



Κ. Χριστοφορίδης

Αναπληρωτής Καθηγητής

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης

Διευθυντής εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Χημείας

Ατμοσφαιρική ρύπανση – Τεχνολογίες αντιρρύπανσης

Περίγραμμα

- ❑ Ατμοσφαιρική ρύπανση
- ❑ Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες
- ❑ Ετερογενή Φωτοκατάλυση
 - Κίνητρο & Θεωρητικό Υπόβαθρο
 - Σκοπός της έρευνας
 - Πειραματικό μέρος
 - Αποτελέσματα
 - Εφαρμογές

1. Ατμοσφαιρική ρύπανση

- ❑ Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization-W.H.O), **Ατμοσφαιρική Ρύπανση**:
η ύπαρξη στην ατμόσφαιρα ουσιών για τέτοιο χρονικό διάστημα και σε τέτοια συγκέντρωση, ώστε να προκαλούνται δυσμενείς επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και τις υλικές κατασκευές.
- ❑ **Ατμοσφαιρικοί αέριοι ρύποι**: ουσίες που δεν περιλαμβάνονται στα συστατικά σύστασης της ατμόσφαιρας ή περιλαμβάνονται αλλά εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των φυσιολογικών

1. Ατμοσφαιρική ρύπανση

❑ Συστατικά της ατμόσφαιρας

Συστατικό	Συγκέντρωση (%κ.ο.)
N ₂	78
O ₂	21
Ar	1
CO ₂	0.032
Ne	Μικρές συγκεντρώσεις
He	
CH ₄	
Kr	
N ₂ O	
H ₂	
Xe	
O ₃	

1. Διάκριση ατμοσφαιρικών ρύπων

- ❑ **Πρωτογενείς**: απελευθερώνονται στο περιβάλλον απ' ευθείας από τις πηγές τους (SO_2 , H_2S , NO , CO , μέταλλα, υδρογονάνθρακες, αιωρούμενα σωματίδια)
- ❑ **Δευτερογενείς**: Σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων (μπορεί να περιλαμβάνουν και περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το ηλιακό φως και να σχηματίζονται ως προϊόντα αντιδράσεων των πρωτογενών ρύπων)

1. Διάκριση ατμοσφαιρικών ρύπων

Ως προς την πηγή παραγωγής οι ατμοσφαιρικοί ρύποι διακρίνονται δύο κατηγορίες:

- ❑ Ρύποι που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές
- ❑ Ρύποι από ανθρωπογενείς πηγές (λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας (βιομηχανία, παραγωγή ενέργειας, ατυχήματα, χρήση διαλυτών κ.α.))

1. Κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι

Συστατικό
CO
Μέταλλα
Οξείδια/υποξείδιο αζώτου (NO_x , N_2O)
Οξείδια θείου
Διοξείδιο του άνθρακα
Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)
Χλωροφθοράνθρακες
Φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες
Αιωρούμενα σωματίδια

1. Επιπτώσεις

- ❑ Άμεσες επιπτώσεις στον άνθρωπο και τη δημόσια υγεία
- ❑ Επιπτώσεις στην πανίδα και χλωρίδα
- ❑ Το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό ζήτημα των ημερών μας: κλιματική αλλαγή
- ❑ Ένα από τα κυριότερα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι ότι η επίδραση είναι σωρευτική δηλ. τα αποτελέσματά είναι δύσκολο να παρατηρηθούν άμεσα.
- ❑ Καθημερινά αναπνέουμε άνω των 10000 λίτρων αέρα.
- ❑ Η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν μπορεί να περιοριστεί σε αντίθεση με τη ρύπανση άλλων συστατικών του φυσικού περιβάλλοντος
- ❑ Η ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι αυτή που μπορεί να προκαλέσει επιπτώσεις παγκόσμιος.
- ❑ Δε γνωρίζει σύνορα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η κλιματική αλλαγή

1. Τι μπορεί να γίνει

Τι μπορούμε να κάνουμε ως μηχανικοί;

- ❑ Σχεδιασμός τρόπων ελέγχου των εκπομπών (αισθητήρες (sensors), αντιρρυπαντική τεχνολογία)
- ❑ Επανασχεδίαση διεργασιών με βελτιωμένη απόδοση για:
 - μηδενική παραγωγή ρύπων
 - μειωμένες εκπομπές

Το πρώτο απαιτεί ριζικές αλλαγές των διεργασιών που εφαρμόζουμε σήμερα.

1. Επιλογή συστήματος ελέγχου ατμοσφαιρικών ρύπων

- ❑ Ποσοτικός προσδιορισμός της απαιτούμενης μείωσης των εκπομπών – Βάσει προδιαγραφών / επιτρεπτά όρια
- ❑ Χαρακτηριστικά των ρύπων (φυσικοχημικές ιδιότητες)
- ❑ Χαρακτηριστικά της διεργασίας παραγωγής ρύπων (όγκος του αερολύματος, παρουσία άλλων ουσιών, ποια η συγκέντρωση αυτών)
- ❑ Χαρακτηριστικά και απόδοση της εγκατάστασης μείωσης των ρύπων
- ❑ Κόστος εγκατάστασης, κόστος λειτουργίας, κόστος συντήρησης

1. Επιλογή συστήματος ελέγχου ατμοσφαιρικών ρύπων

Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός αέριων ρύπων

Πραγματοποιείται με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών οι κυριότερες από τις οποίες είναι:

- ☐ Χρωματογραφικές μέθοδοι (αέρια χρωματογραφία)
- ☐ Φασματοσκοπία μάζας
- ☐ Φασματοσκοπίες ακτίνων X (XRF)

1. Επιλογή συστήματος ελέγχου ατμοσφαιρικών ρύπων

Μέθοδοι ελέγχου της ρύπανσης

- ❑ Συμπύκνωση: Πραγματοποιείται μέσω της ψύξης (έμμεσης ή άμεσης). Μπορεί να ανακτηθούν ουσίες υψηλής οικονομικής σημασίας. Ελάττωση της μάζα του αερολύματος. Χρησιμοποιείται κυρίως ως προκαταρτικό στάδιο το οποίο ακολουθείται από άλλα στάδια επεξεργασίας.
- ❑ Απορρόφηση: Τέτοιου είδους εγκαταστάσεις αποτελούνται από έναν πύργο πληρωμένο με κατάλληλο υλικό
- ❑ Προσρόφηση: Υλικά χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά. Μπορεί να συνδυαστεί και με τη χημική αποικοδόμηση των ρύπων μέσω της προσθήκης κατάλληλων αντιδραστηρίων ή καταλυτών.
- ❑ Καύση: Οξείδωση των ρύπων σε υψηλές θερμοκρασίες. Θα πρέπει να παράγονται μη τοξικά προϊόντα.

1. Επιλογή συστήματος ελέγχου ατμοσφαιρικών ρύπων

Μέθοδοι ελέγχου της ρύπανσης

- ❑ Χημική επεξεργασία: Χημική μετατροπή των αέριων ρύπων σε ακίνδυνες ουσίες. Οι διεργασίες εξαρτώνται από τη φύση του ρύπου, την ποσότητα όπως και από την παρουσία άλλων ουσιών οι οποίες μπορεί να δρουν ανασταλτικά.
- ❑ Σωματιδιακοί αέριοι ρύποι: Παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιογένεια ως προς το μέγεθος, τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τη σύσταση και τις ουσίες που έχουν προσροφηθεί σε αυτά. Όλοι αυτοί οι παράμετροι θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή της κατάλληλης εγκατάστασης. Αποτελεί κλασική αντιρρυπαντική μέθοδο και έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα (μηχανικοί συλλέκτες, υγροί συλλέκτες, πλημμυρίδες, φίλτρα/σακόφιλτρα, ηλεκτροστατικοί συλλέκτες)

1. Αναλυτική Χημεία - Τι πραγματεύεται

Η απάντηση μπορεί να δοθεί από ένα απλό χημικό τεστ ή μέσω της χρήσης πολύπλοκων και ακριβών οργάνων

Δίνει απάντηση στο τί συστατικά βρίσκονται μέσα σε ένα δείγμα αλλά και στην ποσότητα του κάθε συστατικού

- Όταν μία ανάλυση περιορίζεται στον προσδιορισμό ενός ή περισσότερων στοιχείων σε ένα δείγμα ονομάζεται ποιοτική (**qualitative analysis**)
- Όταν μία ανάλυση πραγματοποιείται για την εύρεση της ποσότητας μιας ή περισσότερων ουσιών ονομάζεται ποσοτική (**quantitative analysis**).

Η αναλυτική χημεία εστιάζει στο χημικό χαρακτήρα της ύλης σε ποιοτικό και ποσοτικό επίπεδο

1. Αναλυτική Χημεία – Βασικές έννοιες

□ Αναλυτικά προβλήματα και η λύση τους

Οι λύσεις όλων των αναλυτικών προβλημάτων, τόσο ποιοτικών όσο και ποσοτικών, ακολουθούν το ίδιο βασικό πρότυπο. Αυτό μπορεί να περιγράψει σε επτά γενικούς τίτλους.

1. Επιλογή της μεθόδου
2. **Δειγματοληψία**
3. Επεξεργασία δείγματος
4. Διαχωρισμός
5. Τελική ανάλυση / μέτρηση
6. Επικύρωση της μεθόδου (ποιότητα αντιδραστηρίων και οργάνων μέτρησης)
7. Επεξεργασία και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία

- ❑ Λίγες φυσικοχημικές παράμετροι μπορούν να μετρηθούν άμεσα με τη χρήση ενός οργάνου σε ένα περιβαλλοντικό σύστημα. Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από το περιβαλλοντικό σύστημα (υγρό, αέριο, στερεό).
- ❑ Στις περισσότερες περιπτώσεις, συλλέγεται και αναλύεται ένα μικρό κλάσμα από το υπό μελέτη σύστημα.
- ❑ Ο στόχος της λήψης δειγμάτων ή δειγματοληψίας είναι η εξαγωγή ενός κλάσματος του συστήματος που έχει χημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες ταυτόσημες με εκείνες του όγκου του προς μελέτη συστήματος.
- ❑ **!** Θα πρέπει όλα τα χαρακτηριστικά του δείγματος, ή τουλάχιστον οι παράμετροι που πρόκειται να καθοριστούν, να μην αλλάξουν μέχρι το χρόνο της μέτρησης. Μόνο τότε τα αποτελέσματα της ανάλυσης του δείγματος είναι αντιπροσωπευτικά της σύνθεσης του υπό έλεγχο συστήματος.

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία

- ❑ Για να αποτελέσουν τα αναλυτικά δεδομένα πηγή αξιόπιστων και πολύτιμων πληροφοριών που θα οδηγήσουν στην ορθή λήψη αποφάσεων, τα δείγματα πρέπει

1. να συλλέγονται
2. να διατηρούνται
3. να μεταφέρονται και να αποθηκεύονται σωστά

Θα πρέπει επίσης να λαμβάνονται στον **κατάλληλο τόπο, χρόνο και συχνότητα**.

Όλοι αυτοί οι παράγοντες πρέπει να σχεδιάζονται σωστά (**πρωτόκολλο**), λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά του υπό μελέτη περιβαλλοντικού συστήματος

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία

- ❑ Στόχος σε ζητήματα του φυσικού περιβάλλοντος (Περιβαλλοντική Ανάλυση) είναι να δώσει μία **αντιπροσωπευτική εικόνα** σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των διαφόρων ρύπων **στον χώρο** που πραγματοποιείται ένας περιβαλλοντικός έλεγχος **τη στιγμή** που αυτός γίνεται.
- ❑ Μία από τις σημαντικότερες δυσκολίες αποτελεί το **μέγεθος** του υπό μελέτη δείγματος (δηλ. το περιβαλλοντικό σύστημα)
- ❑ Επειδή είναι πρακτικώς αδύνατο να ελεγχθεί το σύνολο του περιβαλλοντικού τμήματος που εξετάζεται, συλλέγονται σειρές δειγμάτων έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν το σύνολο του περιβαλλοντικού τμήματος
- ❑ Γίνεται επομένως κατανοητή η σημαντικότητα της σωστής δειγματοληψίας.

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία

- ❑ Η δειγματοληψία αυτή καθαυτή ενέχει τον κίνδυνο **σφάλματος** (τυχαίο και συστηματικό). Αυτό δεν μπορεί να αποφευχθεί αλλά πρέπει να λαμβάνονται μέτρα ώστε να περιοριστεί και να μην επηρεάζεται το αποτέλεσμα.
- ❑ Η σωστή μέθοδος δειγματοληψίας πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα παρακάτω κύρια σημεία:
 1. Μέσο στο οποίο θα γίνει η δειγματοληψία (π.χ. αέρας)
 2. Τι είναι αυτό που θέλουμε να αντιπροσωπεύει το δείγμα (π.χ. ενώσεις που βρίσκονται ελεύθερες στην ατμόσφαιρα ή αυτές που βρίσκονται προσκολλημένες σε σωματίδια)
 3. Το μέγεθος του δείγματος
 4. Ο αριθμός των δειγμάτων
 5. Η χωρική κατανομή των θέσεων δειγματοληψίας (πυκνότητα σταθμών)
 6. Η χρονική περίοδος της δειγματοληψίας. Αν είναι σημαντική η εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων στο μέσο της δειγματοληψίας
 7. Ο τρόπος που μπορεί να εκτιμηθεί η ποιότητα του δειγματοληπτικού σχήματος (εκτίμηση ακρίβειας, επαναληψιμότητας)
 8. Ποια είναι τα αποδεκτά επίπεδα σφαλμάτων κατά τη δειγματοληψία

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία

Άλλα σημαντικά σημεία της δειγματοληψίας:

- ❑ Σημαντικό: η διατήρηση της σύστασης του δείγματος.
- ❑ Να διατηρείται το δείγμα για όσο το δυνατό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα
- ❑ Η δειγματοληψία να είναι απλή και φθηνή

Με βάση τα παραπάνω **σχεδιάζεται** και συντάσσεται ένα λεπτομερές πρωτόκολλο δειγματοληψίας.

Το πρωτόκολλο είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν η δειγματοληψία πραγματοποιείται από διάφορους ανθρώπους και φορείς.

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία – Αέρας

□ Αέρας

Αναφέρεται είτε στην αέρια φάση είτε στα αιωρούμενα σωματίδια.

Δυσκολία: Η δειγματοληψία επηρεάζεται από γρήγορες χρονικές και χωρικές διακυμάνσεις.

Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

1. απομόνωση και συλλογή ενός ή περισσοτέρων αερίων
2. μέθοδοι συλλογής αυτούσιου ατμοσφαιρικού αέρα (στιγμιαία δειγματοληψία)

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία – Αέρας

1. Απομόνωση και συλλογή ενός ή περισσότερων αερίων

Χρησιμοποιούνται κατάλληλες διατάξεις δειγματοληπτών που εγκαθίστανται στο πεδίο και επιτρέπουν τη συνεχή συλλογή αέριων ρύπων.

Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ταυτόχρονη προ-συγκέντρωση του συλλεγόμενου ρύπου. **Σημαντικό!!!**

Πρέπει να απομακρύνονται τα αιωρούμενα σωματίδια πριν τη δειγματοληψία διότι υπάρχει ο κίνδυνος να στομώσουν τα ακροφύσια των συσκευών ή να παρεμποδίσουν τη χημική ανάλυση των αέριων ρύπων.

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία – Αέρας

1. Απομόνωση και συλλογή ενός ή περισσότερων αερίων

Συστήματα δειγματοληψίας αυτής της κατηγορίας:

- ❑ Συστήματα που στηρίζονται στην προσρόφηση αερίων σε κατάλληλα στερεά προσροφητικά (σωλήνες ενεργού άνθρακα, σύριγγες πληρωμένες με υλικά χρωματογραφίας)
- ❑ Συστήματα που βασίζονται στην απορρόφηση αερίων συστατικών σε υγρή ή στερεή φάση (πλυντηρίδες αερίων, φίλτρα)
- ❑ Συστήματα που βασίζονται στην συμπύκνωση του αέριου δείγματος μέσω ψύξης του δείγματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου βρασμού ή πήξης (παγίδες συμπύκνωσης)

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία – Αέρας

2. Συλλογή αυτούσιου ατμοσφαιρικού αέρα (grab sampling)

Γίνεται συλλογή σε μη περατό δοχείο και το δείγμα μεταφέρεται στο εργαστήριο για ανάλυση.

Σε αυτή την περίπτωση ο ρύπος δεν προ-συγκεντρώνεται επομένως η μέθοδος είναι κατάλληλη για ανάλυση συστατικών με υψηλή συγκέντρωση ή συστατικών που μπορούν να προσδιορισθούν με πολύ ευαίσθητες αναλυτικές μεθόδους.

Τα δείγματα συλλέγονται σε φιαλίδια κενά από αέρα, σύριγγες και σάκους. Η συλλογή πραγματοποιείται με εμφύσηση ή με αντικατάσταση αερίου.

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία – Αέρας

2. Συλλογή αυτούσιου ατμοσφαιρικού αέρα (grab sampling)

Το δοχείο συλλογής αερίου, πριν από τη δειγματοληψία καθαρίζεται πολλές φορές με το ίδιο το αέριο του δείγματος.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ροόμετρο εάν απαιτείται ορισμένος όγκος δείγματος.

Υπάρχουν και δοχεία συγκεκριμένου όγκου αερίου στο οποίο πρέπει να αναγράφονται η πίεση και η θερμοκρασία δειγματοληψίας.

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία – Αέρας

Δειγματοληψία σωματιδίων από την ατμόσφαιρα:

Μπορεί να πραγματοποιηθεί:

1. Με πρόσκρουση
2. Με φυγοκέντρωση
3. Με κατακάθιση λόγω βαρύτητας
4. **Με διήθηση:**

Χρησιμοποιούνται κατάλληλα φίλτρα τοποθετημένα σε ειδικούς δειγματολήπτες.

Η ικανότητα να συγκρατεί τα σωματίδια εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, το μέγεθος των σωματιδίων, την ταχύτητα διήθησης, και την ποσότητα των ήδη συλλεγμένων σωματιδίων

Τα φίλτρα μπορεί να είναι κατασκευασμένα από χαρτί κυτταρίνης, υαλονήματα ή πορώδεις πλαστικές μεμβράνες.

1. Αναλυτική Χημεία – Δειγματοληψία – Αέρας

Σε όλες τις μεθόδους δειγματοληψίας διακρίνουμε επιμέρους τμήματα, η καλή λειτουργία των οποίων είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση μιας σωστής δειγματοληψίας.

- Τμήμα του συστήματος που γίνεται η εισαγωγή του αέρα
- Τμήμα που επιτυγχάνεται η συλλογή των ρύπων
- Τμήμα αναρρόφησης του αέρα
- Τμήμα μέτρησης της παροχής του αέρα και περιλαμβάνει μετρητές όγκου, πίεσης και θερμοκρασίας

2. Κατάλυση Καυσαερίων

- ❑ *Καταλύτες: απενεργοποίηση και αναγέννηση*
 - Απενεργοποίηση καταλύτη: προκαλείται λόγω της χρήσης του καταλύτη στην αντίδραση. Συνήθως προκύπτει λόγω θερμικής γήρανσης, φυσικών και χημικών μηχανισμών δηλητηρίασης και επιφανειακού κορεσμού.
 - Αναγέννηση καταλύτη: Διεργασία για την επαναφορά του καταλύτη στην αρχική του κατάσταση. Ουσιαστικά αναφέρεται στην ανακύκλωση του καταλύτη για την επαναχρησιμοποίησή του. Εφαρμόζεται επεξεργασία όπως θερμική, φυσική και χημική.

- ❑ *Παραδείγματα εφαρμογών καταλυτικών συστημάτων σε περιβαλλοντικά ζητήματα:*
 - Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) του NO_x
 - Αφαίρεση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)
 - Οξείδωση του CO από τα αέρια των εξατμίσεων

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Αποσύνθεση NO

- ❑ Οξείδια αζώτου παράγονται κατά την καύση από
 - Το ατμοσφαιρικό άζωτο λόγω υψηλών θερμοκρασιών (θερμική παραγωγή)
 - Οξειδωτικές διαδικασίες (παραγωγή από τα καύσιμα)
- ❑ Η χρήση ενός καταλύτη είναι απαραίτητη για την αποσύνθεση του NO.
- ❑ Το μεγάλο πρόβλημα σε μία τέτοιου είδους καταλυτική διαδικασία είναι η δηλητηρίαση του καταλύτη λόγω της παρουσίας οξυγόνου.

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Αποσύνθεση NO

- ❑ Πολλοί καταλύτες έχουν μελετηθεί στην αποσύνθεση του NO όπως:
 - οξείδια μετάλλων (Co_3O_4 , CuO , NiO , Fe_2O_3 , ZrO_2), ζεόλιθοι, περοβσκίτες, υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα (π.χ. Pt σε Al_2O_3)
 - ζεόλιθοι, όπου το Na^+ έχει αντικατασταθεί με Co και Cu παρουσιάζουν καταλυτική δράση στην αποικοδόμηση N_2O στους 623-673 K (καθώς και στη διάσπαση NO) ενώ ζεόλιθοι που περιέχουν Rh και Ru σε χαμηλότερη θερμοκρασία 523-573 K.
- ❑ Η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς την αποσύνθεση του NO.
- ❑ Η παρουσία του οξυγόνου παρεμποδίζει την αποσύνθεση του NO. Αυτό έχει αποδοθεί στην κατάληψη των επιφανειακών περιοχών που μετατρέπεται το NO από το O_2 .

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Αποσύνθεση NO

- ❑ Έχουν εφαρμοστεί πληθώρα καταλυτών στη συγκεκριμένη διεργασία όπως καταλύτες βαναδίου, μολυβδενίου, βολφραμίου και χρωμίου υποστηριγμένοι σε τιτάνιο/πυρίτιο.
- ❑ Επίσης, έχουν αναπτυχθεί καταλύτες που λειτουργούν σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες.
- ❑ Έχουν εφαρμοστεί διάφορες γεωμετρίες για την κατασκευή των καταλυτών SCR

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Αποσύνθεση NO

□ Αξιολόγηση καταλυτικής δράσης:

- Θεωρείται ότι η αντίδραση μετατροπής του NO είναι πρώτης τάξης ως προς το NO

$$\square \quad \frac{d[NO]}{dt} = -k_{NO}[NO]$$

όπου η k_{NO} υπολογίζεται από:

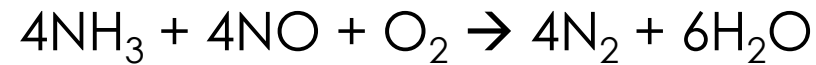
$$\square \quad k_{NO} = -\frac{F}{S} \ln(1 - a)$$

όπου F ρυθμός ροής του NO, S η ειδική επιφάνεια του καταλύτη, a το ποσοστό μετατροπής

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Αποσύνθεση NO

- ❑ Μεγαλύτερη εφαρμογή έχουν βρει οι καταλύτες βαναδίου υποστηριγμένοι σε τιτάνιο με τη χρήση διαφόρου τύπου αναγωγικών (CH_4 , CO , H_2 , NH_3).
- ❑ Ως αναγωγικό μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει η NH_3 .
- ❑ Η SCR βρίσκει εφαρμογή σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, αποτέφρωση αποβλήτων και η στοιχειομετρία της αντίδραση περιλαμβάνει:



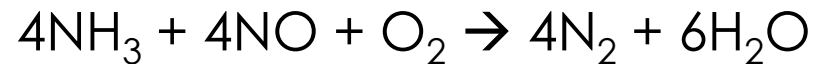
Σε περίπτωση περίσσειας NO, η πρώτη υπερिशύει.

