

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**"Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών Fe – PLCs.
Επίδραση των παραμέτρων παρασκευής στις καταλυτικές
ιδιότητες."**

Καναβάκης Στυλιανός ΑΕΜ : 228

E-mail: skanavakis@gmail.com

Επιβλέπων : Γ. Μαρνέλλος

Κοζάνη, 2005

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**"Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών Fe – PLCs.
Επίδραση των παραμέτρων παρασκευής στις καταλυτικές
ιδιότητες."**

Α.Π.Θ. - ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
Αριθμ. Εισαγ.:...1598.....
Ημερομηνία:..19/4/06.....

Καναβάκης Στυλιανός ΑΕΜ : 228

E-mail: skanavakis@gmail.com

Επιβλέπων : Γ. Μαρνέλλος

Διπλωματική Εργασία

"Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών Fe – PLCs. Επίδραση των παραμέτρων παρασκευής στις καταλυτικές ιδιότητες."

Καναβάκης Στυλιανός

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Τριμελής επιτροπή :

• Γεώργιος Μαρνέλλος

Λέκτορας, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

• Ιωάννης Μπάρτζης

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

• Ευστάθιος Κικκινίδης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ένα μέρος της εργασίας αυτής εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κατάλυσης των Χημικών Μηχανικών του πανεπιστημίου της Castilla-La Mancha στην Ciudad Real της Ισπανίας. Εκεί τόσο ο υπεύθυνος καθηγητής Jose Luis Valverde όσο και η μεταπτυχιακή βοηθός του Prado Belen Garcia με ‘αγκάλιασαν’ και με βοήθησαν να πραγματοποιήσω το πειραματικό στάδιο της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ όλους τους ανθρώπους και φίλους με τους οποίους συνεργάστηκα κατά την διάρκεια της παραμονής μου στην Ισπανία. Άψογη, είναι η λέξη που χαρακτηρίζει αυτή τη συνεργασία.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου και την ευγνωμοσύνη μου στον κ. Μαρνέλλο, τον σπουδαίο αυτόν επιστήμονα μα πάνω από όλα τον σπουδαίο αυτόν άνθρωπο. Οι πολύτιμες συμβουλές του, η καθοδήγηση του, η συμπαράσταση του αλλά και η υπομονή του, ήταν στοιχεία καταλυτικά για να ολοκληρωθεί η εργασία αυτή. Είναι ‘βαρύ το φορτίο’ όταν πρέπει να αντεπεξέλθεις και να ανταποδώσεις της εμπιστοσύνης ενός καταξιωμένου επιστήμονα, ο οποίος με δέχτηκε αμέσως και μου ανέθεσε αυτό το σημαντικό θέμα. Για μένα ο κ. Μαρνέλλος δεν υπήρξε μόνο επιβλέπων καθηγητής αλλά δάσκαλος και φίλος.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Ι. Μπάρτζη που δέχτηκε με χαρά να γίνει μέλος της τριμελούς επιτροπής. Επίσης τον ευχαριστώ για την βοήθεια του καθ’ όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο τμήμα.

Ευχαριστώ ακόμη τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ε. Κικινίδη για την τιμή που μου έκανε να είναι μέλος της τριμελούς επιτροπής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που μου συμπαράσταθηκε όλο αυτόν τον καιρό αν και ήταν πολλά χιλιόμετρα μακριά καθώς επίσης και τους καλούς και εκλεκτούς φίλους μου.

Καναβάκης Στέλιος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να φτιάξουμε ένα καταλύτη με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά έτσι ώστε να αυξήσουμε την απόδοση της αντίδρασης της αναγωγής των οξειδίων του αζώτου με υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα με προπυλένιο (C_3H_6). Με τεχνικές διαφορετικές από τις συνηθισμένες φτιάξαμε ένα καταλύτη με τέτοιες ιδιότητες ώστε να έχουμε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

Ο καταλύτης μας είναι ο υποστυλωμένος άργιλος με σίδηρο ή πιο απλά Fe-PILC. Η σύνθεση του έγινε από διαλύματα ένυδρο χλωριούχο σίδηρο ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) και υδροξείδιο του νατρίου ($NaOH$).

Έγιναν τέσσερα πειράματα για να προσδιοριστούν οι καλύτερες συνθήκες σύνθεσης όπως είναι η ποσότητα σιδήρου ανά gr αργίλου, η συγκέντρωση διαλύματος αργίλου, η αναλογία OH/Fe στις τελικές ιδιότητες του αργίλου. Κάθε φορά αλλάζαμε ένα χαρακτηριστικό κρατώντας τα υπόλοιπα ίδια, έτσι ώστε να δούμε την επίδραση κάθε παραμέτρου ξεχωριστά.

Στη συνέχεια τον καταλύτη 'οδηγό' τον ενισχύσαμε με χαλκό (Cu), για να αυξήσουμε την απόδοση σε άζωτο (N_2). Τον χαλκό, τον εναποθέσαμε με δύο μεθόδους, με την μέθοδο της ιοντοανταλλαγής και τη μέθοδο του εμποτισμού.

Όσο αναφορά τον χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν TPR και BET μέθοδοι. Επίσης επιβεβαιώσαμε δεδομένα της βιβλιογραφίας τόσο για την σύνθεση όσο και για τον χαρακτηρισμό, γεγονός που δείχνει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μας.

Ο τελικός στόχος ήταν να πάρουμε τελικά τον καλύτερο δυνατό καταλύτη με τις καλύτερες δυνατές φυσικές ιδιότητες, δραστηκότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΘΕΩΡΙΑ	9
1. ΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x).	9
1.1 Επιβλαβείς επιπτώσεις των NO _x .	12
1.2 Νομοθετικός προσανατολισμός.	13
1.3 Υποξείδιο του αζώτου (N ₂ O).	15
2. ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.	19
2.1 Μέθοδοι εμποτισμού.	19
2.2 Ιοντοαλλαγή.	20
2.3 Συγκαθίζηση.	25
2.4 Απόθεση ιζήματος – Καθίζηση.	27
2.5 Ξήρανση.	27
2.6 Καθαρισμός εν θερμώ.	28
2.7 Αναγωγή.	29
3. ΧΗΜΕΙΟΡΟΦΗΣΗ.	30
3.1 Ισόθερμες ρόφησης.	31
3.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών.	36

3.2.1 ΒΕΤ.	36
3.2.2 TPR.	39
1. Αντίδραση που ελέγχεται από την επιφάνεια του καταλύτη.	40
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
4. ΣΥΝΘΕΣΗ Fe-PILC.	44
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.	59
5.1 TPR (Temperature – Programmed – Reduction).	64
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.	72
6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.	78
Προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν	81
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	83

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επέμβαση του ανθρώπου στο φυσικό του περιβάλλον και η καταστροφή του είναι τα τελευταία χρόνια ένα σημαντικό πρόβλημα που απασχολεί την ανθρωπότητα. Δεν είναι λίγες οι προσπάθειες που έκανε η διεθνής κοινότητα για να αντιμετωπίσει τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και καταστροφής της φύσης αλλά και να περιορίσει τις αιτίες που την προκαλούν.

Με τον όρο ατμοσφαιρική ρύπανση εννοούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του ατμοσφαιρικού αέρα η οποία είναι ή μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο, τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς αλλά και τις συνθήκες ζωής και τους πολιτιστικούς θησαυρούς.

Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι πολλές και ποικίλες. Μπορούμε να τις διακρίνουμε σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Στις τελευταίες ανήκουν οι σταθερές (βιομηχανίες, βιομηχανικές επεξεργασίες, κατοικίες) και οι κινητές (μέσα μεταφοράς). Η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλείται από την έκλυση τοξικών αερίων όπως είναι τα NO, NO₂, CO, S και το H₂S.

Το πρόβλημα γίνεται ακόμα πιο σοβαρό αφού ο ρυθμός επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας αυξάνεται συνεχώς με αποτέλεσμα, τόσο οι μηχανισμοί αυτοκάθαρσης της ίδιας της ατμόσφαιρας όσο και τα διάφορα μέτρα που λαμβάνει η διεθνής κοινότητα να αδυνατούν να συμβάλλουν σε μια ουσιαστική αντιμετώπιση του προβλήματος.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει δυσάρεστες επιπτώσεις στην ζωή του ανθρώπου, αφού η υποβάθμιση του αέρα και τα τοξικά αέρια προκαλούν σοβαρά προβλήματα στην υγεία, τα οποία μπορεί να είναι αναπνευστικά προβλήματα ως και διάφορες μορφές καρκίνου. Γενικότερα, υποβαθμίζουν τις συνθήκες ζωής του ανθρώπου, κυρίως στις μεγαλουπόλεις. Όμως, δεν υπονομεύεται μόνο η υγεία του ανθρώπου, αλλά και των φυτικών και ζωικών οικοσυστημάτων, αφού με την υποβάθμιση του αέρα αντιμετωπίζουν μεγάλες δυσκολίες στις περισσότερες βιολογικές τους δραστηριότητες. Επίσης, μερικοί από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους έχουν καταστροφικές επιπτώσεις σε πολύτιμα αδρανή υλικά, τα οποία αποτελούν συστατικά πολιτιστικών μνημείων.

Όλα τα παραπάνω συνέβαλλαν στο γεγονός η επιστημονική κοινότητα να εντείνει τις έρευνες της γύρω από προστασία του περιβάλλοντος. Μια μεγάλη ομάδα επιστημόνων και

ερευνητών ασχολείται με νέες τεχνολογίες, φιλικές προς το περιβάλλον έτσι ώστε να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά οι ήδη υπάρχουσες μεγάλες συγκεντρώσεις στον ατμοσφαιρικό αέρα. [1]

Στα πλαίσια της ερευνάς μας έχουμε ασχοληθεί με την ταυτόχρονη μετατροπή δύο ρύπων και συγκεκριμένα του NO και C₃H₆.

ΘΕΩΡΙΑ

1. ΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x).

Τα οξείδια του αζώτου (NO, NO₂), είναι από τους πιο διαδεδομένους ρύπους που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Πρόκειται για πρωτογενείς ρύπους (εκπέμπονται κατευθείαν από την πηγή), η μεγάλη μάζα των οποίων, προέρχεται από καύσεις σε υψηλές θερμοκρασίες, αν και υπάρχουν και φυσικές πηγές (μικροβιακοί οργανισμοί) που παράγουν οξείδια και άλλες ενώσεις του αζώτου (π. χ. NH₃). Στον Πίνακα 1, αναφέρονται οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές των οξειδίων του αζώτου και η συνεισφορά τους σε ετήσια βάση.

ΠΗΓΗ	NO, NO₂ (εκατομμύρια τόνοι / έτος)
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ:	
Αυτοκίνητο	7.0
Άλλα	1.0
Σύνολο	8.0
ΚΑΥΣΕΙΣ:	
Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας	3.5
Βιομηχανία	3.1
Οικιακή θέρμανση	0.5
Άλλα	0.4
Σύνολο	7.5
Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων	0.7
Διάφορες κατεργασίες	0.2
Διάφορα	0.2
ΣΥΝΟΛΙΚΑ	16.4

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Κύριες ανθρωπογενείς πηγές των NO, NO₂ και η συνεισφορά τους σε ετήσια βάση [2].

Η παραγωγή του NO κατά τις καύσεις, ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας, γι' αυτό και η σπουδαιότερη πηγή του είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων, οι οποίες εργάζονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη μεριά, μια σύγκριση της ανά μονάδα βάρους παραγόμενης ποσότητας NO από διάφορα συνηθισμένα καύσιμα, τα κατατάσσει με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά δυναμικότητας παραγωγής NO : άνθρακας > πετρέλαιο > φυσικό αέριο.

Οι διάφορες βιολογικές δραστηριότητες συνεισφέρουν κατά 500 εκατομμύρια τόνους/έτος στην εκπομπή NO και κατά 600 εκατομμύρια τόνους/έτος στην εκπομπή N₂O.

Αν και οι ανθρώπινες δραστηριότητες εκλύουν σαφώς λιγότερες ποσότητες οξειδίων του αζώτου ($\approx 1/15$ του συνολικού NO), οι εκπομπές αυτές συγκεντρώνονται στο περιορισμένο περιβάλλον των πόλεων με αποτέλεσμα να γίνονται πολύ επικίνδυνες.

Υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ του NO και του NO₂, υπό την παρουσία οξυγόνου βάση του κύκλου :

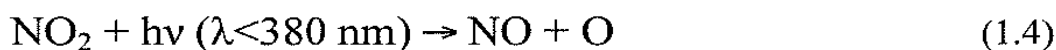


Στην τροπόσφαιρα, η κινητική της αντίδρασης παραγωγής του NO₂ δεν παρουσιάζεται να είναι δευτέρης τάξης όπως θα ήταν αναμενόμενο αν η παραπάνω αντίδραση προχωρούσε μονοβηματικά. Πράγματι, ο σχηματισμός του NO₂ διέπεται από ένα πολύπλοκο μηχανισμό τόσο ομογενούς όσο και ετερογενούς φύσεως. Ο πρωτογενής ρύπος NO₂ οξειδώνεται εν μέρη από ατομικό O ή O₃ :



Δημιουργείται μια αναλογία NO₂ : NO ≈ 2.5

Το παραγόμενο NO₂ απορροφά ισχυρά στην υπεριώδη περιοχή φωτοδιασπόμενο σε NO και O :



Το παραγόμενο ατομικό O αντιδρά ευχερώς με το μοριακό οξυγόνο της ατμόσφαιρας προς σχηματισμό όζοντος :

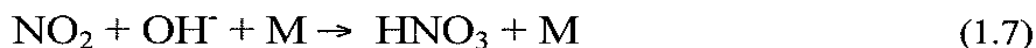


Και ο κύκλος κλείνει με την αντίδραση μεταξύ του NO και του O₃:



Το τελικό αποτέλεσμα είναι να παράγονται ίσες συγκεντρώσεις NO, O₃ από το NO₂ που είναι παρόν στην ατμόσφαιρα και του οποίου τα μόρια διατηρούνται περίπου 3 ημέρες.

Το NO₂ εμπλέκεται επίσης και σε αντιδράσεις σχηματισμού HNO₃ με σημαντική συνεισφορά του τελευταίου στο φαινόμενο της όξινης βροχής.



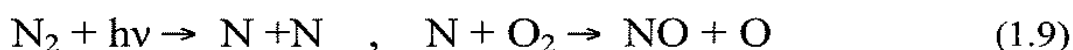
Έτσι, μέσω της παραπάνω αντίδρασης, ο μικρός σχετικά χρόνος ζωής του NO₂ (μικρότερος από μία ημέρα), οδηγείται έμμεσα με το σχηματισμό του HNO₃ σε χρόνους ζωής της τάξης της μιας εβδομάδος, με αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας επιστροφής στην επιφάνεια της γης ως όξινη βροχή ή εναπόθεση. Αλλά οι διαδικασίες δε σταματάνε εδώ. Εφόσον η διαλυτότητα των NO και NO₂ σε σταγονίδια βροχής είναι σχετικά χαμηλή, αυτά μπορούν να μεταφερθούν εξαιτίας καθέτων αναταραχών της τροπόσφαιρας σε υψηλότερα στρώματα αυτής. Όμως και εκεί η αντίδραση σχηματισμού του HNO₃ εξακολουθεί να συμβαίνει, όπου πλέον το σχηματιζόμενο HNO₃ δεν υπόκειται σε διαδικασίες ξηρής ή υγρής εναπόθεσης. Έχοντας μάλιστα ικανό χρόνο ζωής, εξακολουθεί να διαχέεται προς τα πάνω φθάνοντας τα όρια της στρατόσφαιρας, όπου έχει μεγάλη πιθανότητα φωτοδιάσπασης για επανασχηματισμό NO_x:



Σε πιο περιορισμένη έκταση μπορεί να αντιδράσει με OH⁻ και να σχηματίσει πάλι NO_x.

Η παραπάνω διαδικασία είναι άλλος ένας πιθανός μηχανισμός μεταφοράς NO_x στην στρατόσφαιρα με αρνητικές συνέπειες για το στρατοσφαιρικό όζον.

Η ύπαρξη NO στη θερμόσφαιρα δικαιολογείται από τις αντιδράσεις:



Οι παραπάνω αντιδράσεις, αποτελούν το βασικό τρόπο απομάκρυνσης ατομικού αζώτου σ' αυτή τη ζώνη.

1.1 Επιβλαβείς επιπτώσεις των NO_x.

Τα οξείδια του αζώτου έχουν σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και στο περιβάλλον. Η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα είναι συνδυασμένη με μια μεγάλη ποικιλία αναπνευστικών ασθενειών ενώ συμβάλλουν στην παραγωγή των φωτοχημικών οξειδωτικών και της όξινης βροχής καθώς επίσης και στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Υπάρχουν αποδείξεις για σοβαρή συμμετοχή στην εμφάνιση οξείας βρογχίτιδας σε νήπια και παιδιά προσχολικής ηλικίας. Τέτοια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί όταν τα επίπεδα του NO₂ κυμαίνονται σε 24ωρη βάση από 118 έως 156 μg/m³ (0.063 έως 0.083 ppm) και για μια περίοδο έκθεσης άνω των 6 μηνών [3].

Έχουν επίσης αναφερθεί αρνητικές επιδράσεις στα φυτά όπως η πτώση των φύλλων, η μείωση της παραγωγής πορτοκαλιών κτλ, όταν τα επίπεδα NO₂ ήταν περίπου 470 μg/m³ (0.25 ppm) για μια περίοδο διάρκειας άνω των 8 μηνών [4].

Οι νιτρικές ενώσεις σχετίζονται και με εκτεταμένη διάβρωση των υλικών και των κατασκευών. Αυτές οι επιδράσεις εξαρτώνται άμεσα και από κλιματολογικούς παράγοντες όπως η ηλιοφάνεια, η υγρασία και η θερμοκρασία.

Τα οξείδια του αζώτου, όπως προαναφέρθηκε, είναι από τα κύρια οξέα που συμβάλλουν στο σχηματισμό της όξινης βροχής. Αποτελέσματα του μηχανισμού της όξινης βροχής είναι η τεράστιας έκτασης καταστροφή της χλωρίδας αλλά και οι μαζικοί θάνατοι υδρόβιων οργανισμών και ψαριών στις λίμνες. Επιπλέον, η προσθετική όξυνση των υδάτινων όγκων και του εδάφους θα επιφέρει σοβαρές μακροπρόθεσμες αλλοιώσεις και μεταβολές, με άγνωστο προς το παρόν, το όλο φάσμα των συνεπειών που θα επακολουθήσουν στο οικοσύστημα [5].

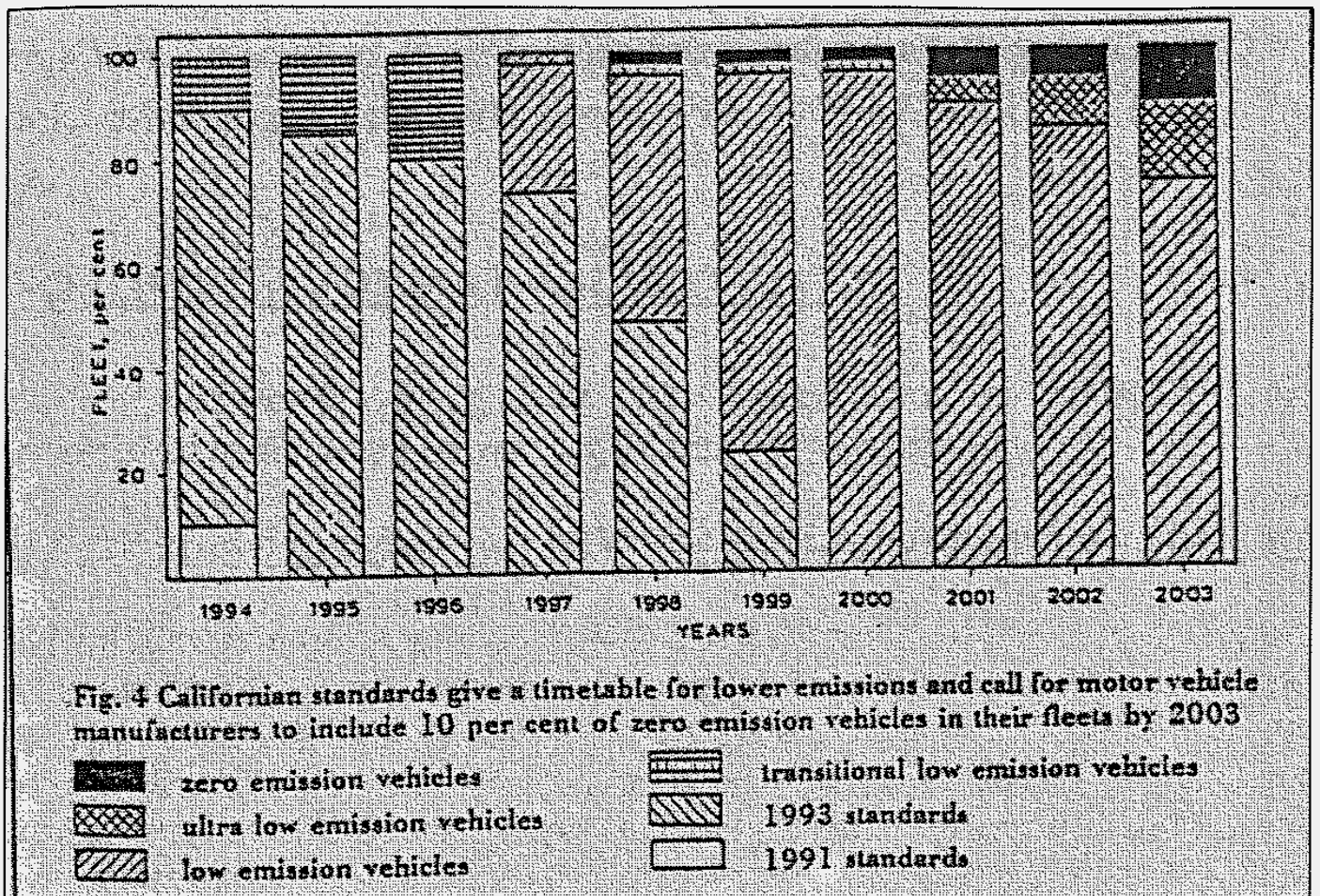
Καθοριστική είναι η συμβολή των NO, NO₂ και στο σχηματισμό φωτοχημικών οξειδωτικών. Τα φωτοχημικά οξειδωτικά προκύπτουν από μια σειρά πολύπλοκων ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, που συμβαίνουν, όταν οξείδια του αζώτου και ενεργές οργανικές ύλες συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο ηλιακό φως. Από αυτές τις αντιδράσεις σχηματίζονται δευτερογενείς ουσίες όπως οξείδια, όζον και νιτρικά υπεροξυακτύλια. Αναπτύσσεται μ' αυτόν τον τρόπο ένα είδος ομίχλης που ονομάζεται φωτοχημικό νέφος ή αλλιώς φωτοχημική καπνομίχλη. Η φωτοχημική καπνομίχλη είναι

ερεθιστική για τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα και μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στην ανθρώπινη υγεία [6].

