

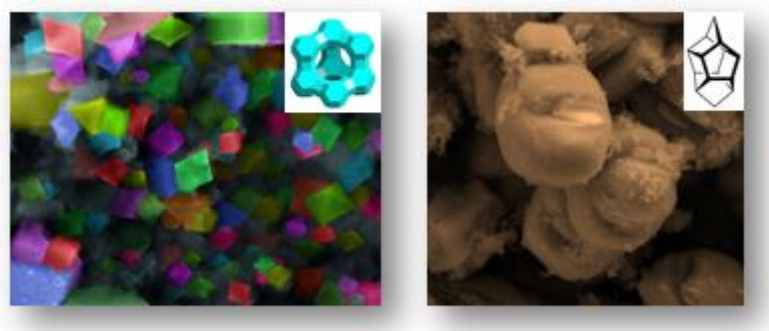


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ Κ-ΒΟΥΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Διπλωματική Εργασία



Αποστολοπούλου Μαρία

Επιβλέπουσα: Δρ. Μαργαρίτα Κατσιώτη-Μπεάζη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Μέλη: Δρ. Γλυκερία Κακάλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Δρ. Δημήτριος Καρώνης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Μάρτιος
Αθήνα, 2015

Στους γονείς μου

Η εικόνα που χρησιμοποιείται στο εξώφυλλο έχει επεξεργαστεί από τον Δρ. Κατσιώτη Μάριο και χρησιμοποιείται με την άδεια του.

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract	4
1.Εισαγωγή	6
1.1 Τι είναι ζεόλιθος.....	6
1.2 Ιστορικά Στοιχεία.....	6
1.3 Δομή Ζεόλιθου	8
1.4 Τύποι καναλιών του ζεολιθικού πλέγματος.....	11
1.5 Είδη Ζεόλιθων	12
1.6 Ο ZSM-5 ζεόλιθος	15
1.7 Ο Y ζεόλιθος.....	16
1.8 Σύνθεση Ζεόλιθων.....	17
1.9 Ιδιότητες Ζεόλιθων.....	18
1.10 Εφαρμογές Ζεόλιθων	18
1.11 Ζεόλιθοι και Κατάλυση.....	18
1.12 Τα καταλυτικά κέντρα Brønsted και Lewis.....	20
1.13 Ο όξινος χαρακτήρας του ζεολιθικού πλέγματος	32
1.14 Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την μονομοριακή Πυρολυτική Κατάλυση κ- Βουτανίου.....	34
1.15 Μονάδα μέτρησης του ρυθμού της αντίδρασης	38
1.16 Απαιτούμενη Ενέργεια Ενεργοποίησης	40
1.17 Η θεωρία των μεταβατικών καταστάσεων	41
1.18 Ευνοούμενος μηχανισμός σε σχέση με το είδος ζεόλιθου που χρησιμοποιείται ..	42
1.19 Η επίδραση της ποσότητας του αλουμινίου στην μελέτη της κινητικής.....	42
1.20 Ο βασικός χαρακτήρας του δεσμού C-C που συναντάται στο κανονικό βουτάνιο	43
1.21 Σύνοψη	44
2.Πειραματικό Μέρος	46
2.1 Περιγραφή του συστήματος	47
2.2 Ο τύπος του αντιδραστήρα και τα Ισοζύγια Μάζας.....	53
2.3 Ο μικροαντιδραστήρας	55
2.4 Η ανίχνευση των προϊόντων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας	58
2.5 Το πείραμα τυφλού δείγματος,	59
2.6 Η βαθμονόμηση του συστήματος	60

2.7 Έλεγχος σταθερότητας και αναπαραγωγιμότητας του συστήματος.....	62
2.8 Η πειραματική διαδικασία	63
2.9 Η προετοιμασία των δειγμάτων.....	66
2.10 Παρασκευή νανο-ζεόλιθου Y	68
3.Αποτελέσματα	71
3.1 Η διαπίστωση της σταθερότητας του συστήματος.....	71
3.2 Το πείραμα του τυφλού δείγματος.....	72
3.3 Η βαθμονόμηση του συστήματος	74
3.4 Η αναπαραγωγιμότητα του συστήματος.....	76
3.5 Έλεγχος της κρυσταλλικότητας και του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων...	77
3.6 Ο ζεόλιθος ZSM-5	77
3.7 Ο ζεόλιθος Y.....	79
3.8 Οι νανοζεόλιθοι Y	83
3.9 Καταλυτική Πυρόλυση κ-Βουτανίου με την χρήση ZSM-5 ζεόλιθου	85
3.10 Καταλυτική Πυρόλυση κ-Βουτανίου με την χρήση Y ζεόλιθου	95
3.11 Το κινητικό Μοντέλο της Αντίδρασης	100
3.12 Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων του καταλύτη.....	102
3.13 Εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων	103
3.14 Απενεργοποίηση καταλυτών	106
4. Συμπεράσματα	110
5. Βιβλιογραφία	112

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε η μελέτη της συμπεριφοράς από άποψη κινητικής και απενεργοποίησης δύο πολύ διαδεδομένων ζεολιθικών δομών, που χρησιμοποιούνται ευρέως στη πετρελαϊκή βιομηχανία, του ζεόλιθου ZSM-5 και του ζεόλιθου Y κατά την διεργασία της πυρολυτικής διάσπασης. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα, ενώ ταυτόχρονα έγινε η προσπάθεια παρασκευής καταλυτικών νανο-σωματιδίων τύπου Y με σκοπό την διαπίστωση και μελέτη μεταβολών που θα μπορούσε να παρουσιαστεί στην καταλυτική ενεργότητα των υλικών λόγω διαφοράς του μεγέθους σωματιδίων που τα αποτελούν. Για την παρούσα εργασία κ-Βουτάνιο χρησιμοποιήθηκε ως αντιδρών για την καταλυτική πυρόλυση και τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ένα σύστημα που αποτελούνταν από έναν μικροαντιδραστήρα και έναν αέριο χρωματογράφο. Η μελέτη επικεντρώθηκε στην μονομοριακή καταλυτική διάσπαση του κ-Βουτανίου και για τον λόγο αυτό η μετατροπή του προς προϊόντα επιλέχθηκε να είναι χαμηλή, μικρότερη από 1%. Στην ανάλυση που ακολουθεί περιγράφεται το σύστημα, η προετοιμασία των εμπορικά διαθέσιμων ζεόλιθων, η μέθοδος παρασκευής νανοζεόλιθων τύπου Y και οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της δομής τους. Στα αποτελέσματα της εργασίας παρουσιάζονται σε πίνακες οι τιμές των παραμέτρων της κινητικής που υπολογίστηκαν και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση.

Abstract

The purpose of the following thesis was to determine the kinetic behavior and the deactivation that two very important zeolite structures, the ZSM-5 and Y exhibit. These two zeolites have received great attention at the petroleum industry as a result of the catalytic properties they demonstrate. ZSM-5 and Y zeolites were tested over the catalytic reaction of n-Butane cracking. The samples that were used in this study were commercially available and at the same time attempts were made in order to synthesize nanoparticles of zeolite Y, in order to further study the observed changes in matter of the catalytic activity of these two samples, as a result of their different particle size. The system used in order to fulfill these studies contained a catalytic microreactor in serial connection with a gas chromatographer. The following catalytic study is focused on the monomolecular n-Butane cracking and hence the conversion of n-Butane to products was kept low, less than 1%. During the thesis development the reader can receive information regarding the system's description, the samples' preparation, the type Y nano-zeolites synthesis and the analytical methods that were used in order to determine the framework and structure of the samples. At the Results' section there are collective tables that contain the values of the kinetic parameters, which were calculated by the data received from the performed experiments.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε σε συνεργασία ανάμεσα στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και στο the Petroleum Institute, όπου και πραγματοποιήθηκε το μεγαλύτερο τμήμα του πειραματικού μέρους, στο εργαστήριο Κατάλυσης του τμήματος Χημικής Μηχανικής. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της εργασίας αυτής αποτελούν αποτέλεσμα άριστης συνεργασίας με την καθηγήτρια μου, Δρ. Μπεάζη-Κατσιώτη Μαργαρίτα και τον Δρ. Κατσιώτη Μάριο, τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερως για την καθοδήγηση και τις συμβουλές που μου προσέφερε σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, μέσω των οποίων κατάφερα να αποκτήσω ένα πιο ώριμο τρόπο ερευνητικής σκέψης. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερως και τους Dr. Yasser Al Wahedi, επιστημονικό συνεργάτη στο the Petroleum Institute και τον Dr.Saeed Alhassan, αναπληρωτή καθηγητή στο the Petroleum Institute, για την συνεχή καθοδήγηση και βοήθειά τους. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερως τον Δρ. Τσαπατσή Μιχάλη, καθηγητή στο πανεπιστήμιο της Μινεσότα, για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του, οι οποίες αποτελούν βάση για μια περισσότερο εμπειριστατωμένη και αποδοτική μελλοντική δουλειά. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα μέλη της επιτροπής Δρ. Κακάλη Γλυκερία, καθηγήτρια στο Ε.Μ.Π και τον Δρ. Καρώνη Δημήτρη, αναπληρωτή καθηγητή στο Ε.Μ.Π, για τις γνώσεις και τις προτάσεις τους στον τομέα της σύνθεσης και της κατάλυσης αντίστοιχα.

1.Εισαγωγή

1.1 Τι είναι ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι, κατά την κλασική τερμινολογία τους, είναι μικροπορώδεις αργιλοπυριτικές κρυσταλλικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 που σχηματίζουν κρυσταλλικά πλέγματα σε μία δύο ή τρεις διαστάσεις. Ωστόσο πλέον ζεόλιθος θεωρείται κάθε κρυσταλλική ένωση οξειδίου (T) με συγκεκριμένη γεωμετρία πόρων, με αποτέλεσμα τα σχηματιζόμενα τετράεδρα που αποτελούν τις δομικές μονάδες του να συμβολίζονται με τον γενικό τύπο TO_4 . Τα άτομα οξυγόνου δρουν σαν γέφυρες ανάμεσα στα άτομα Si και Al ενώ οι δομές τους σχηματίζουν κανάλια, κελιά και πόρους. Το κρυσταλλικό τους πλέγμα είναι αρνητικά φορτισμένο εξαιτίας της ύπαρξης των τετραέδρων AlO_4 το οποίο εξισορροπείται από θετικά φορτισμένα ιόντα, π.χ. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , H^+ , NH_4^+ κτλ. Τα τετράεδρα AlO_4 πρέπει να γειτνιάζουν με τα τετράεδρα SiO_4 , ενώ τα τετράεδρα SiO_4 μπορούν να γειτνιάζουν τόσο με τετράεδρα SiO_4 όσο και με τετράεδρα AlO_4 . Αντίθετα, δε μπορεί να λάβει χώρα διευθέτηση σε γειτονικές θέσεις δύο τετραέδρων αλουμινίου εξαιτίας των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ ομοειδών φορτισμένων τετραέδρων αλουμινίου. Η παραπάνω πρόταση που είναι γνωστή και ως κανόνας του Lowenstein ουσιαστικά απαγορεύει την ύπαρξη δεσμών Al-O-Al στο κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων [1].

1.2 Ιστορικά Στοιχεία

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά μικροπορώδη πετρώματα που υπάρχουν ευρέως στη φύση και είναι γνωστά περίπου 260 χρόνια. Η ανακάλυψή τους έγινε από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Fredrick Cronsted το 1756. Ο Cronsted παρατήρησε ότι μεγάλη ποσότητα ατμού μπορούσε να παραχθεί κατά την θέρμανση του νέου αυτού υλικού σε υδατικά διαλύματα. Ως εκ τούτου, αποφάσισε να ονομάσει το υλικό αυτό ζεόλιθο, ονομασία που προέρχεται από τις λέξεις ζέω (βράζω) και λίθος (πέτρα) της αρχαίας ελληνικής γλώσσας. Στα επόμενα 200 χρόνια που ακολούθησαν από την ανακάλυψη του Cronsted, οι επιστημονικές έρευνες γύρω από τους ζεόλιθους ήταν σποραδικές

και λιγοστές, λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας του υλικού. Στη δεκαετία του 1930 ο Richard Barrer ξεκίνησε μια συστηματική μελέτη σχετικά με την σύνθεση των ζεόλιθων σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα των προσπαθειών του Barrer αποτέλεσαν κινητήριο δύναμη για τις έρευνες που πραγματοποιούνταν στο Union Carbide, οι οποίες αποκορυφώθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1940 με αποτέλεσμα την παρασκευή ζεόλιθων σε πιο ήπιες συνθήκες και την εμπορευματοποίηση του εργαστηριακά παρασκευασμένου φωγιασίτη, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε κυρίως στη βιομηχανία διύλισης του πετρελαίου στα τέλη της δεκαετίας του 1950. Οι ερευνητικές δραστηριότητες στον τομέα της σύνθεσης των ζεόλιθων κλιμακώθηκαν όταν η Mobil εισήγαγε οργανικά κατιόντα στο πλέγμα των ζεόλιθων στην φάση της σύνθεσής τους στη δεκαετία του 1960 και όταν το 1970 άρχισαν να ανακαλύπτουν την γοητεία που παρουσίαζαν οι καταλυτικές ιδιότητες ενός τύπου ζεόλιθου που είχαν οι ίδιοι παρασκευάσει, του MFI. Το 1980 οι έρευνες κλιμακώθηκαν και πάλι, αυτή τη φορά γύρω από την ανακάλυψη των αλουμινοφωσφορικών μοριακών κοσκίνων και των παραγώγων τους. Μέχρι την δεκαετία του 1990 το αποτέλεσμα της προηγούμενης ερευνητικής δραστηριότητας είχε συντελέσει στην δημοσίευση 3600 άρθρων και στην χρήση των μοριακών κοσκίνων σε ένα τεράστιο εύρος περιοχών.

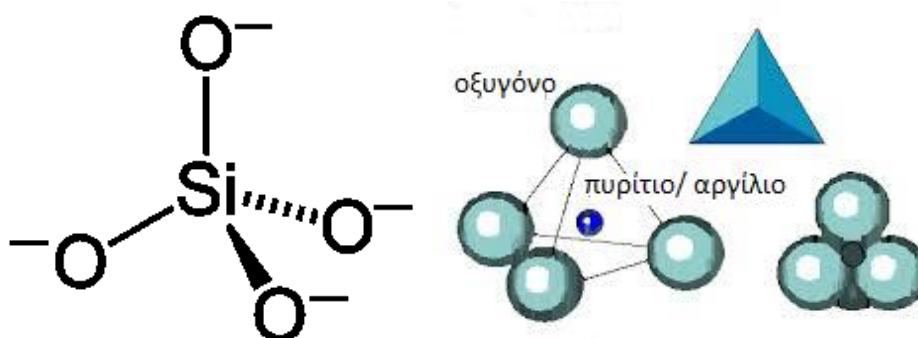
Οι έρευνες του Barrer στα μέσα με τέλη του 1940 αποτέλεσαν πηγή έμπνευσης για τον Milton, ο οποίος άνηκε στο τμήμα Linde της Union Carbide Corporation, να ξεκινήσει μια διαδικασία αναζήτησης νέων μεθόδων παρασκευής των ζεόλιθων με σκοπό τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό του αέρα. Στα χρόνια που μεσολάβησαν από το 1949 μέχρι και το 1954 ο R. M. Milton και ο συνεργάτης του D. W. Breck ανακάλυψαν διάφορους τύπους ζεόλιθων με σπουδαία εμπορική σημασία, όπως για παράδειγμα τους ζεόλιθους A, X και Y. Το 1954 η Union Carbide Corporation εμπορευματοποίησε τους συνθετικούς αυτούς ζεόλιθους, προωθώντας τους σαν νέα βιομηχανικά υλικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε διαχωρισμούς και καθαρισμούς μιγμάτων. Οι πρώιμες εφαρμογές τους ήταν η απομάκρυνση υγρασίας από το ψυκτικό αέριο, που χρησιμοποιούντα σε διάφορες πετροχημικές διεργασίες και από το φυσικό αέριο. Το 1955 οι Reed και Breck δημοσίευσαν μια εργασία σχετικά με την δομή του συνθετικού ζεόλιθου A. Το 1959 η Union Carbide πατένταρε την

“ISOSIV” διεργασία που χρησιμοποιούνταν για τον διαχωρισμό των κανονικών παραφινών από τις αντίστοιχες ισοπαραφίνες, παρουσιάζοντας για πρώτη φορά μια μαζική διεργασία διαχωρισμού σε μοριακό επίπεδο. Το ίδιο έτος πατένταραν και έναν καταλύτη, που είχε σαν βάση της σύστασής του τον ζεόλιθο Y, ο οποίος χρησιμοποιούνταν σε αντιδράσεις ισομερισμού.

Το 1962 η Mobil άρχισε να χρησιμοποιεί τον ζεόλιθο X σαν καταλύτη στις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης. Το 1969 ο Grace περιέγραψε την πρώτη χημική τροποποίηση του ζεόλιθου Y μέσω της επεξεργασίας του σε ατμό, με στόχο την παρασκευή ενός υπερσταθερού ζεόλιθου Y (Ultra Stable Y-USY). Στο διάστημα 1967-1969 η Mobil δημοσίευσε την σύνθεση των υψηλής πυριτίας ζεόλιθων beta και ZSM-5 [2].

1.3 Δομή Ζεόλιθου

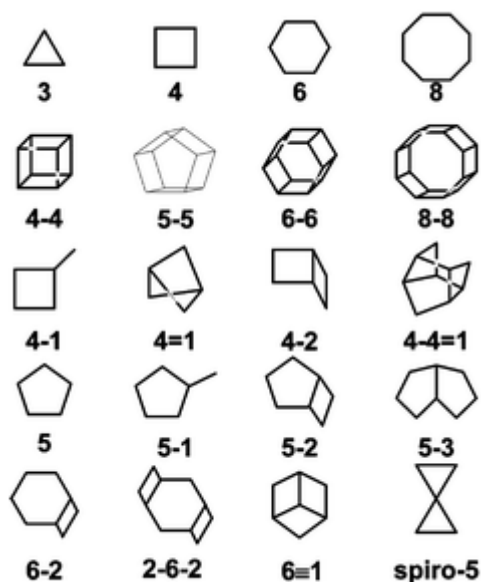
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι ζεόλιθοι είναι στερεά κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά. Η μικρότερη και συνάμα η βασικότερη δομική μονάδα των ζεόλιθων είναι το τετράεδρο TO_4 , όπου T: Si ή Al (Σχήμα 1). Στο τετράεδρο αυτό το άτομο Si ή/και Al είναι συνδεδεμένο με 4 άτομα οξυγόνου.



Σχήμα 1: Τρισδιάστατη απεικόνιση πυριτικών και αργιλικών τετραέδρων[30],[31]

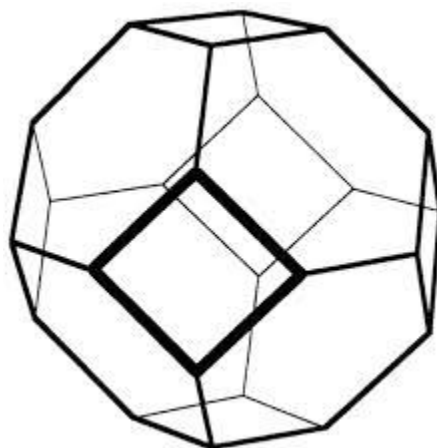
Η ένωση των τετραέδρων TO_4 , τα οποία ονομάζονται και πρωτογενείς δομικές μονάδες οδηγούν στο σχηματισμό των λεγόμενων δευτερογενών δομικών μονάδων (SBUs: Secondary Building Units). Οι δευτερογενείς δομικές μονάδες αποτελούνται από μονούς, διπλούς και διακλαδισμένους δακτυλίους που μπορούν να διαθέτουν

από τέσσερα μέχρι δεκαέξι τέτοια τετράεδρα. Στο Σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται σχηματικά οι δευτερογενείς δομικές μονάδες που συναντώνται στους ζεόλιθους [3].



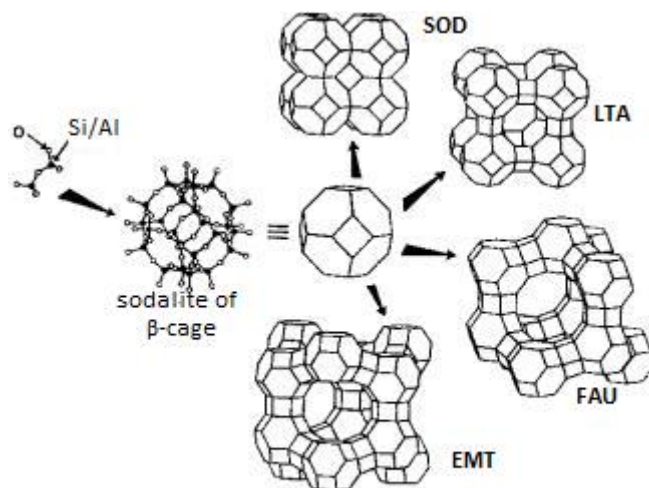
Σχήμα 2: Δευτερογενείς δομικές μονάδες[3]

Οι δευτερογενείς δομικές μονάδες με τη σειρά τους συνενώνονται και σχηματίζουν κελιά και αλυσίδες. Μάλιστα ο συνδυασμός δακτυλίων με διαφορετικό μέγεθος οδηγεί στο σχηματισμό ποικίλων ειδών κελιών και αλυσίδων. Ο σοδαλίτης (SOD) που παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί είναι χαρακτηριστική δομική μονάδα που προκύπτει από τη συνένωση των δευτερογενών δομικών μονάδων του Σχήματος 2. Οι κορυφές στις δομές αυτές είναι άτομα Si ή/και Al ενώ οι γραμμές που συνδέουν τις κορυφές είναι γέφυρες οξυγόνου [4].



Σχήμα 3: Το κελί του σοδαλίτη απεικονισμένο ως ένα αποκομμένο κανονικό οκτάεδρο[4]

Η συνένωση των κελιών σοδαλίτη, τα οποία ονομάζονται και β-κελιά, οδηγούν σε διαφορετικά ζεολιθικά πλέγματα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4, η συνένωση με διαφορετικό τρόπο των β κελιών έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό διαφορετικών κρυσταλλικών πλεγμάτων [5].



Σχήμα 4: Συνένωση κλουβιών σοδαλίτη και δημιουργία διαφόρων πλεγματικών τύπων [5]

Το χαρακτηριστικό που φαίνεται να είναι κοινό στους ζεόλιθους είναι ότι έχουν τρισδιάστατες, συνδεδεμένες σε 4 πλευρές τετραεδρικές δομές που σχηματίζονται από την ένωση των γειτονικών AlO_4 και SiO_4 τετραεδρικών δομών. Η πλεγματική αυτή δομή είναι σχετικά ανοιχτή και χαρακτηρίζεται από την παρουσία καναλιών και

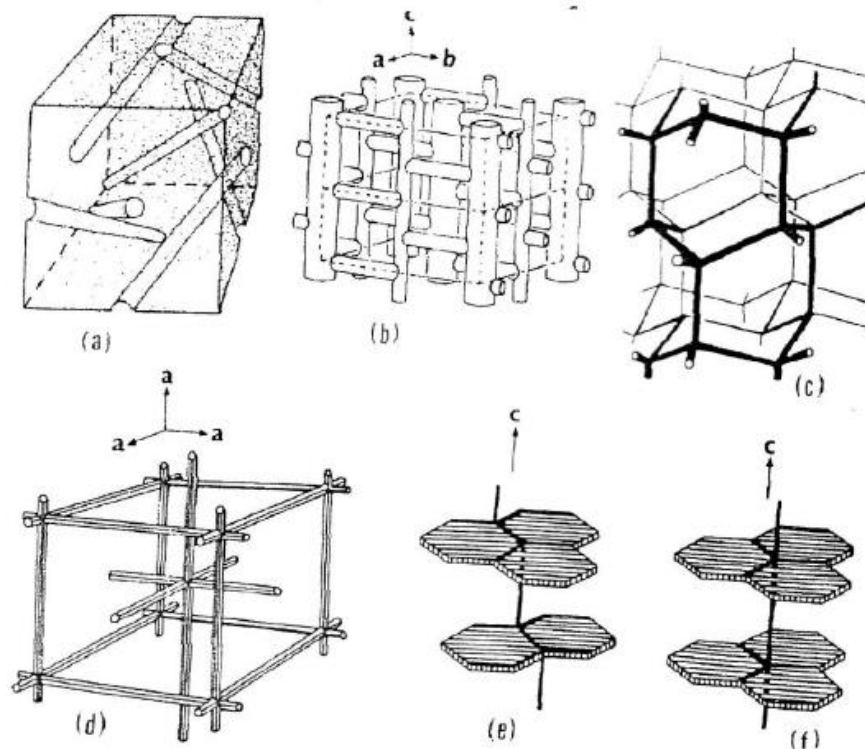
κοιλοτήτων. Η περιγραφή της πλεγματικής δομής συνοδεύεται σχεδόν πάντοτε από την περιγραφή του τύπου του πλέγματος, όσον αφορά το μέγεθος του ανοίγματος των πόρων και την διαστασιολόγηση του συμπλέγματος των καναλιών.

Το άνοιγμα των πόρων χαρακτηρίζεται από το μέγεθος του δαχτυλιδιού που ορίζει τον πόρο και ορίζεται ως n-δαχτυλίδι όπου, n είναι ο αριθμός των τετραεδρικών συνδεδεμένων κατιόντων. Το 8-τύπου δαχτυλίδι θεωρείται ως ένα μικρό άνοιγμα πόρου, το 10-τύπου δαχτυλίδι ως ένα μέσου μεγέθους άνοιγμα και το 10-τύπου δαχτυλίδι ως ένα μεγάλο, με ελεύθερη διάμετρο 4,1, 5,5 και 7,4 Å αντίστοιχα. Φυσικά, τα δαχτυλίδια αυτά μπορεί να παραμορφωθούν σε σημαντικό βαθμό, επομένως τα νούμερα αυτά αποτελούν μια γενική προσέγγιση [2].

1.4 Τύποι καναλιών του ζεολιθικού πλέγματος

Μελετώντας από άποψη ρόφησης και κατάλυσης έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχουν και άλλοι σημαντικοί τύποι δομών, οι οποίες περιλαμβάνουν τα είδη και τις ελεύθερες διαστάσεις των συστημάτων των καναλιών, τα οποία πρέπει να διασχίσουν τα εισερχόμενα μόρια προκειμένου να διεισδύσουν στο ενδοκρυσταλλικό ελεύθερο όγκο.

Αν ξεκινώντας από ένα δοσμένο σημείο στον κρύσταλλο, ένα διερχόμενο μόριο επισκέπτης (π.χ υδρογονάνθρακας) μπορεί διαμέσου των καναλιών να φτάσει σε οποιοδήποτε σημείο εντός του κρυστάλλου, τότε το σύστημα των καναλιών ορίζεται ως τρισδιάστατο. Αν το μόριο κατά την μετακίνηση του περιορίζεται σε ένα επίπεδο του κρυστάλλου, τότε το σύστημα χαρακτηρίζεται δισδιάστατο και τέλος αν η κίνηση είναι εφικτή προς μια μόνο κατεύθυνση, το σύστημα χαρακτηρίζεται ως μονοδιάστατη. Στο σχήμα που παρουσιάζεται στη συνέχεια απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά αυτά συστήματα.



Σχήμα 5: Χαρακτηριστικά πλέγματα πόρων, (a) μονοδιάστατο, (c,e,f) δισδιάστατο και (b,d) τρισδιάστατο [6]

Επιπλέον διαφορές στις μοριακές διαστάσεις των διερχόμενων μορίων μπορούν να επιδράσουν με τέτοιο τρόπο ώστε η διάχυση να είναι μονοδιάστατη για ένα μέγεθος μορίων, ενώ για μικρότερα μόρια να είναι δισδιάστατη ή τρισδιάστατη. Τέλος, οι θέσεις και το μέγεθος των κατιόντων που μπορούν να εναλλαχθούν πρέπει να συνυπολογιστούν, καθώς μπορεί να ενεργήσουν ως εμπόδια στην είσοδο των καναλιών, αφού μπορεί να αλλάξουν τις διαστάσεις των καναλιών. Διαφορετικές ιοντικές μορφές του ίδιου ζεόλιθου είναι δυνατό να συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο εξαιτίας των διαφορετικών κατιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος [6].

1.5 Είδη Ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι είναι υλικά τα οποία απαντώνται τόσο στη φύση αλλά μπορούν να παρασκευαστούν εργαστηριακά. Έτσι, οι ζεόλιθοι ανάλογα με το που συντίθενται διακρίνονται σε φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους. Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των φυσικών και των συνθετικών ζεόλιθων.

1)Φυσικοί ζεόλιθοι

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπυριτικά τεκτοπυριτικά ορυκτά τα οποία περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Ο πρώτος ζεόλιθος που ανακαλύφθηκε ήταν ο φυσικός ζεόλιθος σιλβίτης που καταγράφηκε από το Σουηδό μεταλλειολόγο Axel. F. Cronstedt, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Ο σχηματισμός τους γίνεται συνήθως σε περιβάλλον χαμηλής θερμοκρασίας. Μεγάλη ποικιλία φυσικών ζεόλιθων απαντώνται σε βασαλτικές γεωλογικές δομές αλλά και ηφαιστειακά πετρώματα. Επιπλέον, είναι δυνατός ο σχηματισμός ζεόλιθων σε αλκαλικά εδάφη αλλά και στο βυθό της θάλασσας.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν μικρούς λόγους Si/Al και χαρακτηρίζονται από μικρού μεγέθους πόρους και κανάλια (3×10^{-4} - 4×10^{-4} μm), και συνολική ειδική επιφάνεια της τάξης των 35-45 m²/g. Ο πλέον σημαντικός φυσικός ζεόλιθος από οικονομικής άποψης είναι ο κλινοπτιλόλιθος, ο οποίος σχηματίζεται από μεταβολές που υφίστανται λεπτόκοκκα ηφαιστειογενή πετρώματα από την επίδραση υπόγειων νερών [7].

2) Συνθετικοί Ζεόλιθοι

Με τον όρο συνθετικοί ζεόλιθοι περιγράφονται οι ζεόλιθοι που παρασκευάζονται εργαστηριακά. Ο απλούστερος συνθετικός ζεόλιθος είναι ο ζεόλιθος Α στον οποίο για κάθε άτομο Si αντιστοιχεί ένα άτομο Al και ένα ιόν νατρίου. Η δομή του ζεόλιθου Α αποτελείται από επαναλαμβανόμενα κελία σοδαλίτη στα οποία είναι εγκλωβισμένα τα ιόντα νατρίου. Συνήθως, οι συνθετικοί ζεόλιθοι σχηματίζονται με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης. Μέχρι σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 180 διαφορετικές δομές συνθετικών ζεολίθων και η δομή τους έχει επιβεβαιωθεί από την Διεθνή Ένωση Ζεολίθων (IZA). Η ιστορία των συνθετικών ζεόλιθων ξεκινάει, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στις αρχές της δεκαετίας του '40, όταν ο R. M. Barrer συνέθεσε για πρώτη φορά υλικά με δομή ανάλογη με αυτή των φυσικών ζεόλιθων [8].

Το πλεονέκτημα στη χρήση και παρασκευή συνθετικών ζεόλιθων είναι ότι ο λόγος Si/Al μπορεί να επιλεγθεί έτσι ώστε να συντελέσει στη δημιουργία υλικών που ανήκουν σε μια από τις επόμενες κατηγορίες:

A) χαμηλής πυριτίας ή πλούσιοι σε αλουμίνιο ζεόλιθοι π.χ. A και X (αναλογία Si/Al περίπου ίση με 1)

Οι ζεόλιθοι Α και Χ (τα πιο εμπορικά προσροφητικά υλικά) ανακαλύφθηκαν από τον R.M. Milton όπου παρουσίασε μια βέλτιστη σύνθεση, σε μέγεθος πόρων και σε δομή καναλιών. Και οι δύο ζεόλιθοι είναι σχεδόν «κορεσμένοι» σε αλουμίνιο με μοριακή αναλογία Si/Al περίπου ίση με 1, η οποία θεωρείται η υψηλότερη δυνατή περιεκτικότητα αλουμινίου σε τετράεδρα αλουμινοπυριτικών πλεγμάτων. Ως συνέπεια, περιέχουν το μέγιστο αριθμό θέσεων ανταλλαγής κατιόντων ώστε να εξισορροπηθεί το φορτίο του αλουμινίου, και συνεπώς έχουν υψηλότερο περιεχόμενο κατιόντων και δυνατότητες ιοντοεναλλαγής. Αυτά τα χαρακτηριστικά στη σύσταση σε συνδυασμό δίνουν τη πιο μεγάλη ετερογενή επιφάνεια ανάμεσα στα πορώδη υλικά.

Β) μέσης πυριτίας ζεόλιθοι, π.χ. ζεόλιθος Υ, μοντερνίτης, ζεόλιθος L, φυσικοί ζεόλιθοι (αναλογία Si/Al= 2-5).

Στις αρχές της δεκαετίας του 1950 παρατηρήθηκε από τους επιστήμονες ότι στις τετραεδρικές θέσεις αλουμινίου στα πλέγματα ζεόλιθου παρουσιαζόταν αστάθεια από την προσβολή οξέος και από τους υδρατμούς. Έτσι, οι συνθετικοί ζεόλιθοι χαμηλής πυριτίας αποδείχθηκαν λιγότερο σταθεροί από ότι οι φυσικοί, οι οποίοι έχουν ανώτερα χαρακτηριστικά σταθερότητας, εξαιτίας της υψηλότερης μοριακής αναλογίας Si/Al που είναι 3-5. Ως εκ τούτου, δημιουργήθηκε η ανάγκη για συνθετικούς ζεόλιθους με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, κυρίως για να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά σταθερότητας.

Το τρίτο εμπορικώς σημαντικό μοριακό κόσκινο είναι ο ζεόλιθος Υ με αναλογία Si/Al από 1,5 σε 3,0 και πλέγμα παρόμοιο με εκείνο του ζεόλιθου Χ, αλλά εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα. Ο επόμενος εμπορικά σημαντικός συνθετικός ζεόλιθος, που εισάχθηκε τη δεκαετία του 1960, ήταν ο μοντερνίτης με μεγάλους πόρους και με αναλογία Si/Al περίπου ίση με 5. Η βελτιωμένη θερμική, υδροθερμική, και όξινη σταθερότητα του σε συνδυασμό με τη δομή και τη χαρακτηριστική του σύσταση συνέβαλαν στη χρήση του μοντερνίτη ως προσροφητικού υλικού και καταλύτη μετατροπής υδρογονανθράκων. Ο ζεόλιθος L ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 50 από τον D.W. Breck και N.A. Acara με Si/Al=3,0 και χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε ορισμένες μόνο αντιδράσεις μετατροπής υδρογονανθράκων.

Γ) υψηλής πυριτίας ζεόλιθοι: ζεόλιθος Βήτα (beta), ZSM-5 (αναλογία Si/Al >10)

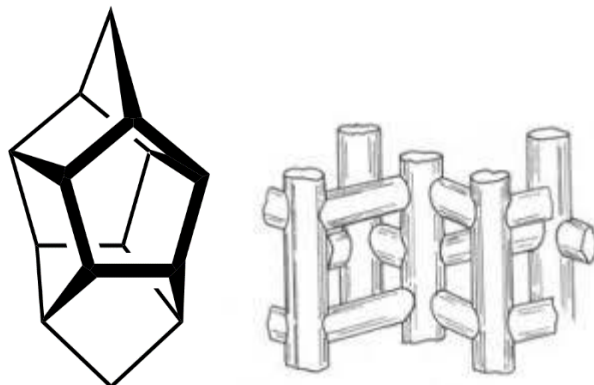
Η αναζήτηση για περισσότερο πυριτικές δομές μοριακών κόσκινων πραγματοποιήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960. Πρώτα, σε αυτή τη σειρά ήταν ο ζεόλιθος Βήτα που ανακαλύφθηκε από τους R.L. Wadlinger, G.T. Kerr και E.J. Rosinski, και αργότερα ο ZSM-5 ανακαλύφθηκε από τους R.J. Argauer και G.R. Landolt. Αυτά τα μοριακά κόσκινα είναι ζεόλιθοι με αναλογία Si/Al από 10 σε 100 ή υψηλότερη, με διαφορετικά χαρακτηριστικά επιφάνειας. Οι υψηλής πυριτίας ζεόλιθοι περιέχουν μια μικρή συγκέντρωση αλουμινίου στο πλέγμα τους και στις θέσεις ανταλλαγής κατιόντων. Ακόμα και αν η περιεκτικότητα του αργιλίου είναι χαμηλή, η οξύτητα που εκδηλώνεται από αυτούς τους ζεόλιθους είναι επαρκής ώστε να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες σε αντιδράσεις μετατροπής υδρογονανθράκων. Έτσι, η ιδιότητα ανταλλαγής κατιόντων επιτρέπει την εισαγωγή H^+ στις θέσεις αργιλίου στο εσωτερικό των ζεόλιθων, όταν είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη όξινων ιδιοτήτων στην κατάλυση υδρογονανθράκων[5].

Ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 έχουν γενικά μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα και μεγάλη υδροφοβικότητα ως προσροφητικά μέσα. Αντιθέτως, ζεόλιθοι με χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλή προσρόφηση για πολικά μόρια. Ο έλεγχος της διαδικασίας σύνθεσης βελτιστοποιεί τους ζεόλιθους για τις διάφορες εφαρμογές[9].

1.6 Ο ZSM-5 ζεόλιθος

Το πλέγμα του ζεόλιθου αυτού υψηλής πυριτίας μπορεί να περιγραφεί από την χρήση 5 δαχτυλιδιών τύπου οκτώ (pentasil units). Οι δομικές αυτές μονάδες των τύπου 5 δαχτυλιδιών ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν pentasil αλυσίδες, οι οποίες με την σειρά τους ενώνονται με άτομα οξυγόνου και σχηματίζουν κυματοειδή φύλλα που περιέχουν δαχτυλίδια τύπου 10. Κάθε φύλλο ενώνεται με γέφυρες οξυγόνου και σχηματίζει την τρισδιάστατη δομή του ζεόλιθου. Επειδή το άνοιγμα των πόρων του ζεόλιθου MFI χαρακτηρίζεται από τύπου 10-δαχτυλίδια και όχι από τύπου 12 όπως συμβαίνει στον φωγιάσιτη, η διαφορά που παρουσιάζει όσον αφορά την ρόφηση και την κατάλυση είναι εμφανής και η διαφορά αυτή

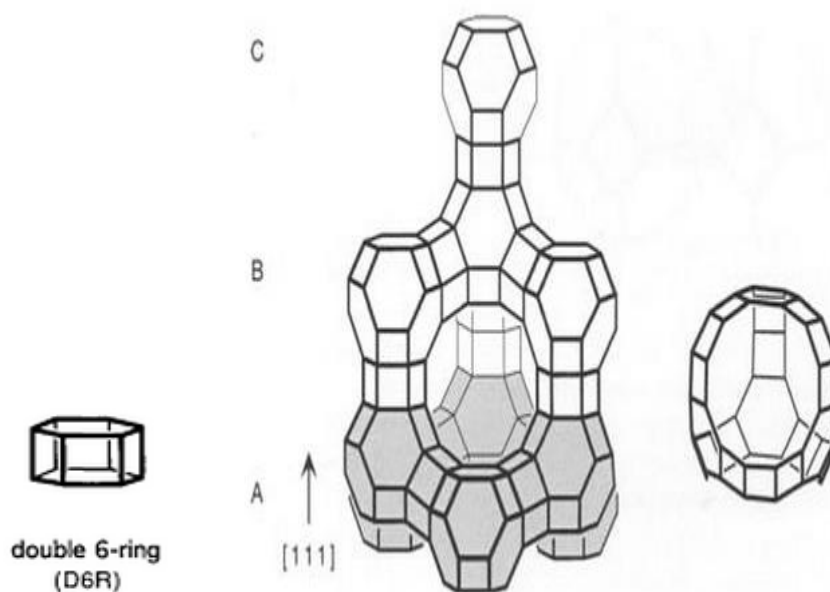
αποδεικνύεται από τον τρόπο που χρησιμοποιούνται οι δύο αυτοί τύποι υλικών στον τομέα της κατάλυσης, ο ZSM-5 ζεόλιθος έχει βρει πολύ περισσότερες εφαρμογές σαν καταλύτης στην πετροχημική βιομηχανία[2].