Πέραν των παραπάνω βασικών αντιδράσεων μπορεί να λάβουν χώρα και πλήθος άλλων αντιδράσεων ανάλογα με τις καταλυτικές συνθήκες:

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	-ΔH(kJ)
$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1625
$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	1304
$6\text{NO} + 4\text{NH}_3 = 5\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1806
$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1263
$2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	553
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	907

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Αποσύνθεση NO

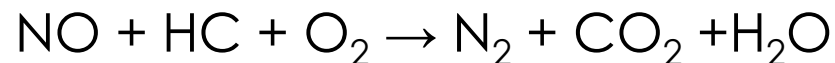


- Η απόδοση της αντίδρασης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως:
 - η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση,
 - η συγκέντρωση των αντιδρώντων και ο λόγος της NH_3 προς NO_x ,
 - η παρουσία και η συγκέντρωση SO_2 , O_2 και σωματιδίων (δηλ. προσμίξεις που μπορεί να επιβραδύνουν την αντίδραση ή και να δηλητηριάζουν των καταλύτη) και
 - ο τύπος και η ποσότητα του καταλύτη

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Αποσύνθεση NO

- ❑ Η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης εξαρτάται ισχυρά από τον τύπο του καταλύτη χρησιμοποιείται.
- ❑ Πέραν της χρήσης NH_3 μπορεί να εφαρμοστεί και ουρία (H_2NCONH_2) ως αναγωγικό μέσω. Και στις δύο περιπτώσεις κρίνεται απαραίτητη η χρήση ιδικής διάταξης (εξοπλισμός αποθήκευσης και έγχυσης). Η NH_3 αποτελεί ρύπο και ποσότητα που δεν αντιδρά μπορεί να διαφύγει στο περιβάλλον.
- ❑ Μελετάται η χρήση υδρογονανθράκων (HC-SCR) ως αναγωγικά :



2. Κατάλυση Καυσαερίων

Προετοιμασία καταλυτών

Για την ανάπτυξη των καταλυτών εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι όπως:

- Διαπότιση (impregnation, wet & dry impregnation)
 - wet: διάλυμα σε περίσσια
 - dry: το μέγεθος του διαλύματος ισούται με τον όγκο των πόρων
- Ομοιογενής απόθεση
- Πρόσδεση (grafting)
- Υδρόλυση και συμπύκνωση
- Τεχνική sol-gel

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Προετοιμασία καταλυτών

- ❑ Όσο αφορά τους υποστηριγμένους καταλύτες σε κατάλληλο υπόστρωμα, είναι γνωστό ότι η απόδοση του συστήματος εξαρτάται από το ακριβές ποσό του εναποτιθέμενου καταλύτη π.χ. βανάδιο σε τιτάνιο.
- ❑ Η διασπορά διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο καθώς μεγάλη διασπορά ορίζει και αυξημένες δραστικές θέσεις.
- ❑ Πλην της μεθόδου εναπόθεσης ένας παράγοντας που επίσης καθορίζει τη διασπορά είναι και η σύνθεση του καταλύτη.
- ❑ Η υγρή διαπύκνωση αποτελεί τη συνηθέστερη και απλούστερη μέθοδο παρασκευής καταλυτών SCR.

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Προετοιμασία καταλυτών

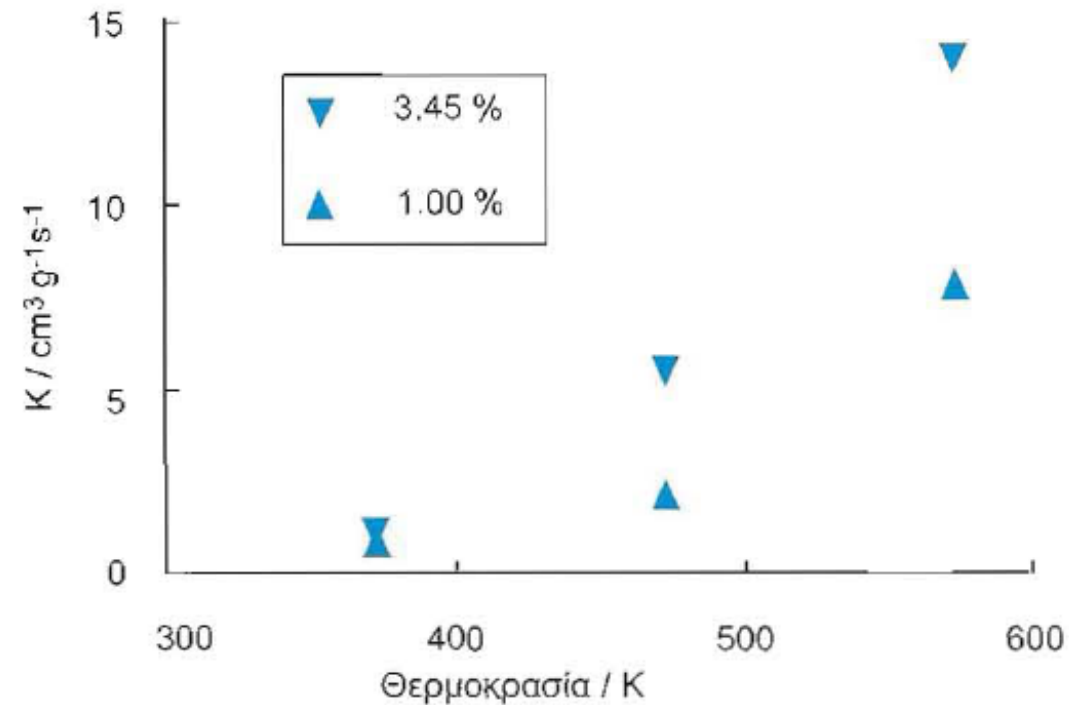
- ❑ Οι υποστηριγμένοι καταλύτες βαναδίου και ιδίως αυτοί σε TiO_2 αποτελούν τους βασικούς καταλύτες αυτής της κατηγορίας καθώς παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αποδοτικότητα.
- ❑ Από τις μεθόδους που εφαρμόζονται πραγματοποιείται η σύνθεση δύο βασικών ειδών:
 - Ογκώδη μόρια [V_2O_5 (α)]
 - Φυλόμορφα σωματίδια [V_2O_5 (β)]

Η μορφή V_2O_5 (α) περιέχει περισσότερα εκτεθειμένα επίπεδα (010) από τη μορφή (β). Τα επίπεδα (010) πραγματοποιούν την οξείδωση της NH_3 προς σχηματισμό N_2O (τοξικό) σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την αναγωγή του NO προς N_2 . Η επιλεκτικότητα της (β) μορφής στην αναγωγή του NO είναι μεγαλύτερη

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Προετοιμασία καταλυτών

- Ποσότητα καταλύτη: καθοριστικό παράγοντα στην απόδοση της αντίδρασης αποτελεί το ποσοστό της ενεργής φάσης.

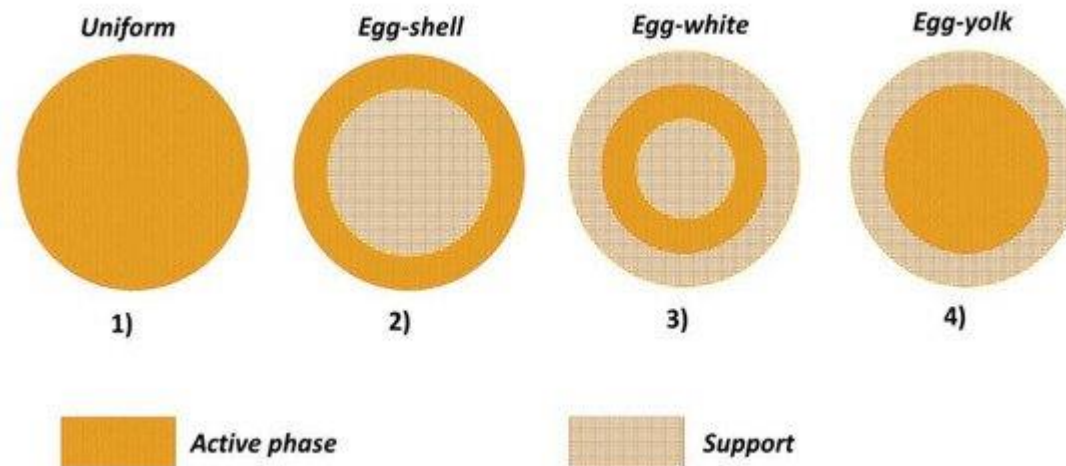


2. Κατάλυση Καυσαερίων

Προετοιμασία καταλυτών

Παραδείγματα εναπόθεσης καταλυτών

- Το ρόδιο (Rh) έχει εφαρμοστεί με τη χρήση H_2 ως αναγωγικό υποστηριγμένο σε $\gamma-Al_2O_3$. Η εναπόθεσή του γίνεται είτε στην εξωτερική επιφάνεια του υποστρώματος είτε σε στρώματα κάτω από την επιφάνεια



2. Κατάλυση Καυσαερίων

Καταλύτες ζεολίθων

- ❑ Στους καταλύτες ζεόλιθου Cu-ZSM-5 ως αναγωγικό χρησιμοποιείται οργανική ένωση: αλκάλια (περιέχουν μόνο C και H χωρίς διπλούς δεσμούς) και αλκένια (περιέχουν και διπλούς δεσμούς)
- ❑ Χρήση προπανίου (C_3H_8) ως αναγωγικό:

περιγράφεται από την αντίδραση



Έχουν μελετηθεί πολλοί καταλύτες χρησιμοποιώντας C_3H_8 με τους Cu-ZSM-5 να είναι πιο αποδοτικοί. Παρουσιάζονται υψηλές μετατροπές NO της τάξης του 90%. Η απόδοση εξαρτάται ισχυρά από το λόγο C_3H_8/NO . Μειονέκτημα αποτελεί η ελλιπή μετατροπή του C_3H_8 .

Η παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων εξαρτάται από τις συνθήκες (αναγωγικές, οξειδωτικές, παρουσία/απουσία O_2 , θερμοκρασία). π.χ. έως τους 573K η αντίδραση SCR του NO με NH_3 παρουσία οξυγόνου είναι εκλεκτική προς σχηματισμό N_2 με τη χρήση καταλύτη Cu-ZSM-5. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η εκλεκτικότητα μειώνεται αισθητά.

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Καταλύτες ζεολίθων

- ❑ Εκτός του χαλκού έχουν μελετηθεί και άλλα μέταλλα σε καταλύτες ζεολίθων όπως:
 - ❑ Pt, Rh, Co, Fe, Cr, Na
- ❑ Οι βέλτιστες συνθήκες (όπως ο τύπος του αναγωγικού) εξαρτάται από τον καταλύτη, δηλ. οι βέλτιστες συνθήκες δεν είναι κοινές για όλους του καταλύτες.

2. Κατάλυση Καυσαερίων

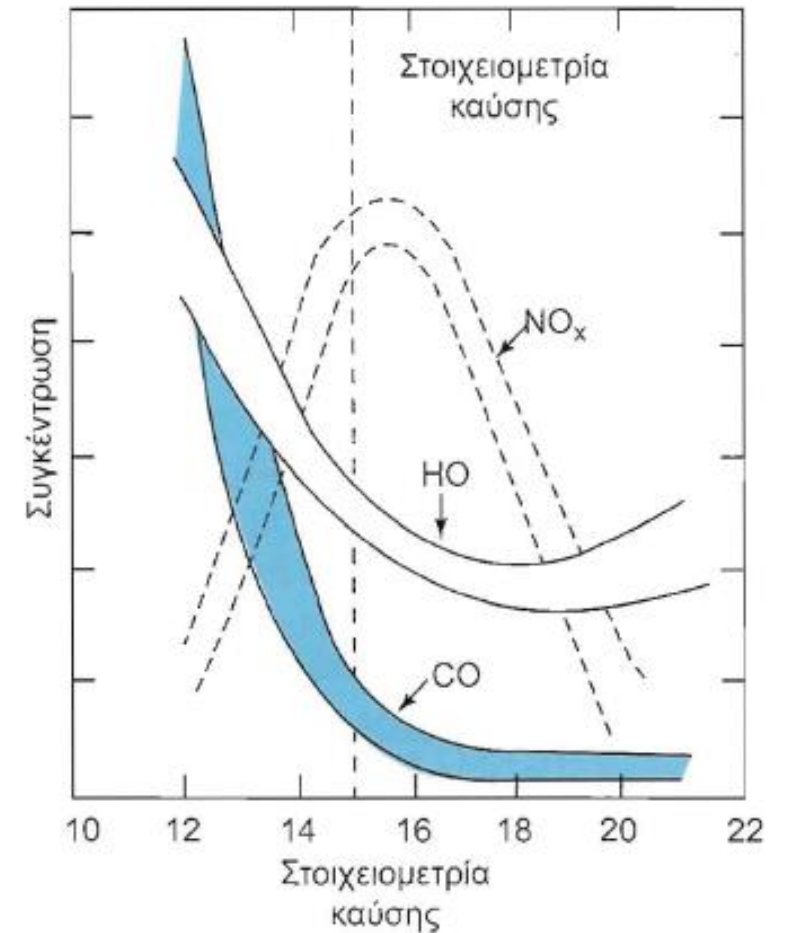
Απενεργοποίηση καταλυτών

- ❑ Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στην ετερογενή κατάλυση (συμπεριλαμβανομένου της SCR) είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη.
- ❑ Η απενεργοποίηση οδηγεί σε μείωση της απομάκρυνσης του NO και την απελευθέρωση της αναγωγικής ουσίας που χρησιμοποιείται στο περιβάλλον.
- ❑ Απενεργοποίηση προκαλείται είτε μέσω της επίδρασης πάνω στις καταλυτικά ενεργές θέσεις είτε στο υπόστρωμα.
- ❑ Μπορούν να προκληθούν και δομικές τροποποιήσεις του καταλύτη και μπλοκάρισμα των πόρων.
- ❑ Διάφορες ουσίες και στοιχεία μπορούν να προκαλέσουν δηλητηρίαση του καταλύτη. Από αυτές μεγάλης σημασίας αποτελούν στοιχεία με μεγάλη αφθονία όπως K και Na
- ❑ Μηχανισμοί απενεργοποίησης:
 - Απενεργοποίηση των όξινων θέσεων από κατιόντα Na & K
 - Σχηματισμός λεπτών υμενίων CaSO_4

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Η σύσταση των καυσαερίων

- ❑ Πολλές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν μέρος στο μίγμα των καυσαερίων. Από αυτές καθορίζονται οι εκπομπές.
- ❑ Ο παράγοντας που προσδιορίζει τις εκπομπές είναι η αναλογία Αέρα/Καύσιμο (A/F, air/fuel).
 - Όταν η αναλογία είναι ακριβώς επαρκής για την πλήρη καύση των υδρογονανθράκων τότε παρουσιάζεται στοιχειομετρική καύση
 - Όταν η αναλογία $A/F \ll 1$ παρατηρείται πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες και τα καυσαέρια περιέχουν αναγωγικούς παράγοντες
 - Όταν $A/F \gg 14.7$ τότε έχουμε καύση υπό περίσσεια αέρα και η σύνθεση του καυσίμου ονομάζεται φτωχή (lean fuel)



2. Κατάλυση Καυσαερίων

Η σύσταση των καυσαερίων

Η παράμετρος λάμδα (λ) αποτελεί έναν τρόπο ποσοτικοποίησης της σύστασης των καυσαερίων

$$\lambda = \frac{\frac{A}{F} \text{ πραγματικού κινητήρα}}{\frac{A}{F} \text{ στοιχειομετρικού κινητήρα}}$$

λ = ποσότητα αέρα που καταναλώνει ο κινητήρας / ποσότητα που θα έπρεπε να καταναλώνει (θεωρητικά απαιτούμενο)

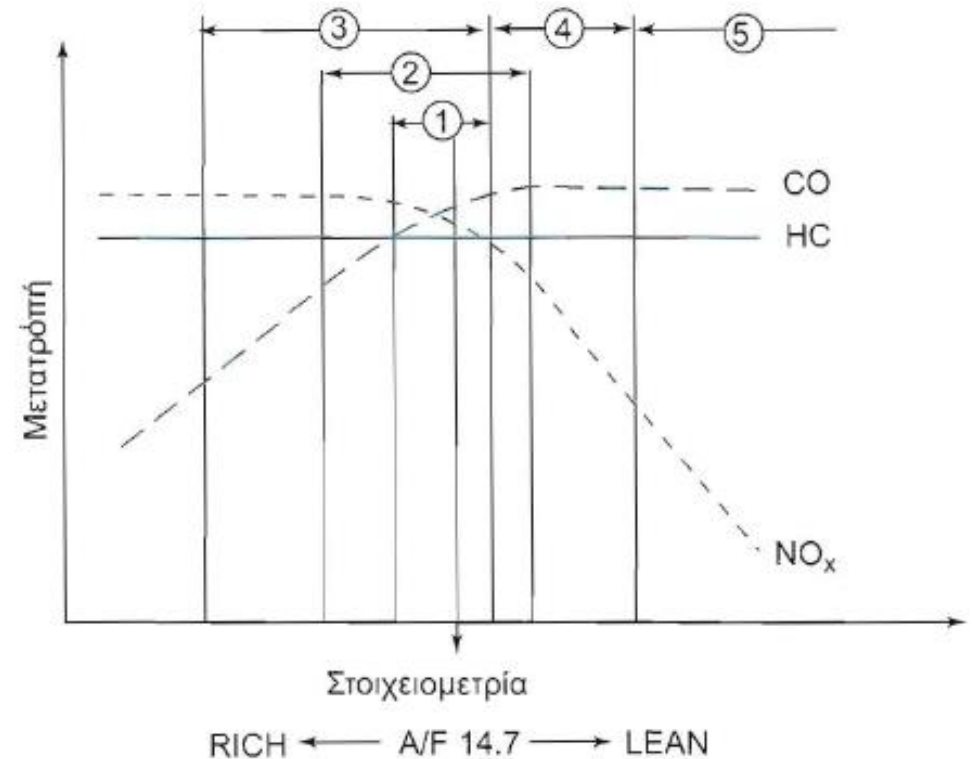
Άρα για στοιχειομετρικό κινητήρα $\lambda = 1$

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Καταλυτικός έλεγχος ρύπανσης καυσαερίων

□ Χρησιμοποιούνται πέντε βασικές κατηγορίες

- Κλειστού βρόγχου
- Ανοιχτού βρόγχου
- Διπλής στρώσης
- Οξειδωσης
- Φτωχής οξειδωσης



Σχήμα 6.6α Τιμές παραμέτρου λάμδα (λ) για τις οποίες λειτουργούν οι πέντε τύποι καταλυτών καυσαερίων. Όπως φαίνεται από τη στοιχειομετρική αναλογία A/F, επιτυγχάνεται το βέλτιστο στην ταυτόχρονη αφαίρεση του μονοξειδίου άνθρακα, υδρογονανθράκων και οξειδία αζώτου.

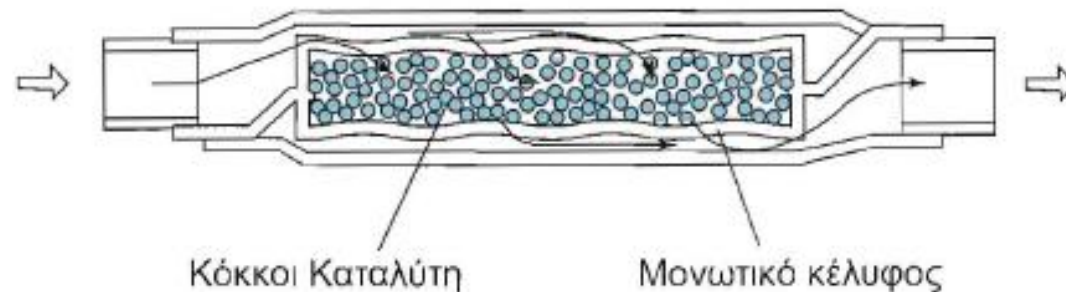
2. Κατάλυση Καυσαερίων

Καταλυτικά συστήματα και υλικά

- ❑ Έχουν επικρατήσει τρεις διαφορετικοί τύποι:
 - Κοκκώδης καταλύτες
 - Κεραμικός αντιδραστήρας μονόλιθων
 - Αντιδραστήρας μονόλιθων μετάλλων

Κοκκώδης καταλύτες

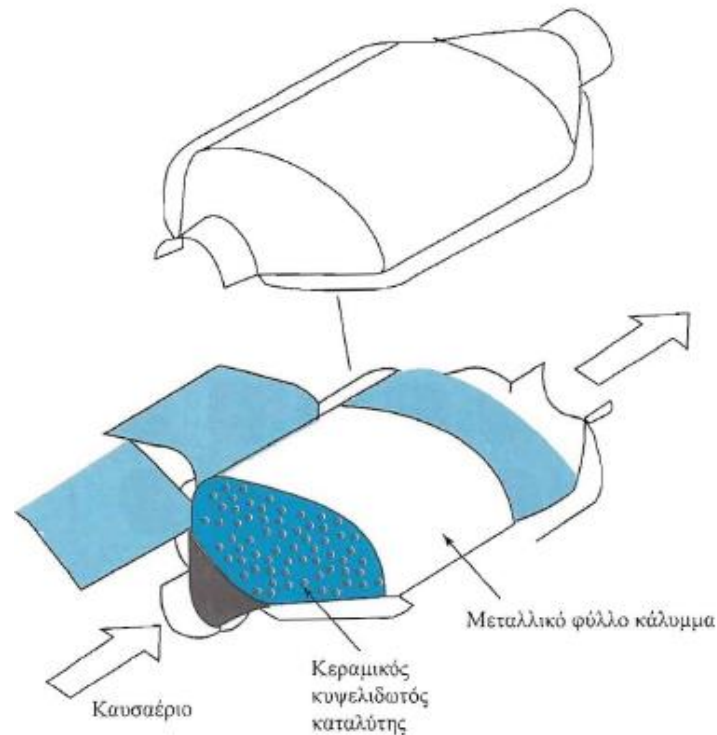
- ❑ Ο καταλύτης σε μορφή κόκκων τοποθετείται σε κενό χώρο μεταξύ δύο κόσκινων. Το δοχείο που περιέχει τον καταλύτη έχει μονωτικό κέλυφος
- ❑ Το καυσαέριο διαπερνά το στρώμα του καταλύτη.
- ❑ Το μέγεθος των κόκκων είναι στην περιοχή 2.4-4 mm.



