**Βασικά στοιχεία της Τριοδικής Καταλυτικής Χημείας**

* Η τριοδική καταλυτική χημεία καταπιάνεται με τις καταλυτικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα σε ένα καταλυτικό μετατροπέα, οι οποίες οδηγούν στην καταστροφή των αέριων ρύπων που εκπέμπονται από τον κινητήρα του αυτοκινήτου.
* Οι επιμέρους συνεισφορές του κάθε εγγενούς μετάλλου που αποτελούν την ενεργή φάση του TWC στις αντιδράσεις καταστροφής ρύπων έχουν ως ακολούθως:

***(i) Λευκόχρυσος (Pt)***

* Ο Pt είναι ένας πολύ καλός καταλύτης για την μετατροπή του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων, αλλά δυστυχώς εμφανίζει μικρή έως ασήμαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή *Ν2/Ν2Ο-εκλεκτικότητα* για τις αντιδράσεις αναγωγής των NΟx.
* Είναι πολύ ανθεκτικότερος των άλλων δυο ευγενών μετάλλων σε δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) από διάφορες προσμίξεις (μεταλλικά στοιχεία, S, κλπ) που εμπεριέχουν τα καυσαέρια.

***(ii) Παλλάδιο (Pd)***

* To Pd είναι ένας καλός καταλύτης οξείδωσης του CO, και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων.
* Η αναγωγική του δράση όσον αφορά τα ΝΟx δεν είναι τόσο άσχημη όσο του Pt, εντούτοις δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα. (Η δυνατότητα διασπαστικής ρόφησης των οξειδίων του αζώτου από το Pd η οποία αποτελεί το εναρκτήριο βήμα για την αναγωγή των ΝΟx, είναι ισχυρά εξαρτωμένη από την θερμοκρασία και ευνοείται στα όρια των κρυστάλλων του Pd).
* Εφόσον όμως το Pd είναι το πιο φθηνό από τα άλλα ευγενή μέταλλα που έχει ένας καταλυτικός μετατροπέας, το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον για την επέκταση της χρήσης του είναι υψηλό.

***(iii) Ρόδιο (Rh)***

* Είναι το στοιχείο *κλειδί* του TWC για την αναγωγή των NOx, εφόσον έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής **διασπαστικής ρόφησης** του NΟ.
* Μάλιστα η *Ν2/Ν2Ο-εκλεκτικότητα* που επιτυγχάνει, προσεγγίζει το 100%, ιδιαιτέρα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.
* Όμως, το Rh είναι πολύ σπανιότερο (βλέπετε Πίνακα) των άλλων ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) με αποτέλεσμα να είναι και σημαντικά ακριβότερο. Ως εκ τούτου κάθε ενέργεια που θα οδηγούσε σε μερική ή ολική αντικατάστασή του στον καταλυτικό μετατροπέα –χωρίς αυτό φυσικά να σημαίνει μείωση της απόδοσης του μετατροπέα- θα είχε τεράστια οικονομικά οφέλη.
* Η μείωση της χρήσης του Rh από περιβαλλοντικής άποψης θα ήταν επίσης επιθυμητή και για τον επιπρόσθετο λόγο ότι θα αποφεύγαμε την διατάραξη άλλης μιας ισορροπίας της φύσης (ο κύριος καταναλωτής Rh σήμερα είναι ο καταλυτικός μετατροπέας που το χρησιμοποιεί σε πολύ διαφορετικά ποσοστά, Rh:Pt=1:5 από αυτά που υποδεικνύει η φύση ~1:15).

**ΠΙΝΑΚΑΣ: Η αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυκτά της Ν. Αφρικής**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ορυχείο | Pt | Pd | Rh |
| Merensky | 19.6 | 8.3 | 1 |
| UG | 5.2 | 4.4 | 1 |
| Platreef | 14 | 15.3 | 1 |

***(iv) Άλλα πιθανώς κατάλληλα ευγενή μέταλλα για αναγωγή των NOx***

* Υπάρχουν και άλλα ευγενή μέταλλα που εμφανίζουν καλές ιδιότητες στις αντιδράσεις αναγωγής των ΝΟx. Ωστόσο, για διαφορετικούς λόγους η χρήση του κάθε ενός από αυτά κρίνεται απαγορευτική. Για παράδειγμα:
* **Το** ***Ιρίδιο (Ir):***

είναι καλός καταλύτης για την αναγωγή του ΝΟ σε Ν2 σε ελαφρώς οξειδωτικά περιβάλλοντα. Η σπανιότητά του όμως δεν μας επιτρέπει ούτε να σκεφτούμε την χρήση του. Αν μάλιστα ληφθεί υπόψη και το γεγονός ότι αυτό σχηματίζει με ευκολία πτητικά οξείδια που γρήγορα θα οδηγήσουν στην εξαφάνισή του από τον μετατροπέα, η χρήση του γίνεται πλέον απαγορευτική.

