

ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΝΟ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΜΕ ΑΛΚΑΛΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΡΟΔΙΟΥ

Γ. Πεκρίδης¹, Ν. Κακλίδης¹, Β. Κομβόκης², Κ. Αθανασίου², Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,2}

¹Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας,
Μπακόλα & Σιαλβέρα, Τ.Κ. 50100, Κοζάνη

²Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, 6^ο χλμ. Χαριλάου-Θέρμης,
Τ.Θ 361, Τ.Κ. 57001, Θέρμη, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x παρουσία υδρογονανθράκων (C₃H₈ και C₃H₆) και περίσσειας O₂ σε τροποποιημένους με αλκάλια (Na⁺, K⁺) συμβατικούς καταλύτες 1%Rh/γ-Al₂O₃ και σε ηλεκτροχημικά προωθημένα ηλεκτρόδια Rh/β''-Al₂O₃. Η προσθήκη των ηλεκτροθετικών προωθητών επιβράδυνε τόσο την αντίδραση αναγωγής των NO_x όσο και την οξειδωση των υδρογονανθράκων παρουσία O₂. Τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν με την αντικατάσταση των Na⁺ από K⁺, με τη μείωση της συγκέντρωσης του O₂ και με την χρήση του C₃H₆ ως αναγωγικό μέσο. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην μεταβολή του έργου εξόδου του καταλύτη κατά την προσθήκη αλκαλίων, η οποία επηρεάζει τους δεσμούς χημειορρόφησης των αντιδρώντων με τον καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει μεγάλη συσχέτιση μεταξύ της συμβατικής καταλυτικής και ηλεκτροχημικής τροποποίησης και κατά συνέπεια η αλληλοσυσχέτισή τους είναι δυνατό να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά στην βελτιστοποίηση των καταλυτικών συστημάτων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα οξειδία του αζώτου θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικοί αέριοι ρύποι και έχει αποδειχθεί η άμεση συμβολή τους στην δημιουργία του φωτοχημικού νέφους και της όξινης εναπόθεσης [1]. Παράλληλα μέσω αλυσιδωτών χημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα τόσο στα κατώτερα όσο και στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας επιδρούν έμμεσα στην επιβάρυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου και στην ελάττωση του στρώματος του όζοντος [1]. Ανάμεσα στις "post-combustion" τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για την μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών των NO_x, η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή αποτελεί την πλέον αποδοτική (85%) [1]. Στην συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται NH₃ ως αναγωγικό μέσο και η όλη διεργασία διεξάγεται σε καταλύτες ζεολίθου [2]. Η χρήση όμως της NH₃ εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία σχετίζονται με την τοξικότητα και την υψηλή διαβρωτική της ικανότητα [2, 3]. Τα τελευταία χρόνια, οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάζονται στην ανάπτυξη καταλυτών υψηλής απόδοσης και σταθερότητας με σκοπό την αντικατάσταση της αμμωνίας με χρήση των άκαυστων υδρογονανθράκων που συνυπάρχουν στα απαέρια καύσης [3, 4]. Συνεπώς, καθίσταται δυνατή η ταυτόχρονη απομάκρυνση τόσο των NO_x όσο και των εκλυόμενων υδρογονανθράκων.

Η περιβαλλοντική κατάλυση αναζητά πιο αποτελεσματικές λύσεις για τον περιορισμό αυτών των εκπομπών [3]. Οι ερευνητικές προσπάθειες αν και κοινού στόχου, έχουν διαφορετικές κατευθύνσεις. Μία από αυτές, επιμένει στην χρήση των ευγενών μετάλλων (π.χ. οι καταλύτες Rh θεωρούνται ως οι πλέον αποδοτικοί για την αναγωγή των NO_x [1]), τα οποία εν γένει εμφανίζουν υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα στα δηλητήρια. Ο κύριος στόχος αυτών των προσπαθειών είναι να αυξηθεί περαιτέρω η ενεργότητα των καταλυτών ευγενών μετάλλων σε αντιδράσεις οξειδωσης των υδρογονανθράκων αλλά κυρίως σε αντιδράσεις αναγωγής των NO_x και μάλιστα σε περίσσεια O₂, όπου τα προβλήματα αυξάνονται και οι εφαρμογές είναι περισσότερες.