2. Κατάλυση Καυσαερίων

Καταλυτικά συστήματα και υλικά

- Μονολιθικοί καταλύτες
 - ❑ Σε αντίθεση με την προηγούμενη κατηγορία, οι μονόλιθοι αποτελούνται από ένα ενιαίο σώμα.
 - ❑ Μπορεί να είναι κεραμικό ή μεταλλικό.



2. Κατάλυση Καυσαερίων

Καταλυτικά συστήματα και υλικά

- Μονολιθικοί καταλύτες
- Κεραμικοί μετατροπείς

Αποτελούνται από:

1. Κεραμικό μονολιθικό υλικό στο οποίο περιέχεται ο καταλύτης. Αποτελεί το τμήμα της υποστήριξης του καταλύτη, είναι ένα κυλινδρικό σώμα που διαπερνιέται από ένα πλήθος καναλιών.
2. Προστατευτικό στρώμα που περιβάλλει τον μονόλιθο και εξασφαλίζει τη σφιχτή συσκευασία του μονόλιθου στις θερμοκρασίες λειτουργίας, προστατεύει τον μονόλιθο και παρέχει θερμική μόνωση
3. Μεταλλικό κάλυμμα υψηλής ποιότητας χάλυβα το οποίο εξασφαλίζει ότι το καυσαέριο διατρέχει το μονόλιθο.

Μπορεί να περιλαμβάνει ένα ή και περισσότερα μονολιθικά τμήματα. Στην περίπτωση που περιέχει περισσότερα του ενός τότε τα διαφορετικά κομμάτια τοποθετούνται σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους

2. Κατάλυση Καυσαερίων

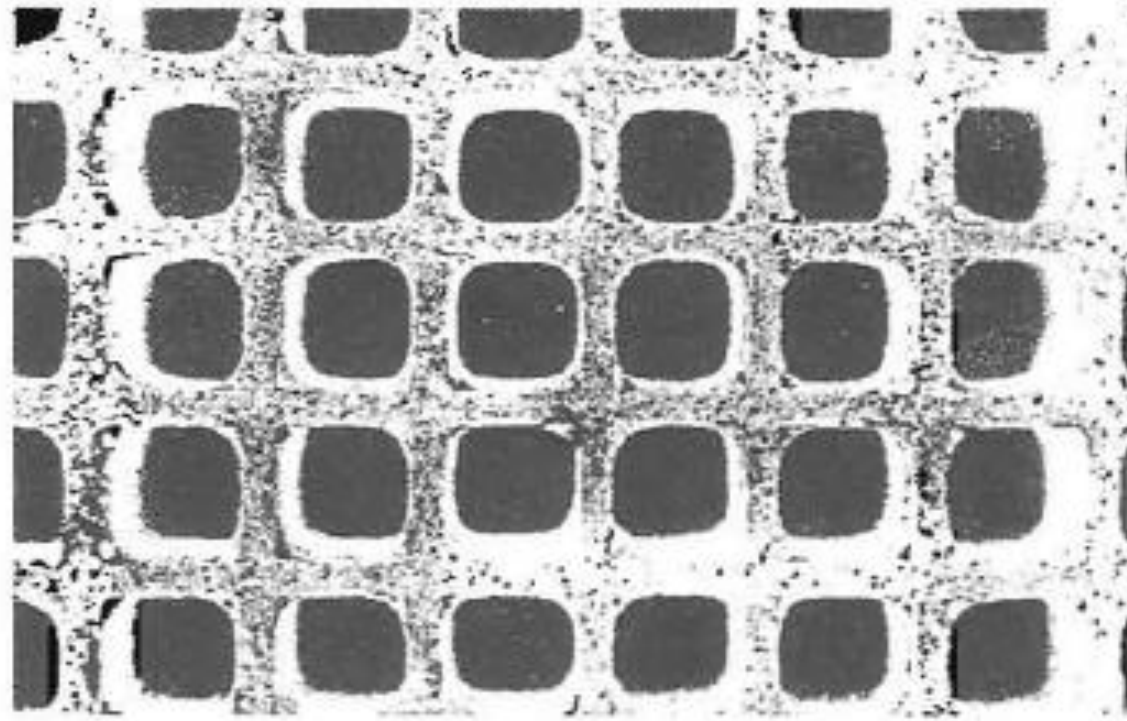
Καταλυτικά συστήματα και υλικά

- Μονολιθικοί καταλύτες
- Κεραμικοί μετατροπείς

Αποτελούνται (

1. Κεραμικό μο
τμήμα της υι
διαπερνιέται
2. Προστατευτι
σφιχτή συσκ
προστατεύει
3. Μεταλλικό κ
καυσαέριο δ

Μπορεί να περιλ
περίπτωση που
τοποθετούνται σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους



; Αποτελεί το
ώμα που

ισφαλίζει τη
ργίας,

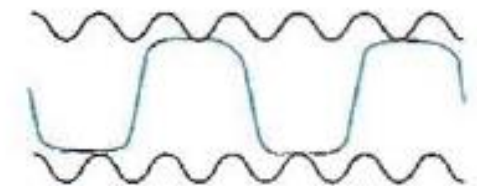
σφαλίζει ότι το

ιατα. Στην
κά κομμάτια

2. Κατάλυση Καυσαερίων

Καταλυτικά συστήματα και υλικά

- Μονολιθικοί καταλύτες
- Μεταλλικοί μετατροπείς
- Αποτελούνται από κυψελιδωτά μεταλλικά φύλλα τα οποία περιβάλλονται από επίπεδα μεταλλικά φύλλα.
- Τα φύλλα είναι συνήθως κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα και πάχους 0.05 mm.
- Η πυκνότητα των κυψελίδων είναι παρόμοια αυτής των κεραμικών.

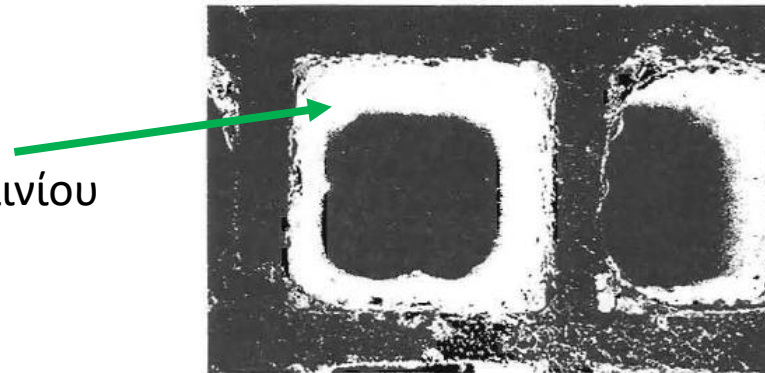


2. Κατάλυση Καυσαερίων

Επένδυση υποστρώματος

- Κεραμικοί και μεταλλικοί μονόλιθοι παρουσιάζουν επιφάνεια/όγκο της τάξης των 2-4 m²/L. Η επιφάνεια αυτή είναι πολύ μικρή και δεν επαρκεί για τη μετατροπή καυσαερίων (ετερογενής κατάλυση επομένως η επιφάνεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο).
- Για τη βελτίωση αυτής της ιδιότητας εφαρμόζεται η **τεχνική της εναπόθεσης** στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του μονολίθου μείγμα ανόργανων οξειδίων τα οποία παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Το μείγμα αυτό ονομάζεται επένδυση

Οξείδιο αλουμινίου



2. Κατάλυση Καυσαερίων

Επένδυση υποστρώματος

- Η τεχνική της επένδυσης αυξάνει την επιφάνεια του υποστρώματος σε 10-40000 m² / L
- Η εσωτερική επιφάνεια λειτουργεί ως προσροφητικό ή υποστηρικτικό μέσω για την ακινητοποίηση και σωστό διασκορπισμό των καταλυτών (δηλ. των ενεργών καταλυτικά δομών). Επομένως, απαιτούνται υψηλές εσωτερικές επιφάνειες.
- Το τμήμα της επένδυσης μπορεί να συμμετέχει και αυτό στον καταλυτικό μηχανισμό αλλά η βασική του λειτουργία είναι η υποστήριξη του καταλύτη.
- Βοηθά επίσης στην ελάττωση της απενεργοποίησης των ευγενών μετάλλων.

Αντίδραση Fenton

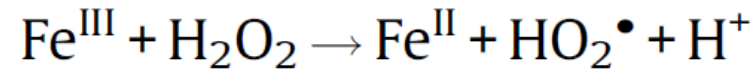
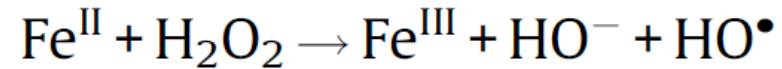
Γενικά χαρακτηριστικά

- Οι τεχνολογίες χημικής οξειδώσεως χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για την αποδόμηση ρύπων που σχετίζονται με την επεξεργασία, πόσιμου νερού, υγρών αποβλήτων και επικινδύνων αποβλήτων.
- Οι προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες χρησιμοποιούν χημικά οξειδωτικά (π.χ., όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, αντιδραστήριο Fenton)
- Βασίζονται στην παραγωγή δραστικών ελευθέρων ριζών (π.χ. ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$)).
- Είναι από τα ισχυρότερα οξειδωτικά που υπάρχουν
 - μεγάλη χημική δραστικότητα,
 - μικρή επιλεκτικότητα,
 - οξειδώνουν ταχύτατα μία μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων

Αντίδραση Fenton

Γενικά χαρακτηριστικά

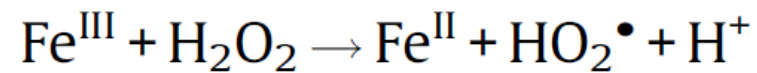
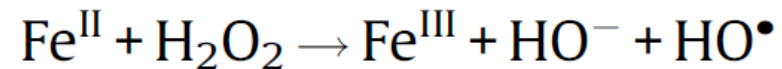
- Αποτελεί μείγμα δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)
- Παρουσιάζει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην περιοχή του pH 2 – 4, λόγω της παρουσίας σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτού σιδήρου.
- Η βασική χημική αντίδραση που χαρακτηρίζει το αντιδραστήριο Fenton είναι:



Αποτελεί **Αντίδραση οξείδωσης-αναγωγής** (οξειδοαναγωγής): άτομα που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση αλλάζουν αριθμό οξείδωσης, δηλαδή όταν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων

Αντίδραση Fenton

Γενικά χαρακτηριστικά



- Οξειδοαναγωγικός κύκλος, στον οποίον ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή και ανάγεται πάλι σε δισθενή.
- Ο ρυθμός οξειδώσεως είναι πολύ μεγαλύτερος από τον ρυθμό αναγωγής και συχνά ο τελευταίος αποτελεί το στάδιο που ελέγχει την συνολική ταχύτητα της αντίδρασης.
- Μεταξύ των αντιδράσεων συγκαταλέγεται και ενδιαφέρει η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με τις οργανικές ενώσεις.

3. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

- ❑ Η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιεί έναν καταλύτη (ημιαγωγό) για τη δημιουργία φωτοεπαγώμενων φορτίων (ζεύγη φορτίων):
 - Ηλεκτρόνια (e^-)
 - Οπές (h^+) (holes)
- ❑ Στη συγκεκριμένη διεργασία γίνεται χρήση των παραπάνω φορτίων για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης (αναγωγής ή οξείδωσης).
- ❑ Αναφέρεται ως ετερογενής καθώς ο φωτοκαταλύτης δεν βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα.
Ο καταλύτης είναι υλικό (νάνο-υλικό)

3. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Εφαρμογές:

- ❑ την αντιμετώπιση της ρύπανσης:
 - τόσο σε οργανικούς όσο και ανόργανους ρύπους
 - στην υγρή καθώς και στην αέρια φάση
- ❑ Αδρανοποίηση μικροοργανισμών
- ❑ Παραγωγή καυσίμων/ενέργεια (π.χ. H_2 , CH_4) - μετατροπή ηλιακής ενέργειας σε χημική
- ❑ Μετατροπή CO_2
- ❑ Συνδυασμό με κάποια άλλη διεργασία

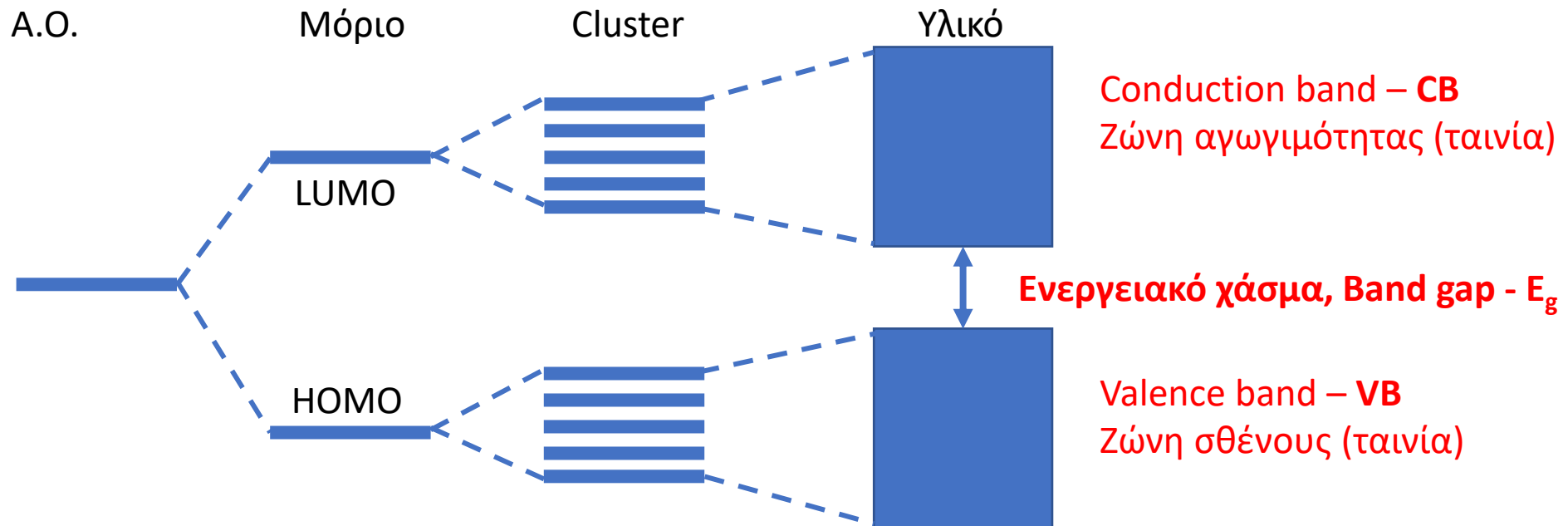
3. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

- ❑ Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα βασίζονται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο στο οποίο ηλεκτροχημικές διεργασίες προκαλούνται από ακτινοβολία σε ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγών.
- ❑ Εστιάζοντας μόνο στην εφαρμογή στην απορρύπανση, η φωτοκαταλυτική διεργασία υπάγεται στις Προηγμένες Διαδικασίες Οξειδωσης - Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Απορρύπανσης (AOPs).

Σε αυτή την κατηγορία, σχεδόν το πλήθος των τεχνολογιών βασίζεται στην παραγωγή των πολύ δραστικών ελευθέρων ριζών οι οποίες πραγματοποιούν το μεγαλύτερο μέρος της αντίδρασης καταστροφής των ρύπων.

Ημιαγωγοί

- ❑ Σε μόρια η αλληλεπίδραση των ατόμων επηρεάζει τα ηλεκτρόνια και έχουμε άρση του εκφυλισμού δηλ. καταστάσεις με όμοιο κβαντικό αριθμό l διαχωρίζονται με αποτέλεσμα κάθε ενεργειακή στάθμη να διαχωρίζεται σε δύο πολύ κοντινές ενεργειακά στάθμες.
- ❑ Στα στερεά, καθώς ο αριθμός των ατόμων είναι μεγάλος, κάθε ενεργειακή στάθμη θεωρείται ενιαία - Ενεργειακές ταινίες.



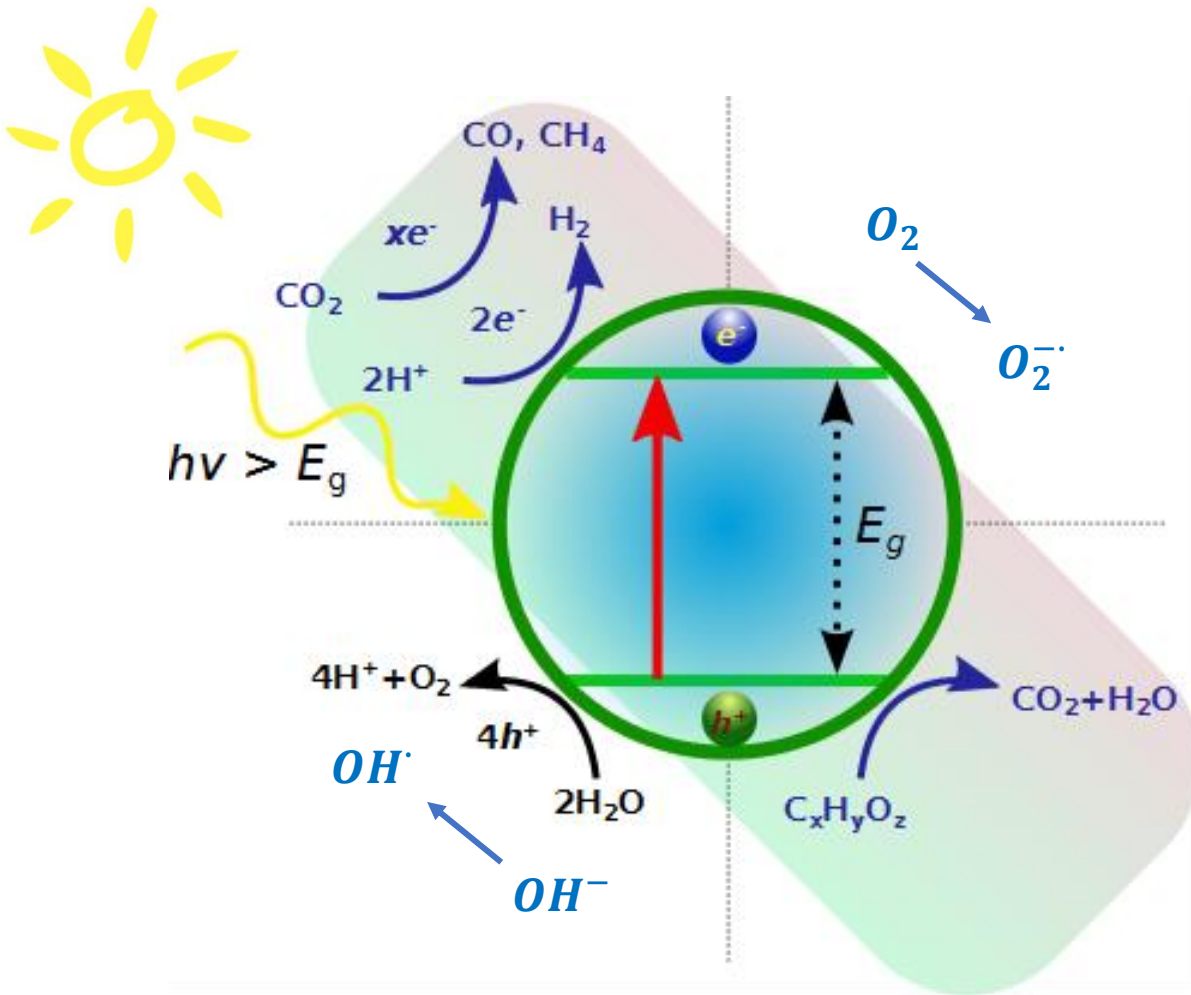
Ημιαγωγοί & φωτοκατάλυση

- Η απορρόφηση φωτός από έναν ημιαγωγό (semiconductor, **SC**) οδηγεί στο σχηματισμό ενός ζεύγους φορτίων (οπές και ηλεκτρόνια)

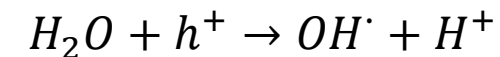
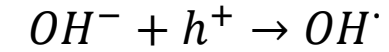
Ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τη ζώνη σθένους και μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους κενές θέσεις. Οι κενές θέσεις παρουσιάζουν έλλειμμα αρνητικού φορτίου άρα έχουν θετικό φορτίο και ονομάζονται οπές (holes, h^+)

- Προϋπόθεση: η ενέργεια που απορροφά ο **SC** θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση με το ενεργειακό χάσμα (E_g)
- **!!!** Σημαντικό: ακόμα και εάν δύο SC χαρακτηρίζονται από το ίδιο ενεργειακό χάσμα αυτό δεν σημαίνει ότι μπορούν να πραγματοποιήσουν τις ίδιες αντιδράσεις