* **Το *Ρουθήνιο (Ru):***

 είναι ένας καλός καταλύτης αναγωγής του ΝΟ προς Ν2, αλλά κυρίως σε αναγωγικά περιβάλλοντα που δεν είναι επιθυμητά (λόγω απώλειας καυσίμου) σε ένα καταλυτικό μετατροπέα. Ένα επίσης μειονέκτημά του είναι ο ευχερής σχηματισμός πτητικών οξειδίων του ρουθηνίου που κάνουν τον χρόνο παραμονής του στον μετατροπέα σύντομο.

**Απενεργοποίηση των καταλυτικών μετατροπέων**

* Η απόδοση ενός καταλυτικού μετατροπέα υποβαθμίζεται με τον χρόνο για δύο κυρίως λόγους:
1. εξαιτίας της σταδιακής **δηλητηρίασης** (απενεργοποίησης) των δραστικών μετάλλων, και
2. εξαιτίας της **θερμικής γήρανσης**.
* **Η δηλητηρίαση** οφείλεται στην κατασταλτική δράση ορισμένων στοιχείων που υπάρχουν στα καύσιμα όπως ο **φώσφορος (P)**, **ο μόλυβδος (Pb)**, το **θείο (S)**, το **μαγγάνιο (Mn)**, ο **άνθρακας,** κτλ, τα οποία προσροφούνται ισχυρά στην ενεργή επιφάνεια των ευγενών μετάλλων, προκαλώντας ελάττωση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας και έτσι μείωση της απόδοσης του TWC.
	+ Ο ***Ρ*** περιέχεται σε μικρές ποσότητες στα καύσιμα (~0.002-0.1 mg/l), αλλά παράγεται και από την ανεπιθύμητη καύση των λαδιών της μηχανής, όπου είναι σε μεγαλύτερες ποσότητες (1.2 g/l).
	+ Η αμόλυβδη βενζίνη περιέχει μικρές ποσότητες ***Pb*** (περίπου 1 mg/l).
	+ Τα καυσαέρια περιέχουν περίπου 20 ppm ***S*** υπό μορφή SO2.
	+ To ***Mn*** είναι πρόσθετο της βενζίνης με σκοπό την βελτίωση των αντικροτικών (anti- knock) ιδιοτήτων της.
* **Η Θερμική γήρανση**: Η λειτουργία ενός καταλυτικού μετατροπέα σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί σοβαρή υποβάθμιση της απόδοσής του. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη σύντηξη των κρυσταλλιτών των ευγενών μετάλλων, δηλ., την ελάττωση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη:
* Ευνοείται κυρίως μια **κραματοποίηση του Rh με το Pd**. Το προκύπτον κράμα εμφανίζει σημαντικά μειωμένη δραστικότητα και εκλεκτικότητα στις σχετικές αντιδράσεις.
* Θερμοκρασίες λειτουργίας μεγαλύτερες από 900οC προκαλούν σε μικρό χρονικό διάστημα εκτεταμένες καταστροφές στον καταλύτη. Αν και ο TWC λειτουργεί σε μια μέση θερμοκρασία ~400-450οC, μεγαλύτερες θερμοκρασίες της τάξης των 900οC δεν αποφεύγονται ιδιαίτερα όταν η λειτουργία του κινητήρα δεν είναι καλή (τρόπος οδήγησης, άκαυστο καύσιμο, κλπ).

**Αδυναμίες της τεχνολογίας των TWCs**

* Αν και η τεχνολογία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων παρέχει μια ικανοποιητική λύση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από το αυτοκίνητο, η μακρόχρονη πλέον εμπειρία μας από την χρήση της (>40 ετών) μας υπέδειξε ορισμένες αδυναμίες τις οποίες παρουσιάζει.
* Η περιβαλλοντική κατάλυση αναζητά επίμονα λύσεις στα εν λόγω προβλήματα που παρατίθενται παρακάτω:
1. ***Κόστος TWC, χρήση Rh:*** Το κόστος των εμπορικών TWC είναι σχετικά υψηλό για δυο λόγους: έχουν σχετικά μεγάλη φόρτιση ευγενών μετάλλων και χρησιμοποιούν αναγκαστικά το σπάνιο και ακριβό Rh για την αναγωγή των NOx. Είναι λοιπόν προφανές ότι:

*Οποιαδήποτε ενέργεια που θα είχε ως αποτέλεσμα την* ***ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων*** *που χρησιμοποιεί ο καταλυτικός μετατροπέας καθώς και την* ***μείωση ή αντικατάσταση του σπάνιου και ακριβού Rh****, χωρίς αυτή η ενέργεια να επιβαρύνει την αποδοτικότητα του μετατροπέα, θα μεταφραζόταν σε σημαντική ελάττωση του κόστους*.

