



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας II: Ανάλυσης Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και
Συστημάτων

Μελέτη Καταλυτών Περιορισμένης Σύστασης σε Πολύτιμα Μέταλλα για την Κατεργασία Καυσαερίων Αυτοκινήτων

Διπλωματική Εργασία
ΤΟΥ
Νικόλαου Σκορδούλια

Επιβλέπων Καθηγητής
Κωνσταντίνος Φιλιππόπουλος

Αθήνα 2019

Περιεχόμενα

Ευρετήριο Εικόνων	3
Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....	5
Ευρετήριο Πινάκων	8
Περίληψη.....	12
Abstract.....	14
Ευχαριστίες.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	17
1.1 Εισαγωγή	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	26
2.1 Κατάλυση	26
2.1.1 Ο ρόλος της Κατάλυσης.....	26
2.1.2 Βασικές Έννοιες.....	27
2.1.3 Είδη Καταλυτών.....	28
2.1.4 Απενεργοποίηση Καταλυτών	29
2.1.5 Είδη προσρόφησης	30
2.1.6 Ταξινόμηση Καταλυτικών Αντιδράσεων	31
2.1.7 Στάδια Καταλυτικής Αντίδρασης.....	31
2.1.8 Χημειορόφηση	33
2.2 Καταλυτικοί Μετατροπείς	34
2.2.1 Γενικά.....	34
2.2.2 Κατασκευή.....	34
2.2.3 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας	35
2.2.4 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	38
3.1 Πειραματική Διάταξη – Διάγραμμα Ροής	38
3.2 Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλυτών	44
3.2.1 Εμπορικός Καταλύτης.....	48
3.2.2 Καταλύτης Μονόλιθος Johnson Matthey.....	50
3.2.3 Καταλύτης Rh-Al ₂ O ₃	52
3.2.4 Καταλύτης RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation)	54
3.2.5 Καταλύτης RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (FSP)	56
3.2.6 Καταλύτης Μονόλιθος RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ +Al ₂ O ₃ σε κορδιερίτη.....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°	61
4.1 Μελέτη κινητικής ρυθμού αντίδρασης CO-NO σε Rh/Al₂O₃	61
4.2 Κινητική επεξεργασία	62
4.2.1 Εξαγωγή Πιθανών Κινητικών Μοντέλων	65
4.2.2 Πειραματικά Αποτελέσματα για σταθερό NO	73
4.2.2.1 Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης αντίδρασης και Ενθαλπίας Ρόφησης CO....	92
4.2.3 Πειραματικά Αποτελέσματα για σταθερό CO	98
4.2.3.1 Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης αντίδρασης και Ενθαλπίας Ρόφησης NO..	107
4.3 Χαρακτηρισμός Καταλύτη Rh-Al₂O₃	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°	123
5.1 Σύγκριση καταλυτών για μείωση εκπεμπόμενων καυσαερίων	123
5.2 Επιλογή κινητικού μοντέλου	129
4.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	138
Βιβλιογραφία	140
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I	143
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II	158
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III	161

