



εφωΠολυτεχνείο Κρήτης- Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ, 4^ο Εξάμηνο

ΜΕΛΕΤΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

5^η Εργαστηριακή Άσκηση

Ομάδα Ε

Ημερομηνία : 13 Μαΐου 2019

Μέλη: Ευαγγέλου Παναγιώτης Α.Μ. 2017050109

Ολύμπιος Πέτρος Α.Μ. 2017050107

Χατζηαθανασίου Χρύσω Α.Μ. 2017050111

Κανναβιάς Χρύσανθος Α.Μ. 2017050104

ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ:

Σκοπός της 5^{ης} εργαστηριακής άσκησης είναι η μελέτη ορισμένων επικίνδυνων ρύπων καθώς και η καταλυτική τους καταστροφή. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση μας έχουμε τα NO_x, CO, SO_x και ένα υδρογονάνθρακα (C₃H₆) τα οποία θα μετατραπούν σε μη βλαβερές για το περιβάλλον οσίες πάνω σε καταλύτη Pt ο οποίος είναι υποστηριγμένος σε πορώδη αλουμίνια (γ-Al₂O₃) και ενισχυμένος από μια αλκαλική γαία (το Ba). Η γνώση της κινητικής καταλυτικών αντιδράσεων που οδηγούν στην καταστροφή τέτοιων ρύπων είναι απαραίτητη στον Μηχανικό για τον βέλτιστο σχεδιασμό του καταλυτικού μετατροπέα που θα χρησιμοποιήσει σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ:

Ετερογενής αντίδραση χαρακτηρίζεται ως εκείνη που λαμβάνει χώρα σε κάποια φάση διαφορετική από την ρευστή φάση στην οποία βρίσκονται τα αντιδρώντα, όπως για παράδειγμα στην επιφάνεια ενός στερεού. Η επιφάνεια του στερεού διαδραματίζει, συννηθώς, ρόλο καταλύτη αυξάνοντας τον ρυθμό των αντιδράσεων.

Καταλύτης ονομάζεται η ουσία που έχει την δυνατότητα να μετατρέπει τον μηχανισμό αντίδρασης σε έναν άλλο που έχει μεγαλύτερη ταχύτητα αναγκάζοντας το σύστημα να φθάσει στην θέση ισορροπίας ταχύτερα απ'ό,τι θα έφθανε με άλλο τρόπο. Ο καταλύτης έχει την ίδια επίδραση πάνω στην αντίδραση όσο προς τα δεξιά όσο και πάνω στην αντίθετη φορά της, αφού η θέση της χημικής ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από τον μηχανισμό αντίδρασης.

Για να χαρακτηριστεί μια ουσία ως καταλυτική πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- α) Ο καταλύτης μετά το πέρας της αντίδρασης λαμβάνεται χημικά αναλλοίωτος.
- β) Μία μικρή ποσότητα του καταλύτη αρκεί για να μεταβληθεί αρκετά η ταχύτητα αντίδρασης.
- γ) Ο καταλύτης δεν επηρεάζει τη θέση ισορροπίας ενός συστήματος αλλά επηρεάζει μόνο την ταχύτητα μετάβασης του συστήματος στην καθορισμένη θέση ισορροπίας.
- δ) Ο καταλύτης δεν προκαλεί κάποια αντίδραση παρά μόνο επηρεάζει την ταχύτητα της.

Κάθε μηχανή εσωτερικής καύσης (π.χ πετρελαιοκινητήρας, βενζινοκινητήρας) κατά την κατανάλωση του μίγματος αέρα-καυσίμου απελευθερώνει ουσίες τοξικές τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία του ανθρώπου. Με σκοπό οι ουσίες αυτές να μετατραπούν σε αβλαβές και να δεσμευτούν γίνεται εκτεταμένη χρήση σε οχήματα μεταφοράς ωστόσο κάθε καταλύτης μετά από κάποιο χρονικό διάστημα καταπονείται σε σημείο που να μην μπορεί να λειτουργεί σωστά. Για την παρακολούθηση της σωστής λειτουργίας του καταλύτη χρησιμοποιείται ο αισθητήρας λ ο οποίος μετρά την ποσότητα οξυγόνου που διαχέεται στο περιβάλλον. Σε περίπτωση όπου οι τιμές δεν είναι φυσιολογικές ενημερώνει με κατάλληλες ενδείξεις το χρήστη του οχήματος.

