

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΠΑΤΡΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2024

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Σκοπός
2. Εισαγωγή
3. Θεωρία
 - 3.1 Ρύποι και χημικές δράσεις στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα
 - 3.2 Καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων
 - 3.3 Καταλύτες και φορείς στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα
 - 3.4 Παρασκευή καταλυτικών σωματιδίων
 - 3.6 Καταλυτική οξείδωση αιθυλενίου
4. Πειραματική διάταξη
5. Πειραματική διαδικασία
6. Επεξεργασία αποτελεσμάτων – Ζητούμενα της άσκησης
7. Βιβλιογραφία

Οι σημειώσεις των εργαστηριακών ασκήσεων έχουν διαμορφωθεί σύμφωνα με το Πρόγραμμα Σπουδών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών.

Η συγγραφή των σημειώσεων έγινε με την συνεργασία των

Δημήτρης Σπαρτινός, Λέκτορας, ΤΧΜ

Αλέξανδρος Κατσαούνης, Καθηγητής, ΤΧΜ

Σουζάννε Μπρόσντα, ΕΔΙΠ, ΤΧΜ

1 Σκοπός

Σκοπός της εργαστηριακής άσκησης είναι η μελέτη της απόδοσης της καταλυτικής οξείδωσης του αιθυλενίου με καταλύτη Pd σε διαφορές θερμοκρασίες. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων και προϊόντων στην οξείδωση του C₂H₄ θα γίνει με χρήση αέριου χρωματογράφου και αναλυτή υπερέρυθρου CO₂.

2 Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα, στη Θεσσαλονίκη και σε άλλες ελληνικές πόλεις έχει πάρει τις τελευταίες δεκαετίες μεγάλες διαστάσεις. Περισσότερο από 45% των αερίων ρύπων προέρχονται από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, κάνοντας έτσι επιτακτική τη χρήση καταλυτικής τεχνολογίας για τη μετατροπή τους σε αβλαβείς ενώσεις. Η καταλυτική τεχνολογία, που χρησιμοποιεί μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου δηλαδή Pt, Rh και Pd (Platinum Group Metals – PGM), εφαρμόζεται στις αναπτυσσόμενες χώρες του κόσμου και έχει επικρατήσει σαν η μόνη τεχνολογική λύση στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τις μηχανές εσωτερικής καύσης [3-5].

Μελέτες έχουν δείξει πως το μεγαλύτερο ποσοστό των άκαυστων υδρογονανθράκων που εκπέμπονται από τις εξατμίσεις παρουσιάζεται κατά την έναρξη της λειτουργίας του κινητήρα. Το πρόβλημα είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ως “cold start”. Ο καταλυτικός μετατροπέας πρέπει να αποκτήσει κάποια ορισμένη θερμοκρασία ώστε να μπορεί να μετατρέψει σε ικανοποιητικό βαθμό τους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των άκαυστων υδρογονανθράκων εκπέμπεται κατά τα πρώτα 30 – 50 s από την έναρξη λειτουργίας της μηχανής, χρόνος στον οποίο ο καταλυτικός μετατροπέας δεν έχει φτάσει στη βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας.

Στις επόμενες σελίδες δίνονται συνοπτικά ορισμένα θεωρητικά στοιχεία για τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων και για τη μία από τις τρεις αντιδράσεις που γίνονται σ’ αυτούς, την καταλυτική οξείδωση του αιθυλενίου. Τέλος, περιγράφεται η πειραματική διάταξη και η πειραματική διαδικασία και αναφέρονται τα ζητούμενα κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Οι απαραίτητες γνώσεις για την κατανόηση των καταλυτικών αντιδράσεων περιέχονται στα μαθήματα [Χημικές Διεργασίες I](#) και [Χημικές Διεργασίες II](#) του Τμήματος.

3 Θεωρία

3.1 Ρύποι και χημικές δράσεις στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα.

Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων είναι διατάξεις που μετατρέπουν τους τρεις κύριους ρύπους, μονοξείδιο του άνθρακα (CO), άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC) και οξείδια του

αζώτου (NO_x) σε αβλαβή συστατικά. Μια τυπική σύσταση αερίων της εξάτμισης των αυτοκινήτων δίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Τυπική σύσταση αερίων της εξάτμισης των αυτοκινήτων

Συστατικό	Περιεκτικότητα (% κ.ο.)
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	0.5
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	10
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC)	350 ppm
Οξείδια του αζώτου (NO _x)	900 ppm
Νερό (H ₂ O)	10
Υδρογόνο (H ₂)	0.17
Οξυγόνο (O ₂)	0.5

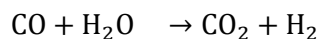
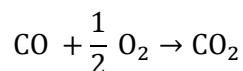
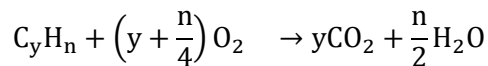
Κύριοι ρύποι

CO: Δηλητηριώδες και τοξικό αέριο. Επιπλέον άχρωμο, άοσμο.

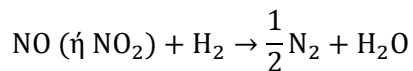
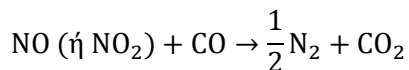
C_xH_y: Βλαπτική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Δημιουργία νέφους.

NO_x: Αιματοτοξικά. Επίδραση στο νευρικό και αναπνευστικό σύστημα.

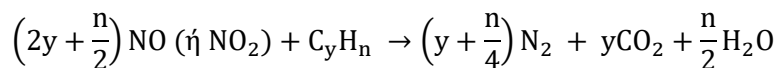
Οι βασικές καταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα τριοδικό μετατροπέα είναι αντιδράσεις οξειδωσης:



και αναγωγής:



Τριοδική Μετατροπή



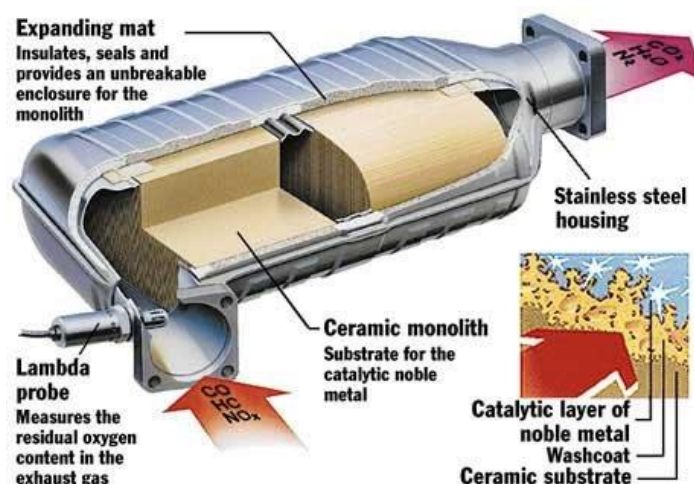
3.2 Καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων

Οι καταλυτικοί μετατροπείς πρέπει να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, θερμικό σοκ, υγρασία και διαβρωτικά περιβάλλοντα (Πίνακας 2). Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται με επιτυχία τα τελευταία 20 χρόνια στα βενζινοκίνητα οχήματα, δίνοντας ολοένα και βελτιωμένες μορφές, με τον ρυθμιζόμενο τριοδικό καταλύτη ο οποίος αποτελεί την τελευταία ευρείας χρήσεως εφαρμογή.

Πίνακας 2: Συνθήκες λειτουργίας καταλυτικών μετατροπών

	βενζινοκίνητα οχήματα	μηχανή πετρελαίου
Εύρος θερμοκρασίας, °C	300 – 1100	100 – 650
Κλίση θερμοκρασίας, °C	100 – 300	100 – 200
ταχύτητα χώρου, hr ⁻¹	30 000 – 100 000	60 000 – 150 000

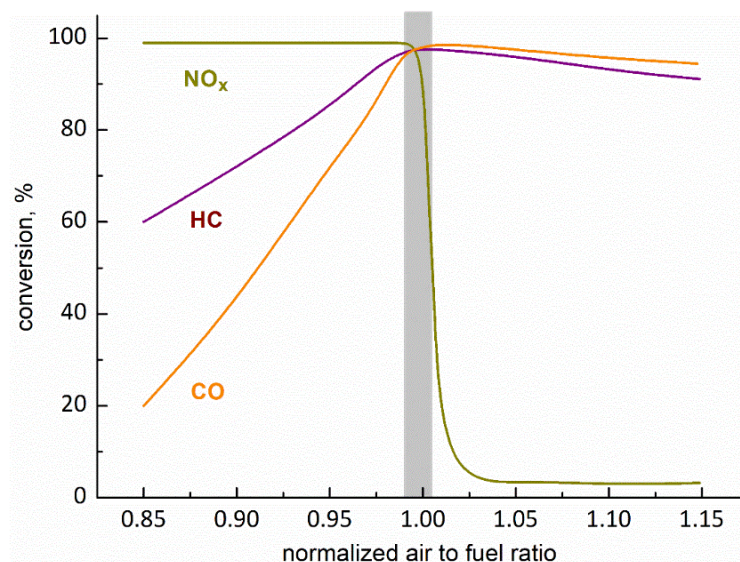
Ο καταλυτικός μετατροπέας ή απλά καταλύτης (Σχήμα 1) αποτελείται από μία μονολιθική βάση κυψελωτής δομής (κεραμική ή μεταλλική), η οποία περιέχει κανάλια-οπές παράλληλα της ροής των καυσαερίων. Συνήθως χρησιμοποιούνται σαν βάσεις, κεραμικοί μονόλιθοι από κορδιερίτη, υλικό ιδιαίτερα θερμοανθεκτικό, μηδενικής σχεδόν θερμικής διαστολής. Η κυψελωτή αυτή μορφή έχει το πλεονέκτημα να συνδυάζει την αντοχή σε υψηλές ογκομετρικές παροχές, διαφορές πιέσεων και την ικανότητα να είναι συμπαγής, απαιτήσεις που συναντώνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Η πυκνότητα των κυψελίδων κυμαίνεται από 300 έως 1200 κυψελίδες cpsi (= *cubes per square inch*). Ένα λεπτό στρώμα Al_2O_3 (με διάφορες προσμίξεις CeO_2 , σπάνιες γαίες κλπ. και πάχους 30 – 50 μm) εναποτίθεται στην επιφάνεια του κορδιερίτη και χρησιμεύει ως φορέας της ενεργού φάσης (Pt, Pd, Rh) η οποία είναι αποκλειστικά υπεύθυνη για την καταλυτική μετατροπή των ρύπων σε αβλαβείς ενώσεις. Ο επιστρωμένος με φορέα και ενεργό φάση μονόλιθος προσαρμόζεται σε μεταλλικό κέλυφος, το οποίο τοποθετείται στην έξοδο των καυσαερίων του αυτοκινήτου.



Σχήμα 1: [Καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων](#)
[How car exhaust system works](#) (youtube video, τα πρώτα 4 λεπτά)

Η ιστορία των καταλυτικών μετατροπών των καυσαερίων των αυτοκινήτων ξεκινά περίπου το 1970 στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ. Τη δεκαετία 1970 – 80 κυριαρχούν οι οξειδωτικοί καταλύτες (συνήθως μέταλλα Pt/Pd σε αναλογία 5/2 διασπαρμένα σε πελλέτες $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) για την καταστροφή των ρύπων CO και άκαυστων υδρογονανθράκων (HC – hydrocarbon). Κατά το 1980 εμφανίζονται οι λεγόμενοι τριοδικοί καταλύτες, οι οποίοι επιπλέον ανάγουν και τα οξείδια του αζώτου (NO_x). Αυτοί περιέχουν επιπλέον και Rh (σε αναλογία Pt/Rh = 5/1), ενώ ο φορέας της $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ενισχύεται με CeO_2 . Ταυτόχρονα εμφανίζονται μονολιθικές βάσεις (ceramic monolith, κυρίως από κορδιερίτη), στις οποίες εναποτίθεται ο φορέας με την ενεργό φάση [3,5].

Οι τριοδικοί καταλύτες πρέπει να λειτουργούν σε σημείο στοιχειομετρικής αναλογίας οξειδωτικών – αναγωγικών (Lambda probe μέτρηση του λόγου αέρα/καύσιμο), ώστε να επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή μετατροπή (αέρας/καύσιμο = 14.7, normalized = 1), δείτε το σχήμα 2, το οποίο παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής των τριών κυριότερων ρύπων από τον λόγο αέρα προς καύσιμο.