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Τυπική σύσταση καυσίμων σε καυσαέρια [26].....	18
Εικόνα 1.2: Μεταβολή στην αξία του ροδίου(Rh) εκφρασμένη σε Eur/g μεταξύ Ιανουαρίου 2014 και Αυγούστου 2019.....	24
Εικόνα 1.3: Μεταβολή στην αξία της πλατίνας(Pt) εκφρασμένη σε Eur/g μεταξύ Ιανουαρίου 2014 και Αυγούστου 2019.....	24
Εικόνα 1.4: Μεταβολή στην αξία του Παλλαδίου(Pd) εκφρασμένη σε Eur/g μεταξύ Ιανουαρίου 2014 και Αυγούστου 2019.....	25
Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ενέργειας για καταλυτική αντίδραση [7].....	27
Εικόνα 2.2 : Επιμέρους βήματα ετερογενών καταλυτικών δράσεων: (1) Εξωτερική μεταφορά, (2) Εσωτερική μεταφορά, (3) Ρόφηση προϊόντων, (4) Επιφανειακές αντιδράσεις, (5) Εκρόφηση προϊόντων, (6) Μεταφορά προϊόντων στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη, (7) Μεταφορά προϊόντων στην ρευστή φάση [8].....	32
Εικόνα 2.3: Ρόφηση CO σε καταλύτη λευκόχρυσου [9].....	33
Εικόνα 2.4: Σύστημα καταλύτη, είσοδος-έξοδος συστατικών και διεργασίες (βασικές αντιδράσεις) που πραγματοποιούνται σε αυτό [9].....	37
Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.....	42
Εικόνα 3.2: Ηλεκτροχημικός ανιχνευτής CO X-am 7000.....	43
Εικόνα 3.3: Αναλυτής NO 42i-HL.....	43
Εικόνα 4.1: Προσρόφηση CO στον υδρογονωμένο καταλύτη Rh-Al ₂ O ₃ (T=30°C).....	109
Εικόνα 4.2: Προσρόφηση CO στον υδρογονωμένο καταλύτη Rh-Al ₂ O ₃ (T=30°C)-Εκρόφηση CO με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 300 °C.....	110
Εικόνα 4.3: Προσρόφηση NO στον υδρογονωμένο καταλύτη Rh-Al ₂ O ₃ (T=30°C).....	111
Εικόνα 4.4: Προσρόφηση NO στον υδρογονωμένο καταλύτη Rh-Al ₂ O ₃ (T=30°C)-Εκρόφηση NO με αύξηση της θερμοκρασίας έως 300 °C.....	112
Εικόνα 4.5: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO σε T=30°C.....	113
Εικόνα 4.6: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO σε T=220°C.....	114
Εικόνα 4.7: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO σε T=350°C.....	115

Εικόνα 4.8: Διάγραμμα αντίδρασης CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO και αύξηση θερμοκρασίας έως του 350°C.....	116
Εικόνα 4.9: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1900NO/1900CO σε T=30°C.....	117
Εικόνα 4.10: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1900NO/1900CO σε T=260°C.....	118
Εικόνα 4.11: Διάγραμμα αντίδρασης CO-NO για τροφοδοσία 1900NO/1900CO και αύξηση θερμοκρασίας έως του 300°C.....	118
Εικόνα 4.12: Διάγραμμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για τροφοδοσία CO(3% σε He) στους 200 °C για 0.46%RhAl ₂ O ₃ (a) 5.84% RhAl ₂ O ₃ (b) και 11.21%RhAl ₂ O ₃ (c) [20].....	119
Εικόνα 4.13: Διάγραμμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για τροφοδοσία NO(10Torr) σε διάφορες θερμοκρασίες για 25 °C; (A) 100 °C ;(B) 170 °C; (C) 200 °C ;(D) 400 °C (E) [19].....	120
Εικόνα 5.1: Πίνακας χαρακτηριστικών κάθε δείγματος RhAl ₂ O ₃ [20].....	132
Εικόνα 5.2: Ενέργεια Ενεργοποίησης για κάθε δείγμα καταλύτη [20].....	133

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας-Εμπορικός Καταλύτης.....	48
Διάγραμμα 3.2: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες-Εμπορικός Καταλύτης.....	49
Διάγραμμα 3.3: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες-Εμπορικός Καταλύτης.....	49
Διάγραμμα 3.4: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας-Μονόλιθος JM.....	50
Διάγραμμα 3.5: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες-Μονόλιθος JM.....	51
Διάγραμμα 3.6: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες-Μονόλιθος JM.....	51
Διάγραμμα 3.7: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας-RhAl ₂ O ₃	52
Διάγραμμα 3.8: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες RhAl ₂ O ₃	53
Διάγραμμα 3.9: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες-RhAl ₂ O ₃	53
Διάγραμμα 3.10: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας- RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation).....	54
Διάγραμμα 3.11: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες-RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation).....	55
Διάγραμμα 3.12: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες-RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation).....	55
Διάγραμμα 3.13: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας- RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (FSP).....	56
Διάγραμμα 3.14: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες- RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (FSP).....	57
Διάγραμμα 3.15: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες- RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (FSP).....	57
Διάγραμμα 3.16: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας- Μονόλιθος RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	58
Διάγραμμα 3.17: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για σ για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες-Μονόλιθος RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	59