Ανάλυση εγγενούς κινητικής ετεροκαταλυτικών αντιδράσεων:

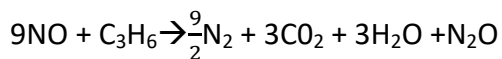
Αναγκαία συνθήκη για να αποτελεί ένα στερεό καταλύτη για μια ετερογενή αντίδραση είναι να ροφά (χημικά) ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα στην επιφάνειά του. Με βάση το προηγούμενο έχουν αναπτυχθεί δυο βασικοί μηχανισμοί επιτέλεσης των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα είναι οι μηχανισμοί Langmuir- Hinselwood και Eley-Rideal. Στα πρότυπα L-H γίνεται η παραδοχή ότι και τα δυο αντιδρώντα χημειοροφούνται επί των ενεργών κέντρων της καταλυτικής επιφάνειας, ενώ στα πρότυπα E-R θεωρούμε ότι ένα μόνο εκ των αντιδρώντων χημειοροφάται στην επιφάνεια.

Αντιδραστήρες κατάλληλοι για την μελέτη ετεροκαταλυτικών δράσεων:

Για την κινητική μελέτη ετεροκαταλυτικών αντιδράσεων η χρήση των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου (batch) κρίνεται άστοχη. Αυτό δικαιολογείται καθώς η ύπαρξη στερεάς φάσης (καταλύτη) μέσα στον αντιδραστήρα δυσχεραίνει την απαιτούμενη καλή ανάμιξη της ρευστής φάσης. Από την άλλη πλευρά, οι ετεροκαταλυτικές αντιδράσεις είναι συνήθως εξαιρετικά ταχύς αντιδράσεις, με αποτέλεσμα η λήψη δειγμάτων από τον batch αντιδραστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα, έως ότου η αντίδραση περατωθεί, να θεωρηθεί από ανέφικτη έως αδύνατη. Είναι λοιπόν γίνετε η χρήση αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας, CSTR ή αυλωτού (PFR) αντιδραστήρα, ούτως ώστε να έχουμε την ευχέρεια 'άπειρου' χρόνου για την λήψη πειραματικών μετρήσεων, ανεξάρτητα από το πόσο ταχεία είναι η αντίδραση. Η καλή ανάμιξη της ρευστής φάσης σε αυτούς τους αντιδραστήρες μπορεί να εξασφαλιστεί μέσω ρύθμισης της ροής των αντιδρώντων δια μέσου της κλίνης του καταλύτη.

Πειραματικό Μέρος:

Στο πείραμα μελετήθηκε κινητικά η παρακάτω αντίδραση:



Καταλύτες:

C1= 0,5wt% Pt | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

C2= 0,5wt% Pt | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 9,7 wt % Ba

C3= 0,5wt% Pt | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 15,2 wt % Ba

α/α	T (°C)	1/T(K ⁻¹)	TOF-N ₂ (s ⁻¹)	TOF-CO ₂ (s ⁻¹)	TOF-N ₂ O(s ⁻¹)	S _{N2} (%)
Καταλύτης C1						
1	316	0,001697	0,011	0,021	0,118	8,527
2	345	0,001618	0,043	0,064	0,182	18,111
3	369	0,001517	0,054	0,086	0,236	18,621
4	365	0,001567	0,077	0,099	0,275	21,875
5	405	0,001475	0,120	0,130	0,315	27,586
6	431	0,001424	0,185	0,173	0,336	35,509
7	447	0,001389	0,293	0,228	-	-
8	472	0,001342	0,521	0,336	-	-
Καταλύτης C2						
9	308	0,001721	0,029	0,042	0,114	20,280
10	321	0,001683	0,057	0,085	0,127	30,978
11	350	0,001605	0,034	0,327	0,227	13,027
12	380	0,001531	1,187	0,977	0,425	73,635
13	400	0,001486	2,054	1,693	0,565	78,427
14	435	0,001412	6,724	5,393	1,017	86,862
15	457	0,001370	20,20	15,84	1,182	94,472

Καταλύτης C3						
16	304	0,001733	0,060	0,090	0,241	19,934
17	325	0,001672	0,241	0,271	0,332	42,059
18	353	0,001597	0,965	0,904	0,664	52,239
19	380	0,001531	3,029	2,516	1,060	74,077
20	404	0,001477	8,155	6,319	1,782	82,067
21	455	0,001373	60,81	44,43	3,765	94,170

Πίνακας 1: πειραματικές κινητικές μετρήσεις στους καταλύτες C1, C2, C3

$$1/T = 1/(T+273)$$

TOF: αριθμός μορίων προϊόντων ανενεργή θέση καταλύτη ανά δευτερόλεπτο.

