

Εργαστήρια Φυσικοχημείας

5^η Εργαστηριακή Άσκηση

Κατάλυση

Βακάκης Νίκος

Φυσικός, MSc

ΕΔΙΠ

Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών

e-mail: nvakakis@isc.tuc.gr

τηλ.: 2821037749

Ατμοσφαιρική Ρύπανση



Κατηγοριοποίηση ρύπων

- ◆ Μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2).
- ◆ Οξείδια του θείου (SO_2 , SO_3) και ενώσεις που περιέχουν θείο (OCS , CH_3SCH_3 , κτλ.).
- ◆ Οξείδια του αζώτου (N_2O και NO_x : NO , NO_2) και NH_3 .
- ◆ Οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα (CH_4 , υδρογονάνθρακες και γενικότερα πτητικές οργανικές ενώσεις, VOCs).
- ◆ Σωματιδιακή ύλη.

Κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (εκατομμύρια τόνοι/έτος)					
	CO	SO ₂ , SO ₃	NO, NO ₂	H/C	Σωματίδια	Σύνολο
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ:						
Αυτοκίνητο	67.3	0.3	7.0	12.7	0.7	88.0
Άλλα	3.9	0.1	1.0	1.1	0.5	6.6
Σύνολο	71.2	0.4	8.0	13.8	1.2	94.6
ΚΑΥΣΕΙΣ:						
Παρ. Ηλεκτρικής						
Ενέργειας	0.1	14.0	3.5	-	2.3	19.9
Βιομηχανία	0.3	5.5	3.1	0.1	3.0	12.0
Οικιακή θέρμανση	1.3	1.8	0.5	0.6	0.4	4.6
Άλλα	0.2	0.7	0.4	-	0.3	1.6
Σύνολο	1.9	22.0	7.5	0.7	6.0	38.1
Επεξεργασία Στερεών						
Αποβλήτων	4.5	0.1	0.7	1.4	1.2	7.9
Διάφορες κατεργασίες	7.8	7.2	0.2	3.5	5.9	24.6
Διάφορα	1.2	0.6	0.2	4.2	0.4	6.6
ΣΥΝΟΛΑ	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.8

Αποτελέσματα μόλυνσης από το αυτοκίνητο

- Φωτοχημικό νέφος

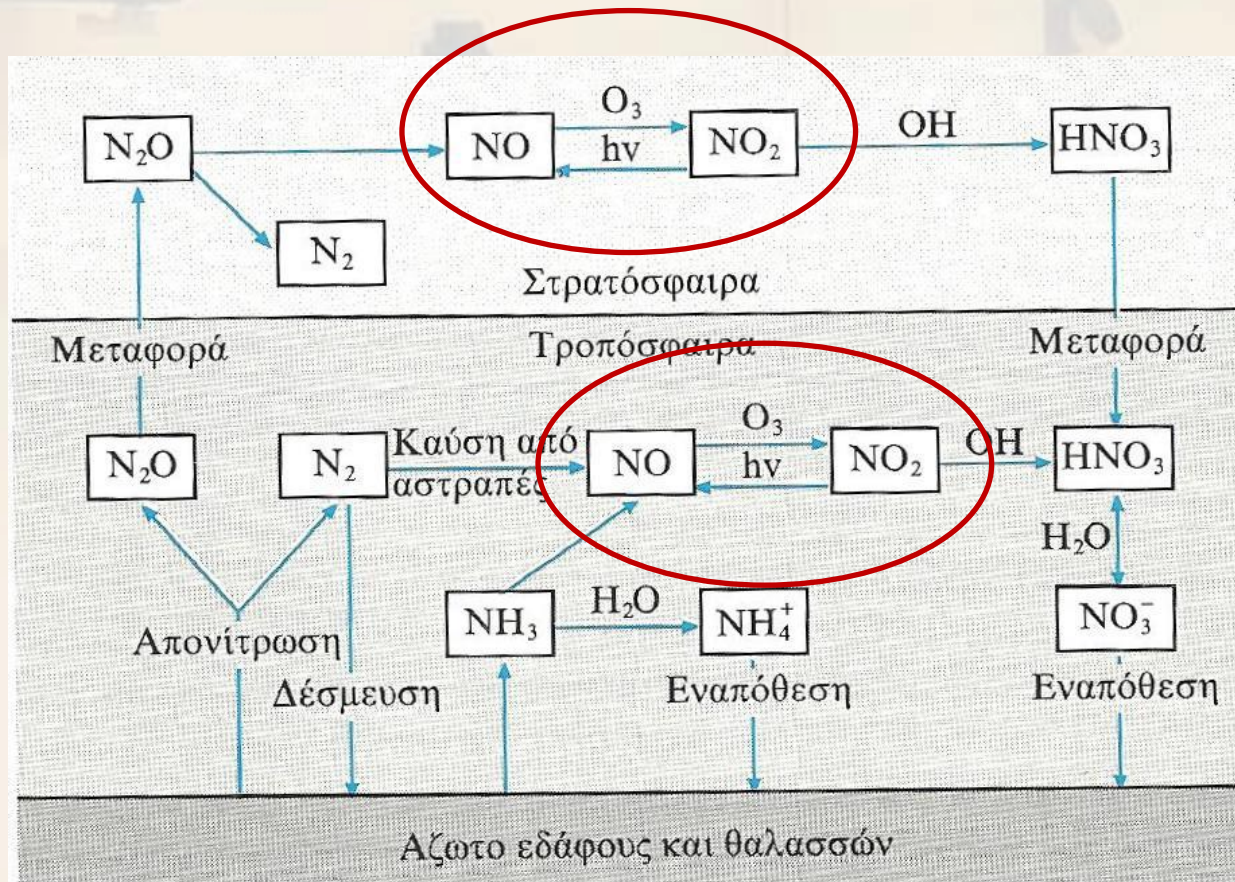
Προκύπτει από μια σειρά πολύπλοκων ατμοσφαιρικών αντιδράσεων που συμβαίνουν όταν ενεργές οργανικές ουσίες και οξείδια του αζώτου συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο ηλιακό φως