Θεωρητικό Υπόβαθρο

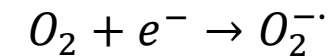


Αντιδράσεις οξείδωσης



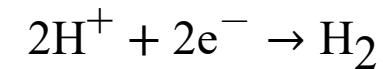
Ρύπος + h^+ → Οξείδωση ρύπου

Αντιδράσεις Αναγωγής



Ρύπος + e^- → Αναγωγή ρύπου

Αντιδράσεις παραγωγής καυσίμου

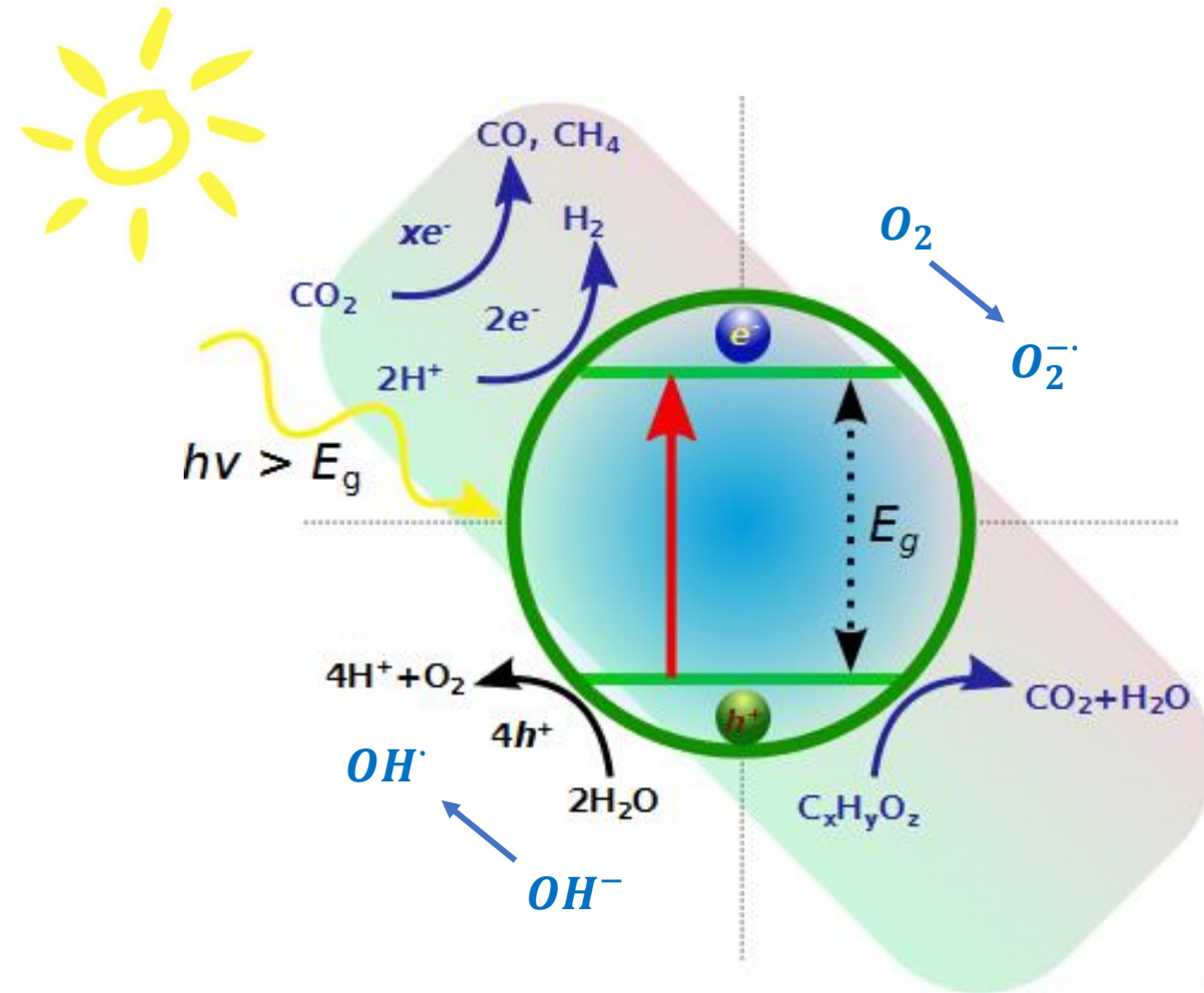


Ημιαντίδραση αναγωγής



Διάσπαση νερού

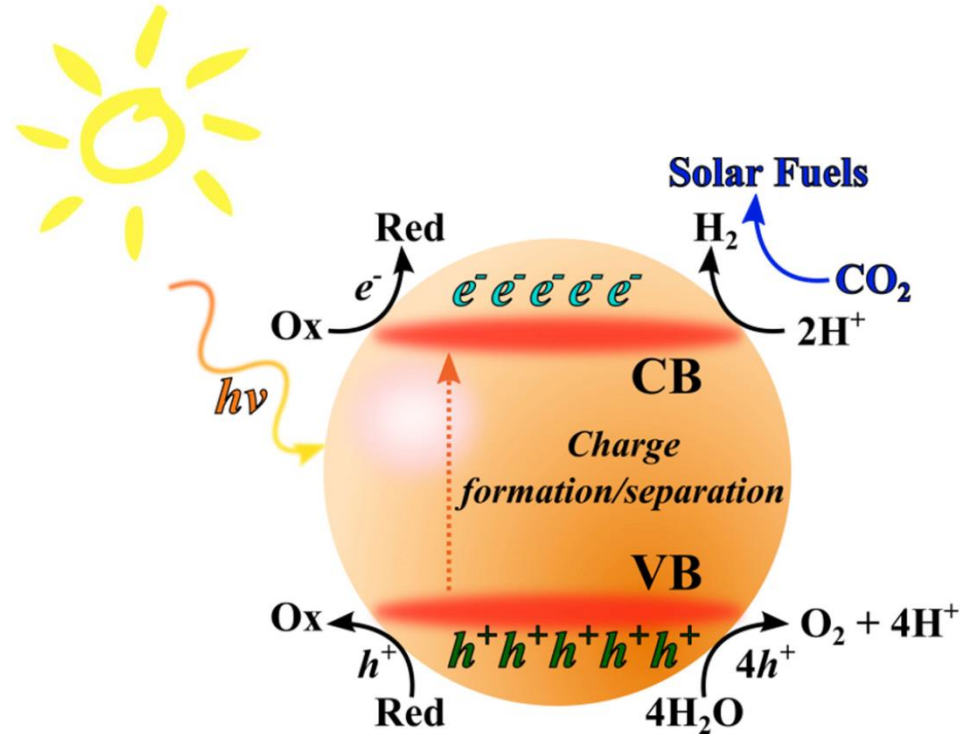
Θεωρητικό Υπόβαθρο



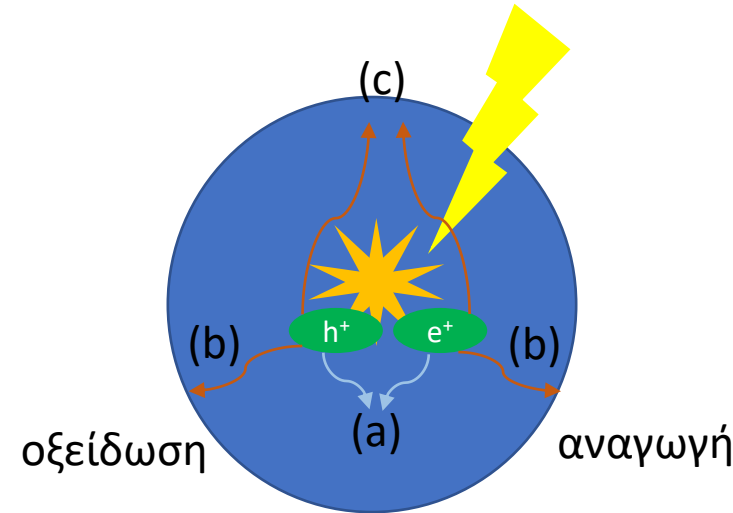
- ❑ **Απορρόφηση ηλιακού φωτός**
- ❑ Δημιουργία φωτοεπαγόμενων φορτίων (h^+/e^-)
- ❑ Διαχωρισμός φορτίων
- ❑ Μεταφορά των φορτίων στην επιφάνεια του SC
- ❑ Σωστά διευθετημένες ενεργειακές στάθμες
- ❑ Υψηλή ειδική επιφάνεια και εκτεθειμένα καταλυτικά κέντρα
- ❑ Ευκολία στην παραγωγή
- ❑ Χαμηλό κόστος
- ❑ Σταθερότητα
- ❑ Μη-τοξικός

Θεωρητικό Υπόβαθρο

- Απορρόφηση ακτινοβολίας
- Διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του SC



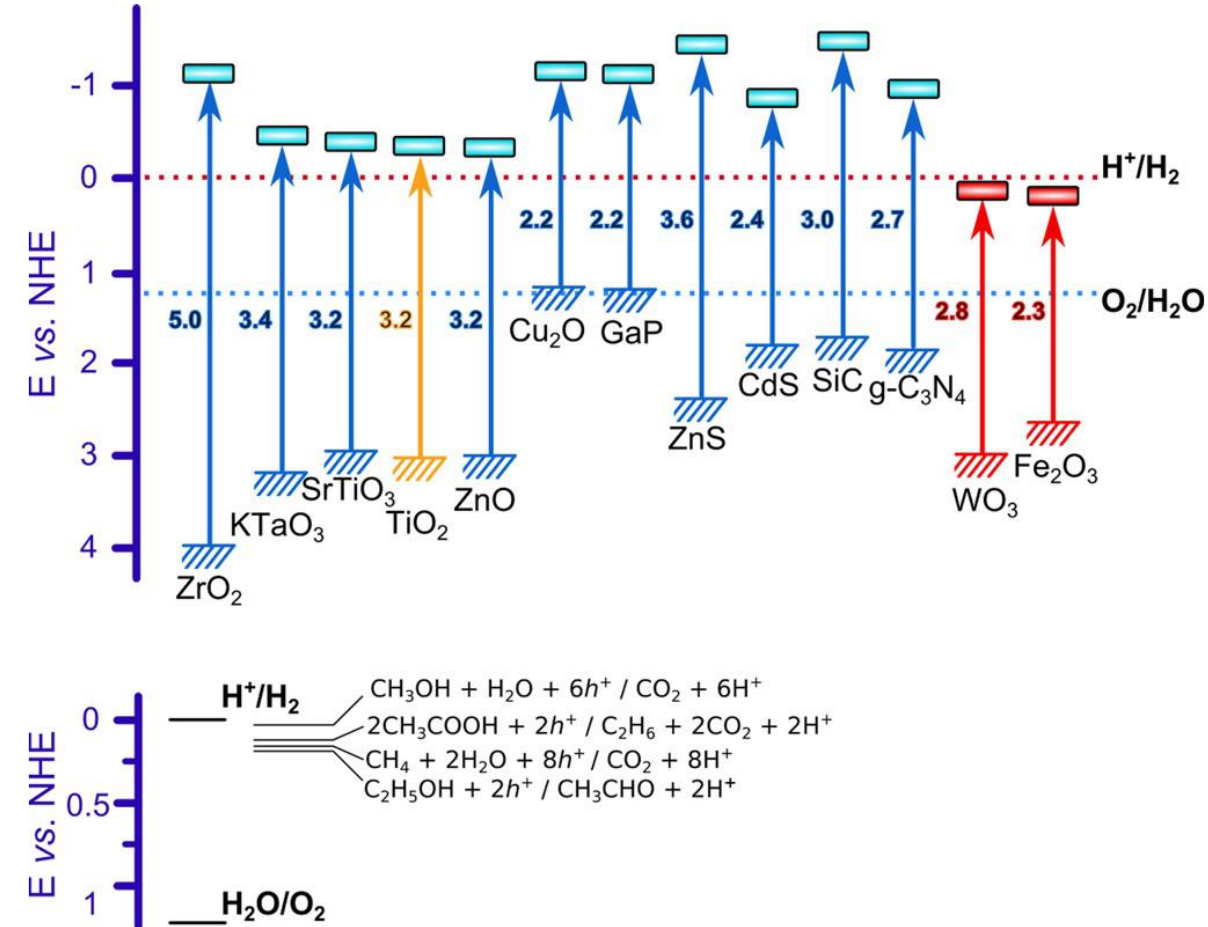
- (a) Επανασύνδεση
- (b) Διαχωρισμός και διάχυση
- (c) Διαχωρισμός και επανασύνδεση



Καθώς οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, η ειδική επιφάνεια του καταλύτη θα πρέπει να είναι μεγάλη.

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Ενέργεια Ζώνης σθένους & αγωγιμότητας



- Η θέση των ενεργειακών ταινιών (άρα η λεπτομερής δομή του ενεργειακού χάσματος – *band gap structure*) παίζει σημαντικό ρόλο στην επίτευξη μιας συγκεκριμένης αντίδρασης, οξείδωσης ή και αναγωγής.
- Καθορίζεται από την δομή του κρυστάλλου, τη σύσταση και το μέγεθος του νανο-σωματιδίου

Για περιβαλλοντικές εφαρμογές, οι οπές θα πρέπει να παράγουν OH· και τα ηλεκτρόνια O₂·

Φωτοκαταλύτες

- ❑ Πληθώρα υλικών έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί ως φωτοκαταλύτες: οξείδια, σουλφίδια, περοβσκίτες, οργανικά υλικά
- ❑ Αναμφισβήτητα τα οξείδια των μετάλλων αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των φωτοκαταλυτικών υλικών.
- ❑ Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή φωτοκαταλυτών. Η διαδικασία σύνθεσης των περισσότερων μεθόδων περιλαμβάνει συνήθως πολλά στάδια:
 - Πρόδρομες ενώσεις στην υγρή φάση
 - Υδρόλυση και συμπύκνωση → άμορφο υλικό (δηλαδή ένα υλικό που δεν παρουσιάζει περιοδικότητα)
 - Θερμική επεξεργασία σε υψηλές συνήθως θερμοκρασίες για τη δημιουργία του κρυστάλλου (δηλ. υλικά που παρουσιάζουν περιοδικότητα).

!!! Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνει και η κρυσταλλικότητα του υλικού, αυξάνει και το μέγεθος του κρυστάλλου και απαλείφονται οι ατέλειες στον κρύσταλλο

Τροποποίηση Ημιαγωγών

- ❑ Οι παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση του καταλύτη βασίζονται στις ιδιότητες του υλικού
- ❑ Επομένως μεγάλο μέρος της έρευνας επικεντρώνεται στην ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτών ή στην τροποποίηση γνωστών

Τροποποίηση στοχεύει κυρίως:

1. Αύξηση απορρόφησης ηλιακού φωτός
2. Αύξηση διαχωρισμού των φωτοεπαγόμενων φορτίων
3. Τροποποίηση της ενεργειακής στάθμης των CB & VB

❑ Μέθοδοι τροποποίησης:

1. Ντόπινγκ
2. Σύζευξη διαφορετικών υλικών
3. Σύζευξη Ημιαγωγών



Νανο-σύνθετα υλικά, Πολυσυστατικά υλικά,
Nanocomposites

Αντιδράσεις αποικοδόμησης

- ☐ Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις στην αέρια φάση και υγρή φάση

1. **Τολουόλιο (VOCs)**

2. Χρωστικές

3. Φαινόλες

4. **NO_x**

5. **Πτητικές τοξικές ενώσεις**

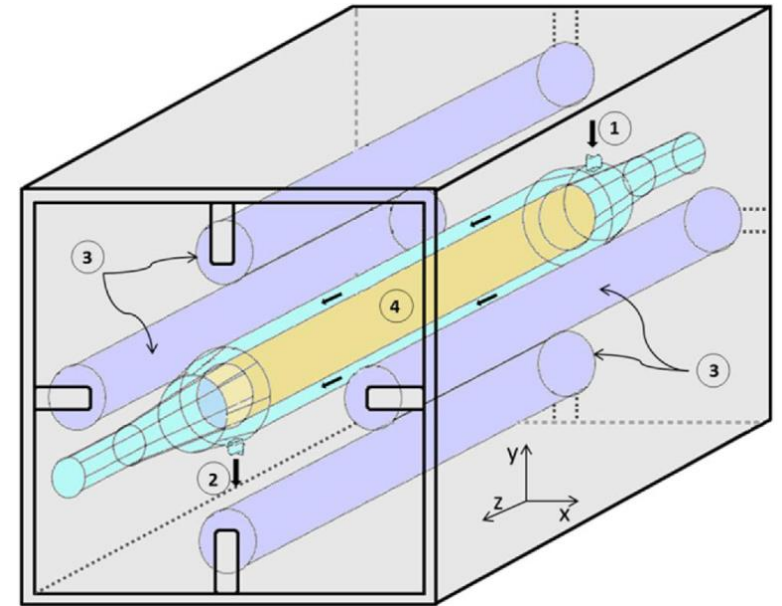
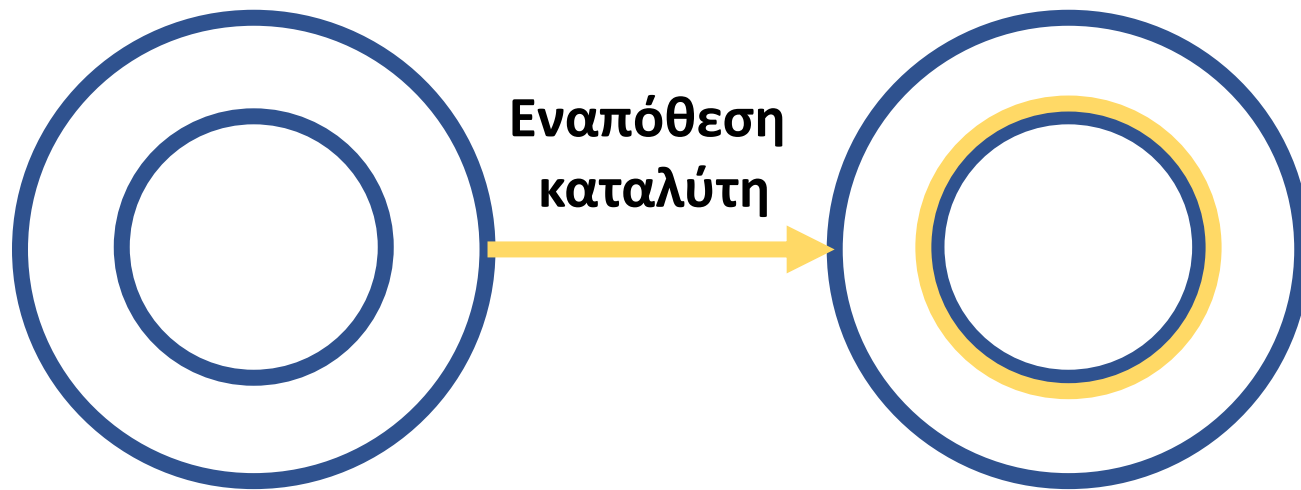
6. Μικροοργανισμών

- ☐ Καταλύτες

- ☐ TiO₂ – τροποποιημένο

- ☐ SnS₂

Αντιδράσεις αποικοδόμησης - VOCs



Αντιδράσεις αποικοδόμησης

- ❑ Τροποποίηση TiO_2 – Ανατάση με Fe και S $\rightarrow$ αποικοδόμηση τολουολίου
- ❑ Σύνθεση καταλύτη μεταβάλλοντας την ποσότητα των Fe και S
- ❑ Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των μικκυλίων ως μικροαντιδραστήρες σύνθεσης των νανο-κρυστάλλων



Η εκλεκτική σύνθεση μέσα στην κοιλότητα πραγματοποιείται λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα στην κοιλότητα και το υδρόφοβο περιβάλλον έξω από αυτή.

- ❑ Χαρακτηρισμός καταλυτών
- ❑ Συσχέτιση ιδιοτήτων των καταλυτών με την καταλυτική δράση

Αντιδράσεις αποικοδόμησης

Catalysis
Science & Technology

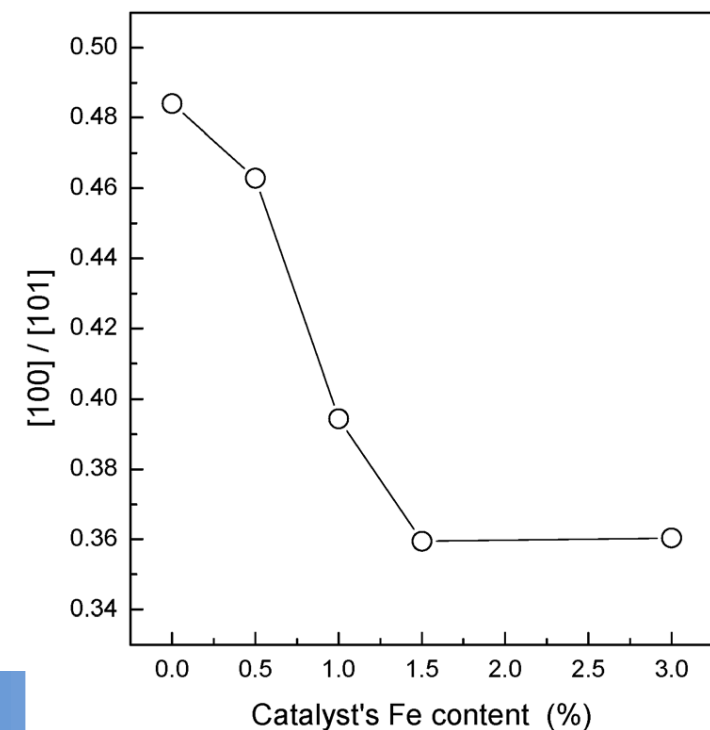
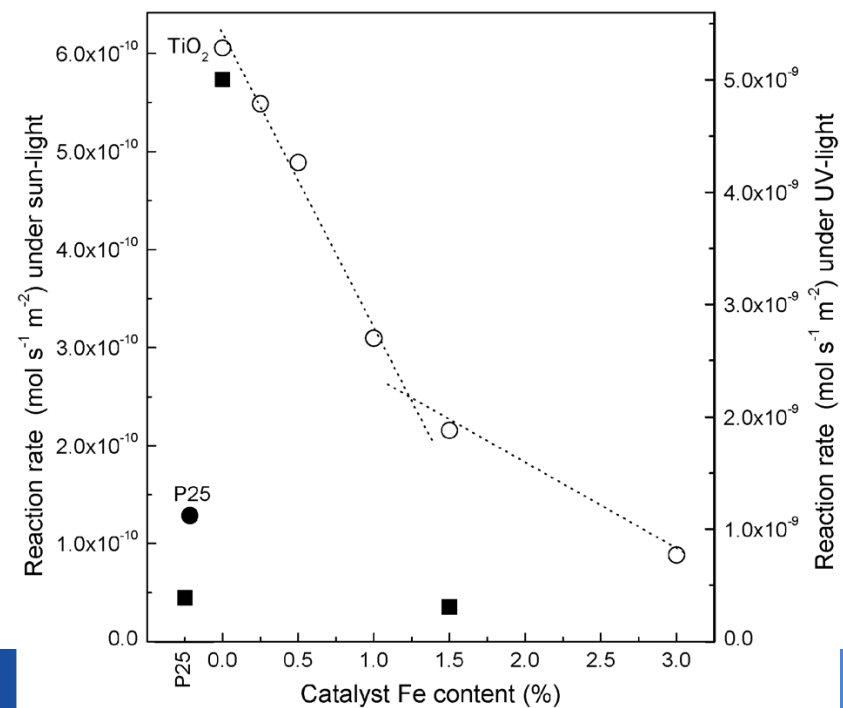
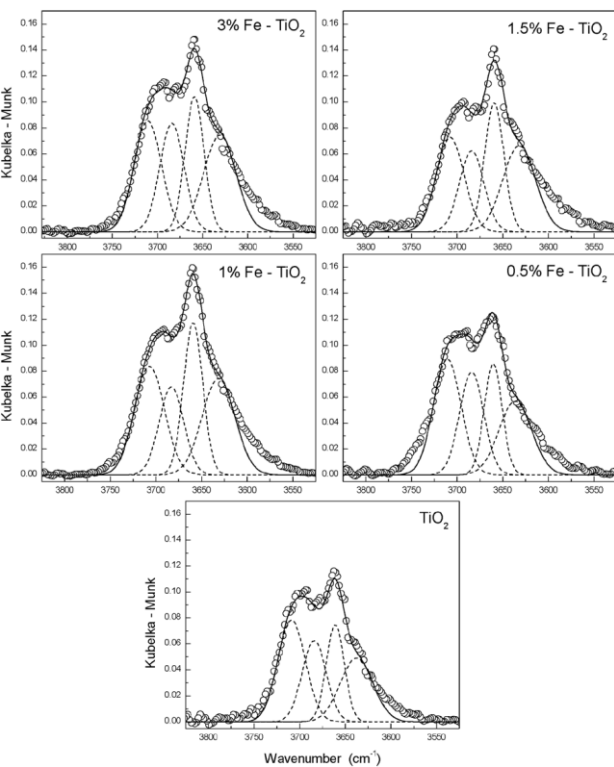
RSC Publishing

