

«Ανθρώπινα δίκτυα ερευνητικής & τεχνολογικής επιμόρφωσης – Β΄ κύκλος»

Τίτλος Έργου:

«Κατάλυση: Ζωτικό εργαλείο για την αναβάθμιση του περιβάλλοντος και την παραγωγή ενέργειας».

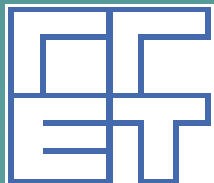
Τίτλος Ενότητας (ΠΚ):

«Αντιρρυπαντικές Τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων».

ΠΚ-3: «Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις για τον έλεγχο/διαχείριση των καυσαερίων από την χρήση συμβατικών καυσίμων. Καινοτόμα υλικά και τεχνολογίες»

Μάθημα ΠΚ3-1: Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις. Περιβαλλοντική Κατάλυση.

Ομιλητής : Καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης



Ευγρηματοδοτείται κατά 75% από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ) και κατά 25% από εθνικούς πόρους, στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 «Ανθρώπινο Ερευνητικό και Τεχνολογικό Δυναμικό», Δράση 8.3.6 «Ανθρώπινα Δίκτυα Ερευνητικής και Τεχνολογικής Επιμόρφωσης» του Επιχειρησιακού Προγράμματος «ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ»-Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.



Περιβαλλοντική Κατάλυση

Είναι η επιστήμη που δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών συνθέσεων και συστημάτων με ενισχυμένη απόδοση και εκλεκτικότητα στις περιπτώσεις αντιδράσεων που σχετίζονται με τον έλεγχο της ρύπανσης της ατμόσφαιρας, πχ αντιδράσεις:

-αναγωγής NO_x

-οξείδωσης H/Cs και VOCs

- καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων

- ελέγχου των SO_x

Προσπάθειες της Περιβαλλοντικής Κατάλυσης στον τομέα ελέγχου των εκπομπών αυτοκινήτων

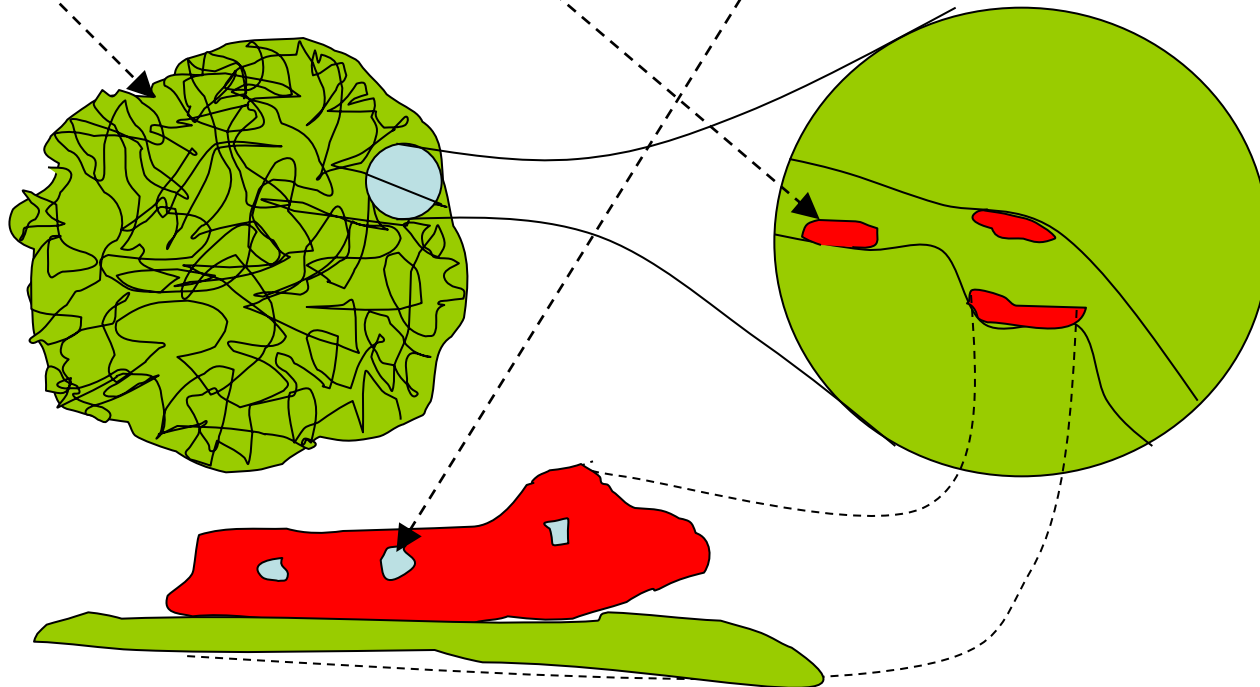
Εντοπίζονται κυρίως:

- Ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων (Pd, Pt, Rh) με την χρήση ενεργών φορέων
- Ενίσχυση των ευγενών μετάλλων με τροποποίηση των φορέων (ντοπάρισμα φορέα)
- Ενίσχυση των ευγενών μετάλλων με επιφανειακούς προωθητές.
- Ανεύρεση νέων καταλυτικών υλικών (μη-ευγενών)

Πρωώθηση ή ενίσχυση στην κατάλυση

- Μορφολογία βιομηχανικού καταλύτη:

(i) Φορέα, (ii) ενεργό φάση, (iii) πρωθητή

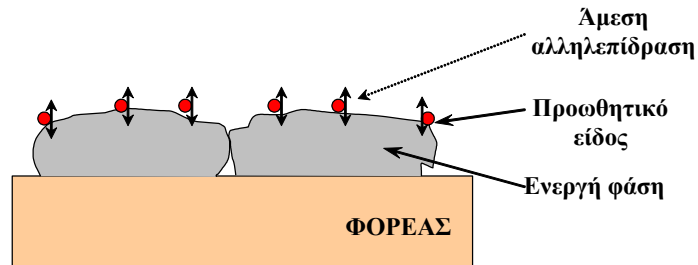


Προώθηση ή ενίσχυση στην κατάλυση

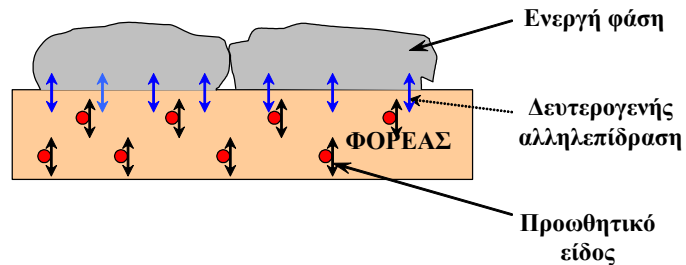
- Επιτυγχάνεται με την χρήση ουσιών που δεν επιδεικνύουν καταλυτικές ιδιότητες στην εν λόγω αντίδραση, οι οποίες όμως έχουν την ικανότητα να επηρεάζουν σημαντικά (αν και σε μικρές ποσότητες) τις καταλυτικές ιδιότητες της ενεργού φάσης
- Άμεση προώθηση
- Έμμεση προώθηση
- Ηλεκτροχημική προώθηση (NEMCA)
- Άλλες μέθοδοι προώθησης (πχ δημιουργία κραμάτων)

Πρώθηση ή ενίσχυση στην κατάλυση

(α) Άμεση προώθηση

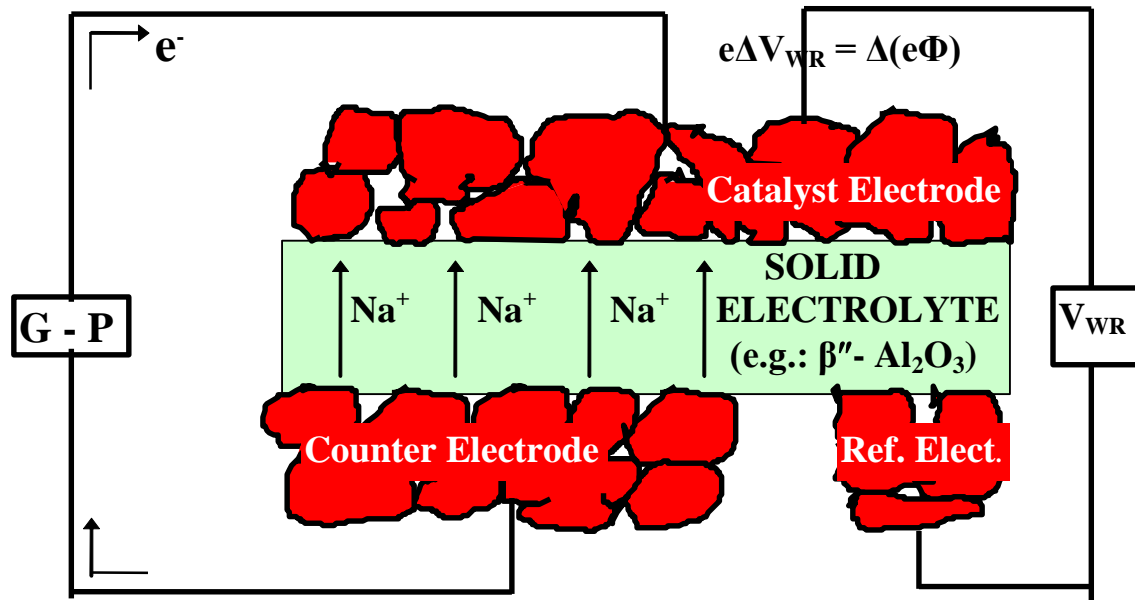


(β) Έμμεση προώθηση



Πρώθηση ή ενίσχυση στην κατάλυση

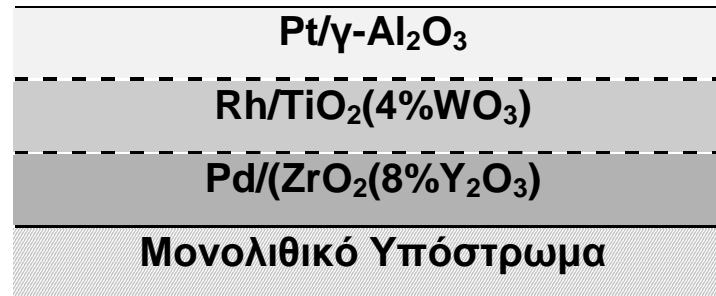
- Ηλεκτροχημική Πρώθηση (φαινόμενο NEMCA)



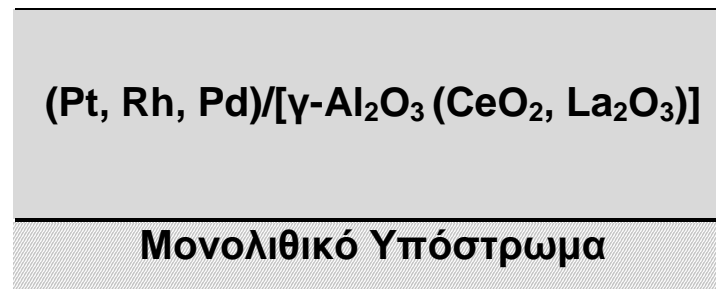
Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs: (1) Εφαρμογή της έμμεσης προώθησης στους TWCs:

X. Verykios, C.G. Vayenas, I.V. Yentekakis, E. Papadakis, European Patent 9460002.3/28.01.94

(α)

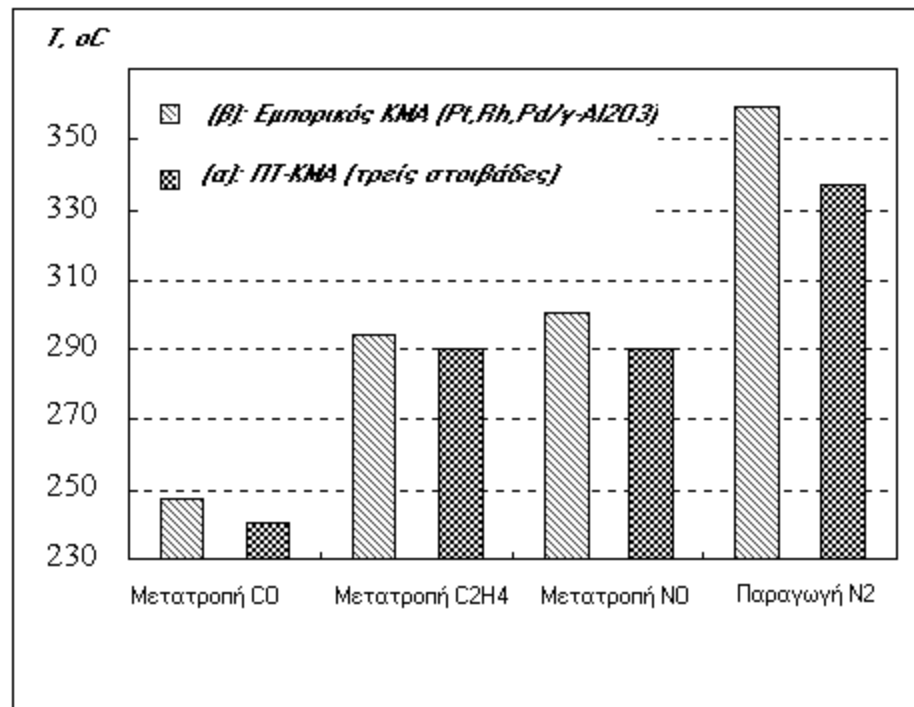


(β)



Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs: (1) Εφαρμογή της έμμεσης προώθησης στους TWCs:

X. Verykios, C.G. Vayenas, I.V. Yentekakis, E. Papadakis, European Patent 9460002.3/28.01.94



Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs:

(2) Εφαρμογή της άμεσης, επιφανειακής προώθησης στους TWCs:

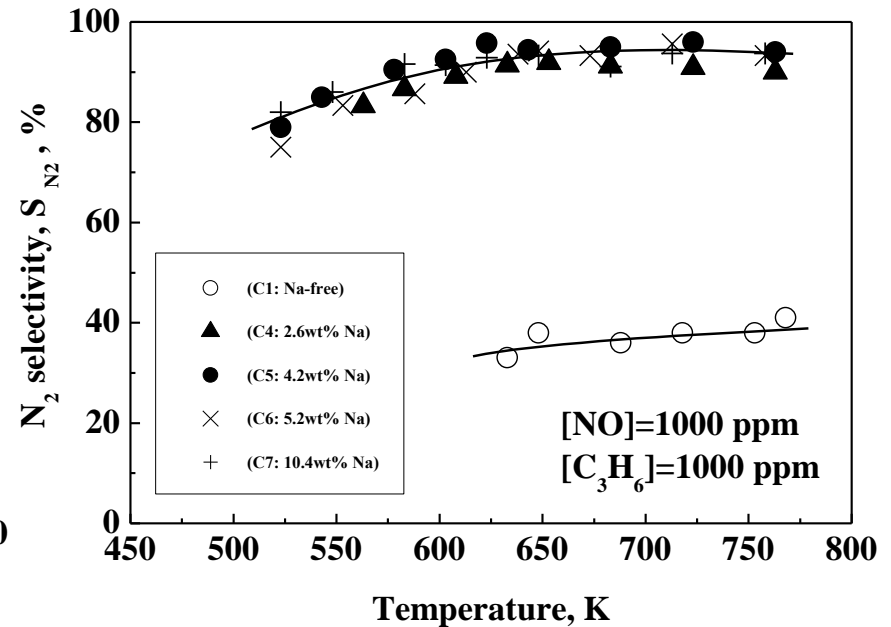
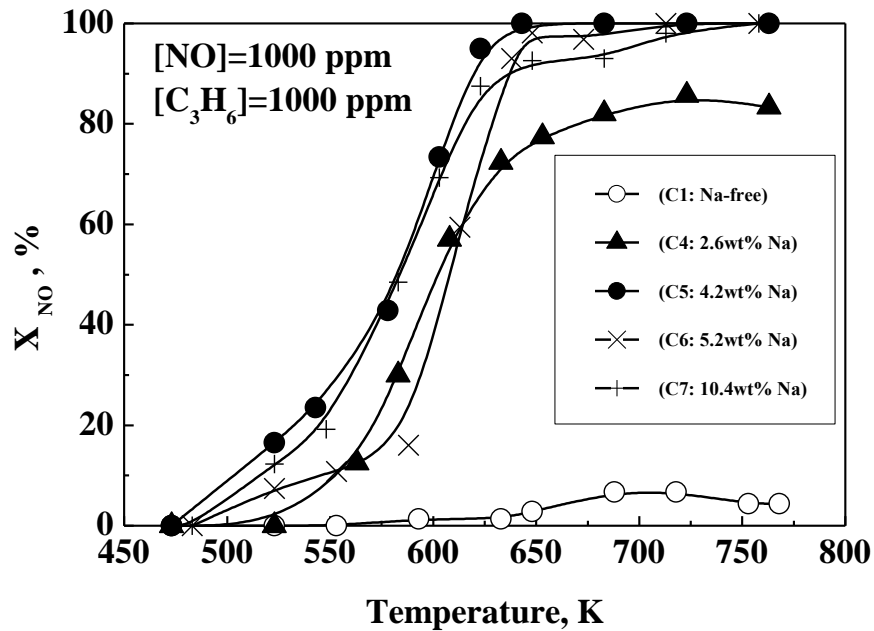
I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. Lambert, N. Macleod, L. Nalbandian, Appl. Catal. B 22 (1999) 123

- Βρέθηκε ότι Ηλεκτροθετικοί προωθητές (αλκάλια και αλκαλικές γαίες) ενισχύουν δραματικά (μέχρι και ~40,000%) την ενεργότητα των ευγενών μετάλλων Pt, Pd ή και Rh σε αντιδράσεις οξειδωσης CO και H/Cs και σε αντιδράσεις αναγωγής των NOx.
- Ταυτόχρονα η εκλεκτικότητα προς N₂ (αντί για N₂O) αυξάνεται κατά περίπου 20-50% προσεγγίζοντας τιμές εκλεκτικότητας ~100%.

Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs: (2) Εφαρμογή της άμεσης, επιφανειακής προώθησης στους TWCs:

I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. Lambert, N. Macleod, L. Nalbandian, Appl. Catal. B 22 (1999) 123

Εφαρμογή στην αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ σε καταλυτή **Pt**, προωθημένου με **Na**

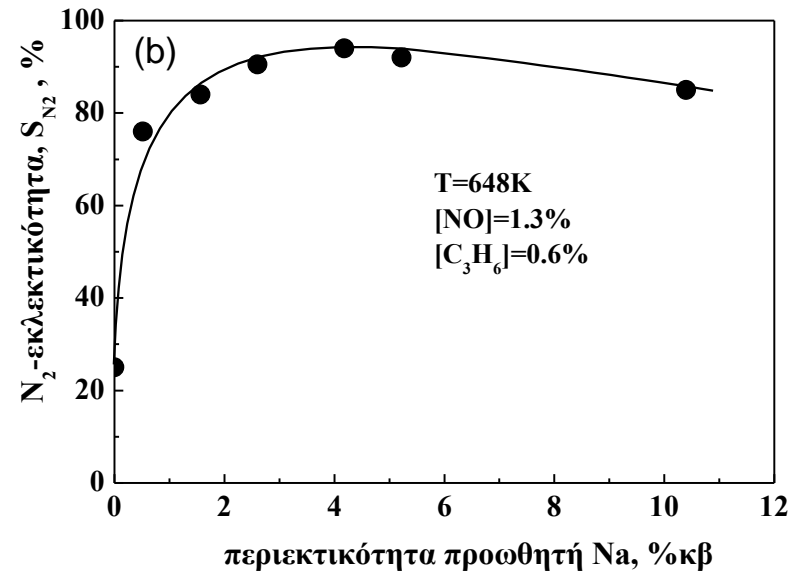
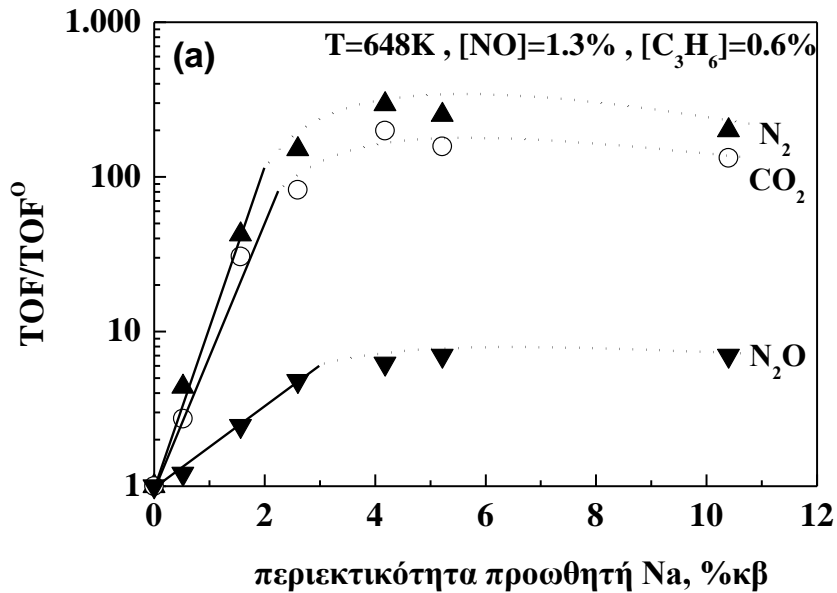


Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs:

(2) Εφαρμογή της άμεσης, επιφανειακής προώθησης στους TWCs:

I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. Lambert, N. Macleod, L. Nalbandian, Appl. Catal. B 22 (1999) 123

- Εφαρμογή στην αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ σε καταλύτη **Pt**, προωθημένου με **Na**

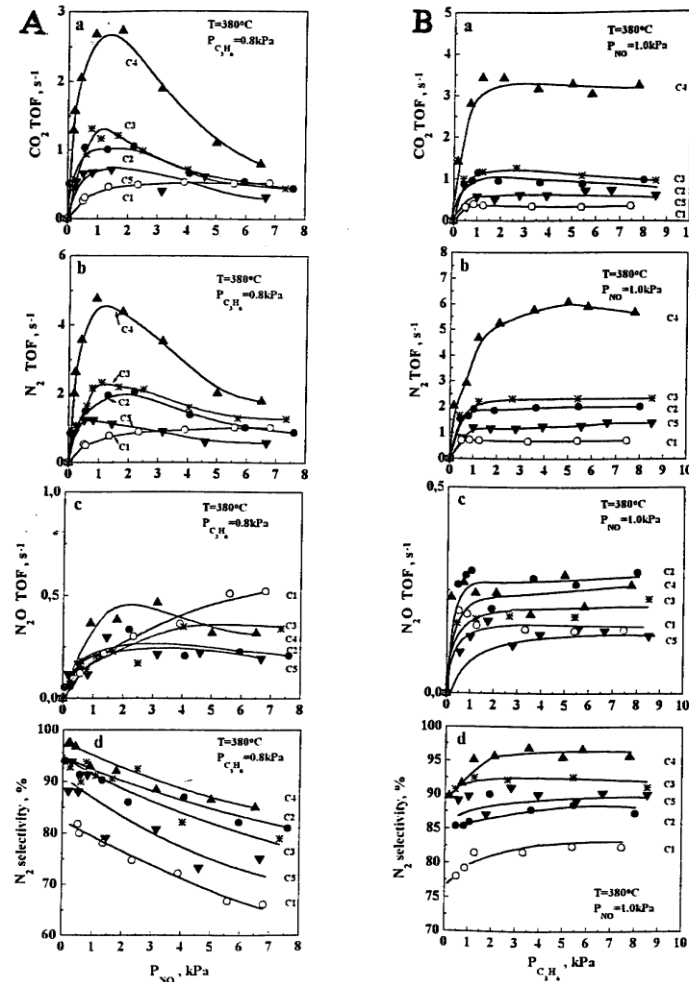


Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs:

(2) Εφαρμογή της άμεσης, επιφανειακής προώθησης στους TWCs:

I.V. Yentekakis, R. Lambert, M. Tikhov, M. Konsolakis, V. Kioussis, J. Catal. 176 (1998) 82

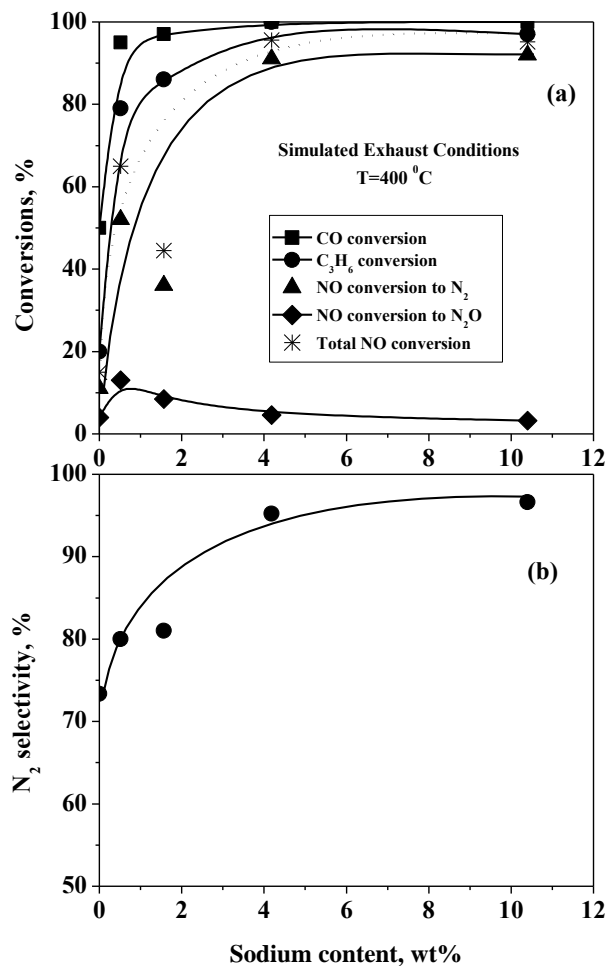
- Εφαρμογή στην αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ σε καταλύτη **Pd**, ενισχυμένου με **Na**



Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs: (2) Εφαρμογή της άμεσης, επιφανειακής προώθησης στους TWCs:

M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, J. Catal. 193 (2000) 330

Συμπεριφορά καταλυτών Pt(Na)/ γ -Al₂O₃ σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των αυτοκινήτων



Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs: (2) Εφαρμογή της άμεσης, επιφανειακής προώθησης στους TWCs

Συμπερασματικά επιτεύχθηκαν τα ακόλουθα τα οποία επιλύουν τα προβλήματα που παρουσιάζουν οι εμπορικοί TWCs:

Μπορούν να παραχθούν καινοτόμοι TWCs με **ένα μόνο** ευγενές μέταλλο (πχ Pt ή Pd) **κατάλληλα και βέλτιστα προωθημένου με αλκάλια**, οι οποίοι θα έχουν εξαιρετική συμπεριφορά στην ταυτόχρονη αντιμετώπιση όλων των ρύπων των καυσαερίων αυτοκινήτων.

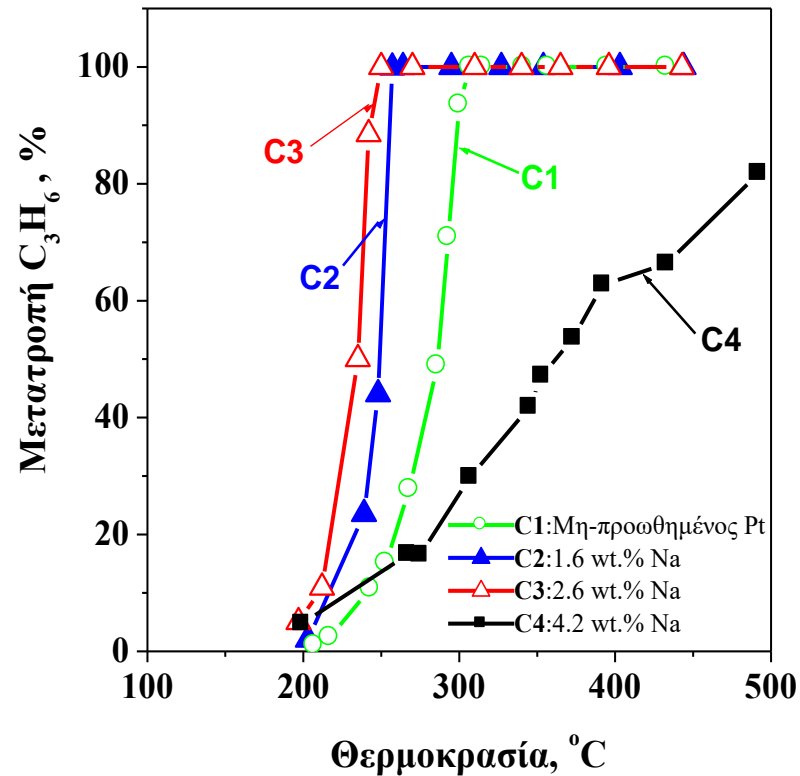
Ειδικότερα:

- Θα επιτυγχάνουν την μετατροπή όλων των ρύπων με **μικρότερη φόρτιση** ευγενούς μετάλλου (οικονομικότεροι)
- Δεν χρειάζεται να έχουν **Rh** στην σύνθεσή τους (οικονομικότεροι)
- Θα επιδεικνύουν καλύτερη συμπεριφορά στην **εκλεκτικότητα προς N₂** (ελαχιστοποίηση εκπομπών N₂O)
- Θα **ανακυκλώνονται** πιο εύκολα και οικονομικότερα.

Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs: (2) Εφαρμογή της άμεσης, επιφανειακής προώθησης για καυσάερια κινητήρων Lean-burn

I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki, I.A. Rapakousios, Appl. Catal. B 56 (2005) 229

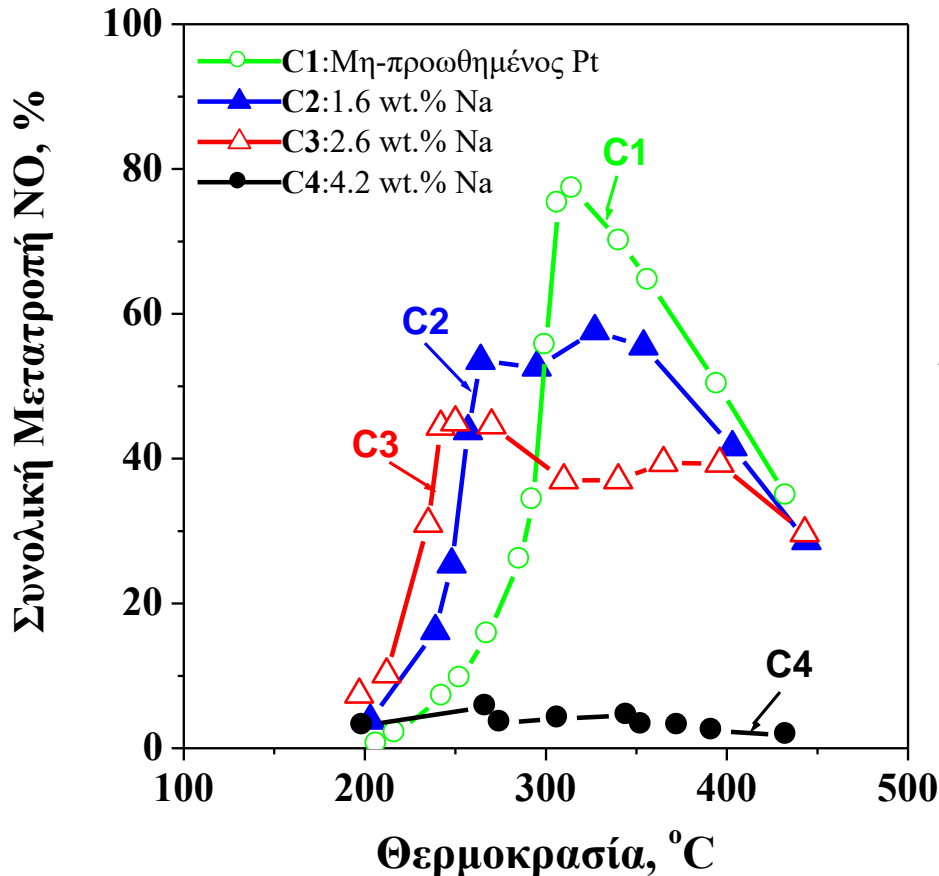
Αντίδραση $C_3H_6 + NO + O_2$



Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , βάρος καταλύτη: 70 mg,

Αντίδραση $C_3H_6 + NO + O_2$

Συνολική μετατροπή NO



Η προσθήκη Na οδηγεί σε :

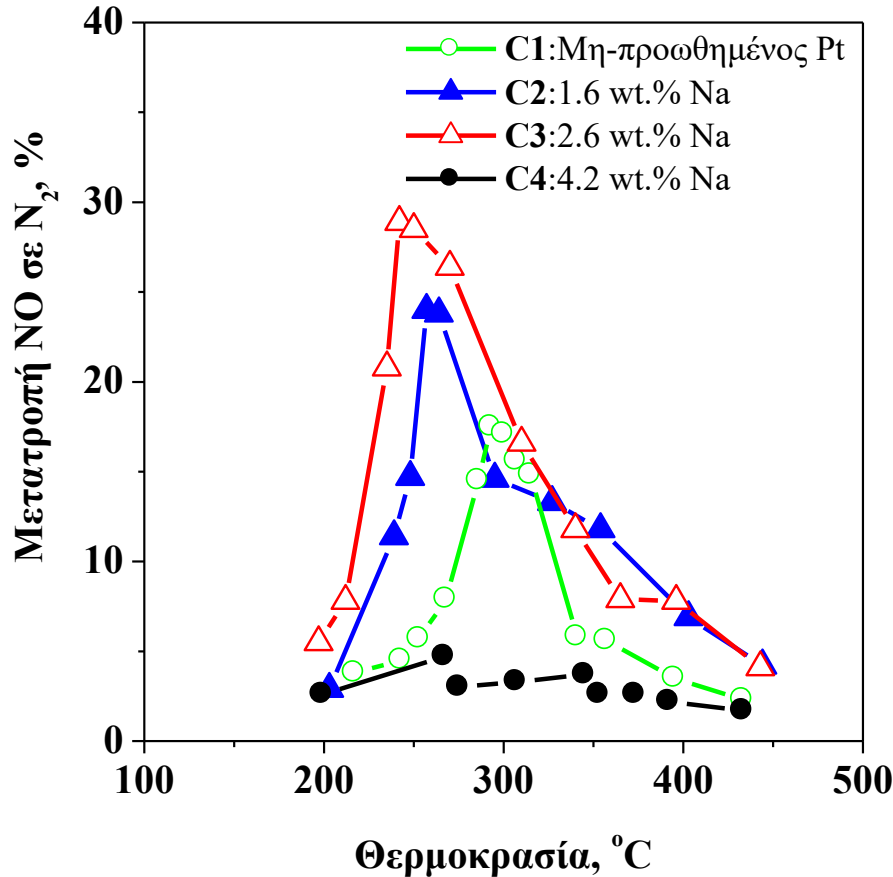
➤ Μετατόπιση των καμπυλών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες

➤ Διεύρυνση στο θερμοκρασιακό παράθυρο μετατροπής του NO

Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , βάρος καταλύτη: 70 mg,

Αντίδραση $C_3H_6 + NO + O_2$

Μετατροπή NO σε N_2



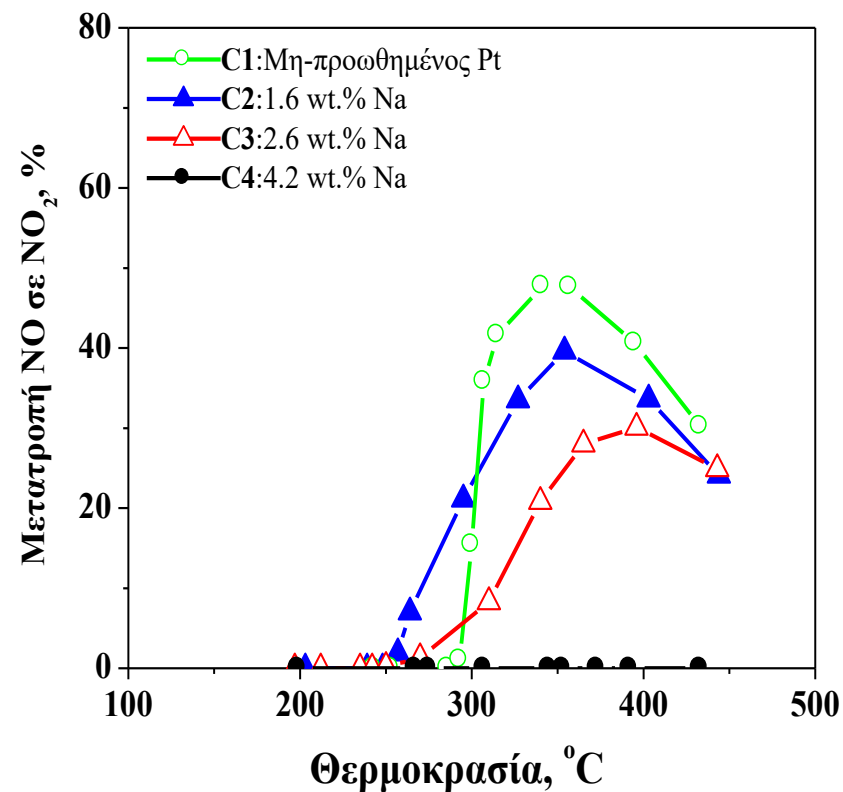
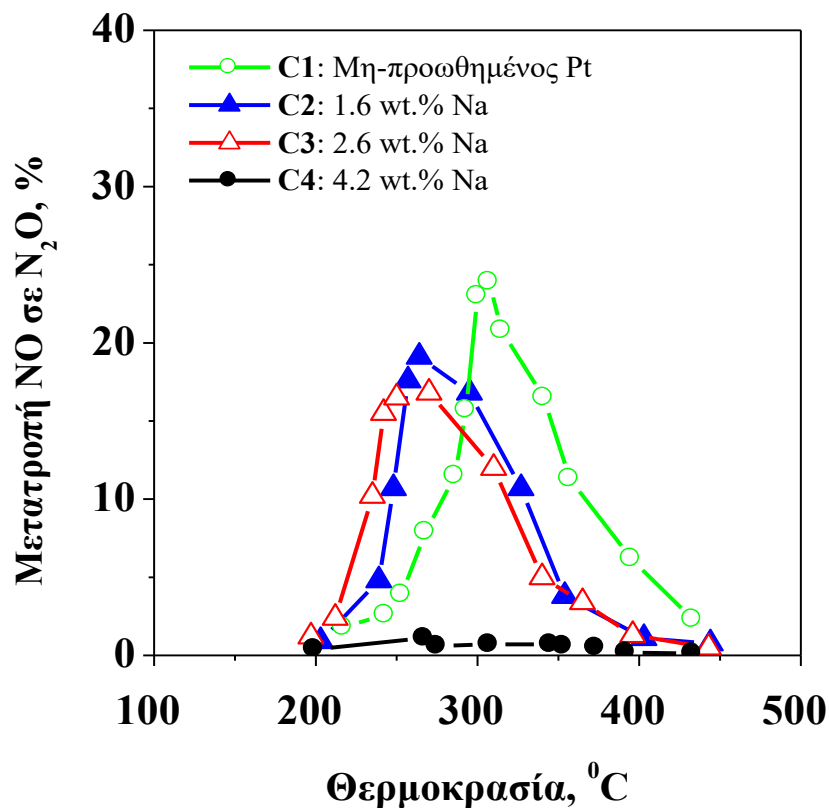
Η προσθήκη Na οδηγεί σε :

- Αύξηση της μετατροπής
- Μετατόπιση των καμπυλών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες
- Διεύρυνση στο θερμοκρασιακό παράθυρο μετατροπής του NO σε N_2

Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , βάρος καταλύτη: 70 mg,

Αντίδραση $C_3H_6 + NO + O_2$

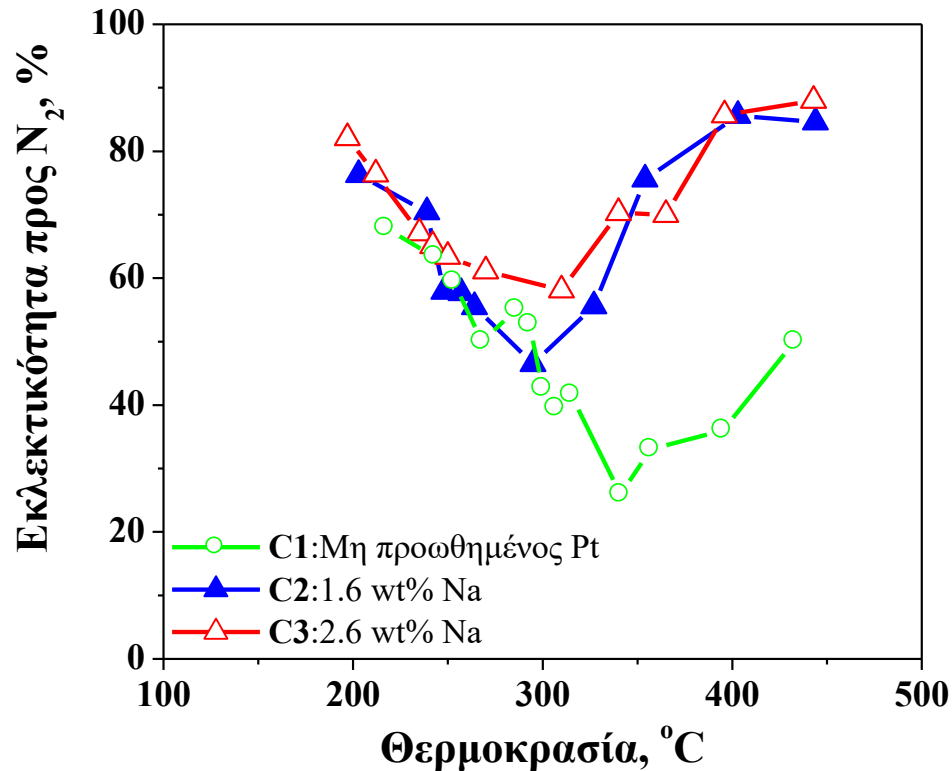
Μετατροπή NO σε N_2O και NO_2



Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , βάρος καταλύτη: 70 mg,

Αντίδραση $C_3H_6 + NO + O_2$

Εκλεκτικότητα προς N_2 , $\left(S_{N_2} = \frac{r_{N_2}}{r_{N_2} + r_{N_2O}} \right)$



Συνθήκες : 1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , βάρος καταλύτη: 70 mg,

Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs ή καταλυτικών φίλτρων για τον έλεγχο στάσιμων εκπομπών

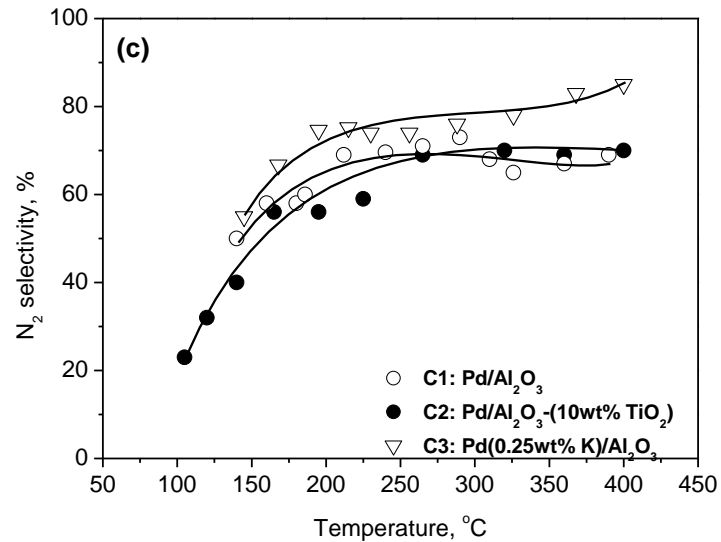
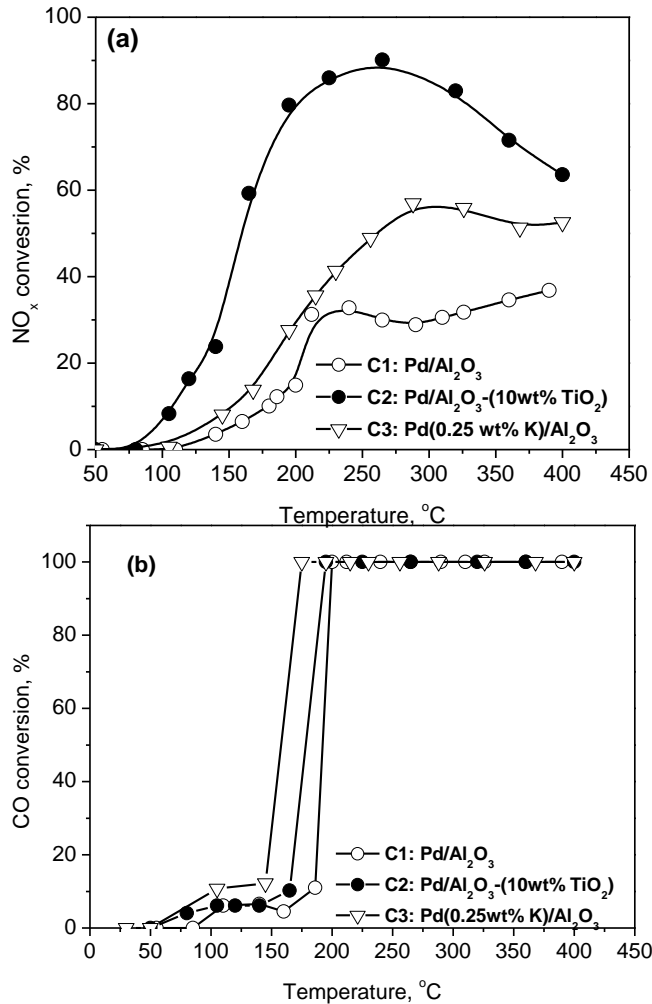
M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, I.V. Yentekakis, Appl. Catal. B 68 (2006) 59

Αντίδραση $\text{NO} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ σε διπλά ενισχυμένους (έμμεσα και άμεσα) καταλύτες $\text{Pd}(\text{Na})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(TiO}_2\text{)}$

Κωδικός καταλύτη και τρόπος προώθησής του	Σύνθεση καταλύτη	Διασπορά Pd (%)
C1 Original, unpromoted catalyst	0.5wt%Pd/Al ₂ O ₃	20.5
C2 Promoted by only support-mediated effects (10wt% TiO ₂ in Al ₂ O ₃ support)	0.5wt%Pd/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂	30.8
C3 Promoted by only surface-induced effects (0.25wt% K)	0.5wt%Pd(0.25wt%K)/Al ₂ O ₃	19.0
C4 Doubly promoted with 0.1wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(0.1wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂	27.0
C5 Doubly promoted with 0.25wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(0.25wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂	21.8
C6 Doubly promoted with 0.5wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(0.5wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂	22.4
C7 Doubly promoted with 1.0wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(1.0wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂	18.5
C8 Doubly promoted with 3.0wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(3.0wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂	15.5

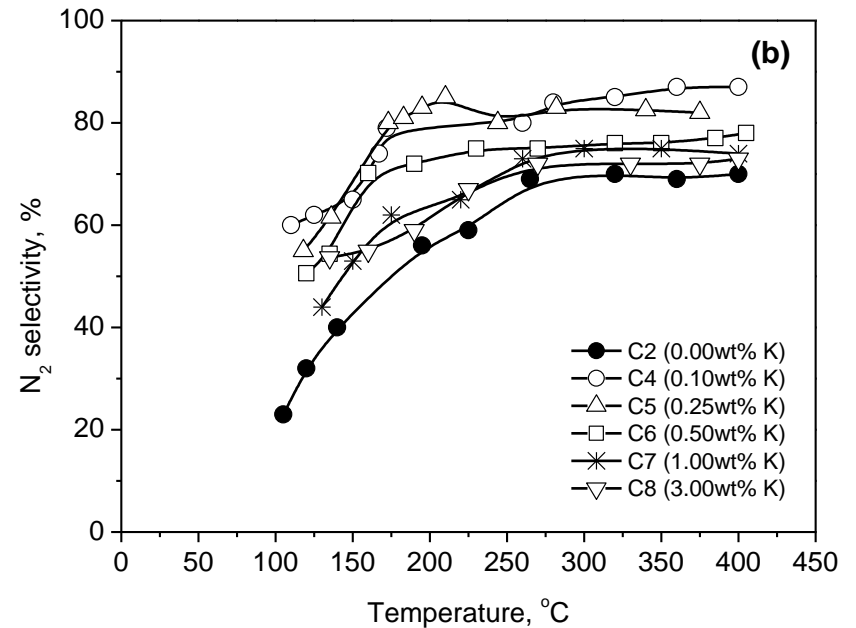
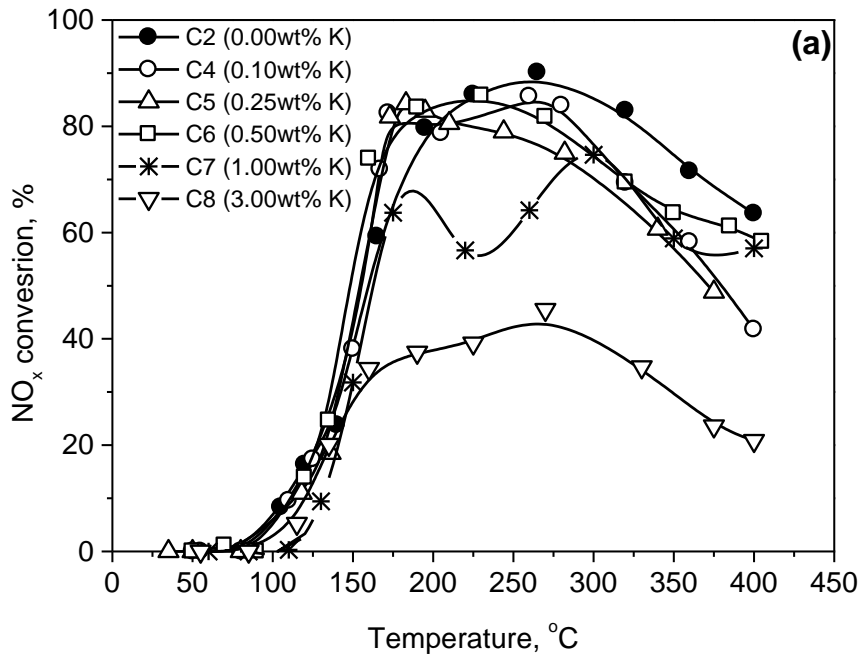
Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs ή καταλυτικών φίλτρων για τον έλεγχο στάσιμων εκπομπών

M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, I.V. Yentekakis, Appl. Catal. B 68 (2006) 59



Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις στην ανάπτυξη βελτιωμένων TWCs ή καταλυτικών φίλτρων για τον έλεγχο στάσιμων εκπομπών

M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, I.V. Yentekakis, Appl. Catal. B 68 (2006) 59



Ηλεκτροχημική Προώθηση ή φαινόμενο NEMCA

C.G. Vayenas and I.V. Yentekakis, Handbook in Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim/N.Y. Vol.3 (1997)

- Βασίζεται στην χρήση Στερεών Ηλεκτρολυτών ως φορέων των καταλυτικά ενεργών φάσεων.
- Οι Στερεοί Ηλεκτρολύτες μπορούν να δράσουν ως *in situ* δότες προωθητών, και μάλιστα με αντιστρεπτό και πλήρως ελεγχόμενο τρόπο, προς τους καταλύτες με σκοπό την ενίσχυση της ενεργότητας ή και της εκλεκτικότητας τους.
- Παραδείγματα προωθητών: O^{2-} , F^- , H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Cu^+ , Ag^+ ..

Ηλεκτροχημική Προώθηση ή φαινόμενο NEMCA

C.G. Vayenas and I.V. Yentekakis, Handbook in Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim/N.Y. Vol.3 (1997)

ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ: Χαρακτηρίζονται στερεά υλικά των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται ολικώς ή μερικώς σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ πλεγματικών ατελειών.

• Η συγκέντρωση των ατελειών του πλέγματος είναι $\sim 10^{20}$ - $10^{22}/\text{cm}^3$.

• Η αγωγιμότητά τους είναι συγκρίσιμη με αυτή των υγρών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.

• Michael Faraday, 1834 (PdF_2 $>500^\circ\text{C}$ εμφανίζει αγωγιμότητα), Frenkel, Wagner, Schottky

• **ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ:**

- Frenkel type: Μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ ενδοπλεγματικών θέσεων.

- Schottky type: Μεταπηδήσεις οπών μεταξύ κανονικών πλεγματικών θέσεων.

• **ΚΑΤΑΤΑΞΗ** (Ανάλογα με την “αιτία” της αγωγιμότητας):

- Αγωγοί ιόντων O^{2-} : πχ. ZrO_2 , CeO_2 ..., σταθ/μένη με Y_2O_3 , CaO ...

- Αγωγοί ιόντων Na^+ : πχ. β ’- Al_2O_3 ($\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$)

- Αγωγοί ιόντων Ag^+ : πχ. α - AgI , Ag_2HgI_4 ...

– Αγωγοί ιόντων H^+ και Li^+ : πχ. Οξείδια βασισμένα στο SrCeO_3 ,...

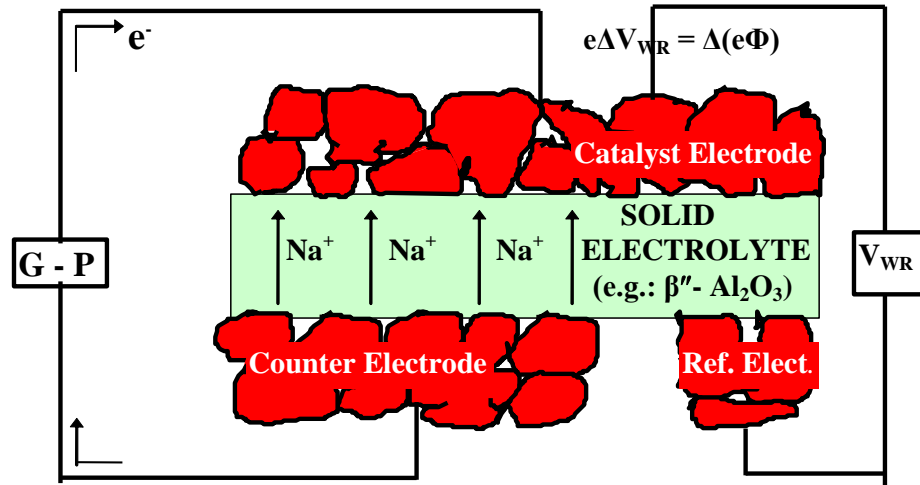
- Αγωγοί ιόντων F^- : πχ. CaF_2 , BaF_2

!!!! Σήμερα έχουν αναπτυχθεί στερεοί ηλεκτρολύτες σχεδόν για οποιοδήποτε ανιών - κατιών ενδιαφερόμαστε.

Ηλεκτροχημική Προώθηση ή φαινόμενο NEMCA

C.G. Vayenas and I.V. Yentekakis, Handbook in Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, N.Y. Vol.3 (1997)

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ & ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ Η.Π. :



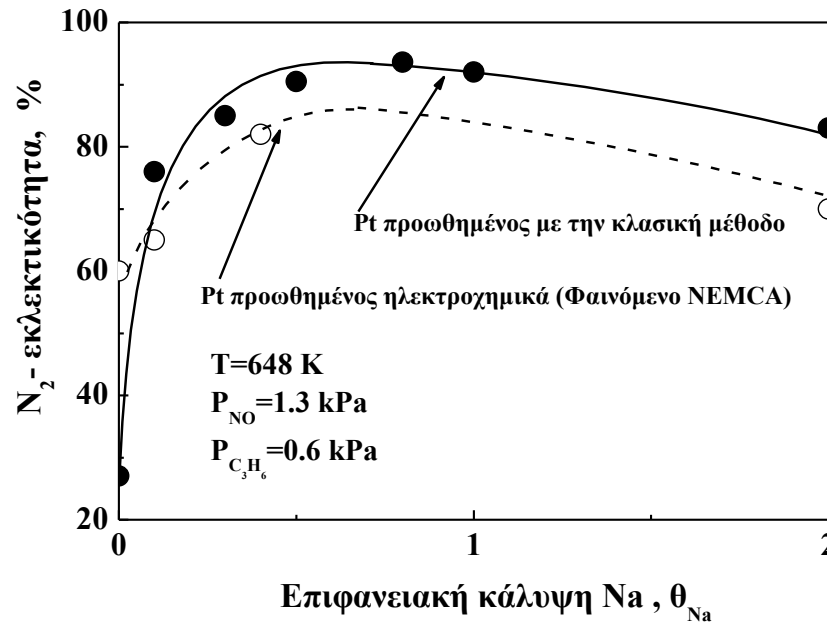
- ♦ Εφαρμογή ρεύματος \rightarrow διοχέτευση ιόντων (προωθητικών ειδών) προς τον καταλύτη με ελεγχόμενο ρυθμό: $G=I/zF$.
- ↓
- ♦ Διασπορά των ειδών σε όλη την καταλυτική επιφάνεια \rightarrow ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση με επακόλουθο την αλλαγή του Έργου Εξόδου ($e\Phi$), δηλ. της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας, αυτής.
- ↓
- ♦ Τροποποίηση των χαρακτηριστικών χημορρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη (χαλάρωση ή σύσφιξη δεσμών).
- ↓
- ♦ Αλλαγές στην φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης με αποτέλεσμα την εκθετική τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού:

$$r = r_0 \exp\{\alpha \Delta(e\Phi) / k_b T\}$$

Ηλεκτροχημική Προώθηση και κλασσική Προώθηση

I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, A. Palermo, M. Tikhov, Solid State Ionics 136-137 (2000) 783

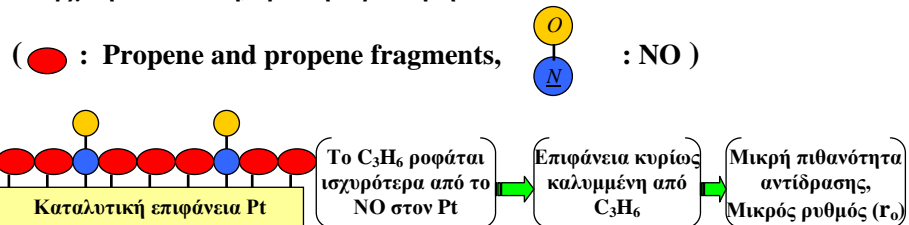
Η Η.Π. και η Κ.Π. διέπονται από τις ίδιες φυσικοχημικές αρχές



Η Η.Π. μπορεί να αποτελέσει ένα εξαιρετικό εργαλείο έρευνας για την επιτόπια μελέτη της δράσης ενός προωθητή σε ένα καταλυτικό σύστημα και κατόπιν τα επιτεύγματα να εφαρμοστούν στην σύνθεση κλασσικού τύπου καταλυτικών συστημάτων με βέλτιστες ιδιότητες, τα οποία δεν είχαν μέχρι σήμερα εντοπιστεί.

Μοντέλο της δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών στις σχετικές με τους TWCs αντιδράσεις

1. Αρχική κατάσταση, πριν την προσθήκη Αλκαλίου:

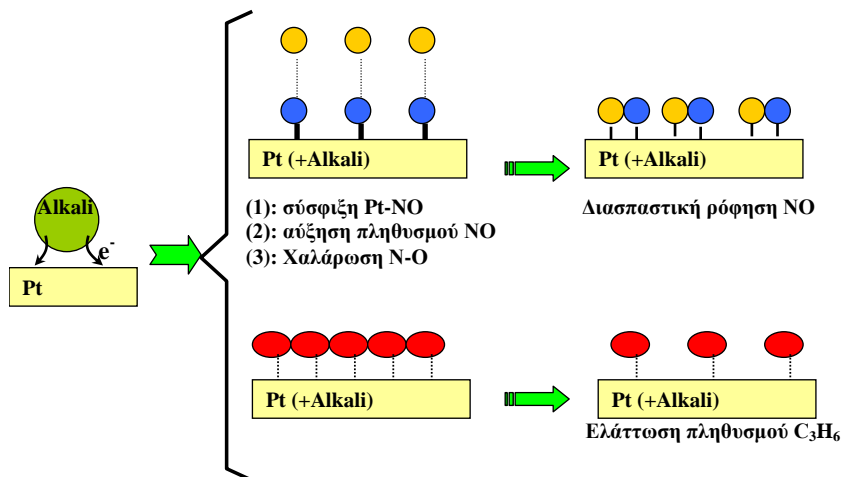


2. Προσθήκη αλκαλίου στον Pt:

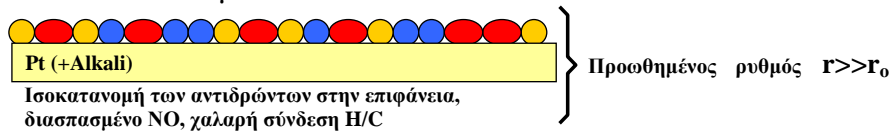
ΑΛΚΑΛΙΑ: χαμηλό δυναμικό ιονισμού

NO: ηλεκτρόφιλο μόριο

C_3H_6 : ηλεκτρόφοβο μόριο



3. Τελικό Αποτέλεσμα:



Μοντέλο της δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών στις σχετικές με τους TWCs αντιδράσεις

Μηχανισμός αύξησης της εκλεκτικότητας από τους ηλεκτροθετικούς προωθητές (πχ Na)

- $\text{NO (g)} \rightarrow \text{NO}_{\text{ads}}$ (ευνοείται από την προσθήκη Na)
- $\text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$ (ευνοείται από προσθήκη Na)
- $\text{N}_{\text{ads}} + \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 \text{ (g)}$
- $\text{NO}_{\text{ads}} + \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2\text{O (g)}$
- $\text{O}_{\text{ads}} + \text{H/C} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$

$$\left(S_{\text{N}_2} = \frac{r_{\text{N}_2}}{r_{\text{N}_2} + r_{\text{N}_2\text{O}}} \right)$$