Εικόνα 1: Δομή του ZSM-5 πλέγματος

1.7 Ο Y ζεόλιθος

Στον τύπου του πλέγματος του φωγιασίτη υπάρχουν και κλουβιά σοδαλίτη. Στην περίπτωση του ζεόλιθου αυτού έχουν τοποθετηθεί όπως τοποθετούνται τα άτομα του άνθρακα στη δομή του διαμαντιού και ενώνονται το ένα με το άλλο μέσω δαχτυλιδιών τύπου 6. Η δομή αυτή σχηματίζει το λεγόμενο υπερκελί το οποίο έχει 4 τετραεδρικές προσανατολισμένα 12-τύπου ανοίγματα πόρων και ένα τρισδιάστατο σύστημα καναλιών. Η πυκνότητα των ατόμων είναι 12,7 T άτομα/ 1000 Å, όπου T μπορεί να είναι είτε το τετράεδρο AlO_4 , είτε το SiO_4 . Ο συνδυασμός του μεγάλου κενού όγκου, που φτάνει περίπου στο 50% με τα 12-τύπου ανοίγματα και το τρισδιάστατο σύστημα καναλιών καθιστούν το πυριτικό αυτό υλικού θερμικά σταθερό και ιδανικό για διάφορες εφαρμογές του σε καταλυτικές δράσεις. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή ενός 6-τύπου δαχτυλιδιού, το πλέγμα του ζεόλιθου Y και το υπερκελί. Τρία διαφορετικά στρώματα από κλουβιά σοδαλίτη εμπλέκονται στο πλέγμα του ζεόλιθου Y και συμβολίζονται με τα γράμματα A, B και C. Το στρώμα A έχει χρωματισθεί γκρι [2].



Εικόνα 2: Η δομή ενός 6-τύπου δαχτυλιδιού και το πλέγμα του ζεόλιθου Y [2]

1.8 Σύνθεση Ζεόλιθων

Οι πρώτες συνθέσεις ζεόλιθου που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν στην υδροθερμική κρυστάλλωση των αλκαλικών αλουμινοπυριτικών αντιδρώντων σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C) και είχαν σαν αποτέλεσμα προϊόντα με χαμηλή αναλογία Si/Al κάτι που οδήγησε στη διερεύνηση του ρόλου των αλκαλικών κατιόντων στη δομή του ζεολιθικού πλέγματος. Πρόσθετες οργανικές ενώσεις σε αλουμινοπυριτικά και πυριτικά gel οδήγησαν στη σύνθεση ζεόλιθων υψηλής πυριτίας και σε μοριακά κόσκινα πυριτίας. Η θερμοκρασία σε αυτές τις συνθέσεις ήταν πάνω από 100°C και το οργανικό αντιδραστήριο δρούσε ως πληρωτικό υλικό, φορτίο εξισορρόπησης, μορφοποιητής πλέγματος και κατεύθυνσης. Κατεργασία μετά τη σύνθεση του ζεόλιθου για εμπλουτισμό του πλέγματός του σε πυρίτιο έχει αναφερθεί με διάφορες διεργασίες όπως υδροθερμικές κατεργασίες με ατμό, καθώς και με χρήση υδατικού $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ και SiCl_4 και αέριου F_2 . Η κατεργασία μετά τη σύνθεση του ζεόλιθου είναι σημαντική, όπως για παράδειγμα στην παραγωγή ζεόλιθου Y με απομάκρυνση του πλαισίου αλουμινίου για τις εφαρμογές καταλυτικής πυρόλυσης. Το αλουμίνιο, αν και μπορεί να μετατοπιστεί από το πλέγμα, μπορεί ακόμα να είναι παρόν στο ζεόλιθο και να τροποποιήσει τις καταλυτικές του ιδιότητες. Σε όλες τις περιπτώσεις, το μικροπορώδες του ζεόλιθου προκύπτει από τις άμορφες

περιοχές του τροποποιημένου ζεόλιθου, και εξαρτάται από την κατόπιν κατεργασία του[5].

1.9 Ιδιότητες Ζεόλιθων

Οι συνήθεις ιδιότητες που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι είναι οι εξής:

1. Ικανότητα ενυδάτωσης σε υψηλό βαθμό
2. Διαθέτουν μικρή πυκνότητα και μεγάλο κενό όγκο, κατά την ενυδάτωση
3. Έχουν σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
4. Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
5. Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
6. Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
7. Ικανότητα κατάλυσης [10]

1.10 Εφαρμογές Ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν εξαιτίας της πλεγματικής δομής τους και του όξινου χαρακτήρα τους βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στην Χημεία, στη βιομηχανία παρασκευής φίλτρων, στο περιβάλλον και ειδικότερα ως μέθοδος ταφής των ραδιενεργών αποβλήτων, στα τρόφιμα, σε ιατρικές αλλά και οικοδομικές εφαρμογές. Μια βασική χρήση τους είναι ως καταλύτες σε χημικές αντιδράσεις. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται αυτή η χρήση τους όσον αφορά την καταλυτική πυρόλυση του πετρελαίου, μια από τις πιο βασικές διεργασίες ενός σύγχρονου διυλιστηρίου.

1.11 Ζεόλιθοι και Κατάλυση

Η καταλυτική πυρόλυση των υδρογονανθράκων σε συνδυασμό με διεργασίες που πραγματοποιούνται σε ρευστοστερεές κλίνες αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές και προσοδοφόρες διεργασίες στον τομέα της διύλισης του πετρελαίου. Οι μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking – FCC) χρησιμοποιούνται για να αναβαθμίσουν τα βαρέα κλάσματα του πετρελαίου που βρίσκονται στην αέρια κατάσταση σε βενζίνη, καύσιμα ντίζελ και πιο ελαφρά κλάσματα. Ενώ αρχικά η

πυρόλυση ήταν θερμική εξελίχθηκε σε καταλυτική με αποτέλεσμα να παράγονται προϊόντα με μεγαλύτερο αριθμό οκτανίου, λιγότερα αέρια και λιγότερα βαρέα κλάσματα.

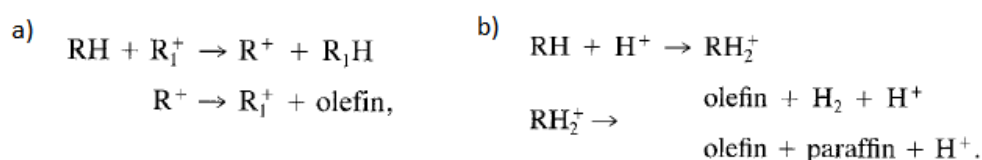
Οι διεργασίες καταλυτικής πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται σήμερα μπορούν να διακριθούν σε κινητής κλίνης και ρευστοστερεάς κλίνης. Χαρακτηριστική διεργασία των μονάδων κινητής κλίνης η καταλυτική πυρόλυση Thermafor (TCC) και η αντίστοιχη των μονάδων ρευστοστερεάς κλίνης είναι η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (FCC). Υπάρχουν αρκετές παραλλαγές σε κάθε μια κατηγορία αλλά η βασική αρχή λειτουργία τους είναι η ίδια και έγκειται στην ανακλυκλοφορία του καταλύτη από τον αντιδραστήρα στον αναγεννητή και πάλι πίσω στον αντιδραστήρα. Η μορφή καταλυτικής πυρόλυσης που χρησιμοποιείται σήμερα είναι κυρίως η FCC λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Παρακάτω συνοψίζονται τα βασικά πλεονεκτήματα της FCC έναντι της θερμικής πυρόλυσης [28].

- ❖ Χαμηλότερη παραγωγή C_1 και C_2 υδρογονανθράκων και υψηλότερη παραγωγή C_3 και C_4 κλασμάτων τα οποία μέσω αντιδράσεων αλκιλίωσης και ισομερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ισοπαραφινών και κατ' επέκταση βενζίνης.
- ❖ Χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης που έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση των σχηματιζόμενων τοξικών διολεφινών και επομένως αύξηση της σταθερότητας της βενζίνης απέναντι στην οξειδωση.
- ❖ Παραγωγή βενζίνης με αυξημένο αριθμό οκτανίων λόγω των αυξημένων διακλαδισμένων παραφινών, ναφθενίων και αρωματικών συστατικών.
- ❖ Ταχύτερες αντιδράσεις πυρόλυσης με αποτέλεσμα την απαίτηση μικρότερου εξοπλισμού εγκαταστάσεων [29].

Η καταλυτική πυρόλυση των υδρογονανθράκων είναι μια αντίδραση που συμβαίνει στην αέρια φάση μέσω ενός καρβοκατοντικού μηχανισμού (carbonium ion mechanism). Η αντίδραση καταλύεται από υλικά που παρουσιάζουν αυξημένη οξύτητα και κατ' επέκταση έχουν όξινες ιδιότητες. Η χρήση των ζεόλιθων στις διεργασίες της καταλυτικής πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε στις αρχές του 1960, φέρνοντας την επανάσταση στον χώρο της διύλισης του πετρελαίου.

Αρκετοί ερευνητές και συγγραφείς έχουν προτείνει ότι ο μηχανισμός της καταλυτικής πυρόλυσης λαμβάνει χώρα μέσω ενός μονομοριακού και ενός διμοριακού μηχανισμού. Ο διμοριακός μηχανισμός αποτελεί έναν κλασικό μηχανισμό αλυσιδωτής αντίδρασης που σχετίζεται με τη μεταφορά ενός ανιόντος υδρογόνου (H^-) ανάμεσα σε ένα αλκένιο και ένα προσροφημένο καρβένιο (carbenium ion) και είναι έντονα συνυφασμένη με τα ιόντα των οξειδίων της εξωτερικής επιφάνειας. Εν συνεχεία ακολουθούν ο ισομερισμός και η β -τύπου σχάση του δεσμού που ενώνει δύο άτομα άνθρακα. Η μεταφορά του ανιόντος υδρογόνου δεν σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός Brønsted πρωτονίου και ενός μορίου υδρογονάνθρακα, αλλά αφορά μόνο την μεταφορά του ανιόντος μεταξύ δύο μορίων υδρογονάνθρακα.

Το 1984 οι Haag και Dessau πρότειναν έναν πρωτολυτικό μηχανισμό διάσπασης, κατά τον οποίο ένας όξινος καταλύτης (όπως είναι ο ζεόλιθος) πρωτονιώνει ένα αλκάνιο με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός καρβοκατιόντος, ως ενδιάμεσο προϊόν σε μεταβατική κατάσταση, το οποίο κατά την διάσπασή του οδηγεί στη δημιουργία αλκανίων (ή υδρογόνου) και καρβενίων. Στη συνέχεια τα καρβένια επιστρέφουν στον καταλύτη τα πρωτόνια που ανταλλάχθηκαν κατά το στάδιο της πρωτονίωσης, δημιουργώντας αλκένια και ολοκληρώνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο. Οι δύο παραπάνω μηχανισμοί περιγράφονται συνοπτικά στην εικόνα που ακολουθεί [11].



Εικόνα 3: α) ο κλασικός (διμοριακός μηχανισμός) και β) ο μηχανισμός μονομοριακής διάσπασης[11]

1.12 Τα καταλυτικά κέντρα Brønsted και Lewis

Οι ζεόλιθοι προωθούν τις καταλυτικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας τα όξινα κέντρα (acidic sites) που βρίσκονται στο πλέγμα τους. Η ενεργότητα ενός καταλύτη εξαρτάται από την δύναμη, την τοποθεσία και την εγγύτητα των όξινων κέντρων του. Η παρατηρούμενη οξύτητα των ζεόλιθων οφείλεται στους διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης των βασικών συστατικών του, αλουμίνιο και πυρίτιο, που βρίσκονται στο πλέγμα. Το πυρίτιο εμφανίζει συνήθως αριθμό οξείδωσης 4^+ και το αλουμίνιο

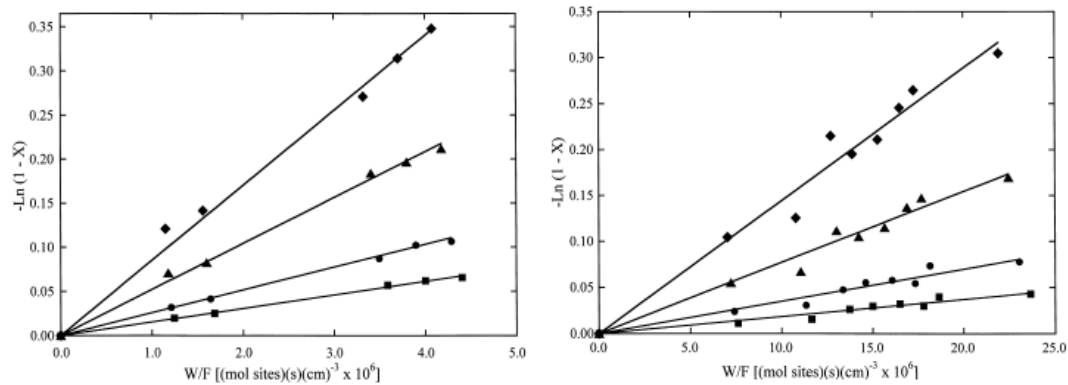
αντίστοιχα 3^+ με αποτέλεσμα από τον συνδυασμό των δύο αυτών μορίων να προκύπτουν ανιοντικά πλέγματα. Η δομή αυτή δημιουργεί ένα ηλεκτρικό δυναμικό και τα γειτονικά κατιόντα έχουν πλέον την τάση να εισέλθουν στο πλέγμα, ώστε να διατηρηθεί η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Οι ζεόλιθοι αποκτούν την οξύτητά τους συμμετέχοντας σε μια διαδικασία ιοντοεναλλαγής κατά την οποία όλα τα κατιόντα που έχουν εισέλθει στο πλέγμα τους κατά την διεργασία της σύνθεσης αντικαθίστανται αμμωνιακά ιόντα, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται σε μια διαδικασία πύρωσης (calcination process) που λαμβάνει χώρα γύρω στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ με σκοπό να αφαιρέσει την αμμωνία και να δώσει την δυνατότητα στα υπόλοιπα ιόντα υδρογόνου να σχηματίσουν τα ενεργά όξινα καταλυτικά κέντρα του ζεόλιθου. Μετά την διεργασία της πύρωσης τα πρωτόνια αποτελούν πλέον τους αντισταθμιστές φορτίου στην θέση των κατιόντων που υπήρχαν προηγουμένως στο πλέγμα και έτσι ο ζεόλιθος μετατρέπεται σε έναν ισχυρό όξινο καταλύτη στερεάς κατάστασης, ο οποίος συνεισφέρει υδροξυλικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνειά του. Τα όξινα κέντρα των ζεόλιθων προσδιορίζονται συνήθως από μια διεργασία θερμοκρασιακά προγραμματισμένης εκρόφησης, στην οποία το συνηθέστερο μόριο που χρησιμοποιείται για την μελέτη της εκρόφησης του είναι η αμμωνία ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) ή μέσω του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) του ισοτόπου άνθρακα, C^{13} .

Τα ενεργά κέντρα που παρουσιάζονται στους ζεόλιθους είναι δύο, τα τύπου Brønsted και τα τύπου Lewis. Το βασικό μειονέκτημα της $\text{NH}_3\text{-TPD}$ μεθόδου είναι ότι δεν μπορεί να διακρίνει τα Brønsted από τα Lewis τύπου ενεργά κέντρα, αφού μετρά μόνο την παρατηρούμενη ισχύ ρόφησης. Μέχρι στιγμής είναι γνωστό ότι τα ενεργά κέντρα που συνεισφέρουν κατά την καταλυτική αντίδραση είναι τα τύπου Brønsted κέντρα. Παρόλα αυτά αρκετοί είναι οι ερευνητές που έχουν προσπαθήσει να αποδείξουν την σημασία των τύπου Lewis καταλυτικών κέντρων στην καταλυτική πυρόλυση[12]. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόστηκε η απομάκρυνση του αλουμινίου (dealumination), μια κοινή μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται στους ζεόλιθους, γνωστή για την ικανότητά της να μεταβάλλει την ενεργότητα, τον όγκο του μικροπορώδους αλλά και την εξωτερική επιφάνεια των καταλυτών, με σκοπό να αυξηθεί η ενεργότητα των τύπου Lewis καταλυτικών κέντρων και να καθοριστεί η σημασία αυτού του τύπου κέντρων μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων.

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την διεργασία απομάκρυνσης του αλουμινίου παρουσιάζονται παρακάτω.

Ο Babitz και οι συνεργάτες του προσπάθησαν να δείξουν ότι ο ρυθμός της αντίδρασης όταν πραγματοποιείται μονομοριακή διάσπαση είναι πιο ευαίσθητος όσον αφορά την ενεργότητα των τύπου Brønsted ενεργών κέντρων σε σχέση με το ρυθμό που παρατηρείται όταν η διάσπαση χαρακτηρίζεται ως διμοριακή. Αρχικά έκαναν την υπόθεση ότι κατά την μονομοριακή διάσπαση η απευθείας πρωτονίωση ενός αλκανίου, οδηγεί στο σχηματισμό ενός ενδιάμεσου μεταβατικής καταστάσεως υψηλής ενέργειας, το οποίο μοιάζει με ένα ισχυρά συντονισμένο πεμπτοταγές καρβοκατιόν (penta-coordinated carbonium ion), το οποίο με την σειρά του διασπάται ή αποβάλλει το υδρογόνο που έχει προσλάβει δημιουργώντας αλκάνια (ή υδρογόνο) και αλκένια. Συνεπώς η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αυτής είναι πολύ υψηλή, λόγω του υψηλής ενέργειας που παρουσιάζει το ενδιάμεσο μεταβατικής κατάστασης που δημιουργείται και λόγω του ότι για να πραγματοποιηθεί η δημιουργία του ενδιάμεσου αυτού ο ζεολιθικός O-H δεσμός έχει επιμηκυνθεί σημαντικά κάνοντας έτσι την υπόθεση ότι ο ρυθμός αντίδρασης του σταδίου αυτού είναι πολύ ευαίσθητος στην ενεργότητα των τύπου Brønsted ενεργών κέντρων, να φαντάζει λογική.

Με σκοπό να επιβεβαιώσουν την υπόθεση αυτή ο Babitz και οι συνεργάτες του δοκίμασαν διάφορους ζεόλιθους για την κατάλυση του κανονικού εξανίου και παρατήρησαν ότι η καταλυτική διεργασία πραγματοποιούνταν χωρίς να σημειώνεται απενεργοποίηση του καταλύτη κατά την διάρκεια δοκιμών που διήρκεσαν 15 ώρες σε διάστημα 3 ημερών. Στα γραφήματα που απεικονίζουν την μετρούμενη καταλυτική δραστηριότητα και παρουσιάζονται στις εικόνες που ακολουθούν, φαίνεται ότι η μετατροπή του εξανίου ακολουθεί πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο.



Εικόνα 4:Καταλυτική διάσπαση εξανίου σε HZSM-5 και H-USY στους 480 °C, 520 °C, 500 °C και 540 °C αντίστοιχα[13]

Σύμφωνα με τον μηχανισμό που προτάθηκε από αυτούς για την περίπτωση της μονομοριακής διάσπασης, η αντίδραση προχωρά μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου μεταβατικής κατάστασης, το οποίο μοιάζει με καρβοκατιόν συνδεδεμένο στην επιφάνεια του καταλύτη και ιδανικά οι λόγοι $H_2=C_6$, $C_1=C_5$, $C_2=C_4$, and $C_3=C_3$ θα έπρεπε να ισούται με μονάδα.

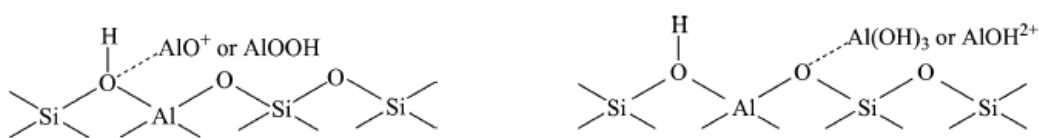
Ο Babitx και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ακόμη ότι όσο χαμηλότερες είναι οι θερμοκρασίες, υψηλότερες οι σχετικές πιέσεις των υδρογονανθράκων και υψηλότερες οι συγκεντρώσεις, ο κυρίαρχος μηχανισμός αντίδρασης είναι ο διμοριακός και παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες σταθερές αντίδρασης αλλά χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης και διαφορετική κατανομή προϊόντων σε σχέση με τον μονομοριακό. Από την άλλη πλευρά οι μικρές μετατροπές και οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τον μονομοριακό μηχανισμό. Επομένως οι συνθήκες αυτές είναι απαραίτητο να τηρούνται στην περίπτωση που θέλουμε να εξαλείψουμε τις δευτερεύουσες αντιδράσεις που παρατηρούνται κατά τον διμοριακό μηχανισμό[6].

Μια πρώτη προσέγγιση που πραγματοποιήθηκε από τον Haag, τον Gates και τους συνεργάτες τους πρότεινε ότι το καθοριστικό (βραδύ) στάδιο κατά τον προσδιορισμό του ρυθμού της αντίδρασης της καταλυτικής πυρόλυσης που πραγματοποιείται μέσω του μονομοριακού μηχανισμού είναι ο σχηματισμός του καρβοκατιόντος. Η πρόταση αυτή οδήγησε στην διατύπωση του ρυθμού που περιγράφεται από την εξίσωση που ακολουθεί:

$$r = \frac{kC_n}{1+k_0C_0} \text{ και } r' = \frac{kK_nC_n}{1+K_nC_n}$$

όπου το r συμβολίζει τον κανονικοποιημένο ρυθμό, ο οποίος εκφράζεται ως προς τον αριθμό των ενεργών κέντρων που διαθέτει ο καταλύτης, το k την σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, το K την σταθερά ισορροπίας, και το C την συγκέντρωση. Ο δείκτης n αναφέρεται σε παραγόμενες ολεφίνες και ο δείκτης n στα αντιδρώντα αλκάνια. Ωστόσο ύστερα από αρκετά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αποδείχθηκε ότι υπάρχει άμεση σχέση ανάμεσα στην φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης και του αριθμού υδρογονανθράκων του αντιδρώντος μορίου.

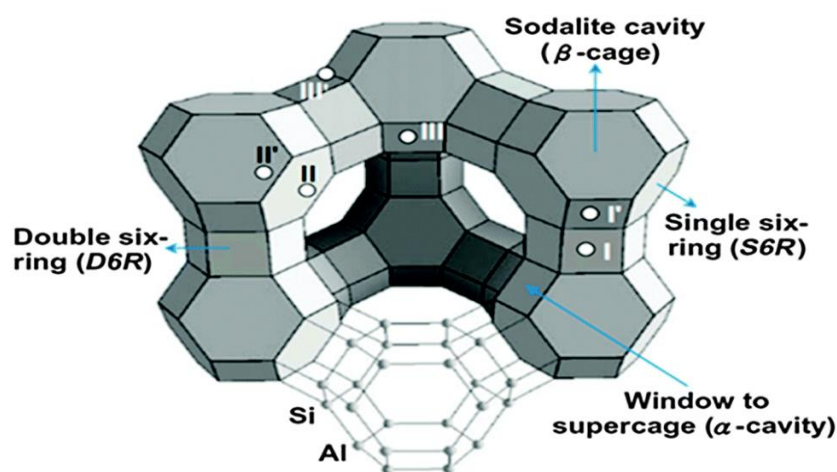
Σχετικά με τα ενεργά όξινα καταλυτικά κέντρα των ζεόλιθων και τις διεργασίες απομάκρυνσης του αλουμινίου, παρατηρείται συχνά ότι μέσω ήπιας υδροθεμικής κατεργασίας το αλουμίνιο μπορεί να απελευθερωθεί από το ζεολιθικό πλέγμα και να σχηματίσει εξω-πλεγματικά είδη αλουμινίου (extra-framework aluminum species) τα οποία συναντώνται στην βιβλιογραφία ως EFAL, λόγω του αγγλικού όρου. Παρόλο που οι λεπτομερείς δομές των ειδών EFAL δεν έχουν ακόμη αποκαλυφθεί, γίνεται η υπόθεση ότι είναι κατιόντα αλουμινίου, όπως είναι για παράδειγμα τα AlO^+ , $Al(OH)^{2+}$, $AlOH^{2+}$, αλλά και κάποια ουδέτερα είδη, όπως είναι τα $AlOOH$ and $Al(OH)_3$. Τα διάφορα αυτά είδη φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί:



Εικόνα 5: Τα προτεινόμενα είδη εξω-πλεγματικού αλουμινίου(EFAL)[14]

Υπάρχει η πεποίθηση ότι τόσο η μείωση του αριθμού του ενδοπλεγματικού αλουμινίου, όσο και η παρουσία των εξωπλεγματικών ειδών αλουμινίου επιδρούν θετικά στην δραστικότητα που επιδεικνύουν οι ζεόλιθοι, ακόμη και αν ο μηχανισμός της επίδρασης αυτής δεν έχει ακόμη πλήρως διαλευκανθεί. Τρεις υποθέσεις έχουν διατυπωθεί στην προσπάθεια ερμηνείας του φαινομένου: η πρώτη αναφέρει ότι τα είδη EFAL αποτελούν από μόνα τους καταλυτικά κέντρα (όξινα καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis, η δεύτερη διατυπώνει ότι η παρουσία των EFAL ειδών σταθεροποιεί το αρνητικό φορτίο που εμφανίζεται στην μήτρα αφού το όξινο πρωτόνιο του καταλύτη έχει αφαιρεθεί και η τρίτη κάνει την υπόθεση μιας συνεργιστικής δράσης ανάμεσα

στα EFAL είδη και στα γειτονικά όξινα κέντρα τύπου Brønsted. Με στόχο να διερευνηθούν την τελευταία υπόθεση ο Shenhui Li και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν μια μελέτη πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) με ισότοπο άνθρακα (C^{13}) του συστήματος προσροφημένης αμμωνίας (^{13}C -αμμωνία), η οποία επιβεβαίωσε την ύπαρξη αξιοσημείωτα αυξημένης οξύτητας ζεόλιθων τύπου Y από τους οποίους είχαν απομακρυνθεί σημαντικές ποσότητες αλουμινίου, λόγω της συνεργικής επίδρασης των όξινων καταλυτικών κέντρων τύπου Brønsted και Lewis. Οι ερευνητές απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά στο γεγονός ότι τα εξω-πλεγματικά είδη $Al(OH)_3$ και $AlOH^2$, τα οποία βρίσκονται στο υπερκελί (supercage), αλλά και τα είδη $AlOH^{2+}$ τα οποία βρίσκονται στο κελί του σοδαλίτη (sodalite cage) αποτελούν τα όξινα καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis που προτιμώνται για την διεκπεραίωση της αντίδρασης, στην περίπτωση των ζεόλιθων Y από τους οποίους το αλουμίνιο έχει απομακρυνθεί. Στην εικόνα που ακολουθεί επεξηγείται η θέση και η μορφή των υπερκελιών και του κελιού του σοδαλίτη.



Εικόνα 6: Η δομή του ζεόλιθου Y. Το κέντρο κάθε ευθύγραμμου τμήματος είναι συνδεδεμένο με ένα άτομο οξυγόνου [17]

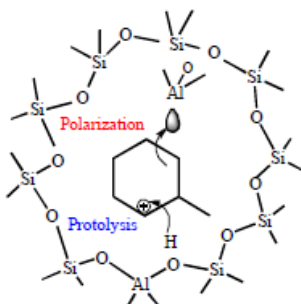
Ο συντονισμός των EFAL ειδών με το γειτονικό άτομο οξυγόνου κοντά στο αλουμίνιο που βρίσκεται εντός πλέγματος έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση της οξύτητας των όξινων καταλυτικών κέντρων τύπου Brønsted. Ωστόσο δεν κατάφεραν να επιβεβαιώσουν κάποια άμεση αλληλεπίδραση ανάμεσα στα EFAL είδη και στα τύπου Brønsted καταλυτικά κέντρα που βρίσκονταν σε κοντινή απόσταση [14].

Στο σημείο αυτό αξίζει να τονισθεί ότι η απομάκρυνση του αλουμινίου δεν επιφέρει πάντοτε την αύξηση της οξύτητας και κατ' επέκταση της ενεργότητας του καταλύτη.

Για την ακρίβεια υπάρχουν τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις σχετικά με το πώς η απομάκρυνση του αλουμινίου επιδρά στην καταλυτική ενεργότητα και το κλειδί για την ανάλυση αυτή σχετίζεται με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για να πραγματοποιηθεί η απομάκρυνση του αλουμινίου. Για τον σκοπό αυτό ο Marques και οι συνεργάτες του συγκρίναν την επίδοση που παρουσίασαν το ζεόλιθο BEA που είχε υποστεί την διαδικασία απομάκρυνσης του αλουμινίου, με τρεις διαφορετικούς τρόπους, σε σχέση με τον αρχικό ζεόλιθο HBEA, κατά την διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης κανονικού επτανίου. Τα τρία δείγματα των ζεόλιθων BEA που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάστηκαν με τις εξής μεθόδους: θέρμανση σε ρεύμα ατμού, επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ και επεξεργασία με εξαφθοροπυρίτιο του αμμωνίου ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). Μέσω των πειραμάτων που πραγματοποίησαν απέδειξαν ότι η σπουδαιότητα της καταλυτικής πυρόλυσης εξαρτάται από την μέθοδο απομάκρυνσης του αλουμινίου που θα επιλεγεί. Συγκεκριμένα η καταλυτική απόδοση των ζεόλιθων φάνηκε να αυξάνεται μέσω της διεργασίας θέρμανσης του ζεόλιθου σε ρεύμα ατμού και να μειώνεται αντίστοιχα μέσω των δύο άλλων μεθόδων επεξεργασίας που περιεγράφηκαν. Επιπλέον διεξάχθηκε και το συμπέρασμα ότι η επεξεργασία των ζεόλιθων με στόχο την απομάκρυνση του αλουμινίου συνέβαλαν στην αύξηση της σταθερότητας του καταλύτη. Όσον αφορά την μείωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της επεξεργασίας των ζεολιθικών δειγμάτων με $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ και με οξέα, την αιτιολόγησαν ως αποτέλεσμα της μείωσης της συγκέντρωσης των πρωτονικών όξινων καταλυτικών ενεργών κέντρων. Επίσης εντόπισαν μια γραμμική σχέση ανάμεσα στην ενεργότητα και στο τετράγωνο της συγκέντρωσης των πρωτονικών όξινων καταλυτικών κέντρων και έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η καταλυτική πυρόλυση του κανονικού επτανίου είναι μια πολύ απαιτητική διεργασία, αφού κατά την διάρκεια της κατάλυσης του απαιτούνται δύο πρωτονικά κέντρα. Από την άλλη πλευρά προσπάθησαν να αποδώσουν την αυξημένη οξύτητα στην δημιουργία πιο ισχυρών καταλυτικών κέντρων τύπου Brønsted, αλλά η υπόθεση αυτή είναι ακόμη δύσκολο να αποδειχτεί [15].

Το 2013 ο Chenhai και η ομάδα του πραγματοποίησαν μια μελέτη σχετικά με την μετατροπή που παρατηρείται κατά την κατάλυση του μέθυλοκυκλοεξανίου

χρησιμοποιώντας τέσσερις ειδικά σχεδιασμένους ζεόλιθους τύπου ZSM-5. Μέσω προσεκτικής επεξεργασίας των δειγμάτων ζεόλιθων με ατμό παρασκεύασαν γειτονικά κέντρα τα οποία αποτελούνταν από όξινα καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis και Brønsted, μέσω μιας γέφυρας υδροξυλίου που σχηματίστηκε στον επεξεργασμένο με ατμό ζεόλιθο. Η εγγύτητα από άποψης χώρου των δύο αυτών τύπων καταλυτικών κέντρων επιβεβαιώθηκε με quantum magic spinning. Το αποτέλεσμα ότι οι εκλεκτικότητες που σημειώθηκαν ως προς τα προϊόντα της μετατροπής του μεθυλοκυκλοεξανίου ήταν παρόμοιες για όλα τα δείγματα, κάτι που δηλώνει ότι οι πόροι των ζεόλιθων δεν μεταβλήθηκαν κατά την διεργασία της επεξεργασίας με ατμό. Καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis δημιουργήθηκαν και προσέδωσαν μια συνεργατική δράση με τα κέντρα τύπου Brønsted με αποτέλεσμα να καταγραφούν υψηλότερες μετατροπές και ρυθμοί πυρολυτικής κατάλυσης του μεθυλοκυκλοεξανίου. Ο ρυθμός της μετατροπής του μεθυλοκυκλοεξανίου αυξανόταν όσο αυξανόταν η συγκέντρωση των εξω-πλεγματικών ειδών αλουμινίου, τα οποία είχαν ως αποτέλεσμα την δημιουργία περισσότερων ζευγών καταλυτικών κέντρων. Τέλος, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτοί οι τύποι ζεόλιθου ZSM-5 που είχαν υποστεί τέτοιου είδους επεξεργασία σε ατμό αποτελούν ένα νέο καταλυτικό σύστημα, το οποίο συμπεριφέρεται μεν σαν καταλύτης, όπως είχε περιγραφεί από τους Haag- Dessau, εμφανίζει όμως και το φαινόμενο της πολώσεως (polarization effect) λόγω των γειτονικών ζευγών τύπου Lewis και Brønsted κατά την φάση της δημιουργίας του ενδιάμεσου μεταβατικής κατάστασης στην αντίδραση μετατροπής του μεθυλοκυκλοεξανίου. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ενεργοποίηση του μεθυλοκυκλοεξανίου με την βοήθεια της συνεργικής δράσης των Lewis και Brønsted καταλυτικών κέντρων[16].

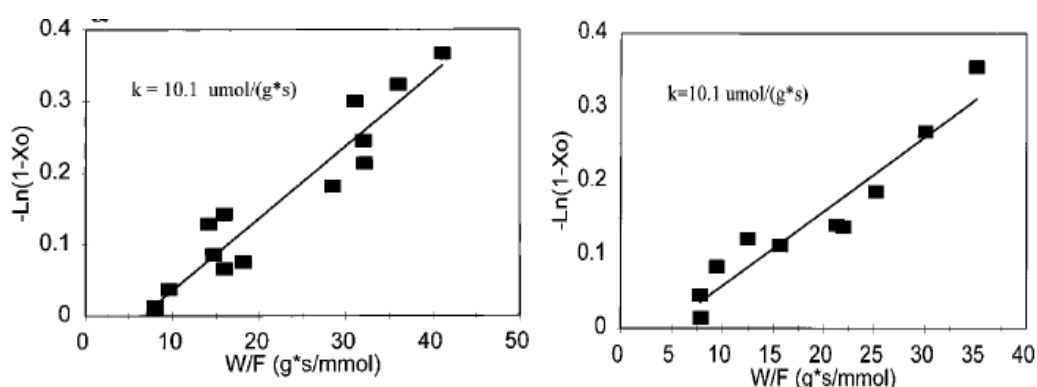


Εικόνα 7: Η επίδραση της συνεργικής δράσης των Lewis και Brønsted καταλυτικών κέντρων για την ενεργοποίηση του μεθυλοκυκλοεξανίου[16]

Παρόλο που η συνεργική δράση των Lewis και Brønsted καταλυτικών κέντρων έχει ήδη επιβεβαιωθεί από πολλούς ερευνητές, η συνεισφορά τους στην καταλυτική διεργασία βρίσκεται ακόμη υπό αμφισβήτηση. Σε προηγούμενες έρευνες είχε διατυπωθεί ότι τα κέντρα τύπου Lewis ενισχύουν την αλυσιδωτή αντίδραση των προϊόντων της πυρόλυσης, επιταχύνουν την διαδικασία απενεργοποίησης του καταλύτη και αυξάνουν το περιεχόμενο του σχηματιζόμενου κωκ στον απενεργοποιημένο ζεόλιθο. Ο Babitz και οι συνεργάτες του διεξήγαγαν ένα πείραμα στο οποίο τα ισχυρά όξινα καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis ενός υπερσταθερού ζεόλιθου τύπου Y (USY) είχαν απενεργοποιηθεί λόγω προσρόφησης αμμωνίας («δηλητηρίαση» του καταλύτη). Στη συνέχεια σύγκριναν τις καταλυτικές ενεργότητες και τις όξινες ιδιότητες των δύο δειγμάτων ζεόλιθου, H-USY και (H-NH₄)-USY και παρατήρησαν ότι οι δραστηριότητες των δύο δειγμάτων ήταν παρόμοια. Μέσω της παρατήρησης αυτής οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι αυτά τα ισχυρά όξινα και ενεργά καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis είχαν πολύ μικρή επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα που παρουσίαζε ο ζεόλιθος H-USY. Ωστόσο στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές που υποδηλώνουν ότι τα κέντρα H-USY που σχηματίζονται στο εξωπλεγματικό δίκτυο των ειδών αλουμινίου συμμετέχουν στην διαδικασία της απενεργοποίησης του καταλύτη. Σε πειράματα που διεξήχθησαν από τους Abbot και Guerzoni το 1992 σε δείγματα μοντερνίτη που περιείχαν διαφορετικές αναλογίες Brønsted/Lewis καταλυτικών κέντρων αποκαλύφθηκε ότι η αναλογία αλκανίων προς αλκενίων στα προϊόντα της πυρολυτικής κατάλυσης του κανονικού οκτανίου ξεπερνούσε την μονάδα για τα δείγματα που είχαν υψηλότερες αναλογίες καταλυτικών κέντρων τύπου Lewis. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι

τα τύπου Lewis καταλυτικά κέντρα ενισχύουν τις αντιδράσεις σχηματισμού κωκ. Παράλληλα στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και ο Moljord και οι συνεργάτες του, οι οποίοι απέδειξαν μέσω των πειραμάτων του ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των εξω-πλεγματικών ειδών αλουμινίου, τόσο μεγαλύτερο είναι το περιεχόμενο του σχηματιζόμενου κωκ σε δείγματα ζεόλιθων που έχουν υποστεί απενεργοποίηση. Οι παραπάνω παρατηρήσεις και συμπεράσματα επεξηγούν τον λόγο που ο ζεόλιθος τύπου Y παρουσιάζει ταχύτερη απενεργοποίηση σε σχέση με άλλους τύπους ζεόλιθων, αν αναλογιστεί κανείς ότι στον ζεόλιθος τύπο Y το περιεχόμενο του αρχικού αλουμινίου είναι μεγαλύτερο (σε σύγκριση για παράδειγμα με τον ZSM-5) με αποτέλεσμα το περιεχόμενο των εξω-πλεγματικών ειδών αλουμινίου να είναι αντίστοιχα μεγαλύτερο.

Ο Babitz και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι τα καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis έχουν μηδαμινή επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες του ζεόλιθου USY, αφού η μετρούμενη σταθερά αντίδρασης, η οποία παρουσιάζεται στις εικόνες που ακολουθούν ήταν παρόμοια και για τα δύο δείγματα, καθώς και ότι οι σταθερές απενεργοποίησης των καταλυτών ήταν επίσης παρόμοιες. Για τον λόγο αυτό σύμφωνα με αυτή την ερευνητική ομάδα τα ισχυρά όξινα καταλυτικά κέντρα τύπου Lewis που βρίσκονται στους υπερ-σταθεροποιημένους ζεόλιθους Y δεν επιδρούν ούτε στον παρατηρούμενο ρυθμό της αντίδρασης της καταλυτικής πυρόλυσης, αλλά ούτε και στον ρυθμό της διεργασίας της απενεργοποίησης του καταλύτη.



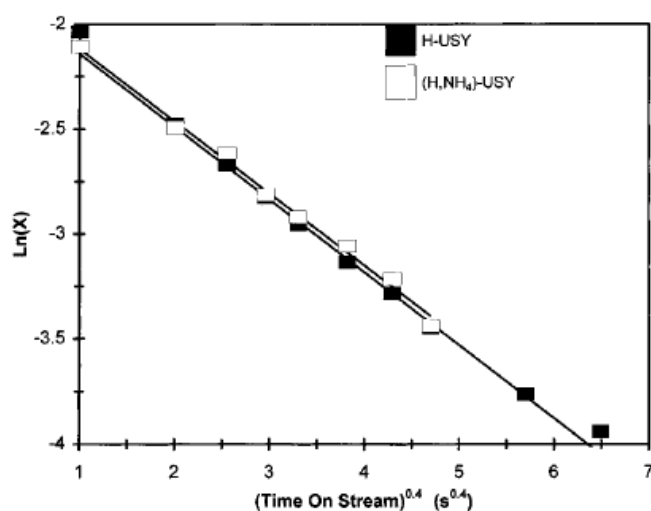
Εικόνα 8: Οι παρατηρούμενες μετατροπές της καταλυτικής πυρόλυσης του 2-μεθυλοπεντανίου σε δείγμα H-USY (στα δεξιά) και (H-NH₄)-USY (στα αριστερά) ως συνάρτηση του W/F[13]

Επιπλέον ο Babitz και οι συνεργάτες του απεικόνισαν την δραστικότητα τόσο του H-USY όσο και του (H-NH₄)-USY ζεόλιθων σε σχέση με την χρονική έκθεσή τους στο

ρεύμα ατμού (time on stream). Όπως φαίνεται και από την εικόνα που ακολουθεί η μείωση της συγκέντρωσης ακολουθεί την εμπειρική εξίσωση:

$$X = X_0 * \exp(-k_d * t^{0.4})$$

όπου το X αναφέρεται στην κλασματική μετατροπή στον αντίστοιχο χρόνο έκθεσης (t) και το X₀ αποτελεί την μετατροπή που σημειώνεται στον χρόνο μηδέν, t=0 [13].



