

5. ΜΕΛΕΤΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

5.1 Θεωρητικό Μέρος

Το θεωρητικό υπόβαθρο που αναπτύξαμε στην άσκηση 3 είναι αναπόσπαστο μέρος και της παρούσας συζήτησης. Ωστόσο, ορισμένα επιπλέον βασικά στοιχεία που αφορούν τις ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις και τις τεχνικές μέσω των οποίων τις μελετούμε, αξίζει να αναπτυχθούν εδώ.

Κατ' αρχήν ετερογενή αντίδραση χαρακτηρίζουμε εκείνη που λαμβάνει χώρα σε κάποια φάση διαφορετική από την ρευστή φάση στην οποία βρίσκονται τα αντιδρώντα, πχ στην επιφάνεια ενός στερεού. Η επιφάνεια του στερεού διαδραματίζει, συνήθως, ρόλο καταλύτη αυξάνοντας τον ρυθμό των αντιδράσεων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ένα μεγάλο ποσοστό των αντιδράσεων που επιτελούνται στην βιομηχανία για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων είναι καταλυτικές και από αυτές το μεγαλύτερο ποσοστό είναι ετερογενείς παρά ομογενείς καταλυτικές δράσεις. Η σημασία λοιπόν της κατανόησης της κινητικής και του μηχανισμού των ετεροκαταλυτικών αντιδράσεων είναι σημαντική για ένα Μηχανικό, καθόσον το μεγαλύτερο ποσοστό των χημικών αντιδραστήρων και διεργασιών που θα συναντήσει στα πλαίσια της δουλειάς του είναι ετερογενείς.

Μορφολογία των στερεών βιομηχανικών καταλυτών

Η μορφή ενός ετερογενούς βιομηχανικού χημικού αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (fixed bed), είναι συνήθως απλή. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχουν και πιο πολύπλοκοι και εξειδικευμένοι σχεδιασμοί αντιδραστήρων, όπως κινούμενης κλίνης, ρευστοστερεάς κλίνης, κλπ. Μέσα σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα είναι τοποθετημένος τυχαία (συνήθως) ένας μεγάλος αριθμός καταλυτικών σωματιδίων, το σχήμα των οποίων μπορεί να ποικίλει (πχ σφαιρικά, κυλινδρικά κλπ). Εάν εντοπίσουμε την προσοχή μας σε ένα τέτοιο

καταλυτικό κόκκο (κοινώς βιομηχανικό καταλύτη) μπορούμε να σταθούμε στα εξής:

Στις πλείστες των περιπτώσεων αυτός αποτελείται από:

(α) ένα αδρανές υλικό που ονομάζεται υποστρώμα (carrier ή support) υψηλού πορώδους και εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας (της τάξης των 100-500 m²/g), όπως για παράδειγμα γ-Al₂O₃, SiO₂, πάνω στο οποίο είναι διασπαρμένη η καταλυτικά ενεργή φάση.

(β) καταλυτικά ενεργή φάση. Είναι η φάση (ουσία) εκείνη στην επιφάνεια της οποίας, και σε ατομικό επίπεδο, θα λάβουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις, πάνω σε συγκεκριμένες θέσεις που ονομάζονται ενεργά κέντρα.

(γ) Σε ένα βιομηχανικό καταλύτη, εκτός του υποστρώματος και της ενεργούς φάσης, μπορούμε συχνά να συναντήσουμε και την χρήση κάποιας άλλης ουσίας που θα διασπαρθεί σε πολύ μικρές ποσότητες στην καταλυτική επιφάνεια (ή στον φορέα), με σκοπό την τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων της ενεργούς φάσης. Αυτές οι ουσίες ονομάζονται προωθητές ή ενισχυτές. Από μόνος του ένας προωθητής δεν τυγχάνει (συνήθως) καταλυτικών ιδιοτήτων για την συγκεκριμένη αντίδραση. Μπορεί όμως να εμφανίζει μια εξαιρετικά υψηλή ικανότητα τροποποίησης των ιδιοτήτων της ενεργούς φάσης.

Πάνω σε ένα τέτοιο βιομηχανικό καταλύτη διαδραματίζεται η χημική αντίδραση. Ωστόσο, δεν είναι μόνο αυτή καθ' εαυτή η χημική κινητική που καθορίζει το τελικό αποτέλεσμα της συμπεριφοράς του ρυθμού (ταχύτητας) ή και της εκλεκτικότητας του συστήματος καταλύτης/αντίδραση. Υφίσταται αλληλεπίδραση της εγγενούς χημικής κινητικής με άλλα φαινόμενα, όπως η μεταφορά μάζας και θερμότητας, τόσο στο περιβάλλον του καταλύτη από το ρευστό αντιδρών μίγμα προς αυτόν όσο και στο εσωτερικό (τους πόρους) αυτού. Ο συνδυασμός όλων αυτών των αλληλεπιδράσεων, των οποίων η συνεισφορά εξαρτάται σημαντικά από τις επικρατούσες λειτουργικές συνθήκες μέσα στον αντιδραστήρα (πίεση, θερμοκρασία, παροχές), θα καθορίσει τελικά την συνολική καταλυτική συμπεριφορά (ρυθμό αντίδρασης, εκλεκτικότητα) του κόκκου.