Σχήμα 2. Τυπικό διάγραμμα απόδοσης ενός Τριοδικού Καταλυτικού Μετατροπέα (TWC) για την μετατροπή των τριών κυριότερων ρύπων (HC, CO, NO_x) ως συνάρτηση του λόγου αέρα/καύσιμο

[How Oxygen Sensor Works](#) (youtube video)

Είναι προφανές ότι εξαιτίας αυτών των τριών δράσεων οι καταλυτικοί μετατροπείς ονομάστηκαν τριοδικοί.

Από το παραπάνω σχήμα είναι φανερό πως το εύρος της βέλτιστης λειτουργίας ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (υψηλές μετατροπές και των τριών ρύπων) είναι αρκετά περιορισμένο. Μάλιστα οι ολοένα και αυξανόμενες απαιτήσεις για ‘καθαρότερα’ αυτοκίνητα έχουν μικρύνει αρκετά αυτό το εύρος λειτουργίας (σχήμα.2-6). Ο κατάλληλος έλεγχος του λόγου αέρα προς καύσιμο θα μπορούσε να οδηγήσει σε υψηλές αποδόσεις τον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται αισθητήρες οξυγόνου (Exhaust Gas Oxygen, EGO) τόσο πριν τον καταλύτη όσο και μετά από αυτόν με σκοπό τον συνεχή έλεγχο της ποσότητας οξυγόνου ώστε πάντα να βρισκόμαστε κοντά

στο στοιχειομετρικό λόγο αέρα. Αναλόγως της κατάστασης στην οποία βρίσκεται το αέριο μίγμα της εξάτμισης (οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες), ο αισθητήρας στέλνει το ανάλογο σήμα στην ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου του κινητήρα (εγκέφαλος) και αυτή με την σειρά της καθορίζει την ποσότητα του αέρα που θα διοχετεύσει στον κινητήρα μέσω των εγχυτήρων (injectors).

3.3 Καταλύτες και φορείς στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα

Η τεχνολογική εξέλιξη που ακολουθεί ο καταλυτικός μετατροπέας βασίζεται πάντα σε δύο αρχές: αύξηση της ενεργότητας του και της αντίστασής του σε δηλητήρια και θερμική γήρανση. Ταυτόχρονα πρέπει να γίνεται άριστη και αποτελεσματική χρήση των ευγενών μετάλλων, διότι αυξάνεται ραγδαία η ζήτηση και η τιμή τους.

Το μέταλλο Pt περιέχεται σε ποσότητα 0.9 – 2.3 g ανά καταλυτικό σύστημα και είναι έξοχος καταλύτης για την οξείδωση του CO και των άκαυστων HC, από χαμηλές ήδη θερμοκρασίες ($\theta > 130^{\circ}\text{C}$). Είναι αρκετά ευαίσθητος σε δηλητήρια τα οποία ροφούνται ισχυρά στις ενεργές θέσεις του, π.χ. για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε αμόλυβδη βενζίνη.

Για το Pd έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη του σε τριοδικό καταλύτη είναι βελτιωτική και μαζί με το γεγονός ότι είναι αρκετά φθηνότερο από το Pt, καθιστούν την παρουσία του απαραίτητη. Το Rh χρησιμοποιείται σε ποσότητα 0.2 – 0.5 g ανά καταλυτικό σύστημα και είναι εξαιρετος καταλύτης της αναγωγής του NO από το CO, αλλά ιδιαίτερα ακριβός.

Η βελτίωση της ενεργότητας των PGM επηρεάζεται κυρίως από τη διασπορά τους στο φορέα, το είδος και την ποσότητα του υποστρώματος – φορέα και την παρουσία πιθανών βελτιωτικών – σταθεροποιητικών του φορέα.

Η επίδραση του φορέα και κυρίως του είδους του έχει εξετασθεί πρόσφατα [6-15] και έχει δείξει ότι η ενεργότητα των μεταλλικών κρυσταλλιτών βελτιώνεται σημαντικά, εάν αυτοί διασπαρούν σε φορείς ενισχυμένων ημιαγωγών ή σε στερεούς ηλεκτρολύτες.

Στην πρώτη περίπτωση, ημιαγώγιμα μεταλλοξειδία (π.χ. TiO_2) ενισχύονται με κατιόντα υψηλότερου σθένους (π.χ. W^{6+} , Ta^{5+} και Sb^{5+}) σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων. Τα ενισχυμένα υλικά χρησιμοποιούνται σαν φορείς κατά το σχηματισμό των μεταλλικών καταλυτών. Στη δεύτερη περίπτωση, οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι η Ζirkονία σταθεροποιημένη με Ύττρια ($\text{ZrO}_2/8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$ ή YSZ), το $\text{ThO}_2/8\text{mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2(\text{La}_2\text{O}_3)$ κ.λ.π.

Επιπρόσθετα η ενεργότητα των PGM αλλά και η ανθεκτικότητά τους επηρεάζεται από τη θέση ή την κατανομή που έχουν μέσα στο φορέα [16].

Οξείδωση C_2H_4 με καταλύτη Pt

Έχει αποδειχτεί [17] ότι η εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής CO_2 από την P_{O_2} τείνει να είναι πρώτης τάξης για τον καταλύτη Pt σε φορείς $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 και $\text{TiO}_2(\text{WO}_3)$, ενώ σε φορείς SiO_2 και $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ η κινητική ακολουθεί πρότυπο τύπου Eley-Rideal.

Το κινητικό πρότυπο που περιγράφει την εξάρτηση του ρυθμού από την $P_{C_2H_4}$ είναι τύπου Langmuir-Hinshelwood. Οι ρυθμοί αυξάνονται απότομα για μικρές συγκεντρώσεις C_2H_4 περνούν από μέγιστο και καταλήγουν αρνητικής τάξης, ενώ σε αρκετά αναγωγικές συνθήκες περίπου σταθεροποιούνται.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης για την αντίδραση με καταλύτη Pt σε διάφορους φορείς κυμαίνονται από $21 - 25 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Τέλος, η ενεργότητα που έχουν τα διάφορα καταλυτικά συστήματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.