- Όξινη βροχή

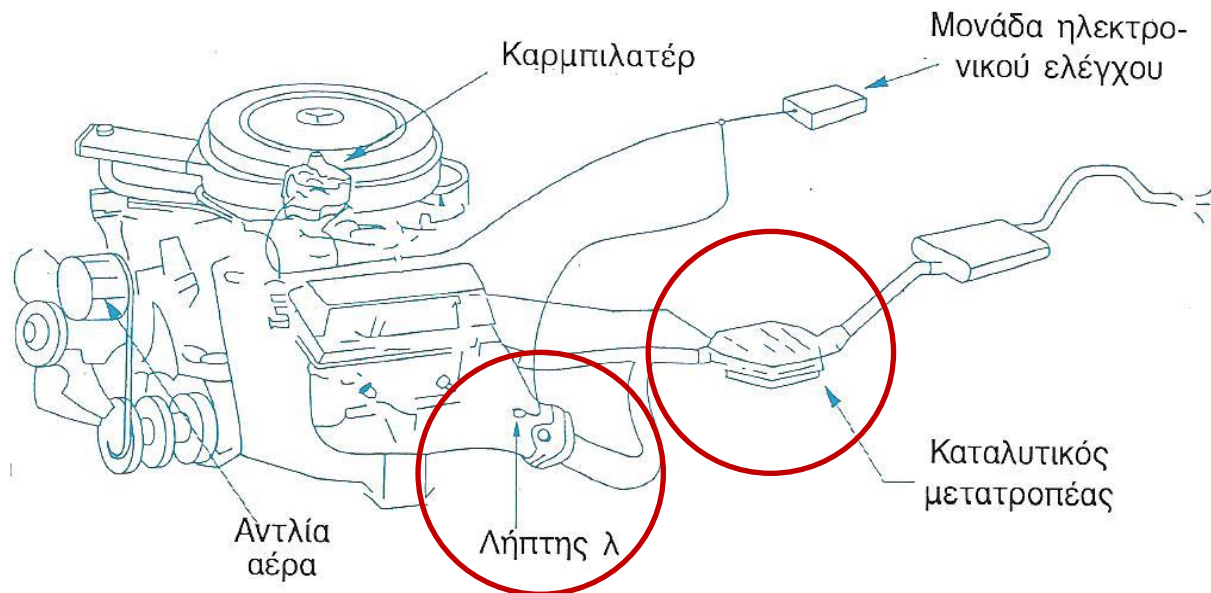
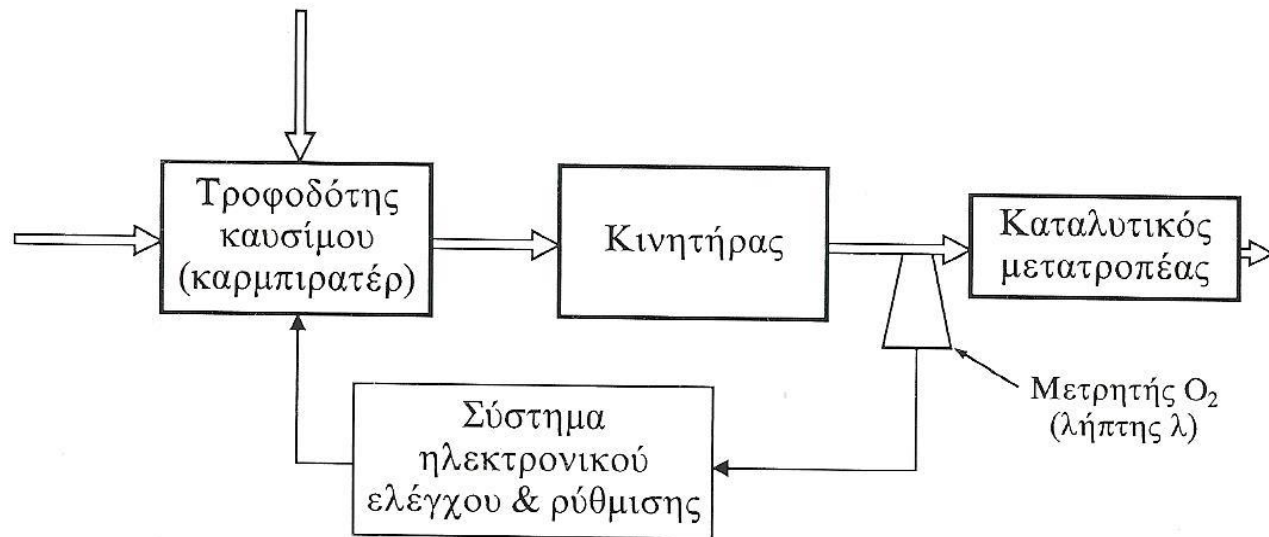