Τα τελευταία χρόνια έχει διαπιστωθεί ότι με κατάλληλη ενίσχυση των καταλυτών ευγενών μετάλλων με ηλεκτροθετικούς προωθητές (π.χ. αλκάλια) δύναται να αυξηθεί αποτελεσματικά η

ενεργότητα και η εκλεκτικότητα τους προς την επιθυμητή κατεύθυνση [5-9]. Η προώθηση αυτή μπορεί να βελτιστοποιηθεί με κατάλληλη φόρτιση (ή/και είδος) του ενισχυτή ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Η προώθηση με αλκάλια (π.χ. Na^+ , K^+) σε παρόμοια συστήματα αντιδράσεων έχει εφαρμοστεί τόσο σε κλασσικού τύπου καταλύτες [6-9] (μέταλλα εμποτισμένα σε ενεργούς φορείς υψηλής ειδικής επιφάνειας) όσο και σε ηλεκτροκαταλύτες [10-14] (λεπτά μεταλλικά φιλμς τα οποία εναποτίθενται σε στερεούς ηλεκτρολύτες που διαδραματίζουν τον ρόλο του *in situ* δότη προωθητή με την επιβολή ενός ηλεκτρικού ρεύματος ή δυναμικού). Σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα της προώθησης ήταν παρόμοια και ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

Είναι γνωστό ότι τόσο η συμβατική καταλυτική όσο και η ηλεκτροχημική προώθηση διέπονται από τις ίδιες φυσικοχημικές αρχές, σύμφωνα με τις οποίες κατά την προσθήκη ενισχυτή στο καταλυτικό σύστημα μεταβάλετε το έργο εξόδου και αυτό το γεγονός οδηγεί σε μεταβολές στην ισχύ των δεσμών χημειορόφησης των αντιδρώντων χημικών ειδών με τον καταλύτη επηρεάζοντας την ενεργότητα και εκλεκτικότητα του συστήματος [15]. Η διαφορά των δύο τύπων προώθησης έγκειται στην εφαρμογή της κάθε μεθόδου. Ενώ στην συμβατική προώθηση τα καταλυτικά συστήματα πρώτα παρασκευάζονται και κατόπιν ελέγχεται η ενεργότητά τους, κατά την ηλεκτροχημική ενίσχυση η βελτιστοποίηση της “δόσης” (κάλυψης) του ενισχυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί επιτόπου κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης με την επιβολή ενός σταθερού δυναμικού ή ρεύματος, το οποίο αντιστοιχεί σύμφωνα με τον νόμο του Faraday σε ένα ρυθμό ηλεκτροχημικής άντλησης ηλεκτρο-ενεργών ειδών προς ή από την καταλυτική επιφάνεια. Συνεπώς, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η τεχνική της ηλεκτροχημικής προώθησης για να δώσει σημαντικές πληροφορίες που αφορούν την βέλτιστη σύσταση του συμβατικού καταλυτικού συστήματος για διάφορες εφαρμογές βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

Βασιζόμενοι στα παραπάνω, ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x παρουσία υδρογονανθράκων (C_3H_8 και C_3H_6) και περίσσειας O_2 σε τροποποιημένους με αλκάλια καταλύτες-ηλεκτρόδια Rh. Η συγκεκριμένη αντίδραση εξετάζεται τόσο στο επίπεδο της συμβατικής προώθησης στον καταλύτη 1%Rh/ γ - Al_2O_3 όσο και στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων αλκαλίων (Na^+ , K^+) του τύπου Rh/ β'' - Al_2O_3 /Au. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν, εκτός της σύγκρισης μεταξύ της συμβατικής και ηλεκτροχημικής προώθησης σχολιάζονται βάσει της αναγωγικής ικανότητας των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων και της επίδρασης της περίσσειας του οξυγόνου στο μίγμα τροφοδοσίας των αντιδρώντων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η διάταξη διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων περιλαμβάνει το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων αντιδρώντων, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης. Στην περίπτωση των καταλυτικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης (ID: 0.8cm) από χαλαζία. Ο καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού. Ως πρόδρομο άλας για το Rh χρησιμοποιήθηκε το $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alpha Products) ενώ ο ενεργός φορέας ήταν η γ - Al_2O_3 (Engelhard) κοκκομετρίας 180-355 μm . Τα αλκάλια (Na^+ , K^+) προστέθηκαν στον καταλύτη 1%Rh/ γ - Al_2O_3 (1, 3.5, 6 και 8.5% κ.β.) με την διαδικασία του διαδοχικού ξηρού εμποτισμού. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα KOH και NaOH (J.T. Baker) για τις περιπτώσεις των ιόντων K^+ και Na^+ , αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση, η ποσότητα του καταλύτη ήταν ίση με 0.2 g, ενώ ο συνολικός ογκομετρικός ρυθμός ροής ανερχόταν σε 100 cm^3/min .