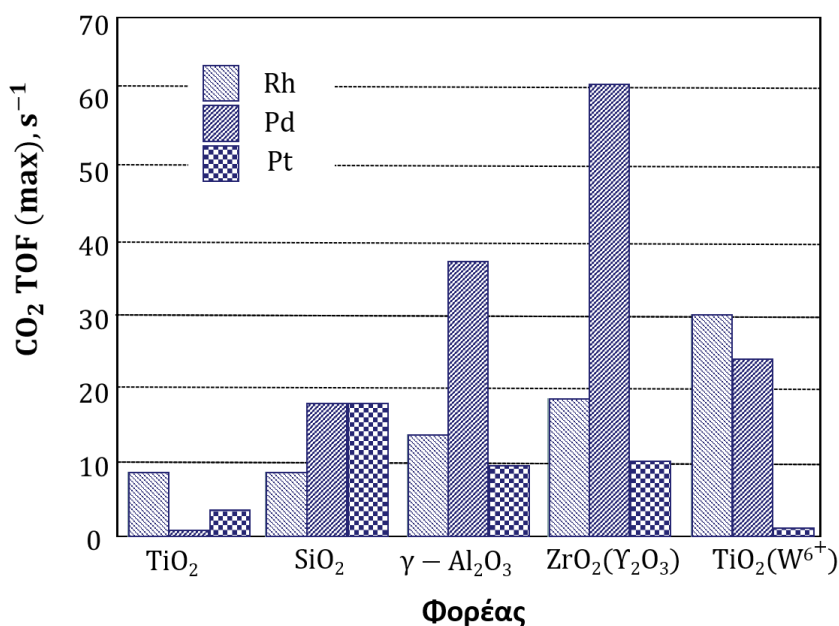
Οξείδωση C_2H_4 με καταλύτη Rh

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [17] ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης εμπεριέχει ανταγωνιστική ρόφηση O_2 και C_2H_4 δίνοντας μια Langmuir-Hinshelwood μορφή. Παρατηρήθηκε όμως ότι, ξαφνικά για κάποια σύσταση O_2 , οι ρυθμοί συμπίεζονται και οι καταλυτικές ιδιότητες εν μέρει αναστέλλονται. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε σε απότομο σχηματισμό οξειδίου του Rh, για κάποια κρίσιμη τιμή του λόγου $P_{O_2}/P_{C_2H_4}$, που απενεργοποιεί μερικά τον καταλύτη. Ουσιαστικά η σειρά ενεργότητας (Σχήμα 2) είναι και σειρά αντοχής στο σχηματισμό οξειδίου.

Τέλος, οι ενέργειες ενεργοποίησης για την αντίδραση με καταλύτη Rh σε διάφορους φορείς κυμαίνονται από $25 - 35 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Οξείδωση C_2H_4 με καταλύτη Pd

Έχει αποδειχθεί [17] ότι οι ρυθμοί ακολουθούν μια $2^{η}$ ς τάξης κινητική ως προς το O_2 , περνούν από μέγιστο και καταλήγουν αρνητικής τάξης ως προς το O_2 για πλούσιες σε O_2 περιοχές. Ίδια συμπεράσματα συνάγονται και για την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από την $P_{C_2H_4}$. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για την αντίδραση με καταλύτη Pd σε διάφορους φορείς κυμαίνονται από $16 - 21 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η σύγκριση μεταξύ των φορέων παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Μέγιστοι ρυθμοί παραγωγής CO_2 για όλους τους υποστηριγμένους καταλύτες στην περίπτωση της οξείδωσης του C_2H_4 , $\theta = 320^\circ C$, φόρτιση καταλύτη 5 mg

3.4 Παρασκευή καταλυτικών σωματιδίων

Η εναπόθεση της ενεργού φάσης (Pt, Pd, Rh) μπορεί να γίνει με δύο κυρίως μεθόδους, που ακολουθούν τη διεργασία της ρόφησης, τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού. Στον υγρό εμποτισμό το δείγμα βυθίζεται σε πολύ μεγαλύτερο των διαστάσεων του όγκο διαλύματος πρόδρομης ένωσης. Αντίθετα στο ξηρό εμποτισμό ο όγκος του διαλύματος είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους με τον όγκο των πόρων του δείγματος.

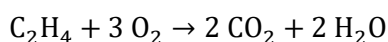
Οι φορείς, που συνήθως χρησιμοποιούνται, διακρίνονται σε αδρανείς (γ - Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) και σε ενισχυμένους (TiO_2 με 4% WO_3 , ZrO_2 με 8% Y_2O_3).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH του διαλύματος και ο χρόνος παραμονής παίζουν σημαντικό ρόλο στην εναπόθεση και στην τελική ενεργότητα του καταλύτη.

3.5 Καταλυτική οξείδωση αιθυλενίου

Μία από τις 3 αντιδράσεις, που γίνονται στον καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινητών, είναι η οξείδωση των άκαυστων υδρογονανθράκων. Για τη μελέτη αυτής της αντίδρασης χρησιμοποιείται συνήθως, σαν ενδεικτικός υδρογονάνθρακας, το αιθυλένιο (C_2H_4).

Η οξείδωση του C_2H_4 σε συστάσεις, θερμοκρασίες και πιέσεις που αφορούν τον καταλυτικό μετατροπέα οδηγεί κυρίως σε σχηματισμό CO_2 και H_2O :



4 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη (Σχήμα 4) αποτελείται από τρία τμήματα: την τροφοδοσία αερίου μίγματος, τον αντιδραστήρα και την ανάλυση.

Η μονάδα τροφοδοσίας (FEED UNIT)

Το τμήμα τροφοδοσίας (FEED UNIT) περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων, ρυθμιστές πίεσης, ρυθμιστές ροής και ροόμετρα. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι αυστηρά καθορισμένης σύστασης αέρια πρότυπα μίγματα C_2H_4 (9.30 vol%), CO_2 (3.0 vol%) και O_2 (9.83 vol%) σε He υψηλής καθαρότητας (L' Air Liquide) και τροφοδοτούνται προς τον αντιδραστήρα μέσω κατάλληλων βαλβίδων και ροόμετρων. Καθαρό (99.999%) He (L' Air Liquide) συντροφοδοτείται μέσω ενός τρίτου ροόμετρου έτσι ώστε να ρυθμίζεται η συνολική παροχή και η σύσταση αέριας τροφοδοσίας στα επιθυμητά επίπεδα. Μέσω μίας τριοδικής βαλβίδας, τα αέρια είτε παρακάμπτουν τον αντιδραστήρα και οδηγούνται προς ανάλυση (σύσταση αντιδρώντων), είτε οδηγούνται στον αντιδραστήρα και εν συνεχεία αναλύονται μαζί με τα προϊόντα της αντίδρασης.