Αποτελέσματα μόλυνσης από το αυτοκίνητο

- Καταστροφή όζοντος της στρατόσφαιρας (καλό O_3)

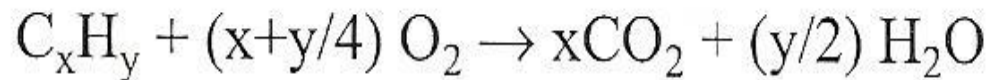
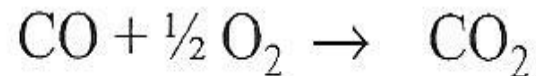


Καταλυτικός μετατροπέας

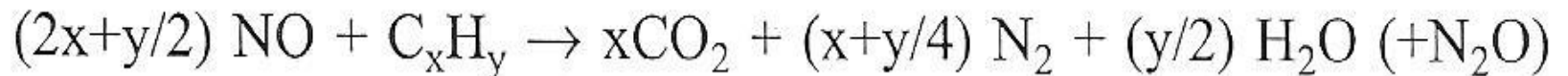
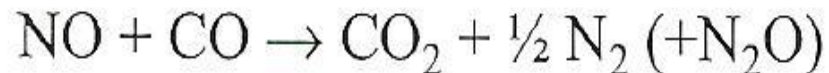