Εικόνα 9: Μετατροπή της διάσπασης του 2-μεθυλοπεντανίου ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στο ρεύμα[13]

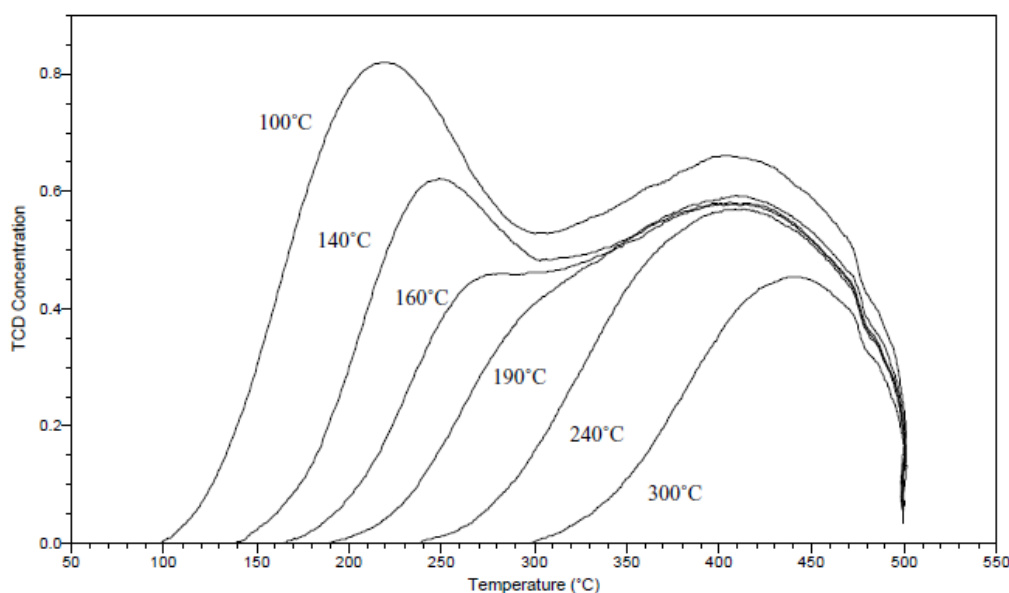
Παράλληλα μια άλλη ομάδα ερευνητών αποφάσισε να μελετήσει την επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών στις καταλυτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι. Ο Tonetto και η ομάδα του χρησιμοποίησαν για την μελέτη τους δύο διαφορετικούς τύπους εμπορικών καταλυτών με παρόμοια αναλογία SiO₂/Al₂O₃. Οι ζεόλιθοι διέφεραν ως προς το μέγεθος των κρυσταλλιτών τους, το οποίο ήταν 0,4 και 0,9 μm και η ανάλυση έγινε ως προς την συνολική οξύτητα που παρουσίασαν, την ειδική τους επιφάνεια, τη σχετική αναλογία των Brønsted και Lewis καταλυτικών κέντρων, τα μεγέθη των κρυσταλλιτών και των σωματιδίων, την κατανομή μεγέθους του μικροπορώδους τους και την ενέργεια εκρόφησης της αμμωνίας. Αρχικά παρασκεύασαν καταλυτικά σφαιρίδια αποτελούμενα από 30% κατά βάρος σε ζεόλιθο, 50% κατά βάρος σε καολίνη και 20% κατά βάρος σε λάδι πυριτίου, των οποίων το σωματιδιακό μέγεθος κυμαινόταν κοντά στα 60 μm. Το αρχικό δομικό κελί των ζεόλιθων αυτών μετρήθηκε να είναι 24,49 Å και 24,51 Å, για τους μικρούς και τους μεγάλους κρυσταλλίτες αντίστοιχα με την χρήση περίθλασης ακτίνων X. Με

στόχο να αυξήσουν την θερμική και την υδροθερμική σταθερότητα των ζεόλιθων ο Tonetto και η ομάδα του επεξεργάστηκαν τα δείγματα των ζεόλιθων σε ατμό σύστασης 100% (κορεσμένο) για διάστημα 5 ωρών και σε θερμοκρασία 760 °C. Κατά την διάρκεια της επεξεργασίας στον ατμό και οι δύο ζεόλιθοι υπέστην απομάκρυνση του αλουμινίου με αποτέλεσμα το δομικό κελί τους να μειωθεί στα 24,5 Å και 24,28 Å αντίστοιχα. Η παρατήρηση αυτή είναι αποτέλεσμα της μεγαλύτερης αφθονίας των δεσμών Si-O, οι οποίοι είναι βραχύτεροι των δεσμών Al-O . Επιπρόσθετα ο βαθμός της απομάκρυνσης του αλουμινίου μπορεί να υπολογισθεί από την ακόλουθη εξίσωση, ως η διαφορά του μεγέθους της στοιχειώδους κυψελίδας ανάμεσα στον επεξεργασμένο και στον αρχικό ζεόλιθο:

$$dealumination\% = \left(\frac{UCS(untr) - UCS(tr)}{UCS(untr) - 24.238} \right) * 100$$

Και τα δύο δείγματα παρουσίασαν μια σχετική απομάκρυνση αλουμινίου της τάξεως του 83,3% και 88,2% αντίστοιχα, ως αποτέλεσμα της έντονης επεξεργασίας.

Ο Tonetto και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν και ορισμένα πειράματα προσρόφησης αμμωνίας (NH₃-TPD) με στόχο να διερευνήσουν την οξύτητα των καταλυτικών αυτών σωματιδίων. Η μέθοδος αυτή, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μειονεκτεί στο ότι δεν μπορεί να διαχωρίσει τα Brønsted από τα Lewis τύπου καταλυτικά κέντρα. Συγκεκριμένα, κατά τα πειράματά του εξέτασαν τόσο τον αρχικό καθαρό ζεόλιθο, όσο και εκείνον που είχε υποστεί την ανάμειξη με τον καολίνη και το έλαιο πυριτίου και επιβεβαίωσαν ότι η διαδικασία σχηματισμού των σφαιριδίων αυτών μικτής σύστασης δεν επηρεάζει έντονα την οξύτητα του καταλύτη. Επιπλέον κατά την διάρκεια της αμμωνιακής προσρόφησης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 240 °C, οι σχηματιζόμενες καμπύλες που παρουσιάζονται και στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζουν δύο επικαλυπτόμενες κορυφές. Η κορυφή που παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες θα μπορούσε να σχετίζεται με την προσρόφηση της αμμωνίας από τα Brønsted αλλά και τα Lewis καταλυτικά κέντρα ταυτόχρονα και η άλλη με ένα πλήθος άλλων αιτιών.



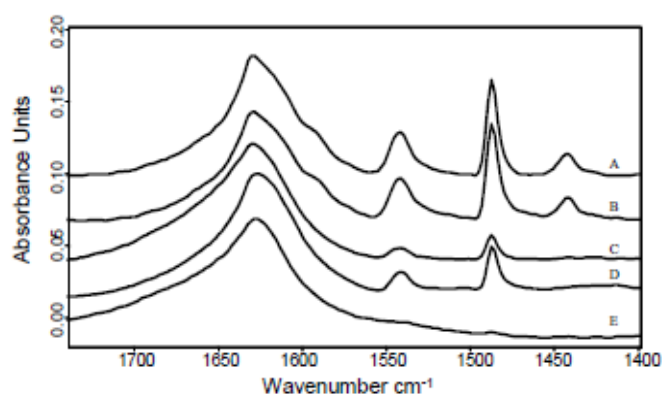
Εικόνα 10: Γραφήματα θερμικής εκρόφησης της αμμωνίας από δείγμα με κρυσταλλικό μέγεθος 0,4 μm. Οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν είναι: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 15°C/min, ροή Ηλίου 50 cm³/min. Οι θερμοκρασίες προσρόφησης της αμμωνίας αναφέρονται στο γράφημα[12]

1.13 Ο όξινος χαρακτήρας του ζεολιθικού πλέγματος

Όσον αφορά την οξύτητα των καταλυτών, παρά την διαφορά που παρουσίαζαν οι δύο καταλύτες ως προς το μέγεθος των κρυσταλλιτών τους, σε όρους συνολικής οξύτητας δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Ωστόσο η συνολική οξύτητα και των δύο δειγμάτων, πριν και μετά την διαδικασία απομάκρυνσης του αλουμινίου παρουσίασαν πτώση 85%.

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η οξύτητα των καταλυτικών σωματιδίων είναι μέσω της χρήσης Υπέρυθρης Φασματομετρίας (IR spectroscopy) με προσροφημένη πυριδίνη. Τρία διαφορετικά είδη προσρόφησης παρατηρήθηκαν σε διαφορετικές τιμές κυματαριθμών, α) η μεταφορά πρωτονίων στα τύπου Brønsted όξινα καταλυτικά κέντρα στα 1540 cm⁻¹, β) η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα τύπου Lewis όξινα καταλυτικά κέντρα στα 1450 cm⁻¹ και γ) δεσμοί ανάμεσα σε υδρογόνο και σε ομάδες υδροξυλίου που βρίσκονταν τοποθετημένες στην επιφάνεια του καταλύτη στα 1490 cm⁻¹. Επιπλέον παρατηρήθηκε και μια κορυφή στα 1490 cm⁻¹, η οποία είναι αποτέλεσμα της προσρόφησης του μορίου της πυριδίνης από τα τύπου Brønsted και Lewis όξινα καταλυτικά κέντρα ταυτόχρονα. Η εικόνα που

ακολουθεί παρουσιάζει ένα φάσμα FTIR ανάλυσης πριν και μετά την προσρόφηση της πυριδίνης σε ένα δείγμα ζεόλιθου USY.



Εικόνα 11: Το φάσμα FTIR ζεόλιθου USY. Η προσρόφηση της πυριδίνης σε A) 100 °C για 1h, B) 150 °C για 30min, C) 200°C για 30 min και D) 300 °C 30 min. Το φάσμα E) παρουσιάζει την εικόνα που προκύπτει πριν από την προσρόφηση πυριδίνης[12]

Επιπλέον ο Tonetto και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ότι οι καταλύτες με μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος επηρεάστηκαν περισσότερο, όσον αφορά την ειδική εξωτερική επιφάνεια, το μικροπορώδες και το μέγεθος των πόρων τους κατά την διαδικασία απομάκρυνσης αλουμινίου με την χρήση ατμού. Οι καταλύτες αυτοί εξετάστηκαν και ως προς την απόδοση τους σε αντιδράσεις καταλυτικής πυρόλυσης. Για την μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά αντιδρώντα μόρια, το 1,2,4-TMB και το 1,3,5-TIPB. Το 1,2,4-TMB φάνηκε να είναι συμπεριφέρεται σταθερά, ανεξάρτητα από τις διάφορες επιβαλλόμενες συνθήκες, κάτι που υποδεικνύει ότι η καταλυτική ενεργότητα των δύο αυτών ζεόλιθων ήταν ανεξάρτητη του μεγέθους των κρυσταλλικών στην περίπτωση της καταλυτικής διάσπασης του 1,2,4-TMB, αρκεί να μην εμφανίζονταν περιορισμοί λόγω διάχυσης των αντιδρώντων μορίων. Από την άλλη πλευρά η μετατροπή που παρατηρήθηκε για το 1,3,5-TIPB και ως εκ τούτου και η εκλεκτικότητα που παρουσίαζε ως προς τα διάφορα δημιουργούμενα προϊόντα, φάνηκε να επηρεάζεται από τις διαφορές στο κρυσταλλικό μέγεθος των δύο καταλυτών. Η παρατήρηση αυτή ήταν ωστόσο αναμενόμενη, αφού το συγκεκριμένο μόριο υδρογονάνθρακα είχε κρίσιμη μοριακή διάμετρο μεγαλύτερη των 7,4 Å που αντιστοιχούσε στο άνοιγμα των πόρων του ζεόλιθου[12].

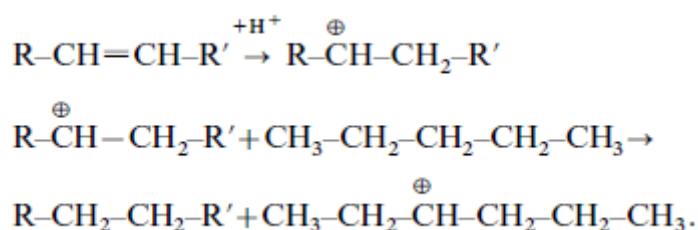
1.14 Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την μονομοριακή Πυρολυτική Κατάλυση κ-Βουτανίου

Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει ότι η καταλυτική πυρόλυση των υδρογονανθράκων λαμβάνει χώρα μέσω ενός μονομοριακού και ενός διμοριακού μηχανισμού. Όσον αφορά τον διμοριακό μηχανισμό συχνά στην βιβλιογραφία συναντάται και ως μηχανισμός β-σχάσης(β-scission mechanism) και όσον αφορά τον μονομοριακό μηχανισμό, μπορεί να βρεθεί διατυπωμένος και ως πρωτολυτική διάσπαση(protolytic cracking). Σύμφωνα με τους Corma και Orchillès η αναλογία του πρωτολυτικού σε σχέση με τον διμοριακό μηχανισμό στις μονάδες FCC αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα, καθώς επηρεάζει την κατανομή των παραγόμενων προϊόντων. Για παράδειγμα ο καθαρά πρωτολυτικός μηχανισμός της καταλυτικής πυρόλυσης του κανονικού βουτανίου έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων H_2 , CH_4 , C_2H_6 , καθώς και μεγαλύτερη αναλογικά παραγωγή ολεφινών σε σχέση με παραφίνες [18]. Επιπλέον σύμφωνα με τους Rahimi και Karimzadeh η κατανομή προϊόντων που παρατηρείται κατά την καταλυτική πυρόλυση σε δείγματα ζεόλιθου ZSM-5 και πιο συγκεκριμένα η αναλογία του παραγόμενου προπυλενίου προς το παραγόμενο αιθυλένιο μπορεί να ελεγχθεί και να προβλεφθεί με βάση την αναλογία των Lewis/ Brønsted καταλυτικών κέντρων που συναντώνται στον ζεόλιθο, αλλά μέσω των συνθηκών της αντίδρασης [19].

Η καταλυτική πυρόλυση του κανονικού βουτανίου αποτελεί μια αλυσιδωτή αντίδραση, η οποία θεωρείται ότι στηρίζεται στην θεωρία των καρβοκατιόντων. Ωστόσο μέχρι το 1984, όπου οι Haag και Dessau πρότειναν αυτόν τον μηχανισμό που εξελίσσεται μέσω της καρβοκατιόντων, υπήρχε η άποψη ότι ο μηχανισμός που ακολουθούσε η καταλυτική πυρόλυση των υδρογονανθράκων και κατ' επέκταση και το κανονικό βουτάνιο στηριζόταν στην δημιουργία καρβενίων.

Όπως κάθε αλυσιδωτή αντίδραση, έτσι και η καταλυτική πυρόλυση αποτελείται από τρία βασικά στάδια. Την έναρξη, την διάδοση και τον τερματισμό. Σύμφωνα με την θεωρία των καρβενίων, κατά την διάρκεια του σταδίου της έναρξης ένα τύπου Brønsted καταλυτικό κέντρο αντιδρούσε με έναν διπλό δεσμό της αντιδρώντος ολεφίνης και θα σχημάτιζε ένα μόριο καρβενίου, το οποίο θα ήταν προσροφημένο

στην επιφάνεια του καταλύτη. Στη συνέχεια κατά το στάδιο της διάδοσης ένα ιόν υδρογόνου (H^{-1}), το οποίο φέρει ένα ασύζευτο ζεύγος ηλεκτρονίων από ένα προσροφημένο στον καταλύτη μόριο παραφίνης θα μεταφερόταν στο γειτονικά προσροφημένο καρβένιο ώστε να δημιουργηθεί μια νέα παραφίνη και ένα νέο καρβένιο. Τέλος κατά το στάδιο του τερματισμού της αλυσιδωτής αντίδρασης το προσροφημένο καρβένιο θα εκροφόταν με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας νέας ολεφίνης και την αποκατάσταση του καταλυτικού κέντρου, στο οποίο θα αποδιδόταν το πρωτονίου που είχε αφαιρεθεί κατά την δημιουργία του αρχικού προσροφημένου ιόντος καρβενίου. Ο μηχανισμός αυτός των ιόντων καρβενίων παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί.

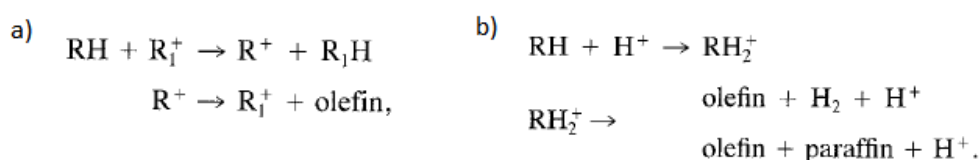


Σχήμα 6: Ο μονομοριακός μηχανισμός όπως περιγράφεται από την θεωρία των καρβενίων [18]

Μια τρίτη αντίδραση που θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί στην πρωτονιωμένη ολεφίνη είναι η διάσπαση του δεσμού C-C, ο οποίος βρίσκεται στη θέση β. Σύμφωνα με την θεωρία του μηχανισμού μέσω της δημιουργίας καρβενίων κρίθηκε αναγκαία η παρουσία αρχικών ολεφινών έτσι ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της καταλυτικής πυρόλυσης[18].

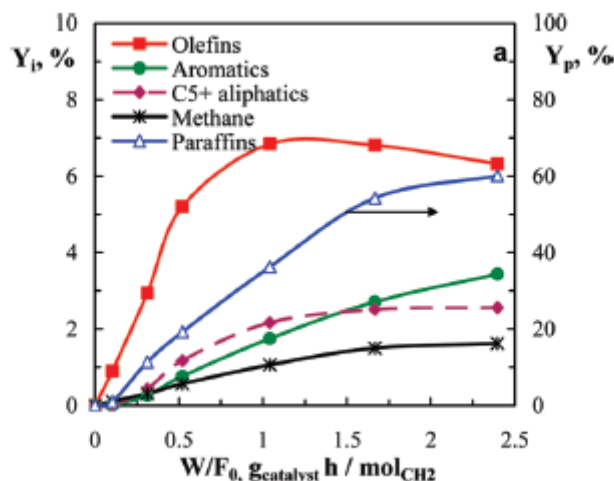
Ωστόσο η έναρξη της καταλυτικής πυρόλυσης θα μπορούσε να συμβεί με την πρωτονίωση ενός παραφινικού C-C δεσμού. Λόγω αυτού το 1984 οι Haag και Dessau πρότειναν τον μηχανισμό των καρβοκατιόντων, σύμφωνα με τον οποίο ένα καταλυτικό κέντρο τύπου Brønsted προσφέρει το πρωτόνιο του σε ένα αλκάνιο και δημιουργεί με τον τρόπο αυτό ένα προσροφημένο ενδιάμεσο μεταβατικής κατάστασης, το οποίο λόγω της υψηλής ενέργειας και αστάθειάς του καταρρέει, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αλκάνια και υδρογόνο στην περίπτωση της διάσπασης δεσμών C-C και καρβένια στην περίπτωση διάσπασης δεσμών C-H, τα

οποία με την σειρά τους επιστρέφουν στον καταλύτη το πρωτόνιο που προσέλαβε το αρχικό αλκάνιο, αναγεννώντας τον, ενώ παράλληλα μόρια αλκενίων σχηματίζονται. Επιπλέον, όπως είχε και προηγουμένως προταθεί από άλλες ερευνητικές ομάδες, οι Haag και Dessau πρότειναν ότι ο διμοριακός μηχανισμός εξελίσσεται μέσω της απόσπασης ενός ανιόντος υδρογόνου από ένα αλκάνιο στο γειτονικά προσροφημένο καρβένιο, με αποτέλεσμα σχάση δεσμού τύπου β και αντιδράσεις ισομέρισμού να ακολουθούν. Σύμφωνα με τους Haag και Dessau το στάδιο της μεταφοράς του ανιόντος υδρογόνου δεν αποτελούσε αποτέλεσμα της άμεσης αλληλεπίδρασης των Brønsted πρωτονίων του καταλύτη και μορίων υδρογονανθράκων. Και οι δύο μηχανισμοί συνοψίζονται στο σχήμα που ακολουθεί [20].



Σχήμα 7: Ο διμοριακός (δεξιά) και ο μονομοριακός (αριστερά) μηχανισμός της καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων [20]

Ένας άλλος πιθανός μηχανισμός περιεγράφηκε το 2010 από τον Mier και τους συνεργάτες του, όταν αποφάσισαν να πραγματοποιήσουν καταλυτική πυρόλυση κ-βουτανίου με την χρήση ενός εμπορικού καταλύτη ZSM-5 με αναλογία πυριτίου προς αλουμίνιο 30 (Si/Al=30). Συγκεκριμένα διερεύνησαν την επίπτωση του χώρου χρόνου (space time) στην απόδοση των παρατηρούμενων προϊόντων και κατηγοριοποίησαν τα προϊόντα που έλαβαν στις εξής κατηγορίες: ελαφρές ολεφίνες, παραφίνες, C₅⁺, αλειφατικές ενώσεις, αρωματικές ενώσεις και μεθάνιο. Στην εικόνα που ακολουθεί η παραγωγή της κάθε κατηγορίας προϊόντων παρουσιάζεται σαν συνάρτηση του χώρου χρόνου. Η απόδοση-παραγωγή των προϊόντων υπολογίζεται από τον τύπο $Y_i = \frac{F_i}{F_0}$, όπου F_i και F₀ είναι οι μοριακές παροχές της i κατηγορίας προϊόντων και του κ-βουτανίου της τροφοδοσίας.



Εικόνα 12: Η επίδραση του χώρου χρόνου στην παραγωγή προϊόντων στους 500 °C [21]

Από τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν, ο Mier και οι συνεργάτες του υπολόγισαν τις κινητικές παραμέτρους της αντίδρασης χρησιμοποιώντας πολυμεταβλητή μη γραμμική παλινδρόμηση (multivariable nonlinear regression). Αφού προσδιόρισαν πιο μοντέλο ταίριαζε περισσότερο στα δεδομένα πρότειναν τον παρακάτω μηχανισμό για την καταλυτική πυρόλυση του κανονικού βουτανίου:

Βήμα 1^ο: Δημιουργία των ολεφινών C₂-C₄. Οι ολεφίνες αυτές θεωρούνται ότι είναι και πρωταρχικά προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης και ενδιάμεσα που είναι απαραίτητα για την συνέχιση της καταλυτικής διεργασίας.

Βήμα 2^ο: Παραγωγή μεθανίου λόγω της διάσπασης του κανονικού βουτανίου

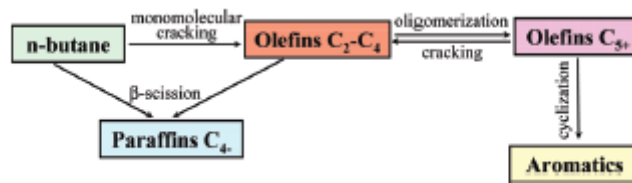
Βήμα 3^ο: Μερικός αυτοκαταλυτικός σχηματισμός των ολεφινών από το κ-βουτάνιο

Βήμα 4^ο: Μεταφορά υδρογόνου από την ολεφίνη με αποτέλεσμα την δημιουργία παραφινών

Βήμα 5^ο: Ολιγομερισμός, κυκλοποίηση και αρωματοποίηση των ολεφινών που έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία C₅-C₁₀ ενώσεων.

Βήμα 6^ο και 7^ο: Παραγωγή ολεφινών από παραφίνες και ενώσεις C₅-C₁₀, μέσω μηχανισμών ολιγομερισμού- πυρόλυσης και πυρόλυσης.

Τα παραπάνω στάδια του μηχανισμού περιγράφονται συνοπτικά στην εικόνα που ακολουθεί [21]:



Εικόνα 13: Η σειρά των αντιδράσεων κατά την πυρολυτική κατάλυση του κ-βουτανίου[21]

1.15 Μονάδα μέτρησης του ρυθμού της αντίδρασης

Σύμφωνα με τον Boudart ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης θα πρέπει να εκφράζεται ως προς τον αριθμό των ενεργών κέντρων του καταλύτη, αφού η έκφραση αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό του ρυθμού σύμφωνα με τον οποίο ο καταλυτικός κύκλος ξεκινά και πάλι. Ο ρυθμός αυτός αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως ρυθμός ή συχνότητα του κύκλου εργασιών(turnover rate or turnover frequency). Ο ορισμός αυτός έχει αρχικά προέλθει μέσω της εξέτασης των ενζυμικών συστημάτων ετερογενούς κατάλυσης όπου ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν εκφρασμένος με βάση την ποσότητα των ενζύμων και αναφερόταν ως αριθμός του κύκλου εργασιών (turnover number). Ωστόσο ο ορισμός αυτός ήταν ατυχής, αφού ο αριθμός των κύκλων εργασιών δεν είναι στην πραγματικότητα ένας αριθμός, αλλά έχει μονάδες αντίστροφες του χρόνου (χρονος⁻¹). Εκτός των άλλων ο αριθμός του κύκλου εργασιών δηλώνει στην κατάλυση με ένζυμα, σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο που εισήγαγαν οι Michaelis-Menten, τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης εκφρασμένο ως προς τον αριθμό των ενεργών κέντρων , ο οποίος επιτυγχάνεται όταν επέλθει κορεσμός του ενζύμου από το αντιδρών υπόστρωμα. Ο παραπάνω περιορισμός, ο οποίος είναι περιττός, αποτελεί μια ακόμη αφορμή ώστε η χρήση του αριθμού κύκλου εργασιών να αποφευχθεί κατά την εξέταση των καταλυτικών συστημάτων. Συνεπώς ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης θα πρέπει να εκφράζεται μέσου του ρυθμού ή της συχνότητας του κύκλου εργασιών (turnover rate, u_t , or turnover frequency, TOF) και θα εκφράζει τον αριθμό της επανεκκίνησης του καταλυτικού κύκλου ανά μονάδα χρόνου, συνηθέστερα ανά δευτερόλεπτο. Η έκφραση αυτή του ρυθμού αποτελεί μια διαφορεική ποσότητα που εξαρτάται από την πίεση, την θερμοκρασία και τις συγκεντρώσεις.

Η δυσκολία για την μέτρηση της συχνότητας του κύκλου εργασιών έγκειται στην δυσκολία που παρουσιάζει αφενός η μέτρηση του ρυθμού μιας αντίδρασης και αφετέρου στη δυσκολία προσδιορισμού του αριθμού των ενεργών κέντρων του καταλύτη, τα οποία μπορεί να μην είναι ισοδύναμα. Πέραν όμως αυτών των πειραματικών και εννοιολογικών περιορισμών, πολλά είναι τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν μέσω της χρήσης της συχνότητας του κύκλου εργασιών. Συγκεκριμένα οι τιμές που προκύπτουν είναι αναπαραγωγίσιμες από διάφορα εργαστήρια, αν είναι γνωστές οι ακριβείς συνθήκες μέτρησης του ρυθμού και των ενεργών κέντρων. Επιπλέον μπορεί να δώσει μια γρήγορη εκτίμηση σχετικά με την φύση του υλικού, δηλαδή αν είναι καταλυτικό ή όχι, ακόμη και αν έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές παραδοχές και προσεγγίσεις κατά την μέτρηση των ενεργών κέντρων. Στην περίπτωση αυτή το υλικό θεωρείται καταλυτικό και όχι αδρανές αν ο καταλυτικός κύκλος πραγματοποιηθεί περισσότερες από μία φορές. Από την άλλη πλευρά, ο μέγιστος αριθμός επανεκκινήσεων του καταλυτικού κύκλου που προκύπτουν μέχρι να εμφανιστούν φαινόμενα απενεργοποίησης του καταλύτη, αποτελεί μια άμεση μέτρηση και εκτίμηση της ενδεχόμενης διάρκειας ζωής του υλικού. Επιπλέον, η τιμή της συχνότητάς του κύκλου εργασιών μπορεί να αποκαλύψει την σημασία και την συνεισφορά της κρυσταλλικής ανισοτροπίας. Συμπερασματικά η εκτίμηση της συχνότητας του κύκλου εργασιών μπορεί να δώσει μια αρχική εκτίμηση σχετικά με τις καταλυτικές δυνατότητες ενός νέου υλικού σε σύγκριση με όσα χρησιμοποιούνται ήδη.

Όπως ήδη αναφέρθηκε μια από τις δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά την εκτίμηση της συχνότητας του κύκλου εργασιών είναι ο προσδιορισμός των ενεργών κέντρων του καταλυτικού υλικού. Αρχικά, θα πρέπει να αναγνωριστούν και στη συνέχεια τα δύο ερωτήματα που προκύπτουν και πρέπει να διευκρινισθούν είναι το αν τα ενεργά αυτά κέντρα είναι παρόμοια και ισοδύναμα μεταξύ τους και το αν αλληλοεπιδρούν. Συνήθως δεν υπάρχει σαφής απάντηση σε αυτά τα δύο ερωτήματα, καθώς η αναγνώριση και η μέτρηση των ενεργών κέντρων είναι διαδικασίες που θα πρέπει να πραγματοποιούνται *in situ*. Ωστόσο παρά τις δυσκολίες η μέτρηση της συχνότητας του κύκλου εργασιών έχει πραγματοποιηθεί για αρκετές καταλυτικές δράσεις με ζεόλιθους, όπου οι πρωτονικές, όξινες, τύπου Brønsted πλευρές του καταλύτη

(Brønsted active sites) αποτελούν τα ενεργά κέντρα της αντίδρασης. Για την περίπτωση των ζεόλιθων έχει αποδειχθεί ότι αν η ατομική αναλογία του αργιλίου (Al) προς το άθροισμα της ποσότητας αργιλίου και πυριτίου (Al+Si) παραμένει μικρή, δηλαδή μικρότερη από 0,1 η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων αργιλίου καθώς και η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα πρωτόνια τους είναι αμελητέα [26].

1.16 Απαιτούμενη Ενέργεια Ενεργοποίησης

Οι Haag και Dessau διατύπωσαν ότι η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση της καταλυτικής πυρόλυσης μέσω του πρωτολυτικού μηχανισμού είναι υψηλότερη από αυτή που απαιτείται μέσω του διμοριακού μηχανισμού. Οι Corma και Orchillès πρότειναν ότι κατά την διάρκεια της καταλυτικής πυρόλυσης του κ-βουτανίου οι ρυθμοί σχηματισμού των H_2 , CH_4 , C_2H_6 είναι παρόμοιοι. Η υπόθεση αυτή προκύπτει από την παρατήρηση ότι ακόμη και αν η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης που χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί μονομοριακή διάσπαση στο κεντρικό άτομο του κ-βουτανίου είναι χαμηλότερη, η εντροπία που απαιτείται για την ενεργοποίηση του εξωτερικού δεσμού C-C είναι μεγαλύτερη, έτσι ώστε να αλληλοεξουδετερώνονται [18].

Σχετικά με την εγγενή ενέργεια ενεργοποίησης η Janda, σε συμφωνία με την πρόταση που είχε διατυπώσει ο Bhan και οι συνεργάτες του, υποστηρίζει ότι δεν είναι σταθερή και ότι οι διαφορές που μπορεί να παρατηρηθούν ως προς τα ενεργειακά φράγματα για διάφορες μονομοριακές αντιδράσεις διάσπασης εξαρτώνται από το που είναι τοποθετημένα τα καταλυτικά κέντρα τύπου Brønsted [22].

Σύμφωνα με τους Rahimi και Karimzadeh, από την στιγμή που έχει αποφασισθεί ότι το καθοριστικό (βραδύ) στάδιο της αντίδρασης πρωτολυτικής διάσπασης είναι η δημιουργία του καρβοκατιόντος μέσω της πρωτονίωσης του αλκανίου, το σχήμα και το μέγεθος των πόρων καθώς και η εκτιμώμενη θερμότητα που εκλύεται κατά την προσρόφηση του αντιδρώντος μορίου στον καταλύτη, η οποία εξαρτάται από την δομή του καταλύτη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν βασικοί παράγοντες για τον καθορισμό της καταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτικών Brønsted κέντρων. Επιπλέον διατύπωσαν την θεωρία ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των

Brønsted όξινων καταλυτικών κέντρων, τόσο μεγαλύτερη είναι η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα να προωθείται θερμοδυναμικά η μεταφορά του ανιόντος υδρογόνου, δηλαδή ο διμοριακός μηχανισμός [19].

Ο Bhan και οι συνεργάτες του επικεντρώθηκαν στην αντιστάθμιση που παρατηρείται ανάμεσα στους εντροπίες και στις ενθαλπίες προσρόφησης και για τον σκοπό αυτό δημιούργησαν κάποιες εξισώσεις και διατύπωσαν κάποιες υποθέσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να γίνει εφικτός ο υπολογισμός των τιμών αυτών. Επιπλέον δήλωσαν ότι οι σταθερές αντίδρασης που αναφέρονται στους εγγενείς ρυθμούς δεν διατηρούνται σταθερές, αλλά μπορούν να μεταβάλλονται αναλόγως της τοπολογίας του ζεόλιθου [23].

1.17 Η θεωρία των μεταβατικών καταστάσεων

Όπως είχε διατυπωθεί και προηγουμένως η πρωτολυτική διάσπαση των μορίων πραγματοποιείται μέσω κατιοντικών ενδιάμεσων μεταβατικών καταστάσεων. Η θεωρία των μεταβατικών καταστάσεων χρησιμοποιείται έτσι ώστε να μπορέσει να περιγραφεί πως η επιδιалύτωση και οι ενδοπλεγματικές συγκεντρώσεις επιδρούν στους παρατηρούμενους ρυθμούς αντίδρασης. Οι ζεόλιθοι επιδιалυτώνουν τα μόρια του κ-βουτανίου, περιορίζοντάς τα στα κανάλια τους, τα οποία έχουν διαστάσεις μοριακής κλίμακας. Οι Gounder και Iglesias διατύπωσαν ότι τα ασταθή ενδιάμεσα μεταβατικής κατάστασης σταθεροποιούνται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τα οξυγόνα που διαθέτει ο καταλύτης και ότι η έκταση της σταθεροποίησης αυτής σχετίζεται με την οξύτητα που παρουσιάζει ο κάθε καταλύτης. Ωστόσο ο Lercher και οι συνεργάτες του διατύπωσαν ότι όποια και αν είναι η έκταση της σταθεροποίησης του καρβοκατιόντος, τα καρβοκατιόντα δεν μπορούν παρά να θεωρούνται μεταβατικές καταστάσεις, και επ' ουδενί ως σταθερά ενδιάμεσα προϊόντα υψηλής ενέργειας [24].

1.18 Ευνοούμενος μηχανισμός σε σχέση με το είδος ζεόλιθου που χρησιμοποιείται

Οι Corma και Orchillès προσπάθησαν να αιτιολογήσουν τη πρόταση που είχαν διατυπώσει οι Haag και Dessau, η οποία αναφέρει ότι οι ζεόλιθοι τύπου ZSM5 (10MR) ευνοούν την πρωτολυτική διάσπαση σε σχέση με τους ζεόλιθους FAU(12MR), λόγω του μεγέθους που έχει το ενδιάμεσο μεταβατικής κατάστασης που προκύπτει. Συγκεκριμένα το ενδιάμεσο που προκύπτει μέσω του διμοριακού μηχανισμού και της μεταφοράς του ανιόντος υδρογόνου είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το αντίστοιχο καρβοκατιόν που δημιουργείται όταν ακολουθείται ο πρωτολυτικός μηχανισμός. Για τον λόγο αυτό το μέγεθος των πόρων του εκάστοτε ζεόλιθου που θα χρησιμοποιηθεί για ανάλυση δημιουργεί ένα φαινόμενο μοριακής εκλεκτικότητας που βασίζεται στο μέγεθος των μορίων [18].

Επιπλέον οι Rahimi και Karimzadeh διατύπωσαν ότι η μονομοριακή διάσπαση υπερσχύει σαν μηχανισμός όταν χρησιμοποιούνται ζεόλιθοι με μέσο μέγεθος πόρων, όπως για παράδειγμα είναι ο ZSM-5. Επιπλέον πρότειναν και μερικούς άλλους παράγοντες που θα πρέπει να χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να μπορεί να προβλεφθεί αν ο μηχανισμός που θα ακολουθήσει η αντίδραση της καταλυτικής πυρόλυσης θα είναι ο πρωτολυτικός. Οι παράγοντες αυτοί είναι η υψηλή αναλογία Si/Al, τα ισχυρά όξινα καταλυτικά κέντρα που έχουν διαθέσιμα πρωτόνια για ανταλλαγή, αλλά βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση στο ζεολιθικό δείγμα, η χαμηλή συγκέντρωση αλκενίων,, οι χαμηλές σχετικές πιέσεις των αντιδρώντων μορίων, η υψηλή θερμοκρασία και τέλος οι χαμηλές μετατροπές [19].

1.19 Η επίδραση της ποσότητας του αλουμινίου στην μελέτη της κινητικής

Η Janda προσπάθησε να διερευνήσει την επίδραση του περιεχόμενου αλουμινίου στους φαινόμενους ρυθμούς της πυρολυτικής διάσπασης, στις εκλεκτικότητες των προϊόντων και στις παραμέτρους ενεργοποίησης. Μέσα από τα πειράματα που πραγματοποίησε κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός που καταγράφεται κατά την αντίδραση της αφυδρογόνωσης σε σχέση με τον ρυθμό που παρατηρείται κατά

την καταλυτική πυρόλυση και ο ρυθμός ο οποίος σχετίζεται με την διάσπαση των ακραίων δεσμών του μορίου του κ-βουτανίου σε σχέση με εκείνον που σχετίζεται με την διάσπαση των κεντρικών δεσμών ενισχύθηκαν με την αύξηση της ποσότητας του περιεχόμενου αλουμινίου, μέχρι το ζεολιθικό σύστημα να φτάσει το όριο των 4,1 ατόμων αλουμινίου ανά κυψελίδα. Ωστόσο αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρήθηκε όταν το περιεχόμενο αλουμίνιο ξεπερνούσε τα 7,3 άτομα αλουμινίου ανά κυψελίδα [22].

Μια άλλη προσέγγιση που διατυπώθηκε από τους Rahimi και Karimzadeh ανέφερε ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος Si/Al, και συγκεκριμένα από 80 και άνω, στο πλέγμα του ZSM-5 ζεόλιθου, τόσο πιο ευνοϊκές γίνονται οι συνθήκες για τις αντιδράσεις της καταλυτικής πυρόλυσης, αφού οι μικρές ποσότητες του περιεχόμενου αλουμινίου περιορίζουν το φαινόμενο της απομάκρυνσης του από το ζεολιθικό πλέγμα. Με τον τρόπο αυτό η αυξημένη αναλογία Si/Al ενισχύει την σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος ενώ ταυτόχρονα αποτρέπει αντιδράσεις διμοριακού μηχανισμού να λάβουν χώρα [19].

1.20 Ο βασικός χαρακτήρας του δεσμού C-C που συναντάται στο κανονικό βουτάνιο

Ο Trombetta και οι συνεργάτες τους πραγματοποίησαν μια μελέτη FT-IR σε ένα εύρος θερμοκρασιών 27-327 ° C με σκοπό να διερευνήσουν την αλληλεπίδραση ανάμεσα στον ζεόλιθο ZSM-5 και στα μόρια του κ-βουτανίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους κατάφεραν να αποδείξουν τον βασικό χαρακτήρα που παρουσιάζουν οι δεσμοί C-C και C-H που βρίσκονται στο μόριο του αντιδρώντος κ-βουτανίου. Ακόμη διατύπωσαν ότι λόγω του βασικού αυτού χαρακτήρα του το βουτάνιο θα μπορούσε να αλληλοεπιδράσει τόσο με ισχυρά όξινες σιλανόλες, όσο και με λιγότερο ισχυρές. Ο βασικός χαρακτήρας του δεσμού δικαιολογήθηκε από τον Trombetta και τους συνεργάτες του λόγω της εμφάνισης κάποιων ευρύτερων ζωνών στο φάσμα, οι οποίες υποδηλώνουν την επιμήκυνση του δεσμού (bond stretching) C-H και την εξαφάνιση δύο άλλων κορυφών, οι οποίες αντιστοιχούσαν στην επιμήκυνση του δεσμού O-H [25].

1.21 Σύνοψη

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά μικροπορώδη πετρώματα που υπάρχουν ευρέως στη φύση και είναι γνωστά περίπου 260 χρόνια. Η ανακάλυψή τους έγινε από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Fredrick Cronsted το 1756. Οι ζεόλιθοι, κατά την κλασική τερμινολογία τους, είναι μικροπορώδεις αργιλοπυριτικές κρυσταλλικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 που σχηματίζουν κρυσταλλικά πλέγματα σε μία δύο ή τρεις διαστάσεις. Τα τετράεδρα AlO_4 πρέπει να γειτνιάζουν με τα τετράεδρα SiO_4 , ενώ τα τετράεδρα SiO_4 μπορούν να γειτνιάζουν τόσο με τετράεδρα SiO_4 όσο και με τετράεδρα AlO_4 .

