M_xO_y

υπολογίστηκε από το πλάτος των κορυφών περίθλασης στο ήμισυ του ύψους τους (Εξίσωση Sherrer) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και μέγεθος κρυσταλλιτών των καταλυτών 10% M_xO_y/Al_2O_3 ($M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn$).

10% M_xO_y/Al_2O_3	Ειδική επιφάνεια SSA ($m^2 g^{-1}$)	Μέγεθος κρυσταλλιτών $d(M_xO_y)(nm)$
None (Al_2O_3)	183	-
CsO	190	n.d.
ZrO ₂	179	n.d.
MnO _x	163	8
CeO ₂	161	6
Nd ₂ O ₃	153	n.d.
Cr ₂ O ₃	152	n.d.
CuO	152	n.d.
V ₂ O ₅	151	n.d.
MgO	142	n.d.

- n.d.: δεν εμφανίζονται κορυφές XRD

4.5.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

Η καταλυτική ενεργότητα μικτών οξειδίων M_xO_y/Al_2O_3 μελετήθηκε σε δείγματα με φόρτιση 10 wt.% σε οξείδιο (M_xO_y). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11 όπου παρατηρείται ότι ο καταλύτης CuO/ Al_2O_3 είναι ο πιο ενεργός καταλύτης σε αυτό το σετ με μεγάλη διαφορά σε σύγκριση με τους υπόλοιπους. Ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει μετρήσιμη μετατροπή τολουολίου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200°C και φτάνει σε 90% μετατροπή τολουολίου στους 320°C. Ακολουθούν οι υποστηριγμένοι καταλύτες MnO_x, V₂O₅ και Cr₂O₃, οι οποίοι παρουσιάζουν παραπλήσια δραστηριότητα, ενεργοποιούνται σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες ($T > 260^\circ C$) και οδηγούν σε πλήρη καύση τολουολίου στους 400°C. Ο καταλύτης CeO₂/ Al_2O_3 είναι ενεργός σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, άλλα η οξείδωση του τολουολίου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σχετικά αργά.

Τέλος, οι καταλύτες MgO, Nd₂O₃, Cs₂O και ZrO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ είναι πρακτικά ανενεργοί στις παρούσες συνθήκες του πειράματος.

Ο Wang [34] και ο Kim [35] παρατήρησαν μεγαλύτερες τιμές ενεργότητας για δείγματα CuO/Al₂O₃ φόρτισης 5 wt.% σε Cu, στην αντίδραση οξείδωσης τολουολίου, αλλά και για άλλα VOCs, ανάμεσα σε μία σειρά οξειδίων μετάλλων μεταπτώσεως εναποτιθέμενων σε γ-Al₂O₃, τις οποίες απέδωσαν στην υψηλή διασπορά του οξειδίου.

Σχήμα 4.10: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών 10%M_xO_y/Al₂O₃ (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).

Σχήμα 4.11: Μετατροπή τολουολίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες 10% M_xO_y/Al_2O_3 ($M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn$).

4.5.3 Αναγωγιμότητα των καταλυτών (10% M_xO_y/Al_2O_3)

Τα πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H_2 ή CO (H_2 -TPR ή CO -TPR) είναι ένας από τους πιο ενδεδειγμένους τρόπους για διερεύνηση της αναγωγιμότητας τόσο του οξειδίου του μετάλλου όσο του φορέα.

4.5.3.1 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) με H_2 .

Τα πειράματα H_2 -TPR, της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν σε προοξειδωμένους καταλύτες 10% M_xO_y/Al_2O_3 στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-750°C ($\beta=30^\circ C/min$) με 0.5% H_2/He (40 cm^3/min), χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη και διαδικασία που περιγράφοντα στο κεφάλαιο 3 (3.3.4.1-2). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τους καταλύτες υποστηριγμένων απλών μεταλλικών οξειδίων (10% M_xO_y/Al_2O_3) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.12. Λόγω της πολύ μεγάλης κατανάλωσης υδρογόνου στην περίπτωση των μεταλλικών με M_xO_y : CuO , Cr_2O_3 και V_2O_5 (Σχήμα 4.12A), τα φάσματα TPR τους ελήφθησαν με την χρήση μόνο 30 mg ($0.18 < d < 0.25$) σκόνη καταλύτη και 170 mg $\alpha-Al_2O_3$ (ως αδρανής),

ενώ μία ποσότητα 200 mg ίδιας κοκκομετρίας χρησιμοποιήθηκε για τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν (Σχήμα 4.12B).

Σχήμα 4.12 Κατανάλωση H₂ κατά τη διάρκεια πειραμάτων TPR σε προοξειδωμένους καταλύτες 10%M_xO_y/Al₂O₃.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα, οι καταλύτες οξειδίων μετάλλων 10%M_xO_y (M = Cu, Mn, Cr, V) υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζονται από μεγάλη αναγωγιμότητα, η οποία υποδεικνύεται από έντονες ή/και χαμηλής θερμοκρασίας κορυφές κατανάλωσης υδρογόνου (Σχήμα 4.12). Πιο αναλυτικά, το φάσμα TPR του καταλύτη 10%CuO/Al₂O₃, χαρακτηρίζεται από έντονη και χαμηλής θερμοκρασίας

(LT) κορυφή [34], η οποία έχει μέγιστο στους 320°C. Η αναγωγή του καταλύτη V_2O_5/Al_2O_3 ξεκινά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 250°C και το φάσμα TPR αποτελείται από μία έντονη και υψηλής θερμοκρασίας (HT) κορυφή, εντοπίζεται στους 690°C. Το δείγμα οξειδίου του μαγγανίου παρουσιάζει παρόμοια κορυφή, με το μέγιστο να εντοπίζεται στους 600°C. Όσον αφορά του καταλύτη Cr_2O_3/Al_2O_3 , το φάσμα TPR αποτελείται από δύο ευρείες κορυφές που εμφανίζονται στους 240°C και 460°C. Ο καταλύτης CeO_2/Al_2O_3 , ο οποίος είναι λιγότερο ενεργός από τους προηγούμενους (Σχήμα 4.12), παρουσιάζει μία κορυφή χαμηλής έντασης στους 200°C και άλλες 2 εντονότερες κορυφές σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 500°C. Ακολουθεί ο καταλύτης Nd_2O_3/Al_2O_3 , ο οποίος χαρακτηρίζεται από παρόμοιο φάσμα TPR. Τέλος, οι καταλύτες MgO , CsO και ZrO_2 υποστηριγμένων σε $\gamma-Al_2O_3$ είναι πρακτικά μη-αναγώγιμοι στην θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε.

4.5.3.2 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) με CO .

Εκτός από τα πειράματα H_2 -TPR, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα TPR με αναγωγικό μέσο CO . Η συνθήκες αυτών των πειραμάτων είναι ίδιες με εκείνων των πειραμάτων H_2 -TPR εκτός από το αναγωγικό μέσο που ήταν 0.25% CO/He . Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στο Σχήμα 4.13, στο οποίο παρουσιάζεται η κατανάλωση του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι η σειρά της αναγωγιμότητας είναι ίδια με εκείνη στην περίπτωση των πειραμάτων H_2 -TPR. Παρατηρείται, επίσης, ότι οι καταλύτες οξειδίων μετάλλων $10\%M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ ($M = Cu, Mn, Cr, V$) χαρακτηρίζονται από μεγάλη αναγωγιμότητα (Σχήμα 4.13). Ο καταλύτης CuO/Al_2O_3 είναι ο πιο αναγώγιμος και το φάσμα TPR του καταλύτη CuO/Al_2O_3 χαρακτηρίζεται από μία ευρεία κορυφή, η αναγωγή του καταλύτη ξεκινά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 120°C και έχει μέγιστο στους 420°C. Ο καταλύτης CeO_2/Al_2O_3 , που είναι λιγότερο αναγώγιμος από τους προηγούμενους (Σχήμα 4.13) παρουσιάζει 2 ευρείες κορυφές στους 360°C και 640°C. Ακολουθεί ο καταλύτης Nd_2O_3/Al_2O_3 , ο οποίος παρουσιάζει ελάχιστη κατανάλωση CO . Τέλος, οι καταλύτες MgO , CsO και ZrO_2 υποστηριγμένοι σε $\gamma-Al_2O_3$ είναι πρακτικά μη-αναγώγιμοι στη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε.

Σχήμα 4.13 Κατανάλωση CO κατά τη διάρκεια πειραμάτων TPR σε προοξειδωμένους καταλύτες $10\%M_xO_y/Al_2O_3$.

Σύγκριση των καμπύλων μετατροπής του τολουολίου (Σχήμα 4.11) με τα φάσματα TPR (Σχήματα 4.12, 4.13) δείχνει ότι υπάρχει μία σχέση ανάμεσα στην αναγωγιμότητα των καταλυτών $M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ και στην καταλυτική ενεργότητα που παρουσιάζουν. Πιο συγκεκριμένα, η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με την αύξηση της αναγωγιμότητας των διασπαρμένων μεταλλικών οξειδίων. Επομένως, η ενεργότητα αυτής της ομάδας καταλυτών φαίνεται να εξαρτάται από τα οξειδαναγωγικά χαρακτηριστικά των M_xO_y . Σε ανάλογα αποτελέσματα κατάληξαν αρκετοί ερευνητές. Για παράδειγμα, οι Labaki et al. [36] συμπέραναν ότι η ενεργότητα των καταλυτών μεταλλικών οξειδίων σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης

εξαρτάται κυρίως από την αναγωγιμότητα των ενεργών ειδών. Οι Tidahy et al. [37] μελέτησαν την οξείδωση του τολουολίου σε καταλύτη 5%Cu/ZrO₂ και ανέφεραν ότι η καταλυτική ενεργότητα του μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του χαλκού. Ο Wang και οι συνεργάτες του [18], μελέτησαν την οξείδωση του τολουολίου σε διάφορα μεταλλικά οξείδια και συμπέραναν πως η ενεργότητα των μεταλλικών οξειδίων εξαρτάται από τα οξειδαναγωγικά χαρακτηριστικά των ενεργών φάσεων.

4.5.4 Επίδραση της προσθήκης Pt στην καταλυτική συμπεριφορά

Εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης Pt (0.5 wt.%) σε καταλύτες υποστηριγμένων μεταλλικών οξειδίων (10%M_xO_y/Al₂O₃) στην καταλυτική ενεργότητα. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν ως προς το μέγεθος των κρυσταλλιτών και την εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια με χρήση της μεθόδου της εκλεκτικής χημειορόφησης CO, στους 25°C. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6. Σαν αποτέλεσμα των διαφορών στην φύση και στην ειδική επιφάνεια των φορέων, ο λόγος CO/Pt ποικίλει σημαντικά από 0.17 για το Nd₂O₃/Al₂O₃ έως 1.8 για το CuO/Al₂O₃ και, αντίστοιχα, το μέγεθος των κρυσταλλιτών από 0.57 έως 5.9 nm (Πίνακας 4.6).

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.14. Παρατηρείται ότι η παρουσία του Pt οδηγεί, γενικά, στη μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τους αντιστοίχους καταλύτες που δεν περιέχουν μέταλλο, Pt, (Σχήμα 4.11). Αυτή η μετατόπιση είναι σημαντικά εντονότερη στην περίπτωση των μη-αναγώγιμων καταλυτών M_xO_y (π.χ. M = Zr, Mg, Cs), οι οποίοι ήταν, πρακτικά, ανενεργοί απουσία του διασπαρμένου Pt. Τα περισσότερα δείγματα (M = Mn, Ce, Cs, Mg, Nd, Zr), που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14, παρουσιάζουν παραπλήσια συμπεριφορά, φτάνοντας 100% μετατροπή σε T>210°C, γεγονός που υποδεικνύει ότι η καταλυτική ενεργότητα καθορίζεται από το υποστηριγμένο μέταλλο και όχι από την φύση του μεταλλικού οξειδίου (M_xO_y). Σύγκριση των αποτελεσμάτων των Σχημάτων 4.11 και 4.14 φανερώνει ότι η συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας με την αναγωγιμότητα αντιστρέφεται παρουσία του διασπαρμένου Pt. Πιο συγκεκριμένα, οι Pt καταλύτες των αναγώγιμων μεταλλικών οξειδίων (π.χ., M = Cr, Cu, V) είναι, γενικά, λιγότερα ενεργοί από εκείνους που περιέχουν μη-αναγώγιμα μεταλλικά οξείδια. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των καταλυτών Pt/ M_xO_y (Σχήμα 4.2).

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα μετρήσεων εκλεκτικής χημειορρόφησης καταλυτών Pt (0.5 wt.%) υποστηριγμένων σε 10% M_xO_y/Al_2O_3 και οι ενέργειες ενεργοποίησης τους για την αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου.

M_xO_y	CO/Pt	Μέγεθος κρυσταλλιτών d_{Pt} (nm)	Ενέργεια ενεργοποίησης (kcal/mol)
CuO	1.8	0.57	24
CeO ₂	1.04	1.0	63.2
ZrO ₂	0.64	1.6	13.6
Cr ₂ O ₃	0.58	1.8	18.1
MgO	0.52	2.0	104.7
MnO _x	0.21	4.9	30.4
CsO	0.38	2.8	41.9
V ₂ O ₅	0.18	5.5	-
Nd ₂ O ₃	0.17	5.9	20.1

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του καταλύτη Pt/(MnO_x/Al₂O₃), ο οποίος εμφανίζει υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/MnO_x (Σχήματα 4.14 και 4.2). Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η παρουσία του φορέα Al₂O₃ επιδρά στην ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς λόγω της αύξησης της διασποράς του Pt στην επιφάνεια, και πιθανότατα στην καλύτερη διασπορά του οξειδίου του μαγγανίου. Η παρουσία του φορέα Al₂O₃ οδηγεί στην αύξηση της διασποράς του Pt από 9% στην περίπτωση του φορέα MnO_x σε 49% για το φορέα MnO_x/Al₂O₃ (πίνακες 4.2 και 4.6) και στην αύξηση της επιφάνειας από 0.4 σε 164 m²/g (πίνακες 4.1 και 4.5). Οι Bertinchamps et al. [38] ισχυρίζονται ότι η υψηλή ενεργότητα του MnO₂ στην οξείδωση αρωματικών ενώσεων σχετίζεται άμεσα με την ειδική επιφάνεια.

Γενικά, όμως, τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.11 και 4.14 δείχνουν ότι η απόδοση των υποστηριγμένων καταλυτών αναγωγίμων μεταλλικών οξειδίων δεν βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη του μετάλλου. Αυτό είναι φανερό στην περίπτωση του βέλτιστου καταλύτη CuO/Al₂O₃, του οποίου η καμπύλη μετατροπής πρακτικά δεν αλλάζει μετά από την προσθήκη της πλατίνας (Σχήματα 4.11 και 4.14). Το αντίθετο ισχύει στην περίπτωση των μην-αναγωγίμων μεταλλικών οξειδίων, όπως συζητήθηκε προηγουμένως.

Σχήμα 4.14: Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες Pt (0.5 wt.%)/10%(M_xO_y/Al₂O₃) (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).

Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα στους καταλύτες (0.5wt. %Pt)/ 10% M_xO_y/Al₂O₃ σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$), στα οποία μετρήθηκε ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.15, όπου ο ρυθμός εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Η σειρά ενεργότητας είναι αντίστοιχη με αυτή που είδαμε προηγουμένως.

Σχήμα 4.15: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ανά γραμμάριο καταλύτη σε καταλύτες Pt (0.5 wt.%)/10%(M_xO_y/Al₂O₃) (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).

Ένας καλύτερος τρόπος σύγκρισης της καταλυτικής ενεργότητας διαφορετικών καταλυτών, είναι μέσω συχνότητας αναστροφής (TOF), η οποία ουσιαστικά εκφράζει το ρυθμό σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά επιφανειακό άτομο Pt. Υπολογίστηκε η συχνότητα αναστροφής του τολουολίου για κάθε καταλύτη χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς του μετάλλου (Πίνακας 4.6). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.16. Παρατηρείται ότι η σειρά ενεργότητας είναι αντίστοιχη με αυτή που είδαμε προηγουμένως. Παρατηρείται επίσης ότι οι καταλύτες Pt υποστηρισμένου σε αναγωγίμα μεταλλικά οξείδια (π.χ., M = Cr, Cu) παρουσιάζουν, γενικά, μικρότερη συχνότητα αναστροφής από εκείνους που περιέχουν μη-αναγωγίμα μεταλλικά οξείδια (π.χ., M = Cs, Mg). Οι συχνότητες αναστροφής των δειγμάτων (M = Mn, Ce, Cs, Mg) έχουν παραπλήσιες τιμές (Σχήμα 4.16), όπως είδαμε προηγουμένως. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η διασπορά του Pt καταλύτες Pt/M_xO_y(10 wt. %) διαφέρει σημαντικά, επομένως, δεν αποκλείεται η πιθανότητα να υπάρχει επίδραση από το μέγεθος σωματιδίων στο TOF.

Από τις κλίσεις των ευθειών του Σχήματος 4.16 υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης (Πίνακας 4.6). Βρέθηκε ότι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την φύση του διασπαρμένου μεταλλικό οξειδίου.

Σχήμα 4.16: Διαγράμματα Arrhenius της συχνότητας αναστροφής (TOF) του τολουολίου σε καταλύτες Pt (0.5 wt.%)/10%(M_xO_y/Al₂O₃) (M = V, Cu, Cr, Cs, Nd, Zr, Ce, Mg, Mn).

4.6 Επίδραση της φόρτισης σε μεταλλικό οξειδίου M_xO_y (M = Mn, Ce, Cu, Mg) σε υποστηριγμένους καταλύτες M_xO_y/Al₂O₃

Τα αποτελέσματα (Σχήμα 4.11) δείχνουν πως τα αναγώγιμα μεταλλικά οξείδια CuO, CeO₂, MnO_x υποστηριγμένα σε γ- Al₂O₃ είναι ανάμεσα στα πιο ενεργά δείγματα 10%M_xO_y/Al₂O₃ που εξετάστηκαν. Η συμπεριφορά των καταλυτών αυτών μελετήθηκε περαιτέρω μέσω μελέτης της επίδρασης της φόρτισης σε μεταλλικό οξείδιο M_xO_y στην καταλυτική συμπεριφορά. Επιλέχτηκα για τον ίδιο σκοπό το MgO, ως αντιπροσωπευτικό των μη- αναγώγιμων οξειδίων.

4.6.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών

Ο χαρακτηρισμός των διάφορων καταλυτικών υλικών έγινε με τεχνικές που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων μετρήθηκε με χρήση της τεχνικής BET, ενώ το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των M_xO_y υπολογίστηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων X (Πίνακα 4.7).

Όπως αναμενόταν, η ειδική επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μειώνεται με την προσθήκη ποσοτήτων CuO , CeO_2 , MnO_x και MgO , και προφανώς τόσο περισσότερο όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα που προστίθεται. Για παράδειγμα, η αύξηση της ποσότητας του MnO_x από 10% σε 40% και 70% οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας από 163 σε 104 και 58 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται στην περίπτωση των καταλυτών $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Πίνακας 4.7). Αυτή η μείωση της ειδικής επιφάνειας, πιθανότατα, προκαλείται από το φράξιμο των πόρων του φορέα Al_2O_3 από τους κρυσταλλίτες των διασπαρμένων οξειδίων. Αξίζει να σημειωθεί, γενικά, ότι η ειδική επιφάνεια των $M_xO_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Πίνακας 4.7) είναι σαφώς μεγαλύτερη από εκείνη των εμπορικών φορέων M_xO_y που φαίνονται στον Πίνακα 4.1.

Τα φάσματα XRD των καταλυτών $M_xO_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Ce}, \text{Cu}$) διαφορετικής περιεκτικότητας σε M_xO_y παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.17. Παρατηρείται ότι η αύξηση της φόρτισης των δειγμάτων σε M_xO_y οδηγεί, προοδευτικά, στην ανάπτυξη και αύξηση της έντασης των χαρακτηριστικών κορυφών XRD των M_xO_y κρυσταλλιτών. Όσον αφορά τους καταλύτες μαγγανίου (Σχήμα 4.17A), οι χαρακτηριστικές κορυφές του MnO_2 μπορούν να διακριθούν ακόμα και όταν η ποσότητα του πρόσθετου μεταλλικού οξειδίου είναι μικρή (5%) και η ένταση τους αυξάνεται με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας οξειδίου. Αυτό συνοδεύεται με την προοδευτική αύξηση των τιμών του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών $d(M_xO_y)$ από μικρότερο από 7 σε 16 nm (Πίνακας 4.7). Η φάση MnO_2 κυριαρχεί σε όλα τα δείγματα αυτού του σετ, αν και, όταν η φόρτιση φτάνει ή/και ξεπερνά το 40%, εμφανίζονται κορυφές που χαρακτηρίζουν τις φάσεις Mn_2O_3 και MnO (Σχήμα 4.17A). Αντίστοιχα, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στην περίπτωση των καταλυτών δημήτριου $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Σχήμα 4.17B), όπου η μόνη φάση οξειδίου που εμφανίζεται είναι το CeO_2 . Στην περίπτωση των καταλυτών CuO (Σχήμα 4.17C), δεν διακρίνονται χαρακτηριστικές κορυφές του CuO σε δείγματα με χαμηλή φόρτιση σε οξείδιο του χαλκού (10%), όμως η αύξηση της ποσότητας του σε τουλάχιστον 15% προκαλεί την εμφάνιση έντονων χαρακτηριστικών κορυφών της φάσης CuO .

Πίνακας 4.7: Ειδική επιφάνεια και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των καταλυτών M_xO_y/Al_2O_3 ($M = Cu, Mn, Ce, Mg$).

M_xO_y		Ειδική επιφάνεια SSA ($m^2\ g^{-1}$)	Μέγεθος κρυσταλλιτών $d(M_xO_y)(nm)$
Μέταλλο (M)	Φόρτιση M_xO_y (% κ.β.)		
None (Al_2O_3)	-	183	-
Cu	5	-	n.d.
	10	152	n.d.
	15	151	33
	20	-	31
Mn	5	-	<7
	10	163	8
	20	-	10
	30	122	9
	40	104	14
	70	58	16
Ce	5	-	6
	10	161	7
	20	-	9
	30	-	8
	50	104	8
	70	82	9
	90	-	10
Mg	10	142	n.d.

Σχήμα 4.17: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 καταλυτών (A) MnO_x ; (B) CeO_2 ; (C) CuO με διαφορετική φόρτιση M_xO_y .

4.6.2 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

Παρόμοια πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της (φόρτισης) περιεκτικότητας σε οξείδιο M_xO_y (M_xO_y : MnO_x , CuO , CeO_2 , MgO) στην καταλυτική συμπεριφορά των M_xO/Al_2O_3 . Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στο Σχήμα 4.18. Για τους καταλύτες MnO_x/Al_2O_3 , παρατηρείται ότι η αύξηση της φόρτισης σε MnO_x από 5 σε 60% οδηγεί σε προοδευτική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του τολουολίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 4.18Α). Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του MnO_x σε 70% οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης του X_{tol} προς την αντίθετη κατεύθυνση.