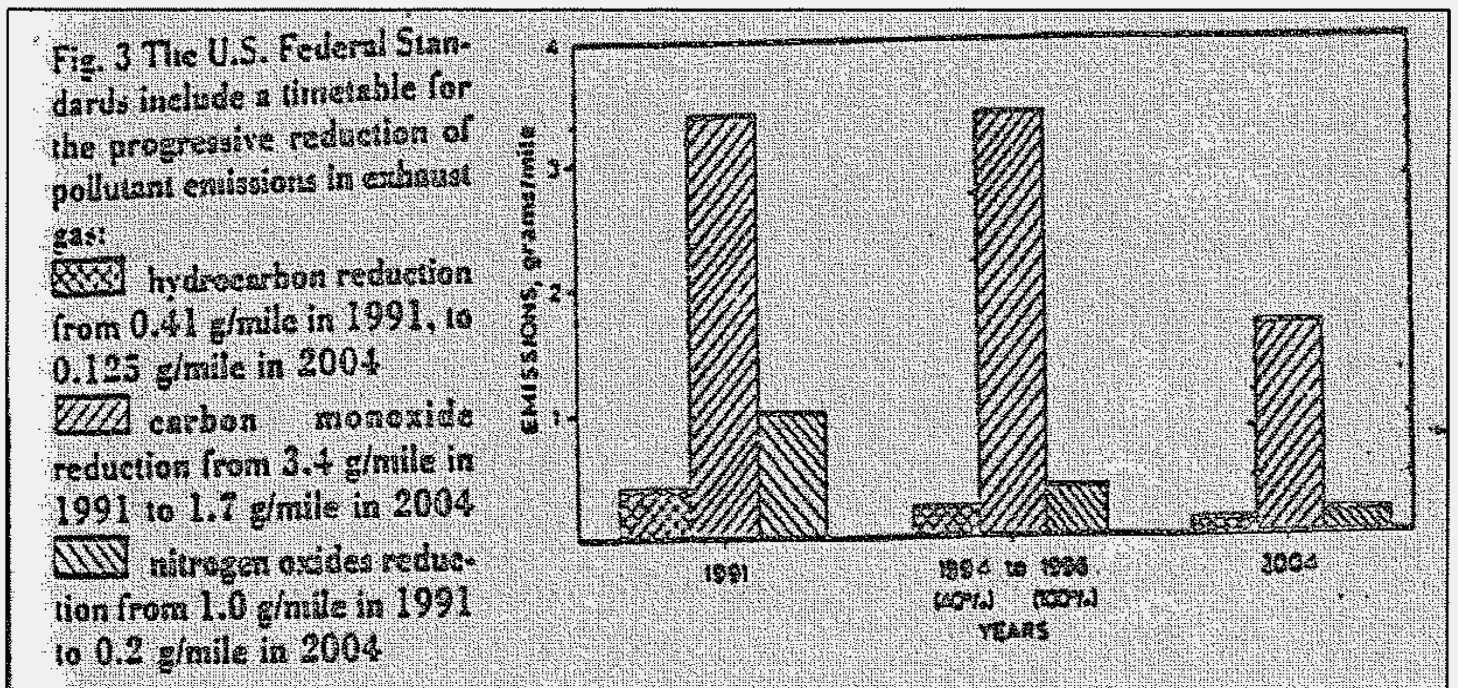
Τέλος, σημαντική είναι και η συμβολή τους στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, του υπ' αριθμόν ένα οικουμενικό πρόβλημα, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της γης κατά $1.5^{\circ} - 6^{\circ} \text{ C}$. Η τήξη των πάγων των αρκτικών ζωνών, η άνοδος της στάθμης των θαλασσών κατά 0.5 έως 1.5 m, η διατάραξη του κύκλου βροχοπτώσεων και χιονοπτώσεων, ο πολλαπλασιασμός των ακραίων κλιματολογικών φαινομένων, η μετατόπιση των καλλιεργήσιμων και δασικών ζωνών της γης, η μετακίνηση πληθυσμών και οι οικονομικές επιπτώσεις που συνεπάγονται είναι μερικές από τις συνέπειες του φαινομένου.

1.2 Νομοθετικός προσανατολισμός.

Μέσω νομικών, πολιτικών και κοινωνικοοικονομικών διεργασιών έχουν θεσπιστεί αυστηροί κανονισμοί και όρια για τον έλεγχο των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου καθώς και για άλλους αέριους ρύπους όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα CO και τους υδρογονάνθρακες HC. Οι παραπάνω ρύποι προέρχονται κυρίως από τα μέσα μεταφοράς και ειδικότερα τα αυτοκίνητα. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι περιορισμοί που ισχύουν για την Ευρώπη, ενώ στα Σχήματα 1 και 2 οι περιορισμοί που ισχύουν στις Η.Π.Α. καθώς και η προβλεπόμενη μείωση των ρύπων για τα επόμενα έτη [7].



Σχήμα 1. Κανονισμοί και προβλεπόμενη μείωση των ρύπων στην Καλιφόρνια.



Σχήμα 2. Κανονισμοί και προβλεπόμενη μείωση των ρύπων στις ΗΠΑ.

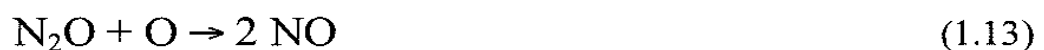
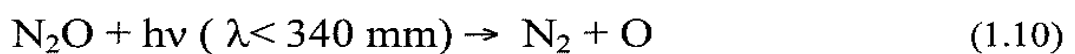
ΚΑΥΣΙΜΟ	ΧΩΡΑ (test)	ΚΥΡΙΟΙ ΡΥΠΟΙ			
		CO	HC	NO _x	Σωματίδια
BENZINΗ [25]	USA (g/mile)	3.4	0.25	0.4	-
	EOK (g/test)	19	5		-
DIESEL [26]	HD ⁺ US 1994 (g/hph)	15.5	1.3	5	0.1
	HD EOK (g/kWh)	4	1.1	7	0.15
	Auto EOK 1992 (g/km)	2.72	0.97		0.14

⁺HD (Heavy Duty) : Μηχανές μεγάλης ισχύος

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Διεθνής προδιαγραφές ορίων εκπομπών καυσαερίων [2].

1.3 Υποξείδιο του αζώτου (N₂O).

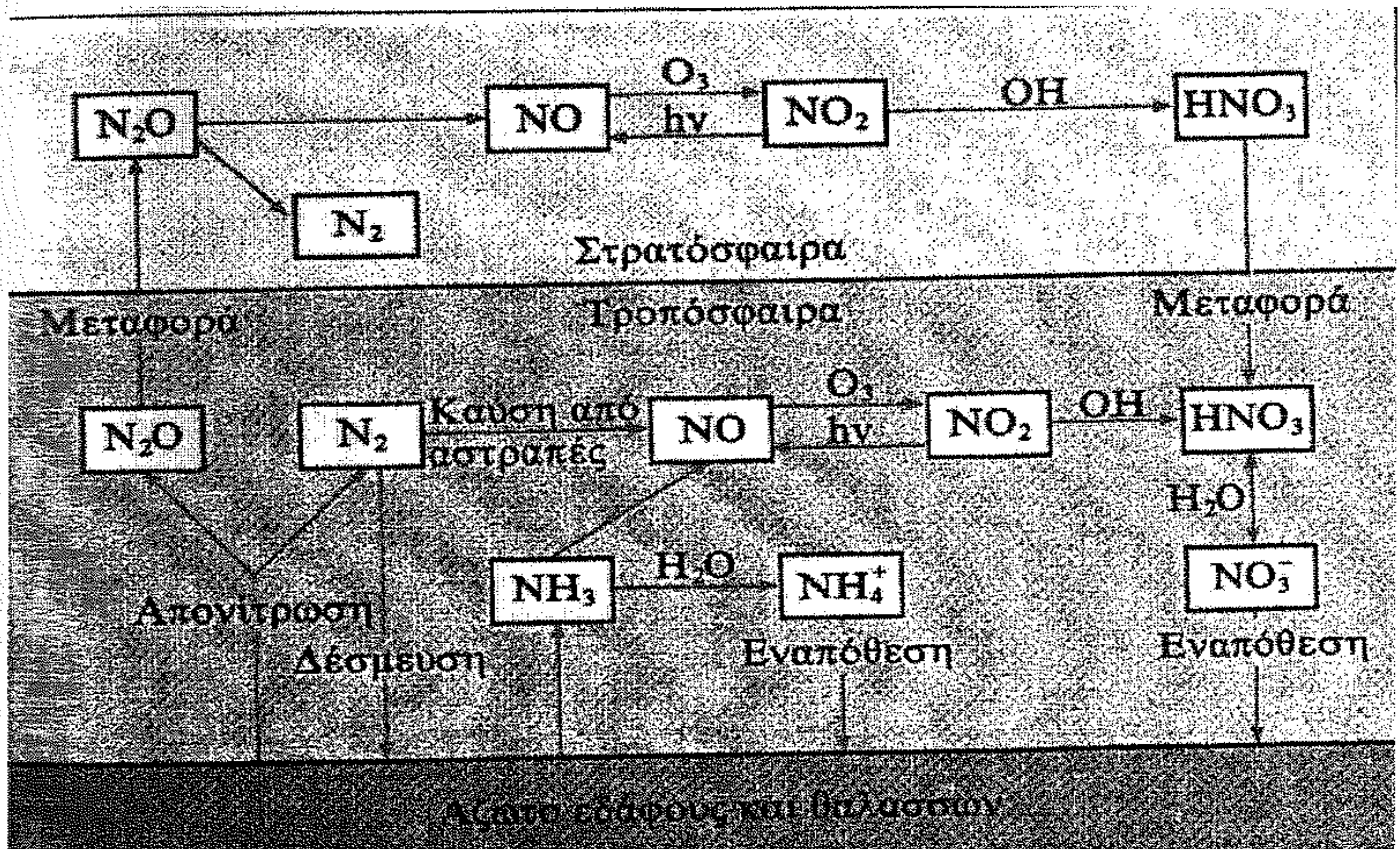
Το N₂O δεν είναι άμεσα τοξικό, τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα. Η τιμή αυτή κυμαίνεται στο επίπεδο 0.25 ppm και παραμένει σταθερή σχεδόν σε όλη την τροπόσφαιρα. Στο τελείωμα αυτής της ζώνης, η συγκέντρωση του αρχίζει να ελαττώνεται σταδιακά με το ύψος λόγω φωτοδιάσπασης ή λόγω αντίδρασης του με το οξυγόνο:



Το ατμοσφαιρικό N_2O έχει σαν σημαντικότερη πηγή το έδαφος όπου διάφοροι μικροοργανισμοί (απονιτροτικά βακτήρια) του εδάφους αποικοδομούν το πρωτεϊνικό άζωτο σε αέριο άζωτο και N_2O . Υπάρχουν επίσης μικροοργανισμοί που ανάγουν το N_2O σε αναερόβιες συνθήκες. Πιστεύεται ότι αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός καταστροφής του N_2O που διαλύεται στα νερά των λιμνών, των θαλασσών και των ωκεανών.

Στην ατμόσφαιρα, το N_2O καταστρέφεται κατά κύριο λόγο από τις παραπάνω αντιδράσεις φωτοαποσύνθεσης που προαναφέρθηκαν. Ο βασικός κύκλος του N_2O στη φύση, είναι (i) η παραγωγή του στο έδαφος, (ii) η διάχυση του στη στρατόσφαιρα, η οποία συμβαίνει κατά κύριο λόγο και (iii) η φωτοαποσύνθεσή του.

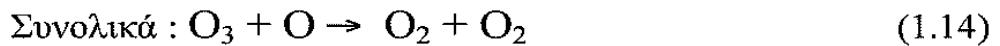
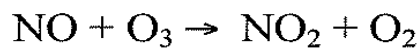
Στο σχήμα 3. παρουσιάζεται ο κύκλος του αζώτου στη φύση και στα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας.



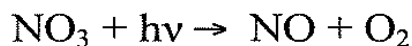
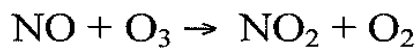
Σχήμα 3. Ο κύκλος του N_2 στην ατμόσφαιρα και οι διεργασίες χημικής μετατροπής που υπεισέρχεται στον κύκλο.

Ο σχηματισμός NO στη στρατόσφαιρα από τις παραπάνω φωτοχημικές αντιδράσεις (1.11) και (1.13) είναι μεγάλης σημασίας για το περιβάλλον, εφόσον το παραγόμενο NO στη συνέχεια θα διαδραματίσει καταστροφικό ρόλο για το στρατοσφαιρικό όζον (δηλ. το "καλό" όζον). Μάλιστα, η αντίδραση (1.13) θεωρείται ως η κύρια πηγή NO_x στη στρατόσφαιρα. Πράγματι, έχει αποδειχθεί ότι η αντίδραση του N₂O με O (¹D) οδεύει κατά 58% περίπου προς σχηματισμό NO (αντίδραση 1.13) και κατά 42% προς σχηματισμό N₂ + O₂ (αντίδραση 1.12).

Η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος από το NO συντελείται με βάση τον κάτωθι κύκλο αντιδράσεων :



Στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας όπου επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, ένας άλλος κύκλος μπορεί να επιτελεστεί εις βάρος της ύπαρξης του :



Η αντίδραση φωτόλυσης του NO₃ στον παρακάτω κύκλο είναι μια ταχύτατη αντίδραση με ρυθμό της τάξης των 0.2 s⁻¹ και συνήθως επιτελείται με δύο κατευθύνσεις:



Η εξίσωση (1.16a) εμφανίζεται περίπου 8 φορές επικρατέστερη της (1.16b).

Η μικρή δραστηριότητα του N_2O , του δίνει την ευκαιρία να φθάσει αμετάτρεπτο σε μεγάλα ύψη και να συμβάλλει τελικά στην καταστροφή του όζοντος που βρίσκεται εκεί. Είναι τέλος, ένα από τα μόρια που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

2. ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Ο σκοπός της προεργασίας των καταλυτικών υλικών είναι να επιτύχουμε ένα προϊόν με μεγάλη δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα. Για το σκοπό αυτό η ενεργή φάση, στην περίπτωση μας το μέταλλο, πρέπει να είναι σε μια ικανοποιητικώς μεγάλη διασπορά, το οποίο πιάνει μια μεγάλη περιοχή επιφάνειας και το οποίο συνεπάγεται μία μέγιστη δραστηριότητα. Για να επιτύχουμε το σκοπό αυτό το ενεργό συνθετικό μέταλλο συνήθως τοποθετείται πάνω στην επιφάνεια ενός υποστηρίγματος (support), ένα πολύ πορώδες και θερμοσταθερό υγρό (με μεγάλη περιοχή επιφάνειας και κατάλληλη μηχανική δύναμη) το οποίο είναι κατάλληλο όχι μόνο για τη διασπορά του μετάλλου αλλά και για να αυξήσει τη θερμική του σταθερότητα και το χρόνο ζωής του καταλύτη.

Οι κοινοί μέθοδοι προεργασίας διασποράς μετάλλου σε καταλύτη, απαιτούν ένα συνδυασμό διαφορετικών χειρισμών, μερικοί από αυτούς δεν είναι εντελώς κατανοητοί που μπορούν να περιγραφούν ως: i) εισαγωγή του πρόδρομου μετάλλου πάνω στο υποστήριγμα μέσω εμποτισμού ή με ιονοανταλλαγή, συνκαθίζηση και εναποθετική καθίζηση, ii) ξήρανση και θέρμανση iii) αναγωγή.

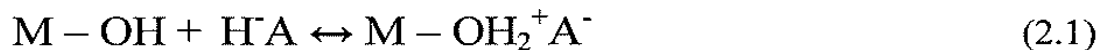
2.1 Μέθοδοι εμποτισμού

Για τα παραπάνω χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ο καταλύτης, απαιτείται ο φορέας (ή υποστηρικτής- support) να έρθει σε επαφή με ένα κύριο ποσό διαλύματος του προδρόμου του μετάλλου (συνήθως άλας), στη συνέχεια υπόκειται σε ξήρανση για ένα μικρό χρονικό διάστημα και μετά ξεραίνεται και θερμαίνεται. Υπάρχουν δύο κατηγορίες εμποτισμού η μια ονομάζεται "έναρξη υγροποίησης" (incipient wetness) ή "στεγνός" εμποτισμός επειδή ο όγκος του διαλύματος που περιέχει το μέταλλο, δεν εμπεριέχει τον όγκο του προωθητή. Στον πιο απλό τρόπο το διάλυμα ψεκάζεται στον προωθητή που αναδεύεται. Βγάζοντας τον αέρα από τους εσωτερικούς πόρους επιτυγχάνεται διείσδυση του διαλύματος και μια ομοιόμορφη διανομή του μετάλλου. Αρχικά η μέθοδος αυτή φαίνεται απλή και οικονομική και ικανή να δώσει μια μεγάλη ποικιλία μετάλλων η οποία είναι περιορισμένη από τη διαλυτότητα του διαλύματος που περιέχει το μέταλλο. Παρόλα αυτά όταν απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου αυτό αντιμετωπίζεται με διαδοχικά βήματα εμποτισμού.

Η άλλη κατηγορία εμποτισμού ονομάζεται "υγρός" εμποτισμός (soaking), περιλαμβάνει τη χρήση μεγάλου ποσού διαλύματος σχετικά με τον όγκο των πόρων του προωθητή. Το σύστημα αφήνεται σε γήρανση για κάποιο χρόνο και αναδεύεται, φιλτράρεται και ξεραίνεται. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται όταν η αλληλεπίδραση προωθητή - διαλύματος μπορεί να προβλεφθεί. Γι' αυτό η συγκέντρωση του διαλύματος που περιέχει το μέταλλο στον προωθητή θα εξαρτηθεί όχι μόνο απ' τη συγκέντρωση του διαλύματος και από τον όγκο των ορών αλλά και από τον τύπο και τη συγκέντρωση εκροφημένων περιοχών πάνω στην επιφάνεια.

2.2 Ιοντοανταλλαγή

Ανόργανα οξείδια όπως Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν υποστηρικτές υλικών, έχουν την τάση να πολώνονται και να φορτίζονται επιφανειακά όταν απομονώνονται σε υγρά διαλύματα. Αυτή η φόρτιση θα ελεγχθεί από το pH του διαλύματος σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

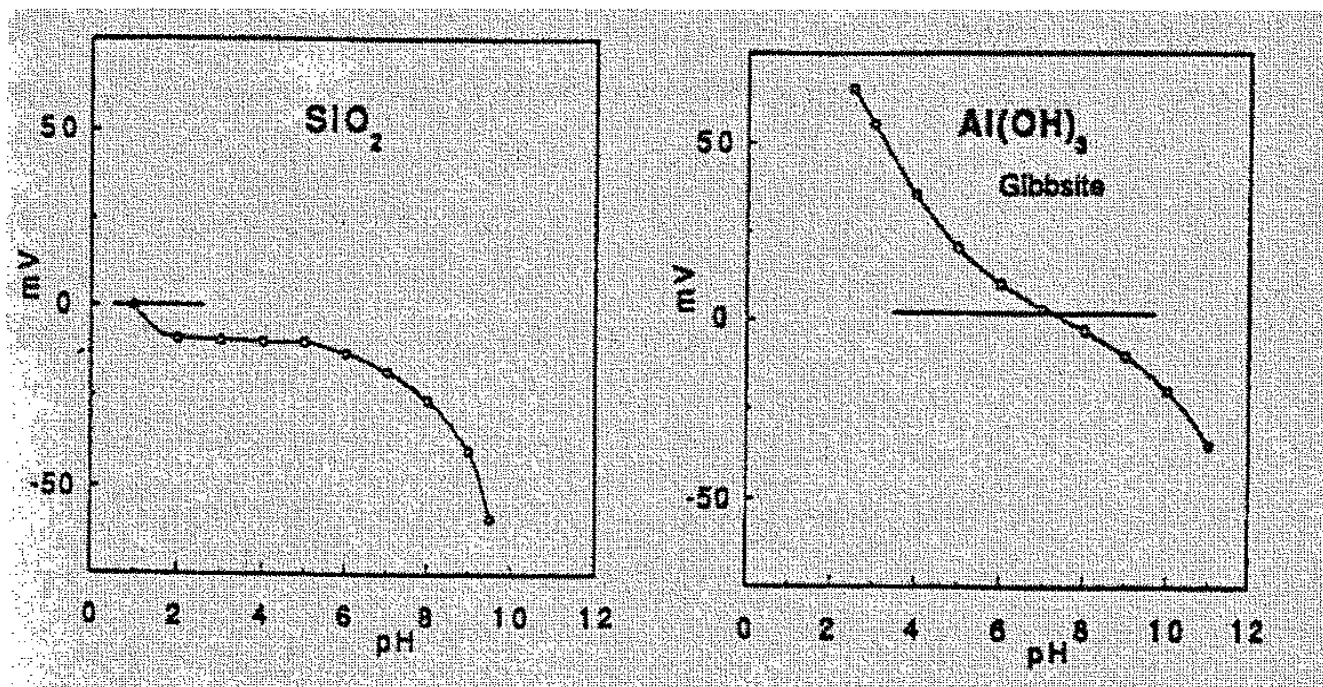


Στο όξινο μέρος της ισορροπίας (1.17) η θέση της προσροφημένης επιφάνειας ($M - OH$) είναι θετικά φορτισμένη και θα καλυφθεί από ανιόντα, ενώ στο βασικό μέσω της ισορροπίας (1.18) η θέση της όξινης επιφάνειας ($M - OH$) θα φορτιστεί αρνητικά και θα καλυφθεί από κατιόντα. Για κάθε οξείδιο, ένα ιδιαίτερο pH θα υπάρξει στο οποίο η επιφάνεια δε θα είναι φορτισμένη. Αυτό το pH ονομάζεται PZC (Zero Point of Charge) [8], ή IEPs (Isoelectric Point) και στον πίνακα 3 φαίνεται μια λίστα από ισοηλεκτρικά σημεία [9].

Οξείδια	ΙΣΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
Sb_2O_5	< 0.4	Κατιόντα
WO_3	< 0.5	
SiO_2	1.0 – 2.0	
U_3O_8	≈ 4	Κατιόντα ή ανιόντα
MnO_2	3.9 – 4.5	
SnO_2	≈ 5.5	
TiO_2	≈ 6	
$\gamma\text{-}Fe_2O_3$	6.5 – 6.9	
$\alpha,\gamma\text{-}Al_2O_3$	7.0 – 9.0	
Y_2O_3	≈ 8.9	Ανιόντα
Fe_2O_3	8.4 – 9.0	
ZnO	8.7 – 9.7	
La_2O_3	≈ 10.4	

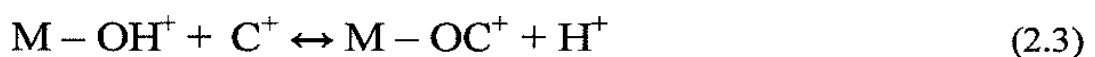
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. Ισοηλεκτρικά σημεία διαφόρων οξειδίων.

Η γνώση του ισοηλεκτρικού σημείου είναι πολύ χρήσιμη στο σχεδιασμό του καταλύτη, αφού επιτρέπει να επιβλέπουμε τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης των διαφόρων οξειδίων ως συνάρτηση του pH στο διάλυμα εμποτισμού. Κατά τεκμήριο, αν βυθίσουμε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{PZC} = 8$) σ' ένα διάλυμα με pH παραπάνω από το PZC του, η επιφάνεια του θα πολωθεί αρνητικά και θα προσροφηθούν κατιόντα, ενώ θα συμβεί το αντίθετο εάν το pH είναι μικρότερο του PZC, καθώς θα φορτιστεί θετικά και θα προσροφηθούν ανιόντα στην επιφάνεια. Σε εξάρτηση με την επιφανειακή φόρτιση του διαλύματος, μερικά οξείδια θα προσροφήσουν κυρίως κατιόντα (silica, silica-alumina, reolites), ανιόντα (magnesia, lathania), καθώς και τα δύο (alumina, chromio, titania, rirconia). Στο σχήμα 4 φαίνεται η εξάρτηση του δυναμικού ζήτα με το pH για silica και alumina gels [8].



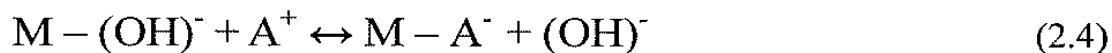
Σχήμα 4. Εξάρτηση του δυναμικού ζητά με το pH για SiO_2 και $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Για ένα απλό κατιόν προσρόφησης, η ισορροπία



μπορεί να ελεγχθεί με το pK_a του επιφανειακού όξινου συγκροτήματος και να μετατοπιστεί προς τα δεξιά για υψηλά pH του διαλύματος. Η σχέση του λειτουργικού συγκροτήματος των μεταλλικών ιόντων θα ελέγχει την ισχύ της προσρόφησης και θα εξαρτάται από το φορτίο και την ακτίνα των κατιόντων ($\text{C}^{4+} > \text{C}^{3+} > \text{C}^{2+} > \text{C}^+ \approx \text{H}^+$).

Για απλή προσρόφηση ανιόντων, η ισορροπία



θα εξαρτάται όπως πριν από το pH αλλά αυτή τη φορά θα μετατοπίζεται προς τα αριστερά για υψηλά pH. Η ισχύς της προσρόφησης θα αυξάνει με την ανιονική πολοσιμότητα και το ιονικό φορτίο (π.χ. $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$).

Συμπερασματικά, σύμφωνα με το μοντέλο προσρόφησης Brunelle [8] που βασίζεται μόνο σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι πιο σημαντικές μεταβλητές που μπορούν να ελεγχθούν είναι:

- α) Ο τύπος και η συγκέντρωση του πρόδρομου μετάλλου
- β) Το pH του υδατικού διαλύματος
- γ) Ο τύπος του υποστηρικτή, το ισοηλεκτρικό του σημείο, και/ή το pH που εξαρτάται από τη μεταβολή της επιφανειακής πόλωσης του υποστηρικτή.