1. ***Παραγωγή ανεπιθύμητου N2O:*** Οι αντιδράσεις που αφορούν την αναγωγή των ΝΟx, εκτός από τον σχηματισμό του **επιθυμητού Ν2**, οδηγούν δυστυχώς και στην παραγωγή του **ανεπιθύμητου N2O**, σε ποσοστά που σε ορισμένες περιπτώσεις (συνθήκες) πλησιάζουν και το 20% της συνολικής μετατροπής του ΝΟ. Καθόσον είναι πλέον γνωστή η δράση του Ν2Ο στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (τρύπα όζοντος) και η συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου: *οποιαδήποτε βελτίωση της εκλεκτικότητας των μετατροπέων κατά την αναγωγή των ΝΟx προς την κατεύθυνση παραγωγής Ν2 αντί για Ν2Ο θα ήταν άκρως επιθυμητή*.
2. ***Δύσκολη και σχεδόν αντιοικονομική η ανακύκλωση των TWCs:*** Εξαιτίας της παρουσίας τριών (συνήθως) ευγενών μετάλλων στην σύνθεση των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων, η ανακύκλωσή τους με σκοπό τον διαχωρισμό των ευγενών μετάλλων προς επαναχρησιμοποίηση απαιτεί δύσκολες και πολύπλοκες διεργασίες.

 Αυτό οφείλετε κυρίως στις παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων αυτών πράγμα που δυσχεραίνει τον διαχωρισμό τους. Το γεγονός αυτό έχει σαν συνέπεια η διαδικασία της ανακύκλωσης των TWCs να παρουσιάζεται με ελαφρά θετικό ισοζύγιο έως και αντιοικονομική, μην δημιουργώντας έτσι τις προϋποθέσεις για παρακίνηση επενδύσεων προς αυτή την κατεύθυνση.

 Όμως η μη-ανακύκλωση των TWCs θα δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα περιβαλλοντικής μόλυνσης και διαταραχής των ισορροπιών της φύσης, καθόσον η κατανάλωση των καταλυτικών μετατροπέων είναι τεράστια. Πρέπει να βρεθούν νέες φόρμουλες σύνθεσης TWCs που θα παρουσιάζουν εύκολη και οικονομική διαδικασία ανακύκλωσης.

1. ***Διάρκεια ζωής (ικανοποιητικής λειτουργίας) των TWCs:*** Οι εμπορικοί καταλυτικοί μετατροπείς έχουν ένα χρόνο ζωής (στον οποίο λειτουργούν επαρκώς) που αντιστοιχεί σε περίπου 100,000 Km χρήσης. Αυτός ο αριθμός αφορά μια υποτιθέμενη καλή λειτουργία του αυτοκινήτου σε καλό οδικό δίκτυο. Στην αντίθετη περίπτωση ο χρόνος ζωής του μετατροπέα μπορεί να μειωθεί μέχρι και στο ήμισυ.

Σε συνθήκες οδήγησης και δικτύου της Ελλάδος μια εκτίμηση του χρόνου ζωής αντίστοιχο των ~60,000 km είναι μάλλον ρεαλιστική.

*Εν γένει βελτίωση των καυσίμων και αύξηση της αντοχής των TWCs στις δηλητηριάσεις θα έχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.*

Τα παραπάνω είναι θέματα με τα οποία καταπιάνεται η **Περιβαλλοντική Κατάλυση** προσπαθώντας να δώσει επαρκείς και οικονομικές λύσεις.

**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ**

**& ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ**

Η επιστήμη της **Περιβαλλοντικής Κατάλυσης** [1-7] δραστηριοποιείται με ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων που θα έχουν ενισχυμένη απόδοση και εκλεκτικότητα για:

1. τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου,
2. τις αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών ενώσεων που απαντώνται στις διάφορες εκπομπές (κυρίως διεργασιών καύσης),
3. τις αντιδράσεις καταλυτικής καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων, (iv) τις αντιδράσεις ελέγχου των SΟx, και εν γένει όλων αυτών των αντιδράσεων που έχουν ως στόχο τον έλεγχο εκπομπών από διάφορες διεργασίες καύσης ή παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων.

Εφόσον ένα μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας προέρχεται από το αυτοκίνητο, η περιβαλλοντική κατάλυση δίνει ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις εκείνες που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων των αυτοκινήτων, ήτοι στις αντιδράσεις κυρίως των κατηγοριών (i) και (ii). Τα καινοτόμα καταλυτικά υλικά που αναπτύσσονται πρέπει να έχουν αναβαθμισμένες καταλυτικές ιδιότητες σε τέτοιο βαθμό που θα ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στα συνεχώς αυστηρότερα όρια που θεσπίζονται. Από την άλλη πλευρά επιδιώκεται τα νέα αυτά τεχνολογικά προϊόντα να είναι οικονομικότερα των υπαρχόντων.

Στην προσπάθεια της Περιβαλλοντικής Κατάλυσης για ανάπτυξη αποτελεσματικότερων των υπαρχόντων καταλυτικών μετατροπέων αυτοκινήτων, δεν είναι υπερβολή αν πούμε ότι κάθε χρόνο καταγράφονται περισσότερες από 50 δημοσιεύσεις και περίπου 5 νέες πατέντες.

Οι προσπάθειες αυτές εντοπίζονται κυρίως στις παρακάτω κατευθύνσεις:

***(i)*** Στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων, σε αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στον καταλυτικό μετατροπέα, με τη χρήση ενεργών φορέων.