Η εκλεκτικότητα που παρουσίασε το σύστημα προς παραγωγή N₂ υπολογίστηκε από την εξής σχέση:

$$S_{N_2}(\%) = \frac{TOF_{N_2}}{TOF_{N_2} + TOF_{N_2O}} \cdot 100$$

και όσο μεγαλύτερη η εκλεκτικότητα τόσο καλύτερος είναι ο καταλύτης.

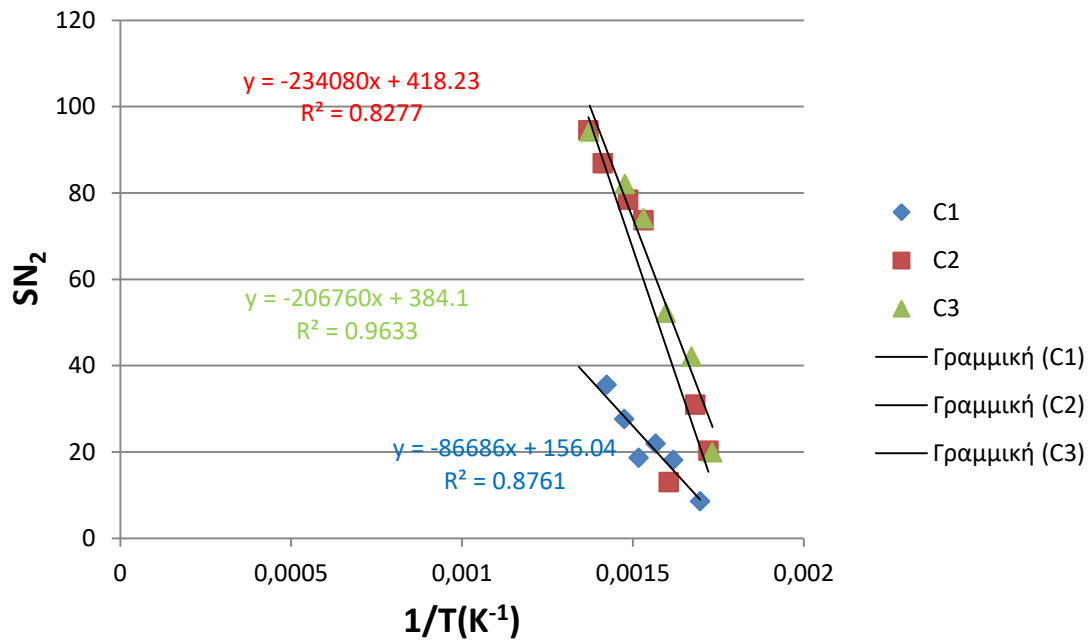
Για τον σχεδιασμό των διαγραμμάτων Arrhenius πρώτα πρέπει να υπολογίσουμε τις τιμές lnTOF-N₂, lnTOF-CO₂ και lnTOF-N₂O οι οποίες προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα του παραπάνω πίνακα, συνεπώς έχουμε:

α/α	T(°C)	1/T(K ⁻¹)	ln(TOF-N ₂)	ln(TOF-CO ₂)	ln(TOF-N ₂ O)	S _{N2}
Καταλύτης C1						
1	316	0,001697	-4,50986	-3,86323	-2,13707	8,527
2	345	0,001618	-3,14656	-2,74887	-1,70375	18,111
3	369	0,001517	-2,91877	-2,45341	-1,44392	18,621
4	365	0,001567	-2,56395	-2,31264	-1,29098	21,875
5	405	0,001475	-2,12026	-2,04022	-1,15518	27,586