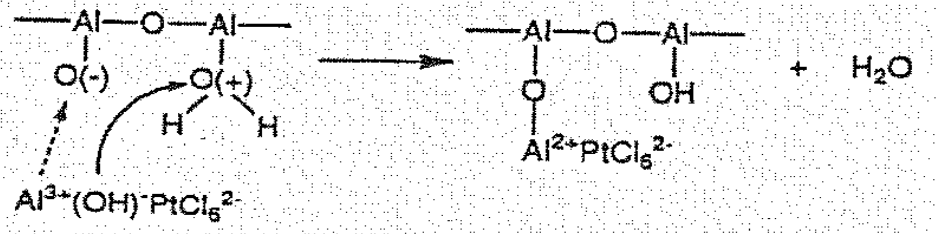
Το τελευταίο μπορεί να παρατηρηθεί με μετρήσεις της ταχύτητας των φορτισμένων σωματιδίων (η ταχύτητα φορτισμένου σωματιδίου σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο σχηματίζεται με το PZC) και με μετρήσεις της προσρόφησης σε σταθερό pH.

Φυσικά αυτό είναι ένα πολύ απλό μοντέλο το οποίο δεν μπορεί να υπολογίσει κάποιες επιπρόσθετες παραμέτρους [10] όπως η ανομοιογένεια της επιφάνειας των συγκροτημάτων υδροξυλίου, η οποία μπορεί να δώσει ειδική προσρόφηση των πρόδρομων καταλυτών καθώς επίσης μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της προεργασίας των πολύ μεταλλικών καταλυτών. Επιπλέον η προσρόφηση μετάλλου συχνά εκτελείται με προδρόμους οι οποίοι είναι σύμπλεγμα ιόντων από μόνοι τους, ή μπορεί να δώσουν σύμπλεγμα ιόντων σε διάλυμα. Κατά τεκμήριο χλωρομεταλλικά ιόντα μπορούν να εκτεθούν σε διάλυμα για το σχηματισμό υδατικών συμπλεγμάτων ή για αντιδράσεις υδρόλυσης και αναγωγής. Άλλο ένα πράγμα που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι σε μεγάλα ή μικρά pH (όπου συνήθως παρατηρείται μέγιστη ανταλλαγή), η διαλυτότητα των οξέων μπορεί να μετρηθεί.

Επίσης, έχει δειχθεί [11] ότι η προσρόφηση του $\text{H}_2 \text{PtCl}_6$ σε $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ υπολογίζεται με μια όξινη πρόσβαση στον υποστηρικτή, σχηματίζοντας ιόντα Al^{3+} τα οποία μπορούν εύκολα

να υδρολυθούν σε $\text{Al}(\text{OH})_2$ και στη συνέχεια μπορούν να ξαναπροσροφηθούν με PtCl_6 προς σχηματισμό συμπλέγματος $\text{Al}^{3+}(\text{OH})^- \text{PtCl}_6^{2-}$.

Αυτή η προσρόφηση μπορεί να περιλαμβάνει την παρουσία μιας επιφάνειας ζεύγους οξέος - βάσεως σύμφωνα με το σχήμα 5.



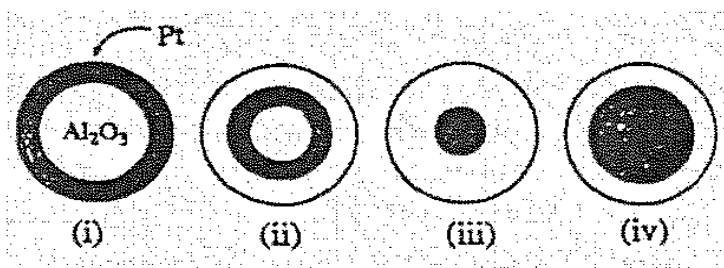
Σχήμα 5. Επιφάνεια ζεύγους οξέος - βάσεως.

Από προηγούμενες θεωρίες το ποσό του μετάλλου που μπορεί να εναποθετηθεί με τη μέθοδο του εμποτισμού είναι περιορισμένο, επειδή η πολυστοιβαδική προσρόφηση δεν είναι πιθανή, εκτός εάν πρώτα εκτελεστεί ξήρανση. Γενικά υγρός εμποτισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προεργασία καταλυτών χαμηλής επιφόρτισης, και ιδιαίτερα για καταλύτες με ακριβά μέταλλα όπου γενικά η ενεργή φάση του μετάλλου μπορεί να διασπαρθεί υψηλά για να επιτύχουμε μεγάλη ενεργότητα.

Η διασπορά του πρόδρομου μετάλλου μπορεί να βασισθεί στην πυκνότητα των ενεργών θέσεων στον υποστηρικτή. Εναπόθεση μπορεί να γίνει κυρίως στις εξωτερικές στοιβάδες των σωματιδίων του υποστηρικτή. Με την προσθήκη ιόντων ικανών να συναγωνιστούν με το πρόδρομο μέταλλο για τις ίδιες προσροφημένες θέσεις, μια καλύτερη διασπορά, περισσότερο ομοιόμορφη μπορεί να επιτευχθεί. Σε μερικές περιπτώσεις ανάλογα με τον τύπο της αντίδρασης θα είναι χρήσιμο να έχουμε το ενεργό μέταλλο στο εσωτερικό των σωματιδίων του υποστηρικτή. Σ' αυτή την περίπτωση η προσθήκη ιόντων διαφέρει από το πρόδρομο μέταλλο, προσροφώντας γρηγορότερα και περισσότερο ισχυρά στον υποστηρικτή, εμποδίζοντας την εναπόθεση του προδρόμου στο εξωτερικό των σωματιδίων, μπλοκάροντας τις θέσεις της εξωτερικής επιφάνειας.

Στην περίπτωση ισχυρής αλληλεπίδρασης του πρόδρομου μετάλλου και του υποστηρικτή, κάθε ανακατανομή μπορεί να εμποδιστεί κατά τη διάρκεια της ξήρανσης που επακολουθεί και από αυτό η τοποθέτηση της ενεργής φάσεως μπορεί να εντοπιστεί κατά τη διάρκεια του βήματος εντοπισμού. Κατά τεκμήριο στην προεργασία της Pt σε Al_2O_3 εξαιτίας της

ισχυρής αλληλεπιδράσεως ανάμεσα στην Al_2O_3 και το χλωροπλατινικό οξύ, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά σαν πρόδρομος πλατίνας, η πλατίνα μπορεί να εναποτεθεί, όπως φαίνεται στο σχήμα 6, στο εξωτερικό μέρος του σωματιδίου. Αυτή η ανομοιόμορφη κατανομή είναι στην πραγματικότητα επιθυμητή όταν ο καταλύτης χρησιμοποιηθεί για αντιδράσεις περιορισμένης διάχυσης. Όταν χρειαζόμαστε περισσότερο ομοιογενή κατανομή, HCl (HNO_3 , CH_3COOH) προστίθεται στο διάλυμα εμποτισμού το οποίο προσροφά προς την ίδια πλευρά είδη $PtCl_6^{2-}$.



Σχήμα 6. Κατανομή της συγκέντρωσης του μετάλλου σε πελλέτα Al_2O_3 .

2.3 Συγκαθίζηση.

Σ' αυτή τη διαδικασία τα διαλύματα που περιέχουν μεταλλικό άλας και ένα άλας σαν μίγμα το οποίο μπορεί να μετατραπεί μέσα στον υποστηρικτή και έρχονται σε επαφή παρουσία μιας βάσης για να καθιζάνουν σαν υδροξειδία και/ή καρβονικά άλατα. Μετά από ξέπλυμα, αυτά μπορούν να μετατραπούν με θέρμανση σε οξειδία. Τυπικά παραδείγματα βιομηχανικών καταλυτών που προετοιμάστηκαν με αυτή τη διαδικασία είναι Ni / Al_2O_3 και $Cu - Zn$ oxicle/aluminium, και τα δυο χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλη κλίμακα προϊόντων. Το πρώτο στη διαδικασία αναμόρφωσης ατμού και το δεύτερο στη σύνθεση μεθανόλης και σε μεταβολές χαμηλών θερμοκρασιών. Η επιλογή των αλάτων και/ή των αλκαλίων εξαρτάται κυρίως από τη διαθεσιμότητα ενός λογικού κόστους, τη διαλυτότητα του διαλύτη και το πιο σπουδαίο, η αποφυγή της σύστασης του μίγματος, η οποία μπορεί να προκαλέσει αρνητική επιρροή στον τελικό καταλύτη. Έτσι, εκτός από ιδιαίτερες περιπτώσεις, τα χλωρικά ιόντα, τα οποία είναι γνωστά σαν δηλητήρια και η παρουσία τους πρέπει να αποφευχθεί, όπως και των θεικών αλάτων, τα οποία μπορούν να μειωθούν σε σουλφείδια κατά το τελευταίο στάδιο ενεργοποίησης. Επομένως τα νιτρικά άλατα ή τα

οργανικά μίγματα, όπως τα οξαλικά άλατα προτιμούνται παρόλο που μερικά προβλήματα μπορούν να εμφανιστούν με αυτά. Στην πραγματικότητα το τελευταίο είναι ακριβό και κατά τη διάρκεια του καθαρισμού δεν αποσυντίθεται πλήρως.

Τα νιτρικά άλατα είναι ανέξοδα και ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό. Αλλά πρέπει να ελεγχθεί ο καθαρισμός εξαιτίας της εξωθερμικής εξέλιξης των νιτρικών οξειδίων. Αναφορικά με τα αλκάλια Na^+ , K^+ , NH_4^+ , υδροξείδια, ανθρακικά άλατα, δικαρβονικά άλατα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ιζηματούχες ενώσεις, παρόλο που το υδροξείδιο του αμμωνίου είναι προτιμότερο εξαιτίας της απουσίας υπολείμματος κατιόντος.

Με τη συγκαθίζηση, μια ομοιόμορφη κατανομή σε μια μοριακή κλίμακα διαφορετικών ενεργών ειδών μπορούν να φτάσουν στον τελικό καταλύτη, τουλάχιστον κατά κανόνα. Πολλές μεταβλητές πρέπει να ελεγχθούν. Πολύ σημαντικό είναι μια αποτελεσματική ανάμιξη, η διαδικασία και η σειρά πρόσθεσης των διαφόρων διαλυμάτων, ο χρόνος γήρανσης του ιζήματος, το φιλτράρισμα και η διαδικασία πλύσης. Μέχρι να ασχοληθούμε με πολυσυστατικά συστήματα, το pH (τιμή και μεταβολή) πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά για αποφυγή καθίζησης των συστατικών, που επιδρούν στην τελική δομή του στερεού.

Σε βιομηχανικό επίπεδο, η διαδικασία συγκαθίζησης αυξάνει τα προηγούμενα προβλήματα που συζητήθηκαν. Συνεπώς μια αποτελεσματική ανάμιξη μεγάλων όγκων διαλυμάτων ή μια σταθεροποίηση κατά μήκος της κλίνης του καταλύτη των μεταβλητών (θερμοκρασίας, υδρατμών, πίεσης) κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας προς απόκτηση οξειδίων, μπορεί να γίνει δύσκολη. Οι κοινοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικούς καταλύτες πρέπει να μορφοποιηθούν κατάλληλα σαν σφαίρες, ταμπλέτες, κ.λπ.. Μερικά από αυτά δεν μπορούν να ληφθούν χωρίς κατάλληλες προσθήκες. Τα τελικά υλικά πρέπει να έχουν ικανοποιητική δύναμη, πορώδες και ομοιόμορφο μέγεθος.

Παρόλα τα παραπάνω προβλήματα πολλοί σημαντικοί βιομηχανικοί καταλύτες προετοιμάζονται ακόμα με συγκαθίζηση. Η καθίζηση είναι η επιθυμητή διαδικασία για να προετοιμάσουμε υποστηριγμένους καταλύτες με μεταλλικό φορτίο υψηλότερο από 10-15%.



2.4 Απόθεση ιζήματος – Καθίζηση.

Η διαδικασία είναι κατ' αρχήν παρόμοια με τη μέθοδο συγκαθίζησης που περιγράψαμε προηγουμένως. Έγκειται στην καθίζηση του υδροξειδίου του μετάλλου ή του καρβονικού άλατος πάνω σε σημάδια σκόνης του υποστηρικτή διαμέσου της αντίδρασης της βάσεως με τον πρόδρομο του μετάλλου. Το κύριο πρόβλημα είναι να επιτραπεί η καθίζηση των σωματιδίων του υδροξειδίου του μετάλλου μέσα στους πόρους του υποστηρικτή. Συνεπώς η πυρηνοποίηση και η επέκταση της επιφάνειας του υποστηρικτή θα έχει αποτέλεσμα ομοιόμορφη κατανομή μικρών σωματιδίων φορέα. Αντιθέτως γρήγορη πυρηνοποίηση και αύξηση του μεγέθους του διαλύματος θα οδηγήσουν σε μεγάλους κρυστάλλους και ανομοιογενή κατανομή, μέχρι που τα μεγάλα σωματίδια, θα είναι ανίκανα να μπουν μέσα στους πόρους αλλά θα εναποτεθούν μόνο στην εξωτερική επιφάνεια. Για την απόκτηση πολύ καλών αποτελεσμάτων μια καλή ανάμιξη θα πρέπει να γίνει μαζί με αργή προσθήκη του αλκαλικού διαλύματος για αποφυγή σταδιακής αύξησης της τοπικής συγκέντρωσης. Βρέθηκε [12] ότι η καλύτερη βάση είναι η ουρία. Με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 90°0 η ουρία υδρολύει αργά τη δημιουργία υδροξειδίου του αμμωνίου ομοιογενούς στο διάλυμα. Το pH του διαλύματος παραμένει πρακτικά σταθερό καθώς η κλίμακα της καθίζησης είναι υψηλότερη από την υδρόλυση.

Τα καλύτερα αποτελέσματα της ομογενούς κατανομής λαμβάνονται όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ του υποστηρικτή και του ενεργού προδρόμου λαμβάνει χώρα. Ο σχηματισμός αλάτων Cu ή Fe με εστέρα πυριτικού οξέος αντί για υδροξείδια, έχει σημειωθεί στην επιφάνεια του πυριτίου [12]. Μετά το βήμα της εναπόθεσης - καθίζησης τα υλικά φιλτράρονται, πλένονται, στεγνώνονται και σχηματίζονται με τη διαδικασία της συγκαθίζησης.

2.5 Ξήρανση.

Μετά τον εμποτισμό, το υλικό υφίσταται διαδικασία ξήρανσης η οποία γενικά εκτελείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 80 - 200 °C για να εξαλείψουμε το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε στο προηγούμενο βήμα εμποτισμού. Διάφορες μεταβλητές όπως το εύρος της θερμοκρασίας, η τελική θερμοκρασία και ο χρόνος επεξεργασίας, το είδος της ατμόσφαιρας, μπορούν να επιδράσουν στη διαδικασία και πρέπει να επιλεγθούν σύμφωνα με τα διάφορα συστήματα. Έχει σημειωθεί ότι αυτό το βήμα μπορεί να επηρεάσει ακόμα

και σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά τη διαδικασία εμποτισμού (σε περίπτωση αδύναμης ή μη αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο πρόδρομο μέταλλο και το φορέα) σε σχέση με την κατανομή του ενεργού προδρόμου. Οι σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στη διαδικασία και κάνουν την ανακατανομή του μίγματος των μετάλλων δυνατή είναι διαφορετικοί και σύνθετοι. Για παράδειγμα το εύρος της πυρηνοποίησης, το εύρος θέρμανσης, το σημείο κορεσμού, ιξώδες, όγκος και η μορφή των πόρων, η κατανομή του μεγέθους των πόρων κ.λπ. [13].

2.6 Καθαρισμός εν θερμώ.

Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει θέρμανση του καταλύτη σε ατμόσφαιρα οξείδωσης σε θερμοκρασία συνήθως υψηλή ή λίγο υψηλότερη από τη θερμοκρασία αντίδρασης. Ο καθαρισμός έχει στόχο να αποσυνθέσει το πρόδρομο μέταλλο με σχηματισμό ενός οξειδίου και απομάκρυνση των αέριων προϊόντων (συνήθως νερό, CO_2) και τα κατιόντα ή τα ανιόντα τα οποία προηγουμένως παρουσιάστηκαν. Στην περίπτωση βιομηχανικής παραγωγής ο καθαρισμός είναι χρήσιμος για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων υλικών όπως υλικά σύνθεσης ή λιπαντικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά τις προηγούμενες λειτουργίες.

Εκτός της αποσύνθεσης κατά τη διάρκεια του καθαρισμού μπορεί να γίνει:

- Συμπύκνωση του προδρόμου ή του σχηματιζόμενου οξειδίου
- Αντίδραση του τελευταίου με το φορέα

Στην πραγματικότητα, στην περίπτωση που η αλουμίνα είναι φορέας, ο καθαρισμός γίνεται σε θερμοκρασίες 500 – 600 °C και μπορούν να προκαλέσουν αντίδραση με δισθενή οξείδια μετάλλων (Ni, Co, Cu) με συνεπακόλουθο σχηματισμό στην επιφάνεια μετάλλων αλουμίνας (metal aluminates) ενώσεις μετάλλου αλουμινίου τα οποία είναι περισσότερο σταθερά από τα οξείδια και έτσι απαιτούν μεγαλύτερη θερμοκρασία αναγωγής από αυτήν που χρησιμοποιείται για τα οξείδια. Παρ'όλα αυτά δεν είναι πρόβλημα αν η θερμοκρασία αναγωγής δεν πρόκειται να επηρεάσει υπερβολικά την συμπύκνωση: στην πραγματικότητα μετά την αναγωγή ο τελικός καταλύτης θα είναι καλά διεσπαρμένος λόγω αυτής της επίδρασης. Στην περίπτωση της Pt / Al_2O_3 το σύστημα ακολουθεί καμπύλη τύπου ηφαιστείου Volcano type correlation έχει βρεθεί ανάμεσα στη διασπορά του μετάλλου και

των καταλυτικών ιδιοτήτων σε σχέση με τον καθαρισμό ή τη θερμοκρασία αναγωγής [10]. Η βέλτιστη διασπορά παρατηρείται στους 400 - 500 °C όταν μια αλληλεπίδραση ανάμεσα στα ιόντα $PtCl_6^{2-}$, και την επιφάνεια σε όξινη ατμόσφαιρα, πιστεύεται ότι θα λάβει χώρα με απομάκρυνση χλωρίου και αντικατάσταση τους με άτομα οξυγόνου του φορέα. Καθαρισμός σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 600 °C οδηγεί σε έναν καταλύτη με χαμηλότερη διασπορά, επειδή σύμπλοκα οξυγονοχλωροπλανιτικά (oxychloridept) αποσυντίθενται σε οξείδια Pt, τα οποία κινούνται στην επιφάνεια και τείνουν να συσσωματωθούν. Όταν ασχολούμαστε με διμεταλλικούς καταλύτες ένας έλεγχος της θερμοκρασίας καθαρισμού απαιτείται για να αποφύγουμε το σχηματισμό χωριστών οξειδίων ή διαχωρισμό του ενός από τα συστατικά.

2.7 Αναγωγή.

Με αυτόν τον τρόπο το οξείδιο του μετάλλου ή μερικές φορές το πρόδρομο μέταλλο, μετασχηματίζεται σε μέταλλο με θερμική κατεργασία σε ροή υδρογόνου (ή διαλυμένου υδρογόνου). Σε μερικούς καταλύτες η αναγωγή είναι προτιμότερη σε διάλυμα από χημικά αντιδραστήρια, όπως η φορμαλδεΰδη ή υδραλίνη. Όπως στις προηγούμενες θερμικές κατεργασίες και μεταβλητές όπως το εύρος θέρμανσης, η τελική θερμοκρασία και ο χρόνος αναγωγής η συγκέντρωση και η ροή υδρογόνου πρέπει να επιλέγονται προσεχτικά με βάση τον τύπο του μετάλλου, το καταλυτικό σύστημα και την αντίδραση που προτιμάται. Η ποιότητα της αναγωγής αερίου ή μίγματος είναι πολύ σημαντική: υδρατμοί πρέπει να υπάρχουν όσο το δυνατό λιγότεροι, γιατί αυτό μπορεί να είναι καταστροφικό για υψηλές διασπορές του μετάλλου. Για τον ίδιο λόγο η ροή υδρογόνου πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να απομακρύνει από το φορέα το νερό που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αναγωγής. Απ' ευθείας αναγωγή του πρόδρομου μετάλλου όπως χλωρίδια μετάλλου αποφεύγεται εάν και τα τελευταία ανάγονται πιο εύκολα από τα αντίστοιχα οξείδια. Το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να είναι πολύ διαβρωτικό παρουσία μικρού ποσού υδρατμών.

3. ΧΗΜΕΙΟΡΟΦΗΣΗ.

Η χημειορόφηση είναι ειδική, δηλαδή ένα αέριο μπορεί να χημειοροφηθεί σε ορισμένα μόνο στερεά ενώ κάποιο στερεό χημειοροφά ορισμένα μόνο αέρια. Οι δυνάμεις της χημειορόφησης είναι ισχυρές, δυνάμεις χημικού δεσμού, ενώ η ενέργεια χημειορόφησης είναι υψηλή, μεταξύ 10 και 100 Kcal/mol. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι επίσης υψηλή. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά δείχνουν ότι η χημειορόφηση μπορεί, προσεγγιστικά τουλάχιστον, να θεωρηθεί σαν χημική αντίδραση μεταξύ του στερεού και του αερίου. Οι βασικές διαφορές μεταξύ της φυσικής ρόφησης και της χημειορόφησης συνοψίζονται στον Πίνακα 4.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	ΧΗΜΕΙΟΡΟΦΗΣΗ
Είδος στερεού	Όλα τα στερεά	Ορισμένα στερεά
Είδος αερίου	Όλα τα αέρια	Ορισμένα αέρια
Θερμοκρασιακή περιοχή	Χαμηλές θερμοκρασίες	Συνήθως υψηλές θερμοκρασίες
Ενθαλπία ρόφησης	< 5 Kcal/mol	10 – 100 Kcal/mol
Ρυθμός ρόφησης	Μεγάλος	Ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
Κάλυψη επιφάνειας	Πολλαπλές στιβάδες	Μονοστιβάδα
Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή
Σημασία	Μέτρηση ολικής επιφάνειας και διαμέτρου πόρων	Είναι η αιτία της κατάλυσης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση ενεργού επιφάνειας

ΠΙΝΑΚΑΣ 4. Βασικές διαφορές μεταξύ της φυσικής ρόφησης και της χημειορόφησης

Ένα ακόμα στοιχείο το οποίο ίσως πρέπει να προστεθεί είναι η ενδο/εξω-θερμικότητα των δύο διεργασιών. Γενικά και οι δύο διεργασίες είναι εξώθερμες. Για να γίνει μια διεργασία, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs πρέπει να ελαττωθεί, ή $\Delta G < 0$. Όμως $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Συνεπώς $\Delta H - T\Delta S < 0$ ή $\Delta H < T\Delta S$. Επειδή ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος ελαττώνεται με τη

ρόφηση, $\Delta S < 0$ και συνεπώς $\Delta H < 0$.

Όμως, όταν ένα μόριο χημειοροφάται διασπαστικά και τα ροφημένα άτομα έχουν απόλυτη ελευθερία κινήσεως πάνω στην επιφάνεια, ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος μπορεί να αυξηθεί. Στην περίπτωση αυτή το ΔS θα είναι θετικό και, θεωρητικά τουλάχιστον, και το ΔH μπορεί να είναι θετικό. Αυτό βέβαια δε συμβαίνει ποτέ στην φυσική ρόφηση. Ενδόθερμη χημειορόφηση έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις όπως στη χημορόφηση H_2 σε επιφάνεια η οποία είναι μολυσμένη με S. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πιθανότητες ενδόθερμης χημειορόφησης είναι πολύ μικρές, όχι όμως μηδενικές.

3.1 Ισόθερμες ρόφησης.