***(ii)*** Στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων με τη χρήση προωθητών.

***(iii)*** Χρήση προσθέτων ουσιών στο wash coat (*ντοπάρισμα φορέα*) που επαυξάνουν την ενεργότητα, αντοχή και εκλεκτικότητα των ευγενών μετάλλων.

***(iv)*** Ανεύρεση εντελώς νέων καταλυτών (κατά προτίμηση μη-ευγενών μετάλλων).

* Παρακάτω αναφέρουμε μερικά σπουδαία αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν υπό το πρίσμα των παραπάνω κατευθύνσεων.
* ***Κάποιες από αυτές τις προσπάθειες είναι μάλιστα εγχώριας τεχνολογίας και τεχνογνωσίας (Πανεπιστήμιο Πάτρας, Πολυτεχνείο Κρήτης)****.*

Πριν συγκεκριμενοποιήσουμε όμως το θέμα ας αναλύσουμε εν συντομία τους **κλασσικούς** και **μοντέρνους** τρόπους τους οποίους έχει αναπτύξει η επιστήμη της **ετερογενούς κατάλυσης** για να βελτιώσει (ενισχύσει) την απόδοση των καταλυτών. Το πεδίο αυτό ονομάζεται ***προώθηση ή ενίσχυση στην κατάλυση*** και είναι μια μακρόχρονη ιστορία στην ανάπτυξη αποτελεσματικότερων βιομηχανικών καταλυτών. Παραμένει σήμερα ένας τομέας τεράστιου ερευνητικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος.

**Μορφή των ετερογενών καταλυτών στην πρακτική εφαρμογή:**

Οι ετερογενείς καταλύτες απαρτίζονται από τρία κυρίως μέρη:

1. **την** **καταλυτικά ενεργή φάση** (active phase),
2. **τον φορέα** (support ή carrier), ένα υλικό μεγάλης επιφάνειας (~10-2000 cm2/gr) πάνω στον οποίο διασπείρεται σε λεπτό διαμελισμό η ενεργός φάση, και
3. **τον προωθητή** (promoter), ένα υλικό το οποίο αν και από μόνο του έχει ασήμαντη έως καθόλου καταλυτική ενεργότητα στην εν λόγω αντίδραση, χρησιμοποιούμενο ως πρόσθετο μπορεί και «μεταμορφώνει» εξαιρετικά αποτελεσματικά την ενεργό φάση, ενισχύοντας, δραματικά σε ορισμένες περιπτώσεις, τις καταλυτικές της ιδιότητες.

**Τρόποι προώθησης (ενίσχυσης) καταλυτών**

1. **Κλασσική προώθηση:**

Η κλασσική προώθηση στην κατάλυση επιτυγχάνεται με δυο κυρίως τρόπους:

1. την ***απευθείας ή επιφανειακή προώθηση*** (second Schwab effect; surface or direct promotion) κατά την οποία ο προωθητής διασπείρετε στην ***επιφάνεια*** της ενεργούς φάσης, αλληλεπιδρά ηλεκτρονιακά ή και στερεοχημικά απευθείας με αυτήν, επηρεάζοντας την καταλυτική συμπεριφορά των ενεργών κέντρων, και
2. την ***έμμεση προώθηση*** (first Schwab effect; support mediated promotion) όπου η προωθητική ουσία αναμιγνύεται στον φορέα, τροποποιεί την δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φορέα, και αυτή η αλληλεπίδραση μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργό φάση που είναι σε επαφή με τον τροποποιημένο φορέα (**φαινόμενο DIMSI: Dopant Induced Metal Support Interactions**).

Οι δυο μέθοδοι προώθησης, άμεση και έμμεση δείχνονται παραστατικά στο Σχήμα:

**(α) Άμεση προώθηση (second Schwab effect)**

Άμεση αλληλεπίδραση

Προωθητικό είδος

**ΦΟΡΕΑΣ**

Ενεργός φάση

**(β) Έμμεση προώθηση (first Schwab effect)**

Ενεργός φάση

Δευτερογενής αλληλεπίδραση

**ΦΟΡΕΑΣ**

Προωθητικό είδος

**Σχήμα:** Άμεσος και έμμεσος τρόπος προώθησης των καταλυτών.

* Ας σημειωθεί ότι την ετερογενή κατάλυση υπάρχουν και άλλες μέθοδοι προώθησης, όπως πχ η δημιουργία κραμάτων ενεργούς φάσεως, αλλά και κάποιες μοντέρνες μέθοδοι που έχουν πρόσφατα προταθεί και βρίσκουν ήδη ευρεία εφαρμογή.
* Αναφέρουμε χαρακτηριστικά την μέθοδο της ***Ηλεκτροχημικής Προώθησης ή φαινόμενο NEMCA*** [8-10], η οποία τυγχάνει τεράστιου θεωρητικού και πρακτικού ενδιαφέροντος.