Η συνολική παροχή των αερίων πρέπει να είναι $150 - 300 \text{ STP cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ με σκοπό την καλή ανάμειξή τους έτσι ώστε να αποφεύγονται περιορισμοί λόγω φαινομένων εξωτερικής μεταφοράς μάζας.

Η μονάδα του αντιδραστήρα (REACTOR UNIT)

Ο αντιδραστήρας είναι ένας σωλήνας από χαλαζία ($ID = 4 \text{ mm}$), στο μέσον του οποίου βρίσκεται η καταλυτική κλίνη υπό μορφή στερεάς κλίνης. Για τη συγκράτηση της κλίνης έχει κατασκευαστεί εγκοπή, στην οποία σφηνώνει ποσότητα χαλαζιακού υαλοβάμβακα. Μετά το τμήμα του υαλοβάμβακα τοποθετούνται τα καταλυτικά σωματίδια, συνήθως αραιωμένα σε ποσότητα $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, ενώ ένα επιπλέον τμήμα υαλοβάμβακα δημιουργεί μετά από ελαφρά πίεση την καταλυτική στερεά κλίνη. Κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα και στο κέντρο εισέρχεται σωλήνας από χαλαζία, που περιέχει θερμοζεύγος K-τύπου, και εφάπτεται της εξωτερικής επιφάνειας της καταλυτικής κλίνης, όπου εκεί γίνεται η ρύθμιση της θερμοκρασίας.

Ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε κυλινδρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου καθορίζεται μέσω ενός ψηφιακού ρυθμιστή (θερμοστάτης JUMO TRON). Ο φούρνος αποτελείται από δύο ομοαξονικούς κυλίνδρους (ο εσωτερικός από χαλαζία και ο εξωτερικός από γυαλί pyrex), που ακινητοποιούνται με τη βοήθεια δύο εσωτερικών πλακών από θερμοανθεκτικό υλικό και τεσσάρων διαμηκών βιδών. Στην εξωτερική επιφάνεια του εσωτερικού κυλίνδρου είναι τυλιγμένη πλακοειδής αντίσταση 4Ω . Οι άκρες της αντίστασης συνδέονται με την έξοδο ενός τροφοδοτικού ρυθμιζόμενης τάσης ($0 - 220 \text{ V}$), ενώ ενδιάμεσα παρεμβάλλεται ο ψηφιακός ρυθμιστής θερμοκρασίας.

Η μονάδα της ανάλυσης (ANALYSIS UNIT)

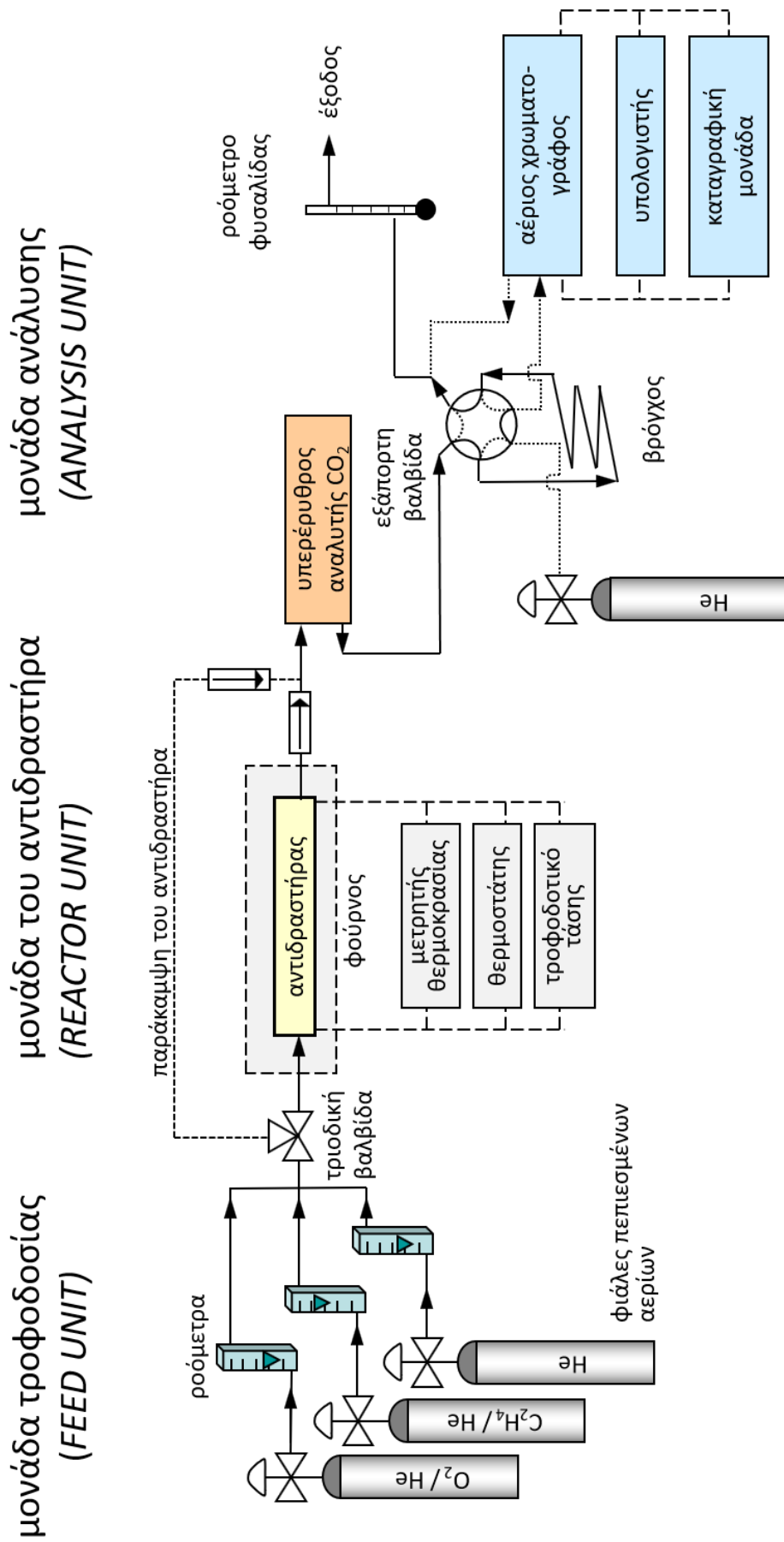
Η ανάλυση του αντιδρώντος και του προϊόντος μίγματος γίνεται μέσω

- (1) αέριας χρωματογραφίας (Shimadzu Europa GmbH, τύπου GC-8APT).
- (2) Αναλυτής υπερέρυθρου CO_2 (FUJI Infrared Gas Analyzer, type ZRJ).