Οι ηλεκτροκαταλυτικές μετρήσεις έλαβαν χώρα σε ένα αντιδραστήρα απλού θαλάμου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων K^+ ή Na^+ . Ο στερεός ηλεκτρολύτης (Ionotec), β'' - Al_2O_3 (K^+) ή (Na^+), ήταν σε μορφή δισκίου (D= 20 mm, πάχος= 1 mm), το οποίο τοποθετήθηκε σε ένα σωλήνα από χαλαζία (Μήκος= 20 cm, ID= 2.75 cm) που ήταν κλειστός στην μία του άκρη. Στη μία πλευρά του δισκίου εναποτέθηκε με τη χρήση πινέλου το ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτης από αιώρημα Rh (Metalor), ενώ στην άλλη πλευρά, χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική επίστρωσης, εναποτέθηκαν τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από αιώρημα χρυσού (Metalor). Όλα τα ηλεκτρόδια κατεργάστηκαν μέχρι την θερμοκρασία των 800°C για 0.5 h ενώ για την μέτρηση της ενεργής

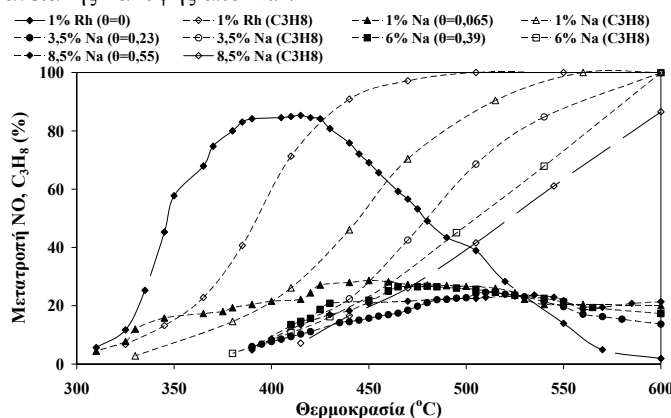
καταλυτικής επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ισόθερμης επιφανειακής τιτλοδότησης [2]. Ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν ίσος με $25 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Σε όλες τις περιπτώσεις η σύσταση των αερίων μιγμάτων τροφοδοσίας αποτελούνταν από 1500ppm NO, 3% ή 0.8% O₂ και 0.2% C₃H₈ ή 0.2% C₃H₆, ανάλογα με την περίσσεια οξυγόνου και το είδος του αναγωγικού μέσου που επιλεγόταν κάθε φορά. Οι φιάλες των αντιστοίχων αερίων προμηθεύτηκαν από την Air Liquide Hellas. Η ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος μελετήθηκε σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 200-600°C, ενώ η ενεργότητα του ηλεκτροκαταλυτικού συστήματος μελετήθηκε στην θερμοκρασία των 460 °C. Για την ανάλυση των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων χρησιμοποιήθηκε σε σειρά ένας αέριος χρωματογράφος (GC SHIMADZU 14B) εφοδιασμένος με ανιχνευτή TCD και δύο στήλες διαχωρισμού: α) molecular sieve 5A για το O₂, N₂, CH₄, CO, και β) porapak Q για το CO₂, N₂O, C₃H₈, C₃H₆. Η ανάλυση των NO_x πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός συνεχούς αναλυτή (Liston Scientific). Τέλος, για την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής προώθησης χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης-γαλβανοστάτης (AMEL 2053) για την επιβολή σταθερών δυναμικών ή ρευμάτων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

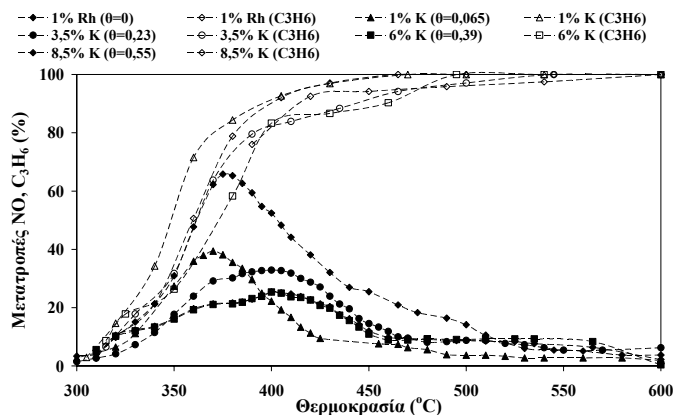
Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή των NO_x και C₃H₈ παρουσία περίσσειας O₂ (3%). Η τροποποίηση του καταλύτη 1%Rh/γ-Al₂O₃ με αλκάλια φαίνεται να δηλητηριάζει τον καταλύτη καταστρώντας τον ουσιαστικά ανενεργό για την αναγωγή των NO_x. Η μέγιστη μετατροπή των NO_x στον μη-ενισχυμένο καταλύτη ήταν ίση με 84% και επιτεύχθηκε στην θερμοκρασία των 405°C, ενώ στα τροποποιημένα καταλυτικά συστήματα η μετατροπή μειώθηκε δραματικά και η θερμοκρασία της μέγιστης μετατροπής μετατοπίστηκε σε υψηλότερες τιμές. Η μετατροπή του C₃H₈ επίσης μειώνεται και η συγκεκριμένη ελάττωση είναι ανάλογη της αύξησης της επιφανειακής κάλυψης από Na⁺.