(Εκτός των άλλων βρίσκει εφαρμογή στον έλεγχο των εκπομπών από την χρήση των συμβατικών καυσίμων που μας απασχολεί εδώ).

**(b) Ηλεκτροχημική προώθηση ή Φαινόμενο NEMCA**

**Ηλεκτροχημική Προώθηση** (Electrochemical Promotion) ή Φαινόμενο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) είναι ένας **επιτόπιος, απόλυτα ελεγχόμενος** (με ηλεκτροχημικό τρόπο) και **αντιστρεπτός** τρόπος προώθησης, επιφανειακού τύπου (τύπου α, στο παραπάνω Σχήμα), ο οποίος επιβάλλεται και ελέγχεται μέσω της χρήσης κατάλληλου ηλεκτροχημικού στοιχείου το οποίο δημιουργούμε. Δείχνεται παραστατικά στο επόμενο Σχήμα.

 **e- eΔVWR = Δ(eΦ)**

**Ηλεκτ. καταλύτης**

 **ΣΤΕΡΕΟΣ**

 **Na+ Na+ Na+ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ**

 **(πχ: (Νa)β″- Al2O3)**

**VWR**

**G - P**

Na

**Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο**

**Ηλ. Αναφ.**

Εφαρμογή ρεύματος → Διοχέτευση προωθητικών ειδών προς την καταλυτική επιφάνεια

↓

Τροποποίηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας της επιφάνειας → τροποποίηση των χαρακτηριστικών χημορόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια

↓

Τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού:

ln(r/r0)=αΔ(eΦ)/kbT

**Σχήμα:** Μεθοδολογία, μηχανισμός και αναπαράσταση ηλεκτροχημικού στοιχείου μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Προώθησης[8-10].

* **Ενίσχυση καταλυτικών ιδιοτήτων μέσω τροποποίησης των φορέων**
* Οι φορείς (carriers, supports) που χρησιμοποιούνται στην ετερογενή κατάλυση για την διασπορά των ενεργών φάσεων των καταλυτών δεν είναι πάντοτε ″αθώα″ υλικά. Συχνά δηλαδή μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές επιδράσεις επί των καταλυτικών ιδιοτήτων (ενεργότητα, εκλεκτικότητα) των ενεργών φάσεων που υποστηρίζονται σε αυτούς. Το φαινόμενο τιτλοφορείται στην κατάλυση ως **Metal-Support Interactions (MSI)** [11] και έχει παρατηρηθεί σε ποικιλία ετεροκαταλυτικών συστημάτων (αντίδραση/καταλύτης).
* Όσον αφορά την παρούσα περίσταση, τον έλεγχο των εκπομπών από την χρήση συμβατικών καυσίμων, πρόσφατα, σε μια λεπτομερειακή μελέτη της επίδρασης διαφόρων συνηθισμένων φορέων επί των καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων Pt, Pd και Rh, στις αντιδράσεις της τριοδικής καταλυτικής χημείας παρατηρήθηκαν έντονες επαυξήσεις των ρυθμών και της εκλεκτικότητας από ορισμένους φορείς [12-14].
* Έτσι σχεδιάστηκε ένας “*Προηγμένης Τεχνολογίας Καταλυτικός Μετατροπέας Αυτοκινήτων (ΠΤ-ΚΜΑ)”* που είναι σημαντικά φθηνότερος και αποτελεσματικότερος των εμπορικών [15].
* Αυτός αποτελείται από μονόλιθο κορδιερίτη που είναι επικαλυμμένος από τρία διαδοχικά ενεργά στρώματα όπως δείχνεται στο ακόλουθο Σχήμα (α). Κάθε ένα από αυτά τα στρώματα περιέχει ένα από τα ευγενή μέταλλα, τα οποία είναι υποστηριγμένα σε φορείς που επιδρούν έντονα στην ενεργότητά τους [12-14], αυξάνοντάς την ενίοτε μέχρι και 2 τάξεις μεγέθους [13], σε αντιδράσεις που αφορούν την καταστροφή των ρύπων του αυτοκινήτου. Πράγματι, βρέθηκε ότι: ο Pt υποστηριγμένος σε γ-Αl2Ο3, το Rh σε TiO2(4% WO3) και το Pd σε ZrO2(8%Υ2Ο3), εμφανίζουν έντονα αυξημένη ενεργότητα/εκλεκτικότητα, σε σχέση με την ενεργότητα που τα μέταλλα αυτά εμφανίζουν όταν υποστηριχθούν σε γ-Al2O3, όπως συνηθίζεται στους καταλυτικούς μετατροπής του εμπορίου (Σχήμα β).

 (α)

|  |
| --- |
| **Pt/γ-Al2O3** |
| **Rh/TiO2(4%WO3)** |
| **Pd/ZrO2(8%Y2O3)** |
| **Μονολιθικό Υπόστρωμα** |

 (β)

|  |
| --- |
| **(Pt, Rh, Pd)/[γ-Al2O3 (CeO2, La2O3)]** |
| **Μονολιθικό Υπόστρωμα** |

**Σχήμα:** (α): Ο Προηγμένης Τεχνολογίας Καταλυτικός Μετατροπέας Αυτοκινήτων[15].

(β): Ο εμπορικός καταλυτικός μετατροπέας αυτοκινήτων [17,18].