PAPER

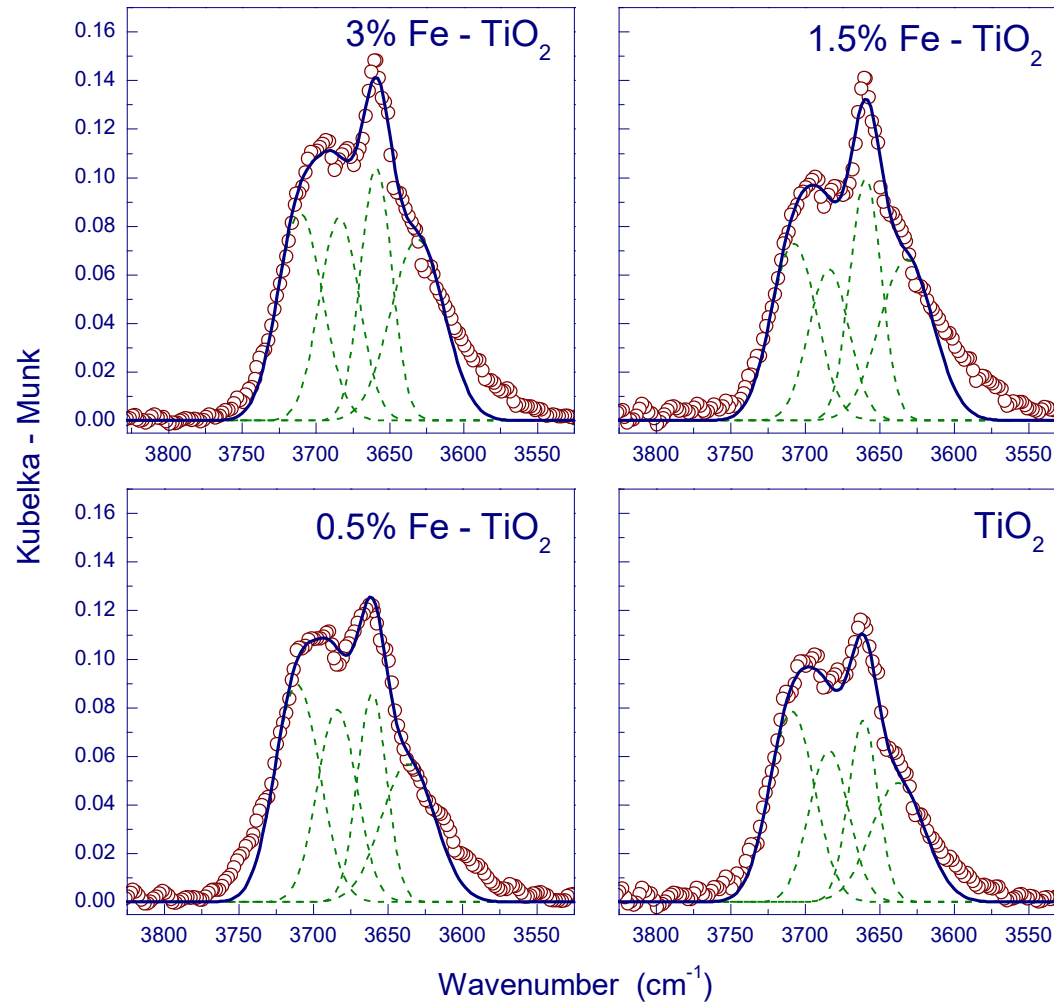
Structure and activity of iron-doped TiO_2 -anatase nanomaterials for gas-phase toluene photo-oxidation

Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 626

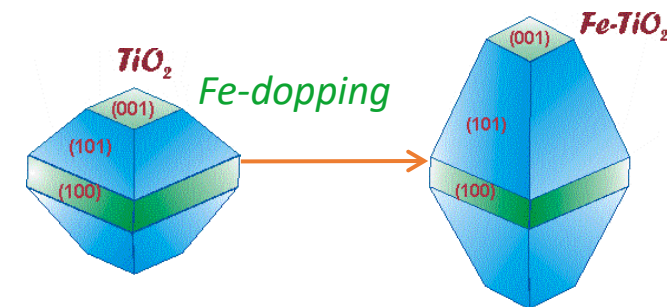
K. C. Christoforidis,^a A. Iglesias-Juez,^a S. J. A. Figueroa,^b M. Di Michiel,^b
M. A. Newton^b and M. Fernández-García^{*a}



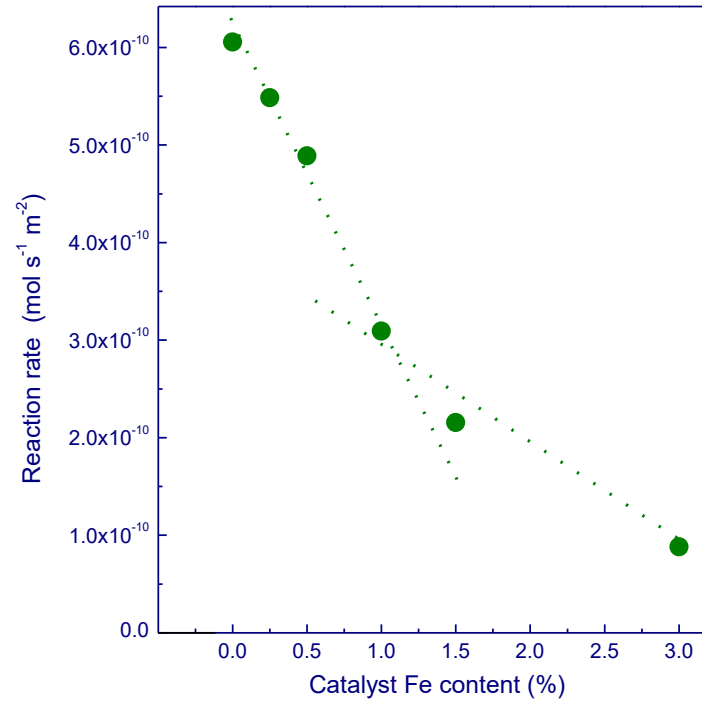
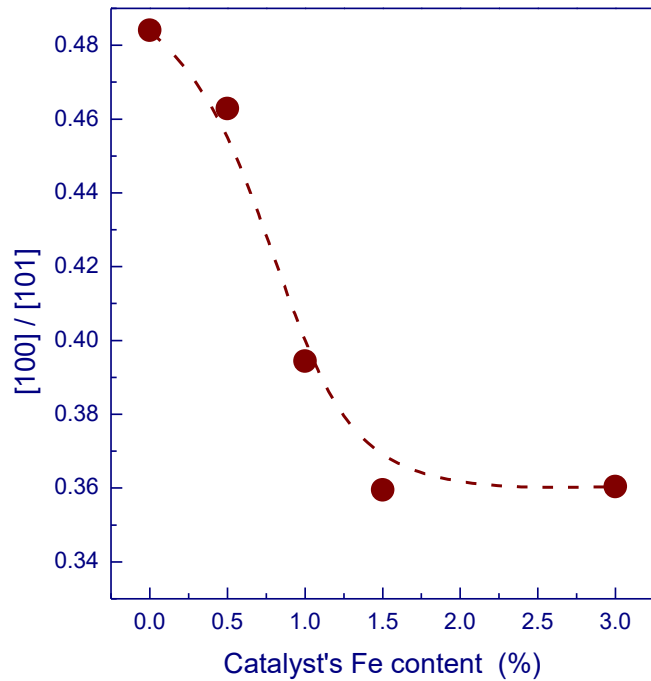
Αντιδράσεις αποικοδόμησης



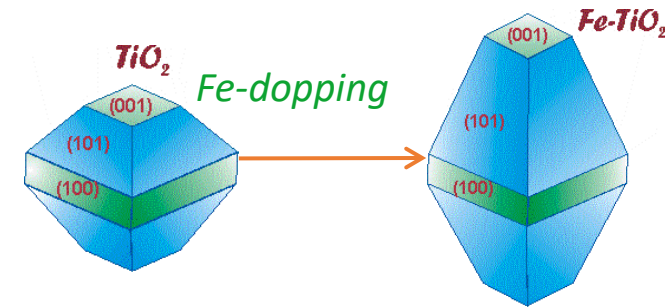
- Ο Fe επηρεάζει το σχήμα του νανο-κρυστάλλου
- Δεν επιτρέπει την ανάπτυξη της επιφάνειας (100)
- Οδηγεί σε ανισοτροπικό σχήμα



Αντιδράσεις αποικοδόμησης



- Το σχήμα του κρυστάλλου επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική απόδοση



Αντιδράσεις αποικοδόμησης

Applied Catalysis B: Environmental 117–118 (2012) 310–316



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

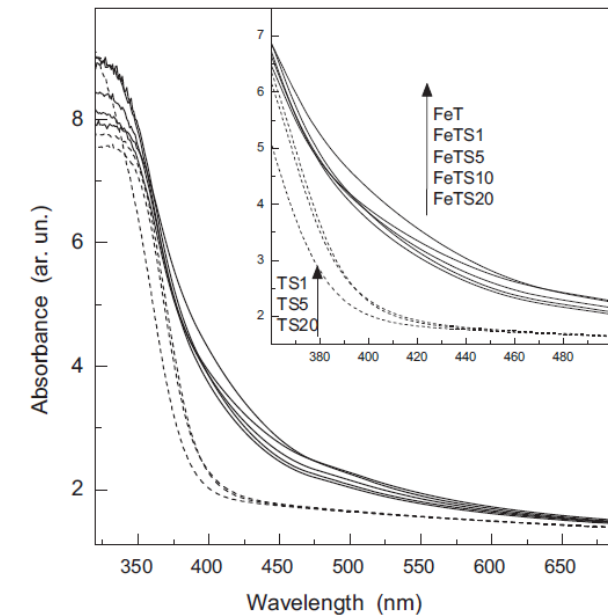
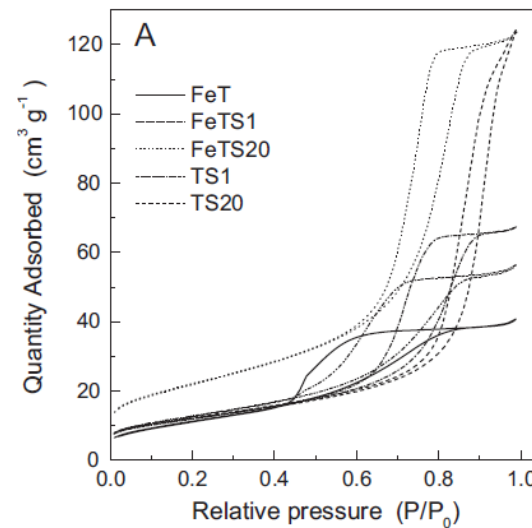
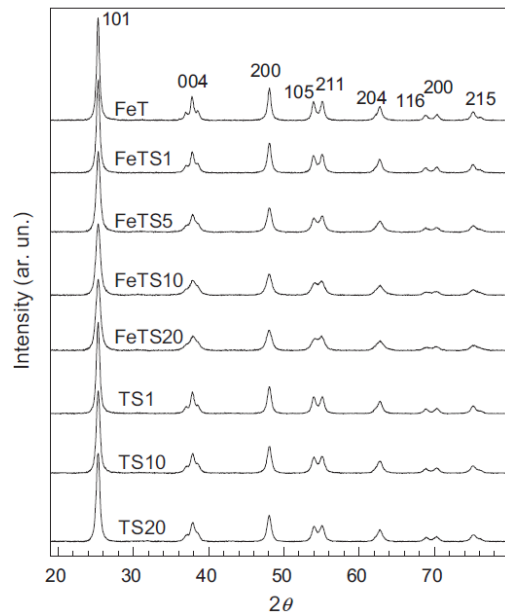


Iron–sulfur codoped TiO₂ anatase nano-materials: UV and sunlight activity for toluene degradation

Konstantinos C. Christoforidis^a, Santiago J.A. Figueroa^b, Marcos Fernández-García^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

^b European Synchrotron Radiation Facility, R/Jules Horowitz 6, BP220, F-38043 Grenoble, France



Αντιδράσεις αποικοδόμησης

Applied Catalysis B: Environmental 117–118 (2012) 310–316



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

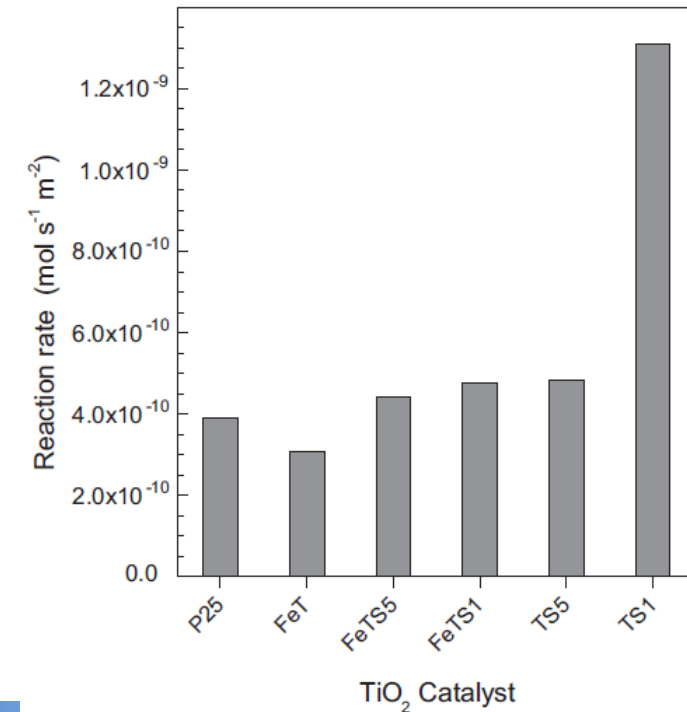
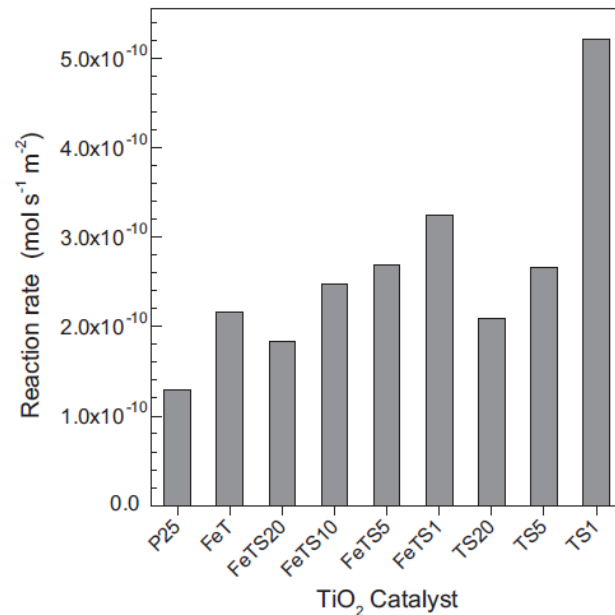


Iron–sulfur codoped TiO₂ anatase nano-materials: UV and sunlight activity for toluene degradation

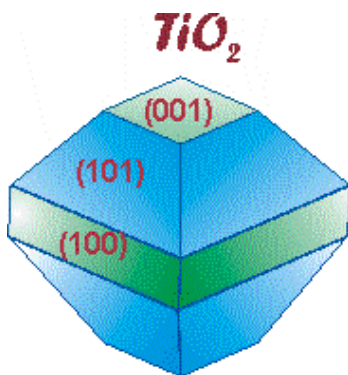
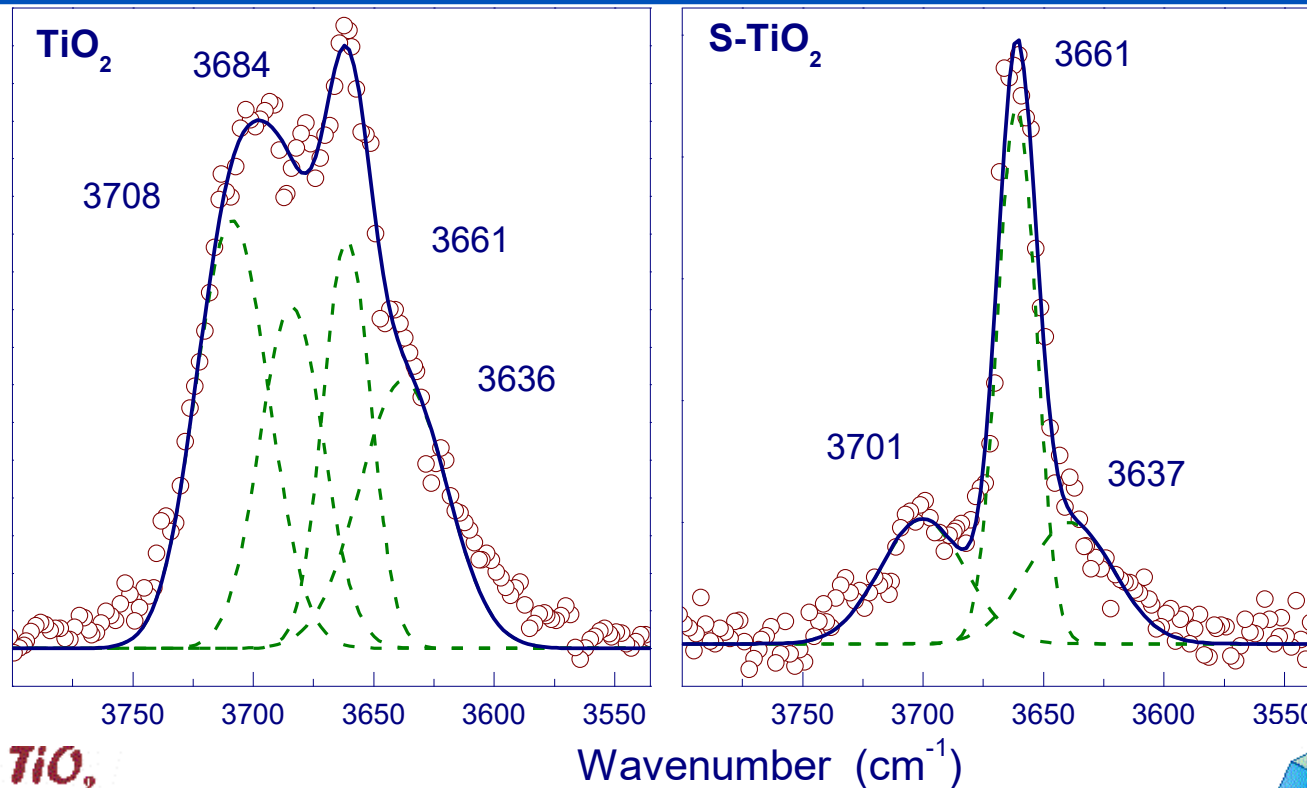
Konstantinos C. Christoforidis^a, Santiago J.A. Figueroa^b, Marcos Fernández-García^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

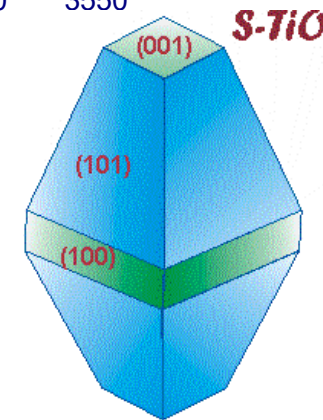
^b European Synchrotron Radiation Facility, R/Jules Horowitz 6, BP220, F-38043 Grenoble, France



Αντιδράσεις αποικοδόμησης



- Το S επηρεάζει το σχήμα του νανο-κρυστάλλου
- Δεν επιτρέπει την ανάπτυξη της επιφάνειας (100)
- Οδηγεί σε ανισοτροπικό σχήμα



Αντιδράσεις αποικοδόμησης

- Ανάπτυξη TiO_2 ντοπαρισμένο με βανάδιο ή χαλκό
- Αποικοδόμηση τολουολίου – αέρια φάση
- Χαρακτηρισμός καταλυτών για τη συσχέτιση της δομής με τη δράση

Catalysis
Science &
Technology



PAPER



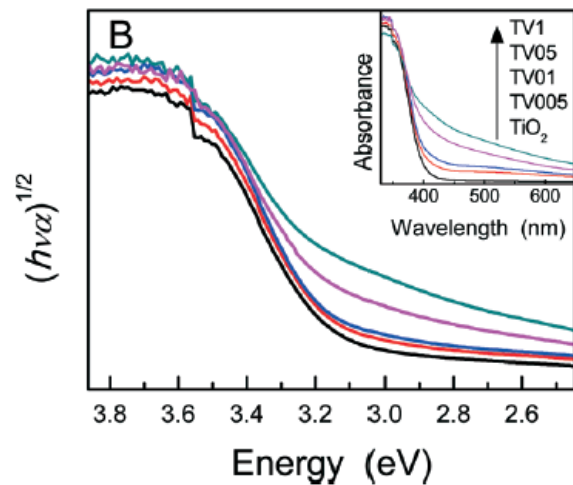
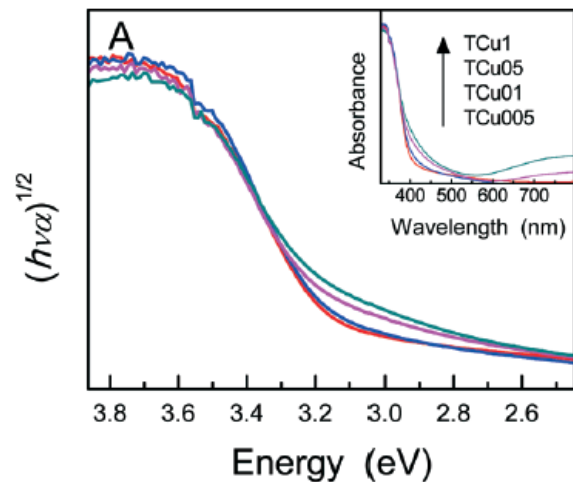
Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2016,
6, 1094