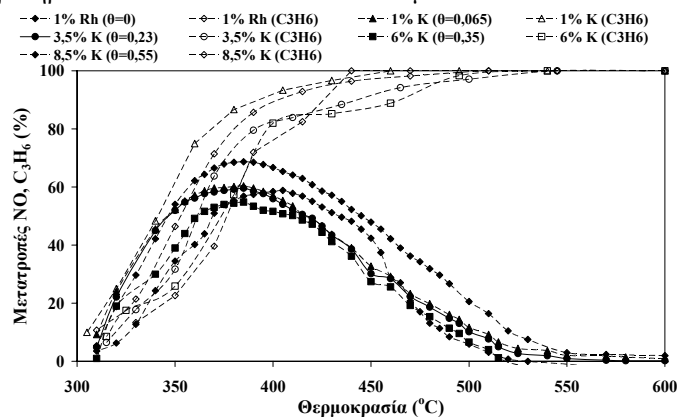
Σχήμα 1. Καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C₃H₈ σε τροποποιημένους με Na⁺ καταλύτη 1%Rh/γ-Al₂O₃. NO: 1500ppm, O₂: 3.0%, C₃H₈: 0.2%, (■ NO, □ C₃H₈)

Πρέπει να τονιστεί ότι μολονότι η προσθήκη Na⁺ επηρέασε αρνητικά τόσο την αναγωγή των NO_x όσο και την οξείδωση του C₃H₈, στην τελευταία περίπτωση η επίδραση ήταν ηπιότερη. Επίσης, ενώ στην περίπτωση του μη-προωθημένου καταλύτη η θερμοκρασία της μέγιστης μετατροπής των NO_x συμπίπτει με την πλήρη μετατροπή του υδρογονάνθρακα, ακολουθώντας την τυπική συμπεριφορά παρόμοιων αντιδρώντων συστημάτων [1], δεν συμβαίνει το ίδιο στους τροποποιημένους με Na⁺ καταλύτες, όπου η πλήρης μετατροπή του υδρογονάνθρακα λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής των NO_x. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και όταν το ίδιο καταλυτικό σύστημα τροποποιείται με K⁺.



Σχήμα 2. Καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C₃H₆ σε τροποποιημένους με K⁺ καταλύτη 1%Rh/γ-Al₂O₃. NO: 1500ppm, O₂: 3.0%, C₃H₆: 0.2%, (■ NO, □ C₃H₆)

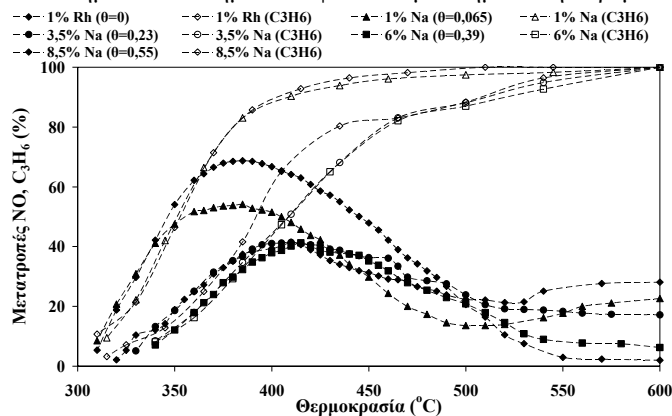
Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται ο έλεγχος της ενεργότητας των τροποποιημένων καταλυτικών συστημάτων με K⁺ όταν ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιείται το C₃H₆. Συγκρίνοντας τα Σχήματα 1 και 2 διαπιστώνεται ότι το C₃H₆ αποτελεί υποδεέστερο αναγωγικό μέσο σε σχέση με το C₃H₈ στην περίπτωση του μη-ενισχυμένου καταλυτικού συστήματος, αφού η μετατροπή ελαττώνεται στο 65%, στους 375°C, η οποία όμως επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το C₃H₈. Διαπιστώνεται ότι η προσθήκη K⁺ επηρεάζει αρνητικά την αναγωγή του NO και φαίνεται ότι η συγκεκριμένη μείωση της ενεργότητας είναι ανάλογη της κάλυψης των K⁺, θ_K. Όσον αφορά στην οξείδωση του C₃H₆ φαίνεται ότι ενισχύεται σε χαμηλές καλύψεις K⁺ (περιεκτικότητα ίση με 1% κ.β.), αφού η T_{50%} μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Σε υψηλότερες όμως καλύψεις η μετατροπή του C₃H₆ μειώνεται σε μικρό βαθμό σε σύγκριση με τον μη-τροποποιημένο καταλύτη. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται όταν τα K⁺ αντικαθίστανται με Na⁺.