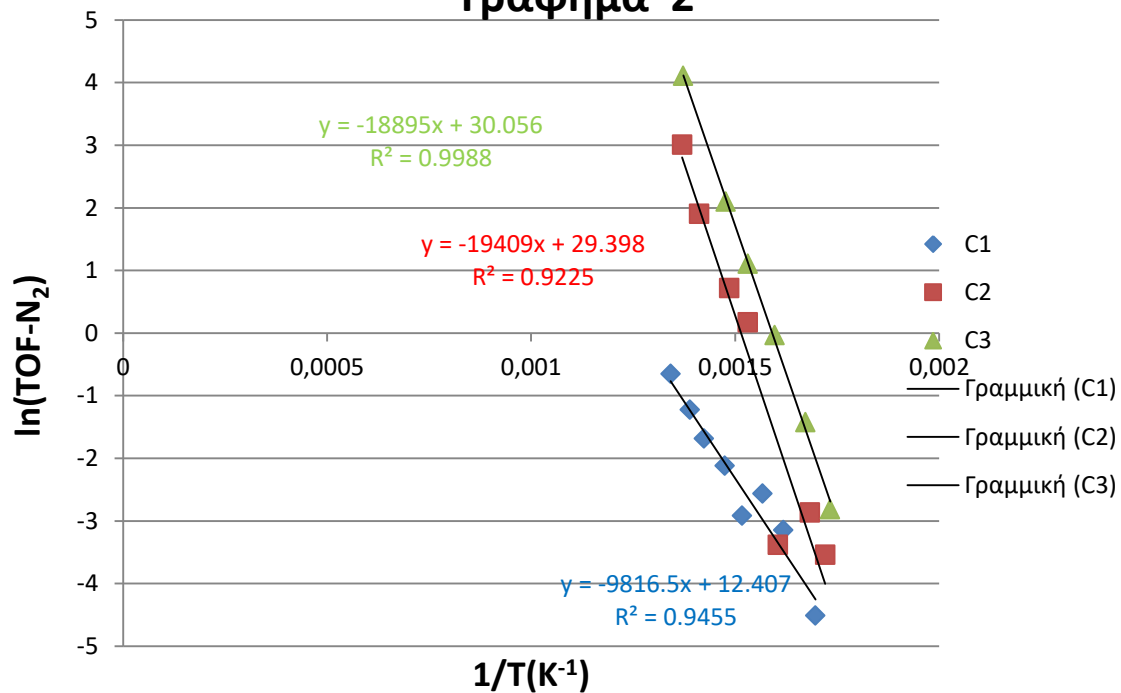
6	431	0,001424	-1,6874	-1,75446	-1,09064	35,509
7	447	0,001389	-1,22758	-1,47841	-	-
8	472	0,001342	-0,65201	-1,09064	-	-
Καταλύτης C2						
9	308	0,001721	-3,54046	-3,17009	-2,17156	20,280
10	321	0,001683	-2,8647	-2,4651	-2,06357	30,978
11	350	0,001605	-3,38139	-1,1178	-1,48281	13,027
12	380	0,001531	0,171429	-0,02327	-0,85567	73,635
13	400	0,001486	0,719789	0,526502	-0,57093	78,427
14	435	0,001412	1,905683	1,685102	0,016857	86,862
15	457	0,001370	3,005683	2,762538	0,167208	94,472
Καταλύτης C3						
16	304	0,001733	-2,81341	-2,40795	-1,42296	19,934
17	325	0,001672	-1,42296	-1,30564	-1,10262	42,059
18	353	0,001597	-0,03563	-0,10093	-0,40947	52,239
19	380	0,001531	1,108233	0,92267	0,058269	74,077
20	404	0,001477	2,098631	1,843561	0,577736	82,067
21	455	0,001373	4,107754	3,793915	1,325748	94,170