Όταν ένας ερευνητής μελετά την χημική κινητική μιας αντίδρασης πάνω σε ένα καταλύτη, για να έχουν τα αποτελέσματά του γενικότερη αξία, είναι υποχρεωμένος να μπορέσει να ‘απομονώσει’ την συνεισφορά αυτής καθ’ εαυτής της κινητικής από τους άλλους παράγοντες. Τα αποτελέσματά του δηλαδή να είναι απαλλαγμένα από συνεισφορές μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Να αναφέρονται σε αυτό που ονομάζουμε εγγενής κινητική: μια ιδιότητα αποκλειστικά του ζεύγους ενεργή φάση–αντίδραση. Έχοντας κατόπιν ο Μηχανικός τέτοια στοιχεία, δεδομένων των συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα που σχεδιάζει, μπορεί να προβλέψει μέσω εξισώσεων την συνεισφορά όλων των άλλων παραγόντων ή να βρει τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα του, σύμφωνα με μια καλά ανεπτυγμένη από τους χημικούς μηχανικούς μεθοδολογία που δίδεται σε βιβλία ‘Ανάλυσης και Σχεδιασμού Χημικών Αντιδραστήρων’ ή ‘Χημικών Διεργασιών’ (Chemical Reaction Engineering or Chemical Processes Design and Analysis) [2,3].

Για ένα ερευνητή της εγγενούς χημικής κινητικής ετεροκαταλυτικών αντιδράσεων, η χημική μηχανική έχει αναπτύξει μεθόδους και αρχές που εξασφαλίζουν την ελαχιστοποίηση των συνεισφορών μεταφοράς μάζας και θερμότητας σε σχετικά πειράματα κινητικής ετερογενών συστημάτων [2,3]. Όταν ακολουθηθούν αυτοί οι κανόνες και τα σχετικά τεστ, μπορούμε να εμπιστευθούμε τα αποτελέσματά μας ως αποτελέσματα αμιγούς (εγγενούς) χημικής κινητικής.

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. Βάση αυτής της ‘εικόνας’ έχουν αναπτυχθεί δυο βασικοί μηχανισμοί επιτέλεσης των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων. Είναι οι μηχανισμοί (συχνά ονομάζονται και μοντέλα ή πρότυπα) Langmuir-Hinshelwood 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.

Για μια γενική αντίδραση της μορφής



Τα παραπάνω πρότυπα μπορούν να περιγραφούν από τα στοιχειώδη βήματα (στοιχειώδεις αντιδράσεις) που δείχνονται στον Πίνακα 5.1

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Κινητικά πρότυπα L-H και E-R για τις ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Με X_1 και X_2 συμβολίζονται ενεργές θέσεις ρόφησης πάνω στην επιφάνεια.

Πρότυπα L-H	ΣΤΑΔΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	Πρότυπα E-R
$A(g) + X_1 \rightarrow A-X_1$ $B(g) + X_2 \rightarrow B-X_2$	προσρόφηση	$A(g) + X_1 \rightarrow A-X_1$
$A-X_1 + B-X_2 \rightarrow \Gamma-X_1 + X_2$	Επιφανειακή αντίδραση	$A-X_1 + B(g) \rightarrow \Gamma-X_1$
$\Gamma-X_1 \rightarrow \Gamma(g) + X_1$	Εκρόφηση	$\Gamma-X_1 \rightarrow \Gamma(g) + X_1$
$A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g)$	Συνολική αντίδραση	$A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g)$

Σκοπός των δυο προτύπων είναι να εκφράσουν τον ρυθμό της καταλυτικής αντίδρασης $r_s [mol/cm^2 s]$ συναρτήσει μετρήσιμων μεγεθών (πχ μερικών πιέσεων των αντιδρώντων ή και προϊόντων στην αέρια φάση, πάνω από τον καταλύτη). Τούτο διότι η πραγματική επιφανειακή συγκέντρωση (ή κάλυψη) των αντιδρώντων και προϊόντων δεν είναι μετρήσιμες, ιδίως κατά την διάρκεια της αντίδρασης σε ένα βιομηχανικό ή και εργαστηριακό αντιδραστήρα.

Με βάση αυτά τα πρότυπα θα προκύψουν διαφορετικές κινητικές εξισώσεις, ανάλογα με το πρότυπο που δεχόμαστε ότι ισχύει αλλά και ανάλογα με το πιο από τα στάδια (ρόφησης, επιφανειακής αντίδρασης ή εκρόφησης, που αναφέρονται στον Πίνακα 5.1) θα θεωρηθεί ως βραδύ και άρα ρυθμο-ρυθμιστικό στάδιο της συνολικής δράσης.

Από το πρότυπο E-R θα προκύψουν 3 διαφορετικές κινητικές εξισώσεις, ενώ από το πρότυπο L-H θα προκύψουν 4 εξισώσεις αν δεχθούμε ότι και τα δυο αντιδρώντα ροφιόνται στις ίδιες ενεργές θέσεις ($X_1 \equiv X_2$), και άλλες 4 αν δεχθούμε διαφορετικές θέσεις ρόφησης ($X_1 \neq X_2$).