Σχήμα 3. Καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C₃H₆ σε τροποποιημένους με K⁺ καταλύτη 1%Rh/γ-Al₂O₃. NO: 1500ppm, O₂: 0.8%, C₃H₆: 0.2%, (■ NO, □ C₃H₆)

Παρόμοιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και κατά το παρελθόν [5-9], όπου τα αποτελέσματα ενίσχυσης της ενεργότητας του καταλύτη ήταν εντυπωσιακά, με μοναδική διαφορά ότι διεξήχθησαν απουσία O₂. Κατά συνέπεια, θεωρήθηκε ότι θα έπρεπε να εξεταστούν τα ίδια καταλυτικά συστήματα σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις O₂ (0.8%). Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται η ενεργότητα του τροποποιημένου με K⁺ καταλύτη 1%Rh/γ-Al₂O₃. Αρχικά συγκρίνοντας τις καμπύλες των μη-τροποποιημένων καταλυτών παρατηρείται ότι η μείωση της συγκέντρωσης του

O₂ δεν επηρεάζει το μέγιστο ποσοστό αναγωγής του NO σε αντίθεση με την περίπτωση του C₃H₈ όπου ελαττώθηκε σημαντικά η μετατροπή του NO, από 82 σε 76%, αντίστοιχα. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης του O₂ η καμπύλη ενεργότητας τύπου ηφαιστείου είναι περισσότερο πεπλατυσμένη σε σχέση με την περίπτωση των αντιδρώντων μιγμάτων με περιεκτικότητα σε O₂ ίση με 3%. Η τροποποίηση με K⁺ οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής ενεργότητας σε σχέση με την αναγωγή του NO, ενώ όπως και στην περίπτωση του Σχήματος 2 η αντίδραση της οξείδωσης του C₃H₆ ενισχύεται για θ_K= 0.1 και επιβραδύνεται ελαφρά σε υψηλότερα ποσοστά K⁺. Από τα Σχήματα 2 και 3 παρατηρείται ότι ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του O₂ δεν επηρεάζει την καταλυτική ενεργότητα στο αρχικό σύστημα, στην περίπτωση των τροποποιημένων συστημάτων υφίσταται μια σημαντική παρεμπόδιση.



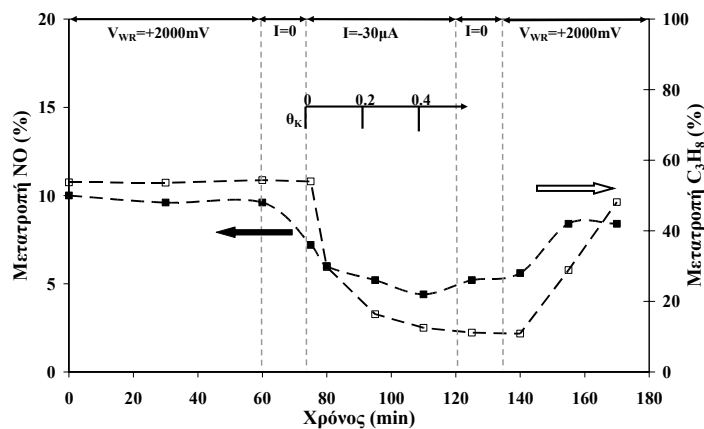
Σχήμα 4. Καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C₃H₆ σε τροποποιημένους με Na⁺ καταλύτη 1%Rh/γ-Al₂O₃. NO: 1500ppm, O₂: 0.8%, C₃H₆: 0.2%, (■ NO, □ C₃H₆)

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες μετρήσεις στην περίπτωση του τροποποιημένου με Na⁺ καταλύτη 1%Rh/γ-Al₂O₃. Παρατηρείται ότι τα Na⁺ επιβραδύνουν ακόμα περισσότερο τόσο την αναγωγή του NO όσο και την οξείδωση του C₃H₆ (ιδιαίτερα σε υψηλά ποσοστά Na >3.5%κ.β).