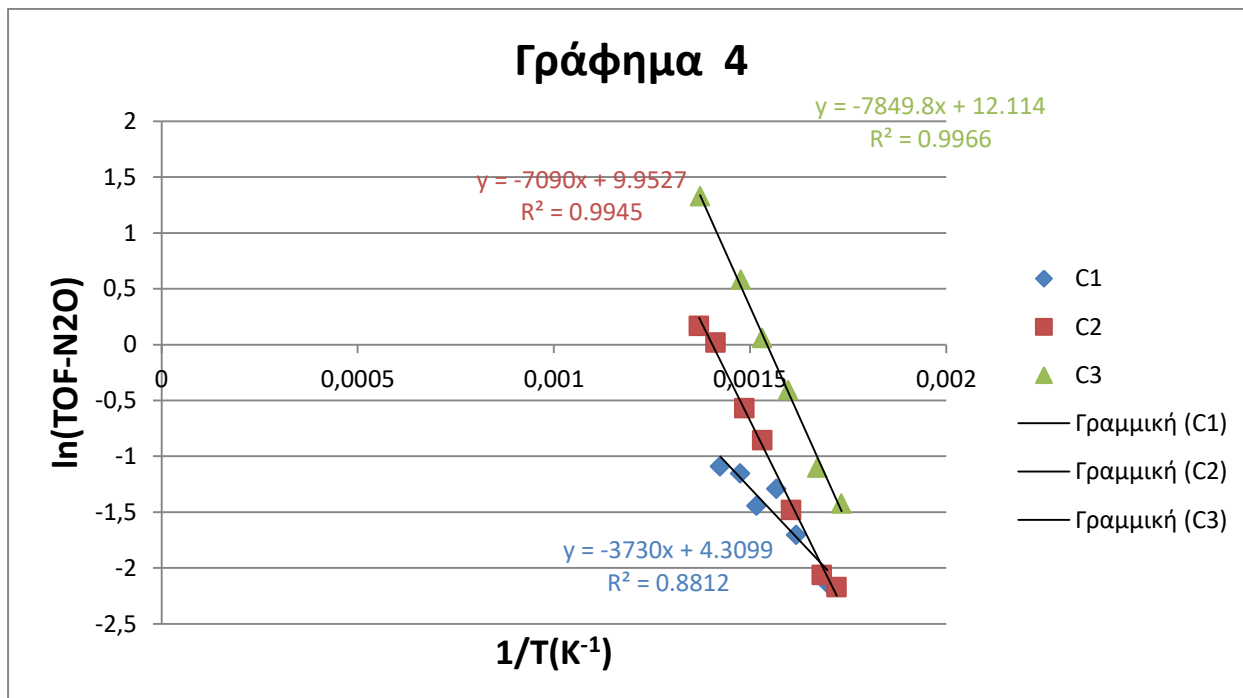
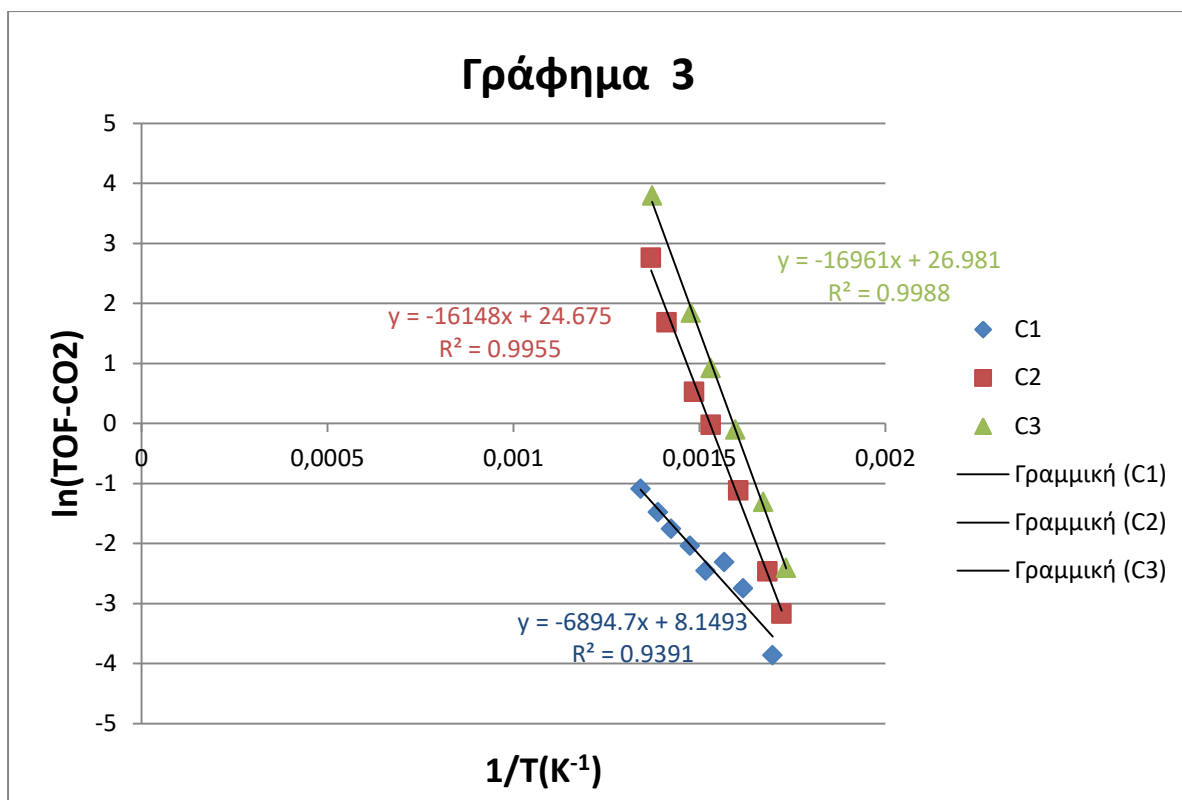
Πίνακας 2