Κυριότερες αντιδράσεις καταστροφής ρύπων

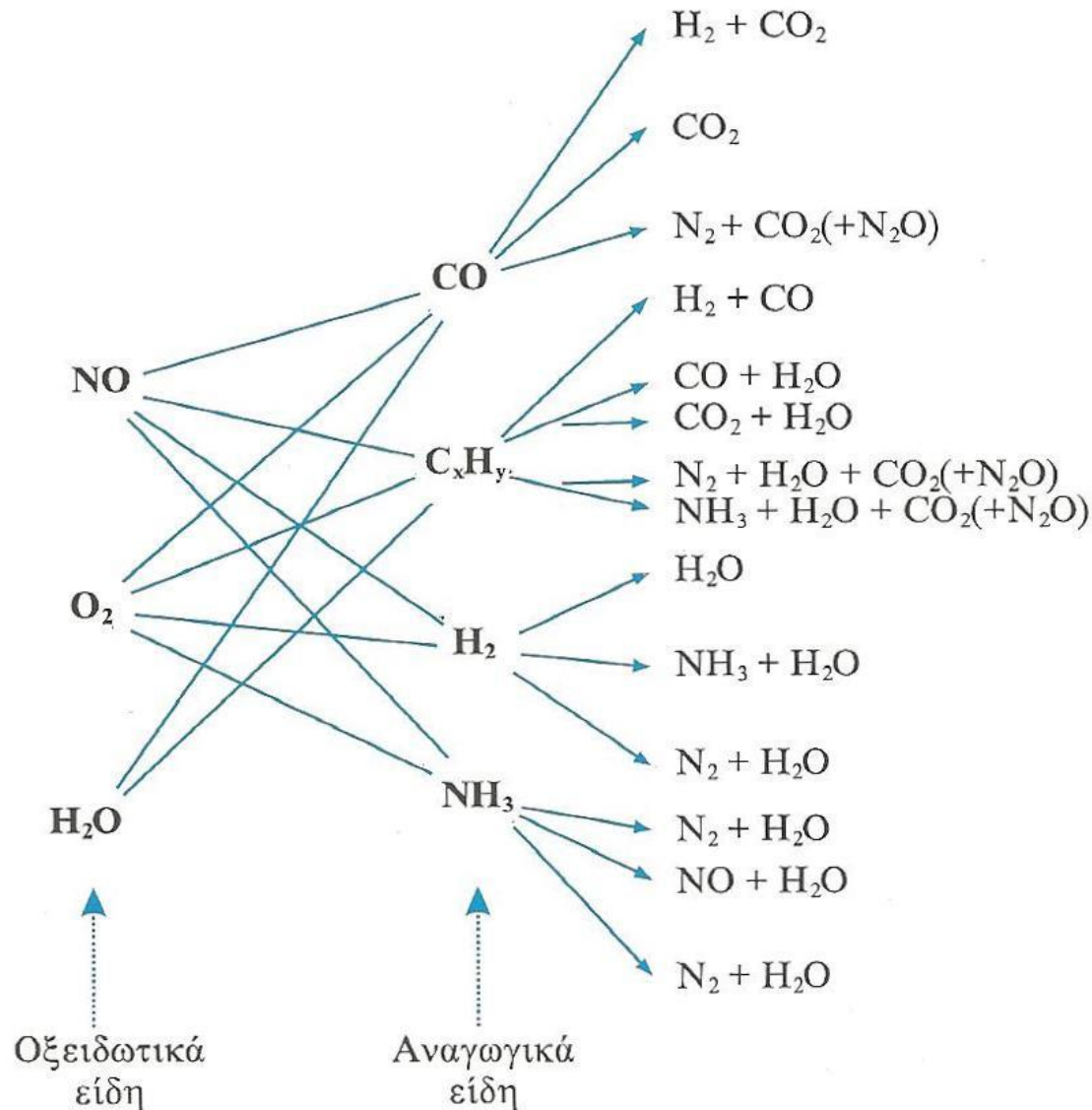
(i) Αντιδράσεις οξείδωσης:



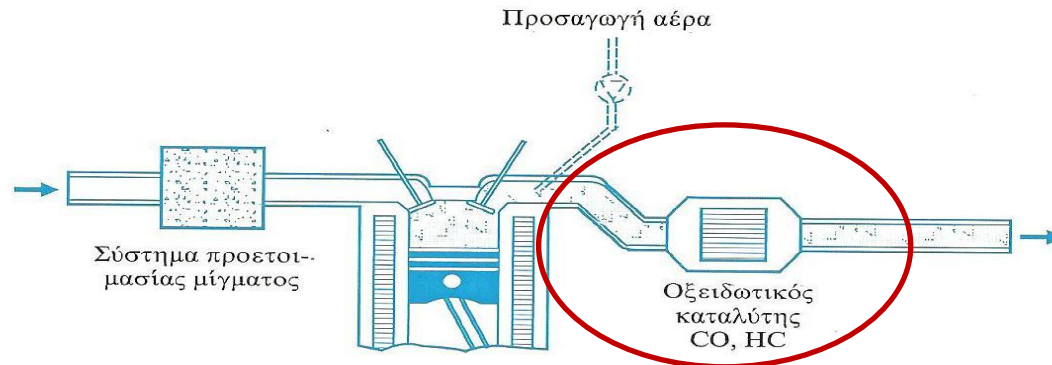
(ii) Αντιδράσεις αναγωγής των NO_x :