- (1) Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι Hayesep A και από αυτήν εξέρχονται κατά σειρά τα αέρια O_2 , CO_2 , και C_2H_4 , τα οποία ανιχνεύονται σε ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Το φέρον αέριο είναι He, με ροή $F = 35 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ σε κάθε ρεύμα, η θερμοκρασία των στηλών είναι 70°C , του θαλάμου εισαγωγής δείγματος 110°C και του ανιχνευτή (TCD) 110°C , ο οποίος λειτουργεί με ρεύμα 140 mA .

Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιείται μια βαλβίδα έξι θυρών με βρόγχο συνολικής χωρητικότητας 2 ml .

- (2) Ένας αναλυτής υπερέρυθρου CO_2 χρησιμοποιείται για τη συνεχή και ποσοτική ανίχνευση του CO_2 , παρέχοντας έτσι εκτίμηση για την επίτευξη της μόνιμης κατάστασης στο σύστημα.



Σχήμα 4: Πειραματική διάταξη

5 Πειραματική διαδικασία

Εκκίνηση του αερίου χρωματογράφου (δείτε αναλυτικά την Πειραματική διάταξη στο παράρτημα «Αέρια Χρωματογραφία»)

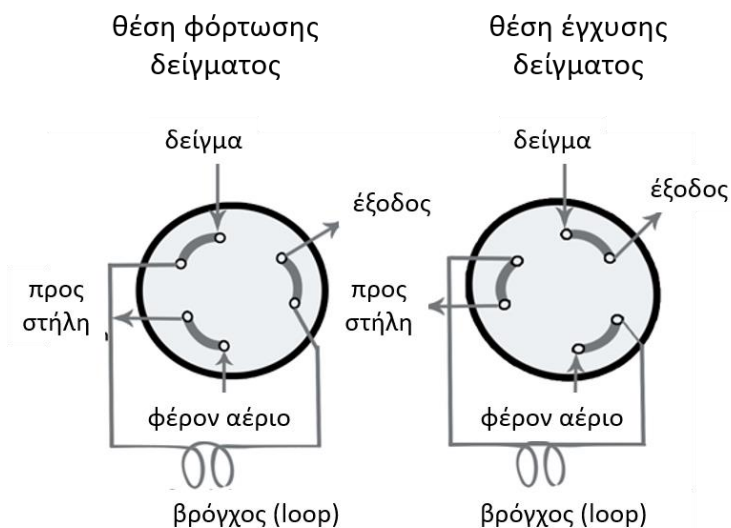
- ✓ Ενεργοποιήστε τον αέριο χρωματογράφο .
- ✓ Ανοίξτε την φιάλη του φέροντος αερίου. Η πίεση εξόδου προς τις στήλες είναι προρυθμισμένη στα 6 bar. Η αρχική πίεση με 6 bar χωρίζεται σε δυο ροές.
- ✓ Ρυθμίστε την θερμοκρασία (στήλες, ανιχνευτής και σύστημα εισαγωγής δειγμάτων (Πίνακας 3).
- ✓ Βεβαιωθείτε για την ροή του φέροντος αερίου στην έξοδο του χρωματογράφου (ροόμετρο φουσαλίδας). Χρησιμοποιείτε το χρονόμετρο για την μέτρηση όγκου 5 ml). Υπολογίστε τις ροές.
- ✓ Ρυθμίστε το ρεύμα του ανιχνευτή (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Ρύθμιση του αερίου χρωματογράφου

	Αέρια δείγματα Column 1 - Carrier gas 1
φέρον αέριο	215 kPa He σε ροή $F = 35 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
στήλη	Hayesep A
σύστημα εισαγωγής δειγμάτων (δειγματοληψία)	Βαλβίδα με βρόγχο χωρητικότητας 2 ml
θερμοκρασία της στήλης	60°C
Θερμοκρασία του ανιχνευτή και του συστήματος εισαγωγής δειγμάτων	110°C
Ρεύμα του ανιχνευτή	140 mA
δείγματα	μίγματα C_2H_4 – He 9,3 Vol% και O_2 – He, 10,4 Vol%

Αέρια δείγματα

- ✓ Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιείται βαλβίδα έξι θυρών με βρόγχο χωρητικότητας 2 ml.
- ✓ Με τη βαλβίδα στη θέση A (θέση φόρτωσης δείγματος), Σχήμα 5, το δείγμα ρέει μέσω του εξωτερικού βρόχου, ενώ το φέρον αέριο ρέει απευθείας στην στήλη. Με την βαλβίδα στη θέση B (θέση έγχυσης δείγματος), το παγιδευμένο δείγμα στο βρόχο εγχέεται στη στήλη.
- ✓ Από την στήλη εξέρχονται κατά σειρά τα αέρια τα οποία ανιχνεύονται με τον ανιχνευτή TCD και καταγράφονται στον υπολογιστή με τον χρόνο ελκούσης, t_R , και τα αντίστοιχα εμβαδά. O_2 ($t_R \sim 0,9 \text{ min}$), CO_2 ($t_R \sim 2,1 \text{ min}$) και C_2H_4 ($t_R \sim 2,5 \text{ min}$).



Σχήμα 5: Διάγραμμα ροής - Γενική λειτουργία της βαλβίδας έξι θυρών (youtube video [Principle of a six port sampling valve](#))



Σχήμα 6: Συγκεκριμένη λειτουργία της βαλβίδας έξι θυρών στο εργαστήριο

Αρχική θέση (θέση φόρτωσης δείγματος) Τελική θέση (θέση έγχυσης δείγματος)
 Βαλβίδα ① open → close σε $t = 0$, βαλβίδα ② open → close σε $t = 20$ sec, βαλβίδα ③ charge → discharge σε $t = 30$ sec και ταυτόχρονα αρχίζει η καταγραφή του χρωματογραφήματος στον υπολογιστή

Light off (καμπύλη ανάφλεξης) και ARRHENIUS

Πριν την έναρξη του πειράματος, έχει τοποθετηθεί στο μέσον του αντιδραστήρα προζυγισμένη ποσότητα (50 mg) καταλυτικών σωματιδίων, δηλαδή καταλύτης σε φορέα, 1 wt% Pd/ZrO₂.