Γράφημα 1



Γράφημα 2





Από τα διαγράμματα Arrhenius που σχεδιάσαμε, υπολογίσαμε τις ενέργειες ενεργοποίησης, πολλαπλασιάζοντας την κλίση της κάθε ευθείας με τον αριθμό $R=0,008314 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

Αυτό αποδεικνύεται ως εξής:

$$k=k_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R*T}$$

η εξίσωση ευθείας είναι της μορφής $y=B+Ax$, όπου:

$$A = -\frac{E_a}{R} \quad B = \ln k_0$$

Φαινόμενες Ενέργειες Ενεργοποίησης: $E_a = -A * R$

Προεκθετικοί παράγοντες: $k_0 = e^B$

Φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης (kJ/mol). [NO]=1,3%, [C ₃ H ₆]=0,3%			
Καταλύτης	N ₂	CO ₂	N ₂ O
C1	81.61	57.32	31.01
C2	161.36	134.25	58.94
C3	157.09	141.01	65.26

Πίνακας 3: φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης

Προεκθετικοί παράγοντες των εξισώσεων Arrhenius			
Καταλύτης	N ₂	CO ₂	N ₂ O
C1	244507.19	3460.96	74.43
C2	5.85*10 ¹²	5.20*10 ¹⁰	21008.69
C3	1.13*10 ¹³	5.22*10 ¹¹	182407.78

Πίνακας 4: προεκθετικοί παράγοντες

Η εξίσωση Arrhenius είναι : $TOF(s^{-1}) = TOFo * \exp[E_a/RT]$.

Η θερμοκρασία T σε Kelvin θα είναι: $T = 273 + 375 = 648K$

Με βάση τα πιο πάνω:

Καταλύτης C1:

$$N_2: K = k_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} = 244507.19 * e^{-\frac{81,61}{0,008314*648}} \rightarrow K = 0,0645 \text{ s}^{-1}$$

$$CO_2: K = k_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} = 3460.96 * e^{-\frac{57,32}{0,008314*648}} \rightarrow K = 0,0829 \text{ s}^{-1}$$

$$N_2O: K = k_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} = 74.43 * e^{-\frac{31,01}{0,008314*648}} \rightarrow K = 0,2354 \text{ s}^{-1}$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία υπολογίζουμε τις τιμές K και για τους άλλους δύο καταλύτες. Τα αποτελέσματα είναι τα εξής:

Καταλύτες	N ₂	CO ₂	N ₂ O
C1	0,0645	0,0829	0,2354
C2	0,5749	0,7831	0,3725
C3	2,4533	2,2417	1,0007

το σχεδιασμό του ρυθμού TOF του N₂ ως συνάρτηση της % συγκέντρωσης του NO ([NO]) απο 0-1,5 για τους τρείς καταλύτες και για σταθερές [C₃H₆]=0.3% και T=648K θα υπολογίσουμε τα TOF-N₂, TOF-CO₂ και TOF-N₂O.

Καταλύτης C1:

Για [NO]=0% $\text{TOF-N}_2 = K_{\text{N}_2} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-N}_2 = 0$
 $\text{TOF-CO}_2 = K_{\text{CO}_2} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-CO}_2 = 0$
 $\text{TOF-N}_2\text{O} = K_{\text{N}_2\text{O}} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-N}_2\text{O} = 0$