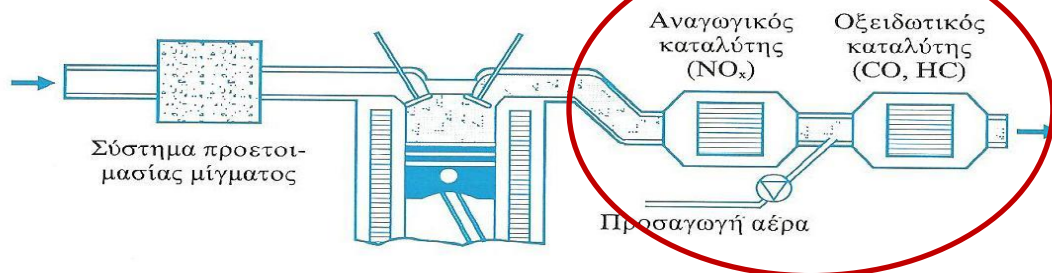
Κυριότερες αντιδράσεις καταστροφής ρύπων



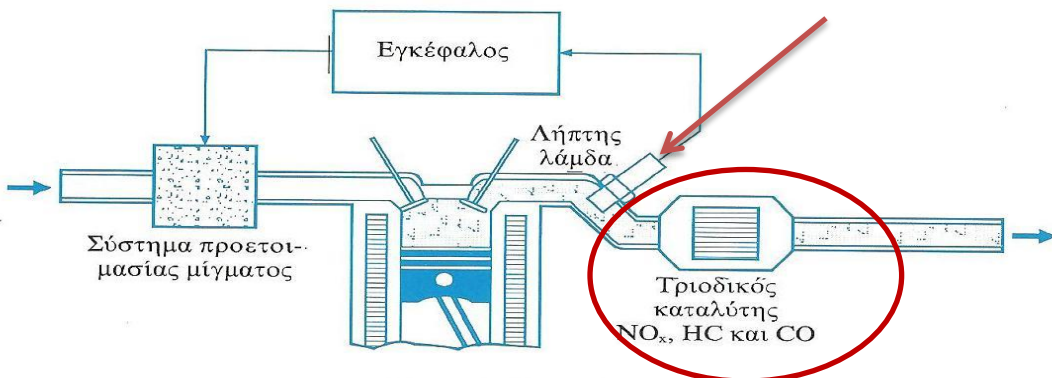
Ιστορία καταλυτικών μετατροπών



(α) Οξειδωτικός καταλύτης



(β) Καταλύτης διπλής κλίνης

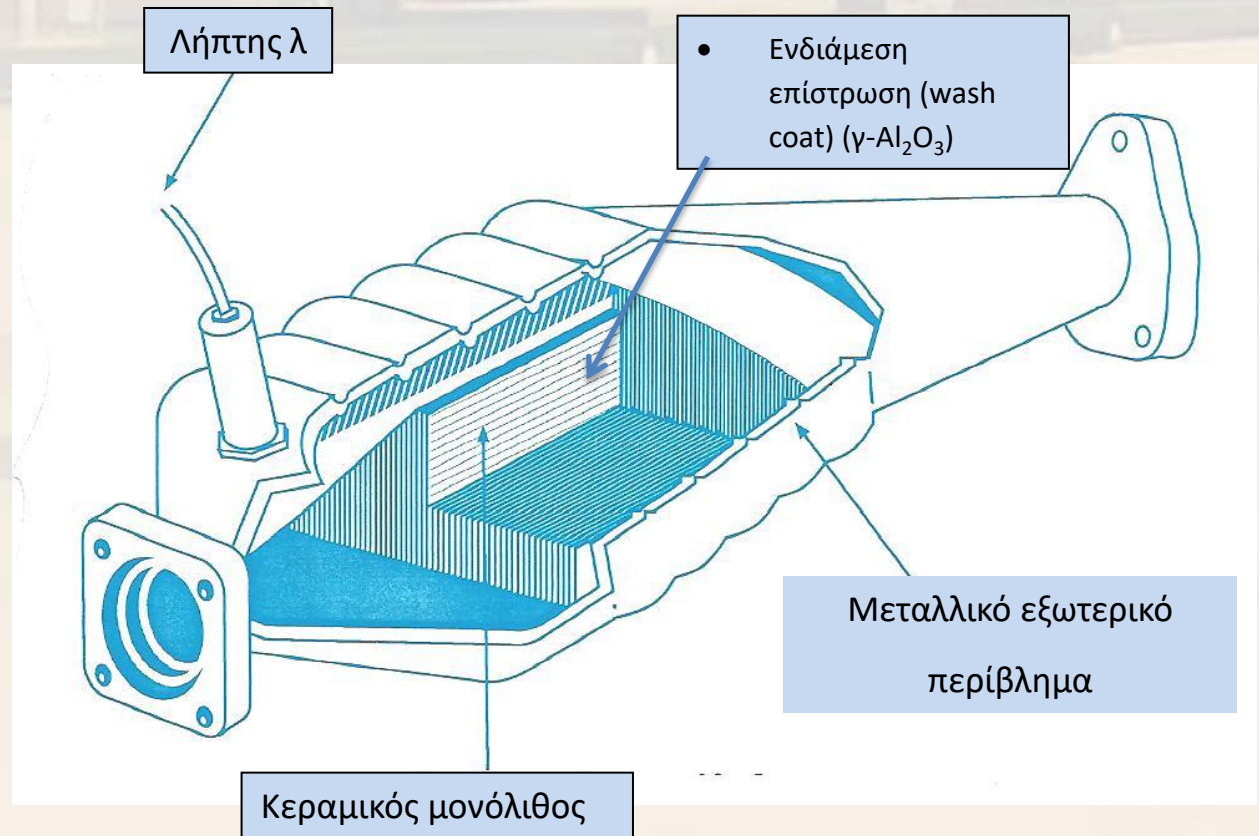


(γ) Τριοδικός καταλύτης

Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας

Αποτελείται κυρίως:

- Μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα
- Κεραμικό (συνήθως) μονόλιθο
- Ενδιάμεση επίστρωση (wash coat) ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
- Καταλυτικά ενεργές φάσεις (Rt, Rd, Rh)
- Λήπτη λάμδα (λ)

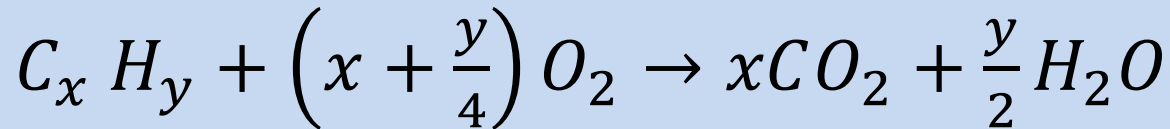


Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας



Ρύθμιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών

Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα – καυσίμου υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα που υποθέτουμε ότι αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο.