* Οι φορείς αυτοί βρέθηκαν να είναι οι καλύτεροι από μια ομάδα έξι επιλογών που συχνά χρησιμοποιούνται ως φορείς στην κατάλυση (δηλ., γ-Αl2O3, SiO2, ZrO2, doped-ZrO2, TiO2 και doped-TiO2) [12-14].
* Από την άλλη πλευρά η τοποθέτηση του ενεργού στρώματος Pt/γ-Al2O3 στην εξώτατη στοιβάδα (Σχήμα 3α) έχει σαν αποτέλεσμα την προστασία των ευαίσθητων σε δηλητηρίαση μετάλλων Rh και Pd που αποτελούν τα κατώτερα στρώματα στον ΠΤ-ΚΜΑ. (O Pt εμφανίζεται σημαντικά ανθεκτικός στην δηλητηρίαση από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων [17,18]).
* Ο καταλυτικός μετατροπέας του εμπορίου υφίσταται με την χρήση του μια σημαντική πτώση ενεργότητας οφειλόμενη σε σύντηξη (κραματοποίηση) των ενεργών φάσεων των μετάλλων που βρίσκονται σε επαφή [17-19]. Αντίθετα, ο ΠΤ-ΚΜΑ δεν υπόκειται σε τέτοια φαινόμενα εφόσον τα ευγενή μέταλλα βρίσκονται σε σαφώς διαχωρισμένα στρώματα [15] (Σχήμα α).

**Σχήμα .** Τυπική συμπεριφορά εμπορικού και προηγμένης τεχνολογίας καταλυτικού μετατροπέα. Σύγκριση των θερμοκρασιών έναυσης [15].

* **Ενίσχυση καταλυτικών ιδιοτήτων μέσω επιφανειακών προωθητών.**

***(α) Γενικά στοιχεία***

* Όταν πάνω σε μια ενεργή φάση ενός μεταλλικού καταλύτη διασπείρουμε κάποια άλλη ουσία, ή εν γένει ροφηθεί κάποιο άλλο στοιχείο ή μόριο, υφίσταται μια ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και της ουσίας αυτής με συνέπεια την τροποποίηση της **ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του καταλύτη (work function)** για ρόφηση αντιδρώντων.
* Μια τέτοια τροποποίηση της ροφητικής ικανότητας του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο (ένταση και έκταση) ρόφησης των αντιδρώντων συστατικών με αποτέλεσμα έντονες αλλαγές στις καταλυτικές του ιδιότητες στην συγκεκριμένη χημική αντίδραση.
* Με ποιόν τρόπο θα επηρεαστεί η ρόφηση κάποιου αντιδρώντος εξαιτίας της ύπαρξης μιας ετερο-ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη εξαρτάται άμεσα από τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα του μορίου του ροφούμενου αντιδρώντος. Μπορεί δηλαδή η ρόφηση είτε να ενισχυθεί είτε να χαλαρώσει επηρεάζοντας είτε θετικά (προώθηση) είτε αρνητικά (δηλητηρίαση) την εν λόγω αντίδραση.
* Ο μηχανισμός που μόλις περιγράψαμε αφορά το φαινόμενο της επιφανειακής προώθησης που δείξαμε παραστατικά σε προηγούμενο σχήμα.

**(β) Επιφανειακή προώθηση και τριοδική καταλυτική χημεία**

* Με βάση την μέθοδο της επιφανειακής προώθησης, στην προσπάθεια της ερευνητικής μας ομάδας για την ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών που θα προορίζονται για τον αποτελεσματικότερο έλεγχο των εκπομπών από την χρήση συμβατικών καυσίμων, επιτεύχθηκαν τα παρακάτω: Μέσω συστηματικών μελετών δείξαμε ότι: **ηλεκτροθετικά στοιχεία (αλκάλια, αλκαλικές γαίες) χρησιμοποιούμενα ως επιφανειακοί προωθητές, επιφέρουν μια δραματική ενίσχυση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας των μετάλλων της ομάδας του Λευκοχρύσου (Pt, Pd, Rh) τόσο στις αντιδράσεις οξείδωσης του CO και των υδρογονανθράκων, όσο και στις αντιδράσεις αναγωγής των ΝΟx από CO, CxHy ή και H2** [20-31].
* Επιτεύχθηκαν αυξήσεις ενεργότητας μέχρι και δυο τάξεις μεγέθους σε σχέση με τους μη-προωθημένους καταλύτες Pt και Pd, ενώ η φτωχή *(<50%) Ν2/Ν2Ο εκλεκτικότητα* των μη-ενισχυμένων με αλκάλια Pt και Pd, έφθασε τα επίπεδα του 95% και άνω μετά την ενίσχυση [20,23,24]. **Με άλλα λόγια το Pd και ο Pt μπορούν με κατάλληλη ενίσχυση να συμπεριφερθούν όπως το Rh σε αντιδράσεις τριοδικής καταλυτικής χημείας**.
* Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά εφόσον μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή μιας νέας γενιάς καταλυτικών συνθέσεων που θα χρησιμοποιηθούν ως βάση για την **παραγωγή εξαιρετικά αποτελεσματικότερων αλλά και φθηνότερων καταλυτικών μετατροπέων** (με σημαντικά μικρότερη φόρτιση ευγενών μετάλλων). Ακόμη περισσότερο **να οδηγήσουν στην ολική πλέον αντικατάσταση του σπάνιου και ακριβού Rh, από ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Pt ή Pd, στις συνθέσεις των εμπορικών TWCs**.
* Με άλλα λόγια, **μπορούμε πλέον να προσβλέπουμε στην παραγωγή καινοτόμων τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων οι οποίοι θα απαρτίζονται από ένα μόνο ευγενές μέταλλο**, κατάλληλα όμως ενισχυμένο ώστε να είναι αποτελεσματικό σε όλες τις σχετιζόμενες αντιδράσεις καταστροφής των ρύπων [30].
* Μια τέτοια ενέργεια θα οδηγήσει στην επίτευξη TWCs **απλούστερων συνθέσεων** οι οποίοι **θα ανακυκλώνονται και σημαντικά ευκολότερα και οικονομικότερα**, λύνοντας έτσι ένα επιπλέον βασικό πρόβλημα των σημερινών εμπορικών TWCs [30].