Η πειραματική διαδικασία συνίσταται στα εξής:

1. Πρέπει να σημειωθεί ότι η σύσταση της τροφοδοσίας ρυθμίζουμε μέσω των προ-βαθμονομημένων ροόμετρων, ενώ **η συνολική παροχή** μετράμε με τη βοήθεια του ροόμετρου φυσαλίδας στην έξοδο .
2. Προετοιμάζεται το αντιδρών μίγμα.
3. Μετά από ικανό χρόνο κυκλοφορίας του μίγματος, οδηγείται προς ανάλυση στο χρωματογράφο. Λαμβάνονται δύο τουλάχιστον δείγματα , $[C_2H_4]_{in}$ και $[O_2]_{in}$.
Με την βαλβίδα με βρόγχου λαμβάνονται δύο τουλάχιστον δείγματα.
4. Στη συνέχεια το δείγμα διοχετεύεται στον αντιδραστήρα σε μια **θερμοκρασία $\leq 110^\circ C$** .

Light off (καμπύλη ανάφλεξης)

5. Η θερμοκρασία αυξάνεται με σταθερό ρυθμό ($8 - 12 K \cdot min^{-1}$) **μέχρι $\sim 260^\circ C$** .
6. Κατά την διάρκεια της αύξησής της θερμοκρασίας (**μέχρι $\sim 220^\circ C$**), ακολουθεί ανάλυση προϊόντων με τον αναλυτή CO_2 . Καταγράφεται ταυτόχρονα ο χρόνος, η θερμοκρασία, και η συγκέντρωση CO_2 σε κατάλληλα χρονικά βήματα.

Τερματισμός του αερίου χρωματογράφου

- ✓ Σβήστε το ρεύμα του ανιχνευτή.
- ✓ Ρυθμίστε την θερμοκρασία τις στήλες και την θερμοκρασία του ανιχνευτή και του συστήματος εισαγωγής δειγμάτων στα $20^\circ C$.
- ✓ Απενεργοποιήστε τον αέριο χρωματογράφο.
- ✓ Κλείστε την φιάλη του φέροντος αερίου όταν το σύστημα έχει φτάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6 Επεξεργασία αποτελεσμάτων – ζητούμενα της άσκησης

Κάθε φοιτητής/φοιτήτρια παραδίδει μια έκθεση, η οποία περιλαμβάνει

- a. το αρχείο EXCEL και
- b. το υπόλοιπο γραπτό (με τις γραφικές παραστάσεις!) σε μορφή pdf.

ακολουθώντας τις γενικές οδηγίες που έχουν δοθεί στις [Οδηγίες για το Εργαστήριο Διεργασιών Ι](#). Η τελική μορφή των κειμένων που θα δημοσιευθούν θα πρέπει να ακολουθεί πιστά τις οδηγίες συγγραφής που δίνονται στο παράδειγμα ([πρότυπο για την έκθεση](#)).

Παρακαλώ, **ΜΗ συμπίεστε** τα δύο αρχεία σε ένα (ούτε rar ούτε zip). Έχετε την δυνατότητα να ανεβάστε δυο αρχεία καθώς για τις ατομικές και ομαδικές εργασίες (Μέγιστο μέγεθος αρχείου: 100M).

Κάθε έκθεση ελέγχεται για λογοκλοπή με το πρόγραμμα [Turnitin](#). Σε περίπτωση [λογοκλοπής](#) άνω του 30%, η έκθεση θα αξιολογηθεί με 0/10.

Ζητούνται τα ακόλουθα στην ενότητα της θεωρίας:

- (1) Δώστε τις πιθανές **οικονομικά** ενδιαφέρουσες αντιδράσεις του αιθυλενίου με οξυγόνο. Να αναφερθούν ο καταλύτης, ο εύρος θερμοκρασίας/πίεσης και ο τύπος αντιδραστήρα (σε πίνακα).

Ζητούνται τα ακόλουθα στην ενότητα της πειραματικής διάταξης

- (1) Να αναφερθεί ο υπολογισμός των ροών για την σύσταση της τροφοδοσίας με δεδομένα την πειραματική σύσταση από το ερώτημα (1β παρακάτω) και την συνολική παροχή του πειράματος light off (καμπύλη ανάφλεξης). Εκτός από το O_2/He και το C_2H_4/He , χρησιμοποιούμε επίσης 100% He για το επιθυμητό μείγμα αερίων. Γιατί;
- (2) Να αναφερθεί ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας. Να ελεγχθεί γραφικά η γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια του πειράματος light off, καμπύλη ανάφλεξης. Αρκεί η γραφική παράσταση να έχει 5 έως 7 σημεία μέτρησης. Να συγκριθεί η επιθυμητή τιμή με την πραγματική.
- (3) Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας με τον χρωματογράφο, η ροή της τροφοδοσίας διακόπτεται για περίπου 1 λεπτό. Αυτό είναι πολύ ενοχλητικό, καθώς το μείγμα αερίων στον αντιδραστήρα αλλάζει κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου λόγω αντίδρασης. Δηλαδή, η μελέτη της αντίδρασης σε μόνιμη κατάσταση είναι αδύνατη, καθώς πρέπει να περάσει σημαντικός χρόνος πριν η αντίδραση επιστρέψει σε ισορροπία μετά την δειγματοληψία. Να παρουσιαστεί η πειραματική διάταξη (μόνο ροές) και να προτείνετε μια πρακτική λύση για την επίλυση του προβλήματος.

Ζητούνται τα ακόλουθα στην ενότητα των αποτελεσμάτων:

Έστω

- $[CO_2]$, η συγκέντρωση του CO_2 στην έξοδο του αντιδραστήρα
- ο καταλυτικός ρυθμός, $r(CO_2)$, της αντίδρασης ($mol \cdot s^{-1}$).
- γραμμομοριακός όγκος, $G = 22,4 l \cdot mol^{-1}$
- Η συνολική παροχή των αερίων τροφοδοσίας, $F (ml \cdot min^{-1})$ ή $(ml \cdot sec^{-1})$

- (1) Να γίνει η επεξεργασία των αποτελεσμάτων της αέριας χρωματογραφίας:
- α Υπολογισμός των συντελεστών απόκρισης (C_2H_4 , CO_2 και O_2) από τα πέντε χρωματογραφήματα ανά ουσία, που δίνονται στο eclass, μίγματα C_2H_4/He 9,30 vol%, O_2/He 9,83 vol% και CO_2/He 3.0 vol%.
- β Υπολογισμός της σύστασης της τροφοδοσίας (οι συγκεντρώσεις του C_2H_4 και O_2 σε Vol%).
- (2) Να υπολογιστεί $[C_2H_4]_{out}$ από την τιμή τροφοδοσίας $[C_2H_4]_{in}$ και $[CO_2]$ (μετρήσεις από τον αναλυτή υπερέυθρου CO_2).
- (3) Να υπολογιστεί η μετατροπή του C_2H_4 .