Ακολουθεί η ανάλυση ενός τυπικού παραδείγματος από τις παραπάνω 11 περιπτώσεις. Οι υπόλοιπες 10 κινητικές εξισώσεις εξάγονται με την ίδια μεθοδολογία.

Εξίσωση ρυθμού για το πρότυπο L-H με βραδύ στάδιο την επιφανειακή αντίδραση και $X_1 \equiv X_2$.

Εφόσον γίνεται η παραδοχή ότι βραδύ στάδιο είναι η επιφανειακή αντίδραση, είναι αντιληπτό ότι όλα τα υπόλοιπα στάδια (ρόφησης, εκρόφησης) έχουν τον απαιτούμενο χρόνο ούτως ώστε να βρεθούν σε θερμοδυναμική ισορροπία κατά την διάρκεια επιτέλεσης της αντίδρασης σε μόνιμη κατάσταση. Έτσι εάν θεωρήσουμε τις καλύψεις $\theta_A, \theta_B, \theta_\Gamma$ των A, B και Γ αντίστοιχα στην επιφάνεια και θ_v το ποσοστό των κενών θέσεων της επιφάνειας, μπορούμε να γράψουμε:



όπου K_A, K_B, K_Γ είναι οι σταθερές ισορροπίας ρόφησης (και όχι κινητικές σταθερές) για την ρόφηση-εκρόφηση των A, B και Γ αντίστοιχα, ενώ k_s και k'_s οι κινητικές σταθερές της πρόσω και αμφίδρομης, αντίστοιχα, επιφανειακής αντίδρασης.

Οι παραπάνω σχέσεις εάν συνδυαστούν με το ισοζύγιο των ενεργών θέσεων της επιφάνειας που γράφεται ως:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_\Gamma + \theta_v = 1 \quad (5.2)$$

θα δώσουν:

$$\theta_v = 1/(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma) \quad (5.3).$$

Συνδυασμός πλέον της (5.3) με κάθε εξίσωση ξεχωριστά από το παραπάνω σετ εξισώσεων, δίνει τις καλύψεις των συστατικών στην επιφάνεια συναρτήσει μετρήσιμων μεγεθών:

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma) \quad (5.4a)$$

$$\theta_B = K_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma) \quad (5.4b)$$

$$\theta_\Gamma = K_\Gamma P_\Gamma / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma) \quad (5.4c)$$

Τελικά, εισάγοντας τις εξισώσεις (5.4) στην $r_S = k_S \theta_A \theta_B - k'_S \theta_\Gamma \theta_v$ παίρνουμε:

$$r_S = (k_S K_A K_B P_A P_B - k'_S K_\Gamma P_\Gamma) / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma)^2 \quad (5.5),$$

δηλαδή μια κινητική εξίσωση αρκετά πολύπλοκη, η οποία όμως περιέχει μόνο μετρήσιμες ποσότητες (μερικές πιέσεις των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος).

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι η πολύπλοκη κινητική εξίσωση (5.5), συχνά, και ανάλογα με τις συνθήκες που γίνεται η αντίδραση, μπορεί να εκφυλιστεί σε απλούστερες μορφές, όπως για παράδειγμα:

Εάν υποθέσουμε ότι η επιφανειακή αντίδραση οδεύει κατά κύριο λόγο προς τα δεξιά (αμελητέος ο όρος $k_s\theta_T\theta_v$) και ότι η τάση ρόφησης και των τριών συστατικών A, B και Γ στις επικρατούσες συνθήκες είναι μικρή (ήτοι όλα οι όροι $K_A P_A$, $K_B P_B$ και $K_T P_T$ είναι αμελητέοι σε σύγκριση με την μονάδα, τότε η (5.5) γίνεται απλά:

$$r_s = k_s K_A K_B P_A P_B = k P_A P_B \quad (5.6).$$

Με άλλα λόγια, στις συνθήκες αυτές η συνολική καταλυτική αντίδραση εμφανίζεται δηλαδή ως αντίδραση πρώτης τάξης προς το κάθε αντιδρών. Εάν μάλιστα θεωρήσουμε επιπλέον ότι η αντίδραση γίνεται υπό σταθερή μερική πίεση ενός εκ των αντιδρώντων (πχ του B) παίρνουμε μια ακόμα απλούστερη κινητική εικόνα για το σύστημά μας:

$$r_s = (k_s K_B) K_A P_A P_B = k' P_A \quad (5.7).$$

δηλαδή η αντίδραση εμφανίζεται ψευδοπρώτης τάξης ως προς το A (του B διατηρουμένου σταθερού).

Αντιδραστήρες κατάλληλοι για την μελέτη ετεροκαταλυτικών δράσεων

Για την κινητική μελέτη ετεροκαταλυτικών αντιδράσεων η χρήση των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου (batch) κρίνεται άστοχη. Οι λόγοι είναι προφανείς: 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, πρέπει να θεωρηθεί από ανέφικτη έως αδύνατη.