Η κατανομή των μορίων του αερίου μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και της αέριας φάσης εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία, τη φύση και την επιφάνεια του στερεού και τη φύση του αερίου. Η κατανομή αυτή, σε κατάσταση βέβαια, μπορεί να εκφραστεί με τρεις τρόπους :

1. Την Ισόθερμη Ρόφησης (Adsorption Isotherm) η οποία δείχνει την εξάρτηση του ποσού που ροφάται στην πίεση της αέρια φάσης υπό σταθερή θερμοκρασία.
2. Την Ισοβαρή Ρόφησης (Isobar) η οποία δείχνει την εξάρτηση του ποσού του αερίου που ροφάται στην θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση.
3. Την Ισοστερή Ρόφησης (Isoster) η οποία συσχετίζει την πίεση ισορροπίας με τη θερμοκρασία για ένα ορισμένο ποσό ροφημένου αερίου.

Η ισόθερμη είναι ο πιο εύχρηστος τρόπος παρουσίασης ισορροπιών ρόφησης. Οι ισόθερμες βέβαια παρουσιάζονται με εξισώσεις που εκφράζουν το ποσό του αερίου στην αέρια φάση. Οι ισόθερμες που έχουν αναπτυχθεί καθώς και οι μαθηματικές τους εκφράσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

ΙΣΟΘΕΡΜΗ	ΕΞΙΣΩΣΗ	ΕΦΑΡΜΟΓΗ
Langmuir	$U/u_m = \Theta = bP/1 + bP$	Χημική/Φυσική Ρόφηση
Freundlich	$U = k P^{1/n} \quad n > 1$	Χημική Ρόφηση
Henry	$U = k' P$	Χημική Ρόφηση
Temkin	$\Theta = (1/\alpha) \ln C_0 P$	Χημική Ρόφηση
Brunauer–Emmet–Teller (BET)	$P/u(P_0 - P) = 1/u_m C + (C - 1)/u_m C P/P_0$	Φυσική ρόφηση

ΠΙΝΑΚΑΣ 5. Ισόθερμες φυσικής και χημικής ρόφησης.

Από τις ισόθερμες που προαναφέρθηκαν, η γνωστότερη είναι αυτή του Langmuir η οποία αναπτύσσεται με τις ακόλουθες παραδοχές

1. Η επιφάνεια του στερεού είναι ενεργειακά ομοιόμορφη, δηλ. όλες οι θέσεις ρόφησης έχουν την ίδια ενεργότητα. Επί πλέον, η ενεργότητα κάθε θέσης δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη ή μη ροφημένων οντοτήτων σε γειτονικές θέσεις.
2. Τα άτομα ή τα μόρια του αερίου ροφούνται σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας (ενεργά κέντρα). Κάθε κέντρο (θέση) ρόφησης μπορεί να ροφήσει μία και μόνο οντότητα.
3. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων οντοτήτων.
4. Σαν συνέπεια των ανωτέρω, η θερμότητα και η εντροπία ρόφησης δεν εξαρτώνται από την κάλυψη της επιφάνειας (Θ).

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να αναπτυχθεί με ένα απλό τρόπο ως εξής : Ο αριθμός των μορίων του αερίου τα οποία προσκρούουν στην επιφάνεια ανά μοναδιαίο εμβαδόν και μοναδιαίο χρόνο είναι ανάλογος με την πίεση και με το ποσοστό της επιφάνειας το οποίο είναι ακάλυπτο. Έτσι, ο ρυθμός της ρόφησης μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$r_a = k_a P_a (1 - \Theta_A) \quad (3.1)$$

όπου, Θ_A είναι η κάλυψη της επιφάνειας, δηλαδή το ποσοστό της επιφάνειας ή των ενεργών θέσεων που είναι καλυμμένες με ροφημένο A

k_a ο κινητικός συντελεστής ρόφησης.

Ο ρυθμός της εκρόφησης είναι ανάλογος προς την κάλυψη της επιφάνειας. Συνεπώς,

$$r_d = k_d \Theta_A \quad (3.2)$$

όπου, k_d ο κινητικός συντελεστής εκρόφησης του A. Σε κατάσταση ισορροπίας οι ρυθμοί ρόφησης και εκρόφησης είναι ίσοι, δηλαδή $r_a = r_d$ και συνεπώς,

$$\Theta_a = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (3.3)$$

όπου, $K_A = k_a / k_d$ είναι η σταθερά ισορροπίας ρόφησης του A. Η παραπάνω σχέση είναι η εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir.

Μπορούμε επίσης να εκφράσουμε την ισόθερμη του Langmuir σαν συνάρτηση ροφημένης συγκέντρωσης του A, C_A σε mol/gr κατ. Τότε :

$$r_a = k'_a C_{gA} (C_{mA} - \bar{C}_a) \quad (3.4)$$

επίσης,

$$r_d = k'_d \bar{C}_A \quad (3.5)$$

Σε κατάσταση ισορροπίας $r_a = r_d$, και

$$\bar{C}_A = \frac{K'_a C_{mA} C_{ga}}{1 + K'_a C_{ga}} \Rightarrow \frac{\bar{C}_A}{C_{mA}} \equiv \Theta = \frac{K'_A C'_g}{1 + K'_A C'_g} \quad (3.6)$$

όπου, $K'_A = k'_a / k'_d$

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κινητικοί συντελεστές ρόφησης και εκρόφησης είναι τύπου Arrhenius και μπορούν να γραφούν :

$$K_a = A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{και} \quad k_d = A_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (3.7)$$

Η αρχική ανάπτυξη της ισόθερμης του Langmuir ήταν κινητική στη φύση της. Στη γενική περίπτωση χημορρόφησης ενός αερίου στην επιφάνεια στερεού, ο ρυθμός της χημορρόφησης εξαρτάται από :

1. Την πίεση, η οποία ορίζει τον αριθμό των συγκρούσεων των μορίων του αερίου με την επιφάνεια.
2. Την ενέργεια ενεργοποίησης της χημορρόφησης, E_a , η οποία ορίζει το ποσοστό των συγκρουόμενων μορίων τα οποία έχουν την απαραίτητη κινητική ενέργεια για να χημοροφηθούν.
3. Το ποσοστό της επιφάνειας το οποίο είναι ακάλυπτο, $f(\Theta)$. Η συνάρτηση $f(\Theta)$ είναι ίση με $(1-\Theta)$ μόνον όταν κάθε ροφημένο μόριο καταλαμβάνει μία μόνο θέση ή ένα κέντρο στην επιφάνεια.
4. Έναν συντελεστή πιθανότητας ρόφησης σ (sticking coefficient), οποίος μπορεί να οριστεί σαν το ποσοστό των μορίων που συγκρούονται με την επιφάνεια, και τα οποία έχουν την απαιτούμενη ενέργεια, που καταλήγει σε χημειορρόφηση.

Με τις παραδοχές αυτές, ο ρυθμός χημορρόφησης μπορεί να γραφεί ως:

$$r_s = \sigma \frac{P}{(2\pi mk_b T)^{1/2}} f(\Theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Από την κινητική θεωρία των αερίων, $\frac{P}{(2\pi mk_b T)^{1/2}}$ είναι ο αριθμός των μορίων μάζας m που συγκρούονται με μοναδιαία επιφάνεια σε μοναδιαίο χρόνο και k_b , είναι η σταθερά Boltzman.

Παρόμοια, ο ρυθμός εκρόφησης δίνεται από την σχέση :

$$r_d = k_d \varphi(\Theta) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (3.9)$$

όπου, k_d είναι ο συντελεστής εκρόφησης

$\varphi(\Theta)$ είναι η συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας ($\varphi(\Theta) = \Theta$ μόνον όταν η εκρόφηση γίνεται από θέσεις (κέντρα) που είναι κατειλημμένα από ένα μόνο ροφημένο μόριο)

E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης.

Εξισώνοντας τους ρυθμούς ρόφησης και εκρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας,

$$P = (2\pi mk_b T)^{1/2} \frac{k_d}{\sigma} \exp\left(-\frac{-E_d + E_a}{RT}\right) \frac{\phi(\Theta)}{f(\Theta)} \quad (3.10)$$

Επίσης,

$$E_d - E_a = Q \Rightarrow -E_d + E_a = -Q \quad (3.11)$$

όπου, Q είναι η θερμότητα ρόφησης.

Για την ειδική περίπτωση όπου κάθε μόριο καταλαμβάνει μία μόνο θέση,

$$\phi(\Theta) = \Theta \text{ και } f(\Theta) = 1 - \Theta \quad (3.12)$$

λύνοντας ως προς Θ ,

$$\Theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.13)$$

όπου,

$$\frac{1}{b} = (2\pi mk_b T)^{1/2} \frac{k_d}{\sigma} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Στην περίπτωση της διασπαστικής ρόφησης, όπου κάθε μόριο διασπάται και κάθε οντότητα (άτομο) καταλαμβάνει μία θέση, έχουμε,

$$\phi(\Theta) = \Theta^2 \text{ και } f(\Theta) = (1 - \Theta)^2 \quad (3.15)$$

και η ισόθερμη Langmuir είναι της μορφής,

$$\Theta = \frac{(bP)^{1/2}}{1 + (bP)^{1/2}} \quad (3.16)$$

Για δύο αέρια, A και B, που ροφούνται συγχρόνως στις ίδιες θέσεις της στερεάς επιφάνειας,

$$\Theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{και} \quad \Theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (3.17)$$

3.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών.

Χαρακτηρισμός ενός καταλύτη ονομάζεται η περιγραφή των χαρακτηριστικών του, δηλαδή την υφή (texture) και τη δομή (structure) τους.

Οι περισσότεροι βιομηχανικοί καταλύτες είναι πολύπλοκα υλικά και ένα βασικό πρόβλημα είναι η συσχέτιση της καταλυτικής τους συμπεριφοράς με τη φυσική και χημική τους δομή. Η επιστήμη επιφανειών (surface science), έχει κάνει τεράστια πρόοδο τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα να έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων για τη μελέτη των επιφανειών. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι η μέτρηση της ολικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET καθώς και η μέθοδος TPR.

3.2.1 BET.

Η βασική μέθοδος για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας καταλυτών είναι η μέθοδος BET (Brunauer – Emmet - Teller) που βασίζεται στη ρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Εάν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μια ολοκληρωμένη ροφημένη στιβάδα μέσου πάχους ενός μορίου, μπορούν να προσδιοριστούν και η επιφάνεια που καλύπτεται από κάθε μόριο είναι γνωστή, τότε η ποσότητα του ροφημένου αερίου δίνει εύκολα την ολική επιφάνεια του στερεού. Εμείς εργαστήκαμε με συσκευή BET, micromeritic ASAP 2010, όπως φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία.



φωτογραφία 1. Η συσκευή BET.

Οι Brunauer, Emmet και Teller ανέπτυξαν τη θεωρία φυσικής ρόφησης πολλαπλών στιβάδων και κατέληξαν σε μια εξίσωση η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας στερεών. Η εξίσωση αυτή, είναι η ακόλουθη:

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.18)$$

όπου, V είναι ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P

V_m ο όγκος ροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστιβάδας

P_0 η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος

$C = \exp (q_1 - q_2) ./ RT$, η θερμότητα ρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης αερίου,

q_1 η θερμότητα ρόφησης της πρώτης στιβάδας

q_2 η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου, ίση με τη θερμότητα ρόφησης σε όλες τις επόμενες στιβάδες.

Εάν ακολουθείται η εξίσωση BET, τότε η γραφική παράσταση του $\frac{P}{(P_0 - P)V}$, πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση:

$$S = \frac{C-1}{V_m C} \quad (3.19)$$

και διατομή με τον άξονα των τεταγμένων:

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (3.20)$$

Από την κλίση και τη διατομή, ο όγκος ροφημένου αερίου που απαιτείται για μια μονοστιβάδα, είναι:

$$V_m = \frac{1}{S+1} \quad (3.21)$$

και η ολική επιφάνεια του στερεού, δίνεται από το γινόμενο του αριθμού των ροφημένων μορίων της στιβάδας επί το εμβαδόν του μορίου, δηλαδή:

$$S_g = \left[\frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \right] \cdot \alpha \quad (3.22)$$

όπου, N_{AV} ο αριθμός του Avogadro, ίσος με $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol

V ο γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP) = $22400 \text{ cm}^3 / \text{g.mol}$

α η προβολική επιφάνεια του μορίου του αερίου, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_{AV} \cdot \rho} \right] \quad (3.23)$$

όπου, M το μοριακό βάρος του αερίου

ρ η πυκνότητα υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος

Έχει παρατηρηθεί ότι πολλά δεδομένα φυσικών ροφήσεων ακολουθούν την εξίσωση BET με αρκετή ακρίβεια κυρίως σε σχετικές πιέσεις P / P_0 μεταξύ 0.05 και 0.3. Τα αέρια τα οποία κυρίως χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αυτές είναι το άζωτο, το αργό και το κρυπτό. Συνήθως χρησιμοποιείται άζωτο, το οποίο είναι και το πιο κοινό αέριο για τέτοιες μετρήσεις. Στους $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$ η πυκνότητα του αζώτου είναι $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$ και το εμβαδόν της επιφάνειας του είναι $\alpha = 16.2 \text{ \AA}^2$. Αν ο όγκος V_m έχει διαστάσεις σε cm^3 (STP) / g στερεού, η ολική επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

$$S_g = 4.35 \cdot 10^4 \cdot V_m \quad [=] \text{ cm}^2 / \text{g} \quad (3.24)$$

3.2.2 TPR.

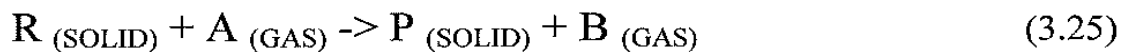
Οι αντιδράσεις μεταξύ ενός στερεού και αερίου είναι σύνθετες διαδικασίες που μπορούν να χωριστούν στα παρακάτω βήματα :

1. Μεταφορά του αερίου αντιδρόντος προς τη διεπιφάνεια στερεού και αερίου (διάχυση).
2. Προσρόφηση του αερίου αντιδρώντος
3. Διαεπιφανειακές διεργασίες
4. Εκρόφηση του αερίου προϊόντος
5. Μεταφορά του αερίου μακριά από τη διεπιφάνεια στερεού και του αερίου (διάχυση).

Κάθε ένα από αυτά τα βήματα ελέγχει το συνολικό ρυθμό της διεργασίας.

Διάφοροι μηχανισμοί έχουν ήδη προταθεί για τις παραπάνω διαδικασίες ενώ αρκετές είναι και οι ανασκοπήσεις [16, 17]. Οι θεωρητικές καμπύλες TPR θα αναπτυχθούν από επιλεγμένους πρότυπους μηχανισμούς και θα χρησιμοποιηθούν για να εξηγήσουν την επίδραση της κινητικής και σε άλλους πειραματικούς παράγοντες.

Η αντίδραση ενός στερεού και αερίου είναι:



Στην ιδανική περίπτωση η διαφορά στη συγκέντρωση του A μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του αντιδραστήρα, ΔC , είναι δυνατόν να συσχετιστεί με τον ρυθμό της αντίδρασης όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\Delta C = \frac{m}{F} \frac{da}{dt} \quad (3.26)$$

όπου, F ο ιδικός ρυθμός ροής του αντιδρώντος μίγματος ($\text{cm}^3/\text{s}\cdot\text{g}$)

m η ειδική μοριακή κατανάλωση (mol/g)

α το ποσοστό του στερεού που μετατράπηκε

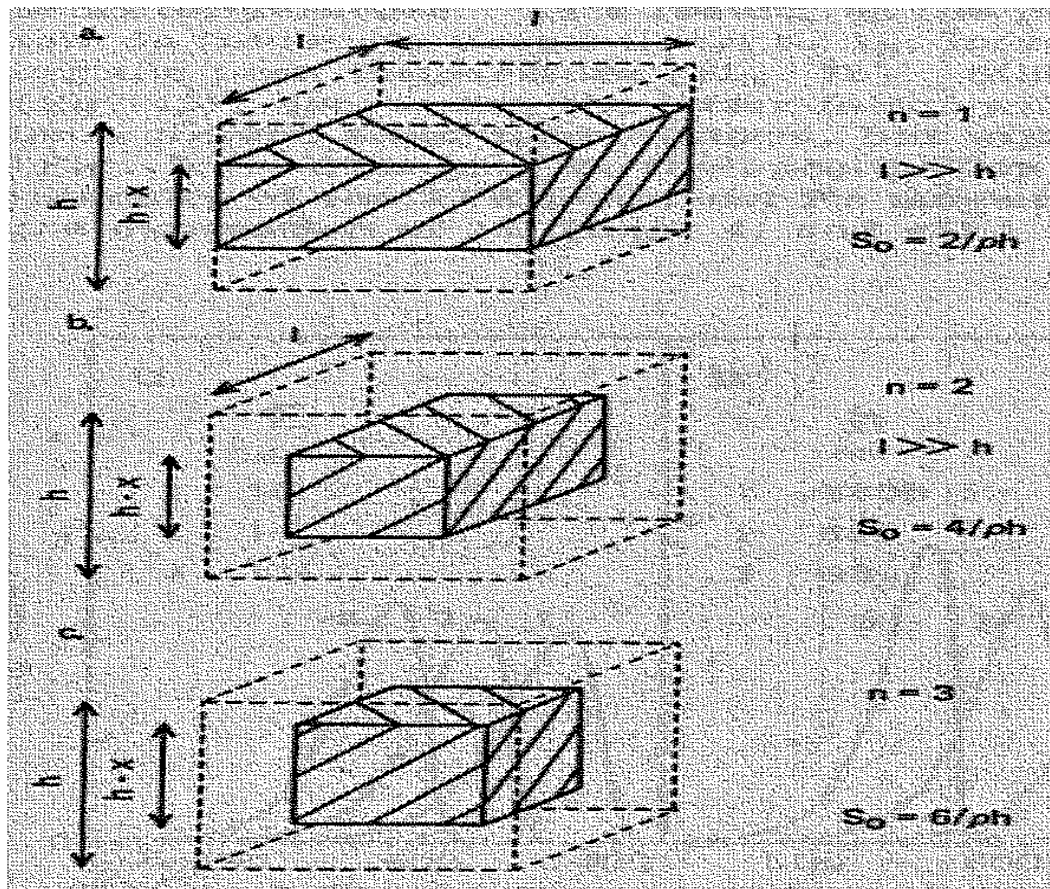
1. Αντίδραση που ελέγχεται από την επιφάνεια του καταλύτη.

Αυτό το πρότυπο υποθέτει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος με την επιφάνεια του μη αντιδρώντος στερεού. Ο ρυθμός αντίδρασης για ένα σωματίδιο δίνεται από τη σχέση [16]

$$\frac{da}{dt} = kS \quad (3.27)$$

όπου, k η κινητική σταθερά ($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)

S η επιφάνεια του στερεού που δεν έχει αντιδράσει ανά μονάδα βάρους



Σχήμα 7. " Μοντέλα αντιδράσεων στερεού-αερίου που ελέγχεται από την κατάληψη της επιφάνεια του στερεού. (α) Μονοδιάστατη, (β) δισδιάστατη, και (γ) τρισδιάστατη.

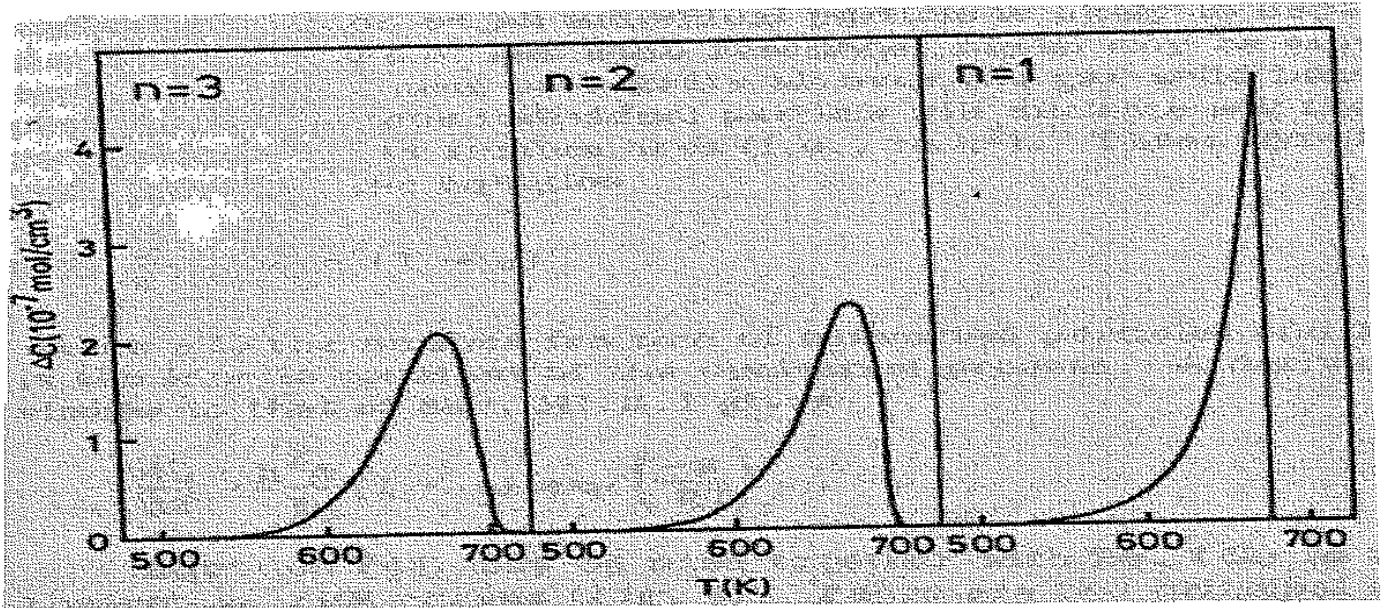
Είναι δυνατό να αποδειχθεί ότι με τη βοήθεια γεωμετρικών θεωρήσεων για μία δεδομένη μετατροπή α , το S σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια του αρχικού αντιδρώντος, S_0 , από τη σχέση :

$$S = S_0 (1-\alpha)^{(n-1)/n} \quad (3.28)$$

όπου, n ο αριθμός των ανεξάρτητων διευθύνσεων κατά μήκος των οποίων κινείται το μέτωπο της αντίδρασης μέσα στην κύρια μάζα του στερεού (σχήμα 7).

Στο παραπάνω σχήμα έχουμε τρεις περιπτώσεις, μονοδιάστατης (σχήμα 7a), δισδιάστατης (σχήμα 7b), τρισδιάστατης διεπιφάνειας (σχήμα 7c). Εδώ θα εξεταστεί λεπτομερέστερα η περίπτωση της τρισδιάστατης διεπιφάνειας. Εισάγοντας την γραμμική σχέση αύξησης της θερμοκρασίας και υποθέτοντας ότι η κινητική σταθερά υπακούει στο νόμο Arrhenius, έχουμε ότι :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{S_0 A}{\beta} (1-\alpha)^{2/3} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.29)$$



Σχήμα 8. «Επίδραση του n στα φάσματα TPR.»