- (4) Να υπολογιστεί η συνολική παροχή και ο καταλυτικός ρυθμός, $r(\text{CO}_2)$, σε $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ με βάση τον τύπο:

$$r(\text{CO}_2) = \frac{[\text{CO}_2] (\text{Vol}\%) \cdot F}{G \cdot 100\%}$$

- (5) Να κατασκευαστούν οι γραφικές παραστάσεις των μεγεθών $X(\text{C}_2\text{H}_4)$ και $r(\text{CO}_2)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.
- (6) Να κατασκευαστεί η γραφική παράσταση του $\ln r(\text{CO}_2)$ συναρτήσει της αναστροφής θερμοκρασίας ($1/T$) στο εύρος $\sim 15 - 65\%$ μετατροπής C_2H_4 . Να υπολογιστούν οι παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius. Το A είναι γνωστό ως προ-εκθετικός παράγοντας και το E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

$$r(\text{CO}_2) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Να συγκριθεί το E_a με την βιβλιογραφία.

- (7) Έλεγχος του ισοζυγίου μάζας του C στη μόνιμη κατάσταση από δεδομένα ανά ομάδα στο eclass:
Να γίνει η επεξεργασία των αποτελεσμάτων της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιώντας τους συντελεστές απόκρισης του ερωτήματος (1α)).

Να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα συσχέτισης => **parity plot** (= μετρούμενη συγκέντρωση του CO_2 εξόδου συναρτήσει της μετρούμενης συγκέντρωσης του CO_2 από το ισοζύγιο μάζας, με τα δεδομένα ως εξής:

- Για την σύσταση της τροφοδοσίας γίνεται χρήση των αποτελεσμάτων του ερωτήματος (1β), δηλαδή η δική σας πειραματική σύσταση της τροφοδοσίας.
- Για τον υπολογισμό της σύστασης του μίγματος αντίδρασης δίνονται στο eclass ανά ομάδα τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας, και σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Προσδιορίστε την κλίση της ευθείας και το R^2 για να δείτε κατά πόσο οι μετρούμενες τιμές της συγκέντρωσης ταιριάζουν μεταξύ τους.

BONUS

- (8) Πρέπει να τηρούνται τα πρότυπα ασφάλειας όταν πειραματίζονται με μείγματα αιθυλενίου και οξυγόνου. Συζητήστε, με βάση τον αποτελεσμάτων του ερωτήματος (7) αν αυτά τα μίγματα αντίδρασης τηρούνται το κατώτερο και το ανώτερο εκρηκτικό όριο.

κατώτερο εκρηκτικό όριο -> Lower Explosive or Flammable Limit (LEL/LFL)

ανώτερο εκρηκτικό όριο -> Upper Explosive or Flammable Limit" (UEL/UFL)

7 Βιβλιογραφία

- [1] Κωνσταντίνος Βαγενάς, «Ανάλυση και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων», εκδόσεις Παν/μίου Πατρών (1990).

- [2] Ξενοφών Βερύκιος, «Κινητική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων», εκδόσεις Παν/μίου Πατρών (1990).
- [3] Hegedus, L.L. and J.J. Gumbleton, «Catalysts, Computers, and Cars: A Growing Symbiosis», CHEMTECH, Oct., **630** (1980).
- [4] Kummer, J.T., «Use of Noble Metals in Automotive Exhaust Catalysts», J. Phys. Chem. **90**, 4747 (1986).
- [5] Taylor, K.C., «Catalysts in Cars», CHEMTECH, **Sept.**, 551 (1990).
- [6] Akubuiro, E.C., and X.E. Verykios, «Dopant Induced Metal-Support Interactions. 1. Influence on Chemisorptive Behaviour», J. Catal., **103**, 320 (1987).
- [7] Akubuiro, E.C., and X.E. Verykios, «Dopant Induced Metal-Support Interactions. 2. Further Characterization of Supports and Catalysts», J. Catal., **113**, 106 (1988).
- [8] Bebelis, S., and C.G. Vayenas, «Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: 1. The Case of Ethylene Oxidation on Pt», J. Catal., **118**, 125 (1988a).
- [9] Vayenas, C.G., and X.E. Verykios, «Optimization of Catalytic Activity Distributions in Pallets», in Handbook of Heat and Mass Transfer (N.P. Cheremisinoff, ed.) Ch. 4, pp. 135-181, Gulf Publishers, Houston (1989).
- [10] Pliangos, C., Yentekakis, I.V., Papadakis, V. G. Vayenas, C.G. and X.E. Verykios, « Support-induced promotional effects on the activity of automotive exhaust catalysts: 1. The case of oxidation of light hydrocarbons (C₂H₄), Applied Catalysis B: Environmental 343, 1, (1997).
- [11] William Anderson “Catalytic Converter: Parts & Function”, <https://schoolworkhelper.net/> (2019)
- [12] «Εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από C₃H₆ παρουσία O₂ σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh και στην οξείδωση του αιθυλενίου και του τολουολίου σε καταλυτικά ηλεκτρόδια RuO₂ », Ιωάννης Κωνσταντίνου, Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών 2005
- [13] «Η επίδραση του πάχους και της μεθόδου εναπόθεσης του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και νέοι ηλεκτροχημικά ενισχυόμενοι αντιδραστήρες για τη μελέτη αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος», Κωνσταντίνος Κουτσοδόντης, Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών 2008
- [14] [How care exhaust system works](#) (youtube video, τα πρώτα 4 λεπτά)
- [15] [How Oxygen Sensor Works](#) (youtube video)
- [16] A.D. Craven and M.G. Foster, «The limits of flammability of ethylene in oxygen, air and air-nitrogen mixtures at elevated temperatures and pressures», Combustion and Flame **10/2** (1966) 95-100