Είναι λοιπόν απαραίτητη η χρήση αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας, CSTR ή αυλωτού (PFR) αντιδραστήρα, όπου η αντίδραση θα χωρεί απρόσκοπτα σε μόνιμη κατάσταση, δίνοντάς μας την ευχέρεια άπειρου θεωρητικά 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. Από τους δυο αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας που αναφέραμε, η προτίμηση του αυλωτού αντιδραστήρα, ο οποίος μάλιστα θα λειτουργεί σε **διαφορικές συνθήκες** (συνθήκες μικρών μετατροπών, $x < \sim 15\%$), είναι σχεδόν ο κανόνας.

Κάτω από τέτοιες συνθήκες λειτουργίας ενός αυλωτού αντιδραστήρα, ο ρυθμός της επιτελούμενης σε αυτόν καταλυτικής αντίδρασης θα δίνεται από την σχέση

$$r_A \cong \frac{F_V}{V} (C_{A,in} - C_{A,out}) \quad [=] \text{mol} / \text{cm}^3 \text{s} \quad (5.8).$$

όπου F_V ($[=] \text{cm}^3 / \text{s}$) η συνολική ογκομετρική παροχή του αντιδρώντος μίγματος δια μέσου του αντιδραστήρα, V ο όγκος του αντιδραστήρα, και $C_{A,in}$, $C_{A,out}$ η συγκέντρωση του αντιδρώντος Α στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

Συναρτήσει της συνολικής γραμμομοριακής παροχής F_m ($[=] \text{mol} / \text{s}$) και των γραμμομοριακών κλασμάτων του Α στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα, $y_{A,in}$ και $y_{A,out}$ αντίστοιχα, η σχέση (5.8) γράφεται:

$$r_A = F_m (y_{A,in} - y_{A,out}) \quad (5.9)$$

5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κινητική μελέτη ετεροκαταλυτικής αντίδρασης σχετιζόμενη με τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η επεξεργασία αέριων εκπομπών αυτοκινήτων ή βιομηχανικών μονάδων σε καταλυτικούς μετατροπείς (καταλυτικά φίλτρα) για την καταστροφή επικίνδυνων ρύπων, όπως τα NO_x , CO , SO_x και υδρογονανθράκων, είναι μια

πλατιά χρησιμοποιούμενη τεχνολογία [4]. Έτσι 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. Στο παρόν πείραμα θα μελετήσουμε την ταυτόχρονη καταλυτική καταστροφή των ρύπων NO και ενός υδρογονάνθρακα (C₃H₆), πάνω σε καταλύτη Pt ο οποίος είναι υποστηριγμένος σε πορώδη αλούμινα (γ-Al₂O₃) και ενισχυμένος από μια αλκαλική γαία (το Ba).

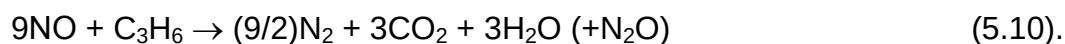
Η συσκευή που θα χρησιμοποιήσουμε για την κινητική μελέτη της αντίδρασης είναι αυτή που απεικονίζεται στα Σχήματα 5.1 και 5.2. Είναι μια πολύπλοκη συσκευή η οποία δύναται να λειτουργεί σε συνεχή βάση, όπως ένα εργοστάσιο. Περιλαμβάνει:

(α) **τμήμα τροφοδοσίας (feed unit)**, όπου φιάλες υψηλών πιέσεων με τα απαραίτητα αντιδρώντα τροφοδοτούν μια μονάδα ανάμιξης και μέτρησης παροχών όπου θα δημιουργείται το απαραίτητο αντιδρών μίγμα.

(β) **μονάδα αντιδραστήρα (reactor unit)**, όπου θα οδηγείται το αντιδρών μίγμα στον υφιστάμενο αντιδραστήρα για να αντιδράσει. Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται με ειδικό φούρνο και η θερμοκρασία του ελέγχεται συνεχώς με κατάλληλο μετρητή. Τα προϊόντα της αντίδρασης οδεύουν προς το τμήμα ανάλυσης.

(γ) **τμήμα ανάλυσης (analysis unit)**, που περιλαμβάνει διάφορα όργανα υψηλής πιστότητας και συνεχούς λειτουργίας για την ανάλυση τόσο των δημιουργηθέντων αντιδρώντων μιγμάτων όσο και των ροών που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα (προϊόντων). Η συσκευή στην οποία θα γίνουν τα παρόντα πειράματα, στο τμήμα ανάλυσης περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο (του οίκου SHIMADZU) και αναλυτή NO_x που βασίζεται στην χημειοφωταύγεια (του οίκου Thermo Environmental Instruments).