Η ένωση των τετραέδρων TO_4 , τα οποία ονομάζονται και πρωτογενείς δομικές μονάδες οδηγούν στο σχηματισμό των λεγόμενων δευτερογενών δομικών μονάδων (SBUs: Secondary Building Units). Οι δευτερογενείς δομικές μονάδες με τη σειρά τους συνενώνονται και σχηματίζουν κελιά και αλυσίδες. Μάλιστα ο συνδυασμός δακτυλίων με διαφορετικό μέγεθος οδηγεί στο σχηματισμό ποικίλων ειδών κελιών και αλυσίδων. Η περιγραφή της πλεγματικής δομής των ζεόλιθων που προκύπτει από την συνένωση των SBUs συνοδεύεται σχεδόν πάντοτε από την περιγραφή του τύπου του πλέγματος, όσον αφορά το μέγεθος του ανοίγματος των πόρων και την διαστασιολόγηση του συμπλέγματος των καναλιών. Το άνοιγμα των πόρων χαρακτηρίζεται από το μέγεθος του δαχτυλιδιού που ορίζει τον πόρο και ορίζεται ως n-δαχτυλίδι όπου, n είναι ο αριθμός των τετραεδρικών συνδεδεμένων κατιόντων.

Ο ζεόλιθος ZSM-5 παρουσιάζει πόρους τύπου 10 και ο ζεόλιθος Y τύπου 12 αντίστοιχα. Σχετικά με το ποιος είναι ο ευνοούμενος μηχανισμός αντίδρασης οι Corma και Orchillès προσπάθησαν να αιτιολογήσουν τη πρόταση που είχαν διατυπώσει οι Haag και Dessau, η οποία αναφέρει ότι οι ζεόλιθοι τύπου ZSM5 (10MR) ευνοούν την πρωτολυτική διάσπαση σε σχέση με τους ζεόλιθους FAU(12MR), λόγω του μεγέθους που έχει το ενδιάμεσο μεταβατικής κατάστασης που προκύπτει.

Οι ζεόλιθοι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τους φυσικούς και τους συνθετικούς και οι τελευταίοι ταξινομούνται σε τρεις επιπλέον κατηγορίες ανάλογα

με την περιεκτικότητά τους σε πυρίτιο και αλουμίνιο. Ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 έχουν γενικά μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα και μεγάλη υδροφοβικότητα ως προσροφητικά μέσα. Αντιθέτως, ζεόλιθοι με χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και υψηλή προσρόφηση για πολικά μόρια.

Οι πρώτες συνθέσεις ζεόλιθου που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν στην υδροθερμική κρυστάλλωση των αλκαλικών αλουμινοπυριτικών αντιδρώντων σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<100^\circ\text{C}$). Πρόσθετες οργανικές ενώσεις σε αλουμινοπυριτικά και πυριτικά gel οδήγησαν στη σύνθεση ζεόλιθων υψηλής πυριτίας και σε μοριακά κόσκινα πυριτίας. Η καταλυτική πυρόλυση των υδρογονανθράκων, με την χρήση ζεόλιθων, σε συνδυασμό με διεργασίες που πραγματοποιούνται σε ρευστοστερεές κλίνες αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές και προσοδοφόρες διεργασίες στον τομέα της διύλισης του πετρελαίου. Οι μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) χρησιμοποιούνται για να αναβαθμίσουν τα βαριά κλάσματα του πετρελαίου που βρίσκονται στην αέρια κατάσταση σε βενζίνη, καύσιμα ντίζελ και πιο ελαφρά κλάσματα.

Ο πρωτολυτικός μηχανισμό διάσπασης που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία εισήχθη το 1984 από τους Haag και Dessau, σύμφωνα με τους οποίους ένας όξινος καταλύτης (όπως είναι ο ζεόλιθος) πρωτονιώνει ένα αλκάνιο με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός καρβοκατιόντος, ως ενδιάμεσο προϊόν σε μεταβατική κατάσταση, το οποίο κατά την διάσπασή του οδηγεί στη δημιουργία αλκανίων (ή υδρογόνου) και καρβενίων, τα οποία στη συνέχεια εκροφώνται σχηματίζοντας αλκένια. Οι ζεόλιθοι προωθούν τις καταλυτικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας τα όξινα κέντρα (acidic sites) που βρίσκονται στο πλέγμα τους σαν αποτέλεσμα της διαφοράς σθένους ανάμεσα στα άτομα T. Τα όξινα κέντρα των ζεόλιθων, τα οποία είναι τύπου Brønsted και Lewis, προσδιορίζονται συνήθως από μια διεργασία θερμοκρασιακά προγραμματισμένης εκρόφησης. Μέχρι στιγμής είναι γνωστό ότι τα ενεργά κέντρα που συνεισφέρουν κατά την καταλυτική αντίδραση είναι τα τύπου Brønsted κέντρα. Παρόλα αυτά αρκετοί είναι οι ερευνητές που έχουν προσπαθήσει

να αποδείξουν την σημασία των τύπου Lewis καταλυτικών κέντρων στην καταλυτική πυρόλυση.

Τέλος, σχετικά με τα ενεργά όξινα καταλυτικά κέντρα των ζεόλιθων και τις διεργασίες απομάκρυνσης του αλουμινίου, παρατηρείται συχνά ότι μέσω ήπιας υδροθεμικής κατεργασίας το αλουμίνιο μπορεί να απελευθερωθεί από το ζεολιθικό πλέγμα και να σχηματίσει EFAL για τα οποία έχει διατυπωθεί η υπόθεση ότι συμβάλλουν σε μια συνεργιστική δράση με τα γειτονικά όξινα κέντρα τύπου Brønsted. Σχετικά με την εγγενή ενέργεια ενεργοποίησης η Janda, σε συμφωνία με την πρόταση που είχε διατυπώσει ο Bhan και οι συνεργάτες του, υποστηρίζει ότι δεν είναι σταθερή και ότι οι διαφορές που μπορεί να παρατηρηθούν ως προς τα ενεργειακά φράγματα για διάφορες μονομοριακές αντιδράσεις διάσπασης εξαρτώνται από το που είναι τοποθετημένα τα καταλυτικά κέντρα τύπου Brønsted.

2. Πειραματικό Μέρος

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η δημιουργία ενός σταθερού και αξιόπιστου συστήματος μετρήσεων στο οποίο θα πραγματοποιούνταν μια σειρά από πειραματικές δοκιμές σε δύο τύπους ζεόλιθων, στον HY και στον ZSM-5 με στόχο την μελέτη της κινητικής της χημικής αντίδρασης που θα λάμβανε χώρα. Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν αφορούν δύο εμπορικά διαθέσιμους τύπους των ζεόλιθων HY και στον ZSM-5, καθώς και έναν εργαστηριακά παρασκευασμένο ζεόλιθο Y, ο οποίος διαφέρει ως προς των εμπορικό από άποψη μεγέθους των σωματιδίων του. Ενώ ο εμπορικός HY αποτελείται από μικρο-σωματίδια, κάτι που συμβαίνει και στην περίπτωση του ZSM-5, ο ζεόλιθος που παρασκευάστηκε εργαστηριακά αποτελείται από νάνο – σωματίδια, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια.

Όσον αφορά το μόριο που επιλέχθηκε ως αντιδρών για την πραγματοποίηση της καταλυτικής πυρόλυσης ήταν το κ-Βουτάνιο. Δύο ήταν οι βασικοί λόγοι που οδήγησαν στην επιλογή αυτή. Ο πρώτος σχετίζεται με τα προϊόντα που προκύπτουν από την διάσπαση του κ-Βουτανίου μέσω του μονομοριακού μηχανισμού. Λόγω της γραμμικής δομής του και των δύο ισοδύναμων δεσμών άνθρακα που περιέχει, η

μελέτη της κινητικής της διάσπασής του φαίνεται να είναι ευχερέστερη, αφού οι πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν είναι όπως θα παρουσιαστεί και στη συνέχεια τρεις. Επιπλέον ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που θα επιλεγθούν(θερμοκρασία, ποσότητα καταλύτη, συγκέντρωση αντιδρώντος) η αντίδραση της διάσπασης μπορεί να ακολουθήσει, τον επιδιωκόμενο στη συγκεκριμένη περίπτωση, μονομοριακό μηχανισμό. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο θα πρέπει σύμφωνα με την βιβλιογραφία η μετατροπή του κ-Βουτανίου σε προϊόντα να είναι μικρή. Επομένως θα πρέπει η ποσότητα που θα εισάγεται σε κάθε στιγμή στο σύστημα να είναι μικρή. Λόγω της μικρότερης πυκνότητας που παρουσιάζουν τα αέρια σε σχέση με τα υγρά συνεπάγεται το αντιδρών μόριο θα πρέπει να βρίσκεται στην αέρια κατάσταση. Καταλήγοντας διαπιστώνεται ότι το κ- Βουτάνιο αποτελεί το πιο απλό από άποψη δομής και προϊόντων αέριο αντιδρών που μπορεί να καλύψει και τις δύο αυτές απαιτήσεις.

Συνοψίζοντας, τα θέματα που θα παρουσιαστούν στο δεύτερο αυτό κομμάτι της παρούσας εργασίας σχετίζονται με την περιγραφή του συστήματος, την διασφάλιση σταθερής και επαναλήψιμης λειτουργίας του, την επεξεργασία των εμπορικά διαθέσιμων δειγμάτων που προηγήθηκε των πειραματικών μετρήσεων και στη σύνθεση των νάνο-υλικών.

2.1 Περιγραφή του συστήματος

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια ενός συστήματος που αποτελούνταν από έναν αντιδραστήρα συνδεδεμένο με έναν αέριο χρωματογράφο. Ο αντιδραστήρας ανήκει στην εταιρία Hi-Tech Engineering και ο αέριος χρωματογράφος στην Agilent Technologies, μοντέλο 7890A. Ο αντιδραστήρας είναι συνδεδεμένος με τον χρωματογράφο μέσω μιας ένωσης η οποία επιτρέπει στα αέρια που εγκαταλείπουν τον αντιδραστήρα είτε να οδηγηθούν στον περιβάλλον μέσω του συστήματος εξαερισμού, είτε να μην εγκαταλείψουν τον αντιδραστήρα, είτε τέλος να περάσουν μέσω του χρωματογράφου. Το σύστημα αντιδραστήρας-αέριος χρωματογράφος φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.

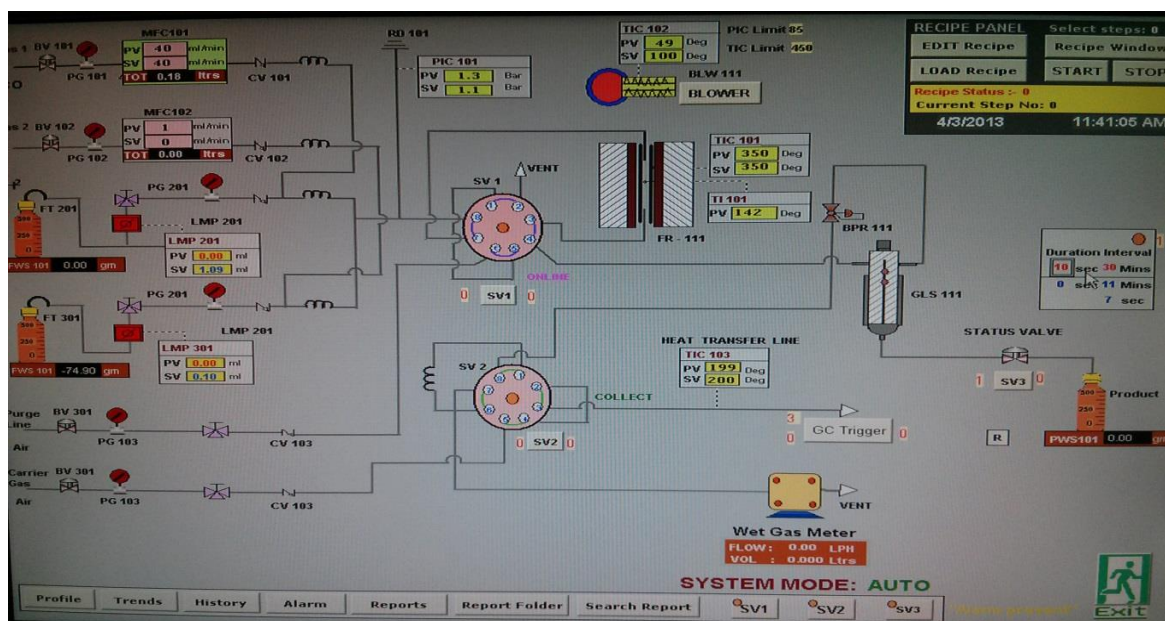


Εικόνα 14: Το σύστημα αντιδραστήρα-GC

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο τμήματα, το τμήμα της ρύθμισης συνθηκών και ελέγχου και το τμήμα του φούρνου, μέσα στον οποίο τοποθετείται ένας μικροαντιδραστήρας, ο οποίος και θα αναλυθεί στη συνέχεια, στο οποίο πραγματοποιείται η καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου.

Για την λειτουργία του ο χρωματογράφος απαιτεί την χρήση τεσσάρων αερίων, τα οποία είναι συγκεκριμένα Υδρογόνο, Άζωτο, Ήλιο και Αέρα, τα οποία προμηθεύονται από την εταιρία Air Products. Από τα χρησιμοποιούμενα αέρια το Άζωτο αποτελεί εκτός των άλλων και το φέρον αέριο του προς ανάλυση αερίου δείγματος μέσω της χρωματογραφικής στήλης. Για την λειτουργία του αντιδραστήρα απαιτούνται δύο φιάλες αερίων. Η μία είναι η φιάλη αζώτου, που σαν στόχο έχει αφενός τον καθαρισμό του αντιδραστήρα πριν και μετά από κάθε πειραματική μέτρηση, αλλά και την αραίωση της ποσότητας του βουτανίου που επιλέγεται να εισάγεται κάθε φορά στο σύστημα. Η δεύτερη φιάλη είναι το κ-Βουτάνιο το οποίο έχει περιεκτικότητα 1% mol/mol για λόγους ασφαλείας αλλά και τον περιορισμό της ποσότητας των διοχετευόμενων mol, για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω και είναι αραιωμένο σε 99% άζωτο. Οι φιάλες των αερίων έχουν προμηθευθεί από την Air Products.

Όσον αφορά τον έλεγχο των συνθηκών του αντιδραστήρα (θερμοκρασία, ροή αερίων) υπάρχει η δυνατότητα τόσο της χειροκίνητης ρύθμισης τους, όσο και του καθορισμού τους μέσω του λογισμικού (Scada) που τον συνοδεύει. Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ο έλεγχος αυτός γινόταν μέσω του λογισμικού, για λόγους ευκολίας και ασφάλειας. Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθεται η επιφάνεια διάδρασης.



Εικόνα 15:Επιφάνεια Εργασίας του λογισμικού του αντιδραστήρα

Στην παραπάνω εικόνα φαίνονται τρία θερμοστοιχεία, ένα ρυθμιστικό πίεσης και δύο ρυθμιστικά ροής, μέσω των οποίων γίνεται η επιβολή και έλεγχος των πειραματικών συνθηκών. Συγκεκριμένα το θερμοστοιχείο TIC 101 ρυθμίζει την θερμοκρασία της καταλυτικής κλίνης, δηλαδή την θερμοκρασία του μικροαντιδραστήρα, το θερμοστοιχείο TIC 102 ρυθμίζει την θερμοκρασία εντός του φούρνου, του χώρου δηλαδή που περιβάλλει τον μικροαντιδραστήρα, το θερμοστοιχείο και το θερμοστοιχείο TIC103 επιβάλλει την θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην γραμμή που συνδέει τον αντιδραστήρα με τον αέριο χρωματογράφο. Και για τα τρία θερμοστοιχεία υπάρχουν δύο διαφορετικές ενδείξεις που μπορούν να αναγνωσθούν. Η μια σχετίζεται με την επιθυμητή-επιβαλλόμενη θερμοκρασία και η άλλη με την πραγματική θερμοκρασία που μετράται κάθε στιγμή. Στόχος των ρυθμιστών με τους οποίους είναι εφοδιασμένος ο αντιδραστήρας, είναι η ταύτιση των δύο ενδείξεων. Τα δύο ρυθμιστικά ροής με τα οποία είναι εφοδιασμένο το σύστημα MFC 101 και

MFC 102 χρησιμεύουν στον καθορισμό της ροής του Αζώτου και του κ-Βουτανίου αντίστοιχα και αναγράφουν και αυτά δύο ενδείξεις, την επιβαλλόμενη και την πραγματική τιμή. Τέλος το ρυθμιστικό πίεσης PIC 101 δίνει πληροφορίες σχετικά με την πίεση που επικρατεί εντός του αντιδραστήρα. Το ρυθμιστικό αυτό μετράει την σχετική πίεση, αφού είναι μονίμως ρυθμισμένο στα 0 bar.

Μια ακόμη δυνατότητα που φαίνεται να υπάρχει μέσω του λογισμικού διάδρασης είναι η λειτουργία που σχετίζεται με τον τρόπο διαβίβασης του αερίου και ρυθμίζεται μέσω της επιλογής SV1. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα προσφέρει την δυνατότητα διαβίβασης του αερίου εντός του φούρνου, αλλά περιφερειακά του μικροαντιδραστήρα (κατάσταση ενεργοποιημένου SV1), καθώς και μέσω του μικροαντιδραστήρα (κατάσταση απενεργοποιημένου SV1). Στην πρώτη περίπτωση που η διαβίβαση του αερίου μίγματος αντιδρώντων γίνεται περιφερειακά του μικροαντιδραστήρα (By Pass) δεν πραγματοποιείται χημική αντίδραση σε αντίθεση με την δεύτερη περίπτωση όπου το αέριο διέρχεται μέσω του μικροαντιδραστήρα (Through Reactor λειτουργία).

Για να ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία θα πρέπει αρχικά ο μικροαντιδραστήρας να τοποθετηθεί στην ειδική εσοχή του φούρνου και να πραγματοποιηθεί μια δοκιμή διαρροών. Ο έλεγχος για διαρροές πραγματοποιείται τοποθετώντας σαπουνόνερο σε όλες τις ενώσεις ανάμεσα στον φούρνο και τον μικροαντιδραστήρα, αλλά και ανάμεσα στα αποσπόμενα μέρη του μικροαντιδραστήρα, καθώς διοχετεύονται 60 ml/min αζώτου μέσω του αντιδραστήρα. Παράλληλα γίνεται η προετοιμασία του αερίου χρωματογράφου, η οποία διαρκεί για μία ώρα περίπου. Κατά την διάρκεια της προετοιμασίας κανένα από τα αέρια του αντιδραστήρα δεν διέρχεται μέσω του χρωματογράφου. Αφού ολοκληρωθεί ο έλεγχος για διαρροές η πόρτα του φούρνου σφραγίζεται και η θέρμανση του συστήματος ξεκινά. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως θα πρέπει να ρυθμιστούν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, η θερμοκρασία της κοιλότητας στην οποία βρίσκεται ο μικροαντιδραστήρας(φούρνος), η θερμοκρασία του περιβάλλοντα του φούρνου χώρου και η θερμοκρασία της γραμμής που συνδέει τον αντιδραστήρα με τον αέριο χρωματογράφο, η οποία χρησιμοποιείται για την διοχέτευση των αερίων. Η θερμοκρασία στην οποία ρυθμίζεται ο φούρνος εξαρτάται από την θερμοκρασία στην οποία επιθυμείται να

πραγματοποιηθεί η μελέτη της καταλυτικής διάσπασης. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντα χώρου επιλέγεται να είναι 200 °C και τέλος η θερμοκρασία της γραμμής διέλευσης των αερίων επιλέγεται να είναι 200 °C, ώστε κανένα από τα προϊόντα της διάσπασης του βουτανίου να μην υγροποιηθεί πριν εισέλθει στον αέριο χρωματογράφο. Κατά την διαδικασία της θέρμανσης του συστήματος η ροή του αζώτου μειώνεται μεν, ώστε να μην γίνεται άσκοπη χρήση των αερίων, στα 45 ml/min, αλλά σε καμία περίπτωση δεν διακόπτεται, αφού είναι απαραίτητο να εξασφαλισθεί ότι εντός του μικροαντιδραστήρα δεν υπάρχουν υπολείμματα νερού, ή οποιουδήποτε άλλου συστατικού. Η διαβίβαση ενός αδρανούς αερίου όπως είναι το άζωτο αποτελεί την ιδανικότερη μέθοδο παράσυρσης των υπολειμάτων και καθαρισμού του μικροαντιδραστήρα, ενώ παράλληλα αποτρέπει την πραγματοποίηση οξειδωτικών δράσεων που θα μπορούσαν να λάβουν χώρα σε περιβάλλον που θα περιείχε άτομα οξυγόνου ή μόρια νερού, οι οποίες με την σειρά τους θα διάβρωναν το σύστημα και θα υποβάθμιζαν την οξύτητα του καταλύτη. Ακόμη η θερμοκρασία στόχος των τριών θερμοστοιχείων επιβάλλεται με βήμα 50 °C την φορά.

Μετά το πέρας της μίας ώρας, ο αέριος χρωματογράφος είναι πλέον έτοιμος για λειτουργία και το σύστημα του αντιδραστήρα έχει έρθει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Στο σημείο αυτό φορτώνεται μέσω του λογισμικού του αερίου χρωματογράφου η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των προϊόντων της διάσπασης και λίγα λεπτά αργότερα η ροή του αζώτου αυξάνεται και πάλι στα 60 ml/min με σκοπό να πραγματοποιηθούν 2 τουλάχιστον μετρήσεις, μέσω των οποίων θα επιβεβαιωθεί ότι το σύστημα είναι ελεύθερο υπολειμμάτων και ότι στα χρωματογραφήματα που θα παραλάβουμε στη συνέχεια καμία κορυφή δεν θα οφείλεται σε εξωγενείς της αντίδρασης παράγοντες. Για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις αυτές η βαλβίδα που μεσολαβεί του αντιδραστήρα και του χρωματογράφου στρέφεται προς την κατεύθυνση όπου οδηγεί τα αέρια εντός του χρωματογράφου.

Αφού εξασφαλισθεί η καθαρότητα του συστήματος ακολουθεί η μέτρηση της συγκέντρωσης του κ-Βουτανίου όταν αυτό διέρχεται περιφερειακά του αντιδραστήρα, όταν δηλαδή δεν πραγματοποιείται ακόμη χημική αντίδραση. Για να

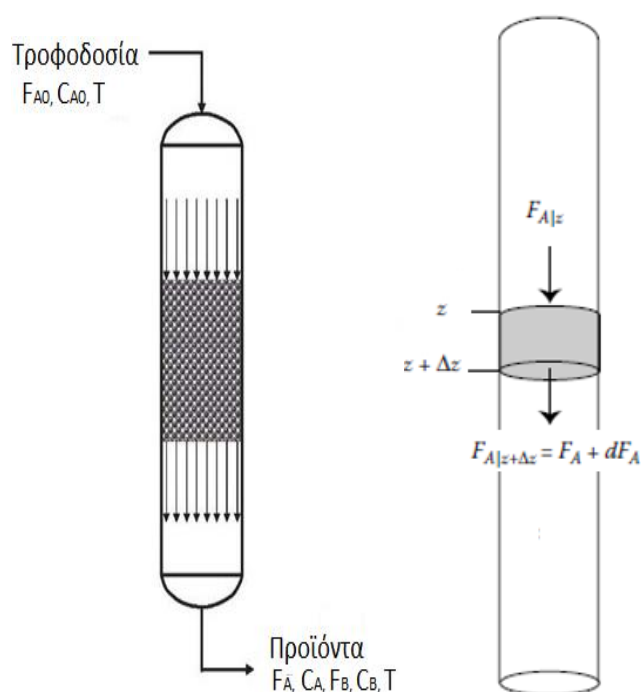
πραγματοποιηθεί κάτι τέτοιο επιλέγεται η λειτουργία της περιφερειακής διαβίβασης του κ-Βουτανίου μέσω του λογισμικού του αντιδραστήρα και στη συνέχεια ανοίγεται η στρόφιγγα του κ-Βουτανίου ώστε το αέριο να αρχίσει να διοχετεύεται στο σύστημα, αν και η ποσότητα του αερίου οδηγείται στον εξαερισμό λίγο πριν εισέλθει στην περιοχή του φούρνου. Η ροή του βουτανίου επιλέγεται ανάλογα με το πείραμα και ρυθμίζεται έτσι ώστε το άθροισμα της ροής του βουτανίου και της ροής του αζώτου να έχουν πάντοτε άθροισμα 100 ml/min. Τρεις διαφορετικοί συνδυασμοί ροών χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία με τις εξής αναλογίες: $N_2 : n-C_4 = 50:50$ ml/min, $N_2 : n-C_4 = 25:75$ ml/min και $N_2 : n-C_4 = 0:100$ ml/min. Αφού ρυθμιστεί η επιθυμητή ροή για το βουτάνιο και το άζωτο, η στρόφιγγα που βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια του αντιδραστήρα στρέφεται προς την κατεύθυνση που υποδηλώνει την αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα το κ-Βουτάνιο να διέρχεται μέσω του φούρνου, αλλά περιφερειακά του μικροαντιδραστήρα. Με τον τρόπο αυτό γίνεται μια εκτίμηση της αρχικής συγκέντρωσης του κ-βουτανίου. Οι μετρήσεις που λαμβάνονται σε αυτό το στάδιο είναι τουλάχιστον τέσσερις, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί έλεγχος της σταθερότητας του συστήματος και να υπάρξει μια αντιπροσωπευτική μέση τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του κ-Βουτανίου. Σε περίπτωση που οι καταγραφόμενες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης ξεπερνούν το $\pm 10\%$ μια ακόμη μέτρηση προστίθεται, μέχρις ότου οι καταγραφόμενες διαφορές να ελαχιστοποιηθούν. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων αυτών καταγράφεται η πίεση που δημιουργείται εντός του αντιδραστήρα για λόγους που θα επεξηγηθούν στη συνέχεια.

Αφού ολοκληρωθούν οι μετρήσεις για την εκτίμηση της αρχικής συγκέντρωσης του κ-Βουτανίου και έχουν συλλεχθεί όλα τα απαιτούμενα δεδομένα για την ανάλυση που θα ακολουθήσει στη συνέχεια, από το λογισμικό του αντιδραστήρα επιλέγεται η παύση της περιφερειακής διαβίβασης του κ-Βουτανίου, με αποτέλεσμα το αέριο να αρχίσει να περνά μέσω του μικροαντιδραστήρα. Στο σημείο αυτό παρατηρείται αύξηση της πίεσης, συνήθως κατά 0,4-0,6 bar και η τελική ένδειξη του καταγραφικού της πίεσης σημειώνεται. Αυτή είναι η πίεση που αντιπροσωπεύει την δια μέσω αντιδραστήρα μέτρηση και παραμένει σταθερή μέχρι να ολοκληρωθούν οι πειραματικές μετρήσεις. Το αέριο καθώς εισέρχεται στον μικροαντιδραστήρα συναντά μια ζώνη αδρανών πληρωτικών υλικών, μια ζώνη όπου βρίσκεται ο

καταλύτης διασπασμένος σε μια ποσότητα αδρανούς υλικού και τέλος μια ακόμη ζώνη που αποτελείται από αδρανή πληρωτικά υλικά. Εκτενέστερη ανάλυση του τρόπου πλήρωσης του μικροαντιδραστήρα παρατίθεται στην επόμενη ενότητα.

2.2 Ο τύπος του αντιδραστήρα και τα Ισοζύγια Μάζας

Ο μικροαντιδραστήρας, στον οποίο πραγματοποιείται η καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου είναι ένας στενός κύλινδρος από ανοξείδωτο ατσάλι και θεωρείται αντιδραστήρας εμβολικής ροής (Plug Flow Reactor-PFR), αφού μεγάλη παροχή ρευστού ρέει μέσω της πολύ μικρής διατομής του. Κάτω από αυτές τις συνθήκες αντίδρασης μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι όλο το ρευστό ρέει με την ίδια μεγάλη ταχύτητα και ότι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων μεταβάλλονται κατά μήκος του μικροαντιδραστήρα. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μορφή ενός αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Για κάθε στοιχειώδη όγκο Δz που διανύει το αντιδρών μετατρέπεται κατά dx .



Εικόνα 16: Αντιδραστήρες PFR

Με την παραδοχή ότι οι συνθήκες που επικρατούν στον μικροαντιδραστήρα είναι μόνιμες, ότι δηλαδή δεν υπάρχει συσσώρευση μάζας, το ισοζύγιο μάζας διατυπώνεται ως εξής:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = 0$$

$$(F_A + dF_A) - F_A + (-r_A)dV = 0$$

ή

$$-dF_A = (-r_A)dV$$

όπου F_A είναι η γραμμομοριακή παροχή του αντιδρώντος, $-r_A$ ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος και dV ο στοιχειώδης όγκος στον οποίο έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Ύστερα από ολοκλήρωση της εξίσωσης το Ισοζύγιο Μάζας παίρνει την μορφή:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

το οποίο μπορεί να γραφεί και με την μορφή που ακολουθεί ώστε ο ρυθμός της αντίδρασης να εκφράζεται με βάση την ποσότητα του καταλύτη, αντί του όγκου της καταλυτικής κλίνης:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

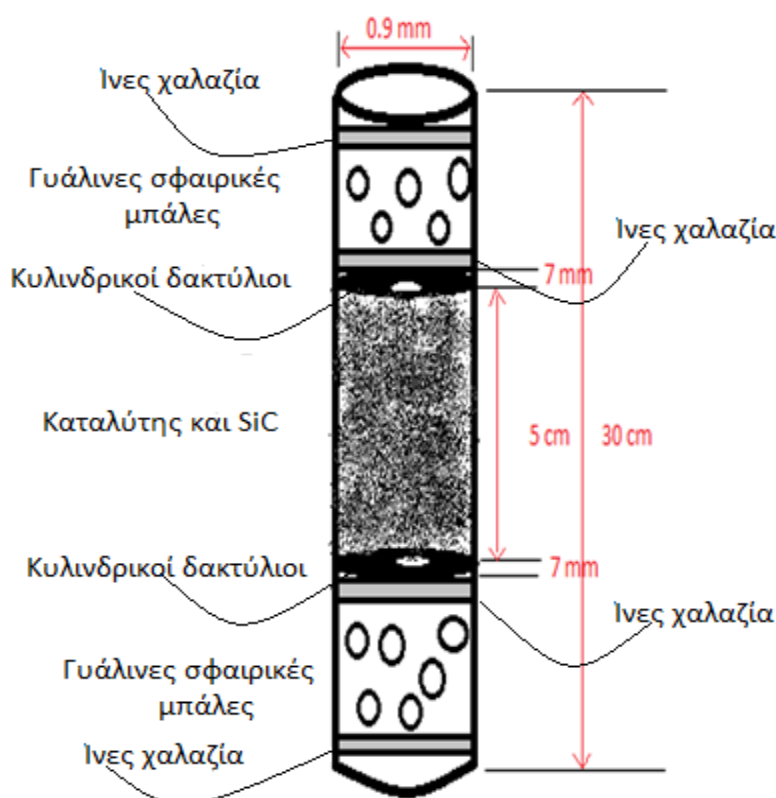
στην οποία το W συμβολίζει την μάζα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη σε g, το F_{A0} την γραμμομοριακή παροχή του κ-Βουτανίου σε mol/sec, X_A την μετατροπή του κ-Βουτανίου και το $-r_A$ τον ρυθμό της αντίδρασης της καταλυτικής πυρόλυσης σε mol/sec*g. Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών ο μόνος όρος που θα πρέπει να διευκρινιστεί είναι η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιείται στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που στην βιβλιογραφία αντίστοιχες ερευνητικές ομάδες, που ασχολήθηκαν με τον συγκεκριμένο τομέα, χρησιμοποίησαν λεπτούς τύπου U αντιδραστήρες, κατασκευασμένους από χαλαζία στους οποίους η καταλυτική κλίνη αποτελούνταν μόνο από τον καταλύτη, στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος τύπος

μικροαντιδραστήρα με στόχο να προσομοιάσει καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες που δυνητικά θα επικρατούσαν σε μια βιομηχανική μονάδα FCC.

2.3 Ο μικροαντιδραστήρας

Ο στόχος σχετικά με την πλήρωση του μικροαντιδραστήρα είναι η δημιουργία ενός καταλυτικού μικροαντιδραστήρα στον οποίο ο καταλύτης θα βρίσκεται ακινητοποιημένος σε μια σταθερή κλίνη μέσα από την οποία θα ρέει το μίγμα αντιδρώντων-προϊόντων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πληρωτικά υλικά: Γυάλινες σφαιρικές μπάλες, ίνες χαλαζία (Perkin Elmer Quartz Wool) , μεταλλικά διάτρητα δακτυλίδια και καρβίδιο του πυριτίου (SiC) , κοκκομετρίας 125-250 μm. Συγκεκριμένα, στην βάση του μικροαντιδραστήρα τοποθετείται μια λεπτή στρώση από ίνες χαλαζία, έτσι ώστε σε περίπτωση που η καταλυτική κλίνη καταρρεύσει, ο καταλύτης να μην κινηθεί προς την έξοδο του μικροαντιδραστήρα φράζοντας την ροή των προϊόντων της αντίδρασης. Στη συνέχεια ο μικροαντιδραστήρας πληρώνεται με τις γυάλινες μπάλες μέχρι ενός σημείου και τοποθετείται ξανά μια στρώση από ίνες χαλαζία για τον λόγο που αναφέρθηκε και προηγουμένως. Πάνω από την ζώνη των ινών χαλαζία, τοποθετείται ένας κυλινδρικός διάτρητος δακτύλιος, ο οποίος περιέχει μια μεγάλη οπή στο κέντρο του και μικρότερες οπές στην υπόλοιπη έκτασή του και χρησιμοποιείται έτσι ώστε να συγκρατήσει τα καταλυτικά σωματίδια που θα προστεθούν στην συνέχεια. Οι μικρότερες οπές που υπάρχουν στην επιφάνεια του και τον διαπερνούν έχουν σαν στόχο να επιτρέψουν την διέλευση των αερίων, προϊόντων και αντιδρώντων. Αφού τοποθετηθεί και ο δακτύλιος προστίθεται το μίγμα του καταλύτη και του αδρανούς υλικού. Το καρβίδιο του πυριτίου χρησιμοποιήθηκε για την χρήση αυτή γιατί είναι ένα υλικό που δεν αντιδρά με το σύστημά μας, όπως θα αποδειχτεί και στην συνέχεια, ενώ παράλληλα παρουσιάζει μεγάλη θερμοχωρητικότητα και σταθερές ιδιότητες στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η αρχική κοκκομετρία του ήταν 250-500 μm και ύστερα από λειοτρίβιση έφτασε τα 125-250 μm, έτσι ώστε τα σωματίδια του να έχουν παραπλήσια διάμετρο με τα καταλυτικά σωματίδια για να εξασφαλιστεί μια πιο ομοιογενής διασπορά του καταλυτικού υλικού. Προτού γίνει η τοποθέτηση του μίγματος, καταλύτης και

καρβίδιο του πυριτίου αναδεύονται πολύ προσεκτικά για 10 περίπου λεπτά, μέχρις ότου να μην παρατηρούνται λευκοί καταλυτικοί κόκκοι στην σκουρόχρωμη γκρι μάζα του SiC. Αφού το μίγμα του καταλύτη και του αδρανούς υλικού τοποθετηθούν στον μικροαντιδραστήρα, ένα ακόμη μεταλλικό δαχτυλίδι προστίθεται και πάνω από αυτό μια στρώση από ίνες χαλαζία, έτσι ώστε να αποφευχθεί η διάχυση της καταλυτικής κλίνης και από τις δύο πλευρές του μικροαντιδραστήρα. Στη συνέχεια γυάλινες μπάλες τοποθετούνται μέχρι το άλλο άκρο του μικροαντιδραστήρα και στο τέλος προστίθεται μια ακόμη στρώση από ίνες χαλαζία. Η δομή που μόλις περιεγράφηκε παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 17: Ο τρόπος πλήρωσης του μικροαντιδραστήρα

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα, ο μικροαντιδραστήρας έχει μήκος 30 εκατοστά και διάμετρο 9 χιλιοστά. Σχεδιαστικά επιλέγεται το μήκος της σταθερής κλίνης να είναι 5 εκατοστά, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα συσσώρευσης και η δημιουργία βαθμίδων συγκέντρωσης. Για λόγους συμμετρίας η κλίνη τοποθετείται στο κέντρο του μικροαντιδραστήρα και εκτείνεται 2,5 εκατοστά πάνω από αυτό και 2,5 εκατοστά κάτω από αυτό. Η ποσότητα μίγματος καταλύτη και SiC που απαιτείται

για να γεμίσει ο συγκεκριμένος όγκος του αντιδραστήρα είναι 2 g. Επομένως σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, η ποσότητα του μίγματος που τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα παρέμενε σταθερή και ίση με 2 g και οι ποσότητες του καταλύτη και του SiC μεταβάλλονταν αναλόγως. Επιπλέον από το σχήμα φαίνεται το πάχος των κυλινδρικών δακτυλίων, το οποίο είναι 7 χιλιοστά. Οι ζώνες που δημιουργούνται από τις ίνες χαλαζία θεωρείται ότι έχουν αμελητέο πάχος καθώς ο όγκος τους συρρικνώνεται όσο πιέζονται και τείνουν να έρθουν σε μορφή σκόνης. Τέλος, εκείνο που δεν υποδηλώνεται στο παραπάνω σχήμα είναι το θερμοστοιχείο που διέρχεται μέσω του μικροαντιδραστήρα. Η μέτρηση της θερμοκρασίας του μικροαντιδραστήρα καταγράφεται με δύο διαφορετικά θερμοστοιχεία. Το ένα μετρά την θερμοκρασία που αποκτά εξωτερικά ο μικροαντιδραστήρας και βρίσκεται περίπου στο κέντρο του και κάθετα με τον άξονά του και το δεύτερο εισέρχεται μέσω μιας ειδικής κυλινδρικής εσοχής στο εσωτερικό του και φτάνει πάλι περίπου μέχρι το κέντρο του, όπου και βρίσκεται η καταλυτική κλίνη. Λόγω της κυλινδρικής αυτής εσοχής τα κυλινδρικά δακτυλίδια πρέπει να είναι διάτρητα, ώστε να μπορεί να περάσει διαμέσου τους το θερμοστοιχείο. Το πώς είναι τοποθετημένα τα θερμοστοιχεία στο σύστημα φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 18: Ο φούρνος μέσα στον οποίο είναι τοποθετημένος ο μικροαντιδραστήρας, Τα θερμοστοιχεία που μετρούν την θερμοκρασία του μικροαντιδραστήρα είναι τοποθετημένα κάθετα και παράλληλα με τον άξονα του φούρνου και αγγίζουν το κέντρο του μικροαντιδραστήρα.