Σε ανάλογα αποτελέσματα κατέληξαν οι Li et al. [39], οι οποίοι μελέτησαν την αντίδραση σε μίκτα οξείδια Mn-Zr που είχαν παρασκευαστεί σύμφωνα με τη μέθοδο του ανάστροφου μικρογαλακτώματος και παρατήρησαν σταδιακή βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς με αύξηση της φόρτισης σε Mn μέχρι και 50 wt.%. Οι Ding et al. [40] κατάληξαν πως η συνύπαρξη των MnO_2 και Mn_2O_3 πιθανότατα να είναι ο λόγος που οδηγεί στην αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Αυτή η συνύπαρξη των MnO_2 και Mn_2O_3 παρατηρείται στα φάσματα XRD των καταλυτών MnO_x/Al_2O_3 που περιέχουν 40%-70% οξείδιο του μαγγανίου (Σχήμα 4.17Α).

Όσον αφορά τα δείγματα CeO_2/Al_2O_3 , η καταλυτική συμπεριφορά βελτιώνεται μονοτονικά με την αύξηση της φόρτισης σε CeO_2 από 5% έως 90%. Αυτή η βελτίωση υποδεικνύεται από την σημαντική μετατόπιση του X_{tol} προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά 200°C περίπου (Σχήμα 4.18Β,).

Η καταλυτική ενεργότητα των διασπαρμένων καταλυτών CuO/Al_2O_3 δε βελτιώνεται με την αύξηση της φόρτισης σε οξείδιο από 5 σε 20 % κ.β. και έτσι ο καταλύτης 5% CuO/Al_2O_3 παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενεργότητα (Σχήμα 4.19Α). Σε ανάλογα αποτελέσματα κατάληξαν αρκετοί ερευνητές [34,35,41-43], οι οποίοι υποστηρίζουν ότι για την αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου, η βέλτιστη περιεκτικότητα σε CuO υποστηριγμένου σε $\gamma-Al_2O_3$ είναι 5% και ότι η μεγάλη αυτή ενεργότητα αποδίδεται στην καλή διασπορά του χαλκού όταν βρίσκεται σε μικρή ποσότητα (5%).

Τέλος, οι καταλύτες MgO/Al_2O_3 (Σχήμα 4.19Β) παραμένουν πρακτικά ανενεργοί ενώ η αύξηση της φόρτισης σε MgO επιδρά παρεμποδιστικά. Αυτό επιβεβαιώνει τη συσχέτιση της ενεργότητας των μεταλλικών οξειδίων με τη αναγωγιμότητα μιας που το οξείδιο του μαγνησίου είναι μη-αναγωγίμο αντίθετα με

τα υπόλοιπα μεταλλικά οξείδια της σειράς που χαρακτηρίζονται από σημαντική αναγωγιμότητα.

Σχήμα 4.18: Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες διαφορετικής φόρτισης M_xO_y : (A) MnO_x ; (B) CeO_2 υποστηρισμένων σε Al_2O_3 μεγάλης επιφάνειας.

Σχήμα 4.19: Μετατροπή τολουολίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες διαφορετικής φόρτισης M_xO_y : (A) CuO; (B) MgO υποστηρισμένων σε Al_2O_3 μεγάλης επιφάνειας.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι καταλύτες 60%MnO_x, 90%CeO₂ και 5%CuO υποστηριγμένοι σε γ-Al₂O₃, οι οποίοι, κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορούν να πετυχαίνουν πλήρους μετατροπή τολουολίου σε CO₂ στους 350°C, περίπου (Σχήματα 4.18, 4.19).

Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.18 και 4.19A μπορούν να εξηγηθούν λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις της φόρτισης σε M_xO_y και του μεγέθους των κρυσταλλιτών στην καταλυτική ενεργότητα. Πειράματα XRD (Σχήμα 4.17, Πίνακας 4.7) δείχνουν ότι για όλους τους αναγωγίμους καταλύτες M_xO_y/Al₂O₃ (M = Mn, Cu, Ce) που μελετήθηκαν, τα είδη M_xO_y είναι, γενικά, πολύ καλά (πλήρως) διασπαρμένα και χαρακτηρίζονται από μέγεθος κρυσταλλιτών μικρότερο από 15nm. Υπολογισμοί των Cordatos et. al. [44] έχουν δείξει ότι η αναγωγιμότητα των κρυσταλλιτών οξειδίων αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους τους, όπως και βρέθηκε, για παράδειγμα, στις περιπτώσεις της δημήτριας [44,45], λανθάνας [46] και τιτάνιας [47]. Επομένως, μπορεί να υποτεθεί ότι η συγκριτικά μεγάλη ενεργότητα των καταλυτών M_xO_y/Al₂O₃ προέρχεται από το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών και, συνεπώς, την υψηλότερη αναγωγιμότητα των διασπαρμένων σωματιδίων M_xO_y. Άρα, η ενεργότητα των καταλυτών M_xO_y/Al₂O₃ χαμηλής φόρτισης σε μεταλλικό οξείδιο θα έπρεπε να είναι ανώτερη από εκείνη των καταλυτών μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε M_xO_y, μιας που παρουσιάζουν, συγκριτικά, μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών. Απ' την άλλη, όμως, η αύξηση της φόρτισης σε M_xO_y οδηγεί στην αύξηση της ποσότητας της καταλυτικά ενεργής φάσης. Η επίδραση της ταυτόχρονης και αντίθετης δράσης αυτών των δύο παραγόντων μπορεί να εξηγήσει την παρατήρηση ότι η ενεργότητα περνάει από μέγιστο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε M_xO_y, π.χ. 60% για τους καταλύτες MnO_x (Σχήμα 4.18a) και 5% για τους καταλύτες CuO (Σχήμα 4.19a). Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η θετική επίδραση της αύξησης της φόρτισης σε M_xO_y αντισταθμίζεται από την αντίθετη επίδραση της αύξησης του μεγέθους κρυσταλλιτών. Η απουσία τέτοιου μέγιστου στην περίπτωση των καταλυτών CeO₂/Al₂O₃ (Σχήμα 4.18b), μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι, οι διεσπαρμένοι κρυσταλλίτες είναι πολύ μικροί ακόμα και για δείγματα με φόρτιση 90% CeO₂ (Πίνακας 4.7). Παρόμοια αποτελέσματα για την επίδραση της ειδικής επιφάνειας BET (και, συνεπώς, το μέγεθος κρυσταλλιτών) έχουν αναφερθεί για καλά διασπαρμένους καταλύτες MnO₂ [34] και CuO [38].

4.6.3 Επίδραση της προσθήκης Pt στην καταλυτική συμπεριφορά

Εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης Pt (0.5 wt.%) σε καταλύτες M_xO_y/Al_2O_3 με διαφορετική φόρτιση σε M_xO_y στην καταλυτική ενεργότητα. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν ως προς το λόγο CO/Pt, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και την εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια με χρήση της μεθόδου της εκλεκτικής χημειορόφησης CO, στους 25°C. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 4.8. Παρατηρείται ότι ο λόγος Pt/CO και το μέγεθος των κρυσταλλιτών μεταβάλλονται ανάλογα με την ποσότητα του M_xO_y . Τα περισσότερα δείγματα χαρακτηρίζονται από μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών d_{Pt} (0.57 - 2 nm) και μεγάλο λόγο Pt/CO (0.48-2.05). Εξάιρεση αποτελούν οι καταλύτες 5, 10% MnO_x και 20% MgO που έχουν μεγαλύτερο d_{Pt} (3.2 – 4.9 nm) και μικρότερο λόγο Pt/CO (0.21-0.32).

Πίνακας 4.8: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών M_xO_y/Al_2O_3 (M = Cu, Mn, Ce, Mg).

M_xO_y		CO/Pt ratio	Μέγεθος κρυσταλλιτών $d(M_xO_y)(nm)$
Μέταλλο (M)	Φόρτιση M_xO_y (% κ.β.)		
Mn	5	0.32	3.2
	10	0.21	4.9
	20	0.50	2
	30	0.48	2.1
Ce	5	2.05	0.5
	10	1.04	1.0
	20	0.73	1.4
	30	0.99	1.3
Cu	5	1.68	0.61
	10	1.8	0.57
	20	1.59	0.64
Mg	5	1.01	1.0
	10	0.52	2.0
	20	0.31	3.3

Τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων συνοψίζονται στα Σχήματα 4.20 και 4.21. Παρατηρείται ότι η παρουσία του Pt οδηγεί, γενικά, στη μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τους αντιστοίχους καταλύτες που δεν περιέχουν μέταλλο (Σχήματα 4.18 και 4.19). Γενικά, τα δείγματα αυτού του σειτ παρουσιάζουν παραπλήσια συμπεριφορά, φτάνοντας σε 100% μετατροπή στη θερμοκρασιακή περιοχή 240-260°C στην περίπτωση των καταλυτών μαγγανίου (Σχήμα 4.20Α), δημήτριου (Σχήμα 4.20Β) και μαγνησίου (Σχήμα 4.21Β), ενώ στην περίπτωση καταλυτών χαλκού η πλήρης μετατροπή επιτυγχάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($T > 290^{\circ}\text{C}$).

Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 4.20-4.21 φανερώνει ότι η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών $\text{Pt}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ce}, \text{Cu}, \text{Mg}$), πρακτικά, δεν εξαρτάται από το μέγεθος κρυσταλλιτών, την φύση του M_xO_y , ούτε από την ποσότητα του, γεγονός που υποδηλώνει ότι η καταλυτική ενεργότητα καθορίζεται κυρίως από το διασπαρμένο μέταλλο, Pt.

Αρκετοί ερευνητές μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης μετάλλου σε υποστηριγμένα μεταλλικά οξείδια. Η ενεργότητα του καταλύτη Pd-Mn υποστηριγμένου σε αλούμινα βρέθηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του καταλύτη Mn/Al₂O₃ από την ερευνητική ομάδα του Álvarez et al. [48,49]. Οι Centeno et al. [28] μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα διάφορων VOCs στους καταλύτες Au/CeO₂/Al₂O₃ και CeO₂/Al₂O₃ και κατάληξαν στο συμπέρασμα πως η δημήτρια βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά του χρυσού. Ο Scire και οι συνεργάτες του [7] βρήκαν πως ο χρυσός ενισχύει την καταλυτική ενεργότητα της δημήτριας για την οξειδωση του τολουολίου καθώς και άλλων VOC και προτάθηκε πως ο χρυσός αποδυναμώνει τους επιφανειακούς δεσμούς Ce-O, και κατά συνέπεια ενισχύεται η ικανότητα να καλυφθεί η επιφάνεια της δημήτριας με το οξυγόνο που συμμετέχει στην αντίδραση που ακολουθεί του μηχανισμού του Mars-van Krevelen.

Σχήμα 4.20: Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες Pt (0.5 wt.%)/(M_xO_y/Al₂O₃) διαφορετικής φόρτισης M_xO_y: (A) MnO_x; (B) CeO₂.

Σχήμα 4.21: Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας στους καταλύτες Pt (0.5 wt. %)/(M_xO_y/Al₂O₃) διαφορετικής φόρτισης M_xO_y: (A) CuO; (B) MgO.

4.7 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη και συζήτηση των αποτελεσμάτων του παρόντος κεφαλαίου, μπορούν εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα για τους καταλύτες Pt και τους καταλύτες των μεταλλικών οξειδίων στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου.

- Η καταλυτική συμπεριφορά του Pt επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα στον οποίο διασπείρεται. Η καταλυτική ενεργότητα εμφανίζεται υψηλότερη όταν το Pt διασπείρεται σε αδρανή ή μη-αναγωγίμα οξείδια μετάλλων, π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , σε σχέση με την περίπτωση που διασπείρεται σε αναγωγίμα οξείδια μετάλλων (TiO_2 , La_2O_3 , MnO). Αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης Pt/ CeO_2 , ο οποίος είναι ο πιο ενεργός καταλύτης παρόλο που χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλή ειδική επιφάνεια S_{BET} ($3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).
- Η αύξηση του ποσοστού της φόρτισης σε ενεργή φάση (Pt) από 0.5% έως 5.0% κ.β. οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, η καμπύλη μετατροπής του τολουολίου σε καταλύτη Pt/ Al_2O_3 μετατοπίζεται κατά περισσότερα από 50°C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και η πλήρης μετατροπή τολουολίου επιτυγχάνεται στους 170°C .
- Η ενεργότητα των καταλυτών απλών μεταλλικών οξειδίων (π.χ. CeO_2) αυξάνεται με αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET. Οι καταλύτες CeO_2 που χαρακτηρίζονται από υψηλές ειδικές επιφάνειες παρουσιάζουν καταλυτική ενεργότητα που είναι συγκρίσιμη με εκείνη των διασπαρμένων καταλυτών (Pt/ M_xO_y). Αν και ο ρυθμός ανά γραμμάριο καταλύτη εξαρτάται έντονα από την ειδική επιφάνεια του καταλύτη, ο ρυθμός ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη παραμένει ο ίδιος.
- Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών $10\%\text{M}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αυξάνεται με την αύξηση της αναγωγιμότητας των διασπαρμένων μεταλλικών οξειδίων. Επομένως, η ενεργότητα καταλυτών οξειδίων μετάλλων φαίνεται να συσχετίζεται κυρίως από τα οξειδαναγωγικά χαρακτηριστικά των M_xO_y .
- Η προσθήκη Pt στους καταλύτες $10\%\text{M}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ οδηγεί, γενικά, στη μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η μετατόπιση είναι σημαντικά εντονότερη στην

περίπτωση των μη-αναγώγιμων M_xO_y καταλυτών (π.χ. $M = Zr, Mg, Cs$), οι οποίοι ήταν, πρακτικά, ανενεργοί απουσία διασπαρμένου Pt.

- Γενικά, η απόδοση των υποστηριγμένων καταλυτών αναγώγιμων μεταλλικών οξειδίων δεν βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη του μετάλλου. Αυτό είναι φανερό στην περίπτωση του βέλτιστου καταλύτη CuO/Al_2O_3 , του οποίου η καμπύλη μετατροπής πρακτικά δεν αλλάζει μετά από την προσθήκη της πλατίνας.
- Η εξάρτηση της καταλυτικής ενεργότητας από την αναγωγιμότητα αντιστρέφεται παρουσία διασπαρμένου Pt. Πιο συγκεκριμένα, οι Pt καταλύτες των αναγώγιμων μεταλλικών οξειδίων (π.χ., $M = Cr, Cu, V$) είναι, γενικά, λιγότερο ενεργοί από εκείνους που περιέχουν μη-αναγωγίμα μεταλλικά οξείδια. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των καταλυτών Pt/M_xO_y .
- Η καταλυτική ενεργότητα των αναγώγιμων καταλυτών M_xO_y/Al_2O_3 εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα σε μεταλλικό οξείδιο και από το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι καταλύτες 60% MnO_x , 90% CeO_2 και 5% CuO υποστηριγμένοι σε Al_2O_3 , οι οποίοι, κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορούν να πετυχαίνουν πλήρη μετατροπή τολουολίου σε CO_2 στους $350^\circ C$.
- Η προσθήκη Pt σε καταλύτες M_xO_y/Al_2O_3 οδηγεί στην βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας στην περίπτωση των καταλυτών M_xO_y/Al_2O_3 ($M = Mn, Ce, Mg$) ώστε η πλήρης μετατροπή τολουολίου να επιτυγχάνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή $240-260^\circ C$. Αντίθετα στην περίπτωση καταλυτών χαλκού η καταλυτική ενεργότητα ουσιαστικά δεν βελτιώνεται.
- Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών $Pt/M_xO_y/Al_2O_3$ ($M = Mn, Ce, Cu, Mg$), πρακτικά, δεν εξαρτάται από το μέγεθος κρυσταλλιτών, την φύση του M_xO_y ούτε από την ποσότητα του, γεγονός που υποδηλώνει ότι στα υλικά αυτά η καταλυτική ενεργότητα ελέγχεται κυρίως από το διασπαρμένο μέταλλο, Pt.

4.8 Βιβλιογραφία

- [1] J. Carpentier, J.F. Lamonier, S. Siffert, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Appl. Catal. A 234 (2002) 91.
- [2] M. Paulis, H. Peyrard, M. Montes, J. Catal. 199 (2001) 30.
- [3] J.C.S. Wu, T.-Y. Chang, Catal. Today 44 (1998) 111.
- [4] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B 15 (1998) 75.
- [5] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, Appl. Catal. B 44 (2003) 325.
- [6] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Catal. Today 54 (1999) 81.
- [7] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Appl. Catal. B 40 (2003) 43.
- [8] T. Takeguchi, S. Aoyama, J. Ueda, R. Kikuchi, K. Eguchi, Top. Catal. 23 (2003) 159.
- [9] R. Brayner, D. dos Santos Cunha, F. Bozon-Verduraz, Catal. Today 78 (2003) 419.
- [10] T.-K. Tseng, H. Chu, T.-H. Ko, L.-K. Chung, J. Hazard. Mater. 122 (2005) 155.
- [11] A. Janbey, W. Clark, E. Noordally, S. Grimes, S. Tahir, Chemosphere 52 (2003) 1041.
- [12] J. Tsou, L. Pinard, P. Magnoux, J.L. Figueiredo, M. Guisnet, Appl. Catal. B 46 (2003) 371.
- [13] C. Zhang, H. He, K. Tanaka, Catal. Commun. 6 (2005) 211.
- [14] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, Appl. Catal. B: Env. 13 (1997) 175
- [15] H. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Koh, S. Ho Lee, B. R. Min, Appl. Catal A: General 280 (2005) 125.
- [16] P. Chantaravitoon, S. Chavadej, J. Schwank, Chem. Eng. J. 97 (2004) 161.
- [17] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, J. Catal. 178 (1998) 214.
- [18] Ching-Huei Wang, Shiow-Shyung Lin, Appl. Catal. A: Gen. 268 (2004) 227.
- [19] D. Delimaris, T. Ioannides, Appl. Catal. B: Environ 84 (2008) 303.
- [20] H. Rajesh, U.S. Ozkan, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1622.
- [21] T. García, B. Solsona, S.H. Taylor, Appl. Catal. B 66 (2006) 92.
- [22] C. Hettige, K.R.R. Mahanama, D.P. Dissanayake, Chemosphere 43 (2001) 1079.
- [23] S.-C. Kim, J. Hazard. Mater. 91 (2002) 285.

- [24] G. Pecchi, P. Reyes, T. López, R. Gómez, J. Non-Cryst. Solids 345&346 (2004) 624.
- [25] V.A. de la Peña O'Shea, M.C. Álvarez-Galván, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, Appl. Catal. B 57 (2005) 191.
- [26] B. Grbic, N. Radic, B. Markovic, P. Stefanov, D. Stoychev, Ts. Marinova, Appl. Catal. B 64 (2006) 51.
- [27] R.S.G. Ferreira, P.G.P. de Oliveira, F.B. Noronha, Appl. Catal. B 50 (2004) 243.
- [28] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, Appl. Catal. A 234 (2002) 65.
- [29] A. Zieba, T. Banaszak, R. Miller, Appl. Catal. A: General 124 (1995) 47.
- [30] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Acat mater. 49 (2001) 419.
- [31] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Catal. Today 127 (2007) 319.
- [32] R.J.H. Grisel, C.J. Weststrate, A. Goossens, M.W.J. Crajé, A.M. van der Kraan, B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today 72 (2002) 123.
- [33] R.J.H. Grisel, B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today 64 (2001) 69.
- [34] C.H. Wang, Chemosphere 55 (2004) 11.
- [35] S.-C. Kim, J. Hazard. Mater. B91 (2002) 285.
- [36] M. Labaki, J-F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs, Thermochem. Acta 427 (2005) 193.
- [37] H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J-F. Lamonier, A. Aboukaïs, Catal. Today 119 (2007) 317.
- [38] F. Bertinchamps, C. Grégoire, E.M. Gaigneaux, Appl. Catal. B 66 (2004) 10.
- [39] W.B. Li, W.B. Chu, M. Zhuang, J. Hua, Catal. Today 93-95 (2004) 205.
- [40] Z.Y. ding, L. Li, D. Wade, E.F. Gloyna, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 1707.
- [41] F. Severino, J. Brito, O. Carias, J. Laine, J. Catal. 102 (1986) 172.
- [42] M.C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86 (1990) 3027.
- [43] M.C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 1795.
- [44] H. Cordatos, D. Ford, R.J. Gorte, J. Phys. Chem. 100 (1996) 18128.
- [45] H. Cordatos, T. Bunluesin, J. Stubenrauch, J.M. Vohs, R.J. Gorte, J. Phys. Chem. 100 (1996) 785.
- [46] E.S. Putna, B. Sherek, R.J. Gorte, Appl. Catal. B 17 (1998) 101.

- [47] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, J. Catal. 240 (2006) 114.
- [48] M.C. Álvarez-Galván, V.A. de la Peña O'Shea, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, Catal. Commun. 4 (2003) 223.
- [49] M.C. Álvarez-Galván, B. Pawalec, V.A. de la Peña O'Shea, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, Appl. Catal. B 51 (2004) 83.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Η ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ ΣΕ ΜΙΚΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ γ - Al_2O_3

5.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα μικτά οξείδια μετάλλων αποκτούν όλο και μεγαλύτερη σημασία στις καταλυτικές αντιδράσεις λόγω της ενεργότητας τους, της θερμικής τους σταθερότητας και του μικρού τους κόστους σε σύγκριση με εκείνων των καταλυτών ευγενών μετάλλων. Οι καταλύτες σύνθετων (μικτών) μεταλλικών οξειδίων έχουν δείξει μεγάλη ενεργότητα στην αντίδραση οξείδωσης των VOCs, η οποία, σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι συγκρίσιμη με εκείνη των διασπαρμένων μετάλλων [1-3].

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου παρουσία περίσσειας οξυγόνου σε σύνθετους καταλύτες μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 μεγάλης επιφάνειας. Εξετάστηκε η καταλυτική ενεργότητα διαφόρων συνδυασμών οξειδίων CuO , CeO_2 και MnO_x υποστηριγμένων

σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην αντίδραση οξειδωσης του τολουολίου. Πραγματοποιήθηκε μελέτη για την αντίδραση οξειδωσης του τολουολίου στους βέλτιστους σύνθετους καταλύτες, και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα που ελήφθησαν από υποστηριγμένα απλά μεταλλικά οξείδια. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης TPD και αναγωγής TPR με H_2 και CO , με σκοπό να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο η φύση του φορέα αλλά και των μεταλλικών οξειδίων επηρεάζει την ισχύ ρόφησης του τολουολίου, καθώς και για τον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των καταλυτικών δειγμάτων.

5.2 Επίδραση της σύστασης και της φόρτισης δυαδικών οξειδίων μετάλλων M_xO_y ($\text{M}=\text{Mn}$, Ce , Cu) υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην καταλυτική ενεργότητα.

Μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα διαφόρων συνδυασμών οξειδίων CuO , CeO_2 και MnO_x υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην αντίδραση οξειδωσης του τολουολίου. Ο φορέας που χρησιμοποιήθηκε είναι $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγάλης ειδικής επιφάνειας (Engelhard, $180 \text{ m}^2/\text{g}$) ώστε όλα τα δείγματα να έχουν αρκετά μεγάλη διασπορά των ενεργών φάσεων. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

5.2.1 Καταλύτες $\text{CuO-MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Η επίδραση της φόρτισης MnO_x (16.4-60% κ.β.) και CuO (5-15% κ.β.) στην καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε σε καταλύτες μικτών οξειδίων χαλκού και μαγγανίου διασπαρμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στο Κεφάλαιο 4 (4.5.2), βρέθηκε ότι για τους καταλύτες $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, η βέλτιστη ποσότητα φόρτισης σε MnO_x είναι 60% και για αυτό οι τρεις από τους τέσσερες καταλύτες περιέχουν 60% MnO_x . Για τους καταλύτες $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, η βέλτιστη ποσότητα φόρτισης σε CuO βρέθηκε να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (5-15 % κ.β.) και ο καταλύτης 5% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι ο πιο ενεργός (Κεφάλαιο 4). Ο καταλύτης 15% $\text{CuO-16.4\%MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρασκευάστηκε σε αυτή την αναλογία ώστε ο ατομικός λόγος του χαλκού και του μαγγανίου να είναι μονάδα ($\text{Cu} : \text{Mn} = 1$).

Σχήμα 5.1: Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καταλύτες 5-15% CuO και 16.4-60% MnO_x υποστηριγμένων σε Al₂O₃ μεγάλης ειδικής επιφάνειας.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στο Σχήμα 5.1, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή του τολουολίου (X_{tol}) συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάθε καταλύτη. Παρατηρείται ότι, κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης, ο πιο ενεργός καταλύτης σε αυτό το σετ είναι ο 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃, ο οποίος παρουσιάζει μετρήσιμη μετατροπή τολουολίου (X_{tol}) στους 200°C. Η καταλυτική του ενεργότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνει σε πλήρη μετατροπή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 320°C. Ακολουθεί ο καταλύτης 15%CuO-60%MnO_x, ο οποίος ενεργοποιείται σε λίγο μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T > 220^\circ\text{C}$) και η απαιτούμενη θερμοκρασία για να επιτευχθεί 98% καύση τολουολίου (T_{98}) είναι 320°C. Ο καταλύτης με περιεκτικότητα 5% σε CuO παρουσιάζει παρόμοια καμπύλη μετατροπής με εκείνη του προηγούμενου δείγματος, είναι ενεργός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 220°C και επιτυγχάνει 85% οξείδωση τολουολίου (T_{85}) στους 300°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($T > 300^\circ\text{C}$), όμως, η μετατροπή του τολουολίου αυξάνεται σχετικά αργά με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε σύγκριση με τα προηγούμενα δείγματα, ώστε για επιπλέον μετατροπή τολουολίου κατά 10% να απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας κατά 60°C. Τέλος, ο καταλύτης 15% CuO-

16.4% $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει σχετική μικρότερη ενεργότητα καθώς η καμπύλη μετατροπής είναι μετατοπισμένη προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Γενικά, όμως, η διαφορές στην ενεργότητα των καταλυτών της ομάδας αυτής είναι μικρές μιας που η διαφορά στη ενεργότητα ανάμεσα στο ενεργότερο καταλύτη και το λιγότερο ενεργό οδηγεί σε μετατοπισμένη της καμπύλη μετατροπής μόνο κατά 40°C.

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.1 μπορούν να εξηγηθούν από την ερμηνεία των επιδράσεων της φόρτισης σε M_xO_y και της διασποράς (ή του μεγέθους των κρυσταλλιτών) των ενεργών φάσεων. Τα πειράματα XRD (Σχήμα 4.16c), που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο έδειξαν ότι η φόρτιση σε χαλκό μέχρι 10% οδηγεί στη δημιουργία μεταλλικών οξειδίων που χαρακτηρίζονται από μεγάλη διασπορά του οξειδίου του χαλκού ώστε να μην εντοπίζεται καμία χαρακτηριστική του κορυφή. Η αύξηση της ποσότητας του σε 15% ή περισσότερο προκαλεί την εμφάνιση έντονων χαρακτηριστικών κορυφών της φάσης CuO και σαφώς μικρότερη διασπορά. Έτσι, η βέλτιστη περιεκτικότητα σε CuO είναι 10% και η μεγάλη αυτή ενεργότητα αποδίδεται στην καλή διασπορά του χαλκού όταν βρίσκεται σε μικρή ποσότητα (5-10%), γεγονός που δεν ισχύει για τον καταλύτη με τη φόρτιση σε 15%. Επίσης, αν συγκρίνουμε με το καταλύτη που περιέχει 5% CuO , ο οποίος χαρακτηρίζεται επίσης από μικρή διασπορά, η αύξηση της φόρτισης σε ενεργή φάση, από 5 σε 10%, είναι ο παράγοντας που οδηγεί στην υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Η μεγάλη διασπορά του CuO στον καταλύτη διαπιστώνεται στα φάσματα XRD του Σχήματος 5.4A που παρουσιάζεται παρακάτω. Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη ποσότητα του CuO και η συμμετοχή της άλλης ενεργής φάσης (MnO_x) είναι οι παράγοντες που οδηγούν στη σημαντική ενεργότητα του καταλύτη 10% CuO -60% $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Τα συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Li et al. [4], οι οποίοι εξέτασαν την καταλυτική ενεργότητα μίας σειράς από μικτά μεταλλικά οξείδια μαγγανίου, τα οποία παρασκευάστηκαν με την μέθοδο αντίστροφου μικρο-γαλακτώματος (reverse microemulsion), και συμπέραναν ότι ο καταλύτης Cu-Mn παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενεργότητα στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου. Οι Vu et al. [5] ανέφεραν πως ο καταλύτης $\text{MnCuO}_x/\text{TiO}_2$, ο οποίος παρασκευάστηκε με την μεθόδου υγρού εμποτισμού, παρουσιάζει μεγάλη ενεργότητα στην οξείδωση του χλωροβενζολίου (chlorobenzene). Οι Palacio et. al [6] παρασκεύασαν καταλύτες χαλκού-βαναδίου, οι οποίοι κατεργάστηκαν θερμικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες παίρνοντας έτσι

καταλύτες με διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις, και μελέτησαν την δραστηριότητα τους στην καύση του τολουολίου. Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας των δειγμάτων οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Αξίζει να σημειωθεί πως στα λιγότερο ενεργά δείγματα παρατηρήθηκε η παρουσία ποσότητας CO στα προϊόντα, κάτι που δε συμβαίνει στα πειράματα που παρουσιάζονται εδώ.

5.2.2 Καταλύτες $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Η επίδραση της φόρτισης διαφορετικών ποσοτήτων MnO_x και CeO_2 στην καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε σε καταλύτες μικτών οξειδίων μαγγανίου και δημητρίου υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4 (4.5.2) παρασκευάστηκαν δείγματα που αποτελούνται από 20-50% MnO_x και 30-60 % CeO_2 κ.β, ώστε να είναι η φόρτιση σε CeO_2 μεγαλύτερη από την περιεκτικότητα σε MnO_x στα περισσότερα δείγματα. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από σύνθετους καταλύτες οξειδίων του μαγγανίου και του δημητρίου συνοψίζονται στο Σχήμα 5.2, όπου παρουσιάζεται το X_{tol} συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι ο πιο ενεργός καταλύτης σε αυτό το σετ είναι ο 30% MnO_x -50% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ο οποίος παρουσιάζει μετρήσιμη μετατροπή τολουολίου (X_{tol}) στους 200°C. Η καταλυτική του ενεργότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνει σε 98% μετατροπή τολουολίου στους 280°C. Οι υπόλοιποι καταλύτες, με εξαίρεση τον 50% MnO_x -30% CeO_2 παρουσιάζουν παραπλήσιες καμπύλες μετατροπής, ενεργοποιούνται στη θερμοκρασιακή περιοχή 220-240°C και πετυχαίνουν την πλήρη μετατροπή στην θερμοκρασιακή περιοχή των 340-360°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης 50% MnO_x -30% CeO_2 (Σχήμα 5.2), που παρουσιάζει την χαμηλότερη ενεργότητα, είναι το μοναδικό δείγμα του σετ που χαρακτηρίζεται από ποσότητα φόρτισης σε οξείδιο του μαγγανίου μεγαλύτερη από εκείνη του οξειδίου του δημητρίου.

Σε ανάλογα αποτελέσματα κατάληξαν ο Delimaris και ο Ioannides [2], οι οποίοι παρασκεύασαν καταλύτες μικτών οξειδίων $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ με τη μέθοδο της καύσης και ερεύνησαν την καταλυτική συμπεριφορά τους στην οξείδωση του τολουολίου και άλλων VOC. Οι ερευνητές βρήκαν ότι οι καταλύτες $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ενεργότητα και απέδωσαν την υψηλή δραστηριότητα των καταλυτών Mn-Ce στην αλληλεπίδραση μεταξύ των οξειδίων MnO_x και CeO_2 , αλλά και στην μεγάλη τους επιφάνεια. Οι Chen et. al. [7] ανέφεραν πως ο καταλύτης

με την υψηλότερη δραστηριότητα για την υγρή οξείδωση της φαινόλης είναι αυτός με λόγο Mn/Ce περίπου ίσο με τη μονάδα.

Σχήμα 5.2: Μετατροπή τολουολίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καταλύτες διαφορετικής φόρτισης MnO_x- CeO₂ υποστηριγμένων σε Al₂O₃ μεγάλης ειδικής επιφάνειας.

Σύγκριση των αποτελεσμάτων των σύνθετων καταλυτών MnO_x-CeO₂/Al₂O₃ (Σχήμα 5.2) με εκείνα των απλών καταλυτών MnO_x/Al₂O₃ και CeO₂/Al₂O₃ (Σχήμα 4.17) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, πιθανότατα, ο ρόλος του οξειδίου του δημητρίου, στο σύνθετο καταλύτη, είναι να αρχίζει την αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ το οξείδιο του μαγγανίου επιταχύνει την καταλυτική δράση ώστε να επιτυγχάνεται η πλήρης οξείδωση σε χαμηλές θερμοκρασίες.

5.2.3 Καταλύτες CuO-CeO₂/Al₂O₃.

Η επίδραση της φόρτισης CuO και CeO₂ στην καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε σε καταλύτες μικτών οξειδίων χαλκού και δημητρίου διασπαρμένων σε γ-Al₂O₃. Αποτελέσματα από το Κεφάλαιο 4 (4.5.2) δείχνουν ότι η βέλτιστη συμπεριφορά καταλυτών χαλκού παρουσιάζεται όταν ο χαλκός βρίσκεται σε μικρή

ποσότητα (Σχήμα 4.18Α), ενώ στην περίπτωση οξειδίων του δημητρίου η φόρτιση του θα πρέπει να είναι όσο δυνατόν μεγαλύτερη μιας που η ενεργότητα του $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ βελτιώνεται μονοτονικά από 5% έως 90% (Σχήμα 4.17Β). Με βάση αυτά τα αποτελέσματα παρασκευάστηκαν δείγματα που αποτελούνται από 5-20%CuO και 50-95 % CeO_2 κ.β. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στο Σχήμα 5.3, όπου παρουσιάζεται το X_{tol} συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης 15%CuO-75% CeO_2 , ο οποίος ενεργοποιείται στους 220°C και φτάνει σε πλήρη μετατροπή τολουολίου στους 320°C. Ακολουθούν οι καταλύτες 20%CuO-70% CeO_2 και 10%CuO-80% CeO_2 , οι οποίοι παρουσιάζουν παραπλήσιες καμπύλες μετατροπής, ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 220°C και πετυχαίνουν την πλήρη μετατροπή στην θερμοκρασιακή περιοχή των 340-360°C. Ο καταλύτης 5%CuO-80% CeO_2 παρουσιάζει παρόμοια ενεργότητα με τα προηγούμενα δείγματα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($T > 320^\circ\text{C}$), όμως, η μετατροπή του τολουολίου αυξάνεται πιο αργά με αύξηση της θερμοκρασίας και η πλήρης μετατροπή επιτυγχάνεται στους 400°C. Τέλος, οι καταλύτες με περιεκτικότητα 5% σε CuO και 50%, 95% σε CeO_2 παρουσιάζουν τη χαμηλότερη ενεργότητα σε αυτή τη σειρά και η καμπύλες μετατροπής τους είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες κατά περισσότερο από 100 °C σε σύγκριση με τον βέλτιστο καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης 5%CuO/ CeO_2 (Σχήμα 5.3), που παρουσιάζει την χειρότερη ενεργότητα, είναι το μοναδικό δείγμα του σετ που δεν περιέχει $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, αφού το CuO είναι υποστηριγμένο σε CeO_2 (εμπορικός φορέας), γεγονός που υποδεικνύει το σημαντικό ρόλο που παίζει ο αδρανής φορέας ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) και η μεγάλη ειδική επιφάνεια που εξασφαλίζεται από την παρουσία του.

Σε ανάλογα αποτελέσματα κατάληξαν οι Delimaris et. al [8], οι οποίοι μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά των μικτών οξειδίων CuO- CeO_2 , που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της καύσης, στην οξείδωση του τολουολίου και βρήκαν ότι οι καταλύτες $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}$ και $\text{Cu}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}$ παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ενεργότητα. Ο Wang και οι συνεργάτες του [9] μελέτησαν την οξείδωση του τολουολίου σε καταλύτες CuO (5% κ.β.) υποστηριγμένους σε διαφορετικούς φορείς, CeO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και V_2O_5 , οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την μεθόδου εμποτισμού. Οι συγγραφείς βρήκαν πως ο καταλύτης CuO- CeO_2 παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά και απέδωσαν την υψηλή δραστηρότητά του στην καλύτερη διασπορά του σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα και στην αυξημένη ικανότητά

του προς απορρόφηση του O_2 και του τολουολίου, αν και δεν έχει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια .

Σχήμα 5.3: Μετατροπή τολουολίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καταλύτες διαφορετικής φόρτισης CuO-CeO₂ υποστηριγμένους σε Al₂O₃ μεγάλης ειδικής επιφάνειας.

5.3 Καταλυτική συμπεριφορά των βέλτιστων σύνθετων καταλυτών και σύγκριση τους με τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξείδια

Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 5.1, 5.2 και 5.3 δείχνουν ότι οι καταλύτες των μικτών οξειδίων 10%CuO-60%MnO_x, 30%MnO_x-50%CeO₂ και 15%CuO-75%CeO₂ υποστηριγμένοι σε γ-Al₂O₃ παρουσιάζουν την βέλτιστη ενεργότητα. Η συμπεριφορά των καταλυτών αυτών, σε σύγκριση με αυτή των αντίστοιχων απλών οξειδίων, μελετήθηκε περαιτέρω. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (XRD), φυσικής ρόφησης N₂ (BET). Μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα και υπολογίστηκε ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης. Επιπλέον, έγιναν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης TPD και αναγωγής TPR με H₂ και CO.

Διερευνήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του τολουολίου και της παρουσίας δεύτερου VOC (προπανίου) ή υδρατμών στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων προσαρμόστηκαν σε εμπειρική εκθετική εξίσωση (Power Law), από την οποία προέκυψαν οι τάξεις των αντιδρώντων, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καθώς και η αντίστοιχη εξίσωση ρυθμού.

5.3.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών

Οι καταλύτες μικτών και απλών μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε γ - Al_2O_3 χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια με χρήση της τεχνικής BET. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού που ελήφθησαν συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1. Παρατηρείται, ότι η ειδική επιφάνεια διαφέρει σημαντικά μεταξύ των καταλυτών. Αυτή η διαφορά εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε μεταλλικό οξείδιο (M_xO_y), αφού η προσθήκη μικρής ποσότητας μεταλλικού οξειδίου, οδηγεί σε σχετικά μικρή μείωση στην ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με το φορέα (γ - Al_2O_3 Engelhard, $183 \text{ m}^2/\text{g}$). Πιο συγκριμένα, η ειδική επιφάνεια των καταλυτών που περιέχουν 10-30% κ.β. μεταλλικού οξειδίου κυμαίνεται από 122 έως $152 \text{ m}^2/\text{g}$. Περαιτέρω αύξηση της φόρτισης σε M_xO_y , οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση της επιφάνειας. Αυτή η μείωση της ειδικής επιφάνειας, πιθανότατα, προκαλείται από το φράξιμο των πόρων του φορέα Al_2O_3 από τους κρυσταλλίτες των διασπαρμένων οξειδίων μετάλλων. Οι καταλύτες που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε μεταλλικό οξείδιο, χαρακτηρίζονται από μεγάλη μείωση της επιφάνειας τους, η οποία κυμαίνεται από $21 \text{ m}^2/\text{g}$ για τον καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ έως $84 \text{ m}^2/\text{g}$ για το 50%CeO₂/Al₂O₃ (Πίνακας 5.1).

Οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων χαρακτηρίστηκαν επίσης με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Τα φάσματα που ελήφθησαν από τα υποστηριγμένα σύνθετα και τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξείδια παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των M_xO_y υπολογίστηκε από το πλάτος των κορυφών περίθλασης στο ήμισυ του ύψους τους (Εξίσωση Sherrer) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 5.1. Παρατηρείται ότι οι καταλύτες σύνθετων μεταλλικών οξειδίων χαρακτηρίζονται από μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, το οποίο κυμαίνεται από 4.1 nm για τον καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ έως 7.5 nm για τους καταλύτες 10%CuO-60%MnO_x και 30%MnO_x-50%CeO₂. Τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξείδια που αποτελούνται από υποστηριγμένο CeO₂ ή 10%CuO χαρακτηρίζονται επίσης από μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών (8.13-12.3 nm), αλλά μεγαλύτερο από εκείνο των σύνθετων καταλυτών. Αντίθετα, το μέσο μέγεθος

κρυσταλλιτών των καταλυτών απλών οξειδίων μαγγανίου και 15%CuO λαμβάνει μεγάλες τιμές (19.7-33.9 nm)

Πίνακας 5.1: Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και μέγεθος κρυσταλλιτών των καταλυτών σύνθετων και των αντίστοιχων απλών μεταλλικών οξειδίων

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Φάση	Μέγεθος κρυσταλλιτών $d(\text{M}_x\text{O}_y)(\text{nm})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Engelhard)	183	Al_2O_3	5.1
10%CuO-60%MnO _x /Al ₂ O ₃	49.5	MnO _x	7.5
10%CuO/Al ₂ O ₃	152	Al_2O_3	12.3
60%MnO _x /Al ₂ O ₃	53	MnO _x	19.7
15%CuO-75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	21	CeO ₂	4.1
15%CuO/Al ₂ O ₃	151	CuO	33.9
75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	89.6	CeO ₂	8.5
30%MnO _x -50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	79	CeO ₂	7.5
30%MnO _x /Al ₂ O ₃	122	MnO _x	33.7
50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	83.6	CeO ₂	8.3

Τα φάσματα XRD του καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x και των επιμέρους απλών μεταλλικών οξειδίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4Α. Στην περίπτωση του 10%CuO, παρατηρείται ότι εμφανίζονται κορυφές περίθλασης που ανήκουν μόνο στον φορέα (Al_2O_3), γεγονός που υποδεικνύει την μεγάλη διασπορά του CuO και την μικρή κρυσταλλικότητα. Ωστόσο, ο καταλύτης 10%CuO-60%MnO_x και ο επιμέρους καταλύτης μαγγανίου δείχνουν επιπλέον κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε οξείδια του μαγγανίου (MnO_2 , MnO και Mn_2O_3). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο σύνθετος καταλύτης έχει μεγάλη διασπορά ως προς το χαλκό μιας που δεν διακρίνεται καμία κορυφή του όπως στην περίπτωση του απλού καταλύτη χαλκού. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων του μαγγανίου που παρουσιάζει ο καταλύτης Mn-Cu χαρακτηρίζονται από πολύ μικρότερη ένταση σε σύγκριση με τον καταλύτη μαγγανίου, γεγονός που φανερώνει ότι η παρουσία του χαλκού στο σύνθετο καταλύτη οδηγεί σε καλύτερη διασπορά ως προς το μαγγάνιο.

Σχήμα 5.4: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των σύνθετων καταλύτων (A) CuO-MnO_x, (B) MnO_x-CeO₂ και (C) CuO-CeO₂ υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, και σύγκριση με τα αντίστοιχα υποστηριγμένα απλά οξειδία.

Τα φάσματα XRD του σύνθετου καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂ και των αντίστοιχων υποστηριγμένων απλών μεταλλικών οξειδίων, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4B. Παρατηρείται ότι στα φάσματα του καταλύτη 30%MnO_x διακρίνονται κορυφές που χαρακτηρίζουν 3 τύπους οξειδίου του μαγγανίου, οι οποίοι είναι MnO₂, MnO και Mn₂O₃. Το MnO₂ είναι η κύρια φάση μιας που οι περισσότερες κορυφές (σχεδόν όλες) είναι χαρακτηριστικές του και είναι πολύ πιο έντονες σε σύγκριση με τις κορυφές των άλλων τύπων MnO_x. Όσον αφορά το υποστηρισμένο οξείδιο του δημητρίου (50%CeO₂), οι κορυφές που εμφανίζονται ανήκουν σε γ-Al₂O₃ και CeO₂, η οποία κυριαρχεί και είναι η μόνη μορφή οξειδίου του δημητρίου που σχηματίζεται (Σχήμα 5.4B). Στο φάσμα XRD του σύνθετου καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂, εντοπίζονται μόνο δύο χαρακτηριστικές κορυφές του MnO₂ ενώ όλες οι υπόλοιπες κορυφές ανήκουν στο CeO₂. Από το φάσμα του σύνθετου καταλύτη παρατηρείται ότι δεν σχηματίζεται καμία καινούρια φάση.

Η απουσία κορυφών οξειδίου του μαγγανίου σε δείγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε δημήτριο, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία τόσο σε καταλύτες που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση [7,10-12], όσο και σε άλλους που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της καύσης [2,13] και αποδίδεται στην δημιουργία στερεού διαλύματος μεταξύ του Mn₂O₃ και του CeO₂ λόγω της ομοιότητας στη δομή τους. Οι Kang et. al [14] υποστηρίζουν ότι το όριο διαλυτότητας των ιόντων Mn²⁺ στο CeO₂, τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη συμβατότητα από το Mn³⁺ με το Ce⁴⁺, είναι περίπου 5-10% (ατομικός λόγος) μετά από θερμική επεξεργασία στους 1300°C.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της τεχνικής περίθλασης (XRD) του σύνθετου καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ και των αντίστοιχων υποστηριγμένων απλών μεταλλικών οξειδίων, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4C. Οι κορυφές που εμφανίζονται στον καταλύτη 15%CuO αντιστοιχούν σε CuO και γ-Al₂O₃, οι κορυφές CuO χαρακτηρίζονται από υψηλή ένταση. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο φάσμα του δείγματος 10%CuO (Σχήμα 5.4A) δεν εμφανίστηκε καμία κορυφή CuO αντίθετα με το 15%CuO, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών CuO λόγω της αύξησης της ποσότητας του CuO από 10% σε 15%. Τα φάσματα του απλού οξειδίου 75%CeO₂ και του καταλύτη μικτών οξειδίων 15%CuO-75%CeO₂ παρουσιάζουν κορυφές που αντιστοιχούν μόνο σε CeO₂, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία του CeO₂ βοηθά στην καλύτερη διασπορά του CuO. Ανάλογα συμπεράσματα αναφέρονται στην βιβλιογραφία [15,20]. Η απουσία κορυφών οξειδίου του χαλκού σε δείγματα μικτών οξειδίων έχει αποδοθεί είτε στην πολύ καλή

διασπορά του [15-18] είτε στον σχηματισμό στερεού διαλύματος μεταξύ Cu και Ce [19,20].