Στην συσκευή αυτή θα μελετήσετε κινητικά την αντίδραση



Είναι μια σπουδαία από περιβαλλοντική άποψη αντίδραση καθόσον λαμβάνει χώρα μέσα στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων και έχει ως στόχο την ταυτόχρονη καταστροφή δυο σημαντικών ρύπων που εκπέμπουν τα αυτοκίνητα, του NO και των ακόρεστων υδρογονανθράκων, μετατρέποντάς τους σε ακίνδυνα N_2 , H_2O και CO_2 [4]. Ωστόσο η αντίδραση αυτή παράγει ως ανεπιθύμητο παραπροϊόν N_2O , του οποίου ο έλεγχος είναι ένα θέμα που απασχολεί ερευνητικά αρκετούς επιστήμονες.

Η εν λόγω αντίδραση θα μελετηθεί όπως αναφέραμε σε καταλύτες Pt/γ- Al_2O_3 προωθημένους με βάριο (Ba). Πρόσφατες μελέτες της ερευνητικής μας ομάδας [5,6] έδειξαν ότι η προώθηση των ευγενών μετάλλων με αλκάλια ή αλκαλικές γαίες οδηγεί σε μια νέα γενιά καταλυτών, εξαιρετικά δραστικών στην εν λόγω αντίδραση, και υψηλά εκλεκτικών προς παραγωγή N_2 αντί για N_2O , δίνοντας έτσι μια μεγάλη ελπίδα για τον πιο αποτελεσματικό έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από το αυτοκίνητο.

Όργανα και ουσίες

- Η συσκευή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1
- Φιάλες υψηλής πίεσης με αέρια C_3H_6 , H_2 , CO, NO, O_2 , He για την επεξεργασία των καταλυτών κατά την παρασκευή τους, την λειτουργία των οργάνων και την δημιουργία των αντιδρώντων μιγμάτων της προς μελέτη αντίδρασης.
- Ροόμετρα μάζας για τον έλεγχο των ροών
- Αέριος Χρωματογράφος
- Αναλυτής χημειοφωταύγειας NOx
- Ζυγός υψηλής ακρίβειας
- Φούρνοι θερμοστοιχεία και εκλεχτές θερμοκρασίας
- Τροφοδοτικά ρεύματος
- Αντιδραστήρες quartz
- Συσκευή μαγνητικής ανάδευσης και θέρμανσης
- Ροόμετρο φουσαλίδας
- H_2PtCl_6 (εξαχλωριοπλατινικό οξύ) και άλλα χημικά αντιδραστήρια
- Σκόνη γ- Al_2O_3
- Νιτρικά άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών

- Φούρνος επεξεργασίας καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες
- Ποτήρια ζέσεως



Σχήμα 5.1: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης όπου πραγματοποιούνται τα πειράματα κινητικών μελετών.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**Παρασκευή καταλυτών, προεπεξεργασία τους και φόρτιση αντιδραστήρων**

Οι προωθημένοι με Ba καταλύτες υποστηριγμένου σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ λευκόχρυσου παρασκευάζονται με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation). Προς τούτο διαλύματα εξαχλωριοπλατινικού οξέος και νιτρικού βαρίου καθορισμένων συστάσεων προστίθενται σε ζυγισμένη ποσότητα φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (σε μορφή σκόνης) που είναι αναμεμιγμένος με νερό και αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα. Οι συστάσεις των διαλυμάτων και η ποσότητα που θα χρησιμοποιήσουμε είναι προμελετημένη, ώστε να επιτύχουμε την επιθυμητή σύσταση του καταλύτη σε ενεργή φάση και προωθητή. Στην παρούσα περίπτωση επιζητούμε να παράγουμε καταλύτες με 0.5wt% Pt και διάφορες κατά βάρος συστάσεις σε προωθητή Ba.

Το μίγμα (φορέα, καταλύτη, προωθητή) θερμαίνεται και αναδεύεται συνεχώς έως πήξεως. Κατόπιν μεταφέρεται σε ξηραντήρα, ξηραίνεται ολονυκτίως και κατόπιν σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας όπου θα επεξεργαστεί σε ατμόσφαιρα αέρα και $T=600^\circ\text{C}$ για 8 ώρες. Ακολουθεί αναγωγή του καταλύτη με H_2 σε 400°C για μία ώρα σε ειδική συσκευή ελεγχόμενης ροής H_2 .

Μετά το τέλος της παραπάνω προεργασίας, ο καταλύτης τοποθετείται σε ειδικό αντιδραστήρα όπου θα τροφοδοτηθεί με μίγμα αντιδρώντων τυπικής σύστασης και θα κρατηθεί σε αυτές τις συνθήκες αντίδρασης και σε θερμοκρασία $T=600^\circ\text{C}$ για τουλάχιστον 2 μέρες. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει στον καταλύτη να αποκτήσει σταθερότητα συμπεριφοράς μη εξαρτώμενη από πιθανές αναδιατάξεις της ενεργής φάσης και του προωθητή ή από μη ολοκληρωμένη απομάκρυνση ουσιών (precursors) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της παρασκευής του. Την διαδικασία αυτή ακολουθεί κοσκίνισμα του καταλύτη με κόσκινα διαφόρου μεγέθους οπών, ώστε να επιλέξουμε σωματίδια συγκεκριμένου μεγέθους για την φόρτιση του αντιδραστήρα. Φορτίζουμε τον αντιδραστήρα με $\sim 10\text{mg}$ καταλύτη συγκεκριμένης κοκκομετρίας. Η καταλυτική αυτή κλίνη τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα μεταξύ δυο διαχωριστήρων που έχουν φτιαχτεί από υαλοβάμβακα Quartz. Ο αντιδραστήρας αναρτάται στην συσκευή ροής και

ένα θερμοστοιχείο τύπου K εισχωρεί στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης για τον συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας.