Ηλεκτρο-καταλυτική αναγωγή των NO_x

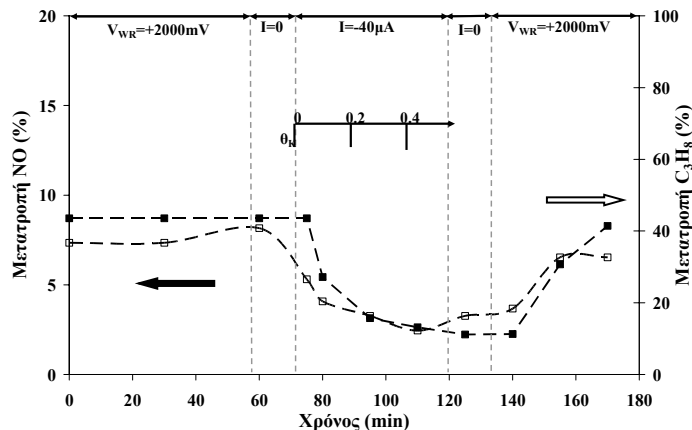
Στα Σχήματα 5 και 6 παριστάνεται η χρονική απόκριση των μετατροπών του NO και του C₃H₈ παρουσία O₂ (0.8%) σε γαλβανοστατική λειτουργία, σε αντιδραστήρες μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγών ιόντων Na⁺ και K⁺, αντίστοιχα. Η ενεργή επιφάνεια σε κάθε περίπτωση, μετρούμενη στους 460°C, βρέθηκε ίση με N₀= 1.75x10⁻⁶ mol Rh και N₀=2.33x10⁻⁶ mol Rh, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις είναι παρόμοια και ποιοτικώς συγκρίσιμα με την περίπτωση της συμβατικής καταλυτικής τροποποίησης. Αρχικά για 60 min, η επιφάνεια του Rh καθαρίστηκε ηλεκτροχημικά από τα αλκαλικά ιόντα με την επιβολή θετικού δυναμικού 2 V. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε όταν το ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης μηδενίστηκε. Έπειτα, για 15 min το σύστημα παρέμεινε σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Τόσο κατά τη διάρκεια της επιβολής του θετικού δυναμικού όσο και σε ανοικτό κύκλωμα τα ποσοστά αναγωγής του NO και οξείδωσης του C₃H₈ παραμένουν σχεδόν σταθερά. Έπειτα σε χρόνο t= 75 min και για 50 min επιβλήθηκε ένα αρνητικό ρεύμα εντάσεως ίσης με I= -30 μΑ και -40 μΑ, όπου ιόντα Na⁺ και K⁺, αντίστοιχα μεταφερόταν ηλεκτροχημικά προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας/καταλύτη με ρυθμό ίσο με I/F. Κατά την επιβολή αρνητικού ρεύματος η κάλυψη της επιφάνειας από τα ιόντα αλκαλίων αυξάνεται με τον χρόνο, βάσει της εξίσωσης [15]:

$$\theta = \frac{-It}{FN_0} \quad (1).$$



Σχήμα 5. Ηλεκτρο-καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C₃H₈ σε ηλεκτροχημικά τροποποιημένους με Na⁺ ηλεκτρόδια Rh/β^γ-Al₂O₃.
T= 460°C, NO: 1500ppm, O₂: 0.8%, C₃H₈: 0.2%, (■ NO, □ C₃H₈)

Τόσο στην περίπτωση των Na⁺ (Σχ. 5) όσο και των K⁺ (Σχ. 6), παρατηρείται μείωση του ποσοστού αναγωγής του NO αλλά και του ποσοστού οξείδωσης του C₃H₈. Τέλος, όταν το κύκλωμα άνοιξε (t= 125 min) και στην συνέχεια όπου επιβλήθηκε θετικό δυναμικό (t= 140 min) και οι δύο μετατροπές αυξανόταν με το χρόνο με τάση να προσεγγίσουν τις αρχικές τιμές για I= 0 min.

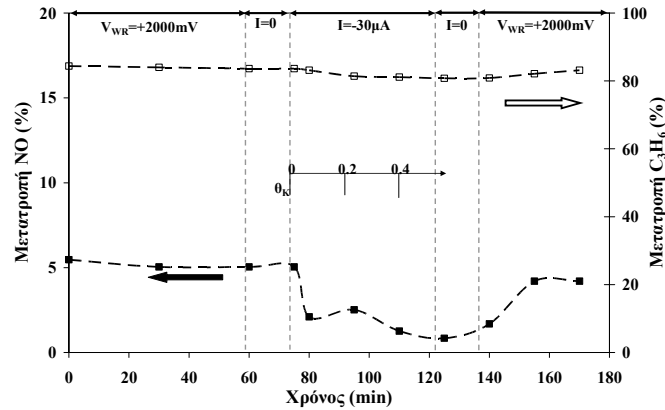


Σχήμα 6. Ηλεκτρο-καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C₃H₈ σε ηλεκτροχημικά τροποποιημένους με K⁺ ηλεκτρόδια Rh/β^γ-Al₂O₃.
T= 460°C, NO: 1500ppm, O₂: 0.8%, C₃H₈: 0.2%, (■ NO, □ C₃H₈)

Στα Σχήματα 7 και 8 απεικονίζεται η επίδραση του C₃H₆ ως αναγωγικού μέσου για την ίδια πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και στα Σχήματα 5 και 6. Τα αποτελέσματα είναι παρεμφερή, η μόνη διαφορά εντοπίζεται στην αμελητέα επίδραση της επιφανειακής κάλυψης των αλκαλικών ιόντων στην οξείδωση του C₃H₆ και στην μικρότερη επιβράδυνση της αναγωγής των NO_x, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των συμβατικών καταλυτικών μετρήσεων.