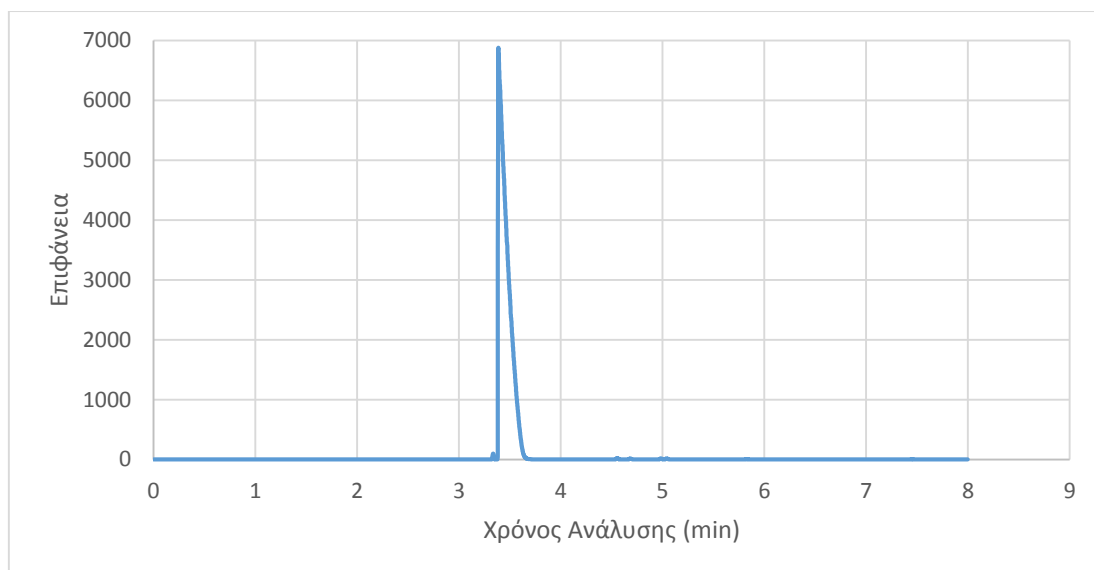
2.4 Η ανίχνευση των προϊόντων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας

Αφού το μίγμα του κ-Βουτανίου εισέλθει στον μικροαντιδραστήρα και μετατραπεί στα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης, εξέρχεται από αυτόν και οδηγείται για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Η ανάλυση που πραγματοποιείται διαρκεί 8 λεπτά και κατά σειρά έκλουσης τα εξής μόρια: 1) μεθάνιο, 2) αιθάνιο, 3) αιθυλένιο, 4) προπάνιο, 5) προπυλένιο, 6) ισο-Βουτάνιο και 7) κ-Βουτάνιο. Η κορυφή του ισο-Βουτανίου αντιμετωπίζεται ως επιμόλυνση που υπάρχει στην φιάλη του κ-Βουτανίου και οφείλεται πιθανώς σε αντιδράσεις ισομερίωσης. Η συγκέντρωσή του όμως παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων και δεν εμφανίζεται διαφορά ανάμεσα στην συγκέντρωση που μετράται κατά την περιφερειακή και κατά την δια μέσω μικροαντιδραστήρα παροχή του κ-Βουτανίου. Ο αέριος χρωματογράφος κατά την ολοκλήρωση της ανάλυσης εμφανίζει ένα χρωματογράφημα στο οποίο ο x-άξονας αντιπροσωπεύει τον χρόνο έκλουσης και ο y-άξονας την μετρούμενη επιφάνεια. Τα αποτελέσματα του γραφήματος

παρουσιάζονται και σε πίνακα που περιέχει τις αντίστοιχες τιμές. Η ανίχνευση των προϊόντων πραγματοποιείται με την βοήθεια ανιχνευτή FID, ο οποίος έχει ρυθμιστεί από την εταιρία κατασκευής του να αναγνωρίζει υδρογονάνθρακες που περιέχουν από ένα έως πέντε άτομα άνθρακα, C₁-C₅. Ο χρωματογράφος είναι ακόμη εφοδιασμένος και με δύο TOC ανιχνευτές, εκ των οποίων ο ένας μπορεί να ανιχνεύσει υδρογόνο και ο άλλος άζωτο. Όπως είναι φανερό η ανάγκη για βαθμονόμηση του συστήματος προτού ξεκινήσουν οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν αναγκαία, τόσο για τον προσδιορισμό του χρόνου έκλουσης κάθε συστατικού, όσο και για την μετατροπή των μετρούμενων από το GC περιοχών σε συγκεντρώσεις για το κάθε συστατικό. Παρόλα αυτά ένα καθοριστικό πείραμα που θα έπρεπε να πραγματοποιηθεί πριν και από την βαθμονόμηση ήταν η εξακρίβωση ότι τα αδρανή υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την πλήρωση του μικροαντιδραστήρα ήταν όντως αδρανή και δεν θα δημιουργούσαν παρεμβολές στα χρωματογραφήματα που θα λαμβάνονταν από το GC. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε αρχικά το λεγόμενο πείραμα τυφλού δείγματος.

2.5 Το πείραμα τυφλού δείγματος.

Η παραπάνω μέτρηση πραγματοποιήθηκε ώστε να εξακριβωθεί αν τα αδρανή υλικά που χρησιμοποιούνται συνησφέρουν στις παρατηρούμενες κορυφές που συλλέγονται από το φάσμα έκλουσης του αέριου χρωματογράφου. Για την διεξαγωγή του πειράματος ο μικροαντιδραστήρας πληρώθηκε σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφηκε προηγουμένως και στην θέση της καταλυτικής κλίνης προστέθηκαν 2 g SiC, δηλαδή καθόλου καταλύτης. Στη συνέχεια κ-Βουτάνιο διαβιβάστηκε στο σύστημα αρχικά περιφερειακά και στη συνέχεια δια μέσω του αντιδραστήρα. Το αποτέλεσμα της μέτρησης αυτής παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί, η οποία αποτελεί το χρωματογράφημα που συλλέχθηκε.



Εικόνα 19: Χρωματογράφημα τυφλού δείγματος

Όπως φαίνεται και από την εικόνα καμία κορυφή δεν ανιχνεύτηκε πριν τα 3,5 λεπτά, περιοχή στην οποία εστιάστηκε η ανάλυση. Ωστόσο καταγράφηκε η δημιουργία ορισμένων προϊόντων σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης που πιθανολογείται ότι αποτελούν προϊόντα της διάσπασης του βουτανίου τα οποία στη συνέχεια συμπυκνώνονται. Η παρατήρηση αυτή, δηλαδή η ανίχνευση προϊόντων C₅-C₁₀ έχει διατυπωθεί και στην βιβλιογραφία, ως ένδειξη διάσπασης μέσω του διμοριακού μηχανισμού. Παρόλα αυτά οι κορυφές αυτές βρίσκονται εκτός της περιοχής ενδιαφέροντος και για τον λόγο αυτό δεν λαμβάνονται υπόψιν. Στην περίπτωση αυτή μπορούν να δοκιμαστούν και άλλα αδρανή υλικά, όπως για παράδειγμα είναι η άμμος και να διαπιστωθεί αν τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν είναι διαφορετικά, ώστε να προταθούν βελτιώσεις για το υπάρχον σύστημα.

2.6 Η βαθμονόμηση του συστήματος

Η βαθμονόμηση του συστήματος έγινε με την βοήθεια ενός προτύπου μίγματος αερίων. Το μίγμα των αερίων προμηθεύτηκε από την εταιρία Air Products κατόπιν παραγγελίας και είχε την εξής χημική σύσταση κατά mol : 0,5% κ-Βουτάνιο, 0,5% ι-Βουτάνιο, 0,5% Προπάνιο, 1% Αιθάνιο και 1,5% Μεθάνιο.

Ο μικροαντιδραστήρας πληρώθηκε και πάλι με 2 g SiC, ώστε να μην πραγματοποιηθεί η πυρόλυση του αέριου μίγματος και στο σύστημα διοχετεύτηκαν τόσο περιφεριακά όσο και δια μέσω του αντιδραστήρα 5, 10, 15 και 20 ml/min από το πρότυπο μίγμα αερίων σε θερμοκρασία 500 °C. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι συντελεστές απόκρισης(Response Factors-RF) για κάθε ένα από τα συστατικά του μίγματος σε σχέση με το κ-Βουτάνιο. Η σχέση που συνδέει τις μετρούμενες περιοχές από τον αέριο χρωματογράφο σε σχέση με την συγκέντρωση των ειδών που εισάγονται στο σύστημα είναι η εξής:

$$RF = \frac{\frac{\text{Περιοχή (i)}}{\text{Περιοχή (j)}}}{\frac{\text{Συγκέντρωση (i)}}{\text{Συγκέντρωση (j)}}}$$

Στην παραπάνω σχέση η συγκέντρωση του κάθε είδους υπολογίζεται με βάση τον νόμο των ιδανικών αερίων, αφού οι πιέσεις είναι μικρές και η θερμοκρασία αρκετά υψηλή. Συγκεκριμένα,

$$\text{Συγκέντρωση (i)} = \frac{\text{Μερική Πίεση (i)}}{zRT}$$

όπου το z εκφράζει τον συντελεστή συμπίεστικότητας και για το συγκεκριμένο μίγμα αερίων το οποίο θεωρήθηκε ιδανικό ισούται με την μονάδα και το R την παγκόσμια σταθερά των αερίων . Επομένως αφού υπολογιστεί το μολαρικό κλάσμα του κάθε συστατικού και πολλαπλασιαστεί με την πίεση που καταγράφηκε για την κάθε μέτρηση υπολογίζεται η μερική πίεση του κάθε συστατικού του μίγματος και κατ' επέκταση και η συγκέντρωσή του. Το μολαρικό κλάσμα για το κάθε συστατικό ισούται με τα γραμμομόρια του συστατικού προς τα συνολικά γραμμομόρια του μίγματος. Εφόσον γνωρίζουμε την % κατά mol περιεκτικότητα του μίγματος, την ροή του προτύπου που κάθε φορά διοχετεύεται στο σύστημα και την πυκνότητα του κάθε συστατικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπολογίζεται η ποσότητα των mol κάθε συστατικού που διοχετεύεται κάθε στιγμή στο σύστημα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τους παράγοντες απόκρισης συνοψίζονται στο κεφάλαιο των

αποτελεσμάτων. Με τον υπολογισμό των παραγόντων αυτών γίνεται εφικτή η μετατροπή των μετρούμενων περιοχών από το GC στις συγκεντρώσεις. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στο αέριο πρότυπο μίγμα δεν περιλαμβάνονταν τα αέρια αιθυλένιο και προπένιο. Στο σημείο αυτό γίνεται η παραδοχή ότι οι παράγοντες απόκρισης για τα δύο αυτά προϊόντα θα είναι ίδιες με τους αντίστοιχους παράγοντες που υπολογίστηκαν για το αιθάνιο και το προπάνιο.

Για να επιτευχθεί η μετατροπή των περιοχών για κάθε ένα από τα συστατικά του συστήματος σε συγκεντρώσεις είναι αναγκαίες οι εξής τιμές: α) η θεωρητική συγκέντρωση του κ-βουτανίου που εισάγεται στο σύστημα, β) η μετρούμενη επιφάνεια του κ-βουτανίου που εγκαταλείπει το σύστημα χωρίς να έχει αντιδράσει, γ) ο αντίστοιχος παράγοντας απόκρισης και δ) η μετρούμενη επιφάνεια του συστατικού, του οποίου η συγκέντρωση πρόκειται να προσδιοριστεί. Πρακτικά εφαρμόζεται ο τύπος με την διαφορά ότι η συγκέντρωση του κ-Βουτανίου υπολογίζεται θεωρητικά με βάση την θερμοκρασία που πραγματοποιείται η αντίδραση, την ροή του κ-Βουτανίου και την πίεση που επικρατεί στον αντιδραστήρα. Επιπλέον γίνεται η παραδοχή ότι αφού η μετατροπή του κ-Βουτανίου είναι πολύ μικρή, αξίζει να σημειωθεί ότι για να επιτευχθεί πυρόλυση ακολουθώντας μονομοριακό μηχανισμό πρέπει η συνολική μετατροπή να μην ξεπερνά το 1%, η επιφάνεια που αντιστοιχεί στην μετρούμενη ποσότητα του κ-Βουτανίου που δεν έχει αντιδράσει ταυτίζεται με εκείνη που θα καταγραφόταν σε περίπτωση που το κ-Βουτάνιο διερχόταν δια μέσω του αντιδραστήρα χωρίς να αντιδρά. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται σφάλματα που θα μπορούσαν να προκύψουν λόγω της παρατηρούμενης πτώσης πίεσης που παρατηρείται κατά μήκος του αντιδραστήρα, ως αποτέλεσμα της πλήρωσής του. Υπενθυμίζεται ότι η συνήθης πτώση πίεσης που καταγράφεται είναι 0,4 με 0,6 bar, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την καταγραφή διαφοράς 1-2% ανάμεσα στην μέτρηση που έχει πραγματοποιηθεί περιφερειακά του μικροαντιδραστήρα και σε εκείνη που έχει πραγματοποιηθεί κατά την διέλευση του μέσω του μικροαντοδραστήρα, νούμερο που δεν δικαιολογείται από τις χαμηλές μετατροπές που επιτυγχάνονται, οι οποίες κυμαίνονται από 0,2% έως 0,9%.

2.7 Έλεγχος σταθερότητας και αναπαραγωγιμότητας του συστήματος

Με στόχο να εξακριβωθεί το αν το σύστημα του αντιδραστήρα-αέριου χρωματογράφου είναι σταθερό και να αποφασισθεί αν οι μετρήσεις που πραγματοποιούνται είναι αντιπροσωπευτικές και αληθείς διεξήχθησαν δύο διαφορετικά πειράματα. Το ένα αφορούσε στην συλλογή πολλών μετρήσεων όταν το κ-Βουτάνιο διερχόταν μέσω του μικροαντιδραστήρα, ο οποίος είχε πληρωθεί μόνο με καρβίδιο του πυριτίου και καθόλου καταλύτη και το άλλο αφορούσε την επανάληψη μιας ολοκληρωμένης πειραματικής σε δύο διαφορετικές ημέρες. Σχετικά με το πρώτο πείραμα, εκείνο που αφορούσε την σταθερότητα διαδοχικών μετρήσεων, ο αντιδραστήρας πληρώθηκε και πάλι με 2 g SiC και ελήφθησαν 13 διαδοχικές μετρήσεις στους 500 °C. Αναφορικά με το δεύτερο πείραμα και τον έλεγχο της αναπαραγωγισιμότητας του συστήματος ο αντιδραστήρας πληρώθηκε με 20 mg από τον εμπορικό ζεόλιθο ZSM-5 και 1,980 g SiC και η ροή του κ-Βουτανίου ορίστηκε στα 50 ml/min. Τρεις μετρήσεις ελήφθησαν για κάθε μια από τις τέσσερις θερμοκρασίες, 500, 490, 480, 510 °C και ακόμη τρεις στους 500 °C, όπου ήταν η θερμοκρασία έναρξης του πειράματος. Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 3 ώρες και τα αποτελέσματα των δύο αυτών πειραμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων.

2.8 Η πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εκτός των πειραμάτων που αναφέρθηκαν προηγουμένως και αφορούσαν την σταθερότητα και αξιοπιστία του συστήματος, πραγματοποιηθήκαν και δύο σειρές πειραματικών μετρήσεων, βάση των οποίων έγινε η εκτίμηση της κινητικής και της απενεργοποίησης που παρουσίασαν οι δύο εμπορικοί καταλύτες, αλλά και κάποιες μετρήσεις που αφορούσαν τους εργαστηριακά παρασκευασμένους νανοζεόλιθους.

Με στόχο την μελέτη της κινητικής, μια συγκεκριμένη ποσότητα από κάθε καταλύτη χρησιμοποιήθηκε για την καταλυτική διάσπαση κ-Βουτανίου το οποίο διοχετευόταν στο σύστημα με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις: 50, 75 και 100 ml/min. Οι μετρήσεις της καταλυτικής διάσπασης δεν αφορούσαν σε μια αλλά σε τέσσερις θερμοκρασίες οι οποίες ενώ αρχικά επιλέχθηκαν να είναι οι 500, 490, 480 και 510 °C, αποφασίστηκε στη συνέχεια να τροποποιηθούν σε 480, 470, 460 και 450 °C, έτσι ώστε

να διαπιστωθεί αν είναι εφικτή η πραγματοποίηση αυτής της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτι που πιθανώς να συνέφερε την βιομηχανία από άποψη εξοικονόμησης ενέργειας και κόστους. Η διαδοχή των πειραματικών μετρήσεων είχε λοιπόν ως εξής:

- 1) Αρχικά γινόταν έλεγχος για τυχόν ακαθαρσίες-υπολείμματα από προηγούμενες μετρήσεις μέσω διαβίβασης αζώτου παροχής 60 ml/min.
- 2) Μέτρηση της συγκέντρωσης του κ-Βουτανίου όταν αυτό διερχόταν περιφερειακά του αντιδραστήρα και ταυτοχρόνως έλεγχος της σταθερότητας των καταγραφόμενων ενδείξεων.
- 3) Καταλυτική Πυρόλυση σε θερμοκρασία 480 °C (καταγραφή 3 μετρήσεων)
- 4) Αλλαγή της θερμοκρασίας του φούρνου και ρύθμισή του στους 470 °C και στη συνέχεια πυρόλυση στη θερμοκρασία αυτή (καταγραφή 3 μετρήσεων)
- 5) Μείωση της θερμοκρασίας στους 460 °C και αντίδραση σε αυτή (και πάλι συλλογή 3 μετρήσεων)
- 6) Περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας στους 450 °C και λήψη τριών χρωματογραφημάτων
- 7) Αύξηση της θερμοκρασίας φούρνου στους 480 °C και επανάληψη των τριών μετρήσεων που λήφθηκαν στην αρχή.
- 8) Καθαρισμός του συστήματος με διαβίβαση αζώτου παροχής 60 ml/min μέχρις ότου να μην πραγματοποιείται η ανίχνευση καμίας κορυφής μέσω του FID ανιχνευτή.

Ο αέριος χρωματογράφος πραγματοποιεί έναν συγκεκριμένο αριθμό εγχύσεων, του μίγματος που εξέρχεται από τον μικροαντιδραστήρα στην χρωματογραφική στήλη. Όταν πραγματοποιηθεί και η τελευταία έγχυση, στα 1,2 λεπτά ανάλυσης, τότε η θερμοκρασία μεταβάλλεται μέσω του διαθέσιμου λογισμικού, έτσι ώστε η μεταβολή της θερμοκρασίας να μην επηρεάσει την τελευταία μέτρηση. Οι μετρήσεις που λαμβάνονται για κάθε θερμοκρασία είναι 3, διότι μπορεί μεν το σύστημα γρήγορα να φτάνει στην επιθυμητή θερμοκρασία, όταν σε αυτή επιβληθεί κάποιου είδους αλλαγή, η πρώτη όμως μέτρηση που λαμβάνεται στη νέα θερμοκρασία φαίνεται να παρουσιάζει κάποια υπέρβαση σε σχέση με τις αυτές που ακολουθούν. Έτσι η πρώτη μέτρηση με μια νέα θερμοκρασία δεν λαμβάνεται υπόψιν στους υπολογισμούς, αλλά

χρησιμοποιείται έτσι ώστε να δώσει στο σύστημα τον απαιτούμενο χρόνο για να έλθει σε νέα κατάσταση ισορροπίας.

Ο λόγος που η μέτρηση στους 480 °C επαναλαμβάνεται και στο τέλος σχετίζεται με την απενεργοποίηση του καταλύτη αλλά και με το γεγονός ότι οι αρχικές τρεις πρώτες μετρήσεις στους 480 °C, οποιαδήποτε και αν είναι η ποσότητα του καταλύτη ή η συγκέντρωση του αντιδρώντος μορίου (δηλαδή ανεξάρτητα με το αν οι συνθήκες που επικρατούν επιτρέπουν την μονομοριακή διάσπαση), ακολουθούν τον διμοριακό μηχανισμό διάσπασης. Η δεύτερη διαπίστωση φαίνεται να είναι αποτέλεσμα του ότι κατά την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης τα τύπου Brønsted καταλυτικά κέντρα έχουν μεγάλη συγκέντρωση με αποτέλεσμα να ευνοείται ο διμοριακός μηχανισμός, ο οποίος όμως με την σειρά του προκαλεί την απενεργοποίηση ορισμένων κέντρων, μειώνοντας την συγκέντρωσή τους με αποτέλεσμα να ευνοείται στη συνέχεια ο μονομοριακός μηχανισμός. Επομένως οι 3 πρώτες μετρήσεις που λαμβάνονται σε κάθε πείραμα δεν θεωρείται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και έτσι πρέπει να επαναληφθούν. Ο λόγος που η επανάληψη αυτή δεν γίνεται αμέσως μετά τις τρεις αυτές μετρήσεις, αλλά γίνεται στο τέλος, αφού έχουν προηγηθεί οι μετρήσεις στις υπόλοιπες θερμοκρασίες, είναι γιατί με τον τρόπο αυτό είναι εφικτός ο προσδιορισμός μείωσης της μετατροπής του κ-Βουτανίου, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο απενεργοποίησης του καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα καταλυτικά σωματίδια βρίσκονται επί 1 ώρα περίπου στην θερμοκρασία κατάλυσης, προτού ξεκινήσει η δια μέσω αντιδραστήρα διαβίβαση του αερίου (λόγω του καθαρισμού και της μέτρησης της περιφερειακής συγκέντρωσής) και η διάρκεια των πειραμάτων καταλυτικής πυρόλυσης διαρκεί συνολικά 3 περίπου ώρες. Επομένως η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι αναμενόμενη, ειδικά για τις ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν.

Τόσο για τον ZSM-5 όσο και για τον HY ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με την μόνη διαφορά ότι για τα ίδια πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 20 mg από τον ζεόλιθο ZSM-5 και 65 mg από τον HY αντίστοιχα.

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για την περίπτωση των παρασκευασμένων εργαστηριακά νανο-ζεόλιθων Υ. Όπως θα αναλυθεί και στο παρακάτω κεφάλαιο που αφορά την προετοιμασία των δειγμάτων, φαίνεται ότι οι

ζεόλιθοι που παρασκευάστηκαν, ενώ αρχικά ήταν κρυσταλλικοί, κατά τις διεργασίες που ακολούθησαν με στόχο την απομάκρυνση του νατρίου που περιείχαν, αμορφοποιήθηκαν. Ωστόσο έγινε έλεγχος των καταλυτικών ιδιοτήτων τους, χωρίς όμως να γίνει υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων τους. Για τον λόγο αυτό για τροφοδοσία βουτανίου 75 ml/min ο μικροαντιδραστήρας πληρώθηκε με 75 mg καταλυτικών νανοσωματιδίων. Το 36% των σωματιδίων είχαν υποστεί τρεις φορές την διαδικασία της ιοντοεναλλαγής και το υπόλοιπο 64% δύο. Οι μετρήσεις για την απόδοση τους στην διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί έως τώρα, με την διαφορά ότι προστέθηκε μια ακόμη ανάλυση στους 500 °C. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος παρατίθενται και σχολιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Επιπλέον για τους δύο εμπορικούς νανοζεόλιθους που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκαν και δύο πειράματα με στόχο την μελέτη της απενεργοποίησης που παρουσιάζουν. Στα δύο πειράματα χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα καταλύτη, έτσι ώστε να είναι εφικτή και η σύγκριση των δύο καταλυτών από άποψης μετατροπής, αλλά και ταχύτητας απενεργοποίησης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 65 mg από το κάθε δείγμα, τα οποία τοποθετήθηκαν στον μικροαντιδραστήρα και εκτέθηκαν σε θερμοκρασία 500 °C, η οποία παρέμεινε σταθερή για όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Η ροή του κ-Βουτανίου ρυθμίστηκε στα 75 ml/min και αφού αρχικά έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης του κ-Βουτανίου κατά την περιφερειακή διαβίβασή του, η διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης ξεκίνησε και διήρκεσε 9 ώρες για την περίπτωση του ZSM-5 και 3,6 ώρες για την περίπτωση του HY. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων καταγραφόταν κάθε 20 λεπτά η συγκέντρωση των προϊόντων και του εναπομείναντος κ-Βουτανίου του συστήματος. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων.

2.9 Η προετοιμασία των δειγμάτων

Το συγκεκριμένο υποκεφάλαιο ασχολείται με την προετοιμασία που πραγματοποιήθηκε στα εμπορικά δείγματα των καταλυτών πριν την έναρξη των

καταλυτικών πειραμάτων, αλλά και την προσπάθεια σύνθεσης νανοζεόλιθων Y με δύο διαφορετικές μεθόδους.

Και οι δύο εμπορικοί καταλύτες είχαν προμηθευτεί από την εταιρία Zeolyst. Ο ζεόλιθος ZSM-5 (CBV 2314) χαρακτηρίζεται από αναλογία Si/Al =11,5 και βρίσκεται σε αμμωνιακή μορφή. Συγκεκριμένα το αρνητικό φορτίο που αναπτύσσεται μέσα στο πλέγμα του έχει εξισορροπηθεί με την δέσμευση θετικών αμμωνιακών ιόντων. Για την ενεργοποίηση των καταλυτικών του κέντρων απαιτείται η απομάκρυνση των αμμωνιακών αυτών ιόντων, η οποία πραγματοποιείται μέσω της θέρμανσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, όπου μόρια αμμωνίας εγκαταλείπουν το πλέγμα, αφήνοντας κατιόντα υδρογόνου στη θέση τους. Συγκεκριμένα, η ενεργοποίηση του ζεόλιθου ZSM-5 πραγματοποιήθηκε μέσω της θέρμανσής του στους 500 °C, σε περιβάλλον αέρα, για 6 ώρες. Ο ζεόλιθος τοποθετήθηκε σε οβάλ κεραμικά σκαφίδια αφού πρώτα είχε λειοτριβηθεί ώστε τυχόν συσσωματώματα που πιθανόν είχαν δημιουργηθεί στην κύρια μάζα του να μειωθούν σε μέγεθος για μια πιο ομαλή θέρμανση. Μετά την διαδικασία της θέρμανσης που πραγματοποιήθηκε, συλλέχθηκε το φάσμα περίθλασης ακτίνων X του υλικού, ώστε να διαπιστωθεί αν είναι κρυσταλλικό ή έχει αμορφοποιηθεί. Το διάγραμμα που προέκυψε παρουσιάζεται στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων που ακολουθεί.

Ο ζεόλιθος HY (CBV 400) περιείχε σε αντίθεση με τον ζεόλιθο ZSM-5 κατιόντα νατρίου σε περιεκτικότητα περίπου 2% για την αντιστάθμιση του αρνητικού του φορτίου. Η διαδικασία που απαιτείται για την απομάκρυνση του νατρίου φαίνεται να είναι περισσότερο πολύπλοκη και χρονοβόρα σε σχέση με εκείνη που εφαρμόζεται για την επεξεργασία του ZSM-5. Πιο αναλυτικά, απαιτεί την πραγματοποίηση μιας διεργασίας ιονοεναλλαγής κατά την οποία τα ιόντα νατρίου του πλέγματος θα αντικατασταθούν από άλλα ιόντα παρόμοιας ιοντικής ακτίνας τα οποία θα προσδεθούν στο πλέγμα και στη συνέχεια με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία θα απομακρυνθούν, όπως αντίστοιχα έγινε στην περίπτωση του ZSM-5 ζεόλιθου. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκε διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl), συγκέντρωσης 1M το οποίο θερμάνθηκε στους 80 °C σε ποτήρι ζέσεως υπό ανάδευση. Όταν το διάλυμα έφτασε στην επιθυμητή θερμοκρασία ικανή ποσότητα ζεόλιθου NaY τοποθετήθηκε στο ποτήρι ζέσεως και αφέθηκε για 4 ώρες. Στη συνέχεια

ακολούθησε διήθηση του διαλύματος υπό κενό, ώστε τα καταλυτικά σωματίδια να διαχωριστούν από την υδατική φάση. Μετά την ολοκλήρωση της διήθησης το διηθητικό χαρτί τοποθετήθηκε σε φούρνο αέρα στους 120 °C, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία, για 30 περίπου λεπτά. Στη συνέχεια ο ζεόλιθος σε στερεή πλέον μορφή συλλέχθηκε, λειοτριβήθηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο αέρα, όπου και θερμάνθηκε στους 450 °C για 6 ώρες ώστε και πάλι τα αμμωνιακά ιόντα, που αντικατέστησαν μέσω της ιονοεναλλαγής τα ιόντα νατρίου να απομακρυνθούν, αφήνοντας στην θέση τους κατιόντα υδρογόνου. Όταν το υλικό παραλήφθηκε την επόμενη μέρα μελετήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ, ώστε να εξακριβωθεί αν παρέμεινε κρυσταλλικό και τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων.

Σύμφωνα με τα αναγραφόμενα στοιχεία του εμπορικού ζεόλιθου η αρχική μορφή στην οποία διατίθεται, η οποία περιέχει νάτριο χαρακτηρίζεται από αναλογία Si/Al =3,4. Όπως αναφέρθηκε και στην βιβλιογραφία σε ένα ζεολιθικό δείγμα όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του αλουμινίου, δηλαδή όσο μικρότερος είναι ο λόγος Si/Al, τόσο πιο εύκολο είναι να δημιουργηθούν κατά την θέρμανση είδη εξωπλεγματικού αλουμινίου, λόγω της απομάκρυνσης ποσότητας του αρχικού αλουμινίου. Επομένως στην περίπτωση αυτή, το να χρησιμοποιηθεί για τους απαιτούμενους υπολογισμούς ο αρχικά εκτιμώμενος λόγος Si/Al είναι επισφαλές. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε ICP ανάλυση για τον προσδιορισμό της ποσότητας των ειδών Si και Al και βρέθηκε ότι μετά την διαδικασία της ιονοεναλλαγής και της έψησης ο λόγος Si/Al ήταν 2,39.

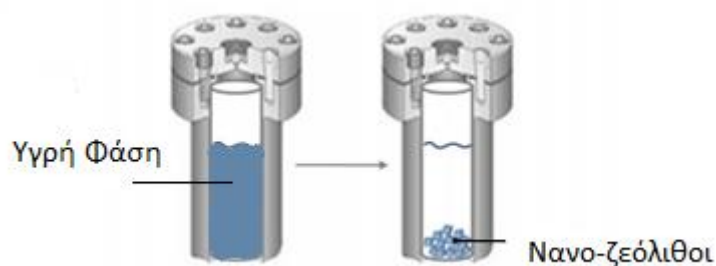
2.10 Παρασκευή νανο-ζεόλιθου Y

Δύο διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν με στόχο την παρασκευή του νανο-ζεόλιθου Y, η μέθοδος των διαλυμάτων και η μέθοδος Linde, οι οποίες επιλέχθηκαν από τον IZA.

Για την πρώτη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια, τα οποία προμηθεύτηκαν από την εταιρία Sigma Aldrich: Ludox (HS-40 colloidal silica 40wt% suspension in water), Aluminum Isopropoxide, Tetramethylammonium hydroxide (solution 25% wt σε νερό) και Tetramethylammonium hydroxide pentahydrate 97% και απιονισμένο των οποίων οι ποσότητες επιλέχθηκαν έτσι ώστε κατά τη σύνθεση να τηρείται η αναλογία $0,501 (\text{TMA})_2\text{O} : 1,000 \text{SiO}_2 : 0,331 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0,003\text{Na}_2\text{O} : 55,57 \text{H}_2\text{O}$. Το TMAOH μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε μορφή διαλύματος, είτε στη στερεά μορφή του, η οποία περιέχει 5 μόρια νερού, με την διαφορά ότι οι ποσότητες των αντιδραστηρίων μεταβάλλεται.

Αρχικά σε ένα πλαστικό ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται το απιονισμένο νερό και το TMAOH και αναδεύονται με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Στη συνέχεια η απαιτούμενη ποσότητα Aluminum Isopropoxide ζυγίζεται και στη συνέχεια λειοτριβείται έτσι ώστε να διαλυθούν τυχόν συσσωματώματα που έχουν δημιουργηθεί. Αυτό είναι αναγκαίο γιατί η υδρόλυση του αλουμινίου είναι μια πολύ αργή και πολύπλοκη διαδικασία και όσο το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει τόσο η πραγματοποίηση της δυσχεραίνει. Αφού λειοτριβηθεί στη συνέχεια αρχίζει να προστίθεται πολύ αργά στο υπό ανάδευση υδατικό διάλυμα και σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στη συνέχεια το διφασικό διάλυμα που προκύπτει, αφού το ΑΛΣ δεν έχει διαλυτοποιηθεί αλλά βρίσκεται σε στερεή κατάσταση, αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 1 ώρα. Στο πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος το διάλυμα έχει γίνει διαυγές και είναι εμφανές ότι η υδρόλυση του ΑΛΣ έχει ολοκληρωθεί. Τότε ξεκινά και η προσθήκη του Ludox, το οποίο αποτελεί πηγή πυριτίας, σταγόνα - σταγόνα. Ο λόγος που η προσθήκη γίνεται με τον συγκεκριμένο τρόπο είναι διότι λόγω της ύπαρξης του TMAOH, το οποίο θεωρείται ότι λειτουργεί σαν μήτρα πυρήνωσης, όταν η ποσότητα του πυριτίου προστίθεται πολύ αργά σε ένα μέσο στο οποίο επικρατεί έντονη ανάδευση θεωρείται ότι διασπείρεται γρήγορα στην κύρια μάζα του υγρού και με τον τρόπο αυτό δημιουργεί πολλούς πυρήνες σύνθεσης. Αφού προστεθεί όλη η ποσότητα του Ludox το διάλυμα αφήνεται να γηρανθεί για 20 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετείται σε δύο αυτόκλειστα δοχεία, τα οποία τοποθετούνται σε κλειστό φούρνο αέρα που ρυθμίζεται στους $110\text{ }^\circ\text{C}$, όπου και παραμένει για 3 ημέρες. Στη θερμοκρασία αυτή ποσότητα του υγρού τείνει να εξατμισθεί με αποτέλεσμα η

πίεση στα αυτόκλειστα να αυξάνεται. Ο τρόπος όμως με τον οποίο είναι σφραγισμένα δεν επιτρέπει την διαφυγή των αερίων και κατ' επέκταση την εκτόνωση της πίεσης που αναπτύσσεται στο δοχείο. Για τον λόγο αυτό η παραπάνω σύνθεση εντάσσεται στις μεθόδους σύνθεσης υδροθερμικής κατεργασίας. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η μορφή των αυτόκλειστων δοχείων.



Εικόνα 20: Τα αυτόκλειστα της σύνθεσης

Μετά το πέρας των 3 ημερών ο φούρνος ανοίγεται, τα αυτόκλειστα απομακρύνονται και αφήνονται να ψυχθούν, ώστε να πραγματοποιηθεί η συλλογή των νανο-ζεόλιθων που δημιουργήθηκαν. Στη συνέχεια αποσφραγίζονται και το περιεχόμενό τους τοποθετείται σε ένα πλαστικό ποτήρι ζέσεως και ύστερα σε πλαστικά φιαλίδια που τοποθετούνται για φυγοκέντριση. Αρχικά φυγοκεντρώνονται για 15 λεπτά στις 4400 στροφές το λεπτό. Το αποτέλεσμα της πρώτης φυγοκέντρωσης είναι η δημιουργία ενός λευκού στρώματος, το οποίο οφείλεται στην καθίζηση του ιζήματος, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι οι νανο-ζεόλιθοι. Στη συνέχεια νερό προστίθεται και πάλι στα πλαστικά φιαλίδια και το σχηματισμένο ίζημα αναδεύεται ώστε να επαναδιαλυτοποιηθεί. Τα φιαλίδια τοποθετούνται και πάλι για φυγοκέντριση, αυτή τη φορά για 50 λεπτά στον ίδιο αριθμό στροφών. Ο χρόνος της φυγοκέντρωσης αυξάνει διότι τα νανο-σωματίδια παρουσιάζουν καλύτερη διασπορά στο νερό σε σχέση με το υδατικό διάλυμα της σύνθεσης με αποτέλεσμα να μην καθιζάνουν τόσο εύκολα όσο στην πρώτη φυγοκέντριση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για ακόμη μια φορά με στόχο να εξασφαλισθεί ότι η μεγαλύτερη ποσότητα της οργανικής μήτρας έχει απομακρυνθεί. Τέλος, το ίζημα που προκύπτει μετά την ολοκλήρωση και της τρίτης φυγοκέντρωσης συλλέγεται σε γυάλινο ηθμό και τοποθετείται στον φούρνο σε θερμοκρασία 120 °C για 20 λεπτά ώστε η υγρασία του να απομακρυνθεί. Αφού λειοτριβηθεί τοποθετείται για 2 ώρες στους 450 °C ώστε τα οργανικά υπολείμματα

της μήτρας να απομακρυνθούν. Το δείγμα που προκύπτει μετά την θέρμανση αναλύεται μέσω του XRD ώστε να διαπιστωθεί αν είναι κρυσταλλικό και να τακτοποιηθεί η δομή του ζεόλιθου που έχει παρασκευαστεί. Το XRD διάγραμμα που προκύπτει παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο.

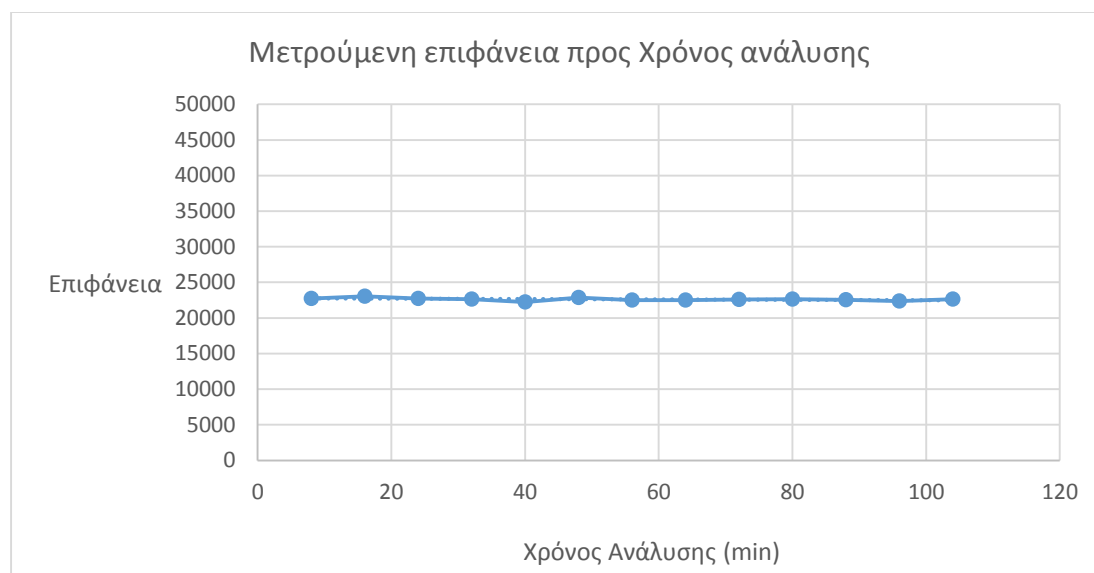
Ο νανο-ζεόλιθος Y που έχει παρασκευαστεί, ύστερα από ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία, φαίνεται να περιέχει νάτριο, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί ώστε να αναπτύξει τις καταλυτικές του ιδιότητες. Για τον σκοπό αυτό ακολουθείται η διαδικασία της ιονοεναλλαγής, όπως περιεγράφηκε για την περίπτωση του εμπορικού ζεόλιθου Y. Η διαφορά εντοπίζεται στις επαναλήψεις της διαδικασίας, στη συγκέντρωση του διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου και στις συνθήκες θέρμανσης. Συγκεκριμένα, η διαδικασία της ιονοεναλλαγής θα έπρεπε να πραγματοποιηθεί ιδανικά 3 φορές. Το διάλυμα του χλωριούχου αμμωνίου είναι 0,1 M και η ιονοεναλλαγή πραγματοποιείται στους 80 °C για μία ώρα. Αφού το δείγμα διηθηθεί υπό κενό και το ίζημα παραληφθεί θερμαίνεται στους 450 °C για 2 ώρες και συλλέγεται το φάσμα του XRD του. Ακόμη και μετά την πρώτη ιονοεναλλαγή από το XRD γράφημα φαίνεται ότι ο ζεόλιθος έχει αμορφοποιηθεί. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται στην χαμηλή Si/Al αναλογία που επιλέχθηκε αρχικά, η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων αλουμινίου το οποίο έτσι όπως απομακρύνεται το πλέγμα καταρρέει. Ωστόσο ύστερα από ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο νανο κρύσταλλοι ζεόλιθου Y και A εξακολουθούσαν να παρατηρούνται. Για τον λόγο αυτό έγινε η υπόθεση ότι το υλικό θα μπορούσε δυνητικά να παρουσιάζει καταλυτικές ιδιότητες, όχι όμως στον επιθυμητό και αναμενόμενο βαθμό. Έτσι η διαδικασία της ιονοεναλλαγής επαναλήφθηκε για ακόμη 2 φορές και τα αποτελέσματα του XRD διαγράμματος φαίνονται στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων που ακολουθεί.

3.Αποτελέσματα

3.1 Η διαπίστωση της σταθερότητας του συστήματος

Με στόχο να εξακριβωθεί το αν το σύστημα του αντιδραστήρα-αέριου χρωματογράφου είναι σταθερό και να αποφασισθεί αν οι μετρήσεις που

πραγματοποιούνται είναι αντιπροσωπευτικές και αληθείς ο μικροαντιδραστήρας πληρώθηκε μόνο με καρβίδιο του πυριτίου και αφού ο φούρνος έφτασε στους 480 °C κ-Βουτάνιο άρχισε να διαβιβάζεται σε αυτόν. Οι μετρούμενες περιοχές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



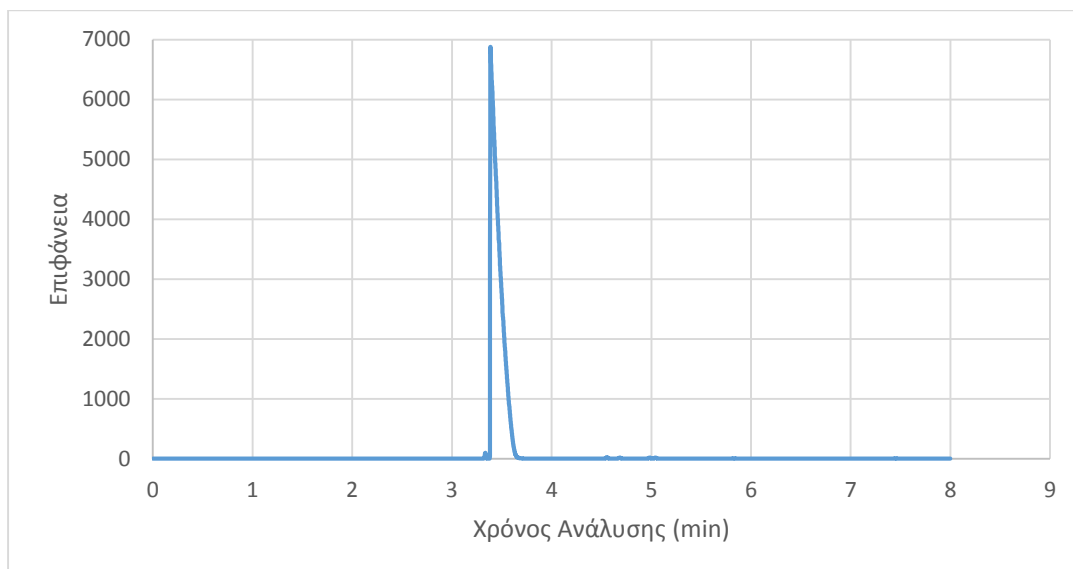
Σχήμα 8: Η σταθερότητα του συστήματος μέτρησης

Παρατηρείται ότι τα σημεία που συλλέγονται ενώνονται με μια σχεδόν ευθεία γραμμή, παράλληλη στον άξονα των χρόνων, αφού η διακύμανση των καταγραφόμενων περιοχών-συγκεντρώσεων είναι της τάξεως του 2%, κάτι που εξασφαλίζει ότι το σύστημα αντιδραστήρας-αέριος χρωματογράφος μπορεί να συλλέγει αξιόπιστες και σταθερές τιμές κατά το πέρασ του χρόνου.