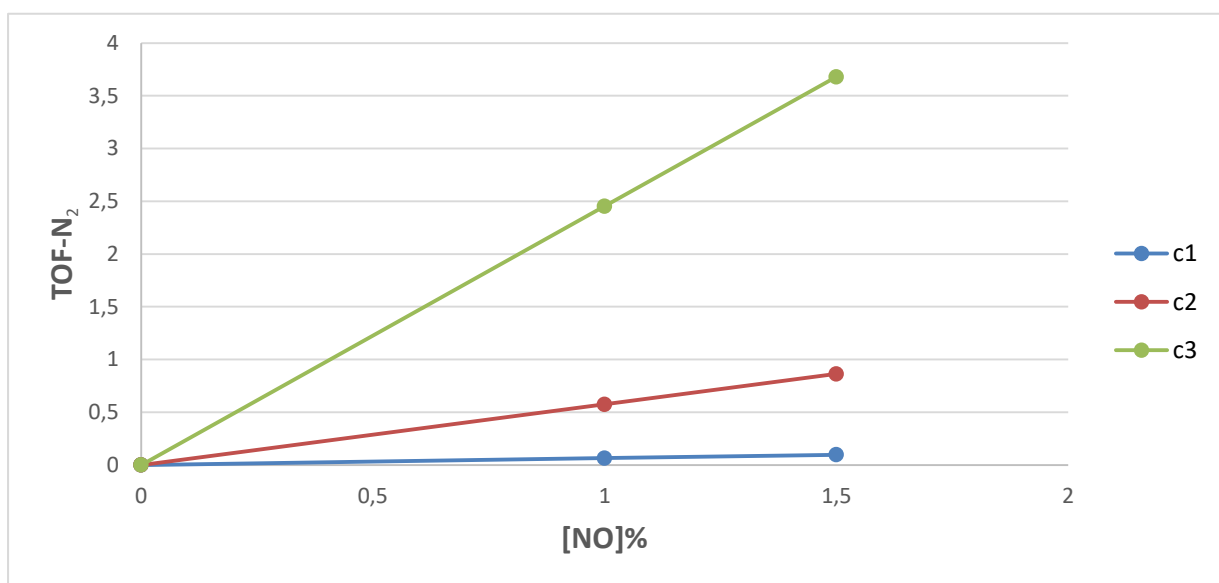
Για [NO]=1% $\text{TOF-N}_2 = K_{\text{N}_2} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-N}_2 = 0,0645 \cdot 1 = 0,0645$
 $\text{TOF-CO}_2 = K_{\text{CO}_2} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-CO}_2 = 0,0829 \cdot 1 = 0,0829$
 $\text{TOF-N}_2\text{O} = K_{\text{N}_2\text{O}} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-N}_2\text{O} = 0,2354 \cdot 1 = 0,2354$

Για [NO]=1,5% $\text{TOF-N}_2 = K_{\text{N}_2} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-N}_2 = 0,0645 \cdot 1,5 = 0,0967$
 $\text{TOF-CO}_2 = K_{\text{CO}_2} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-CO}_2 = 0,0829 \cdot 1,5 = 0,1243$
 $\text{TOF-N}_2\text{O} = K_{\text{N}_2\text{O}} \cdot [\text{NO}] \Rightarrow \text{TOF-N}_2\text{O} = 0,2354 \cdot 1,5 = 0,3531$

Με τον ίδιο τρόπο τα βρήκαμε και για τους άλλους δύο καταλύτες:

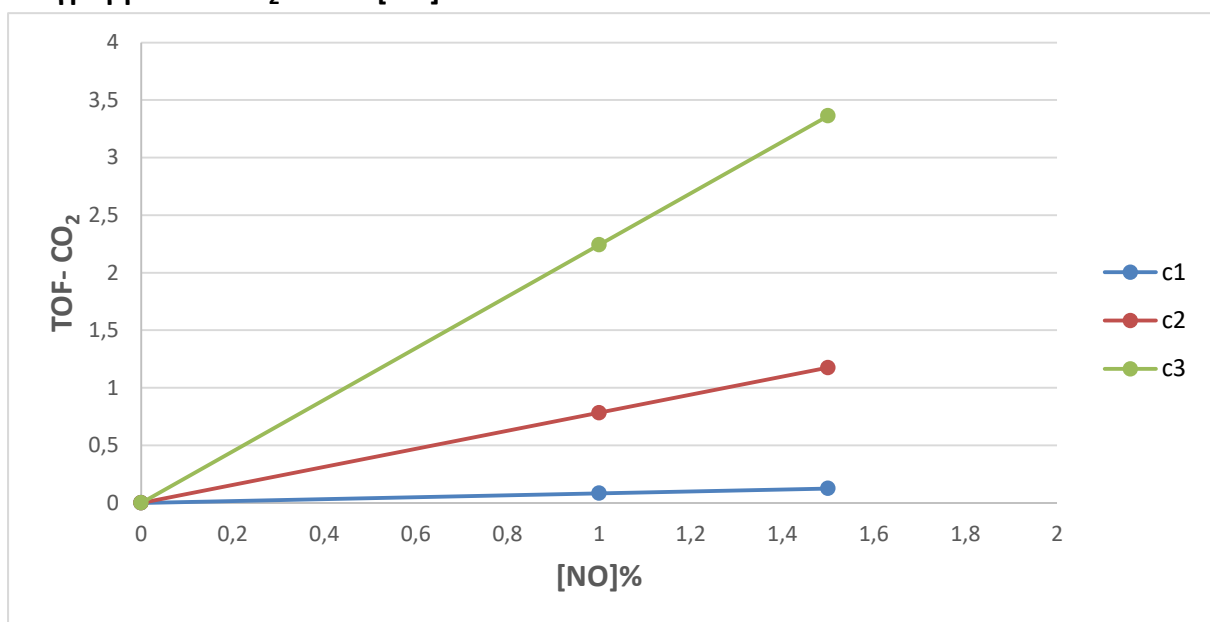
TOF-N ₂			
[NO]%	C1	C2	C3
0	0	0	0
1	0,0645	0,5749	2,4533
1,5	0,0967	0,8624	3,6800