**Καινοτόμα (state-of-the-art) αποτελέσματα:**

Παρακάτω αναλύονται μερικά τυπικά αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν στις εν λόγω έρευνες [20-31], για να δούμε εάν οι πιο πάνω αναφερθέντες στόχοι είναι εφικτοί, αλλά και για να κατανοήσουμε σε βάθος τον τρόπο λειτουργίας της επιφανειακής προώθησης στις σχετιζόμενες αντιδράσεις υψηλής περιβαλλοντικής σημασίας.

Μερικά τυπικά αποτελέσματα της δραματικής ενίσχυσης που επιτεύχθηκε στον Pt για την αντίδραση NO+C3H6 δείχνονται στο παρακάτω Σχήμα [20].

**Αντίδραση: ΝΟ+C3H6 σε καταλύτη Pt(0-10wt%Na)/Al2O3**



**Σχήμα:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή του ΝΟ για προωθημένους με Na καταλύτες Pt/γ-Al2O3, κατά την αναγωγή του ΝΟ από C3H6 [20].

* Παρατηρήστε στο σχήμα ότι το αποτέλεσμα της ενίσχυσης του Pt με Na επιφέρει μια δραματική επαύξηση της ενεργότητας του ευγενούς μετάλλου η οποία μεταφράζεται από πρακτική άποψη στην πλήρη μετατροπή του ΝΟ σε χαμηλές θερμοκρασίες (Τ~360οC), στο σύνηθες θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα (η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των TWCs είναι ~450οC). Πρακτικά ο μη-ενισχυμένος Pt εμφανίζεται ουσιαστικά ανενεργός στην εν λόγω αντίδραση με μετατροπή που δεν υπερβαίνει το ~10% στo φάσμα των 200-550οC. Ακόμα σημαντικότερη είναι ίσως η αύξηση της εκλεκτικότητας, από περίπου 20% στον μη-ενισχυμένο Pt, στα επίπεδα του 95% στον ενισχυμένο με νάτριο Pt .
* Στο παρακάτω Σχήμα, δείχνονται επιπρόσθετα αποτελέσματα της επίδρασης του Na στην καταλυτική συμπεριφορά του Pt για την αντίδραση της αναγωγής του NO από προπυλένιο. Ο ρυθμός των αντιδράσεων εκφράζεται σε όρους ***ρυθμού αναστροφής (turnover frequency, TOF)*,** δηλαδή σε «μόρια παραγόμενου προϊόντος / sec / ενεργή θέση καταλύτη». Αυτός είναι ο πλέον δόκιμος όρος έκφρασης ρυθμού που χρησιμοποιείται εκτεταμένα πλέον στην κατάλυση, δεδομένου ότι αντιπροσωπεύει την ικανότητα του καταλύτη σε μια συγκεκριμένη αντίδραση και συνθήκες, χωρίς να εμπεριέχει επιδράσεις από κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. (Είναι το πλέον κατάλληλο μέγεθος για σύγκριση καταλυτών μεταξύ τους, αλλά όπως είναι κατανοητό προϋποθέτει την ακριβή γνώση των ενεργών θέσεων μιας καταλυτικής επιφάνειας. Το τελευταίο δεν είναι δύσκολο σήμερα, με την διαθεσιμότητα οργάνων υψηλής πιστότητας).
* Παρατηρήστε στο Σχήμα ότι μια ποσότητα προωθητή 4.2% κ.β. στον καταλύτη Pt/γ-Al2O3, βελτιστοποιεί την απόδοσή και ως προς την ενεργότητα (Σχήμα α) και ως προς την εκλεκτικότητα (Σχήμα β). Λεπτομερείς μελέτες του φαινομένου έδειξαν ότι ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα αντίδραση/καταλύτης/ενισχυτής/συνθήκες, υπάρχει μια βέλτιστη ποσότητα ενισχυτή που μεγιστοποιεί την απόδοση [20,24]. Στην προκειμένη περίπτωση, φόρτηση του καταλύτη με 4.2% κ.β. σε Na, αντιστοιχεί σε μια *κάλυψη* της επιφάνειας του Pt από Νa ~30% [20].

**Αντίδραση: ΝΟ+C3H6 σε καταλύτη Pt(0-10wt%Na)/Al2O3**

**Σχήμα:** Επίδραση της ποσότητας του προωθητή Na στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt/γ-Al2O3, για την αντίδραση αναγωγής του ΝΟ από προπυλένιο. (α): επίδραση στην ενεργότητα (ρυθμό αναστροφής, turnover frequency), (β): επίδραση στην Ν2/Ν2Ο εκλεκτικότητα [20].

* Παρόμοιες προσαυξήσεις ενεργότητας και εκλεκτικότητας παρουσιάσθηκαν και κατά την ενίσχυση του Pd με Na [21]. Τυπικά αποτελέσματα δείχνονται στο επόμενο Σχήμα, όπου βλέπουμε μια 10-πλάσια προσαύξηση των ρυθμών και μια βελτίωση της εκλεκτικότητας του Pd από περίπου 70% σε τιμές >95%, για την περίπτωση της βέλτιστης φόρτισης ενισχυτή που ήταν περίπου 0.068% κβ Na.
* **Αντίδραση: ΝΟ+C3H6 σε καταλύτη Pd(0-0.1wt%Na)/Al2O3**



**Σχήμα:** Επίδραση του προωθητή Na στην καταλυτική συμπεριφορά του Pd κατά την αναγωγή του ΝΟ από προπυλένιο: C1=μη-ενισχυμένο Pd. C2=Pd με 0.017wt% Na, C3=Pd με 0.034wt% Na, C4=Pd με 0.068wt% Να (βέλτιστη φόρτιση ενισχυτή), C5=Pd με 0.102wt% Na [21].

* Στα πλαίσια της εν λόγω έρευνας μελετήθηκε διεξοδικά [24,25] η συμπεριφορά όλων των αλκαλίων και ορισμένων αλκαλικών γαιών ως προωθητών σε αυτής της τεράστιας περιβαλλοντικής σημασίας αντιδράσεις αναγωγής των NOx, αλλά και στις αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων και του CO. Το φαινόμενο της ενίσχυσης αυτών των αντιδράσεων φαίνεται να είναι γενικό ανεξαρτήτως του τύπου του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροθετικού προωθητή, αν και ο τύπος του αλκαλίου παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του βέλτιστου φορτίου προωθητή και στην ένταση της προκύπτουσας προώθησης [24].
* Αναπτύχθηκε μια θεωρία επί του τρόπου δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών η οποία εξηγεί επαρκώς όλα τα παρατηρούμενα πειραματικά αποτελέσματα [20,21,24,25,28,31]. Θα αναφερθούμε σε αυτήν παρακάτω.
* Είναι επίσης μεγάλης πρακτικής σημασίας ότι οι καινοτόμες αυτές συνθέσεις καταλυτών (ενισχυμένα με αλκάλια ευγενή μέταλλα) έχουν **καταπληκτική απόδοση και σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των αυτοκινήτων** (βλέπετε παρακάτω Σχήμα) [23], όπου συνυπάρχουν οι ρύποι CO, C/Hs και NO, αλλά συνυπάρχει και O2 σε στοιχειομετρική αναλογία το οποίο ως γνωστό ανταγωνίζεται την αναγωγή του ΝΟ.
* Μεγάλης τεχνολογικής σημασίας αποτελεί επίσης το γεγονός ότι οι ενισχυμένοι με Na καταλύτες ανταποκρίνονται εκλεκτικά και υπό συνθήκες ύπαρξης ***περίσσειας*** οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα [28] (βλέπετε σχετικό Σχήμα) πράγμα που κάνει την χρήση αυτών των καταλυτών πιθανή και για την περίπτωση μηχανών lean-burn (δηλαδή μηχανών που λειτουργούν σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο – μια νέα, υψηλά υποσχόμενη τεχνολογία κινητήρων αυτοκινήτων).

**Καταλύτης Pt(0-10wt%Na) σε συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων κλασσικών βενζινοκινητήρων**

**Σχήμα:** Συμπεριφορά του καταλύτη 4.12wt%Na-Pt/γ-Al2O3 στους 400οC και για συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των αυτοκινήτων (1000 ppm NO, 1067 ppm C3H6, 7000 ppm CO, 7800 ppm O2) [23].


####

####

#### Σχήμα: Συμπεριφορά του καταλύτη Pt(Na)/γ-Al2O3 σε διάφορες φορτίσεις προωθητή Na και σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των κινητήρων Lean-burn [28].