3.2 Το πείραμα του τυφλού δείγματος

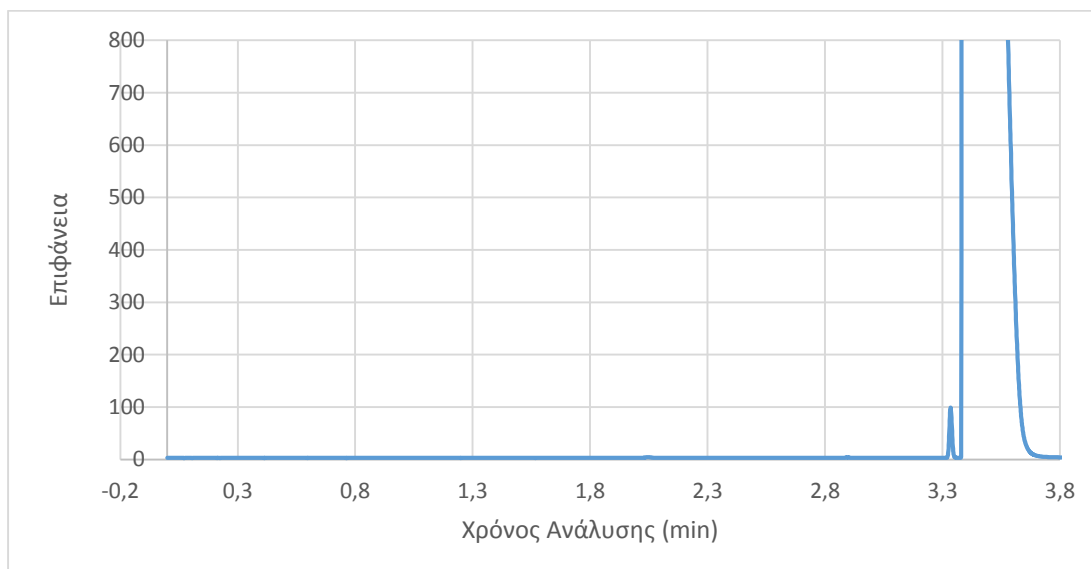
Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, ένα από τα πιο βασικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μαζί με αυτό της σταθερότητας του συστήματος ήταν εκείνο που αποδείκνυε ότι τα πληρωτικά υλικά, που χρησιμοποιούνται για την πλήρωση του μικροαντιδραστήρα δεν δημιουργούσαν κορυφές που θα μπορούσαν να αλλοιώσουν

τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε το πείραμα του τυφλού δείγματος, του οποίου το χρωματογράφημα φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 21: Χρωματογράφημα τυφλού δείγματος

Το παραπάνω γράφημα παρουσιάζεται σε μεγένθυση στην εικόνα που ακολουθεί, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί η απουσία οποιονδήποτε κορυφών στην περιοχή του χρόνου ανάλυσης στην οποία εστιάζεται η μελέτη.



Εικόνα 22: Χρωματογράφημα τυφλού δείγματος σε μεγέθυνση

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω γράφημα καμία κορυφή δεν παρατηρείται για τους χρόνους από 0 έως 3,5 περίπου, στους οποίους γίνεται η ανίχνευση των

προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης του κ-Βουτανίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αέριος χρωματογράφος ανιχνεύει τα μόρια που εκλύονται κατά αυξανόμενο μέγεθος και συνεπώς αφού το κ-Βουτάνιο ανιχνεύεται στα 3,5 περίπου λεπτά κανένα προϊόν της μονομοριακής καταλυτικής πυρόλυσής του δεν αναμένεται να εμφανιστεί σε χρόνους μεγαλύτερους από τα 3,5 λεπτά. Ωστόσο ορισμένες μικρές κορυφές εμφανίζονται σε μεγαλύτερους χρόνους, οπότε γίνεται η υπόθεση ότι οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε πολυμερισμό των μορίων του κ-Βουτανίου, ο οποίος οδηγεί στην δημιουργία προϊόντων μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. Σύμφωνα και με την βιβλιογραφία κατά την διάσπαση του κ-Βουτανίου μέσω του διμοριακού μηχανισμού μπορούν να παραχθούν προϊόντα που περιέχουν από 5 έως 10 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους (C₅-C₁₀). Συνεπώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα υλικά με τα οποία έχει πραγματοποιηθεί η πλήρωση του αντιδραστήρα είναι πραγματικά αδρανή και ασφαλή για να χρησιμοποιηθούν για τις μετρήσεις που θα ακολουθήσουν.

3.3 Η βαθμονόμηση του συστήματος

Μια από τις επόμενες κατά σειρά ενέργειες που πραγματοποιήθηκαν ήταν η βαθμονόμηση του συστήματος, έτσι ώστε οι καταγραφόμενες από τον αέριο χρωματογράφο περιοχές να μπορούν να μετατραπούν σε συγκεντρώσεις. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πρωτογενή δεδομένα που προέκυψαν από την διαβίβαση, 5, 10, 15 και 20 ml πρότυπου διαλύματος στο σύστημα του αντιδραστήρα και του αέριου χρωματογράφου, καθώς και η % σύσταση του προτύπου σε mol. Από τα παρακάτω δεδομένα εκείνα που ενδιαφέρουν για την παρούσα ανάλυση είναι εκείνα που αφορούν το κ-Βουτάνιο(N-C₄), το μεθάνιο(C₁), το αιθάνιο(C₂) και το προπάνιο(C₃).

Πίνακας 1: Πρωτογενή δεδομένα βαθμονόμησης

Παροχή Πρότυπου Διαλύματος					
		5 ml	10 ml	15 ml	20 ml
Συστατικά	% Σύσταση Προτύπου σε mol	Επιφάνεια (α.μ)	Επιφάνεια (α.μ)	Επιφάνεια (α.μ)	Επιφάνεια (α.μ)
N-C ₅	0,4982	981,2	2331,95	3001,6	3936,15
I-C ₅	0,4953	949,2	2233,7	2875,067	3767,65

N-C ₄	0,5038	860,65	1930,35	2474,667	3228,5
I-C ₄	0,4978	836,95	1913,65	2461,133	3217,45
C ₃	0,5011	645,45	1457,35	1873,133	2445,3
C ₂	1,018	887,6	1993,15	2564,167	3335,6
C ₁	1,4994	673,2	1505,2	1940,933	2527,3
Ar	94,99	-	-	-	-

όπου το (α.μ) δηλώνει ότι οι μονάδες μέτρησης της Επιφάνειας είναι αδιάστατες. Στη συνέχεια με βάση την σχέση

$$RF = \frac{\frac{\text{Περιοχή (i)}}{\text{Περιοχή (j)}}}{\frac{\text{Συγκέντρωση (i)}}{\text{Συγκέντρωση (j)}}}$$

η οποία επεξηγήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο υπολογίζονται οι παράγοντες απόκρισης (μέση τιμή) για κάθε συγκέντρωση του προτύπου, καθώς και η τυπική απόκλιση των τιμών αυτών. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2: Ο υπολογισμός των παραγόντων απόκρισης

Συστατικά	Παράγοντες απόκρισης	STD (+/-)
c3/c4	0,758869718	0,0013
c2/c4	0,511519939	0,00096
c4/c1	0,262842806	0,000782

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι οι τιμές αυτές προσεγγίζουν πολύ καλά την θεωρητική τιμή των τιμών αυτών, οι οποίες αναμένεται να είναι αντίστοιχα 3/4=0,75, 2/4=0,25 και 4/1=0,2. Επιπλέον φαίνεται ότι η τυπική απόκλιση του μέσου όρου των τιμών για κάθε παράγοντα απόκρισης είναι ικανοποιητικά μικρή και συνεπώς οι μετρήσεις μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστες και να χρησιμοποιηθούν για τους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν.

3.4 Η αναπαραγωγισιμότητα του συστήματος

Ένα επίσης μεγάλης βαρύτητας πείραμα που πραγματοποιήθηκε αφορούσε την αναπαραγωγισιμότητα του συστήματος, δηλαδή την διακύμανση των καταγραφόμενων περιοχών και κατ' επέκταση και των περιοχών που υπολογίζονται κατά την επανάληψη μιας πειραματικής μέτρησης. Για τον λόγο αυτό το ίδιο ακριβώς πείραμα πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες δύο διαφορετικά εργαστηριακά ημέρες. Συγκεκριμένα ο μικροαντιδραστήρας πληρώθηκε με 20 mg ZSM5 ζεόλιθο και στο σύστημα διοχετεύτηκαν 50 ml κ-Βουτανίου και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκρασίες 500, 490, 480, 510 °C.

Πίνακας 3: Έλεγχος της αναπαραγωγισιμότητας του συστήματος

	Πείραμα Νο.1	Πείραμα Νο.2	
T	Μέση μετατροπή	Μέση μετατροπή	
500	1,61%	1,41%	12,37%
490	1,17%	1,01%	13,98%
480	0,86%	0,74%	14,10%
510	1,94%	1,68%	13,34%
500	1,49%	1,25%	15,82%

Η παρατηρούμενη διαφορά θεωρείται ότι βρίσκεται στα πλαίσια της αναπαραγωγισιμότητας, καθώς ένας πολύ σημαντικός παράγοντας κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων είναι η πίεση που αναπτύσσεται στον

μικροαντιδραστήρα. Στα συγκεκριμένα πειράματα η καταγραφόμενη πίεση διέφερε κατά 0,2 bar.

3.5 Έλεγχος της κρυσταλλικότητας και του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικοί ζεόλιθοι ZSM5 και Y. Τα υλικά αυτά χρειάστηκαν μια προεργασία προτού χρησιμοποιηθούν για την πυρολυτική κατάλυση του κ-Βουτανίου. Παρακάτω περιγράφονται οι μέθοδοι επεξεργασίας που πραγματοποιήθηκαν καθώς και τα αποτελέσματα της ανάλυσης της δομής των υλικών αυτών.

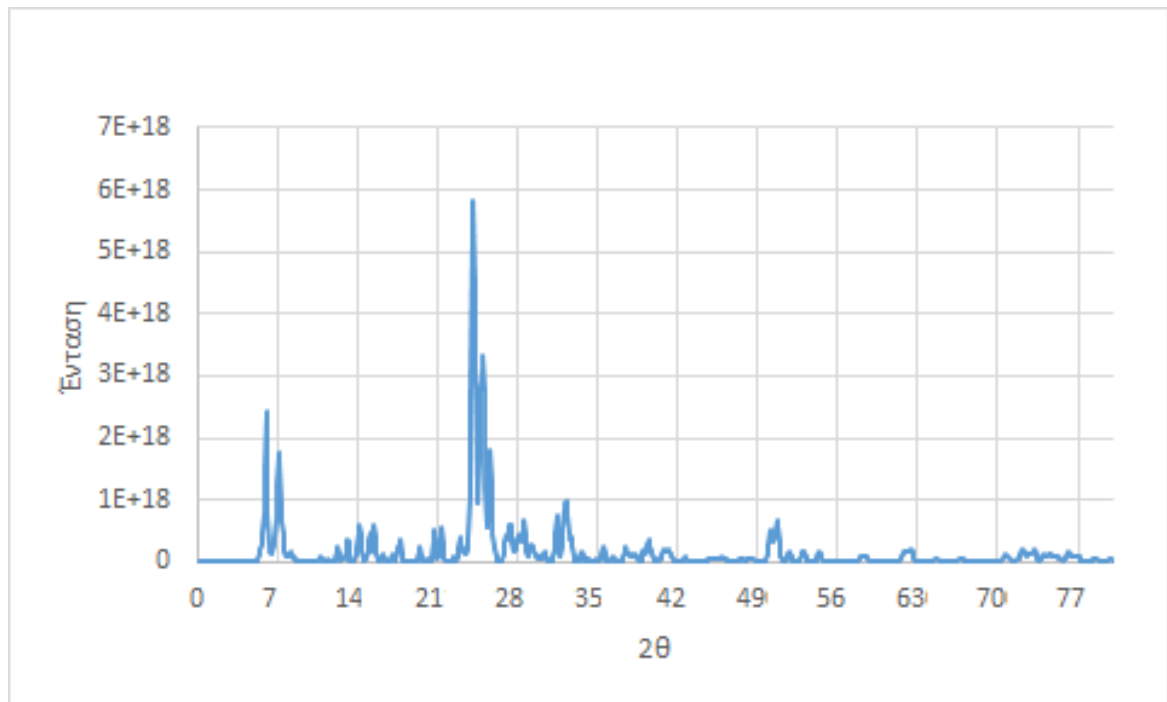
3.6 Ο ζεόλιθος ZSM-5

Ο εμπορικά διαθέσιμος ZSM-5 ζεόλιθος (CBV 2314) είχε τα χαρακτηριστικά που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4: Τα δομικά χαρακτηριστικά του εμπορικού ζεόλιθου ZSM-5

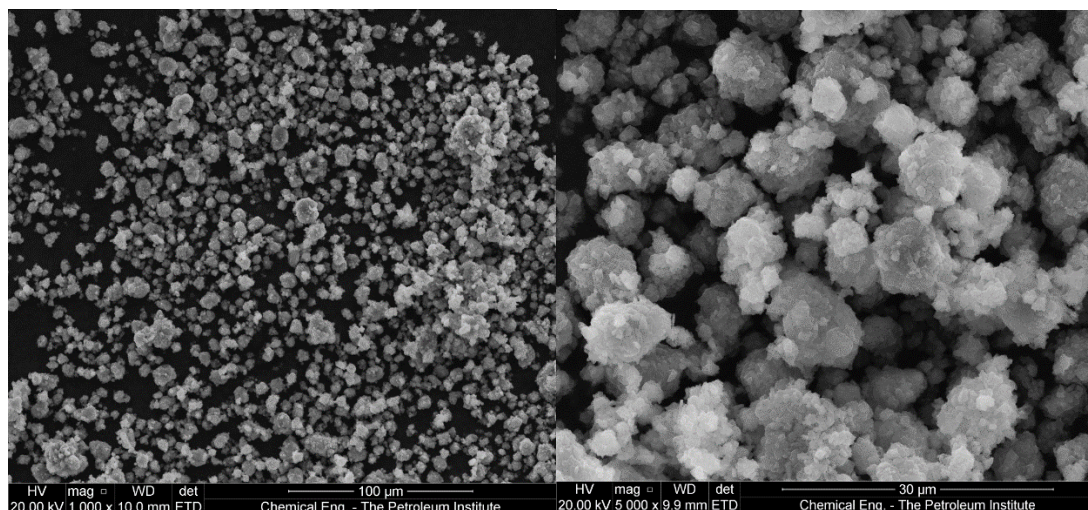
SiO₂/Al₂O₃ αναλογία κατά mole	23
Κατιόντα πλέγματος	Αμμωνιακά
Βάρος % Na₂O	0,05
Ειδική επιφάνεια (m²/g)	425

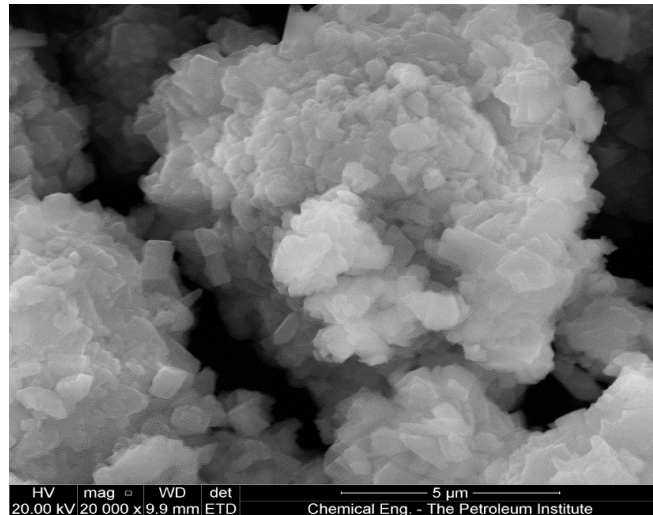
Συνεπώς η απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων ήταν απαραίτητη έτσι ώστε ο ζεόλιθος να αποκτήσει τις καταλυτικές του ιδιότητες. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μέσω της θέρμανσής του στους 500 °C, σε περιβάλλον αέρα, για 6 ώρες. Στη συνέχεια συλλέχθηκε το φάσμα περίθλασης με ακτίνες X (XRD) ώστε να διαπιστωθεί η κρυσταλλικότητα του υλικού και η καθαρότητα της φάσης. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται το φάσμα του ZSM-5 ζεόλιθου.



Εικόνα 23:Το XRD διάγραμμα του καταλυτικώς ενεργοποιημένου ζεόλιθου ZSM-5

Επιπλέον το δείγμα του εμπορικού ZSM-5 ζεόλιθου μελετήθηκε και με Σάρωση Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) χρησιμοποιώντας εστίαση 1, 5 και 20 kV. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στις εικόνες που ακολουθούν.





Εικόνα 24: Εικόνες SEM για τον έλεγχο της δομής του ZSM-5 με τη χρήση εστίασης 1, 5 και 20 kV

Με βάση τις παραπάνω εικόνες θα μπορούσε να γίνει η εκτίμηση ότι τα σωματίδια του ζεόλιθου έχουν διάμετρο περίπου 6 μm.

3.7 Ο ζεόλιθος Y

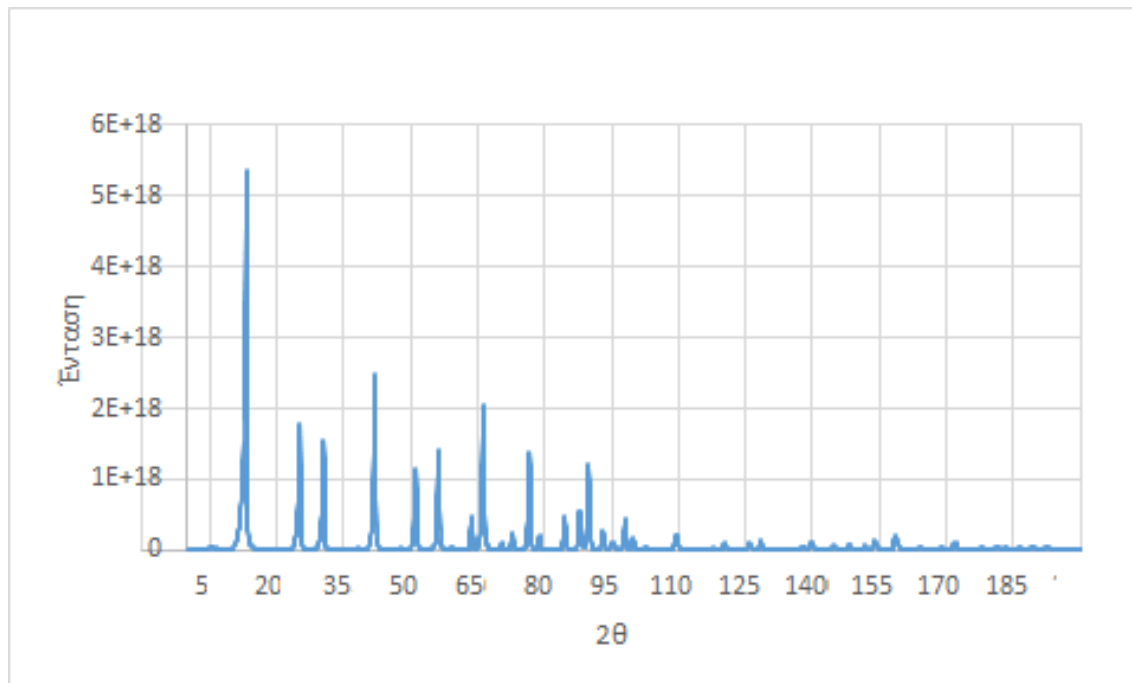
Αντίστοιχα τα χαρακτηριστικά του εμπορικά διαθέσιμου ζεόλιθου Y φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 5: Τα δομικά χαρακτηριστικά του εμπορικού ζεόλιθου Y

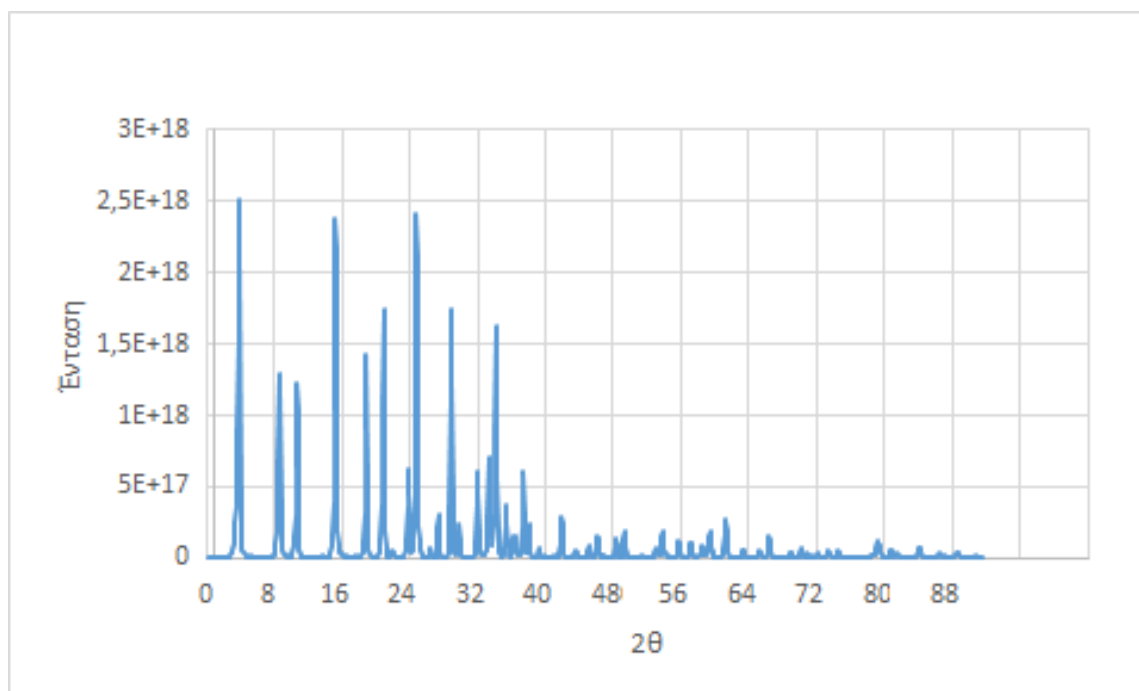
SiO₂/Al₂O₃ αναλογία κατά mole	5,1
Κατιόντα πλέγματος	Νάτριο
Βάρος % Na₂O	2,8
Ειδική επιφάνεια (m²/g)	730

Με σκοπό την απομάκρυνση του νατρίου πραγματοποιείται η διεργασία της ιονοεναλλαγής κατά την οποία τα ιόντα νατρίου του πλέγματος θα αντικατασταθούν από άλλα ιόντα παρόμοιας ιοντικής ακτίνας τα οποία θα προσδεθούν στο πλέγμα και στη συνέχεια με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία θα απομακρυνθούν, όπως αντίστοιχα έγινε στην περίπτωση του ZSM-5 ζεόλιθου. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκε διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH₄Cl), συγκέντρωσης 1M το οποίο θερμάνθηκε στους 80 °C σε ποτήρι ζέσεως υπό ανάδευση. Με το τέλος της ιοντοεναλλαγής ο ζεόλιθος σε στερεή πλέον μορφή συλλέχθηκε, λειοτριβήθηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο αέρα, όπου και θερμάνθηκε στους 450 °C για 6 ώρες ώστε

και πάλι τα αμμωνιακά ιόντα, που αντικατέστησαν μέσω της ιονοεναλλαγής τα ιόντα νατρίου να απομακρυνθούν, αφήνοντας στην θέση τους κατιόντα υδρογόνου. Στα διαγράμματα XRD που ακολουθούν παρουσιάζεται το φάσμα του ζεόλιθου Y πριν και μετά την διαδικασία της ιονοεναλλαγής.



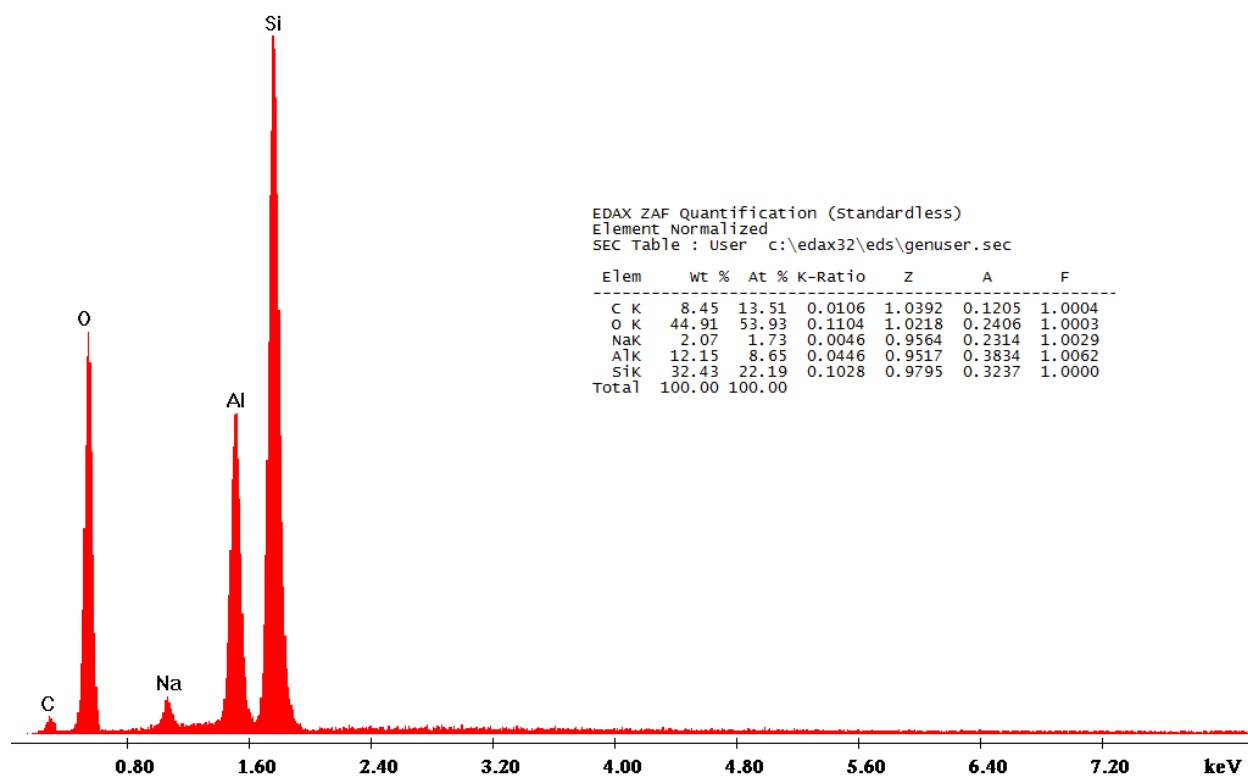
Εικόνα 25: Το XRD διάγραμμα του ζεόλιθου Y πριν την διεργασία της ιονοεναλλαγής



Εικόνα 26: Το XRD διάγραμμα του καταλυτικώς ενεργοποιημένου ζεόλιθου Y

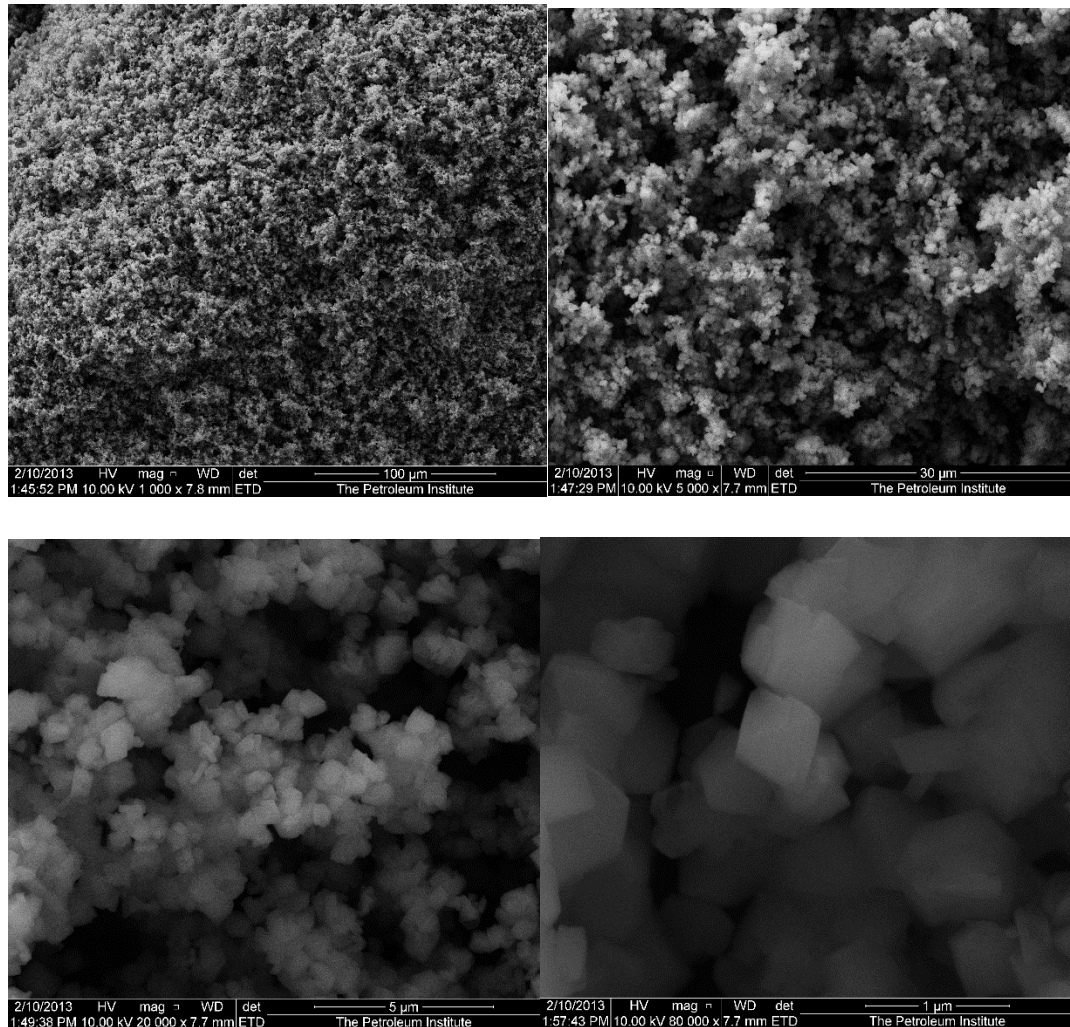
Παρατηρούμε ότι μετά την διεργασία της ιοντοεναλλαγής οι παρατηρούμενες κορυφές συνεχίζουν να εμφανίζονται με την διαφορά ότι η πρώτη κορυφή που ανιχνεύεται στις 6 περίπου μοίρες είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με την αρχική όσον αφορά την καταγραφόμενη ένταση από το όργανο. Αυτό δείχνει ότι ο ζεόλιθος Υ είναι αρκετά ευπαθής κατά την κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες και πιθανώς να εμφανίσει πιο έντονη απενεργοποίηση κατά την διεξαγωγή των καταλυτικών μετρήσεων.

Στη συνέχεια ακολούθησε όπως και για τον ζεόλιθο ZMS-5 ανάλυση με το SEM καθώς και με το EDX, το οποίο έδωσε μια προσεγγιστική εκτίμηση της χημικής ανάλυσης του δείγματος. Είναι καλό να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι η ανάλυση χημικής σύστασης δεν είναι τόσο ακριβής καθώς η χημική ανάλυση γίνεται για συγκεκριμένους κόκκους σωματιδίων που στοχεύονται κάθε φορά με την δέσμη ηλεκτρονίων και όχι για το σύνολο της μάζας του υλικού. Ακόμη δεν είναι εύκολο να καθοριστεί πόσο ακριβής είναι η βαθμονόμηση του οργάνου για την μέτρηση του στοιχείου που ενδιαφέρει την ανάλυση, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το νάτριο. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται μια τυπική ανάλυση EDX του εμπορικού ζεόλιθου Υ πριν την πραγματοποίηση της ιοντοεναλλαγής.



Εικόνα 27: EDX ανάλυση με στόχο την χημική ανάλυση του ζεόλιθου Y

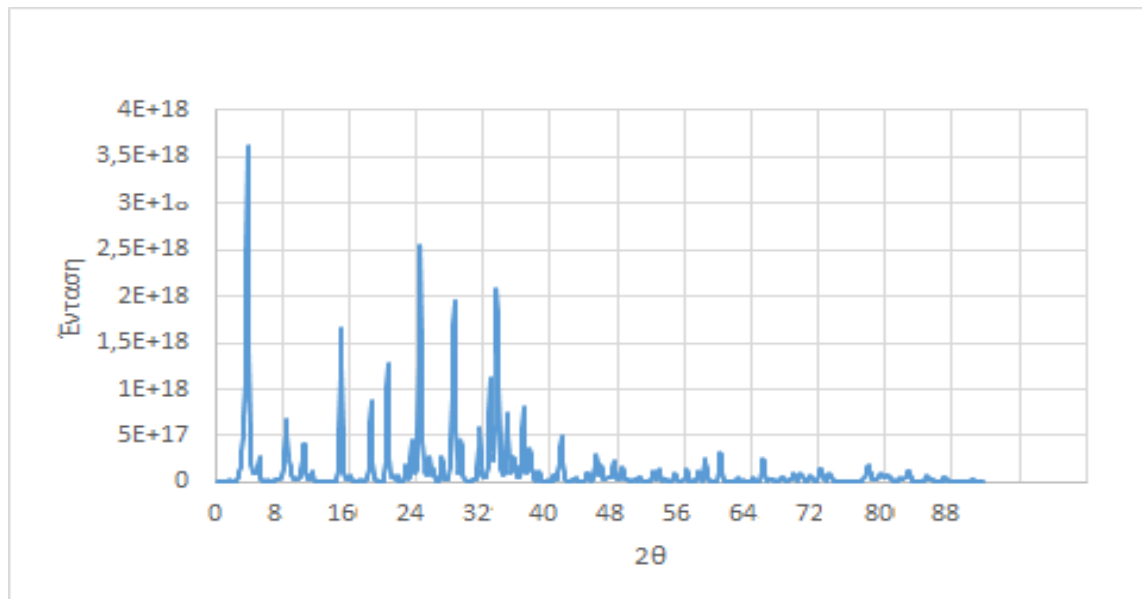
Επιπλέον, η μορφολογία των καταλυτικών σωματιδίων του ζεόλιθου Y παρατηρήθηκε και με την χρήση του SEM. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις εικόνες που ακολουθούν με την εφαρμογή 1, 5, 20 και 80 kV.



Εικόνα 28: Εικόνες SEM για τον έλεγχο της δομής του Y με τη χρήση εστίασης 1, 5, 20 και 80 kV

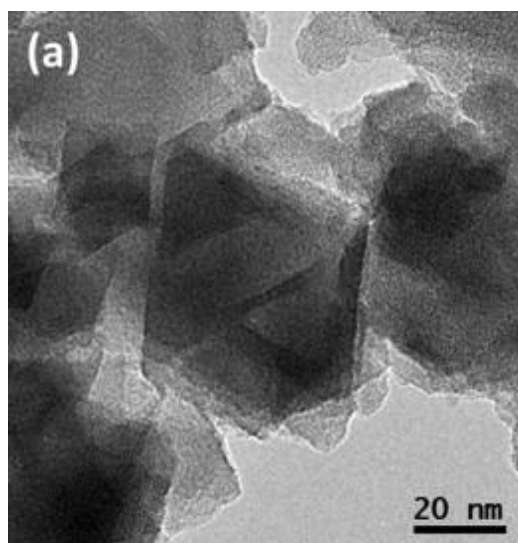
3.8 Οι νανοζεόλιθοι Y

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο εργαστηριακά έγινε η προσπάθεια σύνθεσης νανοζεόλιθων τύπου Y με στόχο την μελέτη των καταλυτικών τους ιδιοτήτων και στη συνέχεια σύγκρισή των ιδιοτήτων αυτών με τις αντίστοιχες ιδιότητες που θα παρουσίαζε ο εμπορικά διαθέσιμος ζεόλιθος Y. Ακολουθώντας την συνταγή και την διαδικασία που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των νανο-σωματιδίων τα οποία περιείχαν σημαντική ποσότητα νατρίου. Μετά την συλλογή των νανουλικών ακολουθούσε η ανάλυση τους με XRD και το διάγραμμα που πρόκυπτε παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 29: Το XRD διάγραμμα του νανο-ζεόλιθου γ πριν την διεργασία της ιονοεναλλαγής

Τα δείγματα των νανοζεόλιθων παρατηρήθηκαν επιπλέον και στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) και το αποτέλεσμα της ανάλυσης φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.

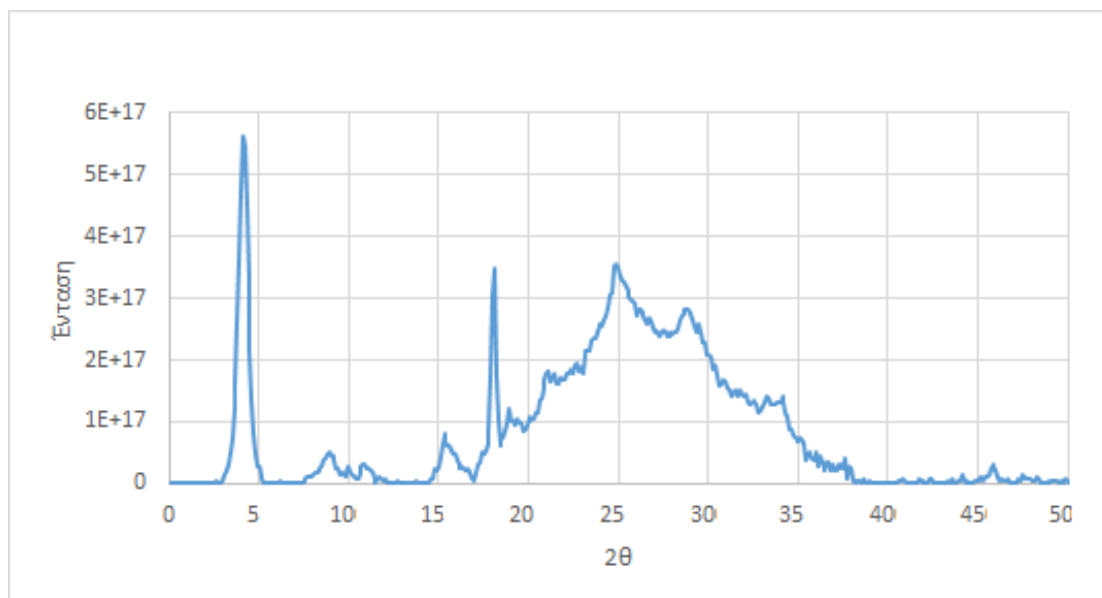


Εικόνα 30: Ανάλυση TEM των νανοσωματιδίων γ[27]

Όπως φαίνεται και από το TEM τα σωματίδια των νανοζεόλιθων γ είχαν προσεγγιστικά διαγώνιο 60 nm.