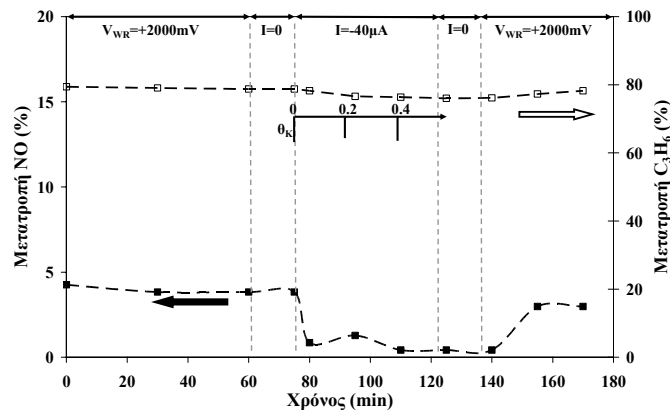
Όπως παρατηρήθηκε, η συσχέτιση μεταξύ της συμβατικής καταλυτικής και ηλεκτροχημικής τροποποίησης είναι κάτι παραπάνω από εμφανής και κατά συνέπεια η αλληλοσυσχέτισή τους είναι δυνατό να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά στην βελτιστοποίηση των καταλυτών. Γενικά η προσθήκη ηλεκτροθετικών προωθητών, όπως στην παρούσα εργασία των ιόντων Na⁺ και

K^+ , επιβράδυνε τόσο την αντίδραση αναγωγής των NO_x όσο και την οξείδωση των υδρογονανθράκων παρουσία O_2 .



Σχήμα 7. Ηλεκτρο-καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C_3H_6 σε ηλεκτροχημικά τροποποιημένους με K^+ ηλεκτρόδια $Rh/\beta''-Al_2O_3$.
 $T=460^\circ C$, $NO: 1500ppm$, $O_2: 0.8\%$, $C_3H_6: 0.2\%$, (■ NO, □ C_3H_6)

Βέβαια τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν με την αντικατάσταση των Na^+ από K^+ . Επίσης, τόσο με τη μείωση της συγκέντρωσης του O_2 (από 3 σε 0.8%) όσο και με την αντικατάσταση του C_3H_8 από το C_3H_6 , η ενεργότητα των τροποποιημένων καταλυτών αυξήθηκε και πλησίασε την αντίστοιχη ενεργότητα του μη-ενισχυμένου καταλύτη, Rh/Al_2O_3 .



Σχήμα 8. Ηλεκτρο-καταλυτική αναγωγή του NO και οξείδωση του C_3H_6 σε ηλεκτροχημικά τροποποιημένους με Na^+ ηλεκτρόδια $Rh/\beta''-Al_2O_3$.
 $T=460^\circ C$, $NO: 1500ppm$, $O_2: 0.8\%$, $C_3H_6: 0.2\%$, (■ NO, □ C_3H_6)

Συγκεκριμένα, και στις δύο περιπτώσεις προωθητών και για $P_{O_2}= 0.8$ kPa μειώθηκαν σημαντικά τόσο το ποσοστό αναγωγής των NO_x όσο και η μετατροπή του C_3H_8 . Στην περίπτωση όμως του C_3H_6 , τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν αισθητά όσον αφορά στην αναγωγή των NO_x , ενώ η μετατροπή του C_3H_6 στους τροποποιημένους με χαμηλές καλύψεις ηλεκτροθετικών προωθητών καταλύτες υπερτερούσε έναντι του μη-ενισχυμένου καταλύτη. Αυτή η συμπεριφορά είναι δυνατό να αποδοθεί στην μεταβολή του έργου εξόδου του καταλύτη κατά την προσθήκη των ηλεκτροθετικών (αλκαλίων) προωθητών, η οποία με τη σειρά της δύναται να επηρεάσει τους δεσμούς χημιορόφησης των αντιδρώντων με τον καταλύτη. Η προσθήκη αλκαλίων στον καταλύτη, ενισχύει τους δεσμούς χημιορόφησης των δεκτών ηλεκτρονίων, όπως τα NO_x και το