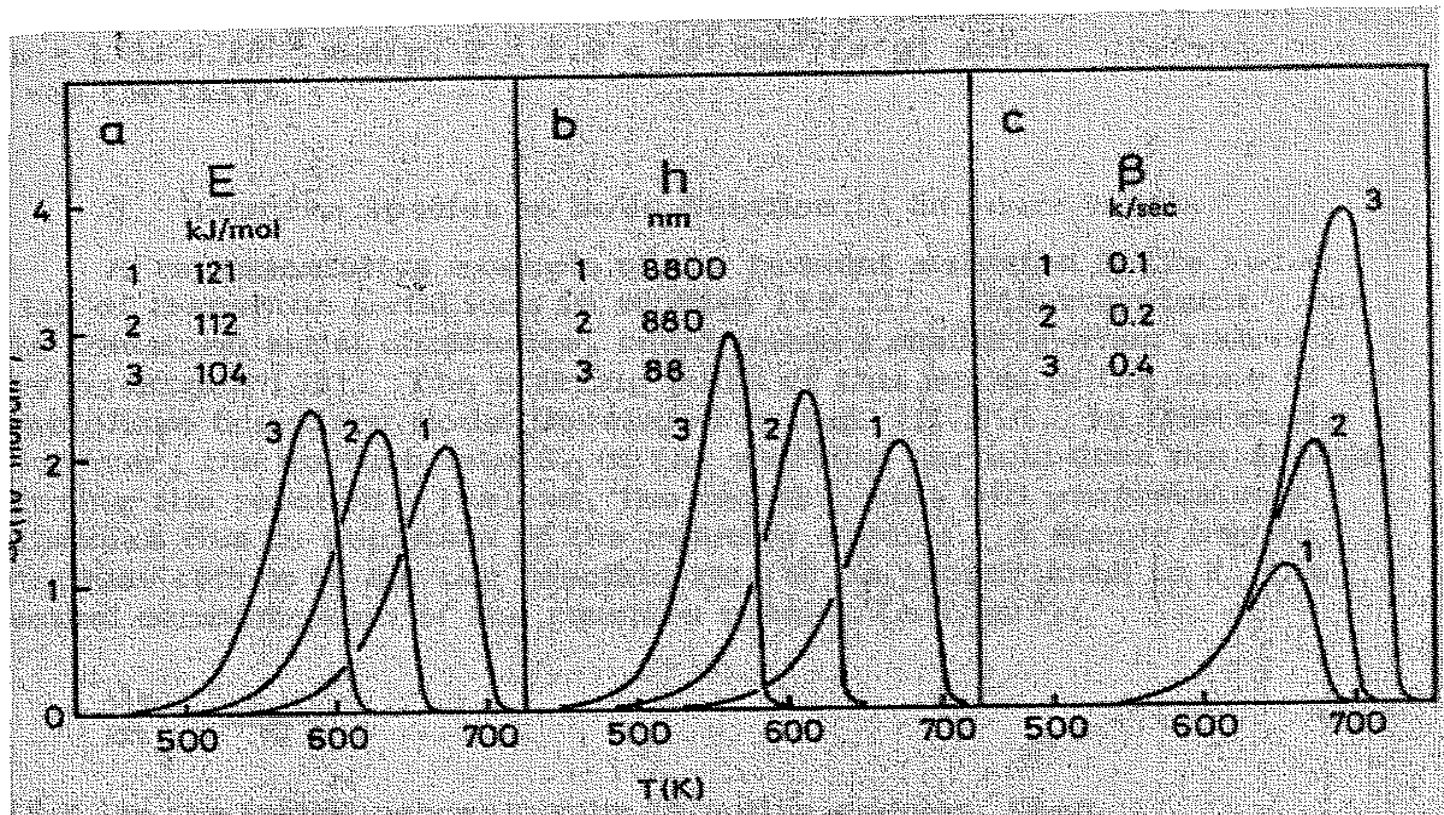
[$A = 1.5 \times 10^4 \text{ g/cm}^2 \text{ s}$], $E = 121 \text{ KJ/mol}$, $h = 8800 \text{ nm}$, $S_n = 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$, $g = 0.2 \text{ K/s}$, $m = 133 \times 10^2 \text{ mol/g}$, $F = 2.0 \times 10^2 \text{ cm}^3/(\text{s.g})$

$$\Delta C = \frac{m\beta}{F} \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.30)$$

όπου, E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια και A είναι ο προεκθετικός παράγοντας.

Με τη βοήθεια των σχέσεων 3.29 και 3.30 είναι δυνατό να υπολογιστούν οι θεωρητικές καμπύλες TPR (σχήματα 8 και 9). Το σχήμα 8 παρουσιάζει την επίδραση που έχει η αλλαγή του όρου n στα φάσματα TPR. Όσο χαμηλότερες είναι οι τιμές του n τόσο αιχμηρές είναι οι κορυφές, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες παραμένουν σταθεροί. Αντίθετα οι υψηλές τιμές της E , σύμφωνα και με το σχήμα 8a, έχουν ως αποτέλεσμα το πλάτος των κορυφών, ενώ αντίστοιχα το μέγιστό τους εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Είναι εύκολο να παρατηρηθεί από την σχέση (3.29), ότι οποιαδήποτε αύξηση του παράγοντα $\frac{S_0 A}{\beta}$ θα μειώσει τη θερμοκρασία όπου παρατηρείται το μέγιστο. Κατά συνέπεια, όσο το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού είναι αντιστρόφως ανάλογο με το S_0 , η αύξηση του θα οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας (σχήμα 9b). Δεδομένου ότι ο όρος ΔC είναι ανάλογος του β (σχέση 42), πιθανή μείωση αυτού του παράγοντα όχι μόνο θα μειώσει τη θερμοκρασία, αλλά θα μειώσει επίσης την ένταση της κορυφής (σχήμα 9c). Αλλάζοντας το F , ο ειδικός ρυθμός ροής, θα έχει επιπτώσεις μόνο στην ένταση της κορυφής και όχι στη θερμοκρασία, αφού είναι ανεξάρτητη αυτής (σχέσεις 3.29 και 3.30).



Σχήμα 9. Επίδραση του E , h , β στις καμπύλες TPR.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΣΥΝΘΕΣΗ Fe-PILC.

Η διαδικασία σύνθεσης ενός χαρακτηριστικού Fe-PILC είναι η ακόλουθη:

προσθέτουμε $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε διάλυμα NaOH έτσι ώστε να έχουμε την κατάλληλη αναλογία $\text{OH}/\text{Fe} = 2$. Προκειμένου να αποφευχθεί η καθίζηση των ιόντων του σιδήρου, κρατάμε το pH σταθερό στην τιμή του 1,8.



φωτογραφία 2. $\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Το αρχικό pH είναι περίπου στα 4.2 οπότε για να το μειώσουμε, τοποθετούμε το νέο μίγμα που έχει προκύψει ($\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, φωτογραφία 2) πάνω σε ένα μαγνητικό αναδευτήρα και με την βοήθεια μίας ειδικής ‘ένεσης’, μάρκας SAGE Instruments, model 341B, ρίχνουμε σταγόνα – σταγόνα υδροχλωρικό οξύ (HCl , 5 M) μέχρι το επιθυμητό pH (φωτογραφία 3).



φωτογραφία 3. σταγόνα – σταγόνα υδροχλωρικό οξύ (HCl , 5 M).

Το pH το ελέγχουμε καθ' όλη τη διάρκεια με ένα pH-μέτρο, CRISON GLP 22, το οποίο βαθμονομούμαι δύο με τρεις φορές σε κάθε διαδικασία. Η διαδικασία αυτή διαρκεί περίπου 4 ώρες σε συνθήκες δωματίου και θέλει πάρα πολύ προσοχή γιατί σε περίπτωση που τελικά έχουμε pH λίγο μικρότερο ή μεγαλύτερο από 1.8 τότε όλη αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να πετύχουμε αυτή την συγκεκριμένη τιμή. Είναι εμφανή η διαφορά ανάμεσα στο αρχικό διάλυμα που έχει $\text{pH} = 4.2$ (φωτογραφία 2) και αυτό που έχει $\text{pH} = 1.8$, αφού το πρώτο είναι πιο παχύρρευστο και ανοιχτόχρωμο σε σχέση με το δεύτερο (φωτογραφία 3).



φωτογραφία 4. Μέτρηση του pH με το pH-μέτρο .

Στην παραπάνω φωτογραφία τα διαλύματα των $\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ βρίσκονται στο τελικό στάδιο (μετά το πέρας των 4 ωρών) και είναι σχεδόν έτοιμα. Μετά από την πραγματοποίηση αρκετών πειραμάτων, μόνο από το χρώμα του διαλύματος μπορούσαμε να καταλάβουμε εάν είχαμε το επιθυμητό pH. Επίσης για εξοικονόμηση χρόνου κάθε φορά δουλεύουμε με δύο διαλύματα.

Επίσης φτιάχνουμε ακόμη ένα μίγμα, αυτή την φορά από απιονισμένο νερό και μπεντονίτη 'Fisher' (Bentonite). Το τοποθετούμε και αυτό στον μαγνητικό αναδευτήρα για περίπου τριάντα λεπτά μέχρι να διαλυθεί τελείως ο μπεντονίτης.

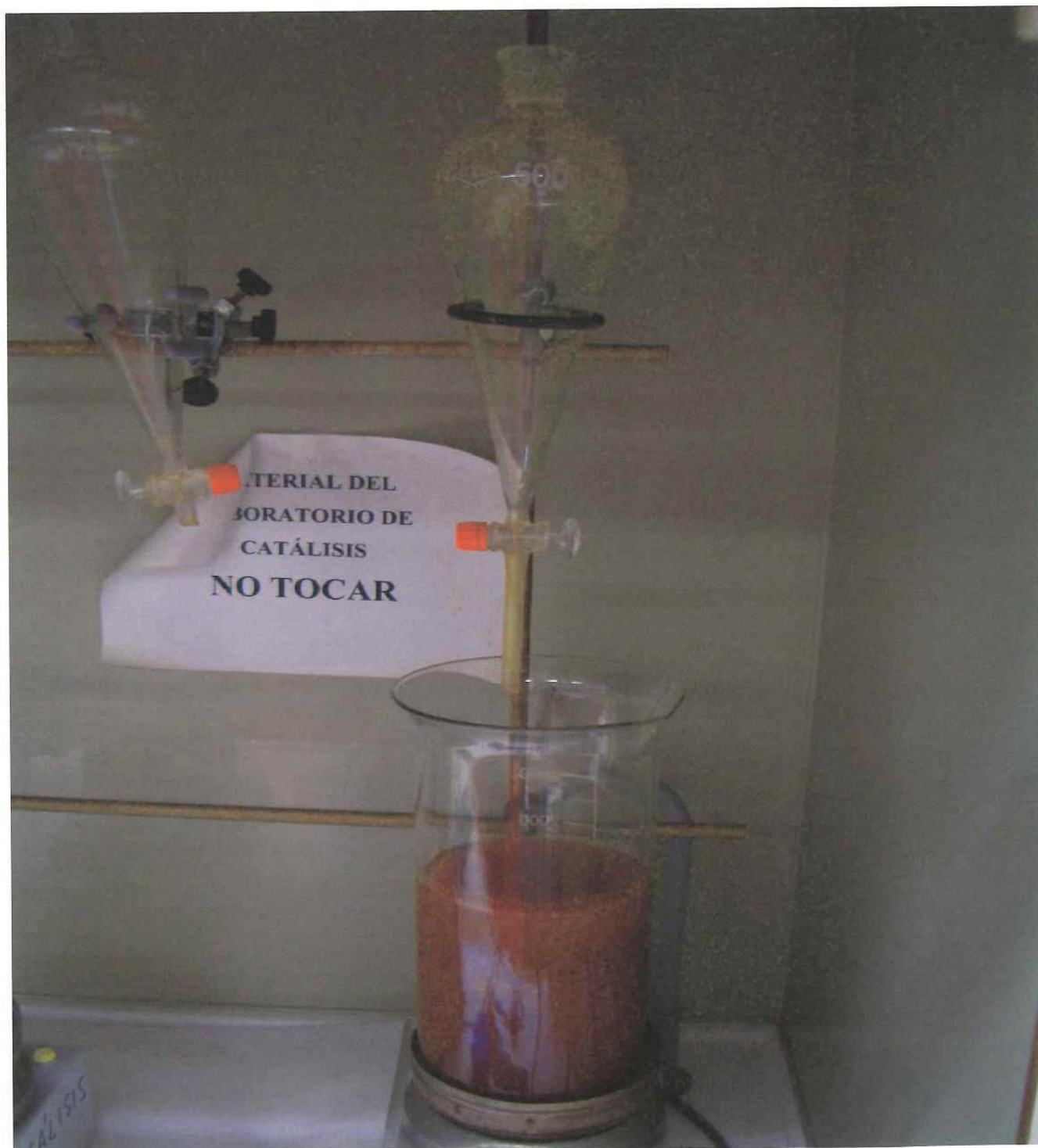


φωτογραφία 5. Μπετονίτης 'Fisher' .

	Μπετονίτης 'Fisher' (ποσοστό %)
SiO₂	68,22
Al₂O₃	21,96
Fe₂O₃	5,02
Na₂O	1,65
MgO	1,15
CaO	0,97

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. Χημική ανάλυση του μπεντονίτη 'Fisher'.

Επομένως αναμιγνύουμε τα δύο παραπάνω μίγματα και τα τοποθετούμε σε ένα δοχείο ελεγχόμενης ροής και σταγόνα – σταγόνα δημιουργείται το τελικό μας διάλυμα. Αυτό καταλήγει σε ένα άλλο δοχείο χωρητικότητας 2500 ml, που βρίσκεται ακριβώς κάτω από το δοχείο ελεγχόμενης ροής και η διαδικασία αυτή διαρκεί 12 ώρες. Στην παρακάτω φωτογραφία βλέπουμε τα δύο αυτά δοχεία και συγκεκριμένα βρισκόμαστε στο τέλος της διαδικασίας αφού το δοχείο ελεγχόμενης ροής έχει αδειάσει.



φωτογραφία 6. Τελικό διάλυμα .

Αφού έχουμε ολοκληρώσει την παραπάνω διαδικασία είμαστε πλέον έτοιμοι να περάσουμε στον καθαρισμό. Καθαρίζουμε πάρα πολύ καλά το μίγμα με απιονισμένο νερό με την βοήθεια κάποιας 'τρόμπας', μάρκας P-Selectr model vacuum-sel, έτσι ώστε η αγωγιμότητα του τελικού μίγματος να είναι μικρότερη των 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Τότε μόνο είμαστε σίγουροι πως το μίγμα μας είναι καθαρό.



φωτογραφία 7. Διαδικασία καθαρισμού του διαλύματος .

Τοποθετούμε όλο το μίγμα που πήραμε από την προηγούμενη στο επάνω δοχείο (φωτογραφία 7) και αυτό με την πίεση του αέρα κατευθύνεται προς το κάτω δοχείο. Ο καθαρισμός επιτυγχάνεται με το φίλτρο που υπάρχει ανάμεσα στα δύο δοχεία. Όταν τελειώσει το μίγμα συνεχίζω τη διαδικασία ρίχνοντας συνεχώς απιονισμένο νερό. Η διαδικασία αυτή έχει διάρκεια 4 ώρες και είναι πολύ σημαντική γιατί με αυτόν τον τρόπο αφαιρούνται τα ιόντα του χλωριδίου, τα οποία είναι ικανά να αποτρέψουν την διάχυση των πολυκατιόντων μέσα στα ενδιάμεσα στρώματα [14]. Όλα τα παραπάνω πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ τα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα διαλύματα είναι μάρκας BUNSEN, model MC-8.



φωτογραφία 8. Το διάλυμα καθαρίστηκε.

Τέλος αφού έχει ολοκληρωθεί όλη η παραπάνω διαδικασία, τοποθετούμε το προϊόν μας σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες για να αποβάλουμε την υγρασία. Στην αρχή το τοποθετούμε στους 110 °C σε φούρνο SELECTA, model 240099 για 12 ώρες (φωτογραφία 9, αυτός που ανοίγω) και στη συνέχεια σε άλλον πιο δυνατό φούρνο SELECTA, model 224129 στους 400 °C αυτή τη φορά για 2 ώρες (φωτογραφία 9, ο κάτω αριστερά με το κίτρινο χρώμα).



φωτογραφία 9. Οι δύο φούρνοι.

Στη συγκεκριμένη εργασία για να καταλήξουμε στο κατάλληλο Fe-PILC κάναμε τέσσερα πειράματα. Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται όλα τα δείγματα και οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν με κωδική ονομασία για κάθε ένα πείραμα.

Πειράματα	Συμβολισμός	mmol Fe/g clay	OH/Fe	Συγκέντρωση διαλύματος αργίλου (wt. %)	Συγκέντρωση διαλύματος συμπλόκου (M)	Χρόνος Ανάμιξης (h)
1	Fe-PILC1	40	2.0	0.10	0.2	4
	Fe-PILC2	60	2.0	0.10	0.2	4
	Fe-PILC3	70	2.0	0.10	0.2	4
2	Fe-PILC4	60	1.5	0.10	0.2	4
	Fe-PILC2	60	2.0	0.10	0.2	4
	Fe-PILC5	60	2.5	0.10	0.2	4
3	Fe-PILC2	60	2.0	0.10	0.2	4
	Fe-PILC6	60	2.0	0.85	0.2	4
	Fe-PILC7	60	2.0	1.15	0.2	4
4	Fe-PILC2	60	2.0	0.10	0.2	4
	Fe-PILC8	60	2.0	0.10	0.5	4
	Fe-PILC9	60	2.0	0.10	1.0	4

ΠΙΝΑΚΑΣ 7. Διαφορετικοί παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση Fe-PILC.

Η διαδικασία σύνθεσης είχε αποτελέσματα μεγαλύτερης αξιοπιστίας όταν χρησιμοποιήσαμε 60 mmols σιδήρου ανά ένα γραμμάριο αργίλου. Αυτό γιατί σε τιμές μεγαλύτερες από αυτήν την αναλογία, παρατηρήθηκε ότι η οξύτητα καθώς και τα χαρακτηριστικά του Fe-PILC αλλοιώνονταν.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα του σιδήρου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από διάφορες τιμές της αναλογίας OH/Fe. Η συνολική επιφάνεια και η περιοχή του μικροπόρου (ο πόρος σε στερεό υλικό, του οποίου η διάμετρος είναι μικρότερη από 0,2 μm) μειώνονται με την αύξηση της ποσότητας του σιδήρου, ενώ αυξάνονται με την αύξηση των OH. Η προτεινόμενη αναλογία είναι 2.

Επιπλέον καταλήξαμε εμπειρικά στο συμπέρασμα ότι η κατάλληλη συγκέντρωση διαλύματος αργίλου είναι 0.1 % ενώ η συγκέντρωση διαλύματος συμπλόκου είναι 0.2 M.

Πειράματα	Πρωτόκολλο	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)	Ειδική επιφάνεια μικροπόρων (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Όγκος μικροπόρων (cm ³ /g)	Οξύτητα (mmol NH ₃ /g)	Fe (wt %)
1	Fe-PILC1	257.1	222.5	0.186	0.132	0.307	16.1
	Fe-PILC2	285.5	247.5	0.187	0.126	0.317	18.0
	Fe-PILC3	247.0	213.1	0.176	0.123	0.270	21.1
2	Fe-PILC4	218.4	164.1	0.174	0.084	0.311	26.4
	Fe-PILC5	230.5	198.2	0.161	0.111	0.295	16.0
3	Fe-PILC6	202.1	164.3	0.161	0.104	0.306	18.6
	Fe-PILC7	78.8	47.3	0.079	0.022	0.205	7.1
4	Fe-PILC8	210.2	154.5	0.145	0.093	0.301	20.5
	Fe-PILC9	265.6	232.5	0.185	0.133	0.307	24.3

ΠΙΝΑΚΑΣ 8. Ειδικά χαρακτηριστικά των Fe-PILC .

Στο πίνακα 8 χαρακτηρίσαμε τα πρωτόκολλα με τεχνικές μέτρησης επιφάνειας. Παρατηρήσαμε ότι ο καταλύτης Fe-PILC 2 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές στην ειδική επιφάνεια BET, την ειδική επιφάνεια μικροπόρων, τον όγκο πόρων και την οξύτητα. Εμείς θέλουμε όσο το δυνατό πιο μεγάλες τιμές γιατί έτσι ο καταλύτης γίνεται πιο σπογγώδης. Αναφέρουμε ένα απλό παράδειγμα για να γίνει κατανοητό πόσο σημαντικό είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια. Για 1 mole καταλύτη μπορεί να χρειάζεται 1 cm², αντίστοιχα 50 cm² αντιδρούν 50 mole ενώ ομοίως για 100 cm² αντιδρούν 100 mole. Για το λόγο αυτό θέλω μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά gr καταλύτη για να έχω μεγαλύτερη ποσότητα.

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερές θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C.

Το Fe-PILC 2 έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

$$\bullet \frac{mmoles, Fe}{g, \text{αργίλου}} = 60$$

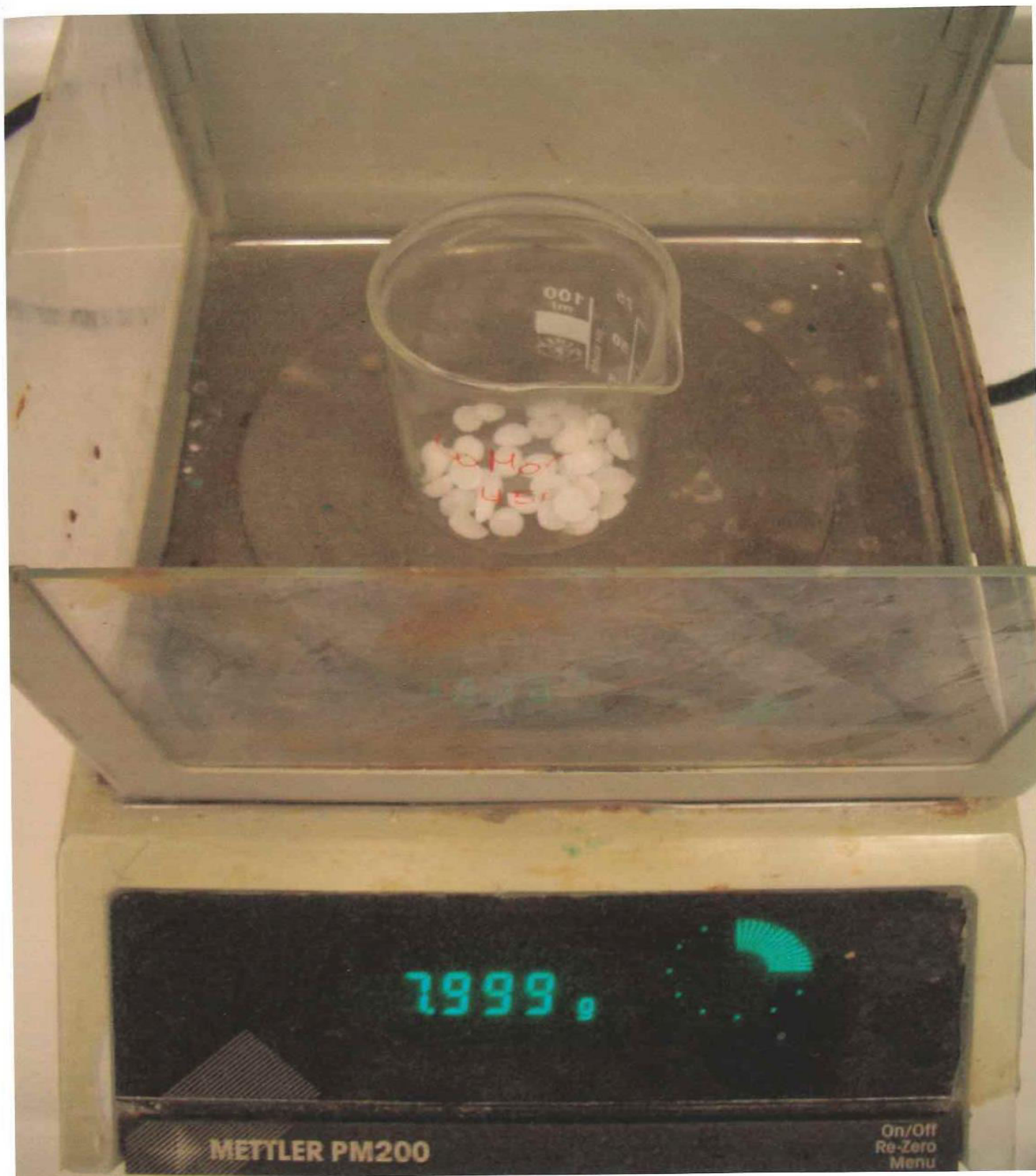
$$\bullet \frac{mmoles, OH}{mmoles, Fe} = 2$$

- συγκέντρωση διαλύματος αργίλου = 0.1 %
- συγκέντρωση διαλύματος = 0.2 M

Όσο αναφορά τις ποσότητες που χρησιμοποιήσαμε για πραγματοποιήσουμε την παραπάνω διαδικασία σύνθεσης του Fe-PILC 2 είναι οι εξής:

- NaOH : 0.2 M, 1 L

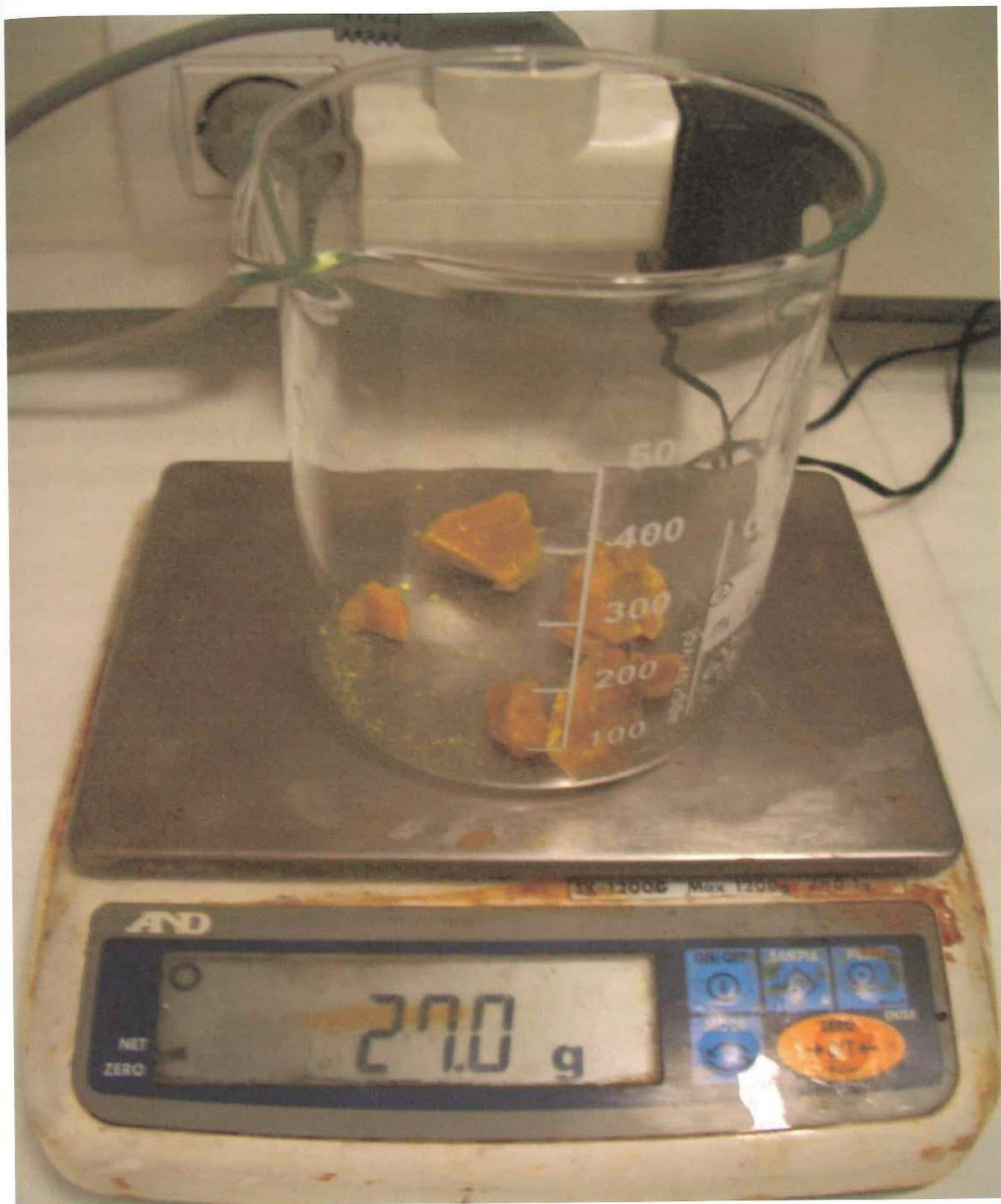
$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow 0.2 \text{ M} = \frac{g/40}{1} \Rightarrow g = 8 \text{ g NaOH}$$



φωτογραφία 10.8 g NaOH.

■ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.2 M, 0.5 L

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow 0.2 \text{ M} = \frac{g/270.3}{0.5} \Rightarrow g = 27.03 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$



φωτογραφία 11. 27.03 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Έχοντας κάνει μια μεγάλη γκάμα από πειράματα, έχουμε καταλήξει πως η κατάλληλη ποσότητα παρασκευής αργίλου είναι 1 g. Οπότε έχουμε:

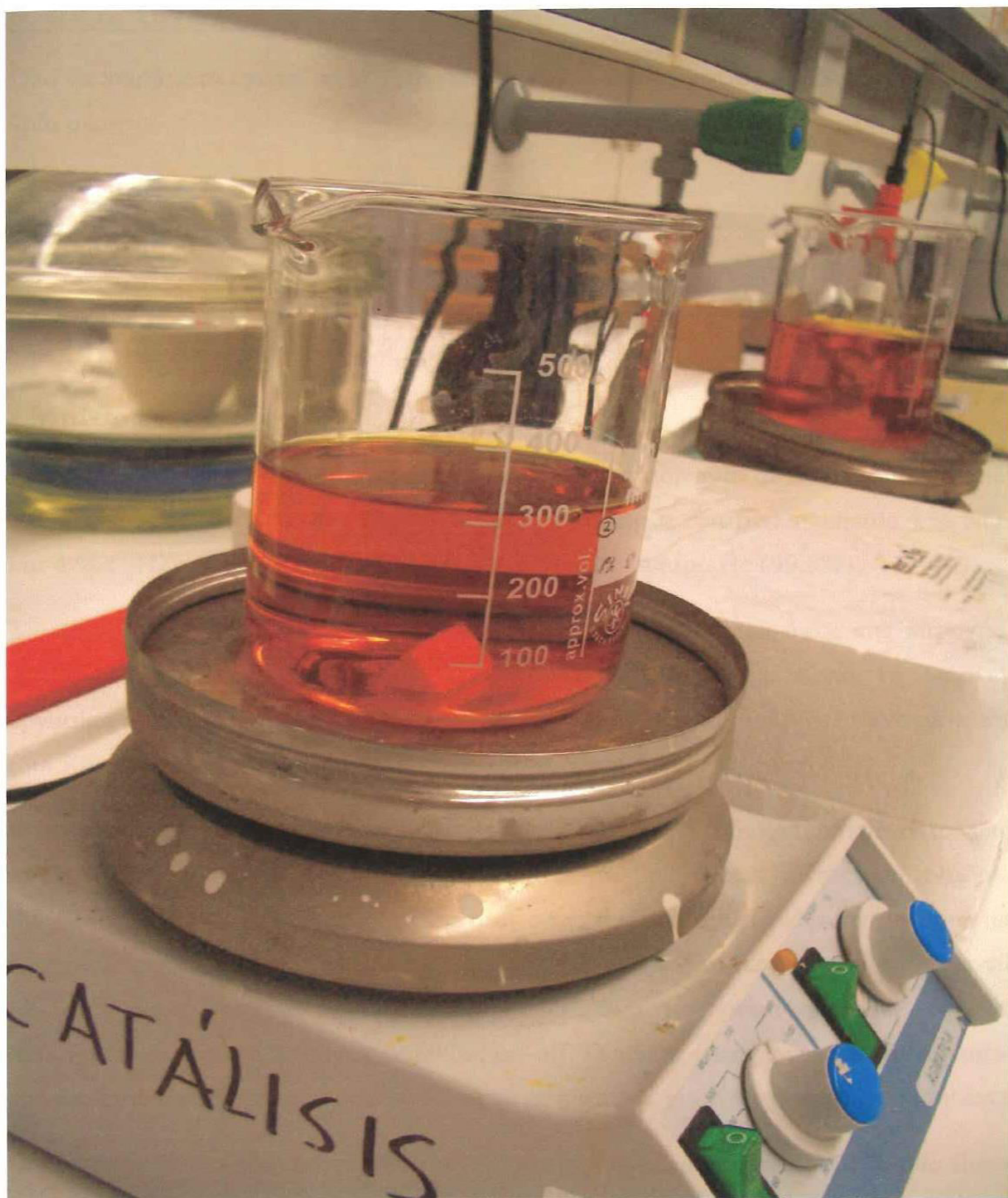
$$\text{συγκέντρωση διαλύματος αργίλου} = 0.1 \% \Rightarrow 0.001 = \frac{1\text{g}}{\text{ml}} \Rightarrow \text{ml} = 1000 \text{ ml H}_2\text{O}$$

$$\blacksquare \frac{\text{mmoles, OH}}{\text{mmoles, Fe}} = 2 \Rightarrow 120 \text{ mmoles NaOH}$$

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow 0.2 \text{ M} = \frac{120 \text{ mmoles NaOH}}{\text{ml}} \Rightarrow \text{ml} = 600 \text{ ml από } 0.2 \text{ M NaOH}$$

$$\blacksquare \frac{\text{mmoles, Fe}}{\text{g, αργύλου}} = 60 \Rightarrow 60 \text{ mmoles Fe}$$

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow 0.2 \text{ M} = \frac{60 \text{ mmoles Fe}}{\text{ml}} \Rightarrow \text{ml} = 300 \text{ ml από } 0.2 \text{ M FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$



φωτογραφία 12. 300 ml από 0.2 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.

Όλα τα πειράματα έγιναν σε πειραματική διάταξη του σχήματος 10 . Αυτή αποτελείται από τρία μέρη:

- Μονάδα τροφοδοσίας
- Αντιδραστήρα
- Μονάδα ανάλυσης

- Μονάδα τροφοδοσίας

Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται κυρίως από τα αντιδρώντα αέρια, τα οποία περιέχονται σε φιάλες υψηλής πίεσης ($\approx 20\text{bar}$) με περιεκτικότητες certified standards 4 % NO σε He και 4 % C₃H₆ σε He. Ως αραιωτικό χρησιμοποιείται καθαρό He (99.5%).

Τα αέρια οδηγούνται σε ροόμετρα, με τα οποία ρυθμίζεται το ύψος της παροχής και η επιθυμητή σύσταση τροφοδοσίας του αντιδρώντος μίγματος. Κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά ρυθμιστικές βαλβίδες κανονικής παροχής (50-500 cc/min) και μικρής παροχής (1-100 cc/min).

Στη συνέχεια, μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας (4PY) διοχετεύονται στο υπόλοιπο κύκλωμα. Η βαλβίδα αυτή παρέχει τη δυνατότητα βραχυκυκλώματος του αντιδραστήρα (by pass) ώστε να γίνεται ανάλυση της σύστασης τροφοδοσίας (ανάλυση αντιδρώντων) και του σήματος εξόδου (ανάλυση προϊόντων), μετά τη διοχέτευση του προς αντίδραση μίγματος στον αντιδραστήρα. Μεταξύ της εξόδου των ροομέτρων και του σημείου ανάμιξης των αερίων, υπήρχαν βαλβίδες on-off. Ο χώρος μεταξύ των βαλβίδων αυτών και του σημείου ανάμιξης ήταν όσο το δυνατόν μικρότερος για την αποφυγή νεκρών όγκων.

Η ροή στην έξοδο του συστήματος ελέγχεται με ροόμετρο φυσαλίδας (bubble flowmeter) μεταβλητής διατομής. Μετά την έξοδο τους από την συσκευή τα αέρια έφευγαν σε απαγωγό.

- Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από υλικό quartz (χαλαζία) επεξεργασμένος ώστε να αντέχει σε θερμοκρασίες μέχρι 1200 °C) και έχει κυλινδρική μορφή με εσωτερική διάμετρο 4 mm και συνολικό μήκος 72 cm. Είναι εμβολικής ροής (plug flow reactor), με τυπική φόρτιση \approx 8mg καταλύτη και στο κέντρο του είναι τοποθετημένη η καταλυτική κλίνη υπό μορφή στερεάς κλίνης (fixed bed reactor).

Στην εσωτερική πλευρά του πυθμένα είχε εναποτεθεί το πορώδες film του Ag, που αποτελεί ταυτόχρονα τον καταλύτη και το ηλεκτρόδιο εργασίας. Στην εξωτερική πλευρά του πυθμένα, βρίσκονται δύο παρόμοια με τον καταλύτη film, εκ των οποίων το μικρότερο αποτελεί το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το μεγαλύτερο το βοηθητικό. Η επιφάνεια του βοηθητικού είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή της αναφοράς, προκειμένου το τελευταίο να πολώνεται όσο το δυνατόν λιγότερο.

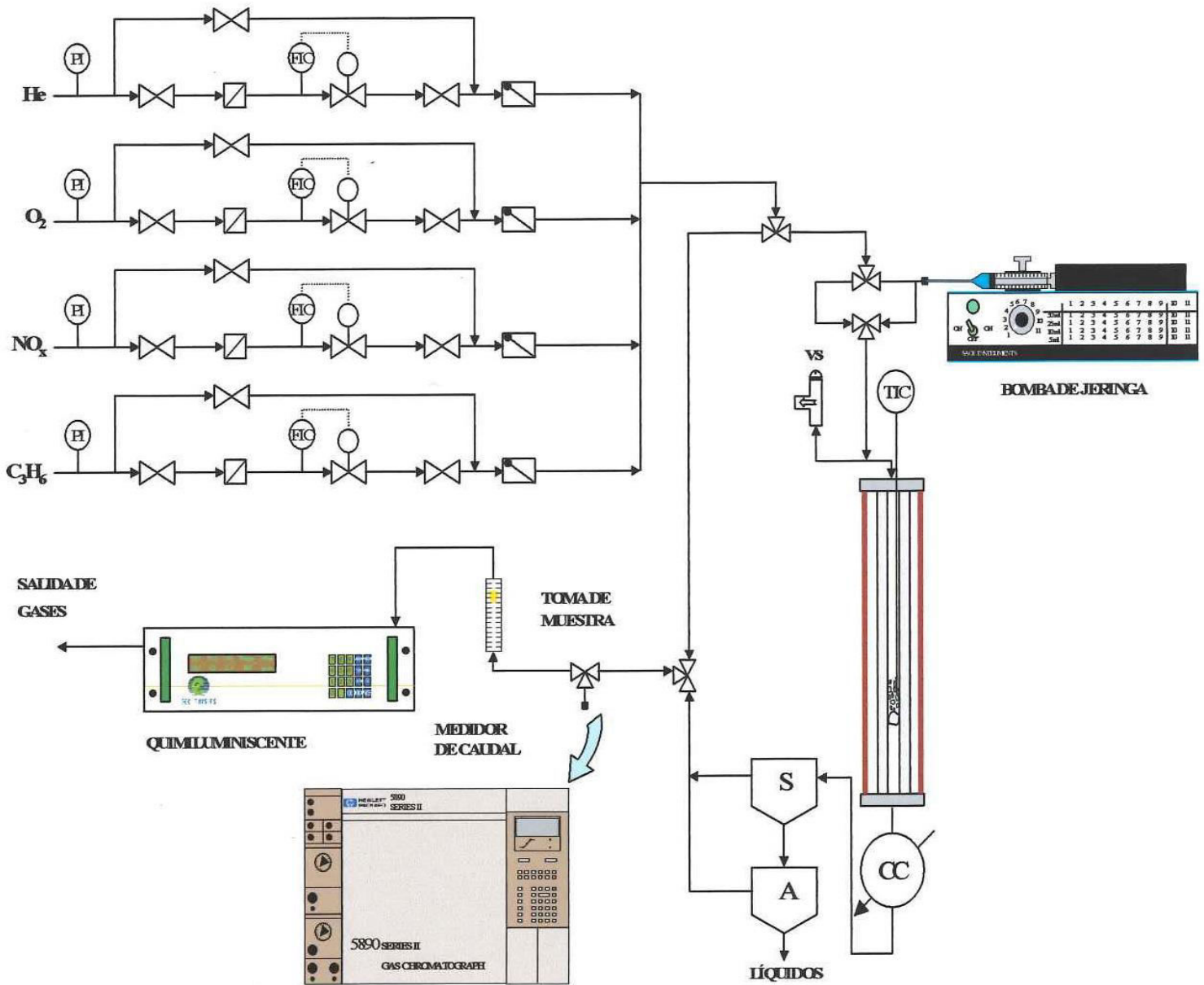
Το ανοικτό μέρος του σωλήνα κλείνεται με ανοξειδωτή κεφαλή, η οποία ψύχεται συνέχεια με ροή νερού. Η στεγανοποίηση γίνεται με λαστιχένια δακτυλίδια. Η κεφαλή έχει τρεις διόδους: δύο για την είσοδο και έξοδο των αερίων και μια τρίτη για το σύρμα του ηλεκτροδίου εργασίας.

Η απώληξη της διόδου της εισόδου, συνδέεται με σωλήνα pyrex με στένωση στο κάτω άκρο, το οποίο φτάνει μέχρι 1 cm απόσταση από τον καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγονται εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η χρήση pyrex είναι απαραίτητη, για την αποφυγή κατάλυσης της αντίδρασης από τον ανοξειδωτο σωλήνα.

Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο όπως ειπώθηκε, συνδέεται με σύρμα Ag, που εισέρχεται στον αντιδραστήρα από την κεφαλή. Το σύρμα αυτό βρίσκεται μέσα σε σωλήνα pyrex για τρεις λόγους: πρώτον, να είναι δυνατή η στεγανοποίηση στην κεφαλή χωρίς να γειώνεται το ηλεκτρόδιο, δεύτερον, να μπορεί να πιεστεί η άκρη του σύρματος πάνω στον καταλύτη για καλή επαφή και τρίτον, για να αποκλειστεί η περίπτωση κατάλυσης της αντίδρασης από τον Ag του σύρματος. Τα εξωτερικά ηλεκτρόδια έρχονται σε επαφή με μονωμένα σύρματα gβ. Αυτό επιτυγχάνεται με την πίεση του σωλήνα και των συρμάτων πάνω σε μονωτικό, ανθεκτικό στην θερμοκρασία κεραμικό (makor).

Για τη συγκράτηση του καταλύτη, χρησιμοποιείται υαλοβάμβακας. Η θέρμανση του αντιδραστήρα γίνεται σε φούρνο από υλικό quartz, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται από αναλογικό ρυθμιστή. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα προσδιορίζεται με

θερμοστοιχείο που είναι σε επαφή με την καταλυτική φάση και επιτρέπει την μέτρηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 10. Πειραματική διάταξη.

- Μονάδα ανάλυσης

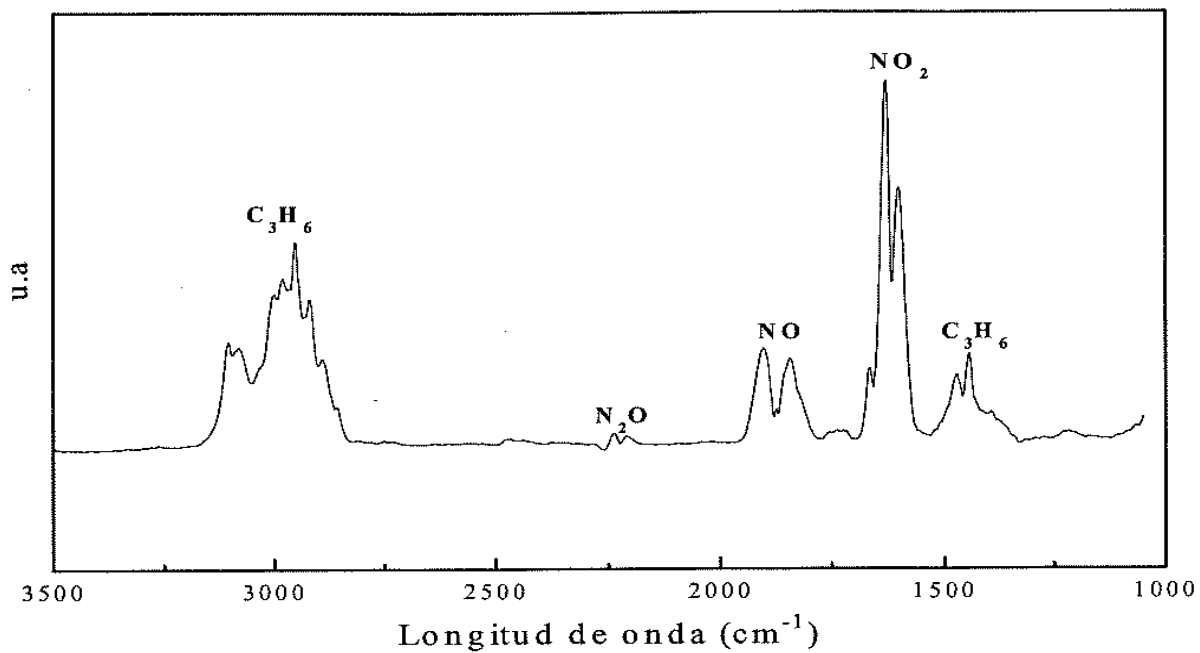
Η μονάδα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων που προκύπτουν από την αντίδραση, περιλαμβάνει έναν αέριο χρωματογράφο (GC) συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ανάλυση των χρωματογραφημάτων που προκύπτουν.

Ο χρωματογράφος που παρουσιάζεται στη φωτογραφία 13., είναι PERKIN ELMER, model Spectrum GX/GXR. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται είναι η AALBORG 300 Nml μέσω της οποίας γίνεται ανίχνευση των O_2 , N_2 , NO , CO , CH_4 και PHYSICS, 700 model CLD ht μέσω της οποίας ανιχνεύονται το N_2O , CO_2 και C_3H_6 . Επίσης σε ορισμένα πειράματα χρησιμοποιήσαμε νερό, η εισαγωγή του οποίου έγινε με σωλήνα SAGE Instruments, model 341B. Το φέρον αέριο είναι το He, η θερμοκρασία των στηλών είναι $80\text{ }^\circ\text{C}$ και η θερμοκρασία του ανιχνευτή (TCD) είναι $110\text{ }^\circ\text{C}$ και λειτουργεί με ρεύμα 100 mA. Πριν από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας, απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος ανάλυσης με αέρια γνωστής σύστασης. Το σχετικό λάθος της συσκευής ανάλυσης ήταν περίπου 2%.



φωτογραφία 13. Χρωματογράφος PERKIN ELMER, model Spectrum GX/GXR.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το υπέρυθρο φάσμα ενός χαρακτηριστικού δείγματος αερίου με 1000 ppm NO_x , 1000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , με αραιωτικό το He.



Σχήμα 11. υπέρυθρο φάσμα ενός αερίου.

Σε όλη την διάρκεια των μετρήσεων ο χρωματογράφος PERKIN ELMER, model Spectrum GX/GXR λειτουργούσε με τα εξής χαρακτηριστικά :

- Rank (cm^{-1}): 4000 – 370
- N^0 Sweepings: 3
- Resolution (cm^{-1}): 8
- Interval (cm^{-1}): 2
- Gain: 1 Speed OPD (Optical Path Difference) (cm/s): 0.2

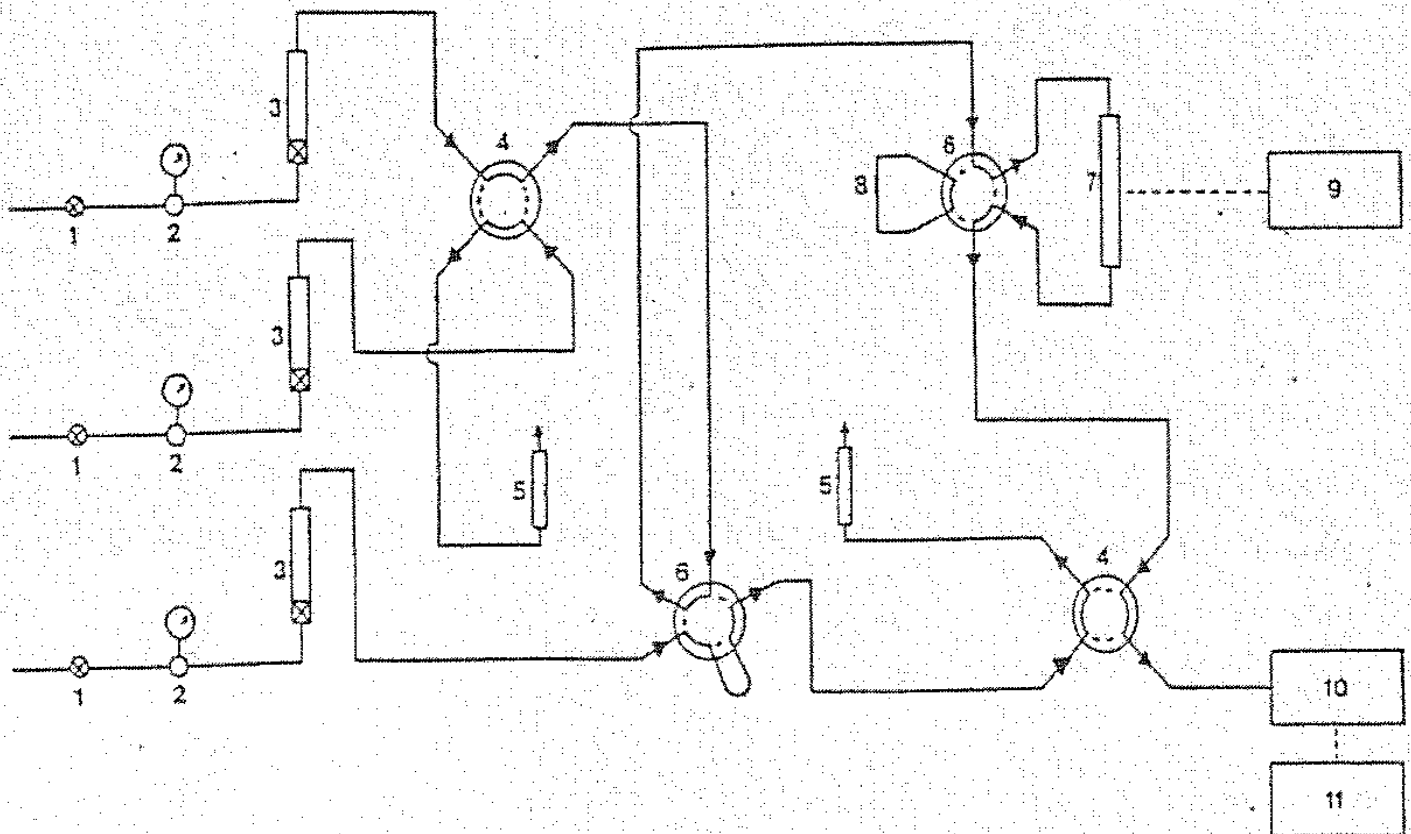
5.1 TPR (Temperature – Programmed – Reduction).