Λόγω της παρουσίας του νατρίου τα δείγματα που παρασκευάστηκαν έπρεπε να υποστούν την διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το διάλυμα του χλωριούχου αμμωνίου ήταν 0,1 M και η ιονοεναλλαγή

πραγματοποιούνταν στους 80 °C για μία ώρα. Αφού το δείγμα διηθούνταν υπό κενό και το ίζημα παραλαμβάνονταν και θερμαινόταν στους 450 °C για 2 ώρες και στη συνέχεια ακολουθούσε η συλλογή του XRD φάσματός του. Το φάσμα που πρόκυπτε φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 31: Το XRD διάγραμμα του νανο-ζεόλιθου Y μετά την διεργασία της ιονοεναλλαγής

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα ένα μεγάλο μέρος του πλέγματος φαίνεται να έχει καταρρεύσει. Το υπερκελί του σοδαλίτη φαίνεται να υπάρχει ακόμη. Ωστόσο κατά την διάρκεια της δεύτερης και της τρίτης ιοντοεναλλαγής η αμορφοποίηση του δείγματος ενισχύθηκε με αποτέλεσμα το XRD που πρόκυπτε να μην εμφανίζει καμιά κορυφή.

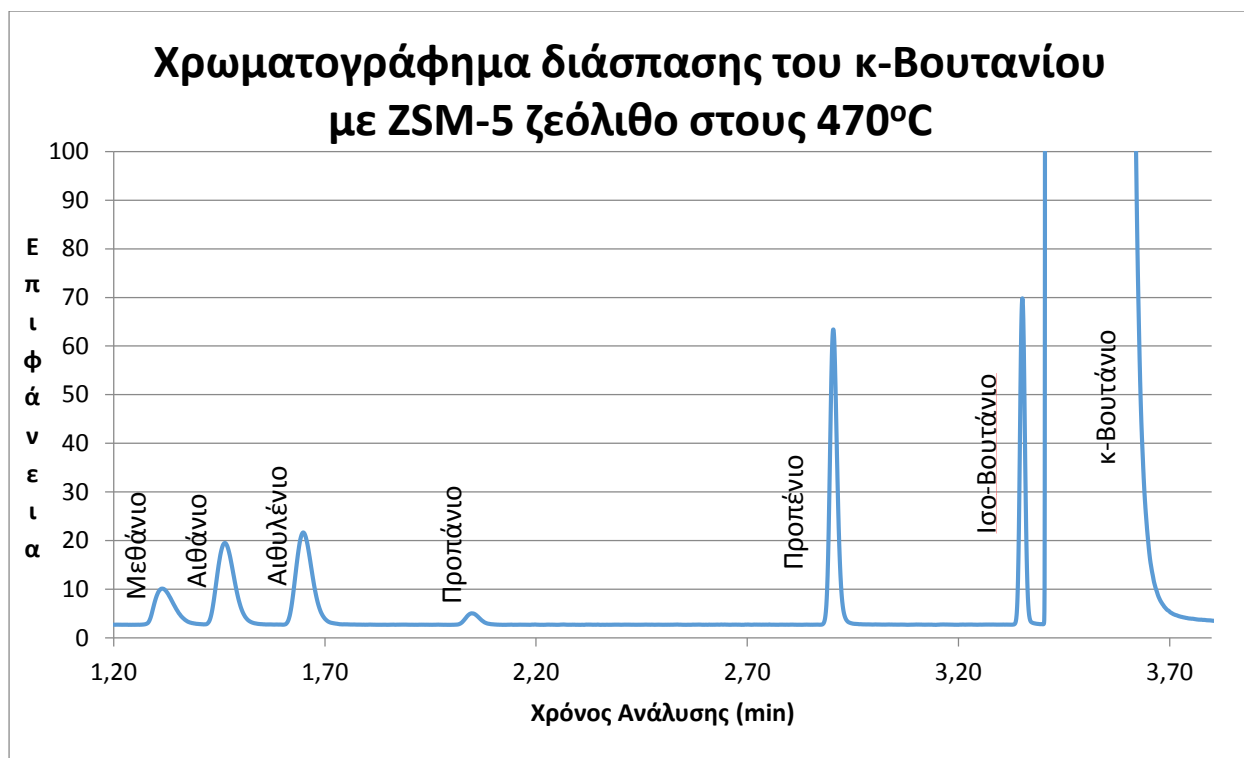
3.9 Καταλυτική Πυρόλυση κ-Βουτανίου με την χρήση ZSM-5 ζεόλιθου

Εφόσον εξασφαλίστηκε ότι το σύστημα του αντιδραστήρα με τον αέριο χρωματογράφο μπορούσε να πάρει σταθερές, επαναλήψιμες και αξιόπιστες τιμές τα πειράματα της καταλυτικής πυρόλυσης έλαβαν χώρα. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ο ZSM-5 ζεόλιθος. Για τον σκοπό αυτό ο μικροαντοδραστήρας πληρώθηκε με 20 mg του ζεόλιθου και 1,980 γραμμάρια καρβιδίου του πυριτίου. Για ροή βουτανίου 50, 75 και

100 ml/min μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των προϊόντων που ανιχνεύονταν με τον αέριο χρωματογράφο.

Στα πειράματα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια υπενθυμίζεται ότι για τρεις διαφορετικές παροχές-συγκεντρώσεις του αντιδρώντος μορίου μετρήθηκαν οι ποσότητες των παραγόμενων προϊόντων στις εξής θερμοκρασίες, 480, 470, 460 και 450 °C.

Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα που προκύπτει από τη πυρολυτική διάσπαση του κ-Βουτανίου με την χρήση του ZSM-5 ζεόλιθου στην θερμοκρασία των 470 °C. Στο γράφημα αυτό η κορυφή του κ-Βουτανίου φαίνεται να εκτείνεται πέραν του διαγράμματος καθώς έχει πραγματοποιηθεί μεγέθυνσή του έτσι ώστε οι κορυφές των προϊόντων να γίνονται αντιληπτές. Εξάλλου σε αυτές τις τόσο χαμηλές παρατηρούμενες μετατροπές η συγκέντρωση των προϊόντων φαντάζει αμελητέα σε σχέση με την συγκέντρωση του κ-Βουτανίου και για τον λόγο αυτό γίνεται και η παραδοχή κατά τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων που ακολουθεί ότι η αρχική συγκέντρωση κ-Βουτανίου που μετρήθηκε κατά την περιφερειακή διαβίβαση του αερίου μέσω του αντιδραστήρα είναι σταθερή και ίση με την συγκέντρωση του βουτανίου κατά την έξοδό του από τον μικροαντιδραστήρα.



Εικόνα 32:Χρωματογράφημα διάσπασης του κ-Βουτανίου με ZSM-5 ζεόλιθο στους 470°C

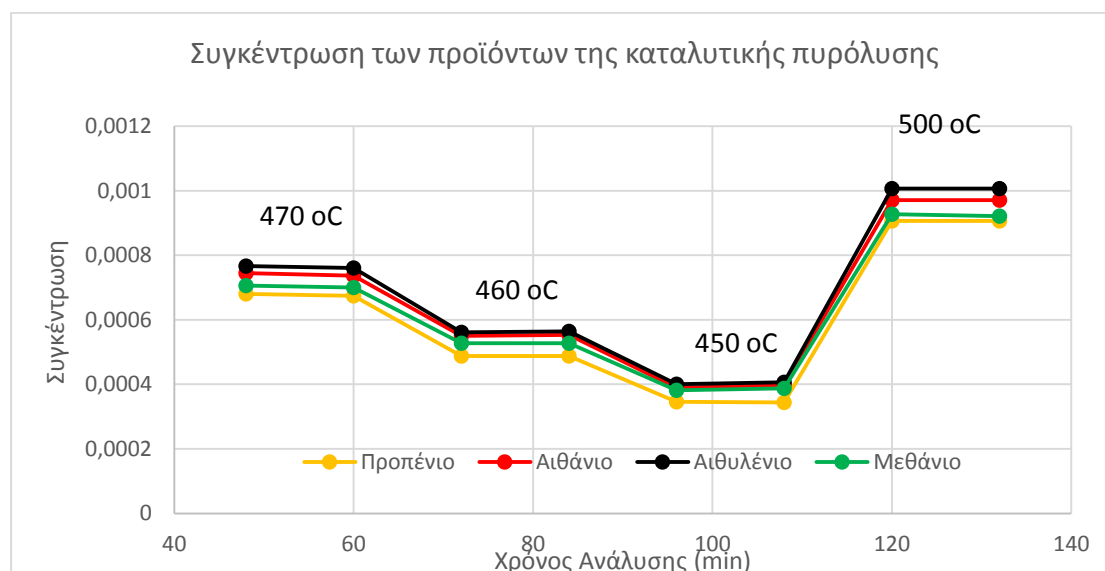
Όπως φαίνεται και στο παραπάνω γράφημα η σειρά έκλυσης των προϊόντων σχετίζεται με το μέγεθος των παραγόμενων προϊόντων. Επιπλέον επιβεβαιώνεται και γραφικά ότι η παραγωγή του προπανίου είναι πολύ χαμηλή επομένως ο μηχανισμός διάσπασης που ακολουθείται είναι ο μονομοριακός.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του κάθε προϊόντος μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της εξίσωσης που διατυπώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο σχετικά με την βαθμονόμηση του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα,

$$RF = \frac{\frac{\text{Επιφάνεια } (i)}{\text{Επιφάνεια } (j)}}{\frac{\text{Συγκέντρωση } (i)}{\text{Συγκέντρωση } (j)}}$$

Γνωρίζοντας του παράγοντες απόκρισης για κάθε προϊόν, την επιφάνεια του μετρούμενου κ-Βουτανίου κατά την περιφερειακή διαβίβασή του από τον αντιδραστήρα, η οποία θεωρείται ότι παραμένει σταθερή λόγω της χαμηλής μετατροπής του και ότι ταυτίζεται με εκείνη που αντιστοιχεί και στην έξοδό του από τον μικροαντιδραστήρα, την συγκέντρωση του κ-Βουτανίου που διαβιβάζεται στο

σύστημα με βάση τον νόμο των τέλειων αερίων, αλλά και την μετρούμενη επιφάνεια του προϊόντος, ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του προϊόντος είναι πλέον εφικτός. Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η παρατηρούμενη συγκέντρωση των προϊόντων σε σχέση με τον χρόνο ανάλυσης για κάθε θερμοκρασία.



Σχήμα 9: Συγκέντρωση των παραγόμενων προϊόντων για 100 ml/min τροφοδοσίας συναρτήσει το χρόνο για τις 4 πειραματικές θερμοκρασίες

Στο παραπάνω γράφημα το προπάνιο δεν παρουσιάζεται καθόλου, αφού η συγκέντρωσή του είναι αμελητέα σε σχέση με την συγκέντρωση των υπολοίπων προϊόντων και σταθερή σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος.

Στη συνέχεια με βάση του παράγοντες απόκρισης για το κάθε συστατικό, οι οποίοι προσδιορίστηκαν μέσω της βαθμονόμησης υπολογίστηκε το μοριακό κλάσμα για το κάθε συστατικό από την εξής σχέση:

$$X_i = \frac{PA_i * 1\% * \text{Επιφάνεια } i}{\text{Επιφάνεια } C_4 \text{ περιφερειακά}}$$

όπου PA_i είναι ο αντίστοιχος παράγοντας απόκρισης του συστατικού i , το 1% οφείλεται στην μοριακή περιεκτικότητα της φιάλης σε κ-Βουτάνιο, επιφάνεια i είναι η μετρούμενη από το GC επιφάνεια για το συστατικό του οποίου αναζητείται το μοριακό κλάσμα και ο παρονομαστής εκφράζει την καταγραφόμενη επιφάνεια από το GC όταν κ-βουτάνιο διέρχεται περιφερειακά του μικροαντιδραστήρα, στην αρχή

κάθε πειραματικής μέτρησης. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθούν για ακόμη μια φορά οι δύο αντιδράσεις που θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα κατά την διάσπαση του κ-Βουτανίου μέσω του μονομοριακού μηχανισμού, καθώς και τα προϊόντα που παράγονται μέσα από αυτές:



και



Έτσι λοιπόν φαίνεται ότι μέσω της αντίδρασης «1» το κ-βουτάνιο διασπάται σε προπένιο και μεθάνιο και μέσω της αντίδρασης «2» σε αιθυλένιο και αιθάνιο.

Στη συνέχεια, αφού υπολογιστούν τα μολαρικά κλάσματα όλων των προϊόντων υπολογίζεται η ολική μετατροπή που παρατηρείται για το κ-Βουτάνιο μέσω της σχέσης:

$$\text{Ολική Μετατροπή} = \frac{\sum X_i * MR_i}{1\% * MR_{C_4}}$$

όπου ο αριθμητής εκφράζει το άθροισμα του γινομένου ανάμεσα στα μολαρικά κλάσματα και στα μοριακά βάρη των προϊόντων και παρονομαστής την περιεκτικότητα κατά mol της τροφοδοσίας πολλαπλασιασμένη με το μοριακό βάρος του κ-Βουτανίου. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της μονομοριακής διάσπασης του κ-Βουτανίου, επομένως η παρατηρούμενη μετατροπή δεν θα έπρεπε να υπερβαίνει το 1%.

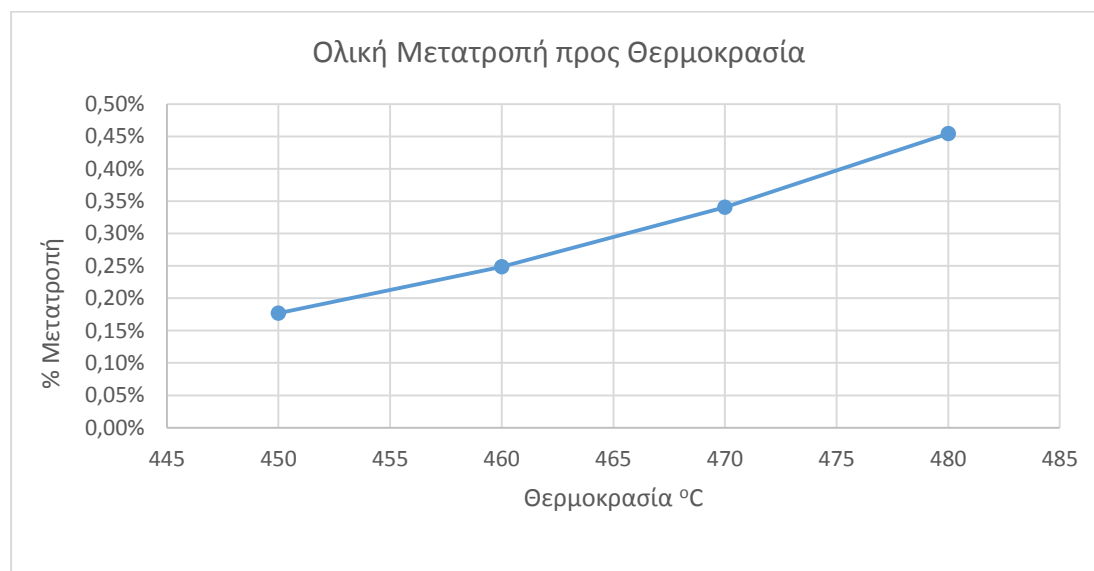
Αφού υπολογιστεί η ολική μετατροπή γίνεται έλεγχος του μηχανισμού με βάση τον οποίο πραγματοποιήθηκε η διάσπαση του κ-Βουτανίου. Για τον έλεγχο αυτό απαιτείται ο υπολογισμός δύο λόγων μοριακών κλασμάτων, συγκεκριμένα του

$$A = \frac{X_{C_{3=}}}{X_{C_1}} \quad \text{και} \quad B = \frac{X_{C_2}}{X_{C_{2=}}}$$

όπου το $X_{C_{3=}}$ συμβολίζει το μολαρικό κλάσμα του μετρούμενου προπανίου, το X_{C_1} το μολαρικό κλάσμα του μεθανίου, το X_{C_2} το μολαρικό κλάσμα του αιθανίου και το

X_{C2} = το μοριακό κλάσμα του αιθελενίου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία για να υπερτερεί ο μονομοριακός μηχανισμός θα πρέπει ο πρώτος λόγος να μην ξεπερνά το 1,1 και ο δεύτερος να μην είναι επίσης μεγαλύτερος της μονάδας. Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες τρεις μετρήσεις φαίνεται να εξελισσόταν με τον διμοριακό μηχανισμό και στη συνέχεια οι υπόλοιπες ακολουθούσαν τον μονομοριακό. Κάτι τέτοιο ενδεχομένως συνέβαινε λόγω του ότι ο φρέσκος καταλύτης, περιείχε περισσότερα και πιο ισχυρά κέντρα με αποτέλεσμα να ευνοείται η υψηλότερης ενέργειας αντίδραση διάσπασής του κ-Βουτανίου μέσω του διμοριακού μηχανισμού. Για τον λόγο αυτό οι αρχικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στους 480 °C επαναλαμβάνονταν και στο τέλος. Με την επανάληψη του σετ των μετρήσεων αυτών ήταν δυνατή η μελέτη της κινητικής της μονομοριακής αντίδρασης και στους 480 °C, αλλά παράλληλα γινόταν και έλεγχος του ποσοστού απενεργοποίησης του καταλύτη.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η τυπική μορφή της καμπύλης που περιγράφει την σχέση ανάμεσα στην παρατηρούμενη ολική μετατροπή και στη θερμοκρασία διεξαγωγής των μετρήσεων.

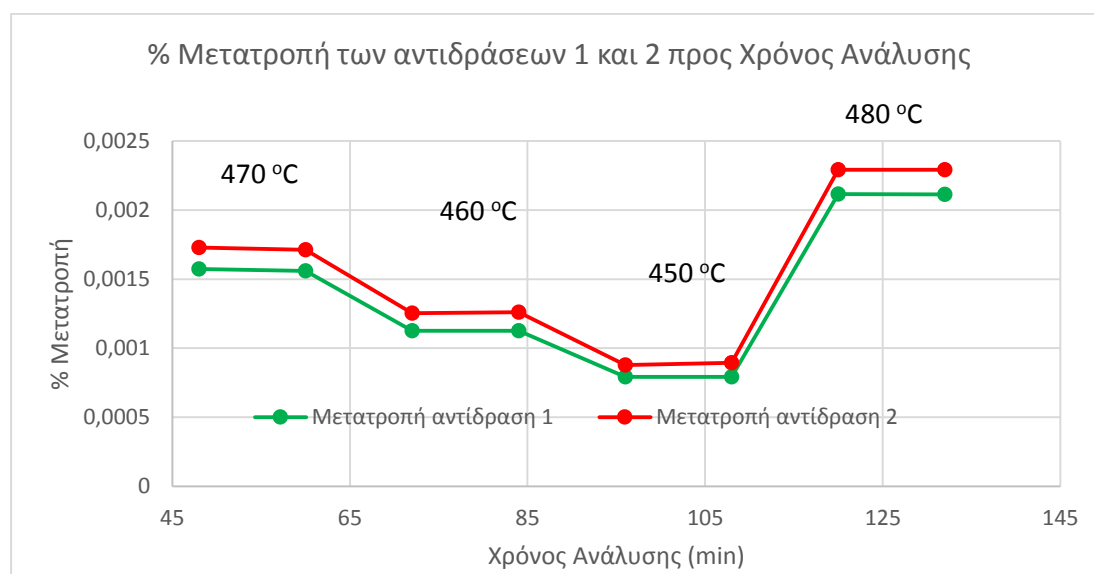


Εικόνα 33: Διάγραμμα της ολικής μετατροπής του κ-Βουτανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από το διάγραμμα αυτό συμπεραίνεται ότι καθώς η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνει, η μετατροπή του κ-Βουτανίου σε προϊόντα επίσης αυξάνει, χωρίς όμως να

ξεπερνά το 1%. Επίσης φαίνεται η καμπύλη που συσχετίζει τα δύο μεγέθη να είναι σχεδόν γραμμική, χωρίς όμως αυτό να συνεπάγεται ότι μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τον τρόπο μεταβολής της μετατροπής σε σχέση με την μεταβολή της θερμοκρασίας, αφού η παραπάνω μελέτη αφορά μια πολύ στενή θερμοκρασιακά περιοχή και ενδεχομένως η εικόνα που θα προκύπτει για μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών να ήταν τελείως διαφορετική.

Η παρατηρούμενη μετατροπή παρουσιάζεται πιο αναλυτικά στα διαγράμματα που ακολουθούν στα οποία η % μετατροπή για κάθε μια από τις δύο αντιδράσεις έχει υπολογιστεί, με τρόπο παρόμοιο με εκείνον που υπολογίστηκε η ολική μετατροπή, με την διαφορά ότι στον αριθμητή του κλάσματος αθροίζονται τα γινόμενα μετατροπής και μοριακού βάρους μόνο των προϊόντων που αφορούν την κάθε αντίδραση. Η % μετατροπή παρουσιάζεται συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης και 2 πειραματικά ζεύγη σημείων παρουσιάζονται για κάθε θερμοκρασία.



Εικόνα 34: Παρατηρούμενη μετατροπή για τις αντιδράσεις 1 και 2 συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης με την χρήση 20 mg ζεόλιθου ZSM-5 και 100 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Η πράσινη καμπύλη αφορά την αντίδραση «1» και η κόκκινη την αντίδραση «2».

Ένα ακόμη μέγεθος που μπορεί να υπολογισθεί απευθείας από τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα είναι ο ρυθμός των αντιδράσεων «1» και «2» εκφρασμένος σε $\frac{mol}{s*gr}$ όπου τα γραμμάτια αφορούν την μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε.

Συγκεκριμένα, ο υπολογισμός του ρυθμού για κάθε αντίδραση γίνεται μέσω του τύπου:

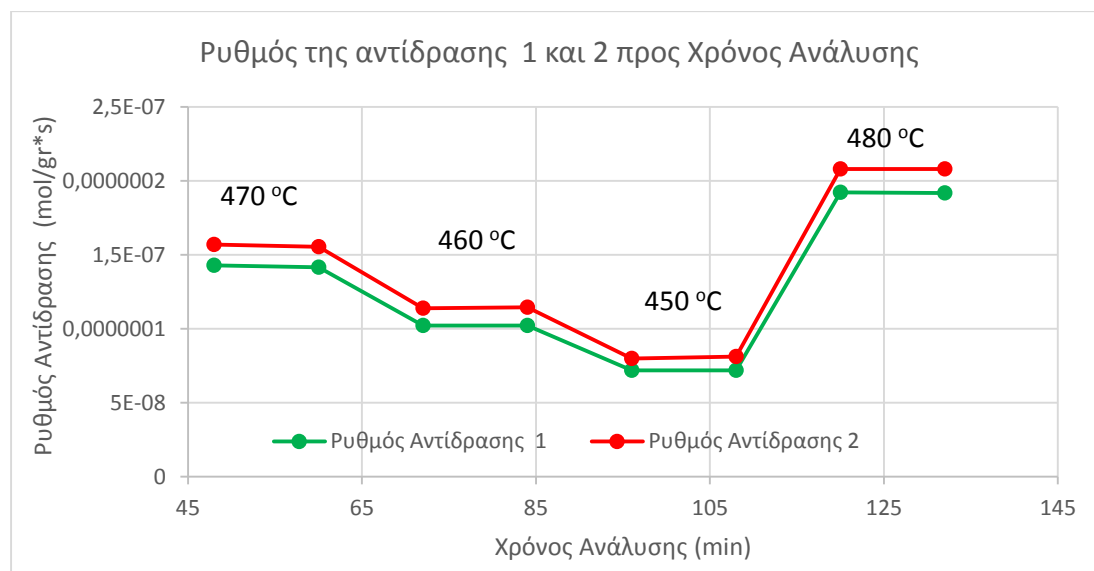
$$r_i = \frac{\text{Μετατροπή } i * \text{Μοριακή Παροχή } C_4}{\text{Μάζα καταλύτη}}$$

όπου το i ισούται με 1 ή 2, ανάλογα με το ποια αντίδραση μελετάται και η μετατροπή i αντιστοιχεί στην μετατροπή που υπολογίζεται για την συγκεκριμένη αντίδραση. Η μάζα του καταλύτη εκφράζεται σε γραμμάρια και η μοριακή παροχή του κ-Βουτανίου υπολογίζεται από την σχέση:

$$\text{Μοριακή Παροχή } C_4 = \frac{\text{Πίεση αντιδραστήρα} * \text{Ογκομετρική Παροχή } C_4}{R * (273.14 + T)} * 1\%$$

Στον παραπάνω τύπο η ογκομετρική παροχή θα πρέπει να μετατραπεί σε ml/s έτσι ώστε και η μοριακή παροχή να υπολογίζεται σε mol/s.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα στο οποίο απεικονίζεται η σχέση ανάμεσα στον παρατηρούμενο ρυθμό της αντίδρασης για κάθε μια από τις δύο αντιδράσεις σε σχέση με τον χρόνο ανάλυσης και την επιβαλλόμενη θερμοκρασία. Και πάλι η πράσινη καμπύλη αντιστοιχεί στην αντίδραση «1» και η κόκκινη την αντίδραση «2».



Εικόνα 35: Ρυθμοί αντίδραση για τις αντιδράσεις 1 και 2 συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης με την χρήση 20 mg ζεόλιθου ZSM-5 και 100 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Και σε αυτό το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τόσο και ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται, κάτι το αναμενόμενο, αφού σύμφωνα με την

θεωρία του Arrhenius αύξηση της θερμοκρασίας των αντιδρώντων, σημαίνει αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων τους και επομένως αύξηση των συγκρούσεων, άρα και των "ενεργών κρούσεων", των αντιδρώντων που οδηγούν στο σχηματισμό των προϊόντων. Επομένως όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης, ενώ όταν ελαττώνεται η θερμοκρασία, ελαττώνεται και η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης.

Στους παρακάτω τρεις πίνακες που ακολουθούν βρίσκονται ομαδοποιημένα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου με τον ζεόλιθος ZSM-5. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται για κάθε παροχή κ-Βουτανίου το είδος του μηχανισμού διάσπασης, η ολική μετατροπή, η μετατροπή των αντιδράσεων «1» και «2» καθώς και οι αντίστοιχοι ρυθμοί αντίδρασης.

Πίνακας 7: Πειραματικά Δεδομένα για κατάλυση με 20 mg ZSM-5 ζεόλιθου και 100 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Θερμοκρασία (°C)	Μηχανισμός	Ολική Μετατροπή	Μετατροπή Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Ρυθμός Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Μετατροπή αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$	Ρυθμός αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$
480	Μονομ/κός	0,454%	0,211%	$1,92 \cdot 10^{-7}$	0,229%	$2,08 \cdot 10^{-7}$
470	Μονομ/κός	0,341%	0,157%	$1,72 \cdot 10^{-7}$	0,172%	$1,56 \cdot 10^{-7}$
460	Μονομ/κός	0,249%	0,113%	$1,02 \cdot 10^{-7}$	0,126%	$1,14 \cdot 10^{-7}$
450	Μονομ/κός	0,177%	0,079%	$7,19 \cdot 10^{-8}$	0,089%	$8,05 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας 6: Πειραματικά Δεδομένα για κατάλυση με 20 mg ZSM-5 ζεόλιθου και 75 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Θερμοκρασία (°C)	Μηχανισμός	Ολική Μετατροπή	Μετατροπή Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Ρυθμός Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Μετατροπή αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$	Ρυθμός αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$
480	Μονομ/κός	0,459%	0,218%	$1,38 \cdot 10^{-7}$	0,229%	$1,44 \cdot 10^{-7}$
470	Μονομ/κός	0,348%	0,166%	$1,04 \cdot 10^{-7}$	0,171%	$1,08 \cdot 10^{-7}$
460	Μονομ/κός	0,251%	0,116%	$7,32 \cdot 10^{-8}$	0,125%	$7,90 \cdot 10^{-8}$
450	Μονομ/κός	0,182%	0,083%	$5,22 \cdot 10^{-8}$	0,091%	$5,74 \cdot 10^{-8}$

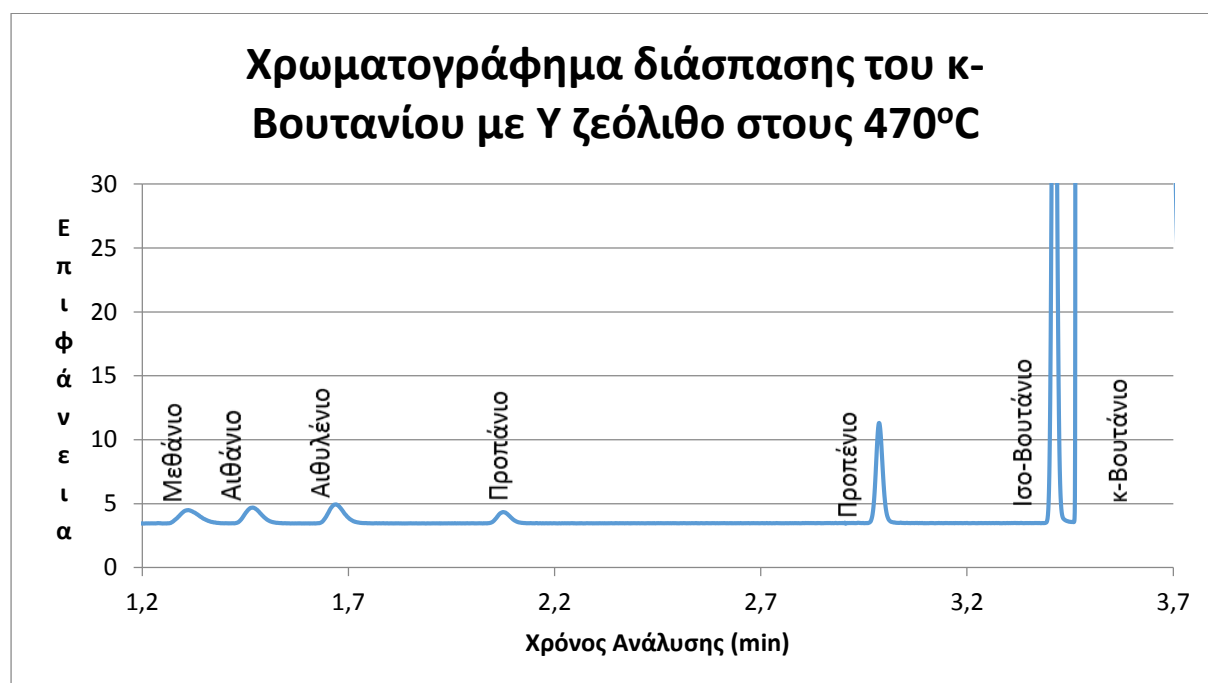
Πίνακας 8: Πειραματικά Δεδομένα για κατάλυση με 20 mg ZSM-5 ζεόλιθου και 50 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Θερμοκρασία (°C)	Μηχανισμός	Ολική Μετατροπή	Μετατροπή Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Ρυθμός Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Μετατροπή αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$	Ρυθμός αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$
480	Μονομ/κός	0,508%	0,245%	$9,49 \cdot 10^{-8}$	0,252%	$9,73 \cdot 10^{-8}$
470	Μονομ/κός	0,391%	0,189%	$7,32 \cdot 10^{-8}$	0,192%	$7,41 \cdot 10^{-8}$
460	Μονομ/κός	0,283%	0,133%	$5,16 \cdot 10^{-8}$	0,141%	$5,45 \cdot 10^{-8}$
450	Μονομ/κός	0,209%	0,097%	$3,74 \cdot 10^{-8}$	0,104%	$4,03 \cdot 10^{-8}$

Από τους παραπάνω πίνακες είναι φανερό ότι όσο η θερμοκρασία μειώνεται τόσο η μετατροπή και οι ρυθμοί αντίδρασης μειώνονται. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και κατά την μείωση της παροχής του κ-Βουτανίου.

3.10 Καταλυτική Πυρόλυση κ-Βουτανίου με την χρήση Υ ζεόλιθου

Παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν και με την χρήση του ζεόλιθου Υ. Ξεκινώντας την παρουσίαση των αποτελεσμάτων για τον ζεόλιθο αυτό παρατίθεται το χρωματογράφημα που προκύπτει από τον αέριο χρωματογράφο κατά την καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου με την χρήση 65 mg ζεόλιθου Υ.

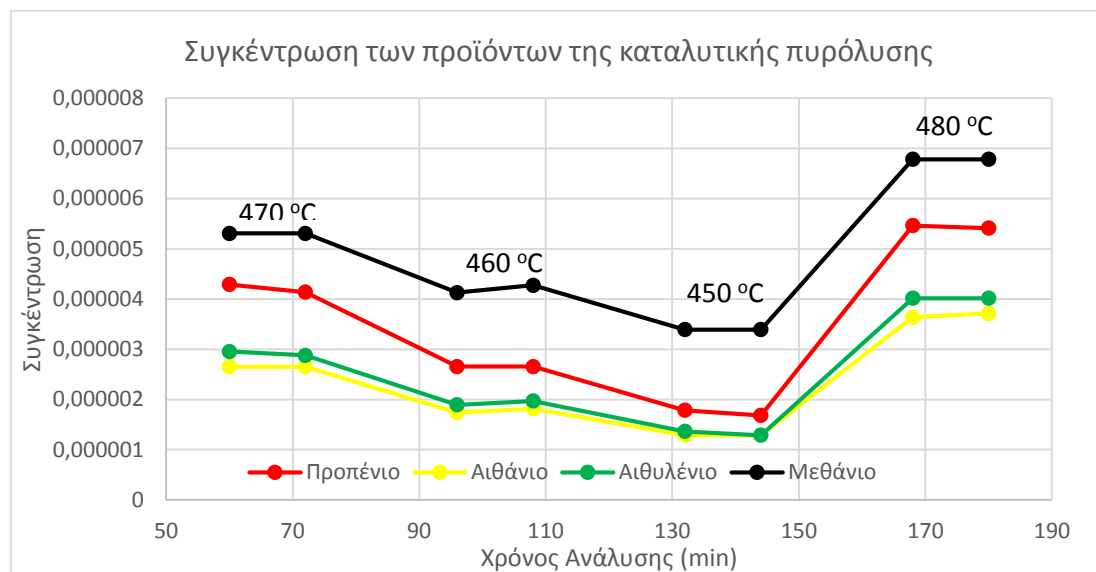


Εικόνα 36:Χρωματογράφημα διάσπασης του κ-Βουτανίου με Υ ζεόλιθο στους 470oC

Η πρώτη παρατήρηση που μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και από το χρωματογράφημα είναι ότι οι αντίστοιχες περιοχές των παραγόμενων προϊόντων είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν κατά την πυρόλυση με ZSM-5 ζεόλιθο. Επομένως οι αντίστοιχες μετατροπές αναμένεται να είναι μικρότερες.

Με βάση τους παράγοντες απόκρισης και τις καταγραφόμενες περιοχές των προϊόντων υπολογίζονται με βάση την μεθοδολογία που περιεγράφηκε προηγουμένως οι συγκεντρώσεις των προϊόντων οι οποίες παρατίθενται στο

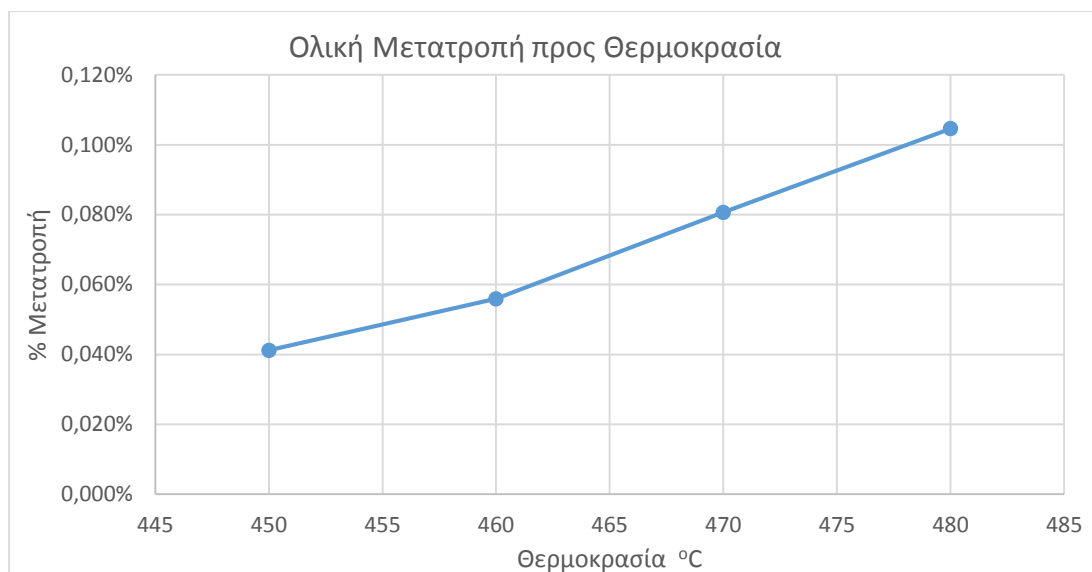
διάγραμμα που ακολουθεί συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης, όπου απεικονίζονται 2 σημεία για κάθε θερμοκρασία.



Σχήμα 10: Συγκέντρωση των παραγόμενων προϊόντων για 100 ml/min τροφοδοσίας συναρτήσει του χρόνου για τις 4 πειραματικές θερμοκρασίες

Και πάλι το προπάνιο δεν εμφανίζεται στα προϊόντα καθώς η παρατηρούμενη συγκέντρωσή του παραμένει μικρή. Ωστόσο αυτό που φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα είναι μια σχετική αστάθεια ανάμεσα στα δύο ζεύγη τιμών που λαμβάνονται για κάθε θερμοκρασία και ειδικά στην περίπτωση των 450 °C. Αυτό παρατηρείται λόγω των πολύ χαμηλών μετατροπών που επιτυγχάνονται κατά την χρήση του ζεόλιθου Υ. Οι χαμηλές μετατροπές εκφράζονται σε χαμηλές περιοχές, μετρούμενες από τον αέριο χρωματογράφο που ίσως είναι συγκρίσιμες με το συστηματικό σφάλμα του οργάνου.

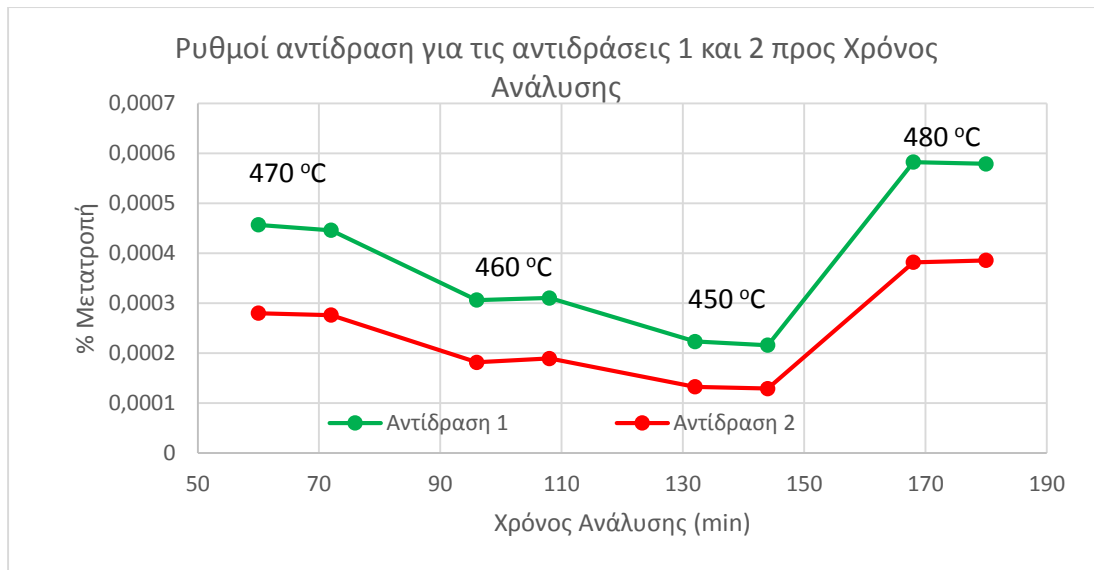
Μετατρέποντας τις περιοχές σε μοριακά κλάσματα και στη συνέχεια σε ολική μετατροπή προκύπτει ένα αντίστοιχο διάγραμμα με εκείνο που παρουσιάστηκε για την ολική παρατηρούμενη μετατροπή του κ-Βουτανίου με την χρήση του ζεόλιθου Υ αυτή την φορά.