5.3.2 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας

Η καταλυτική ενεργότητα των μικτών οξειδίων που παρουσίασαν βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ($10\%\text{CuO}-60\%\text{MnO}_x$, $30\%\text{MnO}_x-50\%\text{CeO}_2$, $15\%\text{CuO}-75\%\text{CeO}_2$) και των αντίστοιχων απλών οξειδίων (υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) μελετήθηκε εκτενέστερα. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.5, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή τολουολίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι καμπύλες μετατροπής των καταλυτών $10\%\text{CuO}$, $15\%\text{CuO}$ και $50\%\text{CeO}_2$ έχουν ξαναπαρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 4 (Σχήματα 4.17 και 4.18) ενώ οι καμπύλες των μικτών οξειδίων παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1, 5.2 και 5.3. Παρατηρείται ότι η καμπύλη μετατροπής των μικτών οξειδίων είναι μετατοπισμένη κατά τουλάχιστον 50°C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.

Σχήμα 5.5: Μετατροπή του τολουολίου σε καταλύτες μικτών οξειδίων (A) CuO-MnO_x, (B) MnO_x-CeO₂ και (C) CuO-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ σε σύγκριση με τα επιμέρους υποστηριγμένα απλά οξείδια.

Σύγκριση του μικτού οξειδίου 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ με το μηχανικό μίγμα των αντίστοιχων απλών οξειδίων

Η καταλυτική ενεργότητα των μεταλλικών οξειδίων CuO και MnO_x εξετάστηκε σε μηχανικό μίγμα των υποστηριγμένων απλών οξειδίων 10%CuO/γ-Al₂O₃ και 60%MnO_x/γ-Al₂O₃ (60 mg από κάθε οξείδιο) με σκοπό να συγκριθεί με την δραστικότητα του αντίστοιχου σύνθετου καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃, (Σχήμα 5.6). Παρατηρείται ότι ενώ ο καταλύτης των μικτών οξειδίων είναι ενεργός στους 200°C και φτάνει σε πλήρη μετατροπή τολουολίου στους 320°C, το μηχανικό μίγμα ενεργοποιείται σε λίγο μεγαλύτερες θερμοκρασίες (T>220°C) και η απαιτούμενη θερμοκρασία για να επιτευχθεί η πλήρης μετατροπή είναι 340°C. Επομένως, οι καταλύτες μικτών οξειδίων παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα από το αντίστοιχο μηχανικό μίγμα, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών οξειδίων στην επιφάνεια του φορέα. Στην βιβλιογραφία [21] αναφέρεται πως η ενεργότητα ενός φυσικού μίγματος Mn₂O₃-CeO₂ είναι χαμηλότερη από αυτή του καταλύτη Mn₂O₃-CeO₂ που παρασκευάστηκε με συγκαταβύθιση. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μηχανισμός συνέργειας μεταξύ του μαγγανίου και του δημητρίου.

Σχήμα 5.6: Μετατροπή του τολουολίου σε καταλύτη μικτών οξειδίων CuO-MnO_x υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ σε σύγκριση με το αντίστοιχο μηχανικό μίγμα των επιμέρους απλών οξειδίων.

Ένας καλύτερος τρόπος σύγκρισης της καταλυτικής ενεργότητας διαφορετικών καταλυτών, είναι μέσω του εγγενούς ρυθμού της αντίδρασης, ο οποίος εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα στους τρεις βέλτιστους καταλύτες σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$), στα οποία μετρήθηκε ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τα απλά μεταλλικά οξείδια υποστηριγμένα σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από το σύνθετο καταλύτη $10\%\text{CuO}-60\%\text{MnO}_x$ και τα επιμέρους απλά μεταλλικά οξείδια φαίνονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 5.7. Παρατηρείται ότι ο σύνθετος καταλύτης $10\%\text{CuO}-60\%\text{MnO}_x$ παρουσιάζει ρυθμό αντίδρασης, ο οποίος στους 310°C είναι 5-6 φορές μεγαλύτερος από εκείνο των αντίστοιχων απλών οξειδίων $60\%\text{MnO}_x$ και $10\%\text{CuO}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες απλών οξειδίων $60\%\text{MnO}_x$ και $10\%\text{CuO}$, πρακτικά, παρουσιάζουν την ίδια ενεργότητα. Τα αποτελέσματα δείχνουν την ύπαρξη συνέργειας μεταξύ των δύο ενεργών φάσεων (CuO και MnO_x) στην επιφάνεια του μικτού καταλύτη. Οι αναλύσεις των φασμάτων XRD (Σχήμα 5.4A) του σύνθετου καταλύτη $\text{CuO-MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ δεν δείχνουν το σχηματισμό κάποιας καινούργιας φάσης σε σύγκριση με τα φάσματα των επιμέρους απλών οξειδίων. Αυτό επιβεβαιώνει την πιθανότητα ύπαρξης συνέργειας ή κάποιας μορφής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο ενεργών φάσεων (CuO και MnO_x). Είναι, επίσης, πιθανόν ότι μία από τις δύο φάσεις (Mn ή Cu) του μικτού οξειδίου ενεργοποιεί την άλλη. Οι Morales et. al. [22] μελέτησαν την συμπεριφορά των καταλυτών Mn_xCu_y στην οξείδωση της αιθανόλης και υποστήριξαν πως μικρές ποσότητες χαλκού εμποδίζουν την κρυστάλλωση του οξειδίου του μαγγανίου. Η ατελής κρυσταλλική δομή του οξειδίου του μαγγανίου πιθανώς ευνοεί το σχηματισμό ατελειών οξυγόνου και με τον τρόπο αυτό βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά για την καύση της αιθανόλης προς CO_2 [22].

Από τις κλίσεις των ευθειών του Σχήματος 5.7 υπολογίστηκαν οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης (Πίνακας 5.2). Παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης, ενώ ο σύνθετος καταλύτης CuO-MnO_x παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η φαινόμενη ενέργεια

Σχήμα 5.7: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού κατανάλωσης του τολουολίου στο σύνθετο καταλύτη CuO-MnO_x υποστηριγμένο σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξειδία.

Πίνακας 5.2: Οι ενέργειες ενεργοποίησης των σύνθετων και απλών υποστηριγμένων μεταλλικών οξειδίων για την αντίδραση οξείδωσης τολουολίου.

Καταλύτης	Ενέργεια ενεργοποίησης, E _a (kcal/mol)
10%CuO-60%MnO _x /Al ₂ O ₃	57.5
60%MnO _x / Al ₂ O ₃	42.3
10%CuO/Al ₂ O ₃	36.7
30%MnO _x -50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	37.1
50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	18.3
30%MnO _x /Al ₂ O ₃	37.6
15%CuO-75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	41
15%CuO/Al ₂ O ₃	23.5
75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	26.6

ενεργοποίησης της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την φύση του διασπαρμένου μεταλλικού οξειδίου.

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε και στην περίπτωση του σύνθετου καταλύτη $30\%\text{MnO}_x\text{-}50\%\text{CeO}_2$ και των αντίστοιχων απλών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 5.8, όπου παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη του σχήματος 5.7. Ο καταλύτης μικτών οξειδίων μαγγανίου και δημήτριου παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργότητα από τους αντίστοιχους καταλύτες απλών οξειδίων. Ακολουθεί ο απλός καταλύτης $50\%\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και ο τελευταίος καταλύτης της σειράς είναι $30\%\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ο σύνθετος καταλύτης $30\%\text{MnO}_x\text{-}50\%\text{CeO}_2$ υποστηριγμένος σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Σχήμα 5.8) παρουσιάζει ενεργότητα 2 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του καταλύτη $50\%\text{CeO}_2$ και 11 φορές μεγαλύτερη ενεργότητα σε σύγκριση με τον καταλύτη $30\%\text{MnO}_x$, στους 310°C . Ο καταλύτης απλού οξειδίου του δημήτριου είναι 5 φορές πιο ενεργός από τον καταλύτη οξειδίου του μαγγανίου στην ίδια θερμοκρασία.

Η ενεργότητα των καταλυτών MnO_x για την οξείδωση ορισμένων VOC, π.χ. αιθανόλης [23,24], έχει συσχετιστεί με την ταυτόχρονη παρουσία ιόντων Mn^{4+} και Mn^{3+} , όπως και την ύπαρξη κενών Mn^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στα παραπάνω αποτελέσματα, παρόλο που οι καταλύτες δεν περιέχουν Mn^{4+} , εμφανίζεται υψηλή ενεργότητα υποδεικνύοντας ότι η ύπαρξη ιόντων Mn^{4+} δεν αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την υψηλή δραστηριότητα των καταλυτών MnO_x . Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των Trawczynski et. al. [25], οι οποίοι δεν παρατήρησαν ιόντα Mn^{4+} στα δείγματα MnO_x/YSZ , τα οποία παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα.

Όπως στην προηγούμενη περίπτωση (Σχήμα 5.7), τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την ύπαρξη φαινομένων συνέργειας μεταξύ των οξειδίων MnO_x και CeO_2 στο σύνθετο καταλύτη, γεγονός που οδηγεί στη υψηλή του ενεργότητα. Αξίζει να σημειωθεί πως τα φάσματα XRD (Σχήμα 5.4b) του καταλύτη μικτών οξειδίων δεν έδειξαν το σχηματισμό κάποιας καινούργιας φάσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης (Πίνακας 5.2) έχουν μεγάλες διαφορές ανάλογα με τον καταλύτη. Ο σύνθετος καταλύτης $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ και ο απλός καταλύτης $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ χαρακτηρίζονται από παρόμοιες ενέργειες ενεργοποίησης, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από εκείνη του $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα αποτελέσματα οδηγούν

στο συμπέρασμα ότι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης εξαρτάται σημαντικά από την φύση του διασπαρμένου μεταλλικού οξειδίου.

Σχήμα 5.8: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου στο σύνθετο καταλύτη MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένο σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.

Για λόγους σύγκρισης, κινητικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν επίσης στο μικτό καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂/Al₂O₃ και στα επιμέρους μονά οξείδια. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 5.9, όπου παρουσιάζεται ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Διαφορετικά αποτελέσματα παρατηρούνται αυτή την φορά, καθώς ο απλός καταλύτης 75%CeO₂ υποστηριγμένος σε Al₂O₃ φαίνεται να είναι πιο ενεργός από το σύνθετο καταλύτη, ενώ και οι δύο είναι ενεργότεροι από τον καταλύτη 15%CuO/Al₂O₃, όπως αναμενόταν. Αυτά τα αποτελέσματα, γενικά, δεν συμφωνούν με αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας που παρουσιάζονται στο Σχήματα 5.5C. Αυτή η συμπεριφορά ισχύει μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή στην περιοχή που έχουμε μικρή μετατροπή τολουολίου ($X < 15\%$), η οποία είναι και η κύρια συνθήκη σε αυτά τα κινητικά πειράματα. Αντίθετα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο

καταλύτης 15%CuO-75%CeO₂ γίνεται πιο ενεργός σε σχέση με τα απλά οξείδια (Σχήμα 5.5c). Τα φάσματα XRD (Σχήμα 5.4C) του σύνθετου καταλύτη δεν έδειξαν το σχηματισμό κάποιας καινούργιας φάσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια. Η μόνη φάση που παρατηρήθηκε είναι CeO₂, γεγονός που υποδηλώνει την μεγάλη διασπορά του CuO. Οδηγούμαστε, λοιπόν, στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν φαινόμενα συνέργειας ή αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο ενεργών φάσεων στην επιφάνεια του μικτού καταλύτη.

Σχήμα 5.9: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου στο σύνθετο καταλύτη CuO-CeO₂ υποστηριγμένο σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.

Όσον αφορά τις ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης (Πίνακας 5.2), Ο σύνθετος καταλύτης CuO-CeO₂ παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την φύση του διασπαρμένου μεταλλικού οξειδίου.

5.3.3 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR)

Σε μια προσπάθεια να μελετηθεί η σχέση μεταξύ της αναγωγιμότητας των καταλυτών με την ενεργότητά τους, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) με χρήση των μικτών οξειδίων που παρουσίασαν βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά και των αντίστοιχων απλών οξειδίων (υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Τα πειράματα H_2 -TPR και CO-TPR πραγματοποιήθηκαν με χρήση 30mg ($0.18 < d < 0.25$) προοξειδωμένων δειγμάτων, στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-750°C ($\beta = 30^\circ\text{C}/\text{min}$) με 2% H_2/He ή 1% CO/He ($40 \text{ cm}^3/\text{min}$), αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη και τη διαδικασία που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3 (3.3.4.1-2). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στα Σχήματα 5.10, 5.11 και 5.12, όπου παρουσιάζεται, σε κάθε περίπτωση, ο ρυθμός κατανάλωσης υδρογόνου (H_2 -TPR) ή μονοξειδίου του άνθρακα (CO-TPR) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

5.3.3.1 Καταλύτης 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια

Οι καταλύτες μικτών και απλών οξειδίων μαγγανίου και χαλκού υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ χαρακτηρίζονται από μεγάλη αναγωγιμότητα, η οποία υποδεικνύεται από την ύπαρξη έντονων ή/και χαμηλής θερμοκρασίας κορυφών κατανάλωσης υδρογόνου ή CO (Σχήμα 5.10). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10Α, ο καταλύτης 10%CuO/γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζεται από μια στενή και σχετικά χαμηλής έντασης κορυφή στους 270°C, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία και με αυτά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [26-27], ενώ κατά την αναγωγή του καταλύτη 60%MnO_x/γ-Al₂O₃ παρατηρείται η εμφάνιση δύο κορυφών σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες (450 και 570 °C). Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στη αναγωγή του MnO_x σε Mn₂O₃ ενώ η δεύτερη εμφανίζεται λόγω αναγωγής του Mn₂O₃ σε MnO όπως αναφέρεται και σε διάφορες εργασίες [28-29]. Η αναγωγή του σύνθετου καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x είναι αρκετά πιο πολύπλοκη. Η αναγωγή ξεκινά από χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια και λαμβάνει χώρα σε μια μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή (150-600°C). Πιο συγκεκριμένα, η αναγωγή του 10%CuO-60%MnO_x ξεκινά περίπου στους 200°C, εμφανίζει μέγιστο στους 430°C και ολοκληρώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σχετικά με τον καταλύτη 60%MnO_x/Al₂O₃ ($T > 600^\circ\text{C}$)).

Σχήμα 5.10: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) του σύνθετου καταλύτη CuO-MnO_x υποστηριγμένου σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, (A) H₂-TPR (B) CO-TPR.

Ποιοτικά, παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται στην περίπτωση των πειραμάτων CO-TPR (Σχ. 5.10B), αλλά η αναγωγή όλων των οξειδίων μετάλλων, απλών και μικτών, ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από πιο ευρείες κορυφές. Όσον αφορά το σύνθετο καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x, παρατηρείται ότι ανάγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια (Σχ. 5.10B). Η αναγωγή του αρχίζει σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100°C και χαρακτηρίζεται από δύο ευρείες κορυφές. Η μία είναι χαμηλής θερμοκρασίας (LT) και εντοπίζεται στους 200°C, ενώ η δεύτερη είναι πολύ πιο έντονη και παρουσιάζει μέγιστο στους 455°C. Η αναγωγή του απλού οξειδίου 10%CuO υποστηριγμένου σε γ-Al₂O₃ ξεκινά επίσης σε T<100°C και χαρακτηρίζεται από μία κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας, άλλα πολύ λιγότερο έντονη από εκείνη του σύνθετου καταλύτη, η οποία έχει μέγιστο στους 330°C. Τέλος, ο καταλύτης 60%MnO₂ παρουσιάζει παρόμοια καμπύλη κατανάλωσης μονοξειδίου του άνθρακα με το μικτό καταλύτη, άλλα είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και το μέγιστο βρίσκεται στους 600°C.

5.3.3.2 Καταλύτης 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια

Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν για τον καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂ και τους αντίστοιχους καταλύτες απλών οξειδίων μετάλλων (Σχήμα 5.11). Ο καταλύτης μεικτών οξειδίων μαγγανίου και δημήτριου παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα κατανάλωσης H₂ (Σχήμα 5.11A) και CO (Σχήμα 5.11B) στα φάσματα TPR και ανάγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια. Γενικά, τα απλά και σύνθετα μεταλλικά οξείδια αυτού του σετ χαρακτηρίζονται από μικρότερη κατανάλωση υδρογόνου ή μονοξειδίου του άνθρακα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα οξείδια του προηγούμενου σετ (Σχήμα 5.10), γεγονός που φαίνεται από τα φάσματα TPR που χαρακτηρίζονται από κορυφές με χαμηλότερη ένταση.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11A, ο καταλύτης 30%MnO_x/γ-Al₂O₃ παρουσιάζει σημαντική αναγωγιμότητα. Το φάσμα TPR του χαρακτηρίζεται από δύο αρκετά έντονες κορυφές, οι οποίες εμφανίζονται στους 450°C και 550°C, και αντιστοιχούν στην αναγωγή του MnO_x σε Mn₂O₃ και του Mn₂O₃ σε MnO, αντίστοιχα, γεγονός που συμφωνεί με άλλες εργασίες στην βιβλιογραφία [28-29]. Ο καταλύτης 50%CeO₂/γ-Al₂O₃, ο οποίος παρουσιάζει τη χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα σε αυτό το σετ (Σχήμα 5.11A), παρουσιάζει πολύ χαμηλή κατανάλωση υδρογόνου, που

Σχήμα 5.11: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) του σύνθετου καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂ υποστηριγμένου σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, (A) H₂-TPR (B) CO-TPR.

χαρακτηρίζεται από μία ευρεία και πολύ χαμηλής έντασης κορυφή, η οποία έχει μέγιστο σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 550°C. Σε ανάλογα αποτελέσματα κατέληξαν οι Rivas et al. [30], οι οποίοι παρατήρησαν δύο κορυφές κατά την αναγωγή του CeO₂, οι οποίες βρίσκονται περίπου στους 500 και 900 °C. Οι συγγραφείς και άλλοι ερευνητές [30-32] συσχετίζουν την πρώτη κορυφή (500°C) με την αναγωγή των επιφανειακών ιόντων Ce⁴⁺. Η αναγωγή του σύνθετου καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂ είναι αρκετά πολύπλοκη όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11Α, η κατανάλωση του υδρογόνου ξεκινά από χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξειδία και λαμβάνει χώρα σε μια μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή (200-600°C) με διάφορες αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές. Πιο αναλυτικά, η αναγωγή του 30%MnO_x-50%CeO₂ ξεκινά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 220°C και τα φάσματα TPR του χαρακτηρίζονται από δύο έντονες κορυφές, οι οποίες διακρίνονται σε μεσαίες θερμοκρασίες (MT) 390°C και 445°C. Η αναγωγή ολοκληρώνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 600°C. Συγκρίνοντας το φάσμα του καταλύτη οξειδίου του μαγγανίου με εκείνο του μικτού οξειδίου παρατηρείται μια ομοιότητα καθώς ξεκινούν στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή και τα φάσματα χαρακτηρίζονται από δύο παρόμοιες κορυφές. Η ισχυρότερη κορυφή, στην περίπτωση του απλού οξειδίου, παρουσιάζει σχεδόν την ίδια ένταση με εκείνη του σύνθετου καταλύτη ενώ η άλλη είναι λιγότερο έντονη και οι δύο κορυφές είναι μετατοπισμένες προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι προαναφερθείσες κορυφές δεν μπορούν εύκολα να αποδοθούν στην αναγωγή διάφορων ειδών του MnO_x ή σε ορισμένα επιμέρους βήματα αναγωγής, καθώς ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα η αναγωγή ενός μέρους του CeO₂ σε Ce₂O₃. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από την μετατόπιση των κορυφών κατά 60-100 °C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και από την σύγκριση της ποσότητας κατανάλωσης υδρογόνου από το μικτό καταλύτη κατά τα πειράματα TPR, η οποία υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση της καμπύλης αναγωγής του 30%MnO_x/γ-Al₂O₃ (Πίνακας 5.3). Αυτό δείχνει πως ένα μέρος των ιόντων Ce⁴⁺ ανάγονται προς Ce³⁺ ταυτόχρονα με την αναγωγή των ιόντων του μαγγανίου. Οι Arena et al. [33] παρατήρησαν αναγωγή του CeO₂ σε καταλύτη Mn_{0.25}Ce_{0.75} κατά τη διάρκεια πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής.

Πίνακας 5.3: Ποσότητες καταναλισκόμενου υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των πειραμάτων H₂-TPR και CO-TPR σε σύνθετους και απλούς καταλυτών μεταλλικών οξειδίων

Καταλύτης	mmol H ₂ /g cat.	mmol CO/g cat.
10%CuO-60%MnO _x /Al ₂ O ₃	7.1	6.3
60%MnO _x /Al ₂ O ₃	5	5.9
10% CuO/Al ₂ O ₃	1.2	4.9
30%MnO _x -50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	3.2	3.4
30%MnO _x /Al ₂ O ₃	2.8	3
50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0.9	2.4
15%CuO-75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	3.6	3.7
15%CuO/Al ₂ O ₃	3	2.6
75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0.8	1.9

Τα φάσματα TPR-CO (Σχήμα 5.11B) παρουσιάζουν ποιοτικά παρόμοια αποτελέσματα με τα προηγούμενα φάσματα όπου χρησιμοποιήθηκε H₂ σαν αναγωγικό μέσο (Σχήμα 5.11A). Όμως η αναγωγή όλων των οξειδίων μετάλλων απλών και μικτών, πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και δίνει πιο ευρείες καμπύλες. Παρατηρείται ότι ο σύνθετος καταλύτης 30%MnO₂-50%CeO₂ ανάγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τα επιμέρους απλά μεταλλικά οξείδια (Σχ. 5.11B). Το φάσμα TPR του καταλύτη μικτών οξειδίων χαρακτηρίζεται από δύο ευρείες κορυφές, η μία είναι χαμηλής θερμοκρασίας (LT) και έντασης και διακρίνεται στους 255°C, ενώ η δεύτερη είναι πολύ έντονη και παρουσιάζει μέγιστο στους 510°C. Ο καταλύτης 30%MnO₂ παρουσιάζει παρόμοια καμπύλη κατανάλωσης CO, άλλα είναι μετατοπισμένη προς υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερη ένταση, ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές βρίσκονται στους 330 και 570°C. Όσον αφορά το απλό οξείδιο 50% CeO₂, η αναγωγή του ξεκινά επίσης σε T<200°C και χαρακτηρίζεται από μία ευρεία και μεσαίας θερμοκρασίας κορυφή που παρουσιάζει μέγιστο στην θερμοκρασιακή περιοχή 440-470°C.