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα TPR είναι micromeritics TPR/TPD 2900 και παρουσιάζεται στη φωτογραφία 14 ενώ το σχηματικό διάγραμμα της συσκευής στο σχήμα 12. Αποτελείται από το σύστημα ροής αερίων εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, ροόμετρα και βαλβίδες για τη ρύθμιση, τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής.



φωτογραφία 14. πειραματική συσκευή micromeritics TPR/TPD 2900.

Ο καταλύτης τοποθετείται σε αντιδραστήρα quartz διαμέτρου 0.6 απ, ενώ πριν και μετά την κλίνη υπάρχει στένωση και σωλήνας quartz διαμέτρου 0.4 cm. Το συνολικό μήκος του αντιδραστήρα είναι 15 cm. Η στήριξη του καταλύτη γίνεται με quartz wool. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο τύπου J ή K διαμέτρου 0.5 mm, το οποίο διέρχεται μέσω σωλήνα quartz διαμέτρου 0.3 cm και καταλήγει στην καταλυτική κλίνη. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε κάθετο κυλινδρικό φούρνο διαμέτρου 2.4 cm, που ελέγχεται από προγραμματιζόμενο ρυθμιστή θερμοκρασίας (Omega CN 2010) με δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας. Το σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα TPR παρουσιάζεται στη φωτογραφία 13.



1. Βαλβίδα

2. Ρύθμιση πίεσης

3. Ροόμετρο

4. Τετράπορτη βαλβίδα

5. Ροόμετρο φουσαλίδας

6. Εξάπορτη βαλβίδα

7. Αντιδραστήρας

8. Παράκαμψη

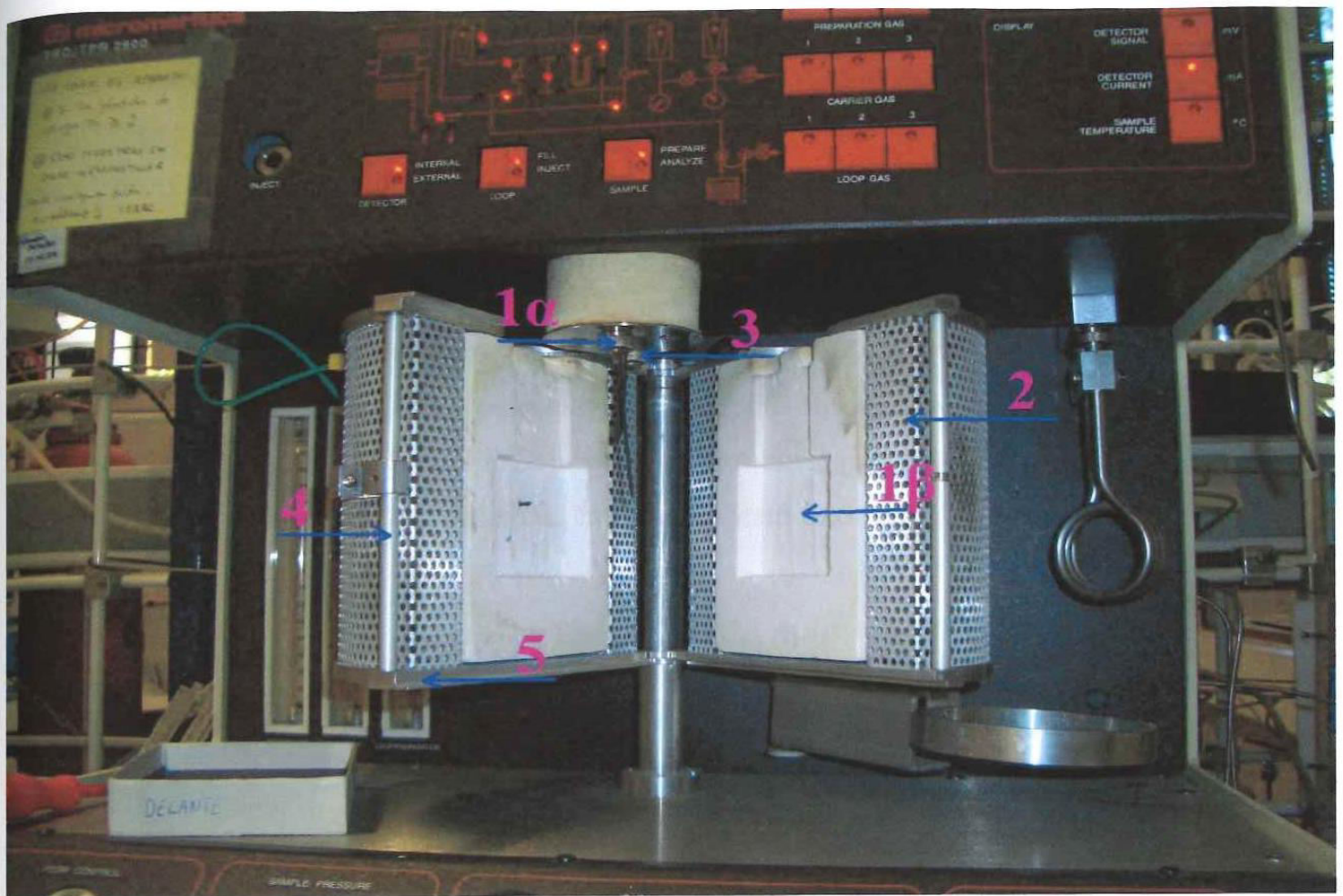
9. Προγραμματιστής θερμοκρασίας

10. Φασματογράφος μάζας

11. Υπολογιστής

Σχήμα 12. Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου έγιναν πειράματα TPR .

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Sensorlab – VG Quadrupoles) και ένα προσωπικό υπολογιστή (PC) για τον έλεγχο του και για την καταγραφή, αποθήκευση και ανάλυση δεδομένων. Το σύστημα εισόδου στο θάλαμο κενού του φασματογράφου αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα από σίλικα μήκους 2 m. Μηχανική αντλία οδηγεί το προς ανάλυση αέριο, μέσω του τριχοειδούς, στον προθάλαμο του συστήματος κενού όπου η πίεση είναι περίπου 10^{-3} mbar. Στη συνέχεια το αέριο διαχέεται μέσω ενός διαφράγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου, όπου η πίεση είναι $1-2 \cdot 10^{-7}$ mbar και διατηρείται από τουρμπομοριακή αντλία (Alcatel) με την υποστήριξη δεύτερης μηχανικής αντλίας. Ο φασματογράφος έχει τη δυνατότητα παρακολούθησης μέχρι και 16 μαζών. Η βαθμονόμηση των σημάτων (ώστε να είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση) έγινε με χρήση αερίων μειγμάτων με γνωστή σύσταση των ενώσεων που ενδιέφεραν. Η συνήθης ροή αερίων σε κάθε είδους πείραμα ήταν 30 ml/min. Όπως είναι γνωστό, η φασματομετρία μάζας είναι μία μέθοδος που βασίζεται στην παραγωγή ιόντων στην αέρια φάση ενός δείγματος και στον μετέπειτα διαχωρισμό τους με βάση το λόγο m/e . Μια απλή πηγή ιόντων φαίνεται στο Σχήμα 13. Τα μόρια του δείγματος κινούνται εξαιτίας της διαφοράς πίεσης κατά μήκος της εισόδου διαρροής.

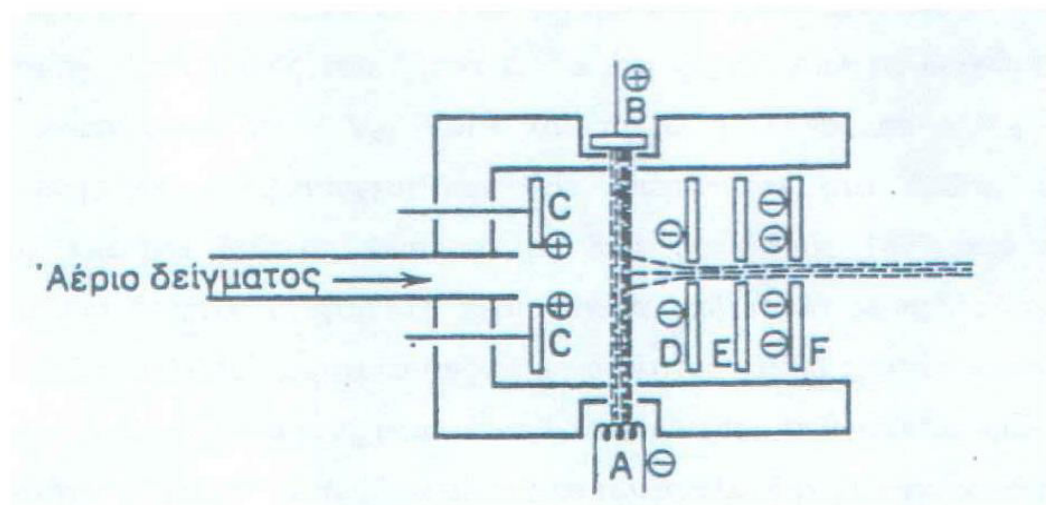


1α, 1β. Τοποθετείται ο αντιδραστήρας
Είσοδος αερίων
5. Μεταλλικός δίσκος

2. Σωλήνας quartz
4. Ράβδος στήριξης

3.

φωτογραφία 15. Σύστημα αντιδραστήρα για πειράματα TPR.



Σχήμα 13. Σχηματικό διάγραμμα πηγής ιόντων με ηλεκτρονική κρούση.

Ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα Α παράγει ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται από την άνοδο Β. Έτσι, δημιουργείται δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία διασταυρώνεται με τη ροή των μορίων του δείγματος, με αποτέλεσμα την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων. Τα ιόντα κινούνται από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των θετικά φορτισμένων πλακών C και των αρνητικά φορτισμένων D. Οι ενδιάμεσες πλάκες E εστιάζουν τη δέσμη των ιόντων, ενώ οι πλάκες P προκαλούν την επιτάχυνση των ιόντων της δέσμης. Ουσιαστικά, όλη η επιτάχυνση προκαλείται από τα ηλεκτρόδια D και F, τα οποία έχουν διαφορά δυναμικού από μερικές εκατοντάδες ως μερικές χιλιάδες Volts. Σε δεδομένο δυναμικό επιτάχυνσης όλα τα απλά φορτισμένα ιόντα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια, που εκφράζεται από τη σχέση:

$$\text{Κινητική Ενέργεια} = \frac{1}{2} m u^2 = e V \quad (5.1)$$

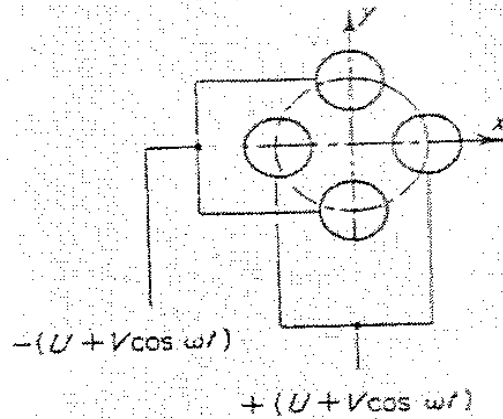
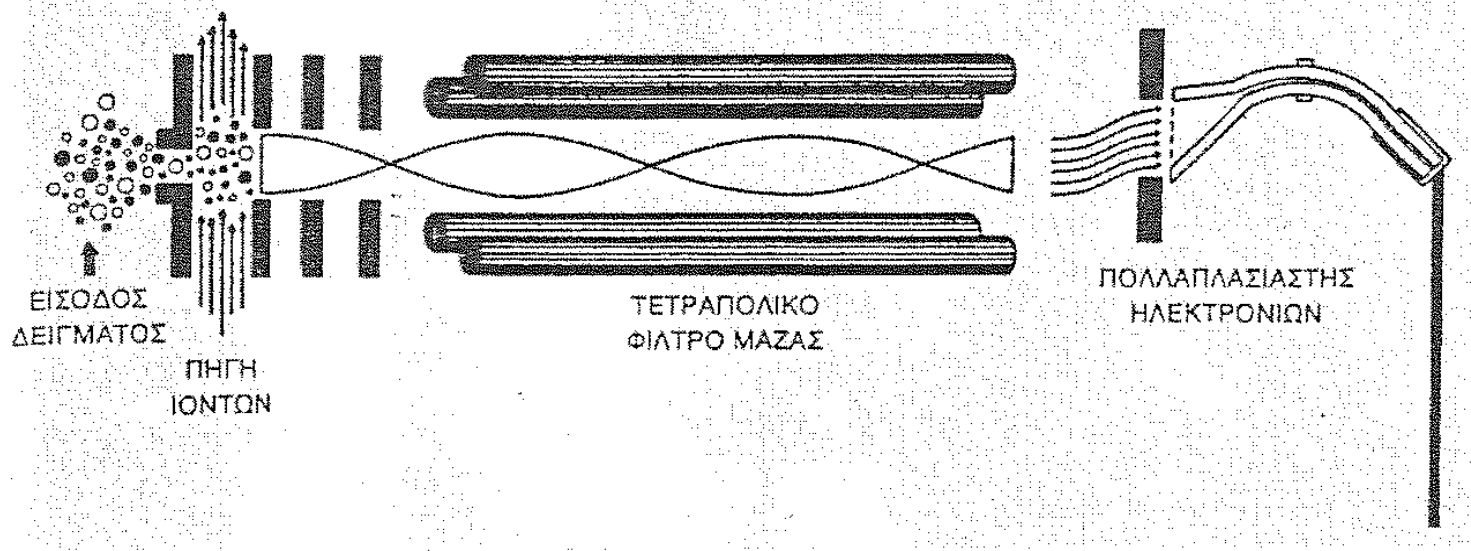
όπου, m είναι η μάζα του ιόντος

u η ταχύτητα

e το ηλεκτρονιακό φορτίο

V το δυναμικό επιτάχυνσης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε διαχώριζε τα ιόντα με τετραπολικό φίλτρο μάζας. Ο μηχανισμός διαχωρισμού αυτής της τεχνικής χρησιμοποιεί τέσσερις παράλληλες ράβδους τοποθετημένες έτσι ώστε οι άξονες τους να είναι στις κορυφές ενός τετραγώνου (Σχήμα 14). Η δέσμη των ιόντων επιταχύνεται στο κέντρο αυτής της διευθέτησης κατά μήκος του άξονα z . Το ένα ζεύγος από τα διαγωνίως αντίθετα ηλεκτρόδια διατηρείται σε $+ V_{dc}$ Volts και το άλλο ζεύγος σε $- V_{dc}$ Volts. Μία εναλλασσόμενη τάση ραδιοσυχνότητας (rf) υπερτίθεται στο πρώτο ζεύγος των ηλεκτροδίων και μία δεύτερη τάση rf (με διαφορά φάσης 180° από την πρώτη) εφαρμόζεται στο δεύτερο ζεύγος. Τα περισσότερα από τα ιόντα που εισέρχονται στο τετραπολικό φίλτρο θα πάλλονται με αυξανόμενο πλάτος και θα προσκρούουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Τελικά, μόνο ένας ορισμένος λόγος m/e (που καθορίζεται από το δυναμικό και τη συχνότητα rf μπορεί να περάσει μέσα από τον αναλυτή και να ανιχνευθεί. Όμως, για κάθε ένωση μπορεί να προκύψουν είδη (μέσω ιονισμού και θραύσης) με διαφορετικούς λόγους m/e . Για παράδειγμα, από το μεθάνιο μπορεί να προκύψουν:



Σχήμα 14. Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μάζας.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι λόγοι m/e που είναι δυνατόν να προκύψουν για διάφορες ενώσεις που είναι παρούσες κατά την αντίδραση OCM παράλληλα με τη σχετική ένταση κάθε λόγου m/e .

CH ₄ , MB = 16	$m/e =$	16	15	14	13	12	17
σχετική ένταση		100%	85%	16%	8%	2%	1%

H ₂ O, MB=18	$m/e =$	18	17	16
σχετική ένταση		100%	21%	2%

C ₂ H ₂ , MB=26	m/e =	26	25	13	24	12	27		
σχετική ένταση		100%	20%	6%	6%	3%	3%		
<hr/>									
C ₂ H ₄ , MB=28	m/e =	28	27	26	25	14	29	15	
σχετική ένταση		100%	63%	61%	11%	4%	3%	1%	
<hr/>									
CO, MB=28	m/e =	28	12	16	14	29			
σχετική ένταση		100%	5%	2%	1%	1%			
<hr/>									
C ₂ H ₆ , MB=30	m/e =	28	30	27	29	26	15	25	14
σχετική ένταση		100%	30%	29%	24%	18%	2%	2%	1%
<hr/>									
O ₂ , MB=32	m/e =	32	16						
σχετική ένταση		100%	9%						
<hr/>									
CO ₂ , MB=44	m/e =	44	16	28	12				
σχετική ένταση		100%	9%	8%	7%				
<hr/>									

ΠΙΝΑΚΑΣ 8. Υποδείγματα θραύσης (cracking) ορισμένων ενώσεων και αντίστοιχη ένταση του λόγου m/e κατά την ανάλυση δειγμάτων με φασματογράφο μάζας.

Τα όσα προαναφέρθηκαν καθιστούν αναγκαία την αναφορά των ενώσεων που μελετήθηκαν (ανιχνεύθηκαν) στα πλαίσια της παρούσης εργασίας με τους αντίστοιχους λόγους m/e:

CH ₄ ----- 15	¹² C ¹⁶ O ₂ ----- 44	¹³ C ¹⁶ O ₂ ----- 45	¹⁶ O ₂ ----- 32
C ₂ H ₄ ----- 26	¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O ----- 46	¹³ C ¹⁶ O ¹⁸ O ----- 47	¹⁶ O ¹⁸ O ----- 34
C ₂ H ₆ ----- 30	¹² C ¹⁸ O ₂ ----- 48	¹³ C ¹⁸ O ₂ ----- 49	¹⁸ O ₂ ----- 36
		¹³ C _{2s} -----31	Ar -----40

Άλλο ένα σημείο που πρέπει να τονιστεί είναι ότι η επιθυμητή αναλογία αντιδρώντων για την εφαρμογή της μεθόδου ιχνηθέτησης μόνιμης κατάστασης επιτυγχάνονταν με παρασκευή του συγκεκριμένου μείγματος (π.χ. $^{12}\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{He}$) σε ξεχωριστή διάταξη και όχι από την ανάμειξη δύο ή περισσότερων ρευμάτων αερίων. Με αυτόν τον τρόπο ήταν δυνατή η αποφυγή αλλαγών στη συγκέντρωση που είναι πιθανό να προκύψουν από τις αλλαγές στις βαλβίδες (switch) και τις επαγόμενες αλλαγές στις πιέσεις εντός των σωληνώσεων. Έτσι, κατοχυρώνεται η συνθήκη για λειτουργία σε μόνιμη κατάσταση. Μετά την παρασκευή του επιθυμητού μείγματος προσδιορίζονταν η ακριβής σύσταση του με αέριο χρωματογράφο και προσαρμόζονταν ανάλογα οι πειραματικές συνθήκες με χρήση ροόμετρων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνήθως με διαγράμματα συγκέντρωσης των αερίων υπό μελέτη ως προς το χρόνο (Transients) ή ως προς τη θερμοκρασία (TPR). Σε ορισμένες περιπτώσεις γινόταν κανονικοποίηση των αποκρίσεων που λαμβάνονταν από το φασματογράφο μάζας. Για παράδειγμα, στα πειράματα με χρήση ισοτόπου $^{18}\text{O}_2$, οι δυναμικές αποκρίσεις των $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και $^{18}\text{O}_2$ αναφέρονται ως αδιάστατες συγκεντρώσεις, Z_i , σαν συνάρτηση του χρόνου.

Έτσι, για το αέριο $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ισχύει:

$$Z^{16}\text{O}^{18}\text{O}(t) = \frac{Y^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{Y^{16}\text{O}_2 + Y^{16}\text{O}^{18}\text{O} + Y^{18}\text{O}_2} \quad (5.2)$$

όπου Y το μοριακό κλάσμα κάθε είδους. Είναι εμφανές, ότι για δεδομένο χρόνο, t , οι συγκεντρώσεις, $Z(t)$, για τα τρία είδη οξυγόνου έχουν άθροισμα μονάδα. Τέλος, αναφέρεται ότι για την αξιοπιστία και επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων όπου ήταν απαραίτητο χρησιμοποιήθηκαν παγίδες υγρασίας ή/και οξυγόνου [15] για τον καθαρισμό των αερίων ρευμάτων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα στα διαφορετικά στάδια που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της έρευνας. Όλα τα αποτελέσματα που πήραμε καθ' όλη τη διάρκεια, μπορούν να θεωρηθούν έγκυρα και αξιόπιστα αφού είναι βασισμένα σε βιβλιογραφία ειδική για σύνθεση και χαρακτηρισμό.

Επίσης παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα από την καταλυτική εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε καταλύτες Fe-PILC ενισχυμένους με χαλκό. Τέλος, δίνονται οι παρακάτω εξισώσεις με την βοήθεια των οποίων υπολογίστηκαν διάφοροι παράμετροι που περιγράφουν την χημική αντίδραση:

$$\text{Μετατροπή } \text{NO}_x (\%) = X_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{εισόδου}} - [\text{NO}_x]_{\text{εξόδου}}}{[\text{NO}_x]_{\text{εισόδου}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Εκλεκτικότητα } \text{N}_2\text{O} (\%) = S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{εξόδου}} - [\text{N}_2\text{O}]_{\text{εισόδου}})}{[\text{NO}_x]_{\text{εισόδου}} - [\text{NO}_x]_{\text{εξόδου}}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\text{Απόδοση } \text{N}_2\text{O} (\%) = R_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{\text{Επιλεκτικότητα } [\text{N}_2\text{O}] \cdot \text{Μετατροπή } [\text{NO}_x]}{100} \quad (3)$$

$$\text{Εκλεκτικότητα } \text{N}_2 (\%) = S_{\text{N}_2} = \frac{2 \cdot ([\text{N}_2]_{\text{εξόδου}} - [\text{N}_2]_{\text{εισόδου}})}{[\text{NO}_x]_{\text{εισόδου}} - [\text{NO}_x]_{\text{εξόδου}}} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\text{Απόδοση } \text{N}_2 (\%) = R_{\text{N}_2} = \frac{\text{Επιλεκτικότητα } [\text{N}_2] \cdot \text{Μετατροπή } [\text{NO}_x]}{100} \quad (5)$$

$$\text{Μετατροπή } \text{C}_3\text{H}_6 (\%) = X_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{εισόδου}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{εξόδου}}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{εισόδου}}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\text{Εκλεκτικότητα } \text{CO}_2 (\%) = S_{\text{CO}_2} = \frac{([\text{CO}_2]_{\text{εξόδου}} - [\text{CO}_2]_{\text{εισόδου}})}{3 \cdot ([\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{εισόδου}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{εξόδου}})} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\text{Απόδοση } \text{CO}_2 (\%) = R_{\text{CO}_2} = \frac{\text{Επιλεκτικότητα } [\text{CO}_2] \cdot \text{Μετατροπή } [\text{C}_3\text{H}_6]}{100} \quad (8)$$

$$\text{Εκλεκτικότητα } \text{CO} (\%) = S_{\text{CO}} = \frac{([\text{CO}]_{\text{εξόδου}} - [\text{CO}]_{\text{εισόδου}})}{3 \cdot ([\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{εισόδου}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{εξόδου}})} \cdot 100 \quad (9)$$

$$\text{Απόδοση CO (\%)} = R_{\text{CO}} = \frac{\text{Επιλεκτικότητα [CO]} \cdot \text{Μετατροπή [C}_3\text{H}_6\text{]}}{100} \quad (10)$$

Θέλοντας να καθορίσουμε την καταλυτική ενεργότητα του Fe-PILC, πραγματοποιήθηκαν μία σειρά πειραμάτων μεταβάλλοντας κάθε φορά μόνο την θερμοκρασία, ενώ οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας παραμένουν σταθερές.