Διάγραμμα TOF-N₂ έναντι [NO]%



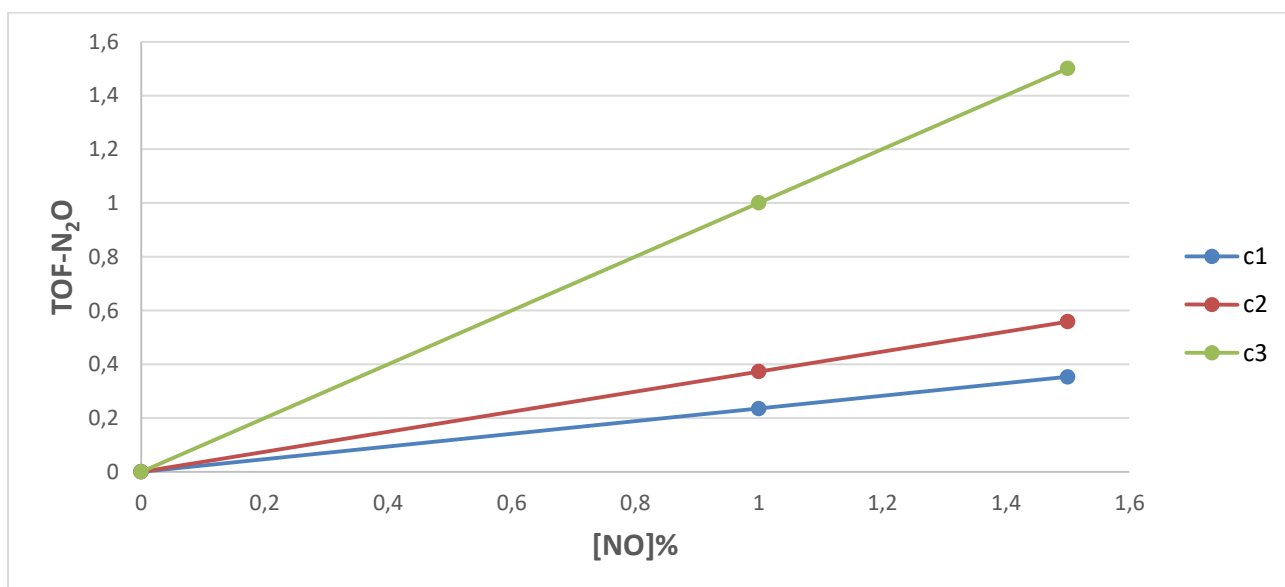
TOF- CO ₂			
[NO]%	C1	C2	C3
0	0	0	0
1	0,0829	0,7831	2,2417
1,5	0,1243	1,1746	3,3626

Διάγραμμα TOF-CO₂ έναντι [NO]%



TOF-N ₂ O			
[NO]%	C1	C2	C3
0	0	0	0
1	0,2354	0,3725	1,0007
1,5	0,3531	0,5587	1,5010

Διάγραμμα TOF-N₂O έναντι [NO]%



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα πιο πάνω γραφήματα και δεδομένου της όλης επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, βλέπουμε πως ο καταλύτης C3 είναι ο καλύτερο TOF, δηλαδή μεγαλύτερο αριθμό μορίων παραγόμενου προϊόντος ανά ενεργή θέση ανά δευτερόλεπτο. Στη συνέχεια είναι ο καταλύτης C2 και τέλος ο καταλύτης C1.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- http://www.chemistry.upatras.gr/~klouras/edu/chem_gen_lab_files/Labor_Seminar_Answers/Catalysts_Catalysis.pdf
- http://www.katalytes.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=83&Itemid=77