5.3.3.3 Καταλύτης 15%CuO -75%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια

Τα φάσματα TPR που ελήφθησαν στην περίπτωση του σύνθετου καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ και των επιμέρους καταλυτών απλών μεταλλικών οξειδίων

(Σχήμα 5.12) είναι ποιοτικά παρόμοια με τα προηγούμενα (Σχήματα 5.10 και 5.11). Ο καταλύτης μεικτών οξειδίων χαλκού-δημήτριου παρουσιάζει μεγαλύτερη κατανάλωση H_2 (Σχήμα 5.12A) και CO (Σχήμα 5.12B) στα φάσματα TPR και ανάγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια. Γενικά, οι καταλύτες που περιέχουν χαλκό χαρακτηρίζονται από μεγάλη αναγωγιμότητα, γεγονός που υποδηλώνεται από την ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής και την θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία βρίσκεται το μέγιστο. Το προφίλ του καταλύτη $15\%CuO/\gamma-Al_2O_3$ χαρακτηρίζεται από δύο αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές. Η πρώτη βρίσκεται στους $280^\circ C$, ενώ η δεύτερη κορυφή, η οποία είναι στενή και υψηλής έντασης, εντοπίζεται στους $360^\circ C$. Η παρουσία δύο κορυφών σε χαμηλές θερμοκρασίες σε καταλύτες χαλκού παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές [8,34]. Η υψηλή ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής του χαλκού, αλλά και η μετατόπισή της σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το φάσμα TPR του καταλύτη $10\%CuO/\gamma-Al_2O_3$ (Σχήμα 5.10A) είναι διαφορές που συνοδεύουν την αύξηση της ποσότητας του χαλκού από 10% σε 15%. Το φάσμα TPR του καταλύτη $75\%CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ είναι σχεδόν όμοιο με εκείνο του καταλύτη $50\%CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ (Σχήμα 5.11A), γεγονός που υποδεικνύει πως ανάγεται μόνο ένα μέρος CeO_2 στην θερμοκρασιακή περιοχή του πειράματος. Ο καταλύτης $75\%CeO_2/\gamma-Al_2O_3$, ο οποίος παρουσιάζει τη χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα σε αυτό το σετ (Σχήμα 5.12A), χαρακτηρίζεται από μία ευρεία και πολύ χαμηλής έντασης κορυφή που έχει μέγιστο σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $470^\circ C$. Παρόλο που το CeO_2 παρουσιάζει χαμηλή αναγωγιμότητα, η παρουσία του σε μικτά οξείδια επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο με τον οποίο τα δείγματα συμπεριφέρονται κατά τη διάρκεια της αναγωγής τους. Έτσι λοιπόν, στην περίπτωση του καταλύτη μικτών μεταλλικών οξειδίων $15\%CuO-75\%CeO_2$, το προφίλ H_2 -TPR (Σχήμα 5.12A) δείχνει πως η παρουσία του CeO_2 επηρεάζει την αναγωγή του σύνθετου καταλύτη ώστε να αυξάνεται η ποσότητα κατανάλωσης υδρογόνου και να πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με την αναγωγή του απλού καταλύτη $15\%CuO$. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης $15\%CuO-75\%CeO_2$, ο οποίος είναι ο πιο ενεργός σε αυτή την σειρά, χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη αναγωγιμότητα και το φάσμα του παρουσιάζει μία έντονη κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας, η οποία εμφανίζεται στους $294^\circ C$. Η θετική επίδραση του CeO_2 παρατηρήθηκε επίσης από τον Delimaris [3], ο οποίος βρήκε πως η αναγωγή των μικτών οξειδίων Cu_x-Ce_{1-x}

Σχήμα 5.12: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) του σύνθετου καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ υποστηριγμένου σε γ -Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, (A) H₂-TPR (B) CO-TPR.

μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ce.

Όπως στα προηγούμενα σερ καταλυτών, τα φάσματα CO-TPR (Σχήμα 5.12B) παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα με τα αντίστοιχα φάσματα H₂-TPR (Σχήμα 5.12A). Η καμπύλες κατανάλωσης του μονοξειδίου του άνθρακα, όμως, για όλα τα υποστηριγμένα μεταλλικά οξείδια απλά και μικτά, είναι μετατοπισμένες προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και χαρακτηρίζονται από πιο ευρείες κορυφές. Παρατηρείται ότι ο σύνθετος καταλύτης 15%CuO-75%CeO₂, ο οποίος είναι ο πιο ενεργός καταλύτης σε αυτή τη σειρά καταλυτών, παρουσιάζει την μεγαλύτερη αναγωγιμότητα. Η αναγωγή του καταλύτη ξεκινά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 80°C και το φάσμα TPR του αποτελείται από δύο ευρείες κορυφές, η μία είναι χαμηλής θερμοκρασίας (LT) και έντασης και διακρίνεται στους 135°C, ενώ η δεύτερη είναι πολύ πιο έντονη και παρουσιάζει μέγιστο στην θερμοκρασιακή περιοχή 320-340°C (Σχήμα 5.12B). Ακολουθεί ο καταλύτης 15%CuO, του οποίου η αναγωγή ξεκινάει σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100°C και παρουσιάζει δύο κορυφές χαμηλών θερμοκρασιών στους 265°C και 317°C. Ο καταλύτης 75% CeO₂ ανάγεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (T>230°C) και χαρακτηρίζεται από μία ευρεία, χαμηλής έντασης και μεσσίας θερμοκρασίας κορυφή που παρουσιάζει μέγιστο στην θερμοκρασιακή περιοχή 420-450°C. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του χαλκού και του οξειδίου του δημήτριου οδηγεί σε μετατόπιση των TPR κορυφών του σύνθετου καταλύτη CuO-CeO₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες από εκείνες των επιμέρους απλών οξειδίων [35].

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα μικτά οξείδια 10%CuO-60%MnO_x, 30%MnO_x-50%CeO₂ και 15%CuO-75%CeO₂ υποστηριγμένα σε γ-Al₂O₃, τα οποία, κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορούν να επιτυγχάνουν πλήρη μετατροπή τολουολίου σε CO₂ στους 320°C (Σχήματα 5.1, 5.2 και 5.3). Η καμπύλη μετατροπής των βέλτιστων μικτών οξειδίων είναι μετατοπισμένη κατά τουλάχιστον 50 °C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια (Σχήμα 5.5).

Η υψηλή ενεργότητα των μικτών οξειδίων μπορεί να εξηγηθεί από την ερμηνεία της επίδρασης του μεγέθους των κρυσταλλιτών, της αναγωγιμότητας και των φαινομένων συνέργειας. Τα πειράματα XRD (Σχήμα 5.4, Πίνακας 5.1) δείχνουν ότι οι καταλύτες μικτών μεταλλικών οξειδίων χαρακτηρίζονται από μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (μεγάλες διασπορές), το οποίο κυμαίνεται από 4.1 nm για τον

καταλύτη 15% CuO-75%CeO₂ έως 7.5 nm για τους καταλύτες 10%CuO-60%MnO_x και 30% MnO_x-50%CeO₂, ενώ τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξειδία χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών. Οι Gong-Xin et. al. [35], αναφέρουν πως η πρόσθεση του μαγγανίου αυξάνει την διασπορά του CuO και παράλληλα η ύπαρξη του χαλκού αυξάνει την διασπορά του MnO₂, γεγονός που φανερώνει την αλληλεπίδραση μεταξύ των οξειδίων του χαλκού και του μαγγανίου.

Τα φάσματα XRD των συνθετών καταλυτών (Σχήμα 5.4), επίσης, δεν δείχνουν την δημιουργία κάποιας καινούργιας φάσης σε σύγκριση με τα φάσματα των επιμέρους οξειδίων μετάλλων, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει φαινόμενο συνέργειας μεταξύ των ενεργών φάσεων στην επιφάνεια του φορέα των συνθετών καταλυτών ή τουλάχιστον κάποια μορφή αλληλεπίδρασης που οδηγεί στην βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά. Το φαινόμενο συνέργειας επιβεβαιώθηκε, επίσης, από τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.6, όπου παρατηρήθηκε ότι η ενεργότητα του καταλύτη μικτών οξειδίων μαγγανίου και χαλκού είναι σαφώς υψηλότερη από εκείνη του μηχανικού μίγματος των αντίστοιχων απλών μεταλλικών οξειδίων. Ο Gong-Xin και οι συνεργάτες του [35] παρατήρησαν ότι η καταλυτική ενεργότητα του Cu-Mn/γ-Al₂O₃ αυξάνεται με την αύξηση της επιφάνειας του μεταλλικού χαλκού, όμως η σχέση δεν είναι γραμμική, γεγονός που υποδεικνύει την εξάρτηση της καταλυτικής ενεργότητας από ένα επιπλέον παράγοντα, εκτός από την επιφάνεια του μεταλλικού χαλκού, που είναι η ισχυρή συνέργεια μεταξύ του χαλκού και του οξειδίου του μαγγανίου. Η σημαντική αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας του καταλύτη CuO-CeO₂ μπορεί να συσχετισθεί με την συνέργεια των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του συστήματος, που δημιουργείται από τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις χαλκού-δημήτριας, μιας που τα δύο συστατικά οξειδώνονται ή ανάγονται πιο εύκολα όταν σχηματίζουν ένα σύνθετο καταλύτη παρά όταν είναι μόνοι τους σαν ένα απλό μεταλλικό οξείδιο [36-38]. Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρονται στην βιβλιογραφία και στην περίπτωση των καταλυτών MnO_x-CeO₂ [8,7,21,39-41]. Περισσότερες λεπτομέρειες για το φαινόμενο συνέργειας αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2 (2.4.1-3).

Ένας άλλος παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στην υψηλή ενεργότητα των μικτών οξειδίων μετάλλων είναι η αναγωγιμότητα. Γενικά, τα μικτά οξείδια χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αναγωγιμότητα, που υποδηλώνεται από τις ποσότητες κατανάλωσης υδρογόνου ή μονοξειδίου του άνθρακα που παρουσιάζονται

στον Πίνακα 5.3, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξείδια όπως φαίνεται στα πειράματα TPR (Σχήματα 5.10, 5.11 και 5.12). Ανάλογα, ο Wollner και ο Lange [42] ανέφεραν πως η παρουσία του χαλκού σε ένα σύστημα CuO-MnO₂ ενισχύει την αναγωγιμότητα του οξειδίου του μαγγανίου εξαιτίας της φαινομένων spillover (hydrogenation spillover). Οι Porta et al. [43], ανέφεραν πως η ισορροπία οξειδοαναγωγής στην στερεά κατάσταση (solid state redox equilibrium) μπορεί να εξηγήσει την ενεργότητα των μικτών οξειδίων χαλκού-μαγγανίου στις οξειδωτικές αντιδράσεις. Η υψηλή ενεργότητα των μικτών οξειδίων Cu-Mn οφείλεται, πιθανόν, στην προσρόφηση ιόντων Cu²⁺ στην επιφάνεια του MnO κατά την παρασκευή του καταλύτη [44].

5.3.4 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) τολουολίου

Διερευνήθηκε η αλληλεπίδραση του τολουολίου με την επιφάνεια των μικτών καταλυτών και των αντίστοιχων απλών μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ με ρόφηση τολουολίου σε αυτά τα υλικά, ακολουθούμενη από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση. Τα δείγματα οξειδώθηκαν στους 500°C για 30 λεπτά υπό ροή 3%O₂/He (40 cm³/min). Η ρόφηση έλαβε χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση, με ροή 40 cm³/min μίγματος 0.2% C₇H₈ σε He, για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από καθαρισμό με ήλιο για 30 λεπτά, η θερμοκρασία αρχίζει να αυξάνεται με γραμμικό ρυθμό 30°C/min, υπό ροή He. Η θέρμανση συνεχίζεται έως 750°C. Για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που περιγράφοντα στο κεφάλαιο 3 (3.3.4.1). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στα Σχήματα 5.13, 5.14 και 5.15, όπου παρουσιάζεται, σε κάθε περίπτωση, ο ρυθμός της εκρόφησης τολουολίου (C₇H₈-TPD) και της παραγωγής CO₂ (μοναδικό προϊόν) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Υπολογίστηκαν οι ποσότητες εκρόφησης του τολουολίου και παραγωγής του CO₂ σε μmole/g_{cat} και μmole/m² από την ολοκλήρωση του εμβαδού επιφάνειας των αντίστοιχων κορυφών για όλα τα δείγματα και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν για το φορέα γ-Al₂O₃.

5.3.4.1 Καταλύτης 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια

Τα φάσματα TPD που ελήφθησαν από τους καταλύτες μικτών και απλών οξειδίων μαγγανίου και χαλκού υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃, αλλά και του φορέα γ-Al₂O₃ παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13. Μία μεγάλη κορυφή εκρόφησης τολουολίου στους 120 °C κυριαρχεί στο φάσμα του φορέα γ-Al₂O₃. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη ικανότητα προσρόφησης του φορέα. Το γεγονός ότι δεν παρατηρείται άλλη κορυφή σε αυτό το φάσμα υποδεικνύει ότι, στις παρούσες συνθήκες, δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση στον φορέα. Ανάλογα, οι Paulis et al. [45] ανέφεραν ότι τα φάσματα TPD τολουολίου σε φορέα γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζονται από μόνο μία κορυφή εκρόφησης τολουολίου που εμφανίζεται στους 450°K (177 °C). Η ρόφηση του τολουολίου στο Al₂O₃ μελετήθηκε επίσης από τους Gonzalez-Markos et. al. [46], οι οποίοι υπολόγισαν τη θερμότητα ρόφησης ίση με 13.7 kcal/mol.

Όλα τα αντίστοιχα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης των μικτών και απλών οξειδίων, σε αυτή την σειρά καταλυτών, παρουσιάζουν παρόμοιες κορυφές εκρόφησης τολουολίου στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή 115-130°C (Σχήμα 5.13). Αυτή η κορυφή αποδίδεται στην εκρόφηση ασθενώς ροφημένου τολουολίου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζεται μία επιπλέον κορυφή, λόγω εκρόφησης διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση. Εφόσον δεν υπήρχε οξυγόνο στην τροφοδοσία (μόνο ήλιο), η παρατηρούμενη παραγωγή του CO₂ μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση οξείδωσης του ισχυρά ροφημένου τολουολίου από το οξυγόνο των μεταλλικών οξειδίων. Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώνεται από το φάσμα TPD του αδρανή φορέα γ-Al₂O₃, όπου δεν πραγματοποιείται η αντίδραση λόγω μη ύπαρξης δραστικού οξυγόνου. Η παραγωγή του CO₂ στο σύνθετο καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ μεγιστοποιείται στους 330°C όπου εμφανίζεται η εντονότερη κορυφή CO₂ σε αυτή την ομάδα καταλυτών. Το απλό οξείδιο 60%MnO_x/γ-Al₂O₃ εμφανίζει την κορυφή παραγωγής CO₂ στους 345 °C, η οποία είναι πιο ευρεία και λιγότερα έντονη, σε σχέση με την αντίστοιχη που λαμβάνεται από το σύνθετο καταλύτη. Ο καταλύτης 10%CuO/γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζεται από μία ακόμα πιο ευρεία κορυφή CO₂ που εντοπίζεται σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (400 °C). Η θερμοκρασία εμφάνισης της κορυφής του CO₂ (Σχήμα 5.13) συμφωνεί με την σειρά ενεργότητας των καταλυτών (Σχήμα 5.5A), ώστε ο πιο ενεργός καταλύτης να χαρακτηρίζεται από κορυφή CO₂ που βρίσκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Οι ποσότητες του εκροφούμενου τολουολίου και του παραγόμενου CO₂ ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη, οι οποίοι υπολογίστηκαν από τα φάσματα των καταλυτών,

συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4. Παρατηρείται ότι αυτές οι ποσότητες που λαμβάνονται από το σύνθετο καταλύτη είναι αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια (Πίνακα 5.4). Συσχετίζοντας το γεγονός αυτό με τα αποτελέσματα της καταλυτικής ενεργότητας (Σχήμα 5.13) μπορεί να παρατηρήσει κανείς πως οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι αυτοί που εκροφούν μεγαλύτερες ποσότητες τολουολίου και παραγάγουν περισσότερο CO₂.

Σχήμα 5.13: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου (TPD) μετά από ρόφηση 0.2%C₇H₈/He για 30min σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύνθετο καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια και το φορέα γ-Al₂O₃.

Πίνακας 5.4: Ποσότητες εκροφούμενου τολουολίου και παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των C₇H₈-TPD σε σύνθετους και απλούς καταλύτες μεταλλικών οξειδίων

Καταλύτης	Toluene		CO ₂	
	μmol/g _{cat}	μmol/m ²	μmol/g _{cat}	μmol/m ²
γ-Al ₂ O ₃	100.4	0.55	0	0
10%CuO-60%MnO _x	39.4	0.80	35.1	0.71
10%CuO	88.18	0.58	63.4	0.42
60%MnO _x	28	0.53	26.93	0.51
30%MnO _x -50%CeO ₂	109.7	1.39	77.7	0.98
30%MnO _x	40	0.33	16.8	0.14
50%CeO ₂	141.4	1.69	42.5	0.51
15%CuO-75%CeO ₂	64.01	3.05	49.1	2.34
15%CuO	60.7	0.40	48.0	0.3
75%CeO ₂	137.1	1.71	26.7	0.33

5.3.4.2 Καταλύτης 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια

Παρόμοια πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) τολουολίου πραγματοποιήθηκαν για τον σύνθετο καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξείδια υποστηριγμένα σε γ-Al₂O₃. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.14. Όπως είναι φανερό, προκύπτουν παρόμοια αποτελέσματα με τα αντίστοιχα του προηγούμενου σετ, καθώς τα φάσματα TPD όλων των μεταλλικών οξειδίων χαρακτηρίζονται από κορυφές εκρόφησης τολουολίου και παραγωγής CO₂, ενώ το φάσμα του φορέα γ-Al₂O₃ παρουσιάζει μόνο μία μεγάλη κορυφή εκρόφησης τολουολίου. Η κορυφή εκρόφησης τολουολίου εντοπίζεται στα φάσματα όλων των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, στην περιοχή 115-140°C. Ο καταλύτης 50%CeO₂/γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζεται από την εντονότερη κορυφή εκρόφησης τολουολίου σε αυτό το σετ. Ακολουθεί ο σύνθετος καταλύτης που δείχνει μία παρόμοια κορυφή με λιγότερη ένταση. Οι Wang και Lin [47] ανέφεραν ότι τα φάσματα C₇H₈-TPD σε καταλύτες CeO₂ εμφανίζουν μία έντονη χαμηλής θερμοκρασίας κορυφή εκρόφησης τολουολίου. Οι συγγραφείς βρήκαν ότι ο

πιο ενεργός καταλύτης είναι αυτός που παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης τολουολίου.

Σχήμα 5.14: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου (TPD) μετά από ρόφηση 0.2% C₇H₈/He για 30min σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύνθετο καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξειδία και το φορέα γ-Al₂O₃.

Η κορυφή εκρόφησης τολουολίου που παρουσιάζει ο καταλύτης μαγγανίου (30%MnO_x) χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλότερη ένταση σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς (Σχήμα 5.14). Η μεγάλη ικανότητα απορρόφησης

τολουολίου που παρουσιάζει ο καταλύτης 50%CeO₂/γ-Al₂O₃, άλλα και ο σύνθετος καταλύτης εκφράζεται σε μmol ανά επιφάνεια καταλύτη στον Πίνακα 5.4, όπου φαίνεται ότι αυτοί οι καταλύτες δίνουν τιμές 1.69 και 1.39 μmole/m², ενώ ο καταλύτης 30%MnO_x/γ-Al₂O₃ παρουσιάζει πολύ χαμηλότερη ποσότητα εκρόφησης τολουολίου (0.33 μmole/m²). Οι διαφορές των κορυφών παραγωγής CO₂ στην ένταση και στις θερμοκρασίες, στις οποίες εντοπίζονται παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον. Ο σύνθετος καταλύτης χαρακτηρίζεται από μία έντονη και μεσαίας θερμοκρασίας (MT) κορυφή, η οποία βρίσκεται στους 365 °C. Το φάσμα του απλού καταλύτη 50%CeO₂ αποτελείται από δύο ευρείες και χαμηλής έντασης κορυφές που εμφανίζονται στους 480°C και 570°C. Το αντίστοιχο σήμα που παρουσιάζει ο καταλύτης 30%MnO_x είναι μικρής έντασης και χαρακτηρίζεται από μία πλατειά κορυφή στους 350°C. Ο σύνθετος καταλύτης παρουσιάζει ποσότητα παραγωγής CO₂ (0.98 μmole/m²), η οποία είναι μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα απλά οξείδια, 0.51 και 0,14 μmole/m² για τα 50%CeO₂ και 30%MnO_x, αντίστοιχα (Πίνακα 5.4). Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της καταλυτικής ενεργότητας (Σχήμα 5.5B) με τις ποσότητες παραγωγής CO₂ οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ενεργότητα των καταλυτών αυξάνεται με την αύξηση της παραγόμενης ποσότητας CO₂.

5.3.4.3 Καταλύτης 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αντίστοιχα απλά οξείδια

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) ροφημένου τολουολίου που πραγματοποιήθηκαν για τον σύνθετου καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃ αλλά και τα αντίστοιχα υποστηριγμένα σε γ-Al₂O₃ απλά οξείδια παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.15. Το προκύπτον φάσμα TPD για την περίπτωση του καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ χαρακτηρίζεται από μία έντονη και ευρεία κορυφή εκρόφησης τολουολίου και το μέγιστό της εμφανίζεται στους 185°C, που είναι υψηλότερη θερμοκρασία από αυτές των υπόλοιπων καταλυτών. Ο σύνθετος καταλύτης χαρακτηρίζεται από την εντονότερη κορυφή παραγωγή CO₂, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, αλλά και με τους προηγούμενους σύνθετους καταλύτες. Αυτή η κορυφή παρουσιάζει μέγιστο στους 320°C, ενώ η ποσότητα παραγωγής CO₂ είναι 2.34 μmole/m² (Πίνακας 5.4). Το προφίλ TPD του καταλύτη 75%CeO₂/γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζεται από την εντονότερη κορυφή εκρόφησης τολουολίου σε αυτό το σετ, η οποία εμφανίζεται στους 135°C. Η παραγωγή του CO₂ σε αυτό τον καταλύτη λαμβάνει χώρα σε μια μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή (420-

700°C) και οι χαρακτηριστικές κορυφές είναι ευρείες, χαμηλής έντασης και εμφανίζονται στους 490 και 585°C. Το φάσμα TPD του καταλύτη 15%CuO χαρακτηρίζεται από την χαμηλότερη σε ένταση κορυφή εκρόφησης τολουολίου που βρίσκεται στους 120°C. Η κορυφή CO₂ είναι ευρεία και χαμηλής έντασης και παρουσιάζει μέγιστο στους 420°C.