**Photoactivity and charge trapping sites in copper
and vanadium doped anatase TiO_2 nano-materials†**

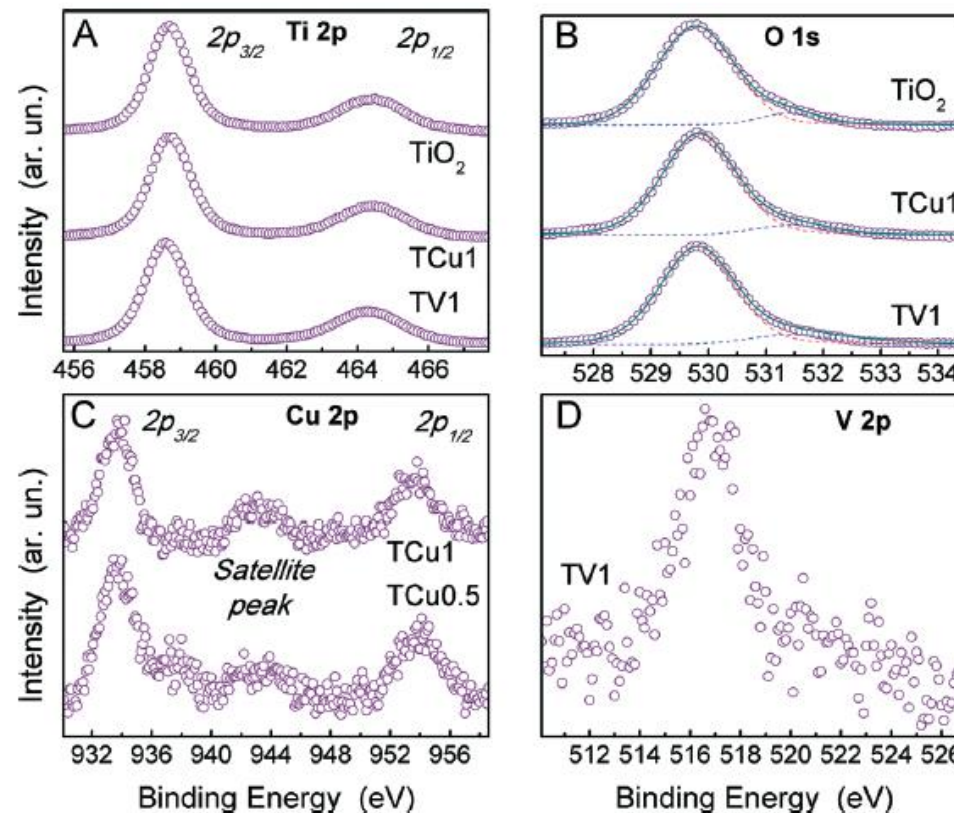
Konstantinos C. Christoforidis^{*ab} and Marcos Fernández-García^a

Αντιδράσεις αποικοδόμησης

Μελέτη απορρόφησης ακτινοβολίας

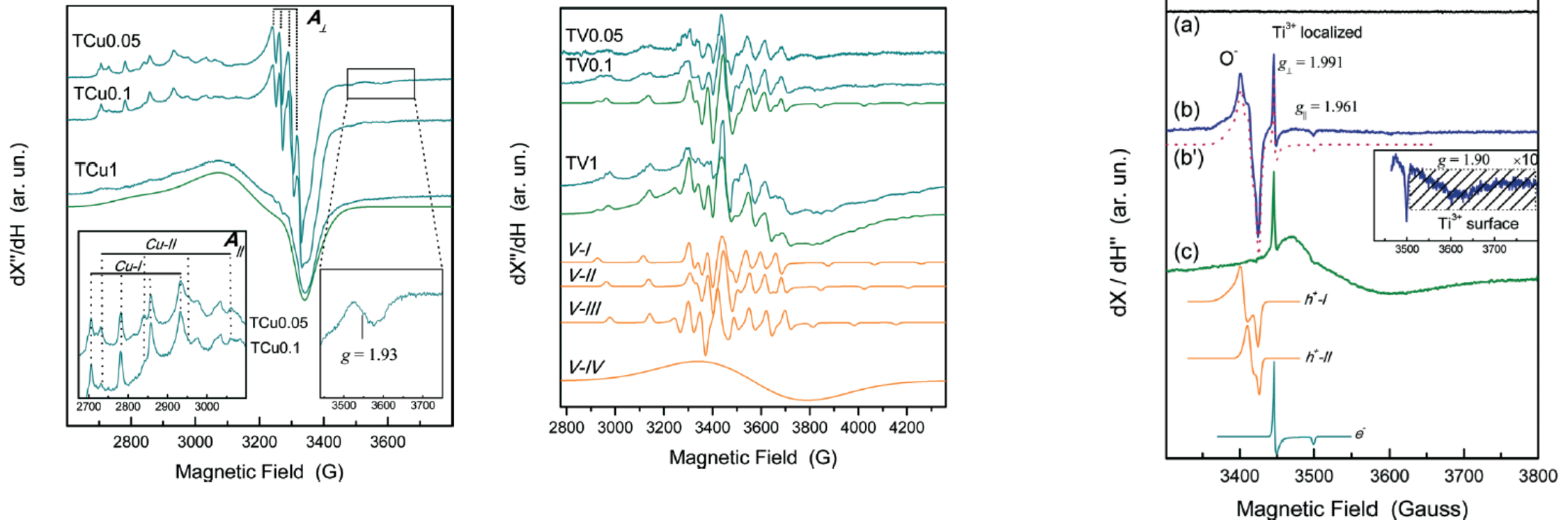


Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X - XPS



Αντιδράσεις αποικοδόμησης

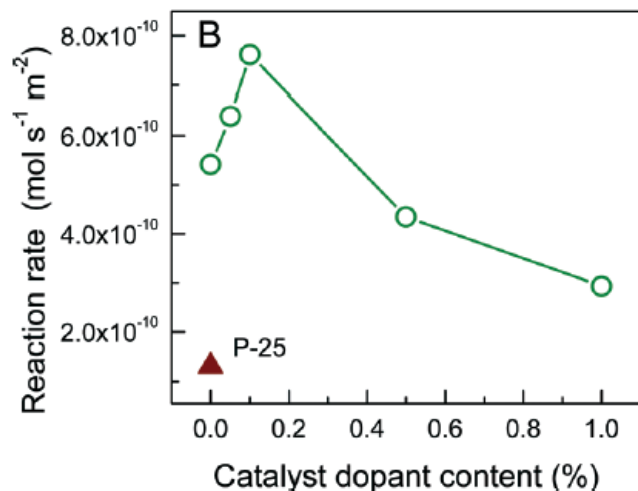
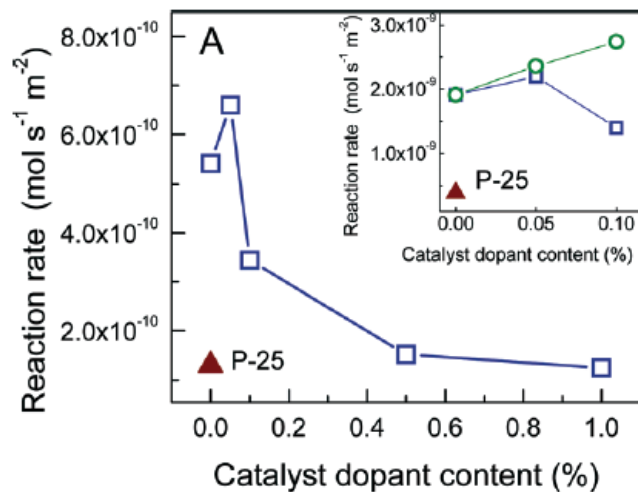
Φασματοσκοπία EPR για τη μελέτη τόσο των V & Cu όσο και των φωτοεπαγόμενων φορτίων



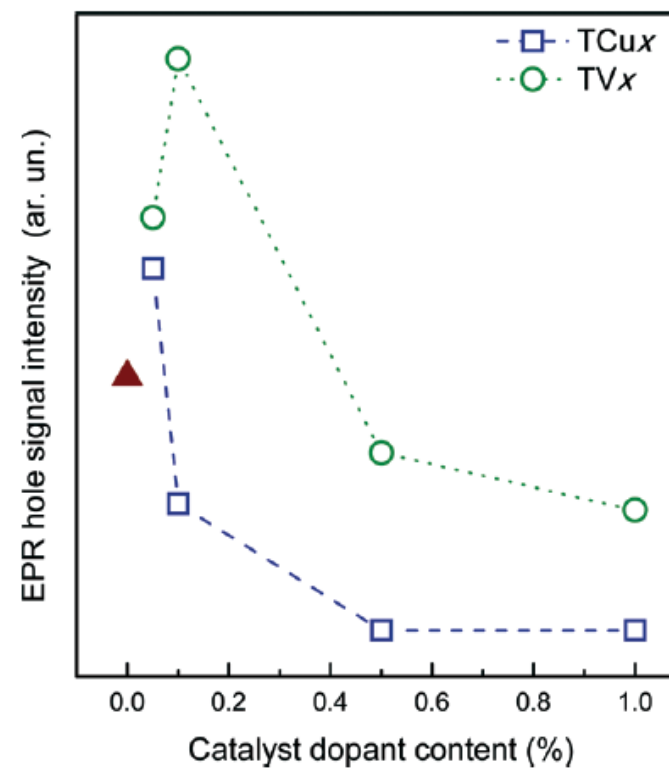
- ❑ Ταυτοποίηση της μορφής και του περιβάλλοντος των V & Cu
- ❑ Ποσοτικοποίηση των φωτοεπαγόμενων φορτίων και πώς επηρεάζονται από την παρουσία και τη συγκέντρωση των V & Cu

Αντιδράσεις αποικοδόμησης

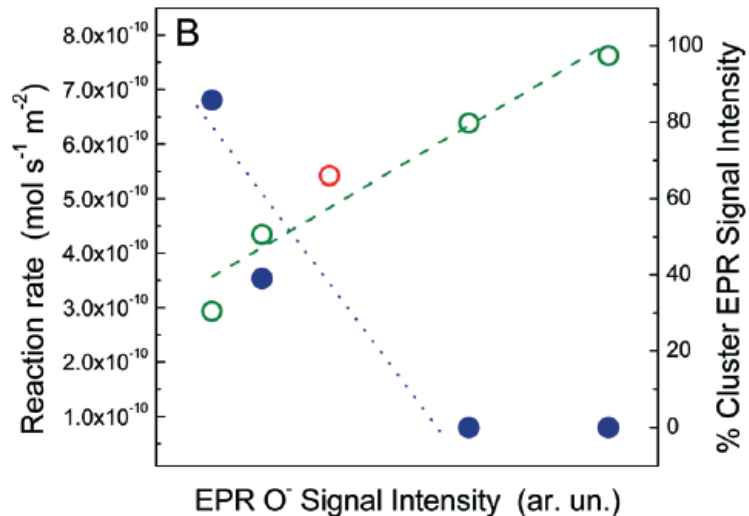
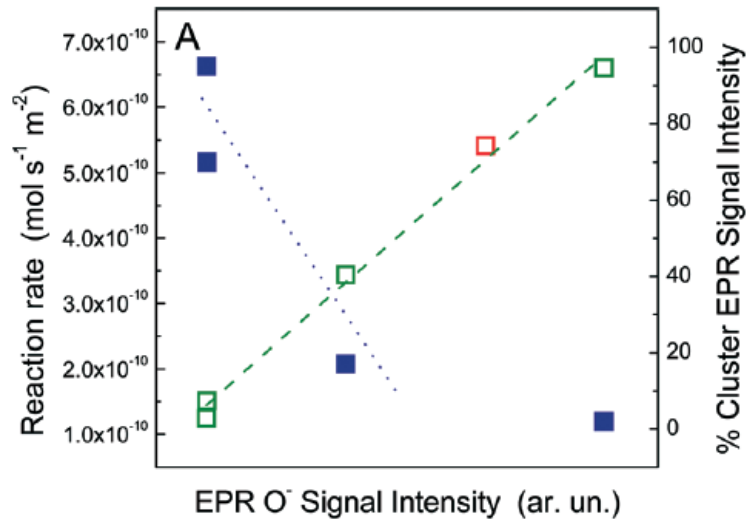
Φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα



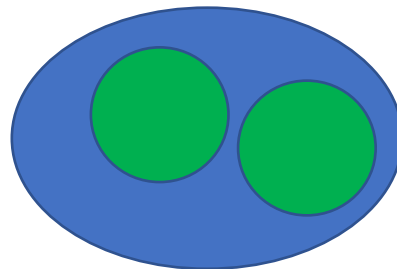
Επίδραση της συγκέντρωσης των V & Cu στο σχηματισμό των οπών (h^+)



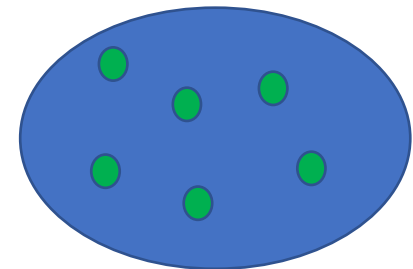
Αντιδράσεις αποικοδόμησης



- Αύξηση της συγκέντρωσης των V & Cu οδηγεί σε συσσωματώματα μετάλλων
- Μονομερή άτομα V & Cu αυξάνουν την παραγωγή οπών
- Συσσωματώματα μετάλλων μειώνουν την παραγωγή οπών
- Μονομερή άτομα V & Cu αυξάνουν τον ρυθμό αποικοδόμησης του υποστρώματος



Μικρή καταλυτική απόδοση



Μεγάλη καταλυτική απόδοση

Αντιδράσεις αποικοδόμησης

NO_x

- ❑ Τα NO_x αποτελούν ανόργανους ρύπους στην αέρια φάση
- ❑ Η φωτοκαταλυτική διεργασία έχει εφαρμοστεί για τη μείωση της συγκέντρωσης των NO_x
- ❑ Η φωτο-οξείδωση του NO οδηγεί στην παραγωγή νιτρικών (NO³⁻) και νιτρωδών ιόντων (NO²⁻) καθώς και NO₂.
- ❑ Το NO₂ είναι πιο τοξικό σε σχέση με το NO. Έτσι τα επιθυμητά προϊόντα της αντίδρασης είναι τα ανιόντα NO³⁻ και NO²⁻.
- ❑ Για το λόγο αυτό η φωτοκαταλυτική αντίδραση μετασχηματισμού NO περιγράφεται από δύο εξισώσεις: της μετατροπής του NO και της εκλεκτικής παραγωγής των ανιόντων

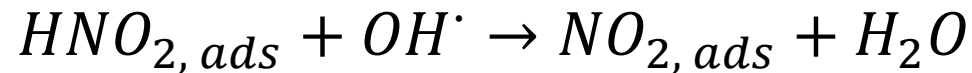
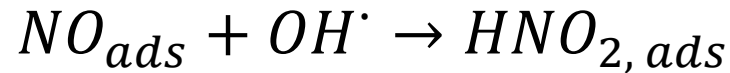
$$\left(\frac{C_{NO}^{αρχ} - C_{NO}^{τελ}}{C_{NO}^{αρχ}} \right) \times 100$$

Ποσοστό μετατροπής NO

$$\left(1 - \frac{C_{NO_2}^{τελ}}{C_{NO}^{αρχ} - C_{NO}^{τελ}} \right) \times 100$$

Εκλεκτικότητα

- Οι αντιδράσεις οξείδωσης περιλαμβάνουν



Το HNO_2 (νιτρώδες οξύ) καταναλώνεται πλήρως καθώς η 2^η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη

Σύνθετα υλικά – Πολυ-συστατικά Υλικά:

- Σύζευξη TiO_2 με νανο-σωλήνες **Αλλοϋσίτη** και ίνες **Παλυγορσκήτης**
- Μείωση της συσσωμάτωσης των νανოსωματιδίων TiO_2

Αντιδράσεις αποικοδόμησης

NO_x

Applied Catalysis B: Environmental 132–133 (2013) 416–422



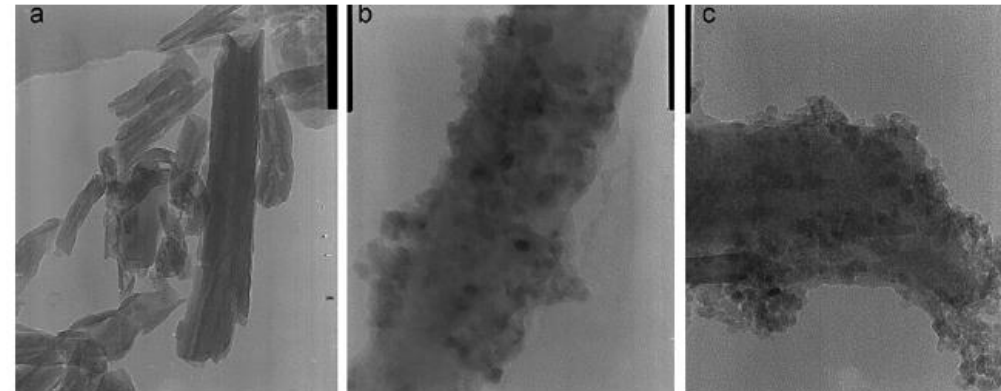
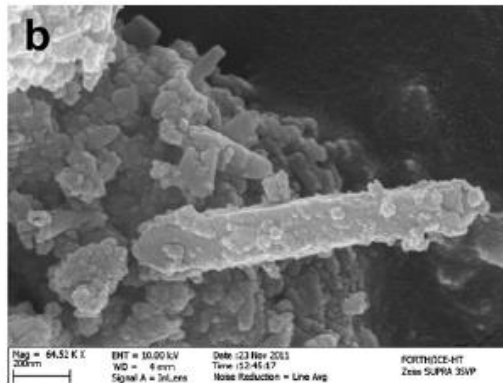
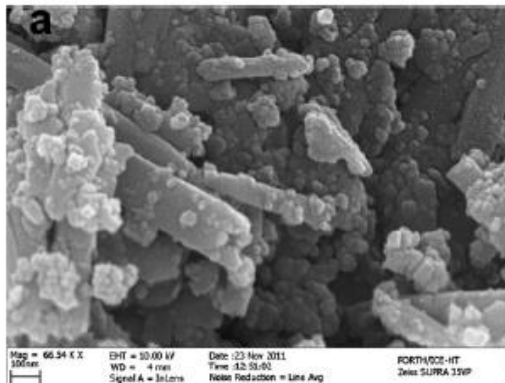
Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

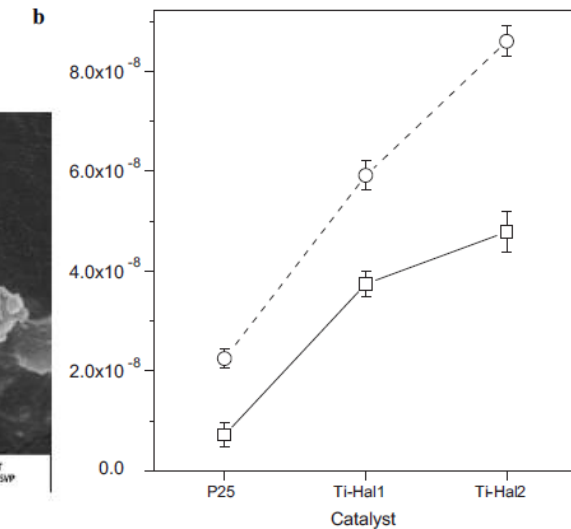
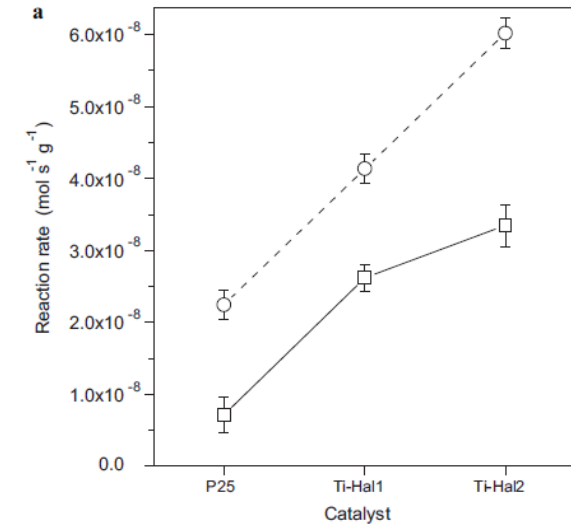
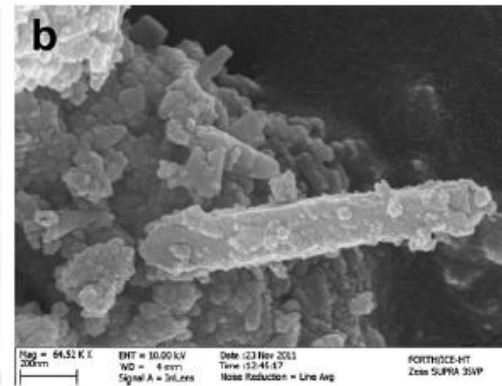
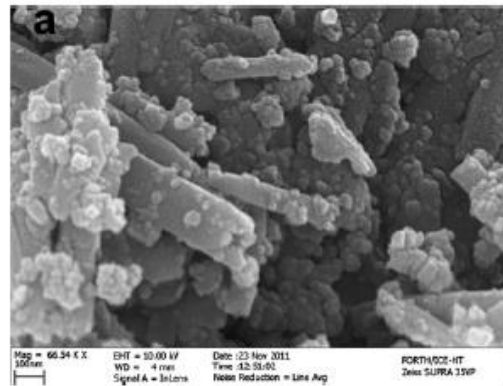
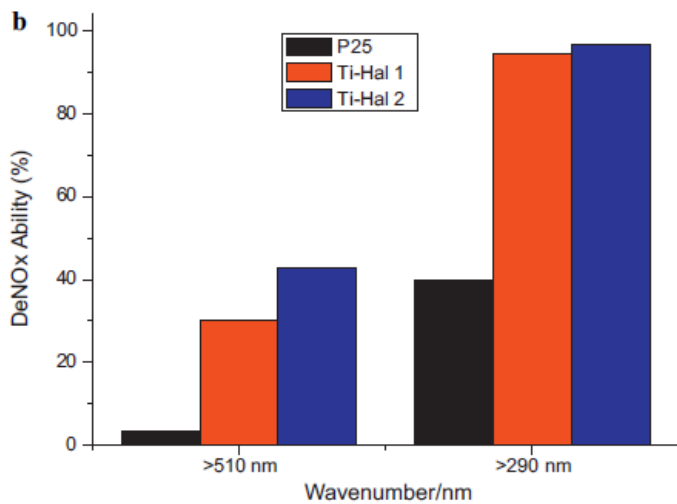
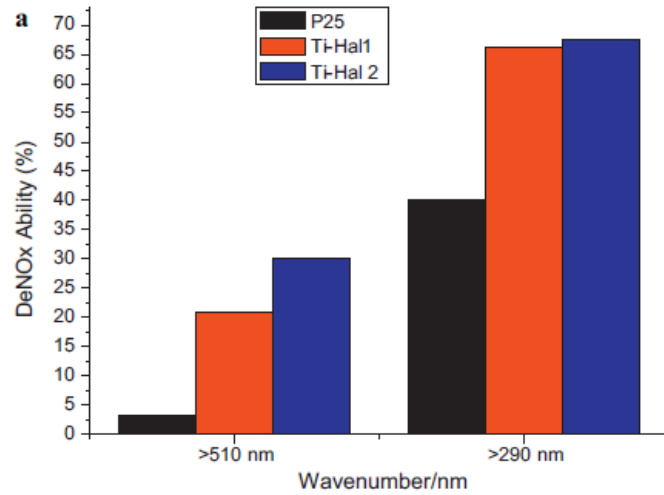


Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity



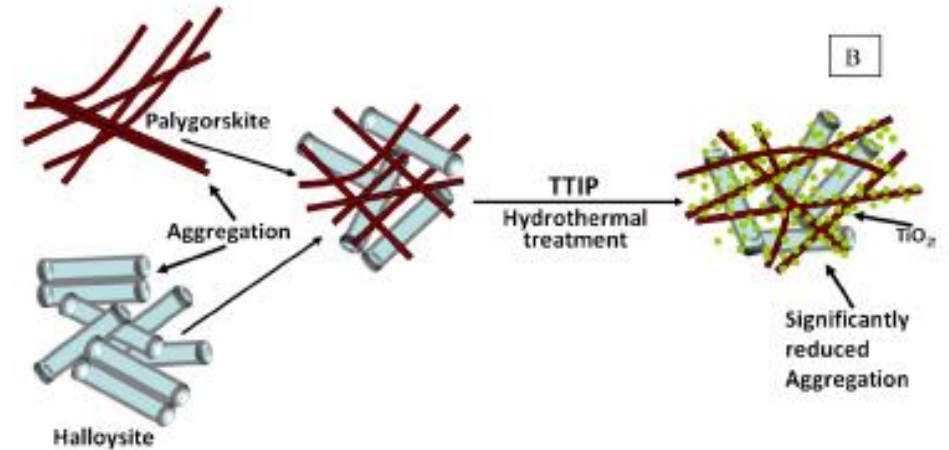
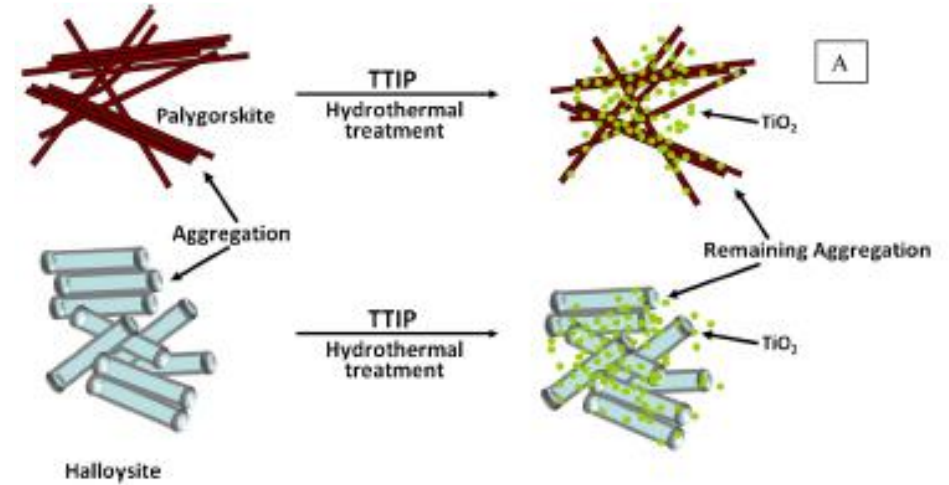
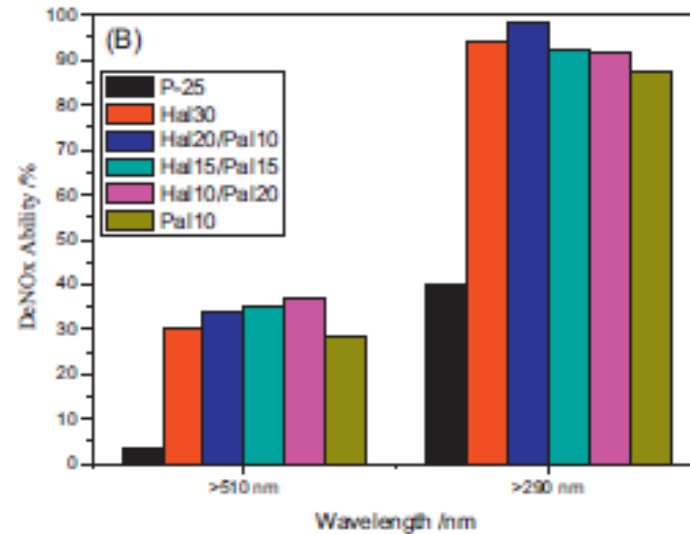
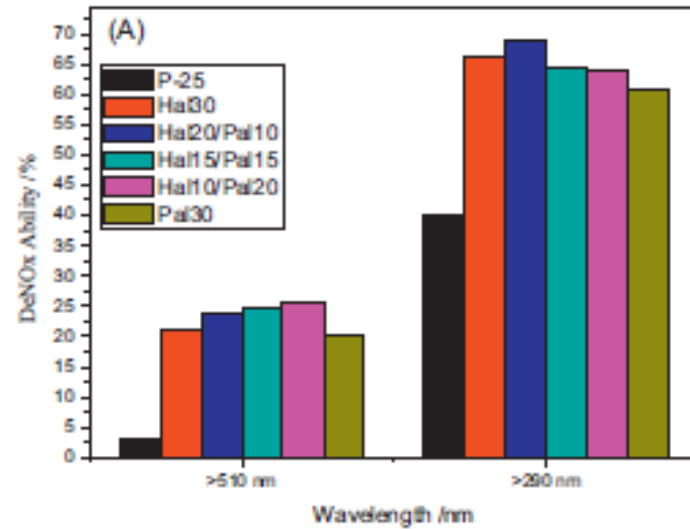
Αντιδράσεις αποικοδόμησης

NO_x



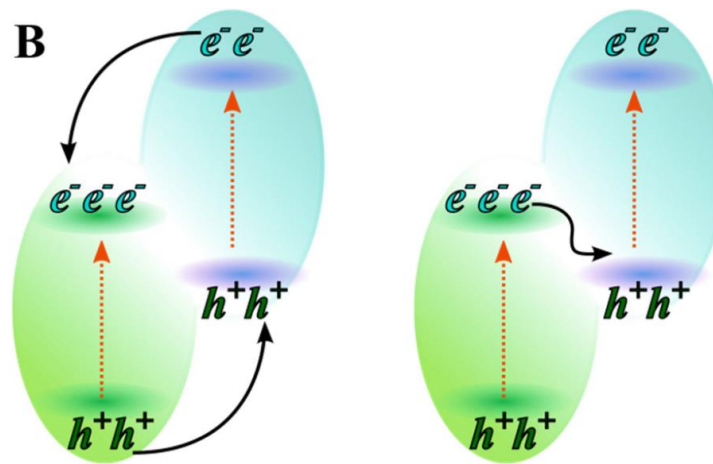
Αντιδράσεις αποικοδόμησης

NO_x



Δημιουργία ετερο-δομών: σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγών

- Η σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγών δημιουργεί τις ετεροδομές (heterojunctions)
- Μία σημαντική μεθοδολογία που βρίσκει πολλές εφαρμογές στον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορτίων είναι η σύζευξη ημιαγωγών με διαφορετική διεύθυνση των ενεργειακών ζωνών.
- Υπό ορισμένες συνθήκες προσφέρει το πλεονέκτημα ότι τα e^- και h^+ μεταφέρονται σε διαφορετικά τμήματα (φυσικά διαχωρισμένα) του φωτοκαταλύτη.



Δημιουργία ετερο-δομών: σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγών

Το διαφορετικό δυναμικό (ενέργεια) των ενεργειακών ζωνών των δύο ημιαγωγών επιβάλλει τη μεταφορά των φορτίων σε ζώνες μικρότερης ενέργειας. Διακρίνονται τρεις βασικοί τύποι:

❑ Τύπου I

Οι ενεργειακές ζώνες του ενός ημιαγωγού (έστω No1) βρίσκονται μεταξύ των ενεργειακών ζωνών του άλλου ημιαγωγού (έστω No2). Ενεργοποιούνται και οι δύο ημιαγωγοί

❑ Τύπου II

Οι ζώνη σθένους του ημιαγωγού No1 βρίσκεται σε περισσότερες θετικές τιμές σε σχέση με του ημιαγωγού No2 ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του No1 βρίσκεται σε λιγότερες αρνητικές τιμές σε σχέση με του No2. Μπορεί να ενεργοποιηθεί μόνο ο ένας από τους δύο. Αυτό το σχήμα μπορεί να λειτουργήσει και ως μηχανισμός ευαισθητοποίησης του ενός ημιαγωγού από τον άλλο (dye sensitization).

❑ Τύπου III

Οι ζώνες του ενός ημιαγωγού (No1) βρίσκονται εκτός του ενεργειακού χάσματος του άλλου (No2). Δεν υπάρχει μεταφορά φορτίων.

Δημιουργία ετερο-δομών: σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγών

Το διαφορετικό δυναμικό (ενέργεια) των ενεργειακών ζωνών των δύο ημιαγωγών επιβάλλει τη μεταφορά των φορτίων σε ζώνες μικρότερης ενέργειας. Διακρίνονται τρεις βασικοί τύποι:

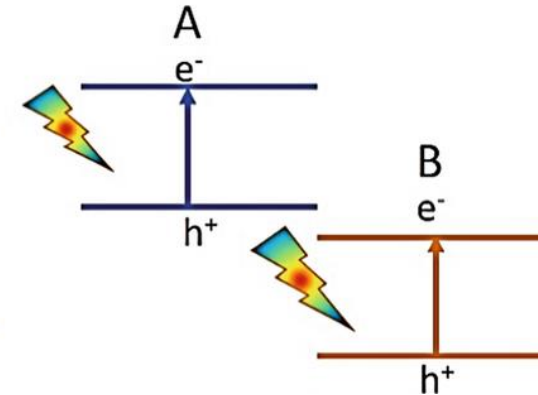
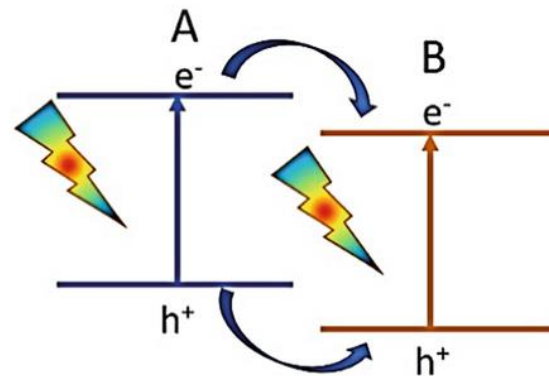
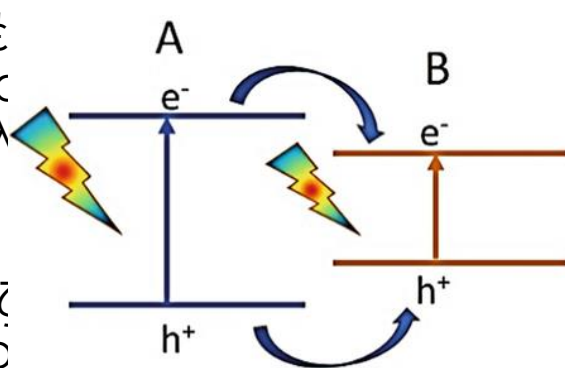
□ Τύπου I

Οι ενεργειακές ζώνες του ενός ημιαγωγού (έστω No1) βρίσκονται μεταξύ των ενεργειακών ζωνών του άλλου ημιαγωγού (έστω No2). Ενεργοποιούνται και οι δύο ημιαγωγοί

□ Τύπου II

Οι ζώνη σθένους του ημιαγωγού No1 βρίσκεται σε περισσότερες θετικές τιμές σε σχέση με του ημιαγωγού No2 ενώ η ζώνη ανωνιμότητας του No1 βρίσκεται σε λιγότερο αρνητικές τιμές σε σχέση με του άλλου

□
Οι ζώνες
(No1)

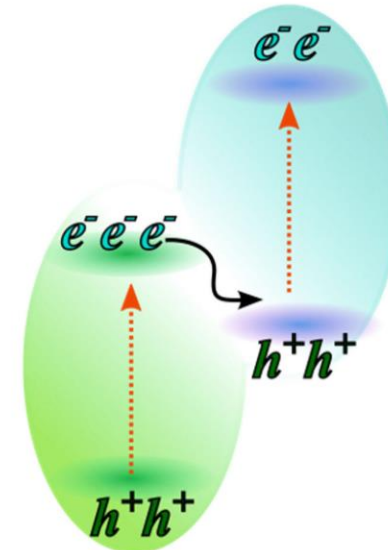


ο σχημα
γού από τον

ς του άλλου

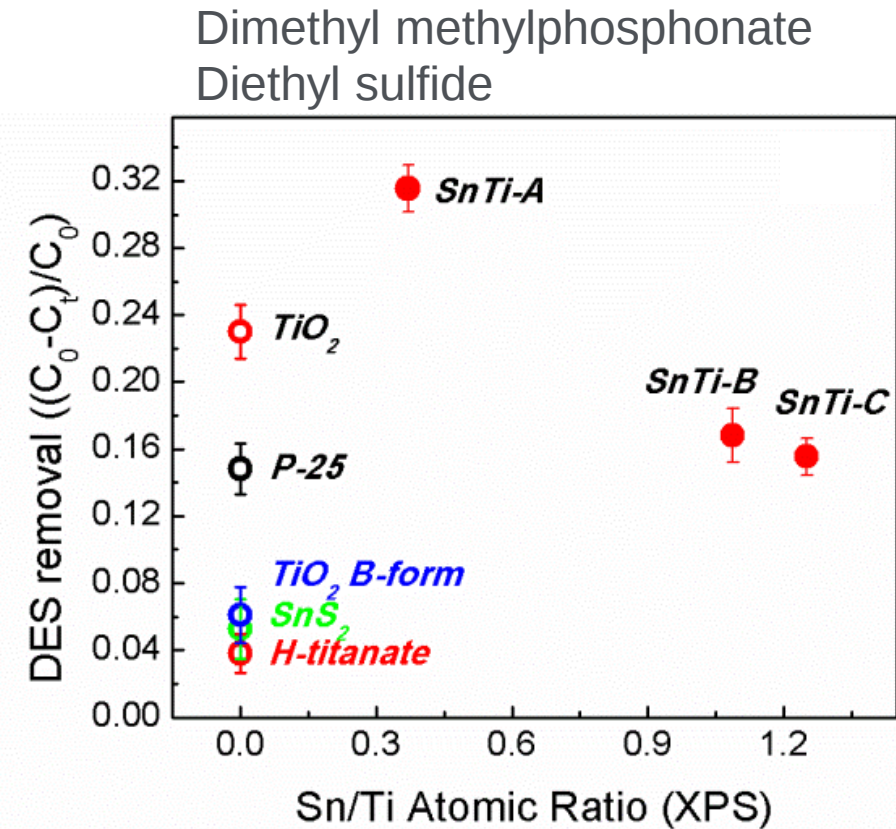
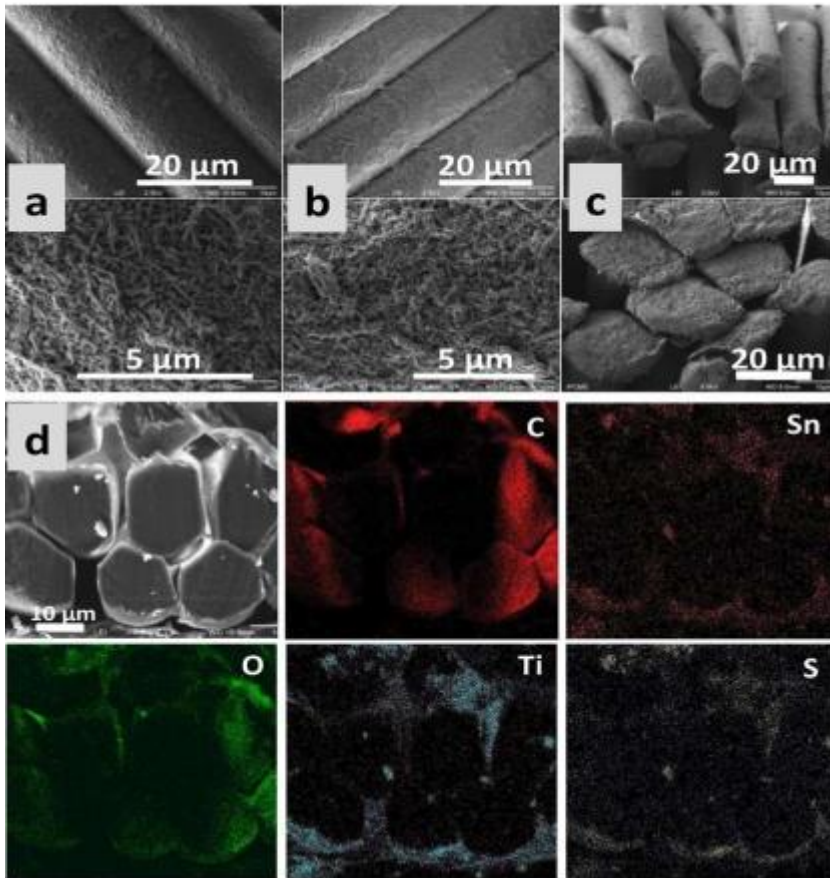
Δημιουργία ετερο-δομών: σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγών

- ❑ **Z-σχήμα**: μεταφορά ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του ενός στη ζώνη σθένους του άλλου. Αυτό οδηγεί στην επανασύνδεση μόνο αυτών των φορτίων και έτσι επιτυγχάνεται αποτελεσματικός διαχωρισμός των εναπομεινάντων φορτίων στις άλλες ζώνες των δύο ημιαγωγών.
- ❑ **Προϋπόθεση**: θα πρέπει να ενεργοποιούνται και οι δύο ημιαγωγοί από την ακτινοβολία.
- ❑ **Μεγάλο πλεονέκτημα**: Οδηγεί σε φορτία μεγαλύτερης ενέργειας σε σχέση με ετεροδομές Τύπου II.



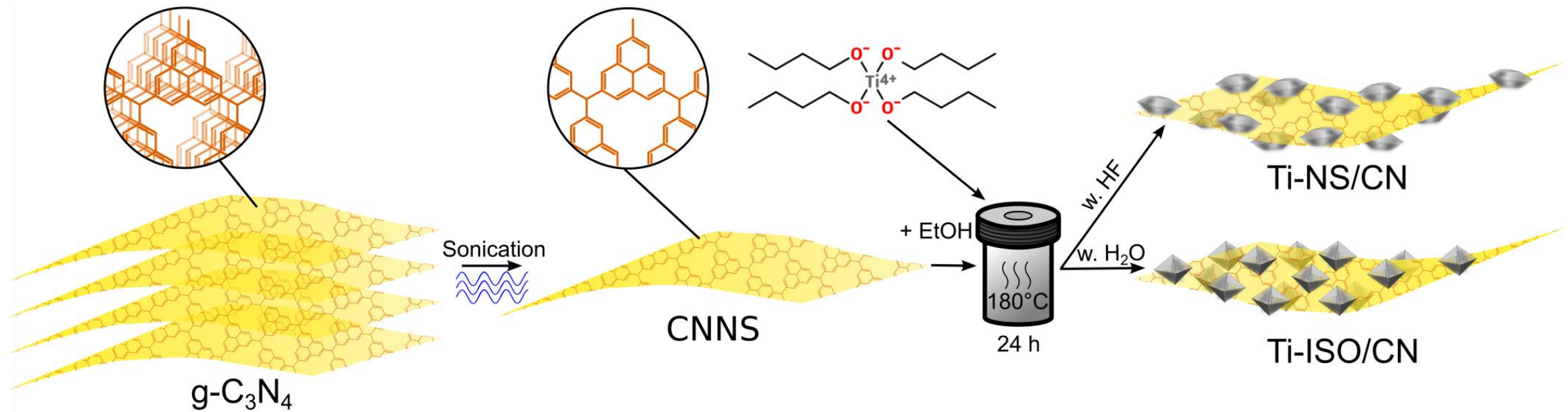
α. Αντιδράσεις αποικοδόμησης

□ Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα



Φωτοκαταλυτική μετατροπή CO_2

Σύζευξη με ημιαγωγούς

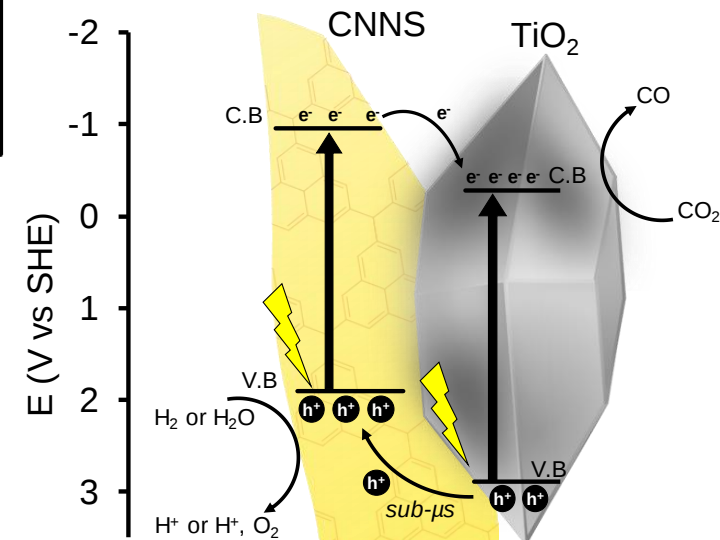
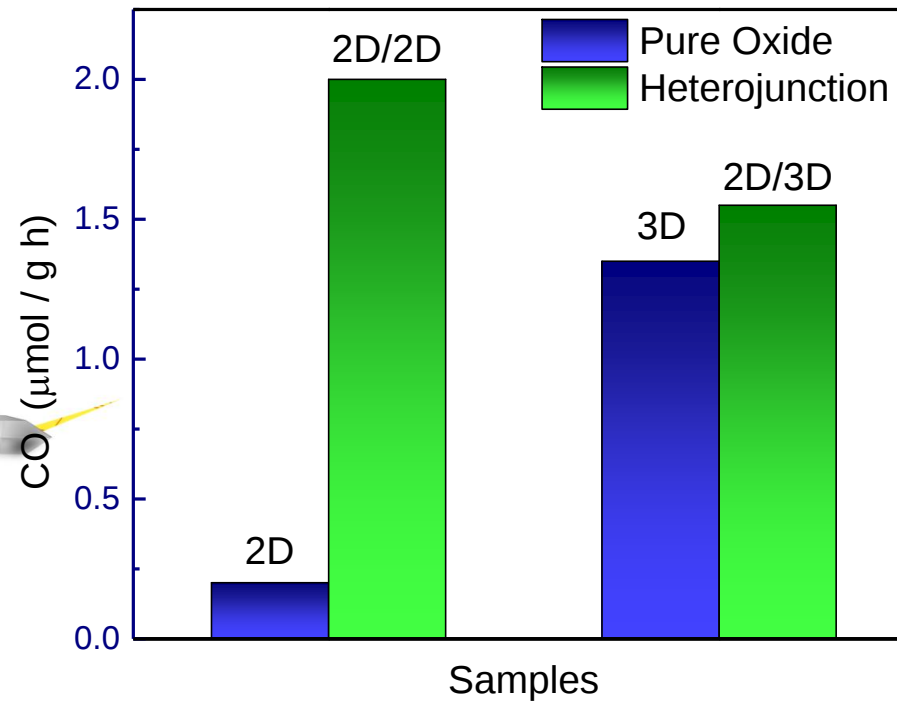
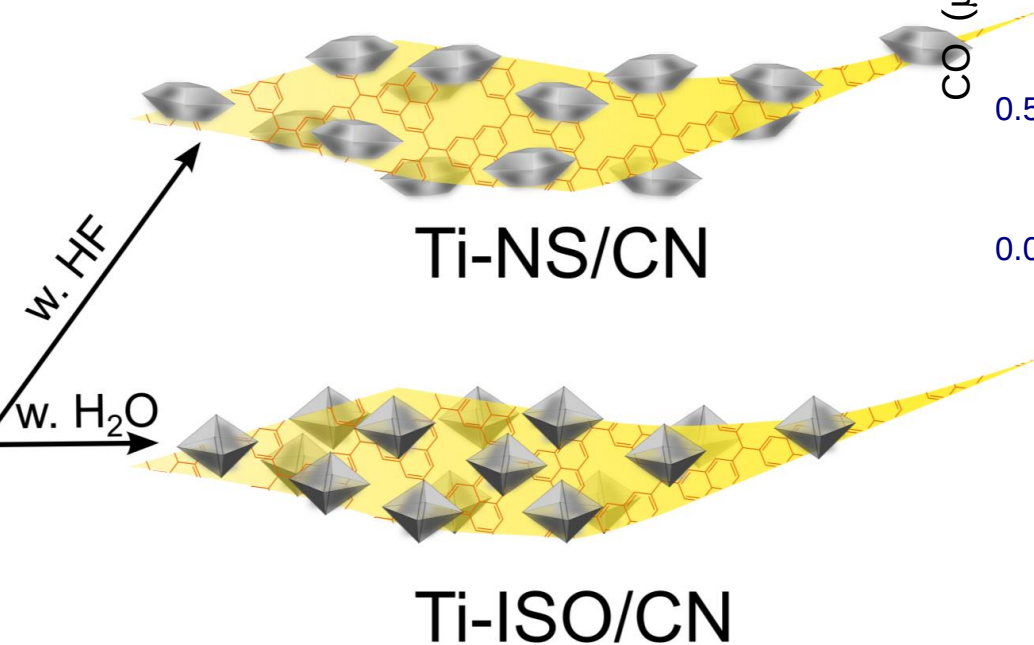
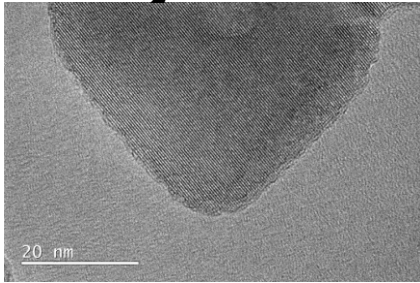