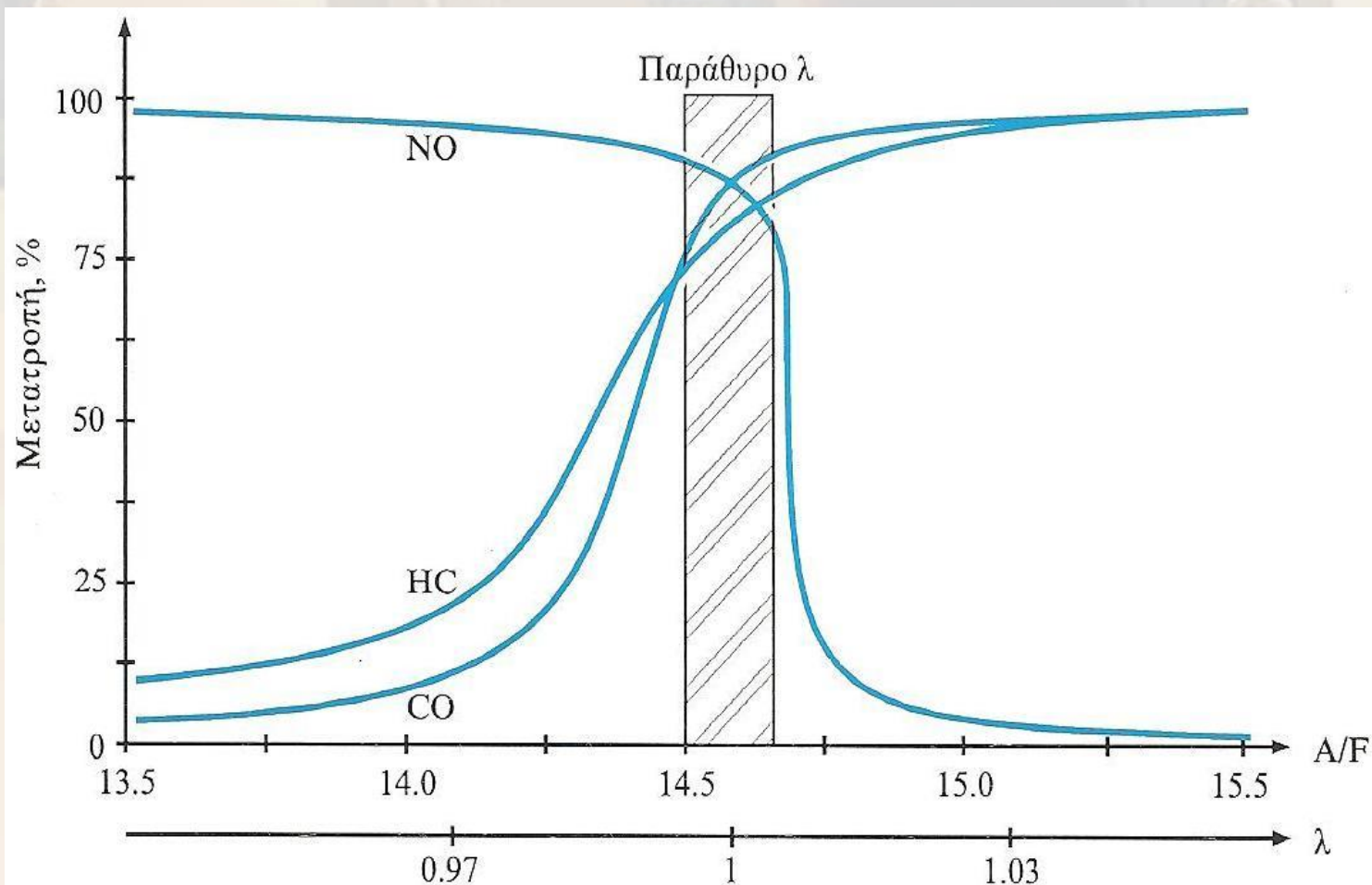


$$\left(\frac{\text{Αέρας}}{\text{Καύσιμο}}\right)_{\text{στοιχ}} \equiv \left(\frac{A}{F}\right)_{\text{στοιχ}} = \frac{28,9 \frac{100}{21} \left(x + \frac{y}{4}\right)}{12x + y} = 34,41 \frac{4\frac{x}{y} + 1}{12\frac{x}{y} + 1}$$

Το πηλίκο της πραγματικής προς τη στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου το ονομάζουμε **δείκτη λ** (ή **λόγο ισοδυναμίας λ**)

$$\lambda = \frac{\frac{A}{F}}{\left(\frac{A}{F}\right)_{\text{στοιχ}}}$$

Ρύθμιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών



$\lambda < 1$: πλούσιο μίγμα

$$\lambda = \frac{\frac{A}{F}}{\left(\frac{A}{F}\right)_{\text{στοιχ}}}$$

$\lambda > 1$: φτωχό μίγμα

Απενεργοποίηση των καταλυτικών μετατροπών

- Σταδιακή δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) δραστικών μετάλλων

Αιτία: κατασταλτική δράση στοιχείων που υπάρχουν στα καύσιμα (P, Pb, S, Mn, C) τα οποία προσροφούνται στην ενεργή επιφάνεια προκαλώντας σημαντική ελάττωση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας και έτσι μείωση της απόδοσης του καταλύτη.

- Θερμική γήρανση

Αιτία: Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη σύντηξη των κρυσταλλιτών των ευγενών μετάλλων και έτσι την ελάττωση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας. Θερμοκρασίες $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ προκαλούν σε μικρό χρονικό διάστημα καταστροφές στον καταλύτη.