Οι τιμές αυτών των πειραμάτων εμφανίζονται στους παρακάτω πίνακες 9 έως 13.

Καταλύτης:	Fe-PILC (φορέας)
Μέταλλο:	- ρΗ: - [Me]: - W (%): -
	Θερμοκρασία καθαρισμού: 400 °C

Συνθήκες προκατεργασίας του καταλύτη :
Θερμοκρασία ενεργοποίησης: 400 °C
Χρόνος ενεργοποίησης: 1h
Ροή Ηλίου: 105 mL/min

Συνθήκες αντίδρασης :
Βάρος του καταλύτη: 0.25 g.
Συνολική ροή: 125 mL/min. GHSV: 15000 h⁻¹.
Σύσταση της τροφοδοσίας:
NO: 1000 ppm C₃H₆: 1000 ppm 0
O₂: 5% He: σταθερό
Χρόνος αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία: 1 h

Θερμοκρασία (°C)	Fe-PILC			
	R_{NOx a N2} (%)	X_{C3H6} (%)	R_{CO2} (%)	R_{CO} (%)
200	9.1	7.0	7.0	0.0
220	8.9	8.3	8.3	0.0
260	8.7	18.5	18.4	0.1

280	9.3	24.7	21.8	2.9
300	10.2	35.4	27.4	8.0
320	10.7	52.6	43.5	9.1
350	12.8	74.4	60.5	13.8
380	12.9	83.7	72.1	11.6
400	13.4	100.0	91.2	8.8

ΠΙΝΑΚΑΣ 9. Ενεργότητα του καταλύτη.

Καταλύτης:	Cu0.62-1.0; Cu0.83-4.3
Πηγή:	Cu(NO₃)₂ pH: 1.0; 4.3 [Me]: 0.1 M
Μέθοδος:	Ιοντοανταλλαγή (i.e.) W_{Cu} (%): 0.62; 0.83
Θερμοκρασία ενεργοποίησης:	400 °C

Συνθήκες ενεργοποίησης του καταλύτη :
Θερμοκρασία ενεργοποίησης: 400 °C
Χρόνος ενεργοποίησης: 1h
Εμπλουτισμός σε Ήλιο: 105 mL/min

Συνθήκες αντίδρασης :
Βάρος του καταλύτη: 0.25 g.
Συνολική ροή: 125 mL/min. GHSV: 15000 h⁻¹.
Σύσταση της τροφοδοσίας:
NO: 1000 ppm C₃H₆: 1000 ppm 0
O₂: 5% He: σταθερό
Χρόνος αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία: 1 h

Θερμο-	Cu0.62-1.0	Cu0.83-4.3
---------------	-------------------	-------------------

κρασία (°C)	$R_{NOx a}$ N_2 (%)	$X_{C_3H_6}$ (%)	R_{CO_2} (%)	R_{CO} (%)	$R_{NOx a}$ N_2 (%)	$X_{C_3H_6}$ (%)	R_{CO_2} (%)	R_{CO} (%)
200	7.8	6.5	6.5	0.0	10.8	9.5	9.5	0.0
220	10.5	8.1	7.4	0.7	11.9	13.5	11.2	2.3
240	11.2	14.6	13.2	1.4	14.1	21.8	21.8	0.0
260	14.7	21.3	17.8	3.5	21.6	58.2	49.7	8.5
280	17.1	39.7	32.2	7.5	25.8	70.3	61.5	8.8
300	21.7	72.5	57.3	15.2	26.9	92.3	87.8	4.5
320	22.5	81.7	66.7	15.0	21.2	92.5	92.5	0.0
350	21.6	100.0	100.0	0.0	19.9	100.0	10.0	0.0

ΠΙΝΑΚΑΣ 10. Επιλογή και προετοιμασία του καταλύτη.

Όνομα δείγματος	Μέταλλο (wt. %)	Ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/g) ^a	Όγκος πόρων (cm^3/g) ^b	Οξύτητα (mmol NH_3/g)
Original clay	-	36	0.060	0.132
Fe-PILC	18.2	286	0.187	0.317
Cu _{0,83} -4,3(i.e.)	0,83	272	0,204	0,424
Cu _{0,62} -1,0 (i.e.)	0,61	214	0,208	0,305

ΠΙΝΑΚΑΣ 11. Ειδικά χαρακτηριστικά με την μέθοδο της ιοντοανταλλαγής.

Καταλύτης: Cu2.27-1.0; Cu2.70-43; Cu1.89-7.0
Πηγή: Cu(NO₃)₂ pH: 1.0; 4.3 [Me]: -
Μέθοδος: Εμποτισμός (imp.) W_{Cu} (%):2.27; 2.70; 1.89
Θερμοκρασία ενεργοποίησης: 400 °C

Συνθήκες ενεργοποίησης του καταλύτη :

Θερμοκρασία ενεργοποίησης: 400 °C
Χρόνος ενεργοποίησης: 1h
Εμπλουτισμός σε Ήλιο: 105 mL/min

Συνθήκες αντίδρασης :

Βάρος του καταλύτη: 0.25 g.
Συνολική ροή: 125 mL/min. GHSV: 15000 h⁻¹.
Σύσταση της τροφοδοσίας:
NO: 1000 ppm C₃H₆: 1000 ppm O
O₂: 5% He: σταθερό
Χρόνος αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία: 1 h

Θερμο- κρασία (°C)	<i>R</i> NO _x a N ₂ (%)			<i>R</i> C ₃ H ₆ a CO ₂ (%)		
	Cu2.27-1	Cu2.70-43	Cu1.89-7.0	Cu2.27-1.0	Cu2.70-43	Cu1.89-7.0
200	10.4	9.6	8.0	10.2	9.9	7.9
220	16.4	11.5	9.8	26.5	13.7	15.6
240	18.8	19.6	12.1	31.4	32.6	20.2
260	23.5	23.8	21.6	59.7	51.3	63.4
280	30.2	26.5	26.4	84.4	70.1	73.7
300	26.5	26.7	27.0	91.9	85.3	90.9
320	22.8	21.0	23.1	100.0	91.7	100.0

350	20.3	18.7	19.5	100.0	92.1	100.0
-----	------	------	------	-------	------	-------

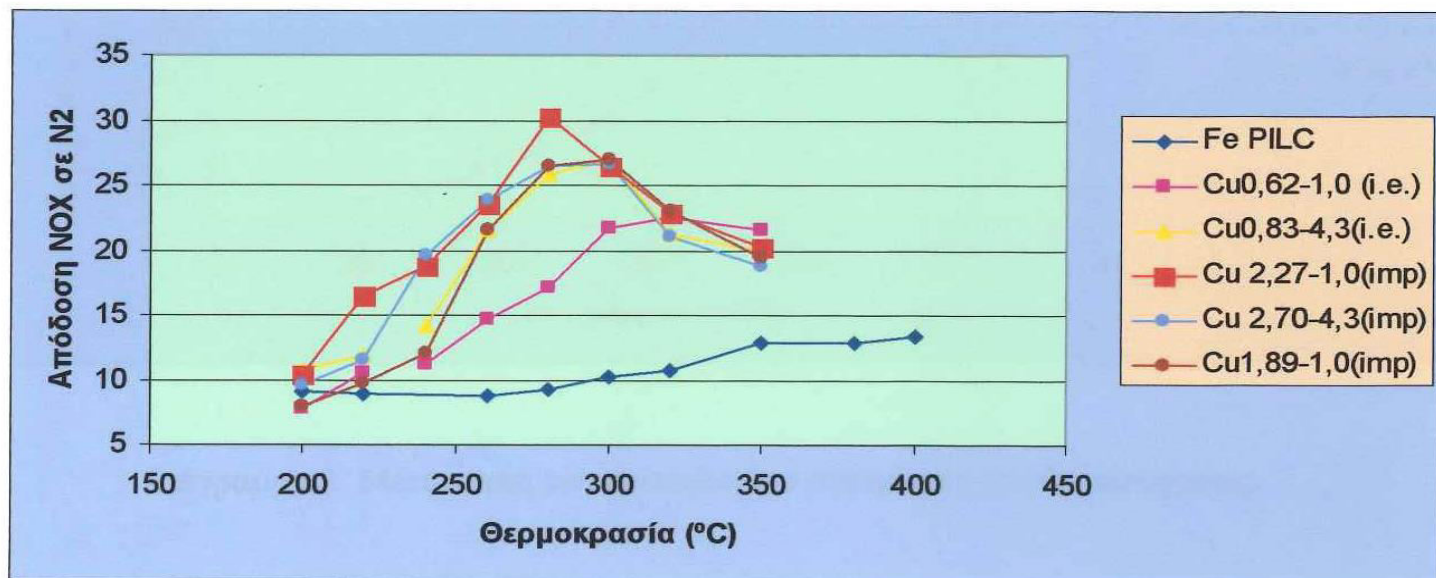
ΠΙΝΑΚΑΣ 12. Επιλογή και προετοιμασία του καταλύτη.

Όνομα δείγματος	Μέταλλο (wt. %)	Ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/g) ^a	Όγκος πόρων (cm^3/g) ^b	Οξύτητα ($mmol NH_3/g$)
Original clay	-	36	0.060	0.132
Fe-PILC	18.2	286	0.187	0.317
Cu 2,70-4,3(imp)	2,7	245	0,1936	0,295
Cu 2,27-1,0(imp)	2,27	245	0,1806	0,505
Cu1,89-1,0(imp)	1,89	251	0,1832	0,421

ΠΙΝΑΚΑΣ 13. Ειδικά χαρακτηριστικά με την μέθοδο του εμποτισμού.

6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.

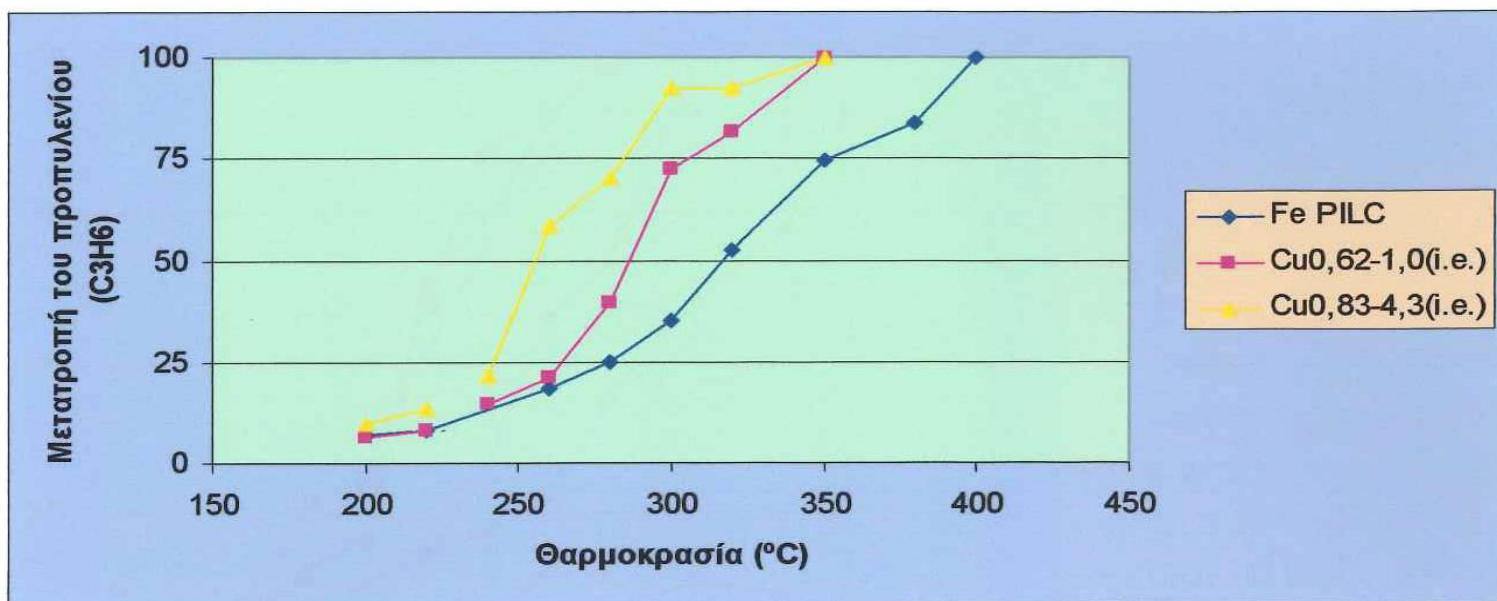
Από τους πίνακες 9, 10, 12 βγάζουμε τρία συγκεντρωτικά διαγράμματα.



Διάγραμμα 1. Απόδοση NO_x σε άζωτο συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα :

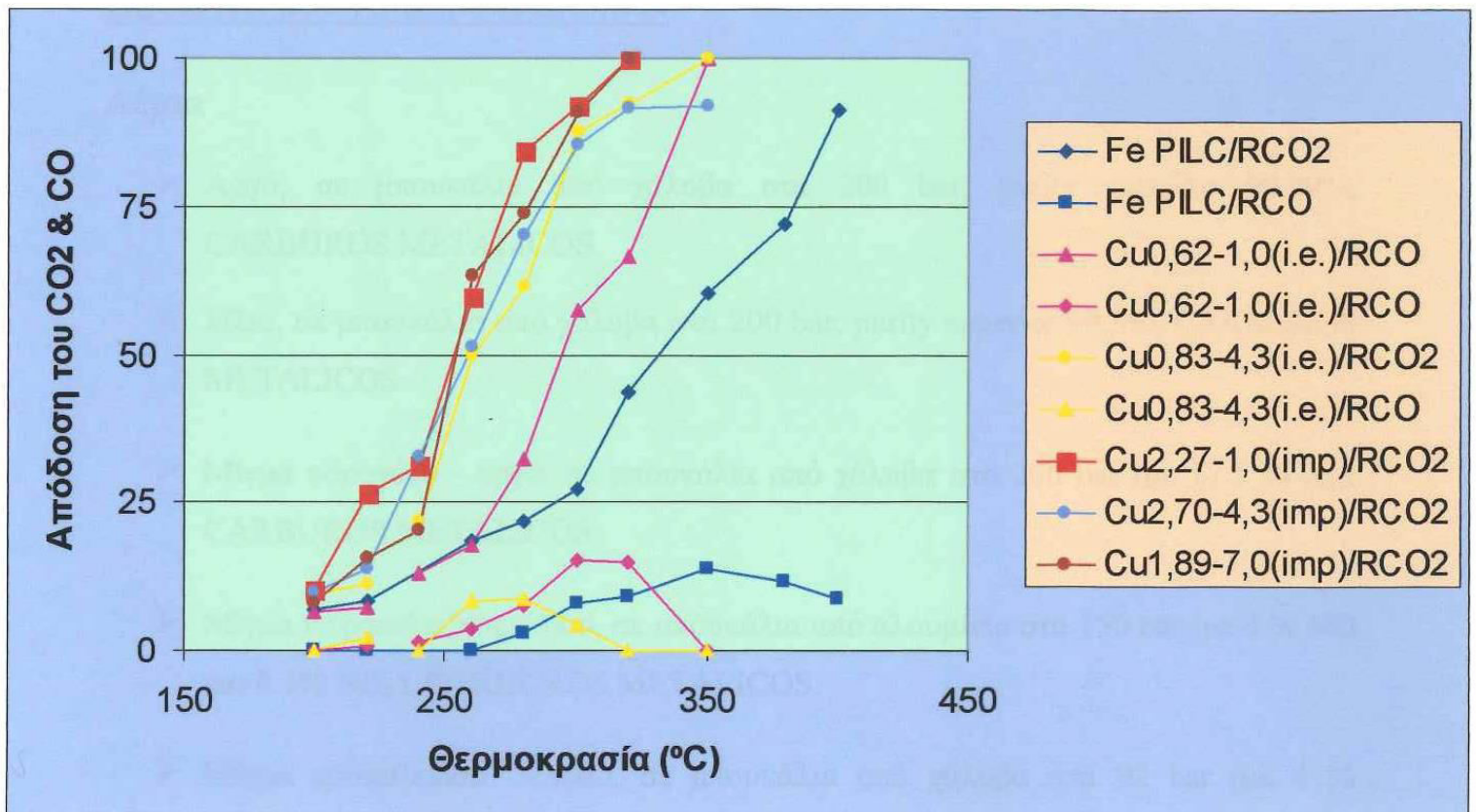
- Έχουμε μία κλασική καμπύλη απόδοσης NO_x σε άζωτο, δηλαδή μία καμπύλη που παρουσιάζει ένα μέγιστο και μετά πέφτει ο ρυθμός λόγω της ανταγωνιστικής ρόφησης μεταξύ των αντιδρώντων.
- Ο Fe-PILC είναι σχετικά ενεργός σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Η προσθήκη του χαλκού γενικά αύξησε την απόδοση σε άζωτο.
- Η μέθοδος του εμποτισμού (imp.) ήταν καλύτερη από αυτή της ιοντοανταλλαγής (i.e.). Αυτό ίσως να οφείλεται και στο γεγονός ότι στην μέθοδο του εμποτισμού χρησιμοποιήσαμε μεγαλύτερη ποσότητα χαλκού.
- Το Cu 2,27-1,0 είναι καλύτερο από το Cu 2,70-4,3 λόγω υψηλότερης οξύτητας, γεγονός που ευνοεί το σχηματισμό του αζώτου.



Διάγραμμα 2. Μετατροπή του προπυλενίου συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Από τα παραπάνω μπορώ να πω ότι :

- Έχουμε μία κλασική καμπύλη καύσης του υδρογονάνθρακα και συγκεκριμένα του προπυλενίου.
- Φτάσαμε σε 100 % μετατροπή. Στο σημείο αυτό παίρνουμε τη μέγιστη απόδοση αζώτου.
- Ο Fe-PILC είναι πιο ανενεργός.
- Η προσθήκη του χαλκού γενικά αύξησε την απόδοση της αντίδρασης.
- Το Cu_{0,83-4,3} είναι καλύτερο από το Cu_{0,62-1,0}. Όπως αναφέρθηκε πιο πριν αυτό οφείλεται στην παραπάνω ποσότητα του χαλκού.



Διάγραμμα 3. Απόδοση του CO₂ και CO συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Ως γνωστό η καύση του προπυλενίου δίνει CO₂ και CO. Από το διάγραμμα 3 παρατηρώ ότι το μεγαλύτερο ποσοστό είναι του CO₂ (πάνω καμπύλες). Αυτές που βγάζουν περισσότερο CO₂ συνδέονται με υψηλή απόδοση σε άζωτο.

Τέλος όσο αναφορά τους πίνακες 11, 13 σαν μια γενική παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της ειδική επιφάνεια BET, πράγμα επιθυμητό όπως εξηγήσαμε προηγουμένως.

Προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν

Αέρια

- Αργό, σε μπουκάλια από χάλυβα στα 200 bar, purity superior 99.99%, CARBUROS METALICOS.
- Ήλιο, σε μπουκάλια από χάλυβα στα 200 bar, purity superior 99.5%, CARBUROS METALICOS.
- Μίγμα υδρογόνου - αργό, σε μπουκάλια από χάλυβα στα 200 bar (με 17.5 % H₂), CARBUROS METALICOS.
- Μίγμα νιτρικού οξέος - ήλιο, σε μπουκάλια από αλουμίνιο στα 150 bar (με 4 % NO και 0.1% NO₂), CARBUROS METALICOS.
- Μίγμα προπυλενίου - ήλιο, σε μπουκάλια από χάλυβα στα 92 bar (με 4 % προπυλένιο), PRAXAIR.
- Άζωτο, σε μπουκάλια από χάλυβα στα 200 bar, purity superior 99.99%, PRAXAIR.
- Οξυγόνο, σε μπουκάλια από χάλυβα στα 200 bar, PRAXAIR.

Υγροποιημένα αέρια

- Αμμωνία, purity superior 99.995%, CARBUROS METALICOS.

Άργιλος

- Μπετονίτης σε σκόνη, FISONIS.

Χημικά προϊόντα

- Υδροχλωρικό οξύ, HCl 35% volume, PANREAC.
- Υδροφθορικό οξύ, H₂F₂ 40% volume, PANREAC.
- Cu(CH₃COO)₂·H₂O, purity superior 99%, PANREAC.
- Απιονισμένο νερό με αγωγιμότητα μικρότερη των 20 μS/cm.
- Αμμωνιακό οξύ, NH₃ 30%, PANREAC.

- Na_2CO_3 , pureza 99,8%, PANREAC.
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, PANREAC.
- NaOH , PANREAC.
- Fe_2O_3 , purity superior 96 %, PANREAC.
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, purity superior 99%, PANREAC.
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, purity superior 98 %, PANREAC

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Α.Κ. Αναγνωστόπουλος, 'Η ρύπανση του περιβάλλοντος', ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 1993.
- [2]. Ι.Β. Γεντεκάκης, 'Ατμοσφαιρική ρύπανση – επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες', Εκδόσεις Τζιόλα, 1999.
- [3]. J.T.A. Hodgson Jr, "Short-term Effects of Pollution on Mortality in New York City", Environ. Sci. Technol., 4:7, 589, 1970
- [4]. R.W. Boubel, D.L. Fox, D.B. Turner and A.C., "Fundamentals of Air Pollution", 3rd ed. Academic Press, 1994.
- [5]. L.H. Keith, "Acid Rain", Vol H Ann Arbor Sci. Pub., Ann Arbor, MI, 1982.
- [6]. L.S. Jaffe and S.V. Krupa, "Air Pollutants and their Effect on the Terrestrial Ecosystem", Willey, N.York 1986.
- [7]. T.J. Truex, R.A. Searles and D.C. Sun, Platinum Metals Review, 36(1), 2-11, 1992.
- [8]. J.P. Brunelle, Pure Appl. Chem. 50, 1211, 1978.
- [9]. G.A. Parks. Chem. Rev. 65, 177, 1965.
- [10]. J.A. Schwartz, Chem. Rev. 95, 477, 1995.
- [11]. E. Santacesaria, S. Carra, I. Adami, Ind. Chem. Prod. Res. Dev. 16, 41, 1977.
- [12]. J.W. Geus, in: G. Poncelet, Grange, P.A. Jacobs (Eds.), Preparation of catalysts III, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [13]. M. Kotter, L. Riekert, in: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), Preparation of catalysts II, Elsevier, Amsterdam 51, 1979.
- [14]. Palinko, I., Lazar, K., Hannus, I. and Kirisci, I. Step toward nanoscale Fe moieties: intercalation of simple and Keggin-type iron-containing ions in-between the layers of Na-montmorillonite. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57, 1067-1072, 1996.

- [15]. E.C. Akubuiro and X.E. Verykios, *J.Phys. Chem. Solids*, 50, 17, 1989
- [16]. J. Sestak, V. Savata, and W. W. Wendlandt, *Thermochem.Acta*, 7: 333, 1973.
- [17]. B. Delmon, *Introduction a la cinetique heterogene*. Technip, pp. 108-149, Paris, 1969.
- [18]. S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. M. De Baas, S. C. Kloet and J. W. Jenkins, *J. Catal.* 37: 424, 1975.
- [19]. N. Wagstaff and R. Prins, *J. Catal.*, 59: 434, 1979.
- [20]. N. Wagstaff and R. Prins, *J. Catal.*, 59: 446, 1979.
- [21]. K. Foger and H. Jaeger, *J. Catal.* 67: 252, 1981.
- [22]. A. Roman and B. Delmon, *J. Catal.*, 30: 333, 1973.