Απόκτηση κινητικών δεδομένων

Παρασκευάστηκαν τρεις καταλύτες 0.5wt%Pt/γ-Al₂O₃ με διαφορετική φόρτιση σε προωθητή Ba ο κάθε ένας, όπως δείχνεται στον Πίνακα (5.2). Ακολουθήθηκε η επεξεργασία αναγωγής και σταθεροποίησης της συμπεριφοράς των καταλυτών όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Κατόπιν, οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως προς την ενεργή επιφάνεια με την μέθοδο της χημικής ρόφησης H₂. Τα σχετικά αποτελέσματα παρατίθενται και αυτά στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Προωθημένοι με Ba καταλύτες 0.5wt%Pt/γ-Al₂O₃ και χαρακτηριστικά τους

Κωδικός καταλύτη	Φόρτιση σε Ba (wt%)	Ενεργή επιφάνεια (μmol Pt/g _{κατ})*	Διασπορά** ενεργούς φάσης (%)
C1	0	14.0	55
C2	9.7	10.9	43
C3	15.2	5.36	21

* Η ενεργή επιφάνεια εκφράζει τον αριθμό των ενεργών θέσεων (ατόμων στην παρούσα περίπτωση) του λευκοχρύσου, σε mmol) που βρίσκονται επιφανειακά των κρυσταλλιτών Pt.

** Η διασπορά ορίζεται ως το πηλίκο των επιφανειακών ατόμων Pt διά τα ολικά άτομα Pt που απαρτίζεται ο καταλύτης. Διασπορά ίση με 1 (100%) σημαίνει ότι διασπείραμε την ενεργό φάση (Pt) σε ατομικό επίπεδο πάνω στον καταλύτη. Ενώ διασπορά <1 σημαίνει δημιουργία συσσωματωμάτων (κρυσταλλιτών) Pt πάνω στον φορέα.

Φορτίζουμε τρεις αντιδραστήρες με ποσότητα 8mg από τον κάθε καταλύτη και μελετάμε σε κάθε αντιδραστήρα την επίδραση της θερμοκρασία στον ρυθμό για να εξάγουμε, από την συμπεριφορά Arrhenius των καταλυτών, τις σχετικές ενέργειες ενεργοποίησης. Η πειραματική αυτή διαδικασία έχει ως ακολούθως:

Διοχετεύουμε διαμέσου του αντιδραστήρα ένα μίγμα αντιδρώντων σταθερής σύστασης [NO]=1.3%, [C₃H₆]=0.3%. Μεταβάλλουμε την θερμοκρασία από 250-

500°C, βηματικά, και σε κάθε θερμοκρασία θα σταματήσουμε για ~30min ώστε να έλθει το σύστημα σε μόνιμη κατάσταση. Μετράμε προσεκτικά μέσω του αέριου χρωματογράφου (και του NOx αναλυτή αν χρειαστεί) την σύσταση των προϊόντων που εξέρχονται του αντιδραστήρα. Προσέχουμε ώστε σε κάθε περίπτωση οι μετατροπές να είναι μικρότερες του ~10%. Εάν δεν μπορεί να επιτευχθεί αυτό καθώς αυξάνουμε την θερμοκρασία, αυξάνουμε αναλογικά τις παροχές των αντιδρώντων και του αραιωτικού He στην είσοδο (ήτοι την συνολική παροχή) ώστε να επαναφέρουμε την μετατροπή στο επιθυμητό επίπεδο, προσέχοντας να μην αλλάξουμε την σύσταση του αντιδρώντος μίγματος. Δεν ξεχνάμε φυσικά σε κάθε κινητική μέτρηση να μετράμε με το ροόμετρο φουσαλίδας και την συνολική παροχή, ώστε να μπορούμε να υπολογίσουμε τους ρυθμούς.

Ακολουθώντας την παραπάνω περιγραφείσα πειραματική διαδικασία αποκτήσαμε το παρακάτω σετ πειραματικών μετρήσεων (Πίνακας 5.3):

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3: Πειραματικές κινητικές μετρήσεις στους καταλύτες C1, C2 και C3. Επίδραση της T στους ρυθμούς παραγωγής N_2 , CO_2 και N_2O .