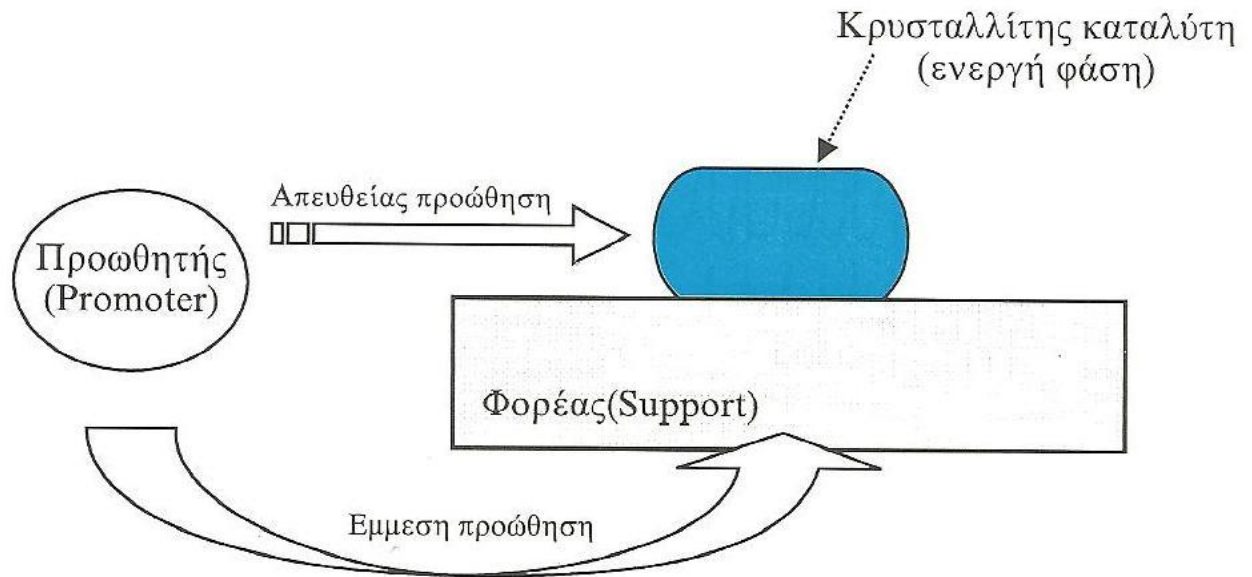
Σύγχρονες τάσεις έρευνας

- Ενίσχυση καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων με τη χρήση ενεργών φορέων
- Ενίσχυση καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων με τη χρήση προωθητών
- Χρήση πρόσθετων ουσιών στο wash coat (εμπλουτισμός - doping) φορέα που επαυξάνουν την ενεργότητα, αντοχή και εκλεκτικότητα ευγενών μετάλλων
- Ανευρεση εντελώς νέων καταλυτών (κατά προτίμηση μη ευγενών μετάλλων)

Πρωώθηση ή ενίσχυση καταλυτών

Οι βιομηχανικοί καταλύτες απαρτίζονται από τρία κυρίως μέρη:

- Την καταλυτικά ενεργή φάση
- Τον φορέα
- Τον προωθητή



Τρόποι προώθησης:

- Απευθείας προώθηση (promotion)
- Έμμεση προώθηση (DIMSI)
(Dopant Induced Metal Support Interaction)

Μεγέθη για σύγκριση καταλυτών

Ρυθμός αναστροφής (TOF) turnover frequency

TOF = Μόρια παραγόμενου προϊόντος/ενεργή θέση καταλύτη/sec

Αντιπροσωπεύει την
ικανότητα του καταλύτη σε
μια δεδομένη αντίδραση

N₂/N₂O-εκλεκτικότητα (S_{N_2/N_2O})

$$S_{N_2/N_2O} = \frac{r_{N_2}}{r_{N_2} + r_{N_2O}}$$

Αποτελέσματα ενίσχυσης στον Pt για την αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$

Επίδραση της ποσότητας του προωθητή Na στις καταλυτικές ιδιότητες του $\text{Pt}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

Επίδραση στην ενεργότητα (ρυθμό αναστροφής, turnover frequency)

Σύγκριση της ενεργότητας των προωθημένων με Na καταλυτών Pt TOF προς αυτή των μη-προωθημένων TOF^0

Επίδραση στην εκλεκτικότητα.