Σχήμα 5.15: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου (TPD) μετά από ρόφηση 0.2%C₇H₈/He για 30min σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύνθετο καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια και το φορέα γ-Al₂O₃.

Οι ποσότητες παραγωγής CO_2 (Πίνακας 5.4) των απλών οξειδίων είναι παρόμοιες (0.3 και $0.33 \mu\text{mole/m}^2$) και πολύ χαμηλότερες από αυτή του αντίστοιχου σύνθετου καταλύτη ($2.34 \mu\text{mole/m}^2$), γεγονός που εξηγεί την σημαντική ενεργότητα του σύνθετου καταλύτη (Σχήμα 5.5C).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τα φάσματα TPD τολουολίου που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.13, 5.14 και 5.14, καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Όλοι οι καταλύτες χαρακτηρίζονται από μόνο μία μεγάλη κορυφή εκρόφησης τολουολίου, η οποία είναι, για όλα τα δείγματα, παρόμοια με την αντίστοιχη κορυφή που παρουσιάζει ο φορέας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και εμφανίζεται στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή ($115\text{-}145^\circ\text{C}$) με εξαίρεση του καταλύτη $15\%\text{CuO-}75\%\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, όπου η κορυφή εμφανίζεται στους 185°C και είναι σχετικά πιο ευρεία. Αυτή η μεγάλη κορυφή οφείλεται στην μεγάλη ικανότητα προσρόφησης του φορέα. Ανάλογα, οι F. Benseradj et. al. [48] παρατήρησαν μία παρόμοια κορυφή εκρόφησης τολουολίου σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία, όπως την περιέγραψαν, είναι έντονη, συμμετρική και χαμηλής θερμοκρασίας (180°C).

- Όλα τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης τολουολίου που ελήφθησαν σε μικτά και απλά οξείδια παρουσιάζουν μία ή δύο κορυφές παραγωγής CO_2 που εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες κορυφές εκρόφησης τολουολίου. Η παραγωγή του CO_2 μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση οξειδωσης του χημικά ροφημένου τολουολίου από το οξυγόνο των διεσπαρμένων μεταλλικών οξειδίων δεδομένου ότι δεν υπήρχε οξυγόνο στην τροφοδοσία (μόνο ήλιο). Αξίζει να σημειωθεί ότι το φάσμα TPD του φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ δεν εμφανίζει καμία κορυφή παραγωγής CO_2 λόγω απουσίας ευκίνητου δραστικού οξυγόνου στις παρούσες συνθήκες.

- Οι κορυφές παραγωγής CO_2 που εμφανίζονται στα φάσματα των σύνθετων καταλυτών είναι εντονότερες και εντοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από εκείνες των αντίστοιχων απλών οξειδίων. Η σειρά εμφάνισης της κορυφής παραγωγής CO_2 (Σχήματα 5.13, 5.14 και 5.15) συμφωνεί με την σειρά ενεργότητας των καταλυτών (Σχήμα 5.5) ώστε ο πιο ενεργός καταλύτης να χαρακτηρίζεται από κορυφή CO_2 που εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Οι ποσότητες του παραγόμενου CO_2 στην περίπτωση των σύνθετων καταλυτών είναι μεγαλύτερες από

εκείνες των αντίστοιχων απλών οξειδίων (Πίνακα 5.4). Η συσχέτιση των παραπάνω με τα αποτελέσματα της καταλυτικής ενεργότητας (Σχήμα 5.5) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι αυτοί που παραγάγουν περισσότερο CO₂ και εκροφούν περισσότερες ποσότητες τολουολίου. Οι Wang et. al. [49] συμπέραναν ότι η ενεργότητα των καταλυτών CuO/CeO₂ και CuO/γ-Al₂O₃ συμφωνεί με τα αποτελέσματα των TPD τολουολίου, έτσι ώστε οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι αυτοί που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ρόφηση τολουολίου.

5.3.5 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης Οξείδωσης (TPO)

Το φαινόμενο της εναπόθεσης του άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια, γενικά, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα των καταλυτικών αντιδράσεων των οργανικών ενώσεων, αφού οδηγεί, συχνά, σε απενεργοποίηση του καταλύτη εξαιτίας της δηλητηρίασης των ενεργών του κέντρων και της φραγής των πόρων του [49,50]. Η εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της τεχνικής TPO μετρώντας το παραγόμενο CO₂ στο φασματογράφο μάζας [49,51-53]. Τα πειράματα TPO πραγματοποιούνται συνήθως μετά από πειράματα TPD [52-54], TPR [55,56] ή αντίδρασης [49,51]. Όπως έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος, τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά από τα πειράματα TPD (Σχήματα 5.13, 5.14 και 5.15). Το ποσό εναποτιθέμενου άνθρακα κατά την διάρκεια του πειράματος TPD προσδιορίστηκε μετά από καθαρισμό των γραμμών με ροή 3% O₂/He (40 cm³/min) για 10 min και στην συνέχεια θέρμανση έως από 25 έως 750°C με ρυθμό 30°C/min υπό την ίδια ροή χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη και τη διαδικασία που περιγράφοντα στο Κεφάλαιο 3 (3.3.4.1-2).

Η απόκριση του CO₂ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPO παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16. Παρατηρείται ότι όλα τα φάσματα των σύνθετων και απλών μεταλλικών οξειδίων παρουσιάζουν μία κορυφή CO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 220-440°C, ενώ ο αδρανής φορέας γ-Al₂O₃ παρουσιάζει τρεις κορυφές CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (380, 470 και 580°C).

Τα φάσματα TPO του σύνθετου καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x και των αντίστοιχων απλών μεταλλικών οξειδίων (60%MnO_x και 10%CuO) υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ παρουσιάζουν μία κύρια κορυφή CO₂ στις θερμοκρασίες 270, 295 και 380°C (Σχήμα 5.16A), αντίστοιχα, οι οποίες αντιστοιχούν στην οξείδωση των

Σχήμα 5.16: Φάσματα απόκρισης CO₂ κατά την διάρκεια πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) μετά από πειράματα TPD τολουολίου σε σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃, και σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξειδία και το φορέα γ-Al₂O₃.

ροφημένων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια, τα οποία δεν απομακρύνθηκαν στο πείραμα TPD που προηγήθηκε. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κορυφή αυτή εμφανίζεται στις περίπου ίδιες θερμοκρασίες όπου επιτυγχάνεται 80-99% μετατροπής τολουολίου (Σχήμα 5.5A).

Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και στην περίπτωση του σύνθετου καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ και των αντίστοιχων απλών οξειδίων (15%CuO και 75%CeO₂) υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃, καθώς εμφανίζεται μία κύρια κορυφή CO₂ στις θερμοκρασίες 285, 400 και 445°C (Σχήμα 5.16C), αντίστοιχα. Σε αυτές τις θερμοκρασίες πραγματοποιείται 90-99% μετατροπής τολουολίου στους καταλύτες χαλκού και δημητρίου (Σχήμα 5.5C). Σε ανάλογα συμπεράσματα κατάληξαν οι Papaefthimiou et. al [52], οι οποίοι πραγματοποίησαν πειράματα TPO μετά από την ρόφηση βενζολίου σε καταλύτες Pt/γ-Al₂O₃. Οι συγγραφείς απέδωσαν την κυρία κορυφή CO₂ στην οξείδωση του ροφημένου βενζολίου στην μεταλλική επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευθούν υποθέτοντας ότι στα πειράματα TPD, το οξυγόνο των μεταλλικών οξειδίων δεν έφτανε για την οξείδωση όλης της ποσότητας του ισχυρά ροφημένου τολουολίου, και έτσι το υπόλοιπο τολουόλιο και τα θραύσματά του οξειδώνονται από το οξυγόνο της αέριας φάσης κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPO.

Διαφορετικά αποτελέσματα παρατηρούνται στο Σχήμα 5.16B, αφού το προφίλ του σύνθετου καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζεται από μία κορυφή CO₂ στους 410°C, δηλαδή σε θερμοκρασία πολύ υψηλότερη από την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία οξειδώνεται το τολουόλιο (Σχήμα 5.5B). Αντίθετα, το φάσμα TPO του καταλύτη 30%MnO_x/γ-Al₂O₃ χαρακτηρίζεται από κορυφή CO₂ σε θερμοκρασία (295°C), η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από την θερμοκρασιακή περιοχή οξείδωσης του τολουολίου (Σχήμα 5.5B). Ο απλός καταλύτης 50%CeO₂/γ-Al₂O₃ είναι ο μόνος σε αυτή την ομάδα καταλυτών που εμφανίζει κορυφή CO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή που γίνεται η μετατροπή 95% τολουολίου (στους 425°C). Αυτό το γεγονός υποδεικνύει ότι στην περίπτωση των καταλυτών 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃ και 30%MnO_x/γ-Al₂O₃, ο εναποτιθέμενος άνθρακας είναι σε διαφορετική μορφή (πιθανώς coke).

Ο υπολογισμός του παραγόμενου CO₂ πραγματοποιήθηκε με την ολοκλήρωση των καμπύλων του CO₂, το οποίο καταγραφόταν συνεχώς με φασματογράφο μάζας συνδεδεμένο στην έξοδο του αντιδραστήρα (Σχήμα 5.16). Τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5. Αξίζει να

σημειωθεί ότι οι σύνθετοι καταλύτες παρουσιάζουν την μικρότερη ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα σε σύγκριση με τα απλά μεταλλικά οξείδια. Η ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα κυμαίνεται από 3.9 έως 9.4 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ για τα υποστηριγμένα μικτά οξείδια, ενώ για τα απλά οξείδια από 10.3 έως 33.4 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ (Πίνακας 5.5), γεγονός που υποδεικνύει ότι η εναπόθεση άνθρακα είναι μικρότερη από αυτήν των αντίστοιχων υποστηριγμένων απλών οξειδίων. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις παρατηρήσεις των Antunes et. al. [57], οι οποίοι εξέτασαν την επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης του τολουολίου σε καταλύτες χαλκού στην δημιουργία του άνθρακα. Οι συγγραφείς συμπέραναν ότι η ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα μειώνεται στους καταλύτες που επιτυγχάνουν την ολική οξείδωση χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.5: Ποσότητες παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPO μετά από C_7H_8 -TPD σε σύνθετους και απλούς καταλυτών μεταλλικών οξειδίων

Καταλύτης	Ποσότητες παραγόμενου CO_2	
	$\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{mol/m}^2$
100% Al_2O_3	33.3	0.18
10%CuO-60%MnO _x	8.6	0.17
10%CuO	18.3	0.12
60%MnO _x	14	0.26
30%MnO _x -50%CeO ₂	9.4	0.12
30%MnO _x	30.9	0.25
50%CeO ₂	13.2	0.16
15%CuO-75%CeO ₂	3.9	0.18
15%CuO	14	0.09
75%CeO ₂	10.3	0.13

Οι Padilla et. al [58,59] ανέφεραν ότι η μικρότερη ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα παρατηρείται στα δείγματα με την μεγαλύτερη φόρτιση σε Ce, γεγονός που παρατηρείται και στον Πίνακα 5.5. Οι Bulushev et. al [60] μελέτησαν την οξείδωση του τολουολίου σε καταλύτες V/TiO₂ και παρατήρησαν ότι

η απομάκρυνση του εναποτιθέμενου άνθρακα πραγματοποιείται σε πειράματα TPO στην θερμοκρασιακή περιοχή 350-400°C. Ο εναποτιθέμενος άνθρακας μετατρέπεται σε CO, CO₂ και H₂O. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα πειράματα που παρουσιάζονται εδώ δεν παρατηρήθηκε παραγωγή CO.

5.4 Συμπεράσματα

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της ενεργότητας και των ιδιοτήτων των σύνθετων καταλυτών μεταλλικών οξειδίων στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου είναι τα ακόλουθα:

- Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα μικτά οξείδια 10%CuO-60%MnO_x, 30%MnO_x-50%CeO₂ και 15%CuO-75%CeO₂ υποστηριγμένα σε γ-Al₂O₃, τα οποία, κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορούν να επιτυγχάνουν πλήρη μετατροπή τολουολίου σε CO₂ στους 320°C. Η καμπύλη μετατροπής των βέλτιστων μικτών οξειδίων είναι μετατοπισμένη κατά τουλάχιστον 50 °C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.
- Η ενεργότητα των καταλυτών μικτών μεταλλικών οξειδίων εξαρτάται από μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (από την διασπορά των ενεργών φάσεων στην επιφάνεια του φορέα) αφού οι τρεις βέλτιστοι σύνθετοι καταλύτες χαρακτηρίζονται από μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (μεγάλες διασπορές), ενώ τα αντίστοιχα απλά μεταλλικά οξείδια χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών.
- Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι υπάρχει φαινόμενο συνέργειας μεταξύ των ενεργών φάσεων στην επιφάνεια του φορέα των συνθετών καταλυτών ή τουλάχιστον κάποια μορφή αλληλεπίδρασης, γεγονός που οδηγεί στην βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από τα φάσματα XRD των συνθετών καταλυτών, τα οποία δε δείχνουν τη δημιουργία καμίας καινούργιας φάσης σε σύγκριση με τα φάσματα των επιμέρους οξειδίων μετάλλων. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη σύγκριση του σύνθετου καταλύτη με το μηχανικό μίγμα των αντίστοιχων απλών μεταλλικών οξειδίων επιβεβαιώνουν την ύπαρξη φαινομένου συνέργειας μιας και η καταλυτική ενεργότητα του σύνθετου καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ είναι σαφώς υψηλότερη από εκείνη του μηχανικού μίγματος.

- Η αναγωγιμότητα επιδρά θετικά στην καταλυτική ενεργότητα των μεταλλικών οξειδίων. Αυτό υποδεικνύεται από τα φάσματα H_2 -TPR και CO-TPR των σύνθετων καταλυτών που χαρακτηρίζονται από κορυφές κατανάλωσης υδρογόνου ή CO, οι οποίες είναι περισσότερο έντονες ή/και χαμηλότερης θερμοκρασίας από εκείνες των αντίστοιχων απλών οξειδίων. Οι ποσότητες κατανάλωσης υδρογόνου ή μονοξειδίου του άνθρακα, δείχνουν ότι τα μικτά οξείδια, τα οποία είναι πιο ενεργά σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια, είναι πιο αναγώγιμα από τα αντίστοιχα απλά οξείδια.
- Τα αποτελέσματα των πειραμάτων C_7H_8 -TPD έδειξαν ότι όλοι οι καταλύτες απορροφούν μεγάλες ποσότητες οργανικού, γεγονός που οφείλεται στην μεγάλη ικανότητα προσρόφησης του φορέα. Στα φάσματα C_7H_8 -TPD των υποστηριγμένων μεταλλικών οξειδίων εμφανίζονται, επίσης, κορυφές παραγωγή CO_2 , οι οποίες οφείλονται στην αντίδραση οξείδωσης του χημικά ροφημένου τολουολίου με το οξυγόνο των μεταλλικών οξειδίων, εφόσον δεν υπήρχε οξυγόνο στην τροφοδοσία (μόνο ήλιο). Αξίζει να σημειωθεί ότι το φάσμα C_7H_8 -TPD του φορέα $\gamma-Al_2O_3$ δεν εμφανίζει καμία κορυφή παραγωγής CO_2 λόγω απουσίας ευκίνητου οξυγόνου στις παρούσες πειραματικές συνθήκες.
- Η συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας με τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPD τολουολίου οδηγεί στο συμπέρασμα οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι αυτοί που εκροφούν μεγαλύτερες ποσότητες τολουολίου και παραγάγουν περισσότερο CO_2 ή/και σε χαμηλότερη θερμοκρασία.
- Τα φάσματα TPO των σύνθετων και απλών καταλυτών χαρακτηρίζονται από κορυφές παραγωγή CO_2 , οι οποίες αντιστοιχούν στην οξείδωση του ροφημένου τολουολίου στην καταλυτική επιφάνεια μιας που αυτές οι κορυφές εμφανίζονται στις ίδιες θερμοκρασίες με εκείνες, που στις οποίες επιτυγχάνεται 80-99% μετατροπής τολουολίου. Προφανώς κατά τα πειράματα TPD το οξυγόνο των μεταλλικών οξειδίων δεν έφτανε για την οξείδωση όλης της ποσότητας του ισχυρά ροφημένου τολουολίου, και έτσι το υπόλοιπο τολουόλιο οξειδώνεται από το οξυγόνο της αέριας φάσης κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPO. Αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελούν οι καταλύτες $30\%MnO_x-50\%CeO_2$ και $30\%MnO_x/\gamma-Al_2O_3$, καθώς ο πρώτος καταλύτης χαρακτηρίζεται από παραγωγή CO_2 που σε θερμοκρασία υψηλότερη από την

θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία οξειδώνει το τολουόλιο, ενώ η παραγωγή CO_2 στην περίπτωση του δεύτερου καταλύτη πραγματοποιείται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτή της οξείδωσης του τολουολίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σύνθετοι καταλύτες (οι πιο ενεργοί) παρουσιάζουν την μικρότερη ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα σε σύγκριση με τα απλά μεταλλικά οξείδια.

5.5 Βιβλιογραφία

- [1] C.-H.i Wang, S.-S. Lin, Appl. Catal. A: Gen. 268 (2004) 227.
- [2] D. Delimaris, T. Ioannides, Appl. Catal. B: Environ 84 (2008) 303.
- [3] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaeftimiou, T. Ioannides, X. Verykios, J. Catal. 178 (1998) 214.
- [4] W.B. Li, W.B. Chu, M. Zhuang, J. Hua, Catal. Today 93-95 (2004) 205.
- [5] V. H. Vu, J. Belkouch, A. Ould-Dris, B. Taouk, J. of Hazardous Materials doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.010, Article in Press
- [6] L.A. Palacio, J.M. Silva, F.R. Ribeiro, M. F. Ribeiro, Catal. Today 133–135 (2008) 502.
- [7] H. Chen, A. Sayari, A. Adont, F. Larachi, Appl. Catal. B: Environ 32 (2001) 195.
- [8] D. Delimaris, “Οξείδωση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων σε Καταλύτες Μεταλλικών Οξειδίων” Πανεπιστήμιου Πατρών, Τμήμα Χημείας, 2008.
- [9] C.-H. Wang, S.-S. Lin, C.-L. Chen, H.-S. Weng, Chemosphere 64 (2006) 503
- [10] G. Picasso, M. Gutierrez, M.P. Pina, J. Herguido, Chem. Eng. J. 126 (2007) 119.
- [11] G. Qi, R. T.Yang, R.Chang, Appl. Catal. B: Environ. 51,2, (2004) 93.
- [12] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi , T. Kijima. Chem. Mater. 12 (2000) 3158.
- [13] B. Murugan, D. Srinivas, C.S. Gopinath, V. Ramaswamy, A.V. Ramaswamy, Chem. Mater. 17 (2005) 3983
- [14] C.H.Y. Kang, H. Kusaba, H. Yahiro, K. Sasaki, Y. Teraoka, Solid State Ionics 177 (2006) 1799.
- [15] S. Zhang, W. Huang, X. Qiu, B. Li, X. Zheng, S. Wu, Catal. Lett. 80 (2002) 41.
- [16] P. Bera, S. T. Aruna, K. C. Patial, M.S Hegde, J. Catal. 186 (1999) 36.
- [17] S. Hocevar, U. O. Krasovec, B. Orel, A. S. Arico, H. Kim, Appl. Catal. B: Env. 28 (2000) 113.
- [18] X.L. Tang, B.C. Zhang, Y. Li, Y.D. Xu, Q. Xin, W.J Shen, Catal. Today 93-95 (2004) 191.
- [19] P. Bera, K. R. Priolkar, P.R. Sarode, M.S Hegde, S.Emura, R. Kumashiro. N.P. Lalla, Chem. Mater. 14 (2002) 3591

- [20] J. Xiaoyuan, Lu Guanglie, Zhou Renxian, Mao Jianxin, Chen Yu, Zheng Xiaoming, *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 208
- [21] S. Imamura, A. Dol, S. Ishido, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 75.
- [22] M. R. Morales, B.P Barbero, L.E. Cadus, *Fuel* 87 (2002) 1177.
- [23] L. Lamaita, M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, *Appl. Catal. B: Environ.* 61(2005) 128.
- [24] L. Lamaita, M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, G. Mineli, P. Porta, *Catal. Today* 107-108 (2005) 133.
- [25] J. Trawczynski, B. Bielak, W. Mista, *Appl. Catal. B: Env.* 55(2005) 277.
- [26] H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 119 (2007) 317
- [27] S. C. Kim, W. G. Shim, *Appl. Catal. B: Environ* 79 (2008) 149.
- [28] D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, G. Wendt, *Appl. Catal. B: Environ* 52 (2004) 135.
- [29] Jose I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, S. Martín, J. R. González-Velasco, *Chemosphere* 68 (2007) 1004.
- [30] B. de Rivas, Jose I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, J. R. González-Velasco, *Appl. Catal. A: 314* (2006) 54.
- [31] M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 77 (2003), p. 407.
- [32] S. Bernal, C. Blanco, J.J. Calvino, J.M. Gatica, J.A. Pérez-Omil and J.M. Pintado, *Top. Catal.* 28 (2004) 31.
- [33] F. Arena, G. Trunfio, J. Negro, B. Fazio, L. Spadaro, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2269.
- [34] J. B. Wang, D. H. Tsai, T. J. Huang, *Journal of Catalysis* 208 (2002) 370.
- [35] Gong-Xin Qi, Xiao-Ming Zheng, Jin-Hua Fei, Zhao-Yin Hou, *J.Molec. Catal. A: Chem.* 176 (2001) 195.
- [36] W. Liu, A.F, Sarofim, M. Flytzani-Stephanou, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1995) 4871.
- [37] A. Martínez-Arias, J. Soria, R. Cataluña, J.C. Conesa, V. Cortés Corberán, *Stud. Surf. Sci. Cat.* 116 (1998) 591.
- [38] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J. C. Conesa, *J. Catal.* 182 (1999) 367.
- [39] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi and T. Kijima. *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158

- [40] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, *Appl. Catal. B: Environ.* 51,2, (2004) 93.
- [41] B. Murugan, D. Srinivas, C.S. Gopinath, V. Ramaswamy, A.V. Ramaswamy, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3983.
- [42] A. Wollner, F. Lange, *Appl. Catal.* 94 (1993) 181.
- [43] P. Porta, G. Moretti, M. Musicanti and A. Nardella, *Sol. Sta. Ion.* 63-65 (1993) 257.
- [44] Sukriti B. Kanungo, *J. Catal.* 58 (1978) 419.
- [45] M. Paulis, L. M. Gandía, A. Gil, J. Sambeth, J. A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B: Env.* 26 (2000) 37.
- [46] J.A. Gonzalez-Marcos, J.I. Alvarez-Uriarte, J.I. Gutierrez-Ortiz, A.T. Aguayo, J.R. Gonzalez-Velasco, *Appl. Catal.* 60 (1990) 1.
- [47] C.-H. Wang, S.-S. Lin, C.-L. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2004) 227.
- [48] F. Benseradj, F. Sadi, M. Chater *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 135.
- [49] J. Tsoua, P. Magnoux^b, M. Guisnet^b, J.J.M. O'rfão, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 117
- [50] S. Jongpatiwut, P. Sackamduang, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D. E. Resasco, *J. Catalysis* 218 (2003) 1.
- [51] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão, and J.L. Figueiredo, *J. of Catal.* 225 (2004) 147
- [52] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, *Catal. Today* 54 (1999) 81.
- [53] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 75.
- [54] H. Schulz, G. B. De Melo, F. Ousmanov, *Combust. And Flame* 118 (1999) 179.
- [55] C. Freitag, S. Besselmann, E. Löffler, W. Grünert, F. Rosowski, M. Muhler, *Catalysis Today* 91–92 (2004) 143–147
- [56] S. Esselmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4633–4638.
- [57] A.P. Antunes, M.F. Ribeiro, J.M. Silva^b, F.R. Ribeiro, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 149.
- [58] J.M. Padilla, G. Del Angel, J. Navarrete, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 541.