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		0.011	0.021	0.118	
2	345		0.043	0.064	0.182	
3	369		0.054	0.086	0.236	
4	365		0.077	0.099	0.275	
5	405		0.120	0.130	0.315	
6	431		0.185	0.173	0.336	
7	447		0.293	0.228	-	
8	472		0.521	0.336	-	
Καταλύτης C2						
9	308		0.029	0.042	0.114	
10	321		0.057	0.085	0.127	
11	350		0.034	0.327	0.227	

12	380		1.187	0.977	0.425	
13	400		2.054	1.693	0.565	
14	435		6.724	5.393	1.017	
14	457		20.20	15.84	1.182	
Καταλύτης C3						
16	304		0.060	0.090	0.241	
17	325		0.241	0.271	0.332	
18	353		0.965	0.904	0.664	
19	380		3.029	2.516	1.060	
20	404		8.155	6.319	1.782	
21	455		60.81	44.43	3.765	

- * Στα πρωτότυπα πειράματα οι ρυθμοί μετρώνται σε $\mu\text{mol/s}$ (βλέπετε σχέση 5.9). Διαιρώντας και με την ποσότητα του καταλύτη με την οποία φορτώσαμε τον αντιδραστήρα γίνονται σε $\mu\text{mol/g}_{\text{κατ}}\text{s}$. Ωστόσο στον παρόν πίνακα δίδονται σε όρους TOF (turnover frequency: ρυθμός αναστροφής) που είναι ο πιο επίσημος επιστημονικός τρόπος παρουσίασης των ρυθμών. Ο ρυθμός εκφρασμένος ως TOF εκφράζει στην ουσία τον : “αριθμό μορίων παραγόμενου προϊόντος ανά ενεργή θέση καταλύτη ανά δευτερόλεπτο”. Έτσι εάν έχουμε τους ρυθμούς σε $\mu\text{mol/g}_{\text{κατ}}\text{s}$, δεν έχουμε παρά να διαιρέσουμε αυτές τις τιμές με την τιμή της ενεργής επιφάνειας (εκφρασμένης σε μονάδες $\mu\text{mol/g}_{\text{κατ}}$) του εκάστοτε καταλύτη που δόθηκαν στην τρίτη στήλη του Πίνακα 5.2, παίρνοντας έτσι τους ρυθμούς ως TOF.

Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Η χρωματογραφία εκφράζει μια ποικιλία από διεργασίες, που όλες στηρίζονται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση, ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Στην αέρια χρωματογραφία, η κινητή φάση είναι η αέρια. Το προς μελέτη δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο και το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του

δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε έναν θερμοστατούμενο φούρνο.

Για την πραγματοποίηση του παρόντος πειράματος διατίθεται χρωματογράφος αερίων (Shimadzu 14B) εφοδιασμένος με δύο στήλες, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα για την ολοκλήρωση των κορυφών έκλουσης των διάφορων συστατικών του αερίου μίγματος προς συγκεντρώσεις (Σχήμα 5.2). Για την δειγματοληψία χρησιμοποιείται εξάπορτη βαλβίδα 1/16", βρόγχου χωρητικότητας 0.5 ml, ενώ εναλλακτικά υπάρχει χώρος έκχυσης των αερίων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται He με ροή 25 ml/min σε κάθε στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των απαερίων είναι η Porapak-N και η Molecular Sieve 5A. Οι δύο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η εναλλαγή τους επιτυγχάνεται μέσω μίας τετράπορτης βαλβίδας. Η Molecular Sieve 5A λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά (80°C) και διαχωρίζει τα O₂, N₂ και CO, ενώ η Porapak-N λειτουργεί με πρόγραμμα ανόδου της θερμοκρασίας (80°C → 120°C) και επιτρέπει τον διαχωρισμό των CO₂, N₂O και C₃H₆.



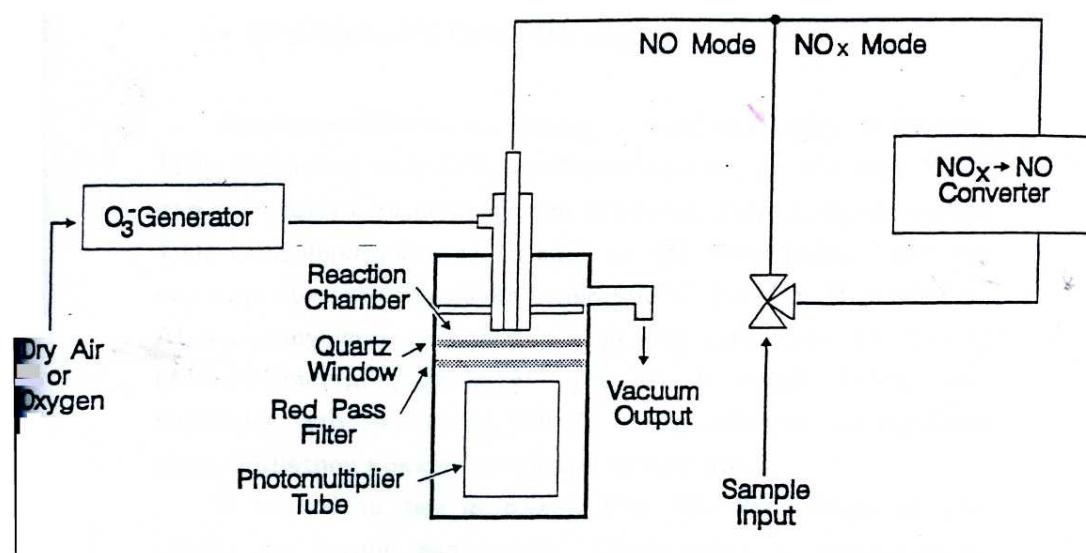
Σχήμα 5.2: Ο χρωματογράφος αερίων Shimadzu 14B