O₂, ενώ συγχρόνως εξασθενεί τους αντίστοιχους δεσμούς των δοτών ηλεκτρονίων (π.χ. υδρογονάνθρακες και τα θραύσματά τους). Κατά συνέπεια ενώ ενισχύεται η ρόφηση των NO_x ταυτόχρονα ενισχύεται και η ρόφηση του O₂. Συνεπώς, με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να εξηγηθούν τα αρνητικά αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η διαφορά που εντοπίστηκε ανάμεσα στους δύο υδρογονάνθρακες, είναι δυνατό να αποδοθεί στην διαφορετική τους αναγωγική ικανότητα και στην εν γένει διαφορετική τους συμπεριφορά. Το C₃H₆ είναι ισχυρότερο αναγωγικό μέσο σε σχέση με το C₃H₈ και αυτό οφείλεται στην διαφορά της ισχύος των δεσμών χημειορόφησης με τον καταλύτη. Η εξασθένηση λοιπόν αυτών των δεσμών κατέστησε το προπυλένιο περισσότερο ενεργό σε σχέση με το προπάνιο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x παρουσία υδρογονανθράκων (C₃H₈ και C₃H₆) και περίσσειας O₂ σε τροποποιημένους με αλκάλια (Na⁺, K⁺) συμβατικούς καταλύτες 1%Rh/γ-Al₂O₃ και σε ηλεκτροχημικά προωθημένα ηλεκτρόδια Rh/β²⁺-Al₂O₃. Η προσθήκη των αλκαλίων επιβράδυνε τόσο την αντίδραση αναγωγής των NO_x όσο και την οξειδωση των υδρογονανθράκων παρουσία O₂. Σημειώθηκε βελτίωση κατά την αντικατάσταση των Na⁺ από K⁺, τη μείωση της συγκέντρωσης του O₂ και την χρήση του C₃H₆ ως αναγωγικό μέσο. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στην μεταβολή του έργου εξόδου του καταλύτη κατά την προσθήκη αλκαλίων, η οποία επηρεάζει τους δεσμούς χημειορόφησης των αντιδρώντων χημικών ειδών με τον καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συμβατική καταλυτική και ηλεκτροχημική τροποποίηση συσχετίζονται άμεσα και κατά συνέπεια είναι δυνατό να οδηγηθούμε σε χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά στην βελτιστοποίηση των καταλυτικών συστημάτων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγκεκριμένη έρευνα διεξήχθη στα πλαίσια του ερευνητικού έργου “Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική καταστροφή των NO_x με ταυτόχρονη οξειδωση των άκαυστων υδρογονανθράκων στα απαέρια μονάδων παραγωγής ισχύος”, το οποίο συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΚΤ) κατά 75% και από την Ελληνική Πολιτεία κατά 25% μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος Ανταγωνιστικότητας, ΠΕΝΕΔ 2003.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Parvulesku V.I., Grange P., Delmon B., Catal. Today **46**:233 (1998).
- [2]. Armor J.N., Appl. Catal. B, **1**:221 (1992).
- [3]. Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., Russo P., Catal. Today **75**:3 (2002).
- [4]. He C. and Kohler K., Phys. Chem. Chem. Phys. **8**:898 (2006).
- [5]. Yentekakis I.V., Lambert R.M., Konsolakis M., Kiouisis V., Appl. Catal. B **18**:293 (1998).
- [6]. Konsolakis M., Macleod N., Isaac J., Yentekakis I.V., Lambert R.M., J. Catal. **193**:330 (2000).
- [7]. Konsolakis M. and Yentekakis I.V., J. Catal. **198**:142 (2001).
- [8]. Konsolakis M. and Yentekakis I.V., Appl. Catal. B **29**:103 (2001).
- [9]. Yentekakis I.V., Tellou V., Botzolaki G., Rapakousios I.A., Appl. Catal. B **56**:229 (2005).
- [10]. Marina O.A., Yentekakis I.V., Vayenas C.G., Palermo A., Lambert R.M., J. Catal. **166**:218 (1997).
- [11]. Lambert R.M., Williams F., Palermo A., Tikhov M.S., Topics in Catalysis **13**:91 (2000).
- [12]. Yentekakis I.V., Konsolakis M., Lambert R.M., Palermo A., Tikhov M., Sol. St. Ionics **136**:783 (2000).
- [13]. Williams F., Palermo A., Tikhov M.S., Lambert R.M., J. Phys. Chem. B **105**:1381 (2001).
- [14]. Lucas-Consuegra A., Dorado F., Jimenez-Borja C., Valverde J., Appl. Catal. B **78**:222 (2008).
- [15]. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, Electrochemical Activation of Catalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001.