- Επίδραση της μορφολογίας των νανοσωματιδίων TiO_2

Φωτοκαταλυτική μετατροπή CO₂

Σύζευξη με ημιαγωγούς

TiO₂ HRTEM



Φωτοκαταλυτική μετατροπή CO₂

☐ Μετατροπή νιτριδίου του άνθρακα – *Carbon nitride (CN)*

ACS **APPLIED**
ENERGY MATERIALS

Cite This: ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1, 6524–6534

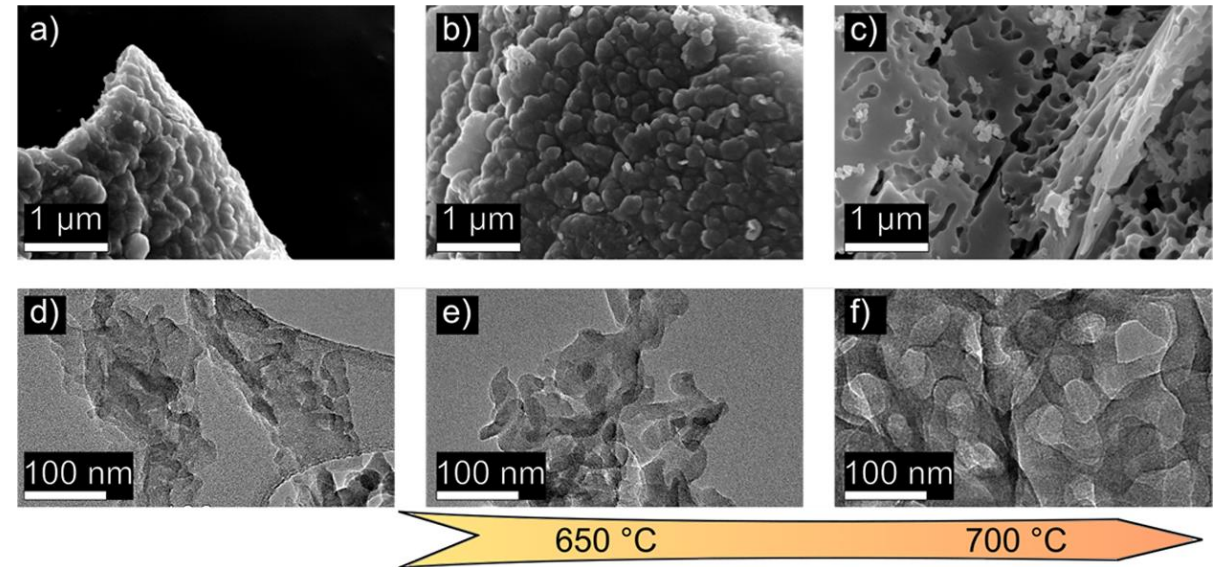
Article

www.acsaem.org

Tuning Thermally Treated Graphitic Carbon Nitride for H₂ Evolution and CO₂ Photoreduction: The Effects of Material Properties and Mid-Gap States

Elton M. Dias,[†] Konstantinos C. Christoforidis,^{†,‡} Laia Francàs,[‡] and Camille Petit^{*,†}

[†]Barrer Centre, Department of Chemical Engineering, and [‡]Department of Chemistry, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, U.K.



Φωτοκαταλυτική μετατροπή CO₂

ACS **APPLIED**
ENERGY MATERIALS

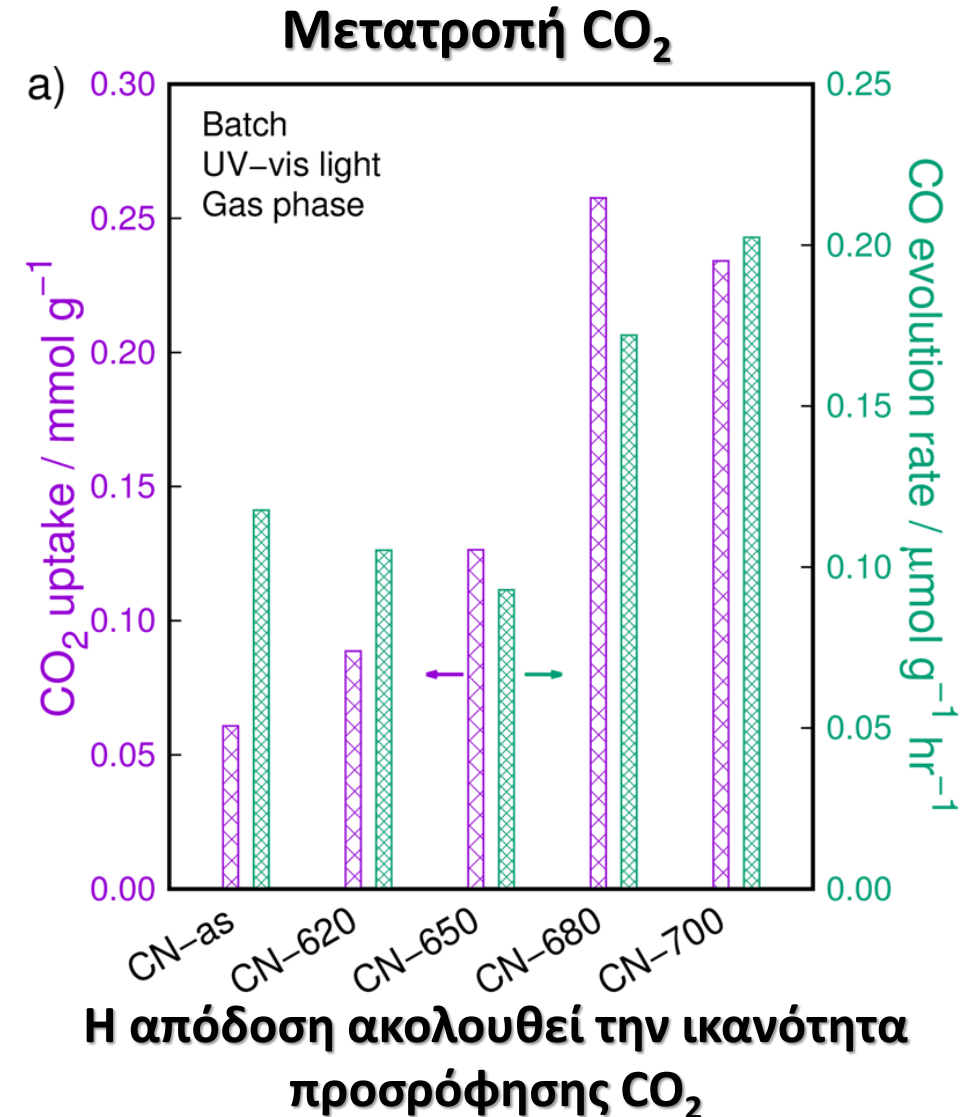
Cite This: ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1, 6524–6534

Article
www.acsaem.org

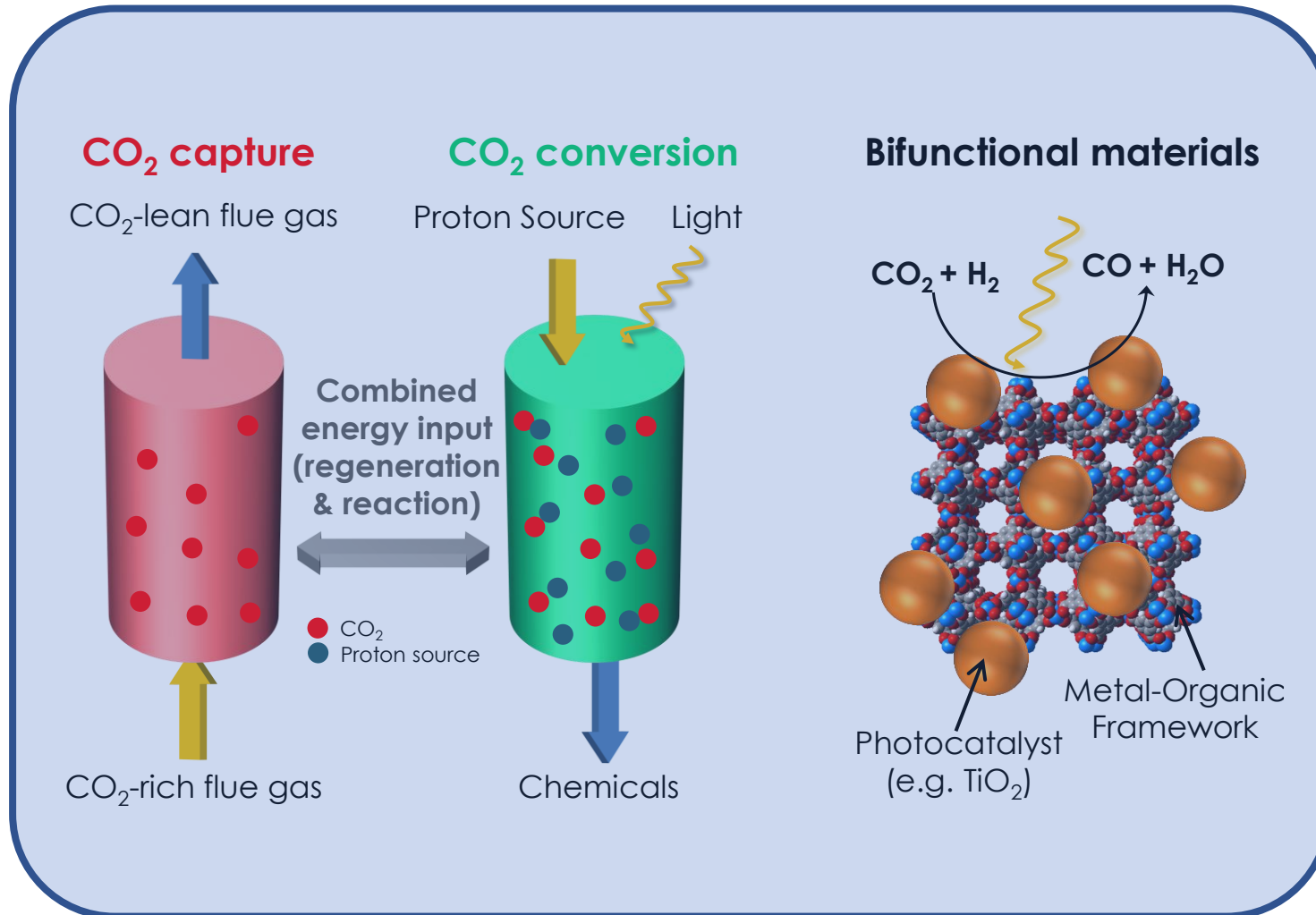
Tuning Thermally Treated Graphitic Carbon Nitride for H₂ Evolution and CO₂ Photoreduction: The Effects of Material Properties and Mid-Gap States

Elton M. Dias,[†] Konstantinos C. Christoforidis,^{†,‡} Laia Francàs,[‡] and Camille Petit^{*,†}

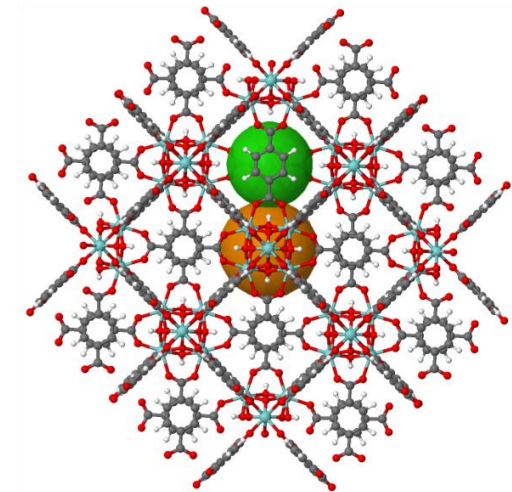
[†]Barrer Centre, Department of Chemical Engineering, and [‡]Department of Chemistry, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, U.K.



Δέσμευση και μετατροπή CO₂

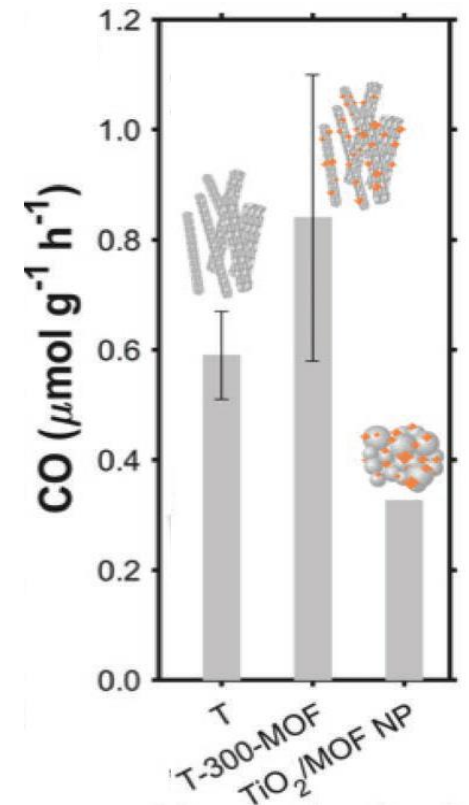
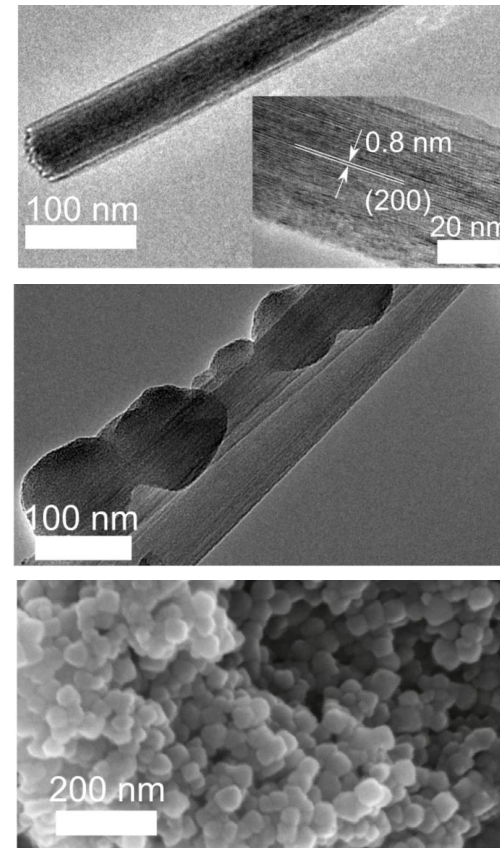
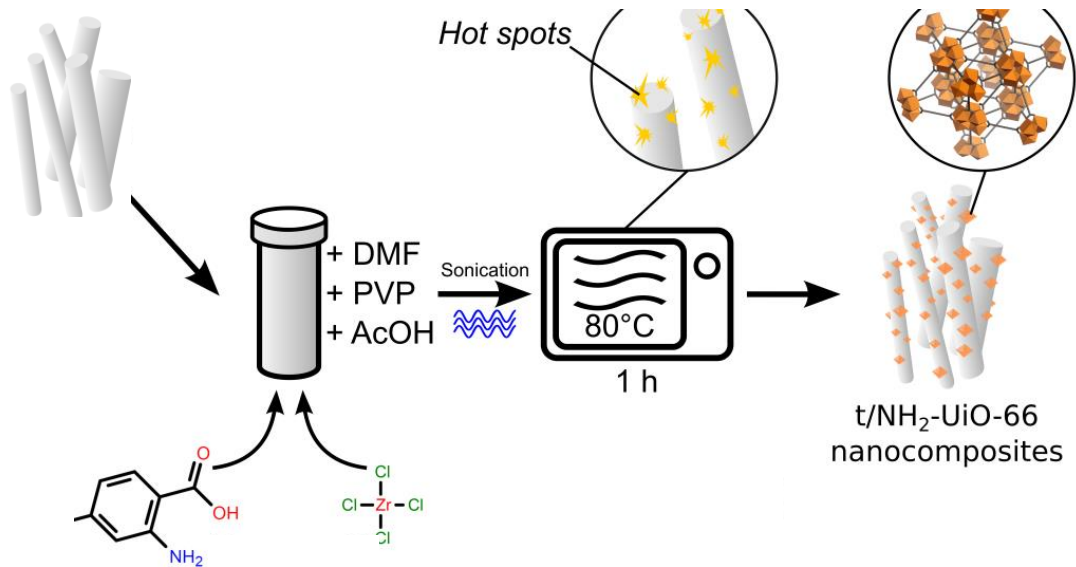


- Ανάπτυξη υλικών με υψηλό πορώδες και ειδική επιφάνεια (1000m²/g) – MOF για τη δέσμευση του CO₂
- Σύζευξη με φωτο-ενεργό υλικό



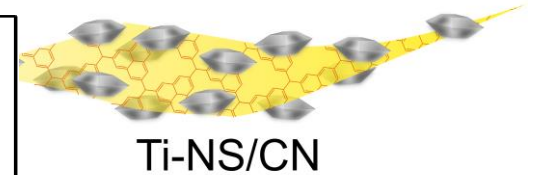
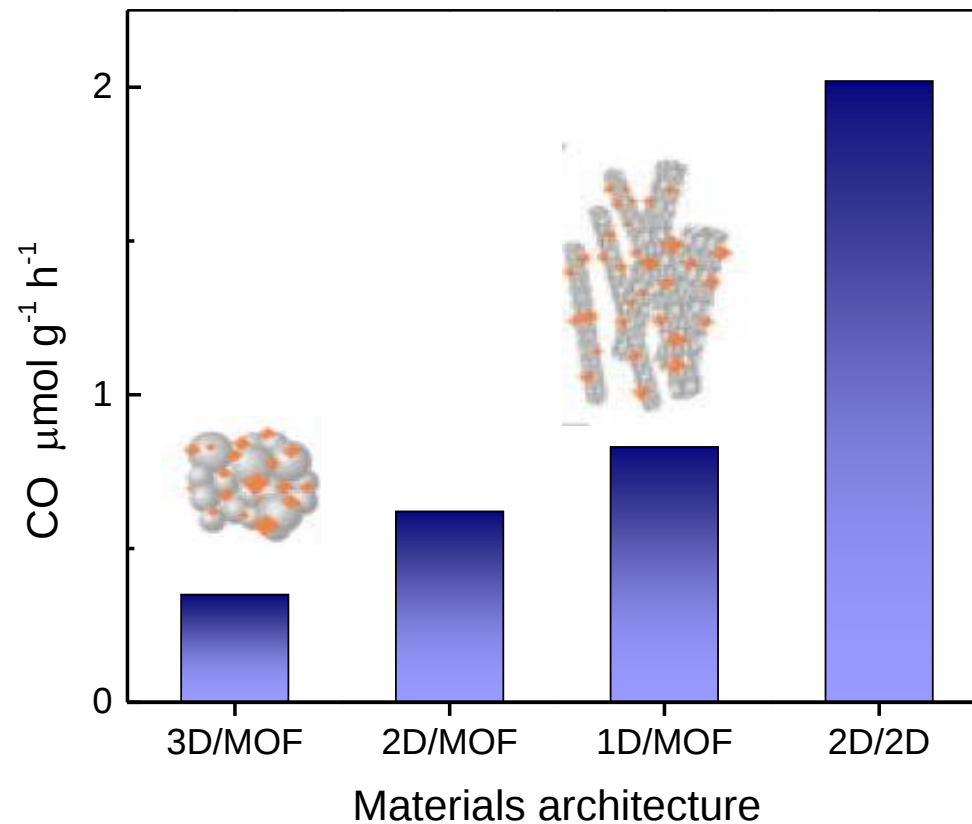
Δέσμευση και μετατροπή CO₂

Πολυλειτουργικά υλικά για τη δέσμευση και μετατροπή του CO₂



Δέσμευση και μετατροπή CO₂

- Οι ιδιότητες των υλικών καθορίζουν την μετατροπή του CO₂



Συμπεράσματα

- ❑ Οι παράμετροι που καθορίζουν την καταλυτική απόδοση εξαρτώνται ισχυρά από την εφαρμογή
- ❑ Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν:
 1. Το ενεργειακό χάσμα
 2. Η ενέργεια των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας
 3. Ο διαχωρισμός των φωτοεπαγόμενων φορτίων
 4. Η σύζευξη φωτοκαταλυτών με σωστά διευθετημένες ενεργειακές στάθμες
 5. Η αλληλεπίδραση καταλύτη / υποστρώματος
- ❑ Ο πλήρης χαρακτηρισμός των υλικών αποτελεί την πυξίδα στην ταυτοποίηση της παραμέτρου που καθορίζει την απόδοση

Έχει χρησιμοποιηθεί υλικό από το σύγγραμμα:
Υλικά και περιβάλλον Ι. Δεληγιαννάκης
Εκδόσεις Τζιόλα