Αρχή λειτουργίας αναλυτή NO_x

Για την ανίχνευση των NO_x χρησιμοποιείται κατάλληλος αναλυτής NO_x, ο οποίος λειτουργεί με βάση την αρχή της χημειοφωταύγειας. Η αντίδραση του NO και ενός ισχυρού οξειδωτικού, όπως το O₃, έχει ως αποτέλεσμα την ηλεκτρονική διέγερση των μοριακών ειδών, τα οποία εκπέμπουν ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας επιστρέφοντας στην αρχική τους κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:



Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η συγκέντρωση των NO_x του δείγματος με βάση την ποσότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας του αναλυτή των οξειδίων του αζώτου και στο Σχήμα 5.4 απεικονίζεται ο αναλυτής NO_x Signal series 4000, ο οποίος διατίθεται στο εργαστήριό μας και χρησιμοποιείται για τα παρόντα πειράματα.



Σχήμα 5.3 : Αρχή λειτουργίας αναλυτή των οξειδίων του αζώτου NO, NO_x.



Σχήμα 5.4: Συσκευή ανάλυσης των οξειδίων του αζώτου NO, NOx.

5.3 Παρουσίαση της εκτελεσθείσας άσκησης και επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Η παρουσίαση της άσκησης θα γίνει με βάση τις υποδείξεις του Παραρτήματος VI: Σύντομο και κατάλληλο θεωρητικό υπόβαθρο, περιγραφή πειραματικής διαδικασίας, πίνακες με τα πρωτότυπα αποτελέσματα και πίνακες που προέκυψαν από την επεξεργασία αυτών.

Συμπληρώστε τις κενές στήλες του Πίνακα 5.3. Βρείτε δηλαδή το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας ($1/T$) που έγιναν τα πειράματα, και από τα δεδομένα των ρυθμών βρείτε την εκλεκτικότητα που παρουσίασε το σύστημα προς παραγωγή N_2 , μέσω της σχέσης:

$$S_{N_2}(\%) = \frac{TOF - N_2}{TOF - N_2 + TOF - N_2O} \times 100 \quad (5.13).$$

Σχεδιάστε τα διαγράμματα Arrhenius για τους ρυθμούς παραγωγής N_2 , CO_2 και N_2O (δηλαδή $\ln TOF-X$ έναντι $1/T$), καθώς και το διάγραμμα S_{N_2} έναντι $1/T$.

Από τα διαγράμματα Arrhenious, και συγκεκριμένα την κλίση τους, βρείτε τις ενέργειες ενεργοποίησης (φαινόμενες) για την παραγωγή N_2 , CO_2 και N_2O σε μονάδες kJ/mol και δώστε τα σε πίνακα της μορφής:

Φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης (kJ/mol). $[NO]=1.3\%$, $[C_3H_6]=0.3\%$			
Καταλύτης	N_2	CO_2	N_2O
C1			
C2			
C3			

Σε ένα παρόμοιο πίνακα (ως κατωτέρω) δώστε και τους προεκθετικούς παράγοντες που προέκυψαν από τα διαγράμματα Arrhenius.

Προεκθετικοί παράγοντες των εξισώσεων Arrhenius (μονάδες).			
Καταλύτης	N_2	CO_2	N_2O
C1			
C2			
C3			

Κατόπιν τούτου και δεδομένης της μορφής της εξίσωσης Arrhenius

$$TOF(s^{-1}) = TOF_o \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (5.14)$$

σχεδιάστε τον ρυθμό ($TOF-N_2$) για τους τρεις καταλύτες ως συνάρτηση της % συγκέντρωσης του NO , $[NO]$, από 0 έως 1.5%, για σταθερή $[C_3H_6]=0.3\%$ και $T=375^\circ C$ (πάρτε ως βήμα $[NO]=0.5\%$). Ήτοι διάγραμμα $TOF-N_2$ έναντι $[NO]$. Κάνετε την παραδοχή ότι η εξίσωση σε αυτές τις συνθήκες, είναι ψευδοπρώτης τάξης ως προς το NO , παρουσιάζει δηλαδή την μορφή της εξίσωσης 5.6 ή 5.7.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- [1] P.W. Atkins, Φυσικοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998.
- [2] J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, 2nd Ed., McGraw-Hill, 1970.
- [3] J.J. Carberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, New York, 1976.
- [4] Ι. Γεντεκάκης, “ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες”, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010.
- [5] Michalis Konsolakis and Ioannis V. Yentekakis, The reduction of NO by Propene over Ba-promoted Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts, ***Journal of Catalysis*, 198, 142-150 (2001).**
- [6] I.V. Yentekakis et al., Extraordinarily effective promotion by sodium in emission control catalysis: NO reduction by propene over Na-promoted Pt/ γ -Al₂O₃, ***Applied Catalysis B: environmental*, 22 123-133 (1999).**