Εικόνα 37: Διάγραμμα της ολικής μετατροπής του κ-Βουτανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας

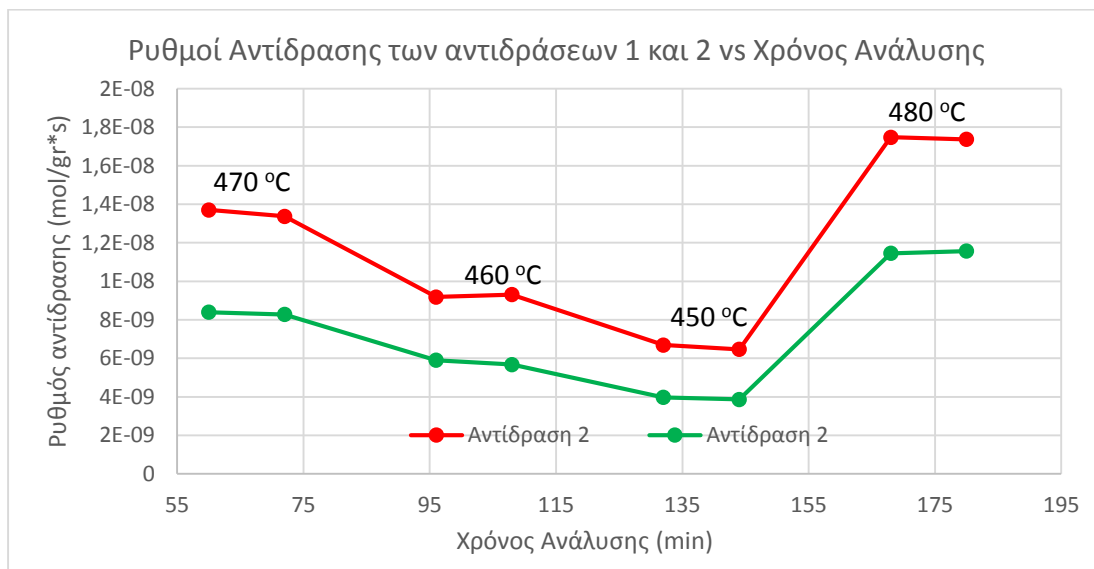
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται παρόμοια σχέση ανάμεσα στην ολική μετατροπή και την θερμοκρασία, ωστόσο η ολική μετατροπή που παρατηρείται σε κάθε θερμοκρασία είναι σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μετατροπές που παρουσιάστηκαν για τον ζεόλιθο ZSM-5. Στη συγκεκριμένη περίπτωση μάλιστα η μετατροπή δεν ξεπερνά το 0,12%.

Ακολουθώντας τη δομή της ανάλυσης που περιεγράφηκε προηγουμένως ακολουθούν τα διαγράμματα στα οποία απεικονίζεται η μετατροπή που παρατηρείται για κάθε μια από τις 2 αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης και της θερμοκρασία στην οποία παρατηρήθηκε το κάθε πείραμα.



Εικόνα 38: Παρατηρούμενη Μετατροπή για τις αντιδράσεις 1 και 2 συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης με την χρήση 65 mg ζεόλιθου Y και 100 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται μια αστάθεια όσον αφορά τα ζεύγη τιμών και ειδικά στους 450 °C. Η αστάθεια αυτή είναι πιο εμφανής κατά την αναπαράσταση των ρυθμών αντίδρασης για τις δύο αντιδράσεις, συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης και της θερμοκρασίας.



Εικόνα 39: Ρυθμοί αντίδραση για τις αντιδράσεις 1 και 2 συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης με την χρήση 65 mg ζεόλιθου Y και 100 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Και σε αυτή την περίπτωση ανεξαρτήτως της παρατηρούμενης αστάθειας ορισμένων μετρήσεων, η οποία ίσως προκαλεί μια αβεβαιότητα σχετικά με την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, φαίνεται να ακολουθείται το αναμενόμενο μοντέλο σύμφωνα με το οποίο αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης συνεπάγεται αύξηση της

παρατηρούμενης μετατροπής. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με την ολική και τις μερικές μετατροπές καθώς και με τους παρατηρούμενους ρυθμούς αντίδρασης, για κάθε μια από τις δύο αντιδράσεις, για τις διάφορες τιμές παροχής κ-Βουτανίου.

Πίνακας 6: Πειραματικά Δεδομένα για κατάλυση με 65 mg Υ ζεόλιθου και 100 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Θερμοκρασία (°C)	Μηχανισμός	Ολική Μετατροπή	Μετατροπή Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Ρυθμός Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Μετατροπή αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$	Ρυθμός αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$
480	Μονομ/κός	0,105%	0,058%	$5,66 \cdot 10^{-8}$	0,038%	$3,74 \cdot 10^{-8}$
470	Μονομ/κός	0,081%	0,045%	$4,40 \cdot 10^{-8}$	0,028%	$2,71 \cdot 10^{-8}$
460	Μονομ/κός	0,056%	0,031%	$3,00 \cdot 10^{-8}$	0,019%	$1,81 \cdot 10^{-8}$
450	Μονομ/κός	0,041%	0,022%	$2,14 \cdot 10^{-8}$	0,013%	$1,27 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας 7: Πειραματικά Δεδομένα για κατάλυση με 65 mg Υ ζεόλιθου και 75 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

Θερμοκρασία (°C)	Μηχανισμός	Ολική Μετατροπή	Μετατροπή Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Ρυθμός Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Μετατροπή αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$	Ρυθμός αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$
480	Μονομ/κός	0,131%	0,075%	$5,47 \cdot 10^{-8}$	0,047%	$3,47 \cdot 10^{-8}$
470	Μονομ/κός	0,101%	0,058%	$4,25 \cdot 10^{-8}$	0,034%	$2,52 \cdot 10^{-8}$
460	Μονομ/κός	0,069%	0,039%	$2,82 \cdot 10^{-8}$	0,023%	$1,71 \cdot 10^{-8}$
450	Μονομ/κός	0,050%	0,027%	$1,99 \cdot 10^{-8}$	0,016%	$1,17 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας 8: Πειραματικά Δεδομένα για κατάλυση με 65 mg Υ Ζεόλιθου και 50 ml/min παροχή κ-Βουτανίου

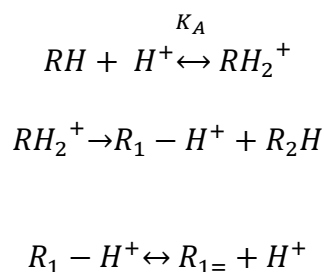
Θερμοκρασία (°C)	Μηχανισμός	Ολική Μετατροπή	Μετατροπή Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Ρυθμός Αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{3=} + C_1$	Μετατροπή αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$	Ρυθμός αντίδρασης $C_4 \rightarrow C_{2=} + C_2$
480	Μονομ/κός	0,133%	0,078%	$3,26 \cdot 10^{-8}$	0,047%	$1,96 \cdot 10^{-8}$
470	Μονομ/κός	0,103%	0,061%	$2,57 \cdot 10^{-8}$	0,034%	$1,41 \cdot 10^{-8}$
460	Μονομ/κός	0,071%	0,042%	$1,75 \cdot 10^{-8}$	0,023%	$9,53 \cdot 10^{-9}$
450	Μονομ/κός	0,056%	0,032%	$1,36 \cdot 10^{-8}$	0,017%	$7,15 \cdot 10^{-9}$

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι όσο η ποσότητα του αντιδρώντος αυξάνει, τόσο αυξάνει και η παρατηρούμενη μετατροπή. Το ότι η παρατήρηση αυτή είναι εφικτή και δεν αναιρείται σε καμία περίπτωση αίρει σε μεγάλο βαθμό τις τυχόν αμφιβολίες που μπορεί να έχουν προκύψει σχετικά με την αξιοπιστία των μετρήσεων, αφού μέχρι στιγμής μέσω της ανάλυσης δεν έχουν παρουσιαστεί λογικά σφάλματα που να αντικρούουν γενικές αρχές που διέπουν τα συστήματα αυτά.

3.11 Το κινητικό Μοντέλο της Αντίδρασης

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω και τα δεδομένα που συλλέχθηκαν η ανάλυση σχετικά με τον μηχανισμό και την κινητική της αντίδρασης της μονομοριακής διάσπασης μπορούν να διερευνηθούν περαιτέρω. Αρχικά στο σχήμα που ακολουθεί στη συνέχεια παρουσιάζεται ο μηχανισμός μέσω του οποίου πραγματοποιείται η αντίδραση της καταλυτικής πυρόλυσης του κ-Βουτανίου. Το πρώτο βήμα για την έναρξη της αντίδρασης είναι η ρόφηση ενός μορίου κ-Βουτανίου σε ένα ενεργό κέντρο του καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό ο καταλύτης προσφέρει στο μόριο του βουτανίου ένα πρωτόνιο και έτσι δημιουργείται ένας πεμπτοταγής άνθρακας, ο οποίος λόγω της υψηλής ενέργειάς του αποτελεί ένα ασταθές ενδιάμεσο

μεταβατικής κατάστασης. Το ενδιάμεσο αυτό διασπάται στη συνέχεια σε δύο τμήματα, σε ένα αλκάνιο μικρότερου όμως μοριακού βάρους το οποίο απελευθερώνεται στην κύρια μάζα του αντιδρώντος μίγματος και σε ένα δεύτερο πρωτονιομένο αλκάνιο, το οποίο όμως είναι ροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη. Το δεύτερο αυτό αλκάνιο αποτελεί απλώς το υπόλειμμα του κ-Βουτανίου που προέκυψε από την προηγούμενη διάσπασή του. Ωστόσο εξαιτίας του επιπλέον πρωτονίου που φέρει η ενέργειά του συνεχίζει να είναι υψηλή με αποτέλεσμα το πρωτόνιο να μεταπηδά και πάλι στο ενεργό κέντρο του καταλύτη και το μόριο να εκροφάται από αυτόν έχοντας πλέον αποκτήσει έναν διπλό δεσμό, έτσι ώστε να εξισορροπήσει την απώλεια αυτή του πρωτονίου. Οι πιθανοί συνδυασμοί θραυσμάτων είναι όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως κατά την αντίδραση 1 ένας άνθρακας από το βουτάνιο να αποσπαστεί δημιουργώντας μεθάνιο και στη συνέχεια το εναπομείναν πρωτονιομένο θραύσμα να μετατραπεί σε προπένιο. Αντίστοιχα κατά την αντίδραση 2 το πρωτόνιο του ενεργού κέντρου του καταλύτη προσβάλλοντας τον μεσαίο κεντρικό δεσμό δημιουργεί ένα μόριο αιθανίου και στη συνέχεια ένα μόριο αιθυλενίου. Τα παραπάνω συνοψίζονται στο ακόλουθο σχήμα:



όπου K_A είναι η σταθερά της ισορροπίας για την αμφίδρομη ενδόθερμη αντίδραση της ρόφησης και RH το αρχικό μόριο του κ-Βουτανίου.

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα ο ρυθμός της αντίδρασης για κάθε μια από τις αντιδράσεις «1» και «2» θα πρέπει να υπακούει στο εξής μοντέλο:

$$r = \frac{kK_A C_{TOT} C_A}{1 + K_A C_A}$$

η οποία στη συνέχεια με αντιστροφή των όρων των δύο κλασμάτων μετατρέπεται στην:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK_A C_{TOT} C_A} + \frac{1}{k C_{TOT}} = \frac{1}{k' K_A C_A} + \frac{1}{k'}$$

όπου k η σταθερά της αντίδρασης, K_A η σταθερά ισορροπίας της αμφίδρομης αντίδρασης ρόφησης του κ-Βουτανίου στο ενεργό κέντρο του καταλύτη, C_{TOT} η συνολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στην μάζα του καταλυτικού σωματιδίου και k' ο ανηγμένος ρυθμός της αντίδρασης.

Με βάση την τελευταία αυτή σχέση προκύπτει ότι αν το αντίστροφο του ρυθμού της αντίδρασης τοποθετηθεί σε ένα διάγραμμα μαζί με το αντίστροφο της συγκέντρωσης του κ-Βουτανίου για κάθε θερμοκρασία και για τις τρεις διαφορετικές παροχές που διαβιβάστηκαν στο σύστημα αναμένεται να προκύψει μια ευθεία καμπύλη της οποίας η κλίση θα εκφράζει το αντίστροφο γινόμενο της σταθεράς ισορροπίας της εκρόφησης πολλαπλασιασμένης επί την σταθερά της αντίδρασης και της συνολικής συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων του καταλυτικού σωματιδίου, ενώ η αποτέμνουσα θα εκφράζει το αντίστροφο γινόμενο της σταθεράς της αντίδρασης επί της συνολικής συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων του καταλυτικού σωματιδίου.

Συνεπώς αν για κάθε καταλυτικό σωματίδιο υπολογιστεί η C_{TOT} μπορούν να κατασκευαστούν τέτοια διαγράμματα μέσω των οποίων θα προκύψουν οι τιμές των σταθερών αντίδρασης για κάθε θερμοκρασία.

3.12 Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων του καταλύτη

Ένας αρκετά εύκολος και αξιόπιστος τρόπος υπολογισμού της συνολικής συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων του καταλυτικού σωματιδίου είναι εκείνος που στηρίζεται στην θεωρία ότι τα ενεργά καταλυτικά κέντρα που κυρίως οφείλονται για την καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου είναι τα τύπου Brønsted κέντρα τα οποία οφείλονται στην ύπαρξη των ατόμων αλουμινίου. Έτσι λοιπόν, αφού ο ZSM-5 ζεόλιθος έχει αναλογία πυριτίου προς αλουμίνιο $\frac{Si}{Al} = 11,5$ ο μοριακός τύπος του πλέγματός του θα είναι $(Si_{0,92}Al_{0,08})O_2$ και επομένως το μοριακό του βάρος θα είναι $M_R = 59,99476 \text{ g/mol}$. Άρα η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων του θα ισούται

με τον λόγο του μοριακού κλάσματος του αλουμινίου προς το μοριακό βάρος της ένωσης δηλαδή,

$$C_{EK} = \frac{0,08}{59,99476} = 0,00133 \text{ mol E.K/g καταλύτη}$$

Αντίστοιχα για τον ζεόλιθο Y ισχύει ότι $\frac{Si}{Al} = 2,39$, επομένως το πλέγμα θα έχει τον μοριακό τύπο $(Si_{0,705}Al_{0,295})O_2$ και συνεπώς μοριακό βάρος $M_R = 59,758 \text{ g/mol}$.

Άρα η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων του ζεόλιθου Y θα είναι

$$C_{EK} = \frac{0,295}{59,758} = 0,00494 \text{ mol E.K/g καταλύτη}$$

3.13 Εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στο σημείο αυτό έχοντας όλα τα δεδομένα είναι πλέον εφικτός ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης. Τοποθετώντας για κάθε έναν καταλύτη, για κάθε μια από τις δύο αντιδράσεις και για κάθε μια από τις 4 θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, σε κοινό διάγραμμα ζεύγη μετρούμενου ρυθμού και συγκέντρωσης κ-Βουτανίου, η οποία ορίζεται από την παροχή του βουτανίου για κάθε μέτρηση, προκύπτουν 16 διαγράμματα των τριών σημείων. Στα διαγράμματα αυτά τα τρία σημεία ενώνονται σχεδόν γραμμικά και μέσω του υπολογιστικού φύλλου του Excel γίνεται εκτίμηση της κλίσης και της αποτέμνουσάς τους. Τα δεδομένα αυτά, με βάση τα οποία υπολογίζονται οι τιμές k και k' παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 9: Οι κινητικές παράμετροι για την καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου με ζεόλιθο ZSM-5

Θερμοκρασία (°C)	Αντίδραση «1»		Αντίδραση «2»	
Κινητική Παράμετρος	κ' σταθερά (mol/gr*s)	k σταθερά (1/s)	κ' σταθερά (mol/gr*s)	k σταθερά (1/s)
480	$6,911 \cdot 10^{-7}$	$5,183 \cdot 10^{-4}$	$1,052 \cdot 10^{-6}$	$7,886 \cdot 10^{-4}$
470	$4,250 \cdot 10^{-7}$	$3,187 \cdot 10^{-4}$	$6,792 \cdot 10^{-7}$	$5,094 \cdot 10^{-4}$
460	$3,221 \cdot 10^{-7}$	$2,416 \cdot 10^{-4}$	$4,768 \cdot 10^{-7}$	$3,576 \cdot 10^{-4}$
450	$1,986 \cdot 10^{-7}$	$1,489 \cdot 10^{-4}$	$2,638 \cdot 10^{-7}$	$1,979 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας 10: Οι κινητικές παράμετροι για την καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου με ζεόλιθο Y

Θερμοκρασία (°C)	Αντίδραση «1»		Αντίδραση «2»	
Κινητική Παράμετρος	κ' σταθερά (mol/gr*s)	k σταθερά (1/s)	κ' σταθερά (mol/gr*s)	k σταθερά (1/s)
480	$5,125 \cdot 10^{-8}$	$1,038 \cdot 10^{-5}$	$5,460 \cdot 10^{-8}$	$1,106 \cdot 10^{-5}$
470	$3,727 \cdot 10^{-8}$	$7,551 \cdot 10^{-6}$	$4,208 \cdot 10^{-8}$	$8,526 \cdot 10^{-6}$
460	$2,473 \cdot 10^{-8}$	$5,009 \cdot 10^{-6}$	$2,728 \cdot 10^{-8}$	$5,527 \cdot 10^{-6}$
450	$1,271 \cdot 10^{-8}$	$2,574 \cdot 10^{-6}$	$1,503 \cdot 10^{-8}$	$3,044 \cdot 10^{-6}$

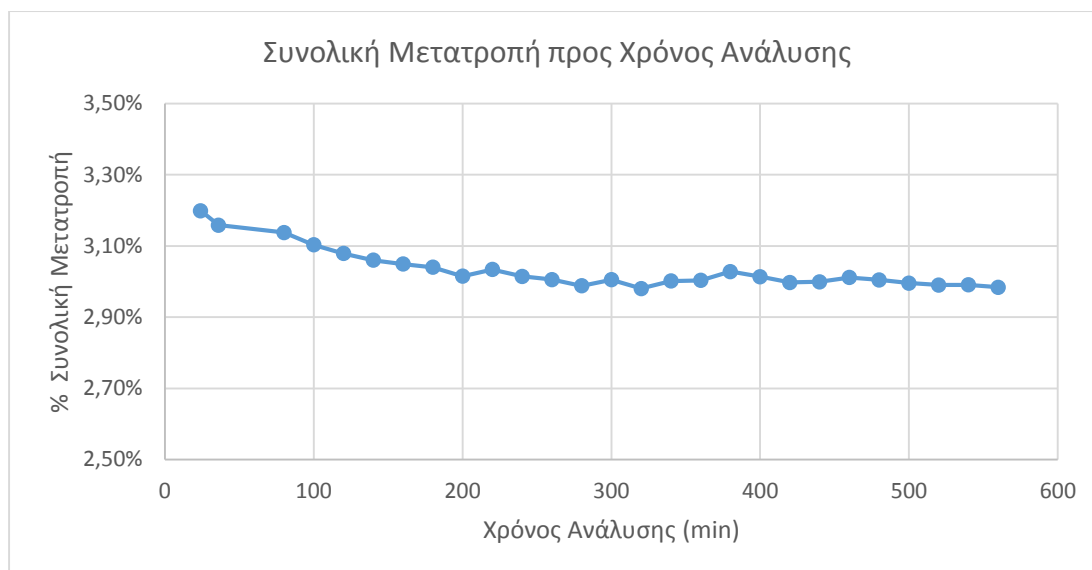
Στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης του Arrhenius $k = k_0 e^{-E_A/R*T}$ αν οι τιμές για τις σταθερές αντίδρασης για τους δύο καταλύτες τοποθετηθούν σε ένα διάγραμμα του οποίου ο άξονας x θα περιέχει τις τιμές $\ln k$ και ο άξονας y τις τιμές $1/R * T$ προκύπτουν ευθείες γραμμές των οποίων η κλίση αποτελεί την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και η αποτέμνουσα τον προεκθετικό παράγοντα k_0 . Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται ότι για τον ζεόλιθο ZSM-5 η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης «1» είναι 181,86 KJ/mol και της αντίδρασης «2» αντίστοιχα 203,26 KJ/mol. Για τον ζεόλιθο Y προκύπτει αντιστοίχως ότι για την αντίδραση «1» απαιτούνται 208,33 KJ/mol και για την αντίδραση «2» 195,22 KJ/mol. Τα αποτελέσματα για τον ZSM-5 έρχονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, όπου ο Narbeshuber και η ομάδα του εκτίμησαν ότι η εγγενής συνολική ενέργεια ενεργοποίησης του καταλυτικού σωματιδίου ισούται με 194-198 KJ/mol [32]. Είναι φανερό ότι η τιμή αυτή της ενέργειας ενεργοποίησης και των δύο αντιδράσεων μαζί βρίσκεται ανάμεσα στις ενέργειες που υπολογίστηκαν για τις αντιδράσεις «1» και «2» ξεχωριστά. Επιπλέον και η ομάδα του διατύπωσαν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για αυτά του τύπου καταλυτικά σωματίδια δεν διαφέρει πολύ για τον ίδιο καταλύτη όταν σαν αντιδρών εξετάζονται ουσίες μικρού μοριακού βάρους όπως είναι το προπάνιο και το βουτάνιο. Έτσι λοιπόν όσον αφορά τις τιμές που υπολογίστηκαν για τον ζεόλιθο Y, λόγου του ότι δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για τις τιμές αυτές η σύγκριση γίνεται με τις τιμές που υπολόγισαν ο Bin Xu και η ομάδα του μελετώντας την καταλυτική πυρόλυση του προπανίου με ζεόλιθο Y. Αυτοί δημοσίευσαν όταν η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την συνολική αντίδραση της διάσπασης του προπανίου είναι 208 KJ/mol, τιμή που και πάλι βρίσκεται πολύ κοντά στους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν [33]. Εξάλλου εφόσον οι τιμές για την εγγενή ενέργεια ενεργοποίησης της πυρόλυσης του κ-Βουτανίου με ζεόλιθο ZSM-5 συμφωνούν με την βιβλιογραφία, αυτό συνεπάγεται ότι η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τις παραπάνω μετρήσεις καθώς και το σύστημα στο οποίο βασίστηκαν οι μετρήσεις είναι αξιόπιστο και κατά συνέπεια και οι τιμές που υπολογίστηκαν για τον ζεόλιθο Y είναι εξίσου αξιόπιστες.

3.14 Απενεργοποίηση καταλυτών

Τα τελευταία πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν εκείνα που είχαν σαν στόχο να μελετήσουν την απενεργοποίηση που θα παρουσίαζαν οι δύο καταλύτες. Με σκοπό να υπάρχει μια κοινή βάση στην ανάλυση αυτή και συμπεράσματα να μπορέσουν να διεξαχθούν κατά την σύγκριση των αποτελεσμάτων που θα παρουσίαζαν οι δύο καταλύτες, επιλέχθηκε η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη να είναι η ίδια και για τα δύο πειράματα και συγκεκριμένα 65 mg, αφού ήδη για την ποσότητα αυτή παρατηρήθηκε πολύ χαμηλή μετατροπή του ζεόλιθου Υ, με αποτέλεσμα να γίνεται η προσπάθεια να αποφευχθούν οι μικρότερες ποσότητες. Οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν αφορούσαν την ενδιάμεση συγκέντρωση κ-Βουτανίου που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα πειράματα, δηλαδή ορίστηκε στα 75 ml/min, ενώ η θερμοκρασία στην οποία έγιναν οι μετρήσεις ήταν οι 500 °C, μια θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από την μέγιστη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της μελέτης της κινητικής, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν συμπληρωματικά δεδομένα των αποτελεσμάτων αυτών, έχοντας μια επιπλέον ασφάλεια, αφού θα δίνουν μια ελάχιστη πιο απαισιόδοξη πρόβλεψη.

Τα πειράματα της καταλυτικής απενεργοποίησης επιβεβαίωσαν τις προβλέψεις της θεωρίας, αλλά δίνουν ίσως και μια εξήγηση σχετικά με τους λόγους για τους οποίους το κρυσταλλικό πλέγμα των παρασκευασθέντων νανοζεόλιθων καταρρέει.

Ξεκινώντας με τον ζεόλιθο ZMS-5, στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση της συνολικά παρατηρούμενης μετατροπής του κ-Βουτανίου, για τις δύο δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον μονομοριακό μηχανισμό, συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης. Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 9 ώρες, κατά τις οποίες 3 χρωματογραφήματα λαμβάνονταν κάθε 1 ώρα σε ίσα χρονικά διαστήματα των 20 λεπτών.

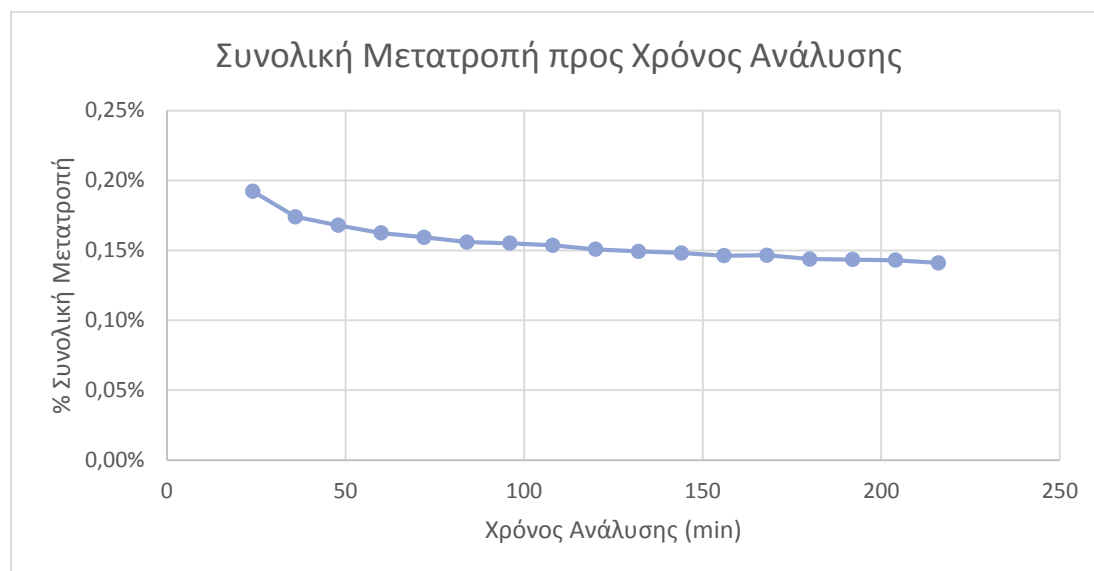


Σχήμα 11: Η μείωση της συνολικής μετατροπής συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης για τον ζεόλιθο ZSM-5 , ως ένδειξη ταπείνωσης της καταλυτικής δραστηριότητας.

Από τις παραπάνω μετρήσεις υπολογίστηκε ότι η μείωση ανάμεσα στην αρχικά καταγραφόμενη μετατροπή, για χρόνο μηδέν και στην τελευταία τιμή που λήφθηκε στις 9 ώρες είναι μόλις 6,7% για τον ZSM-5 ζεόλιθο. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό, αφού φαίνεται πως ο σχηματισμός κωκ στους πόρους του καταλύτη είναι μια δράση αρκετά αργή. Φυσικά ο τόσο μικρός ρυθμός παραγωγής κωκ οφείλεται και στις πολύ χαμηλές μετατροπές που επιτυγχάνονται αλλά και στο ότι ακολουθείται ο μονομοριακός μηχανισμός. Στη βιομηχανία οι μετατροπές που προσπαθούν να επιτευχθούν είναι σημαντικά μεγαλύτερες με αποτέλεσμα το ποσοστό αυτό απενεργοποίησης να μην μπορεί να συγκριθεί με εκείνο που παρατηρείται βιομηχανικά στις 9 ώρες, ωστόσο η τόσο μικρή απενεργοποίηση που παρατηρήθηκε οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι κινητικές παράμετροι που υπολογίστηκαν προηγουμένως βρίσκονται πολύ κοντά στην πραγματικότητα, αφού οι παράπλευρες διμοριακές αντιδράσεις είναι ελαχιστοποιημένες.

Από την άλλη πλευρά όταν το ίδιο σχεδόν πείραμα πραγματοποιήθηκε με την χρήση του εμπορικά διαθέσιμου ζεόλιθου Y, παρατηρήθηκε ταχεία απενεργοποίηση που οδήγησε στην λήξη του πειράματος μετά από 3,6 ώρες. Η διάρκεια του πειράματος επιλέχθηκε να είναι τέτοια ώστε να καλύπτει με ασφάλεια την χρονική διάρκεια κατά την οποία πραγματοποιήθηκαν τα προηγούμενα πειράματα πυρολυτικής κατάλυσης

με στόχο την εξαγωγή της κινητικής. Το αντίστοιχο διάγραμμα που λαμβάνεται παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 12: Η μείωση της συνολικής μετατροπής συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης για τον ζεόλιθο Y, ως ένδειξη ταπείνωσης της καταλυτικής δραστηριότητας.

Από το παραπάνω διάγραμμα και τους σχετικούς υπολογισμούς προκύπτει ότι σε διάστημα 3,6 ωρών η αντίστοιχη απενεργοποίηση που παρατηρείται για τον ζεόλιθο Y κατά την μελέτη της διακύμανσης της αρχικής και της τελικής ολικής μετατροπής είναι 26,6%.

Η σημαντικά αυτή μεγαλύτερη απενεργοποίηση εισάγει αρχικά μια αμφιβολία σχετικά με τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν για τις κινητικές παραμέτρους στην περίπτωση του ζεόλιθου Y, αλλά προσφέρει και μια εξήγηση σχετικά με την κατάρρευση του πλέγματος των νανοκρυστάλλων. Συγκεκριμένα οι αμφιβολίες που εγείρονται σχετίζονται με την παρατήρηση ότι ο ZSM-5 ζεόλιθος για την χρονική διάρκεια των 3,6 ωρών παρουσίασε μόνο 5,2% απενεργοποίηση σε σύγκριση με τον Y. Επομένως ίσως οι υπολογιζόμενες κινητικές παράμετροι, κατά την διάσπαση με χρήση του ζεόλιθου Y, να απέχουν από την πραγματικότητα αν γίνει η υπόθεση ότι η παρατηρούμενη απενεργοποίηση οφείλεται κυρίως στον σχηματισμό κωκ. Η υπόθεση αυτή δεν είναι απίθανη, εφόσον όπως αναφέρθηκε στο πρώτο μέρος

ο ζεόλιθος Υ διαθέτει ανοίγματα 12 τύπου, τα οποία μπορούν να φιλοξενήσουν πρωτονιομένα αλκένια, τα καρβένια και να οδηγήσουν σε διμοριακές αντιδράσεις που ενισχύουν τον σχηματισμό κωκ.

Μια άλλη υπόθεση που μπορεί να διατυπωθεί είναι ότι η παρατηρούμενη απενεργοποίηση οφείλεται στην κατάρρευση του πλέγματος λόγω της απομάκρυνσης ατόμων αλουμινίου κατά την επαφή του καταλύτη με τα θερμά αέρια για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση που η υπόθεση αυτή ισχύει συνεπάγεται ότι η κατάρρευση του ναοκρυσταλλικού πλέγματος οφείλεται στην απομάκρυνση αυτή και κατ' επέκταση η διεργασία που θα πρέπει να τροποποιηθεί δεν είναι αυτή της ιονοεναλλαγής, αλλά της πύρωσης. Πάνω στην υπόθεση αυτή βασίστηκε και η δοκιμή πυρολυτικής κατάλυσης με νανοσωματίδια ζεόλιθου Υ τα οποία από το XRD διάγραμμα που παρουσιάστηκε και προηγουμένως φαίνεται να έχουν αμορφοποιηθεί. Το αποτέλεσμα της απόπειρα αυτής ήταν η παρατήρηση πολύ μικρών κορυφών και συνεπώς μετατροπών, σημαντικά μικρότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν για τον ζεόλιθο Υ. Συνεπώς η περισσότερο πιθανή ανάλυση της αυξημένης αυτής απενεργοποίησης που παρουσίασε ο ζεόλιθος Υ να βασίζεται και στις δύο παραπάνω υποθέσεις.

4. Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε η μελέτη της κινητικής για δύο εμπορικά διαθέσιμα είδη καταλυτών, τον ZSM-5 και στον ζεόλιθο Y. Η αντίδραση που μελετήθηκε ήταν η καταλυτική πυρόλυση του κ-Βουτανίου όταν αυτή πραγματοποιείται μέσω του μονομοριακού μηχανισμού. Ο μηχανισμός αυτός υπερισχύει όταν η παρατηρούμενη μετατροπή του κ-Βουτανίου είναι σημαντικά μικρή, συγκεκριμένα μικρότερη από 1%. Μέσω του μηχανισμού αυτού μεγιστοποιείται η παραγωγή σε προπυλένιο και αιθυλένιο, ουσίες που αποτελούν πολύ σημαντικές πρώτες ύλες στην πετροχημική βιομηχανία.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και οι κινητικές παράμετροι που υπολογίστηκαν στηρίχθηκαν στην χρήση ενός συστήματος που αποτελούνταν από έναν καταλυτικό μικροαντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης και έναν αέριο χρωματογράφο. Το σύστημα βαθμονομήθηκε ενώ παράλληλα η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα του διερευνήθηκαν.

Ένας ακόμη στόχος της παρούσας διπλωματικής άσκησης υπήρξε η παρασκευή νανοσωματιδίων των ζεόλιθων ZSM-5 και Y και η χρήση τους ως υλικά καταλυτικής πυρόλυσης, με στόχο τη σύγκριση ανάμεσα στα αποτελέσματα που προσφέρει ο κάθε ζεόλιθος όταν βρίσκεται στην μικρο και στην νάνο κλίμακα. Οι πληροφορίες αυτές αναμένεται να βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της διάσπασης και στο σχεδιασμό βελτιωτικών προτάσεων με στόχο την ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας. Αποτελούν μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα πρόταση που μπορεί να αποτελέσει τμήμα μιας μελλοντικής εργασίας με στόχο την διερεύνηση και την μεγαλύτερη εμβάθυνση στον μηχανισμό της μονομοριακής διάσπασης.

Ολοκληρώνοντας, αναφορικά με τις τιμές των κινητικών παραμέτρων που υπολογίστηκαν για τους δύο ζεόλιθους υπάρχει συμφωνία με την βιβλιογραφία, γεγονός που επιβεβαιώνει την ορθότητα της μεθόδολογίας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις. Επιπλέον τα αποτελέσματα σχετικά με την απενεργοποίηση των καταλυτικών σωματιδίων έρχονται σε συμφωνία με τις προβλέψεις της βιβλιογραφίας και παράλληλα μπορούν να αποτελέσουν μια πηγή πληροφοριών σχετικά με την προσπάθεια διατήρησης του νανο-κρυσταλλικού πλέγματος ύστερα

από την ιοντοεναλλαγή. Το συμπέρασμα που προκύπτει από την συνολική εξέταση και μελέτη των δύο υλικών ζεόλιθων είναι ότι ο ZSM-5 παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα στην χρήση του, καθώς λόγω της χαμηλότερης αναλογίας που έχει σε αργίλιο δεν κινδυνεύει από κατάρρευση της δομής του λόγω της απομάκρυνσής του και επιπλέον λόγω του ότι παρουσιάζει άνοιγμα δαχτυλιδιών τύπου 10 ευνοεί την μονομοριακή διάσπαση των παραφινών σε σχέση με τον ζεόλιθο Y. Η εύνοια του μονομοριακού μηχανισμού έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό των διμοριακών δράσεων που οδηγούν στον σχηματισμό κωκ, ο οποίος απαιτεί την αναγέννηση του καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό ενισχύεται έμμεσα η αντοχή και κατ' επέκταση η αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Μια πρόταση που μπορεί να γίνει στο σημείο αυτό είναι η ανάμιξη και χρήση ταυτοχρόνως ποσότητας ζεόλιθου ZSM-5 και Y, έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος του κωκ που αναμένεται να σχηματισθεί να εναποτεθεί στους πόρους του ζεόλιθου Y, αυξάνοντας έτσι των χρόνο ζωής του ZSM-5 και ενισχύοντας την δραστηριότητά του.

5. Βιβλιογραφία

- [1] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, Elsevier, Solid State Ionics 131, 175–188, 2000.
- [2] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A Jacobs, J.C.Jansen, Introduction to Zeolite science and practice, Studies in Surface Science and Catalysis, vol 137, Elsevier, 2006.
- [3] R. E. Morris, Modular materials from zeolite-like building blocks, Journal of Mater. Chem., 15, 931-938, 2005.
- [4] W. Depineier, The sodalite Family-A simple but versatile framework structure, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 57, p. 203-240, 2005.
- [5] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Handbook of Zeolite, Science and Technology, Marcel Dekker Inc, 2003.
- [6] Σ. Μαρίνος, Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με την χρήση Φυσικών Ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2012.
- [7] F.A. Mumpton, Mineralogy and geology of natural zeolites, New York: Reprint of Mineralogical Society of America's Reviews in Mineralogy, vol. 4, 1993.
- [8] R. M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, 1982.
- [9] Κ.Κορδάτος, Κεραμικά, Διδακτικές Σημειώσεις, Αθήνα 2012.
- [10] Μ.Παπαιωάννου, Σύνθεση ζεόλιθου τύπου ZSM-5 από τέφρα φλοιών ρυζιού με την χρήση φούρνου μικροκυμάτων, Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2012.
- [11] S. Kotrel, H. Knözinger, B.C. Gates, The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes Microporous and Mesoporous Materials 35–36 (2000) 11–20, 1999.

- [12] G.Tonetto, J.Atias, H.de Lasa, FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes:acidity, structural properties and reactivity, *Applied Catalysis A: General* 270, 9-25,2004.
- [13] S.M. Babitz, B.A. Williamsa, J.T. Millerb, R.Q. Snurra, W.O. Haagc, H.H Kunga, Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis A: General* 179, 71-86, 1998.
- [14] Shenhui Li, Anmin Zheng, Yongchao Su, Hailu Zhang, Lei Chen, Jun Yang, Chaohui Ye, and Feng Deng, Brönsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (36), 11161–11171, 2007.
- [15] J.P. Marques, I. Gener, J.M.Lopes F. Ramo[^]a Ribeiro, M. Guisnet, n-Heptane cracking on dealuminated HBEA zeolites, *Catalysis Today* 107–108 , 2005.
- [16] Chenhai Song, et al, Synergism between the Lewis and Brönsted acid sites on HZSM-5 zeolites in the conversion of methylcyclohexane, *Chinese Journal of Catalysis* 34, 2153–2159, 2013.
- [17] M. Mahdi Najafpour, Manganese compounds as water oxidizing catalysts for hydrogen production via water splitting: From manganese complexes to nano-sized manganese oxides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 8753-8764, 2012.
- [18] A. Corma, A.V. Orchille's, Current views on the mechanism of catalytic cracking, *Microporous and Mesoporous Materials* 35–36 (2000) 21–30.
- [19] R. Gounder, E. Iglesia, Catalytic Consequences of Spatial Constraints and Acid Site Location for Monomolecular Alkane Activation on Zeolites, *J.Am. Chem. Soc.* 131, 1958-1791, 2009.
- [20] S. Kotrel, H. Knözinger, B.C. Gates, The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes *Microporous and Mesoporous Materials* 35–36, 11–20, 1999.

- [21] D. Mier, A. T. Aguayo , M. Gamero , A. G. Gayubo, J. Bilbao, Kinetic Modeling of n-Butane Cracking on HZSM-5 Zeolite Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 8415–8423.
- [22] A. Janda, A. T. Bell, Effects of Si/Al Ratio on the Distribution of Framework Al and on the Rates of Alkane Monomolecular Cracking and Dehydrogenation in H-MFI, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 19193–19207, 2013.
- [23] A. Bhan, R. Gounder, J. Macht, E. Inglesia, Entropy considerations in monomolecular cracking of alkanes on acidic zeolites *Journal of Catalysis* 253, 221–224, 2008.
- [24] J.A. Lercher, R.A. van Santen, H. Vinek, Carbonium ion formation in zeolite catalysis, *Catalysis Letters*, 27, 91-96, 1994.
- [25] M. Trombetta, T. Armaroli , A. Gutiérrez Alejandro , H. Gonzalez, J. Ramirez Solis, G. Busca, Conversion and hydroconversion of hydrocarbons on zeolite-based catalysts: an FT-IR study, *Catalysis Today*, 65, 285–292, 2001.
- [26] M. Boudart, Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 95, 661-666, 1995.
- [27] Marios S. Katsiotis, M. Fardis, Y. Al Wahedi, S. Stephen, V. Tzitzios, N. Boukos, Hae Jin Kim, S. M. Alhassan, G. Papavassiliou, Water Coordination, Proton Mobility and Lewis Acidity in HY Nanozeolites: A High Temperature ¹H and ²⁷Al NMR Study, *J. Phys. Chem. C*, 119, 3428–3438, 2015.
- [28] Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*, Κεφάλαιο 8, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2014.
- [29] Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*, Κεφάλαιο 8, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2006.
- [30] Διαδίκτυο:http://chemwiki.ucdavis.edu/Development_Details/Approaches/ChemCases/Heat_and_Chemical_Resistant_Silicone_Rubber/Silicones_1._Silicate_Structures
- [31] Διαδίκτυο:<http://homepage.usask.ca/~mjr347/prog/geoe118/geoe118.007.html>

[32] T.F. Narbeshuber, H.Vinek, J.A Lercher, Monomolecular Conversion of Light Alkanes over H-ZSM5, *Journ. of Cat.* 157, 388-395, 1995.

[33] Bin Xu, S. Bordiga, R. Prins, J. A. van Bokhoven, Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite, *Applied Catalysis A: General* 333, 245–253, 2007.