- [59] G. Del Angel, J.M. Padilla, I. Cuauht'emoc, J. Navarrete, J. of Molecular Catal. A: Chem. 281 (2008) 173.
- [60] D. A. Bulushev, S. I. Reshetnikov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Appl. Catal. A: Gen. 220 (2001) 31.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ

6.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, ο κατάλληλος συνδυασμός οξειδίων μετάλλων διεσπαρμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη καταλυτών με ενεργότητα συγκρίσιμη με αυτή των υποστηριγμένων καταλυτών ευγενών μετάλλων.

Στο κεφάλαιο αυτό, η συμπεριφορά των βέλτιστων σύνθετων καταλυτών μελετήθηκε περαιτέρω. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και των μερικών πιέσεων του τολουολίου και τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν σε εμπειρική εκθετική εξίσωση (power law), από την οποία προέκυψαν οι τάξεις των αντιδρώντων, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καθώς και η αντίστοιχη εξίσωση ρυθμού. Η ενεργότητα των βέλτιστων καταλυτών μελετήθηκε περαιτέρω, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της μερικής πίεσης του τολουολίου και της παρουσίας δεύτερου VOC (προπανίου) ή υδρατμών στην τροφοδοσία.

6.2 Επίδραση της μερικής πίεσης του τολουολίου στην καταλυτική συμπεριφορά των βέλτιστων καταλυτών

Η επίδραση της μερικής πίεσης του τολουολίου στον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης μελετήθηκε με χρήση των τριών βέλτιστων σύνθετων καταλυτών στην θερμοκρασιακή περιοχή 270-320°C, με μάζα καταλύτη 10mg και συνολική ροή 200 cc/min. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$). Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε στη συσκευή που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3 (3.4.1) ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφεται στο ίδιο Κεφάλαιο 3 (3.4.2). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση, όπου η % συγκέντρωση όπου αναφέρεται αντιστοιχεί σε kPa. Για παράδειγμα, 1% τολουόλιο αντιστοιχεί σε 1 kPa ή 0.01 atm. Σε όλες τις περιπτώσεις, διατηρήθηκε η μερική πίεση του O₂ στην τροφοδοσία σταθερή (20.9%), ενώ η μερική πίεση του τολουολίου μεταβαλλόταν από 0.036 έως 0.341%.

Τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων που ελήφθησαν για τους τρεις βέλτιστους καταλύτες παρουσιάζονται στα διαγράμματα τύπου Arrhenius των Σχημάτων 6.1A, 6.1B και 6.1C, όπου ο ρυθμός εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Στο Σχήμα αυτό παρουσιάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης σε συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας αντίδρασης για κάθε σύσταση τροφοδοσίας. Είναι φανερό ότι η συγκέντρωση (μερική πίεση) του τολουολίου στην τροφοδοσία επηρεάζει το ρυθμό οξείδωσης του τολουολίου. Γενικά, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του τολουολίου, σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Η σχετικά μικρή επίδραση της μερικής πίεσης στον ρυθμό της αντίδρασης εξηγείται από το γεγονός ότι η αντίδραση γίνεται σε συνθήκες μικρή μετατροπής τολουολίου ($X_{tol} < 15\%$). Διαφορετικά, δηλαδή σε συνθήκες μεγάλης μετατροπής τολουολίου παρατηρούνται μεγαλύτερες διαφορές. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υπολογίστηκε από τις κλίσεις των ευθειών του Σχήματος 6.1 και τα αποτελέσματα συνοψίζοντας στον Πίνακα 6.1.

Σχήμα 6.1: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου στους βέλτιστους σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) MnO_x-CeO₂ και (C) CuO-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ ($P_{O_2} = 20.9$ kPa) για διαφορετική σύσταση τολουολίου στην τροφοδοσία.

Πίνακας 6.1: Ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης οξείδωσης τολουολίου στους βέλτιστους σύνθετους καταλύτες για διαφορετική σύσταση τολουολίου στην τροφοδοσία.

Καταλύτης	%C ₇ H ₈	Ενέργεια ενεργοποίησης, E _a (kcal/mol)
10%CuO-60%MnO _x /Al ₂ O ₃	0.0540	39.7
	0.0818	42.2
	0.1012	34.4
	0.1107	27.2
	0.1505	27.9
	0.2160	35.9
	0.3410	34.7
30%MnO _x -50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0.0459	27.3
	0.0658	26
	0.1336	19.3
	0.2473	28
15%CuO-75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0.0534	39.9
	0.0776	34.7
	0.1651	36.3
	0.2468	42.6

6.3 Προσαρμογή των κινητικών αποτελεσμάτων σε εμπειρική εξίσωση power-law

Τα κινητικά αποτελέσματα της επίδρασης της μερικής πίεσης του τολουολίου προσαρμόστηκαν σε μία εμπειρική εκθετική εξίσωση (Power-Law), σύμφωνα με την οποία ο ρυθμός περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r = kP_{tol}^a \cdot p_{O_2}^b \quad (6.1)$$

με $k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (6.2)$

όπου a , b είναι οι τάξεις των αντιδρώντων, k η σταθερά του ρυθμού, E_a η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία της αντίδρασης. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση και ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε με χρήση του εμπορικού προγράμματος Sigma Plot. Οι κινητικές παράμετροι, που υπολογίστηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2. Χρησιμοποιώντας τις τιμές των κινητικών παραμέτρων, τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στην εξίσωση 6.1 και προέκυψαν οι βέλτιστες καμπύλες προσαρμογής, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 6.2, όπου παρουσιάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης σε συνάρτηση της μερικής πίεσης τολουολίου υπό σταθερή συγκέντρωση οξυγόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι φανερό ότι η προσαρμογή είναι πολύ ικανοποιητική.

Πίνακας 6.2: Κινητικές παράμετροι που υπολογίστηκαν από την εμπειρική εκθετική εξίσωση ρυθμού (Εξ. 6.1) για την οξείδωση τολουολίου σε σύνθετους καταλύτες.

Καταλύτης	Κινητικές παράμετροι που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Power-Low		
	a	$kP_{O_2}^b$	E_a (kcal mol ⁻¹)
10%CuO-60%MnO _x	0.38	3.52×10^8	36.5
30%MnO _x -50%CeO ₂	0.35	3.36×10^3	23.2
15%CuO-75%CeO ₂	0.34	3.36×10^7	34.9

Προσαρμογή των κινητικών αποτελεσμάτων σε εμπειρικές εκθετικές εξισώσεις Power-Law έχουν δημοσιευτεί από ορισμένες ερευνητικές ομάδες για την αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου ή άλλων υδρογονανθράκων (VOC). Έτσι ο Yao et. al [1] προσάρμοσε τα κινητικά του αποτελέσματα για τους καταλύτες Pt/CeO₂/Al₂O₃ και Pd/CeO₂/Al₂O₃ σε εξίσωση της μορφής $r = kP_{tol}^a P_{O_2}^b$ για την αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου και του προπανίου. Οι Wong et. al [2] προσαρμόζοντας τα πειραματικά τους αποτελέσματα για τους καταλύτες Ag σε ζεόλιθους, AgY και AgZSM-5, βρήκαν την ενέργεια ενεργοποίησης 19.78 και 32.26 kJ/mol, αντίστοιχα, την σταθερά της αντίδρασης να κυμαίνεται από 8.31 έως 17.4 για τον καταλύτη AgY και από 6.59 έως 15.46 ανάλογα με την θερμοκρασία.

Σχήμα 6.2: Εξάρτηση του ρυθμού από την μερική πίεση του τολουολίου στην τροφοδοσία, για τους σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) MnO_x-CeO₂ και (C) CuO-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ (P_{O_2} = 20.9 kPa).

Πίνακας 6.3: βιβλιογραφικές αναφορές με εμπειρικές εκθετικές εξισώσεις ρυθμών Power-Law) για την οξείδωση των VOC.

Catalyst	VOC	Power-Law Expression Rate $r = kP_{VOC}^a \cdot P_{O_2}^b$			Activation Energy (kcal/mol)	Reference
		a	b	k		
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Toluene	0.2	0.7	-	22	[1]
	Propane	0.1	0.8	-	19	
	1-Hexane	0.22	0.5	-	22	
Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Toluene	-0.3	0.6	-	18	
	Propane	-0.2	0.6	-	19	
	1-Hexane	0.2	2	-	18	
AgY	butyl acetate	1.09	0	9.25	19.78	[2]
AgZSM-5		1.09	0	14.5 3	32.26	
Pt/Al ₂ O ₃	Benzene	0.22	0.15	-	96	[3]
	Butanol	0.84	-0.61	-	100	
	Ethyl acetate	0.41	-0.12	-	121	
Pd/Al ₂ O ₃	Benzene	0.53	-0.15	-	92	
	Butanol	0.94	-0.73	-	71	
	Ethyl acetate	0.19	0.02	-	121	
CO/Al ₂ O ₃	Benzene	0.06	0.1	-	100	
	Butanol	0.25	0.12	-	125	
	Ethyl acetate	-0.31	0.63	-	151	
Cu/Al ₂ O ₃	acetic acid	0.12	0.48	-		[4]
	<i>i</i> -butyric acid	0.46	0.5	-		
Pt/TiO ₂	Ethyl acetate	0.35	-0.13	-	114	[5]
Pt/TiO ₂ (W ⁶⁺)		0.38	-0.22	-	117	

Ομοίως, Οι Papaefthimiou et. al. [3] προσάρμοσαν τα κινητικά τους αποτελέσματα για καταλύτες Pt, Pd και Co υποστηριγμένους σε Al_2O_3 σε εξίσωση της μορφής $r = kC_{\text{VOC}}^a \cdot C_{\text{O}_2}^b$ για την οξείδωση διάφορων υδρογονανθράκων (Βενζόλιο, Βουτανόλη και οξικό αιθυλεστέρα). Οι συγγραφείς βρήκαν την ενέργεια ενεργοποίησης, σταθερά της αντίδρασης και τις τάξεις των αντιδρώντων και των προϊόντων a και b. Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται συνοπτικά η σταθερά της αντίδρασης οξείδωσης διάφορων VOC και οι τάξεις των αντιδρώντων και των προϊόντων που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία μετά από προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων σε εμπειρικές εκθετικές εξισώσεις Power-Law.

6.4 Δυαδικά μίγματα τολουολίου-προπανίου

Σε πρακτικές εφαρμογές καταλυτικής καύσης, το υπό οξείδωσης απαέριο περιλαμβάνει περισσότερα του ενός VOC, από διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων και σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Η παρουσία του δεύτερου VOC ενδέχεται να επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση μιας συγκεκριμένης ένωσης θετικά, αρνητικά ή/και σε μερικές περιπτώσεις ελάχιστα. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η συμπεριφορά του καταλύτη δε μπορεί να προβλεφθεί, καθώς η απόδοση των καταλυτών στην οξείδωση των VOC εξαρτάται σημαντικά από το είδος της οργανικής ένωσης. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η οξείδωση δυαδικού μίγματος τολουολίου-προπανίου στους τρεις βέλτιστους καταλύτες και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 6.3. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μετρήθηκε η μετατροπή του οργανικού μορίου προς CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας οξείδωσης για σταθερή συγκέντρωση της κάθε οργανικής ένωσης, η οποία είναι 1000 ppm. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζεται επίσης η μετατροπή κάθε συστατικού όταν οξειδώνεται απουσία του δεύτερου VOC. Σε όλες τις περιπτώσεις, η οξείδωση του προπανίου πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από εκείνη του τολουολίου, και η οξείδωση 80% προπανίου επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες κατά τουλάχιστον 130°C .

Τα αποτελέσματα της οξείδωσης μίγματος τολουολίου-προπανίου (1000 ppm τολουολίου και 1000 ppm προπανίου) που ελήφθησαν από το καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3Α. Παρατηρείται ότι η παρουσία προπανίου παρεμποδίζει την οξείδωση του τολουολίου, με την καμπύλη οξείδωσης να μετατοπίζεται κατά περίπου 30°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Από την άλλη

Σχήμα 6.3: Μετατροπή των VOC συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την οξείδωση μίγματος τολουολίου-προπανίου κατά την οξείδωση των μεμονωμένων ενώσεων σε σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.

μεριά, η παρουσία του τολουολίου δε φαίνεται να επηρεάζει την καύση του προπανίου στον καταλύτη CuO-MnO_x . Η οξείδωση του μίγματος τολουολίου-προπανίου μελετήθηκε επίσης στον καταλύτη $30\%\text{MnO}_x-50\%\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 6.3B. Παρατηρείται ότι η παρουσία του δεύτερου VOC επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα αρνητικά καθώς κάθε μία ένωση (τολουόλιο ή προπάνιο) παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία της άλλης. Ανάλογα, οι Delimaris [6], παρατήρησαν την αρνητική επίδραση της παρουσίας δεύτερης οργανικής ένωσης στην ενεργότητα του καταλύτη $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$. Οι συγγραφείς βρήκαν ότι η μετατροπή της αιθανόλης σε μίγμα αιθανόλη-οξικό οξύ αναστέλλεται προς υψηλότερες θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3C, όπου παρουσιάζεται η οξείδωση μίγματος τολουολίου-προπανίου σε καταλύτη $15\%\text{CuO-75\%CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οξείδωση του τολουολίου παρεμποδίζεται από την παρουσία του προπανίου σε μεγάλο βαθμό όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις (Σχήμα 6.3C), ενώ η καύση του προπανίου στο ίδιο μίγμα παρεμποδίζεται σε μικρότερο βαθμό.

Τα παρατηρούμενα φαινόμενα παρεμπόδισης στην οξείδωση του μίγματος τολουολίου-προπανίου στο σύνθετο καταλύτη $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ή CuO-CeO_2 (Σχήματα 6.3B και 6.3C) μπορούν να εξηγηθούν υποθέτοντας πως το τολουόλιο και το προπάνιο ροφούνται ισχυρά στην επιφάνεια του καταλύτη ώστε η κάθε μία να παρεμποδίζει την οξείδωση της άλλης. Στην περίπτωση του καταλύτη CuO-MnO_x (Σχήμα 6.3A), όμως, το προπάνιο ροφάται ισχυρότερα από το τολουόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη και έτσι το φαινόμενο παρεμπόδισης παρατηρείται μόνο στην καύση του τολουολίου.

Σύμφωνα με τους Rivas et al. [7], η μετατροπή του τολουολίου σε καταλύτες δημήτριας και μικτών οξειδίων ζirkονίου και δημήτριου μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες από την παρουσία διχλωροαιθανίου ή τριχλωροαιθλενίου. Οι Gervasini et al. [8] ανέφεραν πως η καύση του τετραχλωράνθρακα σε καταλύτες Mn και Cr-Cu βελτιώνεται από την παρουσία μικρής ποσότητας τολουολίου ή εξανίου, η αύξηση της ποσότητας αυτών των οργανικών ενώσεων, όμως, επιδρά παρεμποδιστικά στην καταλυτική οξείδωση του τετραχλωράνθρακα. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στον ανταγωνισμό μεταξύ του τετραχλωράνθρακα και των υδρογονανθράκων για τα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Σχήμα 6.4: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου ή του προπανίου σε μίγμα τολουολίου-προπανίου ή σαν μεμονωμένες ενώσεις σε σύνθετους καταλύτες (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.

Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα στους τρεις βέλτιστους σύνθετους καταλύτες σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$), όπου μετρήθηκε ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης οξείδωσης κάθε VOC σε δυαδικό μίγματα τολουολίου-προπανίου (1000 ppm τολουολίου και 1000 ppm προπανίου). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 6.4, όπου ο ρυθμός εκφράζεται σε mol VOC που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζεται ο εγγενής ρυθμός κάθε συστατικού όταν οξειδώνεται απουσία του δεύτερου VOC.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον σύνθετο καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x φαίνονται στο Σχήμα 6.4A, όπου παρατηρείται ότι ο σύνθετος καταλύτης 10%CuO-60%MnO_x παρουσιάζει ρυθμό αντίδρασης οξείδωσης τολουολίου στο μίγμα τολουολίου-προπανίου παρόμοιο με εκείνο που μετρήθηκε απουσία του δεύτερου VOC. Όσον αφορά το προπάνιο, η παρουσία του τολουολίου επηρεάζει ελαφρά το ρυθμό αντίδρασης ώστε να είναι λίγο μικρότερος από εκείνο που μετρήθηκε όταν ήταν το προπάνιο μόνο του. Ο Wang [9], ανέφερε ότι η οξείδωση του τολουολίου σε καταλύτη CuO/γ-Al₂O₃ δεν επηρεάζεται από την συνύπαρξη του με το n-εξάνιο, ενώ η οξείδωση του εξανίου στον ίδιο καταλύτη επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία του τολουολίου. Ο συγγραφέας απέδωσε αυτή την συμπεριφορά στην ανταγωνιστική απορρόφηση του τολουολίου σε σύγκριση με το εξάνιο.

Στην περίπτωση του καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂ (Σχήμα 6.4B), η παρεμπόδιση λόγω παρουσίας δευτέρου VOC είναι πιο έντονη, καθώς στους 300°C ο ρυθμός οξείδωσης του τολουολίου μειώνεται στο μισό παρουσία προπανίου. Η παρουσία του τολουολίου, επίσης, παρεμποδίζει την οξείδωση του προπανίου κατά περίπου το ίδιο βαθμό, καθώς ο ρυθμός της αντίδρασης είναι 2 φορές μικρότερος στους 330°C, λόγω φαινομένου παρεμπόδισης.

Ενδιαφέρουσα συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης μικτών οξειδίων 15%CuO-75%CeO₂ (Σχήμα 6.4C), αφού η καταλυτική του ενεργότητα στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου, πρακτικά, δεν επηρεάζεται από την παρουσία δευτέρου οργανικού, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης προπανίου οξείδωσης του επηρεάζεται ελαφρά από την παρουσία του τολουολίου.

6.5 Επίδραση της παρουσίας H₂O στην τροφοδοσία

Σε πρακτικές εφαρμογές καταλυτικών καύσεων, σε βιομηχανική κλίμακα, εκτός από τη παρουσία μιγμάτων VOC παρατηρείται και συμμετοχή υγρασίας στο απαέριο. Η συγκέντρωση των υδρατμών σ' ένα σύνηθες απαέριο συχνά ξεπερνά τη συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων. Στην περίπτωση απαερίων που προέρχονται από απογύμνωση με αέρα (air stripping), η συγκέντρωση του H₂O κυμαίνεται από 1 έως 3% κ.ο. [10]. Γενικά, το νερό έχει παρατηρηθεί ότι λειτουργεί ως παρεμποδιστής στις αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων [6,9,11-15]. Για τη διερεύνηση τυχόν φαινομένων παρεμπόδισης στην υπό μελέτη οξείδωση του τολουολίου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μέτρησης ρυθμών των αντιδράσεων καθώς μετρήσεων της μετατροπής του τολουολίου συναρτήσει της θερμοκρασίας, τροφοδοτώντας στον αντιδραστήρα αέρα που περιέχει ατμούς νερού σε συγκέντρωση 1-5% κ.ο. (10,000-50,000 ppm).

Η επίδραση της παρουσίας του νερού στην οξείδωση του τολουολίου εξετάστηκε στον καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5Α σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ήταν 1000 ppm τολουολίου και 1%, 3% και 5% κ.ο. H₂O σε αέρα. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα, η παρεμπόδιση της ολικής οξείδωσης του τολουολίου από την παρουσία του νερού εξαρτάται από ποσότητα του. Η καμπύλη μετατροπής μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της ποσότητας του νερού στην τροφοδοσία από 1 έως 5%. Η παρουσία 5% H₂O οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής κατά 40°C. Η επανάληψη του πειράματος παρουσία 1% H₂O μετά από το πείραμα που πραγματοποιήθηκε παρουσία 5% H₂O οδηγεί σε αναστολή της μετατροπής του τολουολίου και η οξείδωση ακολουθεί τον ρυθμό οξείδωσης του τολουολίου παρουσίας 5% νερού (Σχήμα 6.5Α), γεγονός που δείχνει την μερική απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτή η συμπεριφορά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το νερό προσροφάται ισχυρότερα από το τολουόλιο στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Στη βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση της ενεργότητας του καταλύτη MnO₂-CuO (hopcalite) κατά την οξείδωση μίγματος VOCs με C₅-C₉ μετά από μερικές ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασίες μικρότερες των 300°C [14].

Η επίδραση της παρουσίας του νερού (1-5% κ.ο.) εξετάστηκε, επίσης, για τον καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂/γ-Al₂O₃ και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 6.5Β. Διαφορετικά αποτελέσματα παρατηρούνται αυτή την φορά, καθώς ο

Σχήμα 6.5: Επίδραση της παρουσίας νερού (1-5% H₂O) στην τροφοδοσία στην καταλυτική ενεργότητα των σύνθετων καταλυτών (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.

καταλύτης δεν επηρεάζεται πρακτικά από την παρουσία υδρατμών και η οξείδωση του τολουολίου ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό οξείδωσης του τολουολίου απουσία και παρουσία του νερού (1-5%). Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις παρατηρήσεις των Ghang και Weng [15], οι οποίοι δεν παρατήρησαν παρεμπόδιση της οξείδωσης του βενζολίου και του τολουολίου από την παρουσία του νερού σε περοβσκιτικούς καταλύτες. Αντίθετα, οι Delimaris et. al. [6] παρατήρησαν την δραματική επίδραση της παρουσίας 1.5% H₂O στην ενεργότητα του καταλύτη Mn_{0.5}Ce_{0.5}, ο οποίος παρασκευάστηκε με την μέθοδο καύσης, κατά την οξείδωση του τολουολίου. Οι συγγραφείς βρήκαν ότι η μετατροπή του τολουολίου αναστέλλεται προς θερμοκρασίας υψηλότερες κατά 100°C, γεγονός που φανερώνει την σημασία ύπαρξης του φορέα γ-Al₂O₃.

Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκε η απόδοση του καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃ στην οξείδωση του τολουολίου παρουσία του νερού (1-5%). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στο Σχήμα 6.5C. Παρατηρείται ότι η παρουσία 1% νερού παρεμποδίζει σημαντικά την ενεργότητα του καταλύτη ώστε η καμπύλη μετατροπής να μετατοπίζεται προς θερμοκρασίες υψηλότερες κατά 30°C. Η αύξηση της ποσότητας του νερού από 1 έως 5%, αλλά και η επανάληψη του πειράματος παρουσία 1% H₂O οδηγούν στον ίδιο βαθμό παρεμπόδισης του καταλύτη υποδεικνύοντας ότι η επίδραση της παρουσίας του νερού στην οξείδωση του τολουολίου στον καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂/γ-Al₂O₃ είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα του νερού (1-5%), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την υπόθεση ότι μόνο μία συγκεκριμένη ποσότητα H₂O ροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη.

Ένας καλύτερος τρόπος σύγκρισης της καταλυτικής ενεργότητας διαφορετικών καταλυτών, είναι μέσω του εγγενούς ρυθμού της αντίδρασης, ο οποίος εκφράζεται σε mol τολουολίου που μετατρέπονται στην μονάδα του χρόνου ανά γραμμάριο καταλύτη. Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα στους τρεις βέλτιστους καταλύτες παρουσία του νερού (1-5%) σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ($X_{tol} < 15\%$), στα οποία μετρήθηκε ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης οξείδωσης του τολουολίου.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από το σύνθετο καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x φαίνονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 6.6A. Παρατηρείται ότι ο σύνθετος καταλύτης 10%CuO-60%MnO_x παρουσιάζει ρυθμό αντίδρασης, ο οποίος μειώνεται με την αύξηση ποσότητας του νερού στην τροφοδοσία. Η παρουσία 1% H₂O οδηγεί σε μείωση της τιμής του εγγενούς ρυθμού

Σχήμα 6.6: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του τολουολίου παρουσίας νερού (1-5% H₂O) στην τροφοδοσία στην καταλυτική ενεργότητα των σύνθετων καταλυτών (A) CuO-MnO_x, (B) CuO-CeO₂ και (C) MnO_x-CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃.

της αντίδρασης κατά 1/3. Η αύξηση της ποσότητας του νερού στην τροφοδοσία σε 5% μειώνει το ρυθμό κατά περισσότερο από 1/2, στους 300°C. Ο ρυθμός της αντίδρασης παρουσιάζει παρόμοιες τιμές μετά από την επανάληψη του πειράματος οξείδωσης του τολουολίου παρουσία 1% H₂O, το οποίο πραγματοποιήθηκε μετά από το αντίστοιχο με παρουσία 5% H₂O.

Διαφορετικά αποτελέσματα παρατηρούνται στην περίπτωση του σύνθετου καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂ (Σχήμα 6.6B). Ο ρυθμός της αντίδρασης δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία του νερού (1-3%) αφού όλα τα πειραματικά σημεία πέφτουν στην ίδια ευθεία. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το τολουόλιο ροφάται ισχυρότερα από το νερό σε αυτό το καταλύτη.

Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης παρουσία του νερού (1-5%) μετρήθηκε και στην περίπτωση του σύνθετου καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂/Al₂O₃. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στα διαγράμματα τύπου Arrhenius του Σχήματος 6.6C. Η παρουσία του νερού οδηγεί σε παρεμποδιστική επίδραση στην ενεργότητα του σύνθετου καταλύτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα, ο σύνθετος καταλύτης 10%CuO-60% MnO_x/γ-Al₂O₃ παρουσιάζει ρυθμό αντίδρασης, ο οποίος είναι στους 320°C, απουσίας νερού, 3.5 φορές μεγαλύτερος από εκείνο που μετρήθηκε παρουσίας 1% H₂O και 5 φορές μεγαλύτερος από εκείνο που λήφθηκε παρουσίας 5% H₂O.

Από τις κλίσεις των ευθειών του Σχήματος 6.6 υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης (Πίνακας 6.4). Παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης. Η αύξηση της ποσότητας του νερού στην τροφοδοσία στην περίπτωση του σύνθετος καταλύτης CuO-MnO_x οδηγεί στη μείωση τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης, ενώ στην περίπτωση του σύνθετος καταλύτης CuO-CeO₂, η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης αυξάνεται.

Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας του νερού (1%-5%) στην ενεργότητα των απλών μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃, τα οποία αντιστοιχούν στους τρεις βέλτιστους σύνθετους καταλύτες, κατά την αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.7.

Πίνακας 6.4: Οι ενέργειες ενεργοποίησης βέλτιστων σύνθετων καταλυτών μεταλλικών οξειδίων για την αντίδραση οξείδωσης τολουολίου απουσία και παρουσία του νερού στην τροφοδοσία.

Καταλύτης	% H ₂ O	Ενέργεια ενεργοποίησης, E _a (kcal/mol)
10%CuO-60%MnO _x /Al ₂ O ₃	0%	57.5
	1%	42.3
	5%	36.7
30%MnO _x -50%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0%-1%-3%	26.1
15%CuO-75%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0%	41
	1%	43.9
	5%	61.6

Η παρουσία του νερού κατά την οξείδωση του τολουολίου επιδρά παρεμποδιστικά στην ενεργότητα των απλών οξειδίων που αντιστοιχούν στον καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x/γ-Al₂O₃ (Σχήματα 6.7A και 6.7B). Η παρεμπόδιση της ολικής οξείδωσης του τολουολίου σε καταλύτη 10%CuO από την παρουσία του νερού εξαρτάται από ποσότητα του. Η καμπύλη μετατροπής μετατοπίζεται παρουσία 1% H₂O προς υψηλότερες θερμοκρασίες κατά 30°C. Η αύξηση της ποσότητας του νερού από 1 έως 5% οδηγεί στην μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής κατά επιπλέον 30°C. Η παρουσία του 1% ή 5% νερού οδηγεί στην μείωση της ενεργότητας του υποστηριγμένου οξειδίου 60%MnO_x κατά τον ίδιο βαθμό. Για χαμηλές μετατροπές, η καμπύλη μετατροπής μετατοπίζεται κατά 40°C, ενώ για υψηλές μετατροπές ($X_{\text{tot.}} > 70\%$) η παρεμπόδιση αυξάνεται δραματικά οδηγώντας την καμπύλη μετατροπής σε σταδιακή μετατόπιση κατά 60-110°C. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται στην περίπτωση του 30%MnO_x (Σχήμα 6.7C) καθώς η παρουσία 1% ή 5% νερού οδηγεί σε παρεμπόδιση της ενεργότητας του καταλύτη, η οποία μειώνεται ατά 20-30°C. Η παρουσία του υδρατμού επιδρά παρόμοια στην ενεργότητα των απλών οξειδίων 50%CeO₂, 15%CuO και 75%CeO₂ υποστηριγμένων σε γ-Al₂O₃ (Σχήματα 6.7D, 6.7E και 6.7F), η παρουσία 1% H₂O, πρακτικά δεν επηρεάζει την ενεργότητα αυτών των καταλυτών, ενώ η αύξηση της ποσότητας του νερού στην

Σχήμα 6.7: Επίδραση της παρουσίας νερού (1-5% H_2O) στην τροφοδοσία στην καταλυτική ενεργότητα των σύνθετων καταλυτών (A) 10%CuO, (B) 60%MnO_x, (C) 30%MnO_x, (D) 50%CeO₂, (E) 15%CuO και (F) 75%CeO₂ υποστηρίγμένων σε γ -Al₂O₃.

τροφοδοσία σε 5% οδηγεί σε σημαντική παρεμπόδιση της δραστηριότητας του καταλύτη κατά 30-40°C. Για όλους τους καταλύτες (Σχήματα 6.7), η επανάληψη του πειράματος παρουσία 1% H₂O μετά από το πείραμα που πραγματοποιήθηκε παρουσία 5% H₂O οδηγεί σε μετατροπές παρόμοιες με εκείνες που ελήφθησαν από τα πειράματα που έγιναν παρουσία 1% H₂O σε φρέσκους καταλύτες, γεγονός που φανερώνει ότι οι καταλύτες δεν απενεργοποιούνται από την παρουσία του νερού. Οι Wang et. al. παρατήρησαν ότι η παρουσία 10% H₂O οδηγεί σε μείωση της ενεργότητας καταλυτών CuO/CeO₂ [11] και CuO/γ-Al₂O₃ [9,11] κατά την οξείδωση του τολουολίου. Οι συγγραφείς ισχυρίζονται ότι το νερό ροφάται στα ενεργά κέντρα των καταλυτών ισχυρότερα από το τολουολίου.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα πειραμάτων παρεμπόδισης που παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.3-6.7 και καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Η παρουσία του προπανίου παρεμποδίζει σε όλες τις περιπτώσεις την οξείδωση του τολουολίου, με την καμπύλη οξείδωσης να μετατοπίζεται κατά περίπου 30°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Από την άλλη μεριά, η παρουσία του τολουολίου δε φαίνεται να επηρεάζει την καύση του προπανίου στον καταλύτη CuO-MnO₂ (Σχήμα 6.3A), ενώ παρεμποδίζει σε μικρό (Σχήμα 6.3C) ή μεγάλο (Σχήμα 6.3B) βαθμό την καύση του στους καταλύτες CuO-CeO₂ και MnO₂-CeO₂, αντίστοιχα.
- ✓ Η παρουσία του νερού (1-5%) στην τροφοδοσία κατά την οξείδωση του τολουολίου επιδρά παρεμποδιστικά στην ενεργότητα όλων των σύνθετων (Σχήματα 6.5 και 6.6) και απλών καταλυτών (Σχήμα 6.7) με εξαίρεση του σύνθετου καταλύτη MnO₂-CeO₂ (Σχήματα 6.5B και 6.6B). Γενικά, οι σύνθετοι καταλύτες επηρεάζονται από την παρουσία του νερού λιγότερο ή στον ίδιο βαθμό, σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.

6.6 Συμπεράσματα

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της ενεργότητας και των ιδιοτήτων των σύνθετων καταλυτών μεταλλικών οξειδίων στην αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου είναι τα ακόλουθα:

- Η μερική πίεση του τολουολίου στην σύσταση τροφοδοσίας επηρεάζει τη μετατροπή του τολουολίου. Γενικά, ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του τολουολίου, σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, και για τους τρεις βέλτιστους σύνθετους καταλύτες.
- Η προσαρμογή των κινητικών αποτελεσμάτων σε εμπειρικές εκθετικές εξισώσεις Power-Law για τους τρεις σύνθετους καταλύτες έδειξε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης και κινητικές παραμέτρους. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης οξείδωσης του τολουολίου σε 30%MnO_x-50%CeO₂ είναι 23 kcal mol⁻¹, ενώ στους καταλύτες 10%CuO-60%MnO_x και 15%CuO-75%CeO₂ παίρνει τις τιμές 37 και 35, αντίστοιχα.
- Η παρουσία δευτέρου VOC επηρεάζει παρεμποδιστικά, τις περισσότερες περιπτώσεις, την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα, η οξείδωση του τολουολίου επηρεάζεται παρεμποδιστικά από την παρουσία του προπανίου σε όλους τους εξεταζόμενους καταλύτες έτσι ώστε η καμπύλη οξείδωσης να μετατοπίζεται κατά περίπου 30°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Από την άλλη μεριά, η παρουσία του τολουολίου δε φαίνεται να επηρεάζει την καύση του προπανίου σε καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x, ενώ παρεμποδίζει αυτή την καύση στον καταλύτη 15%CuO-75%CeO₂ σε μικρό βαθμό και σε μεγάλο βαθμό στην περίπτωση του καταλύτη 30%MnO_x-50%CeO₂.
- Η παρουσία νερού (1-5%) στην τροφοδοσία κατά την οξείδωση του τολουολίου επιδρά παρεμποδιστικά στην ενεργότητα όλων των σύνθετων και απλών καταλυτών με εξαίρεση το σύνθετο καταλύτη MnO₂-CeO₂. Γενικά, οι σύνθετοι καταλύτες επηρεάζονται από την παρουσία του νερού λιγότερο ή στον ίδιο βαθμό, σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.

6.7 Βιβλιογραφία

- [1] Y.-F. Y. Yao, J. OF Catal. 87(1984) 152.
- [2] C. T. Wong, A. Z. Abdullah, S. Bhatia, J. Hazard. Mat. 157 (2008) 480.
- [3] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B: Env. 13 (1997) 157.
- [4] N. Ali, C. Lu, R. Masel, Catalysis Today 62 (2000) 347.
- [5] P. Papaefthimiou , T. Ioannides , X. E. Verykios, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 75.
- [6] D. Delimaris, T. Ioannides, Appl. Catal. B: Environ 84 (2008) 303.
- [7] B. de Rivas, Jose I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, J. R. González-Velasco, Appl. Catal. A: 314 (2006) 54.
- [8] A. Gervasini, C. Pirola, V. Ragaini, Appl. Catal. B: Env. 38 (2002) 17.
- [9] C.H. Wang, Chemosphere 55 (2004) 11.
- [10] Horsley, J. A., Catalytica Environmental Report No. E4, Catalytica Studies Division, Mountain View, CA, USA, 1993.
- [11] C.-H. Wang, S.-S. Lin, C.-L. Chen, H.-S. Weng, Chemosphere 64 (2006) 503
- [12] C.F. Cullis and B.M. Willatt, J. Catal. 86 (1984)187.
- [13] C.H. Wang and H.S. Weng, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 2537.
- [14] S.K. Agarwal, J.J. Spivey, J.B. But, Appl. Catal. A: Gen. 81 (1992) 239.
- [15] C.C. Chang and H.S. Weng, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 2930.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

7.1 Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία, μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών Pt και καταλυτών απλών και μικτών μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγάλης ειδικής επιφάνειας για την αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου, με στόχο την ανάπτυξη νέων βελτιωμένων καταλυτών με χαρακτηριστικά όπως η υψηλή ενεργότητα και η θερμική σταθερότητα σε συνθήκες αντίδρασης, ικανών να λειτουργούν αποδοτικά σε θερμοκρασίες μικρότερες από 250°C. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτή τη μελέτη, συνοψίζονται παρακάτω:

(I) Καταλύτες Pt υποστηριγμένοι σε M_xO_y ή $M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$

- Η καταλυτική συμπεριφορά του Pt επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα στον οποίο διασπείρεται. Η καταλυτική ενεργότητα εμφανίζεται υψηλότερη όταν το Pt διασπείρεται σε αδρανή ή μη-αναγωγίμα οξειδία μετάλλων, π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , σε σχέση με την περίπτωση που διασπείρεται σε αναγωγίμα οξειδία μετάλλων (TiO_2 , La_2O_3 , MnO).
- Η αύξηση του ποσοστού της φόρτισης σε ενεργή φάση (Pt) από 0.5% έως 5.0% κ.β. οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά περισσότερα από 50°C).
- Η προσθήκη Pt στους καταλύτες 10% $M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ οδηγεί, γενικά, στη μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής τολουολίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η μετατόπιση είναι σημαντικά εντονότερη στην περίπτωση των μη-αναγωγίμων M_xO_y καταλυτών (π.χ. $M = Zr, Mg, Cs$).
- Η εξάρτηση της ενεργότητας των μεταλλικών οξειδίων από την αναγωγιμότητα αντιστρέφεται παρουσία διασπαρμένου Pt. Πιο συγκεκριμένα, οι Pt καταλύτες των αναγωγίμων μεταλλικών οξειδίων είναι, γενικά, λιγότερο ενεργοί από εκείνους που περιέχουν μη-αναγωγίμα μεταλλικά οξείδια. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των καταλυτών Pt/ M_xO_y .
- Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Pt/ M_xO_y/Al_2O_3 ($M = Mn, Ce, Cu, Mg$), πρακτικά, δεν εξαρτάται από το μέγεθος κρυσταλλιτών, την φύση του M_xO_y ούτε από την ποσότητα του, γεγονός που υποδηλώνει ότι στα υλικά αυτά η καταλυτική ενεργότητα ελέγχεται κυρίως από το διασπαρμένο μέταλλο, Pt.

(II) Καταλύτες μεταλλικών οξειδίων υποστηριγμένων σε $\gamma-Al_2O_3$ ($M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$)

- Η ενεργότητα των αναγωγίμων καταλυτών απλών μεταλλικών οξειδίων (π.χ. CeO_2) αυξάνεται με αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET. Αν και ο ρυθμός ανά γραμμάριο καταλύτη εξαρτάται έντονα από την ειδική επιφάνεια του καταλύτη, ο ρυθμός ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη παραμένει ο ίδιος.
- Η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών 10% $M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ αυξάνεται με την αύξηση της αναγωγιμότητας των διασπαρμένων μεταλλικών οξειδίων. Επομένως, η ενεργότητα καταλυτών οξειδίων μετάλλων φαίνεται να συσχετίζεται κυρίως από τα οξειδαναγωγικά χαρακτηριστικά των M_xO_y .

- Η καταλυτική ενεργότητα των αναγώγιμων καταλυτών M_xO_y/Al_2O_3 εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα σε μεταλλικό οξείδιο και από το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι καταλύτες 60% MnO_x , 90% CeO_2 και 5% CuO υποστηριγμένοι σε Al_2O_3 .

(III) Μικτά οξείδια μέταλλων υποστηριγμένων σε $\gamma-Al_2O_3$

- Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα μικτά οξείδια 10% CuO -60% MnO_x , 30% MnO_x -50% CeO_2 και 15% CuO -75% CeO_2 υποστηριγμένα σε $\gamma-Al_2O_3$, οι οποίοι, κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορούν να επιτυγχάνουν πλήρη μετατροπή τολουολίου σε CO_2 στους 320°C.
- Η καμπύλη μετατροπής των βέλτιστων μικτών οξειδίων είναι μετατοπισμένη κατά τουλάχιστον 50°C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα απλά οξείδια. Συγκριτικά πειράματα έδειξαν ότι η ενεργότητά τους πλησιάζει εκείνη των διεσπαρμένων καταλυτών Pt (0.5 wt.%).
- Φαίνεται να υπάρχει φαινόμενο συνέργειας μεταξύ των ενεργών φάσεων στην επιφάνεια του φορέα των συνθετών καταλυτών, γεγονός που οδηγεί στην βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα φάσματα XRD των συνθετών καταλυτών, τα οποία δε δείχνουν τη δημιουργία κάποιας καινούργιας φάσης. Τα κινητά πειράματα έδειξαν ότι η ενεργότητα του σύνθετου καταλύτη 10% CuO -60% MnO_x είναι υψηλότερη από εκείνη του μηχανικού μίγματος των επιμέρους απλών μεταλλικών οξειδίων.
- Φαίνεται να υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ ενεργότητας και αναγωγιμότητας των καταλυτών. Οι ευκολότερα αναγώγιμοι καταλύτες είναι και πιο δραστικοί στην αντίδραση οξειδωσης του τολουολίου.
- Τα πειράματα C_7H_8 -TPD έδειξαν ότι οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι αυτοί που παραγάγουν περισσότερο CO_2 ή/και εκροφούν περισσότερες ποσότητες τολουολίου.
- Τα πειράματα TPO έδειξαν ότι οι σύνθετοι καταλύτες παρουσιάζουν μικρότερη ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα σε σύγκριση με τα απλά μεταλλικά οξείδια.
- Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του τολουολίου, σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Τα κινητικά

αποτελέσματα φαίνεται να προσαρμόζονται αρκετά καλά σε εμπειρικές εκθετικές εξισώσεις Power-Law για τους τρεις σύνθετους καταλύτες.

- Η παρουσία δευτέρου VOC επηρεάζει παρεμποδιστικά την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα, η παρουσία του προπανίου στην τροφοδοσία παρεμποδίζει την οξείδωση του τολουολίου ώστε η καμπύλη οξείδωσης να μετατοπίζεται κατά περίπου 30°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η παρουσία του τολουολίου, επίσης, παρεμποδίζει την καύση του προπανίου με εξαίρεση την περίπτωση του καταλύτη 10%CuO-60%MnO_x.
- Η παρουσία νερού (1-5%) στην τροφοδοσία κατά την οξείδωση του τολουολίου επιδρά παρεμποδιστικά στην ενεργότητα όλων των σύνθετων και απλών καταλυτών με εξαίρεση το σύνθετο καταλύτη MnO₂-CeO₂. Γενικά, όμως, οι σύνθετοι καταλύτες επηρεάζονται από την παρουσία του νερού λιγότερα ή παρόμοια με τα αντίστοιχα απλά οξείδια.

7.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Λαμβάνοντας υπ' όψη τα προαναφερθέντα συμπεράσματα στην οξείδωση του τολουολίου και του προπανίου και θέτοντας ως στόχο την περαιτέρω μελέτη και εμφάνιση στις οξειδώσεις VOCs προτείνουμε τα ακόλουθα:

- Αναφορικά με τα χαρακτηριστικά του προς οξείδωση VOC, προσεγγίζοντας την περίπτωση πρακτικών εφαρμογών, θα πρέπει να μελετηθεί η οξείδωση χλωριωμένων ενώσεων και άλλων VOCs που χαρακτηρίζονται από υψηλή ανθεκτικότητα στην καύση τους. Επιπρόσθετα απαιτείται η μελέτη οξείδωσης μιγμάτων VOCs αποτελούμενων από ποικίλες οργανικές ενώσεις διαφορετικών κατηγοριών.
- Προτείνεται η χρήση μονολιθικών αντιδραστήρων ώστε να προσεγγισθούν περαιτέρω οι διεργασίες καταλυτικής καύσης υπό πρακτικές συνθήκες.
- Εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων παρασκευή καταλυτών (π.χ. συγκαταβύθιση, Sol Gel, combustion synthesis κ.ά) στους βέλτιστους καταλύτες, έτσι ώστε να παρασκευαστούν υλικά με βελτιωμένα

χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια, διασπορά, αντοχή στη συσσωμάτωση κρυσταλλιτών, οξινοβασικότητα, αναγωγιμότητα).

- Μελέτη των στοιχειωδών επιφανειακών αντιδράσεων με χρήση δυναμικών τεχνικών και ισοτόπων. Τα στοιχειώδη επιφανειακά βήματα της οξείδωσης μπορούν να μελετηθούν με τις ακόλουθες πειραματικές τεχνικές: α) Θερμοπρογραμματιζόμενη Αντίδραση (TPR), β) Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση (TPD) και γ) Ιχνηθέτηση με ισότοπα σε μόνιμη κατάσταση.
- Προτείνεται να γίνει κινητική και μηχανιστική μελέτη (TPD, TPO, IR) του οξυγόνου και των προϊόντων της αντίδρασης, ώστε να γίνει η διερεύνηση των στοιχειωδών βημάτων που ακολουθεί η αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου. Στη μελέτη αυτή καθίσταται αναγκαίος και ο χαρακτηρισμός των επιφανειών όσον αφορά το είδος και την κατανομή όξινων κέντρων όπως μπορεί να προκύψει με τη χημορόφηση βασικών μορίων και τη χρήση τεχνικών όπως της διαφορετικής ανιχνευτικής θερμιδομετρίας (DSC) και της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR).