

Εκλεκτική Αναγωγή Οξειδίων του Αζώτου, NO_x (SCR) σε περοβσκιτικά υλικά παρουσία C_xH_y(O_z), H₂ και CO: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Κ. Δρόσου¹, Α. Γεωργιάδης², Ν. Χαρισίου², Μ. Γούλα^{2,*}, Ι. Γεντεκάκης^{1,3,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

³Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας/Ινστιτούτο Γεωενέργειας (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά Κρήτης, Ελλάδα

*Corresponding authors: yyentek@isc.tuc.gr (Ι. Γεντεκάκης); mgoula@uowm.gr (Μ. Γούλα)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά την εφαρμογή των C_xH_y/C_xH_yO_z, του H₂, και του CO ως αναγωγικά μέσα στην SCR των NO_x σε περοβσκιτικά υλικά ενώ δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στον ρόλο της φύσης του αναγωγικού παράγοντα και της σύνθεσης των περοβσκιτών. Επιπλέον, γίνεται προσπάθεια για περαιτέρω συσχέτιση μεταξύ των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των περοβσκιτικών υλικών και της δραστηριότητας τους σε αντιδράσεις deNO_x. Τέλος, παρουσιάζονται προτεινόμενα κινητικά μοντέλα, τα οποία εμβαθύνουν στους μηχανισμούς deNO_x σε σχέση με καταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε περοβσκιτικές και δυνητικά ανοίγουν το δρόμο για περαιτέρω βελτίωση της αποτελεσματικότητάς τους σε τέτοιου είδους καταλυτικές αντιδράσεις.

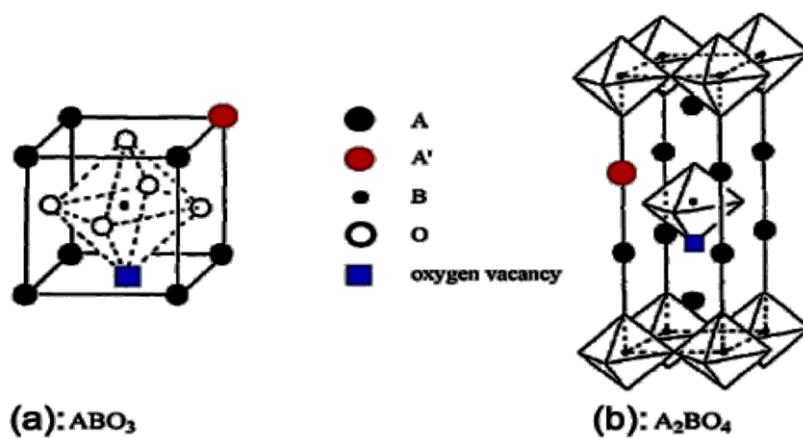
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) είναι πιθανών η πιο διαδεδομένη διαδικασία για τον περιορισμό των εκπομπών NO_x σε συνθήκες *lean burn* (περίσσεια O₂). Αν και η NH₃ και η ουρία είναι επί του παρόντος η προτιμώμενη επιλογή για τις εφαρμογές SCR των NO_x σε σταθερές μονάδες παραγωγής ενέργειας και χημικών, αναγωγικοί παράγοντες όπως το H₂, οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες C_xH_y/C_xH_yO_z και το CO έχουν πρόσφατα προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον, καθώς τα συστατικά αυτά συνήθως συνυπάρχουν στα καυσαέρια, γεγονός που τα καθιστά μία πολλά υποσχόμενη λύση. Μέχρι τώρα, ποικίλα καταλυτικά συστήματα που βασίζονται στην χρήση ευγενών μετάλλων (π.χ. Rh, Pt, Ir, Pd) διασκορπισμένα σε φορείς μικτών οξειδίων γ-Al₂O₃- (CeO₂, La₂O₃, ZrO₂, BaO, κ.λπ.) έχουν χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των εκπομπών CO, HCs και NO_x και έχουν επιδείξει εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα στην παρουσία ατμού και S στα απαέρια. Ωστόσο το υψηλό κόστος των υλικών αυτών σε συνδυασμό με την σπανιότητα τους και την σχετικά κακή θερμική τους σταθερότητα εξαιτίας της τάσης τους να συσσωματώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωτικές συνθήκες, έχει οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών καταλυτικών συστημάτων, όπως εκείνα που βασίζονται σε περοβσκιτικά υλικά. Οι περοβσκιτικές, με γενικό τύπο ABO₃, ανήκουν στην κατηγορία των μικτών οξειδίων και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όχι μόνο λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητας και των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων, αλλά εξαιτίας της ευελιξίας τους να συνδυάζουν και να ενσωματώνουν διάφορα χημικά στοιχεία στο πλέγμα τους, γεγονός που ευνοεί τις καταλυτικές αντιδράσεις deNO_x [1].

- Περοβσκιτικά υλικά: Ιδιότητες & καταλυτική εφαρμογή τους [1]

Οι περοβσκιτικές, (ABO₃ και A₂BO₄, Σχήμα 1) είναι μικτά οξείδια που διαθέτουν: υψηλή θερμική σταθερότητα, μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και ευελιξία στον συνδυασμό και την ενσωμάτωση διάφορων χημικών στοιχείων στο πλέγμα τους [2]. Επιπλέον, οι εγγενείς οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες και η κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου τα καθιστούν ευεργετικά υλικά σε πολλά συστήματα ετεροκαταλυτικής αντίδρασης, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μέταλλου-φορέα και των φαινομένων διάχυσης (backspillover) ιόντων οξυγόνου O²⁻ που συνοδεύουν τη χρήση τους. Οι εύκολα ρυθμιζόμενες ιδιότητες οξείος-βάσης των περοβσκιτών, τους καθιστούν ιδανικά υλικά για τη ρύθμιση της καταλυτικής δραστηριότητας ή/και της εκλεκτικότητας πολλών καταλυτικών αντιδράσεων, μεταξύ

αυτών και των αντιδράσεων deNO_x [2-4, 5-10]. Η πρόσθετη ικανότητα μερικής υποκατάστασης των θέσεων A και B από άλλα κατιόντα (δηλαδή, A_{1-y}A'_yB_{1-x}B'_xO_{3±δ}), μπορεί να παρέχει μια ποικιλία ενεργών θέσεων κατάλυσης που επηρεάζονται από την φύση των κατιόντων A, A', B και B'.



Σχήμα 1. Η ιδανική δομή περοβσκιτών (α) ABO₃ και (β) A₂BO₄. Οι κόκκινοι κύκλοι αντιπροσωπεύουν την αντικατάσταση του κατιόντος της A-θέσης από ένα άλλο, A'. Τα μπλε τετράγωνα αντιστοιχούν στα κενά οξυγόνου [4].

- Εκλεκτική Αναγωγή NO_x (SCR) σε Περοβσκιτά υλικά [1]

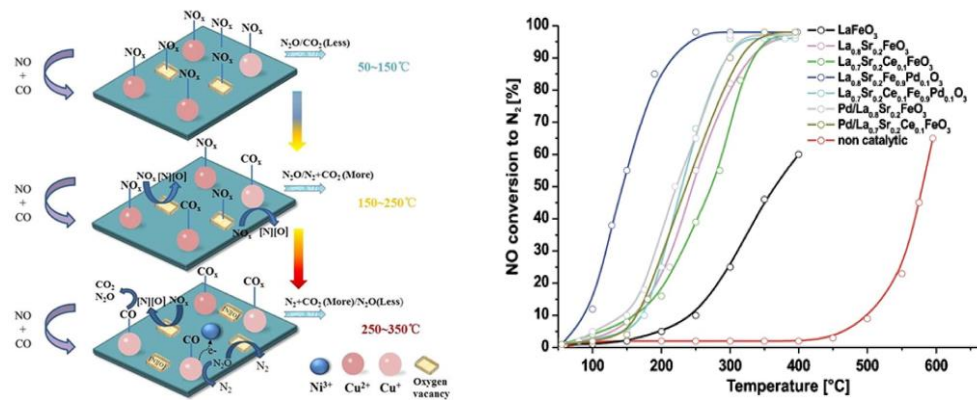
Σε γενικές γραμμές η αναγωγή του NO χρησιμοποιώντας CO ως αναγωγικό παράγοντα σε καταλύτες περοβσκιτή έχει μελετηθεί εκτενώς υπό συνθήκες απουσίας O₂ αλλά πολύ περιορισμένη υπό συνθήκες περίσσειας O₂ (δηλαδή SCR). Η χρήση του H₂ ως αναγωγικού παράγοντα του NO_x υπό συνθήκες περίσσειας O₂ (H₂-SCR) έχει μελετηθεί διεξοδικά παρέχοντας ενθαρρυντικά αποτελέσματα [12-14]. Από την άλλη πλευρά, η χρήση υδρογονάνθρακων ως αναγωγικών παραγόντων για SCR των NO_x (C_xH_y-SCR) σε περίσσεια O₂ έχει διερευνηθεί από τις πρωτοποριακές αναφορές των Sato et al. [15]. Γενικά, οι υδρογονάνθρακες C₃H₆, C₃H₈ και CH₄ θεωρούνται οι πιο συνηθισμένοι αναγωγικοί παράγοντες στην αντίδραση C_xH_y-SCR σε συνθήκες *lean burn* [16,17]. Ωστόσο, η εφαρμογή τους, συνδέεται με κακή δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Από αυτή την άποψη, υδρογονάνθρακες που περιέχουν O₂ (δηλ., C_xH_yO_z) μπορούν να επιλεγούν ως αναγωγικοί παράγοντες για την αντιμετώπιση αυτής της αναποτελεσματικότητας σε χαμηλή θερμοκρασία.

Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας (Πίνακας 1) που παρουσιάζει επιλεγμένες εργασίες σχετικά με την καταλυόμενη από περοβσκιτες αναγωγή του NO_x χρησιμοποιώντας C_xH_y/C_xH_yO_z, H₂ ή CO ως αναγωγικά μέσα.

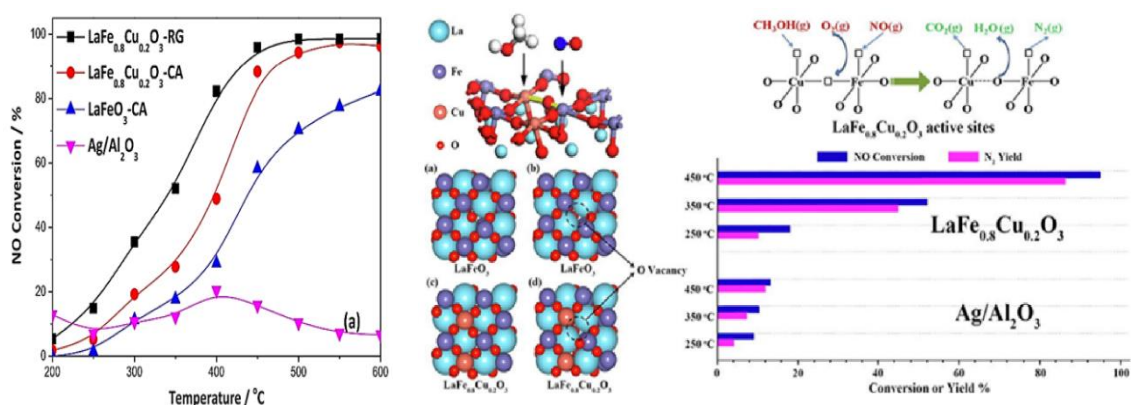
Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές εργασίες σχετικά με την αντίδραση SCR-NO_x σε περοβσκιτικά υλικά

Καταλύτες	NO (%)	Αναγωγικός Παράγοντας (%)	Πειραματικές Συνθήκες	Αποτελέσματα	[Ref]
LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ -RG LaFe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ -CA LaFeO ₃ -CA	0.1	0.3% CH ₃ OH	8% O ₂ , WGHSV: 30,000 mL/g·h	X _{NO} (%) > 80-90, T (°C) > 430-575, S _{N2} (%) n/a	[18] Σχήμα 3
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ -Al ₂ O ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ -Al ₂ O ₃	0.1	0.12% CH ₄	0, 5% O ₂ , 1636 h ⁻¹ (GHSV)	X _{NO} (%) > 90-96, T (°C) > 800-875, S _{N2} (%) n/a	[19]
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	0.4	0.24% C ₁₀ H ₂₂	9% O ₂ , 1.5% H ₂ O, WGHSV: 36,000 mL/g·h	X _{NO} (%) = 20-65, T (°C) = 200-275, S _{N2} (%) = 13 (μεγ. στους 210°C)	[20]
LaFe _{0.65} Co _{0.3} Pd _{0.05} O ₃ LaFe _{0.475} Co _{0.475} Pd _{0.05} O ₃	0.072	1% H ₂	5% O ₂ , (7.2% H ₂ O+7.2% CO ₂) WGHSV: 55,400 mL/g·h	X _{NO} (%) > 50, T (°C) = 175-300, S _{N2} (%) = 75 & 76 (στοιχ. 200°C & 250°C)	[21]

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$	0.1	1% H_2	5% O_2 , WGHSV:180,000 mL/g·h	$X_{\text{NO}}(\%) > 50$ (μεγ. 96), T ($^\circ\text{C}$) = 120-210, S_{N_2} (%) = 67 (160 $^\circ\text{C}$)	[22] Σχήμα 4
0.3% Pt/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	0.25	1% H_2	5% O_2 , WGHSV:40,000 mL/g·h	$X_{\text{NO}}(\%) > 50$ (μεγ. 83), T ($^\circ\text{C}$) = 125-225, S_{N_2} (%) = 93 (170 $^\circ\text{C}$)	[23]
0.1% Pt/ $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.25	1% H_2	5% O_2 , 5% H_2O WGHSV:40,000 mL/g·h	$X_{\text{NO}}(\%) > 50$ (μεγ. 88), T ($^\circ\text{C}$) = 125-175, S_{N_2} (%) = 78 (150 $^\circ\text{C}$)	[24]
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	5	10% CO	WGHSV:36,000 mL/g·h	$X_{\text{NO}}(\%) = 100$, T ($^\circ\text{C}$) = 375-500, S_{N_2} (%) = 100 (450 $^\circ\text{C}$)	[25] Σχήμα 2
$\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	5	10% CO	WGHSV:60,000 mL/g·h	$X_{\text{NO}}(\%) = 100$, T ($^\circ\text{C}$) = 300-600, $S_{\text{N}_2}(\%) = 100$	[26]
$\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{FeO}_3$	0.04	0.05% CO	0 & 3% O_2 , 0 & 0.01% SO_2 , 0 & 3% H_2O WGHSV:24,000 mL/g·h	$X_{\text{NO}}(\%) > 50$, T ($^\circ\text{C}$) = 350-500, S_{N_2} (%) = 90 (στους 350 $^\circ\text{C}$, απουσία O_2 , H_2O , SO_2)	[27]



Σχήμα 2. (α) Ο μηχανισμός της καταλυτικής αναγωγής NO από CO σε περοβσκίτες $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ [25] και (β) η μετατροπή NO σε αντίδραση H_2 -SCR, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πειραματικές συνθήκες: 1000 ppmv NO, 4000 ppmv H_2 , 0% O_2 , WGHSV = 180,000 mL/gh [22].



Σχήμα 3. (α) Καταλυτική μετατροπή NO (CH_3OH -SCR) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πειραματικές συνθήκες: 1000 ppm NO, 3000 ppm CH_3OH και 8% O_2 (β) Η δραστηριότητα του περοβσκίτη $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ συγκριτικά με τον καταλύτη $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Υποδεικνύονται επίσης οι θέσεις για προσρόφηση/ενεργοποίηση μεθανόλης, O_2 και NO στον περοβσκίτη. [18]

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η εκλεκτική αναγωγή, SCR, των NO_x σε περοβσκίτες (όσον αφορά την καταλυτική ενεργότητα και την εκλεκτικότητα σε N₂) είναι συγκρίσιμη, αν όχι καλύτερη με εκείνη των καταλυτικών συστημάτων ευγενών μετάλλων (ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες).
- Αξιοσημείωτη επίσης, είναι η σταθερότητα και η ανθεκτικότητά τους στο SO₂.
- Η μερική αντικατάσταση της θέσης A ή/και B με άλλα κατάλληλα στοιχεία επιτρέπει την σημαντική βελτίωση και την ελεγχόμενη βελτιστοποίηση της απόδοσή τους σε αντιδράσεις SCR.
- Οι μέθοδοι σύνθεσης είναι σε θέση να σχηματίσουν περοβσκίτες με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ένα ουσιώδες πλεονέκτημα καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών κέντρων στα οποία εκτίθεται το μίγμα αντίδρασης. Τόσο τροποποιημένες κλασσικές μέθοδοι σύνθεσης όσο και πιο προηγμένες έχει καταγραφεί να αυξάνουν αυτές τις τιμές δύο ή ακόμα και τρεις φορές, με αποτέλεσμα ένα σημαντικό όφελος στην SCR των NO_x.
- Οι εκτεταμένοι χαρακτηρισμοί των περοβσκιτών δίνουν την δυνατότητα βαθύτερης κατανόησης των μηχανισμών της αντίδρασης, τη φύση και τον ρόλο των ενεργών κέντρων οδηγώντας σε συσχετισμούς μορφολογίας-ενεργότητας.
- Οι σύγχρονες προσεγγίσεις στην κατάλυση, όπως η λεγόμενη διαδικασία «exsolution», προσφέρει νέες προοπτικές για την χρήση των περοβσκιτών στον τομέα της SCR των NO_x, δίνοντας τη δυνατότητα σύνθεσης υλικών εξαιρετικής καταλυτικής δραστηριότητας και θερμικής σταθερότητας.
- Οι περοβσκίτες ως υλικά παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες χειρισμού και η προσαρμογή τους μέσω της σύνθεσής τους θα μπορούσε να βελτιστοποιήσει τη SCR των NO_x. Είναι θερμικά σταθεροί, μάλλον ανεκτικοί στα δηλητήρια, όπως το SO₂, και κυρίως φαίνεται να λειτουργούν επαρκώς με όλους τους πιθανούς αναγωγικούς παράγοντες που εξετάζονται εδώ.
- Παρόλο που ο πλήρης αποκλεισμός των πολύτιμων μετάλλων στις καταλυτικές διεργασίες φαίνεται μη ρεαλιστικός βραχυπρόθεσμα, η συνδυασμένη χρήση τους με περοβσκίτες μπορεί να προσφέρει σημαντικά τεχνολογικά πλεονεκτήματα.
- Με βάση τη σημαντική έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί στον τομέα αυτό, μπορεί να υποστηριχθεί ότι οι περοβσκίτες μπορούν να χρησιμεύσουν ως ενεργοί φορείς πολύτιμων μετάλλων, επιτρέποντας τόσο τη μείωση της φόρτισης σε ευγενή μέταλλα όσο και την παράταση της διάρκειας ζωής τους.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης Εθνικής Εμβέλειας «Διμερής & Πολυμερής E&T Συνεργασία Ελλάδας-Κίνας» και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και από εθνικούς πόρους, ειδικότερα από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ), στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος ΕΠΑνΕΚ 2014-2020 (Κωδικός Έργου: Τ7ΔΚΙ-00356).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Yentekakis, V. I.; Georgiadis, G.A.; Drosou, C.; Charisiou, D.N.; Goula, M.A. *Nanomaterials*, 2022, 12,1042.
- [2] Granger, P.; Parvulescu, V.I. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3155–3207.
- [3] Yentekakis, I.V.; Konsolakis, M. *Three-way Catalysis. In Perovskites and Related Mixed Oxides*; Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016; pp. 559–586.
- [4] Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J. *ACS Catal.* 2014, 4, 2917–2940.
- [5] Sim, Y.; Kwon, D.; An, S.; Ha, J.M.; Oh, T.S.; Jung, J.C., *Mol. Catal.* **2020**, 489, 110925.
- [6] Yang, E.-h.; Noh, Y.S.; Hong, G.H.; Moon, D.J. *Catal. Today* **2018**, 299, 242–250.
- [7] Lima, S.M.; Assaf, J.M.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, 311, 94–104.
- [8] Wang, M.; Zhao, T.; Dong, X.; Li, M.; Wang, H. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 224, 214–221.
- [9] Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1981–2017.

- [10] Shen, M.; Zhao, Z.; Chen, J.; Su, Y.; Wang, J.; Wang, X.. *J. Rare Earths* **2013**, 31, 119–123.
- [11] Kousi, K.; Tang, C.; Metcalfe, I.S.; Neagu, D. *Small* **2021**, 17, 2006479.
- [12] Costa, C.N.; Efstathiou, A.M. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, 72, 240–252.
- [13] Engelmann-Pirez, M.; Granger, P.; Leclercq, G. *Catal. Today* **2005**, 107, 315–322.
- [14] Mondragón Rodríguez, G.C.; Saruhan, B. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 93, 304–313.
- [15] Sato, S.; Yu-u, Y.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Iwamoto, M. *Appl. Catal.* **1991**, 70, 3–7.
- [16] Vasala, S.; Karppinen, M. *Prog. Solid State Chem.* **2015**, 43, 1–36.
- [17] Li, X.; Chen, C.; Liu, C.; Xian, H.; Guo, L.; Lv, J.; Jiang, Z. *ACS Catal.* **2013**, 3, 1071–1075.
- [18] Wang, H.; Zhang, R.; Li, P.; Royer, S.; Dacquin, J.P. *J. Catal.* **2019**, 377, 480–493.
- [19] Teng, Z.; Zhang, H.; Huang, S.; Li, N.; Zhou, Q. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, 87, 204–210.
- [20] Giroir-Fendler, A.; Gil, S.; Baylet, A. *Cuihua Xuebao Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 1299–1304.
- [21] Mondragón Rodríguez, G.C.; Saruhan, B. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 93, 304–313.
- [22] Furfori, S.; Russo, N.; Fino, D.; Saracco, G.; Specchia, V. *N. Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 120–127.
- [23] Costa, C.N.; Savva, P.G.; Andronikou, C.; Lambrou, P.S.; Polychronopoulou, K.; Belessi, V.C.; Stathopoulos, V.N.; Pomonis, P.J.; Efstathiou, A.M. *J. Catal.* **2002**, 209, 456–471.
- [24] Costa, C.N.; Efstathiou, A.M.; Stathopoulos, V.N.; Belessi, V.C. *J. Catal.* **2001**, 197, 350–364.
- [25] Yi, Y.; Liu, H.; Chu, B.; Qin, Z.; Dong, L.; He, H.; Tang, C.; Fan, M.; Bin, L. *Chem. Eng. J.* **2019**, 369, 511–521.
- [26] Wu, Y.; Liu, H.; Li, G.; Jin, L.; Li, X.; Ou, X.; Dong, L.; Jin, G.; Li, B. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 508, 145158.
- [27] Qin, Y.; Sun, L.; Zhang, D.; Huang, L. *Catal. Commun.* **2016**, 79, 53–57.