Διάγραμμα 3.18: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες- Μονόλιθος $RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$	59
Διάγραμμα. 4.1: Λογικό διάγραμμα ροής.....	63
Διάγραμμα 4.2: Ο ρυθμός της αντίδρασης CO NO ως συνάρτηση της συγκέντρωσης εξόδου του CO για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.....	73
Διάγραμμα 4.3: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=180^{\circ}C$	75
Διάγραμμα 4.4: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=190^{\circ}C$	76
Διάγραμμα 4.5: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=200^{\circ}C$	77
Διάγραμμα 4.6: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=210^{\circ}C$	78
Διάγραμμα 4.7: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για $T=180^{\circ}C$	79
Διάγραμμα 4.8: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για $T=190^{\circ}C$	80
Διάγραμμα 4.9: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για $T=200^{\circ}C$	81
Διάγραμμα 4.10: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για $T=210^{\circ}C$	82
Διάγραμμα 4.11: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=180^{\circ}C$	84
Διάγραμμα 4.12: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=190^{\circ}C$	85
Διάγραμμα 4.13: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=200^{\circ}C$	86
Διάγραμμα 4.14: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=210^{\circ}C$	87
Διάγραμμα 4.15: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=180^{\circ}C$	88
Διάγραμμα 4.16: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=190^{\circ}C$	89
Διάγραμμα 4.17: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=200^{\circ}C$	90

Διάγραμμα 4.18: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=210^{\circ}\text{C}$	91
Διάγραμμα 4.19.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 1.....	93
Διάγραμμα 4.20.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 2.....	94
Διάγραμμα 4.21.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 3.....	95
Διάγραμμα 4.22.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 4.....	96
Διάγραμμα 4.23: Ο ρυθμός της αντίδρασης CO NO ως συνάρτηση της συγκέντρωσης εξόδου του NO για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.....	98
Διάγραμμα 4.24: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=160^{\circ}\text{C}$	100
Διάγραμμα 4.25: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=180^{\circ}\text{C}$	101
Διάγραμμα 4.26: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για $T=160^{\circ}\text{C}$	102
Διάγραμμα 4.27: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για $T=180^{\circ}\text{C}$	103
Διάγραμμα 4.28: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=160^{\circ}\text{C}$	104
Διάγραμμα 4.29: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=180^{\circ}\text{C}$	105
Διάγραμμα 4.30: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=160^{\circ}\text{C}$	106
Διάγραμμα 4.31: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=180^{\circ}\text{C}$	107
Διάγραμμα 4.32: Μετατροπή NO για 1000CO/1000NO με συνολική $Q=100\text{ml}/\text{min}$	115
Διάγραμμα 5.1: Σύγκριση Καταλυτών (σκόνες) ως προς την μετατροπή X_{NO} (Stoic).....	123
Διάγραμμα 5.2: Σύγκριση Καταλυτών (μονόλιθοι) ως προς την μετατροπή X_{NO} (Stoic).....	124
Διάγραμμα 5.3: Σύγκριση Καταλυτών (σκόνες) ως προς την μετατροπή X_{NO} (Lean).....	125
Διάγραμμα 5.4: Σύγκριση Καταλυτών (μονόλιθοι) ως προς την μετατροπή X_{NO} (Lean).....	126
Διάγραμμα 5.5: Σύγκριση Καταλυτών (σκόνες) ως προς την μετατροπή X_{NO} (Rich).....	127
Διάγραμμα 5.6: Σύγκριση Καταλυτών (μονόλιθοι) ως προς την μετατροπή X_{NO} (R).....	128

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1: Κυριότερα προϊόντα ατελούς καύσης βενζίνης.....	17
Πίνακας 1.2: Όρια εκπομπών αερίων ρύπων σύμφωνα με τον κανονισμό CARB του 2008.....	24
Πίνακας 1.3: Όρια εκπομπών σύμφωνα με το EuroVI.....	24
Πίνακας 2.1: Συγκριτικός πίνακας φυσικής προσρόφησης και χημειορόφησης [7].....	30
Πίνακας 2.2: Είδη αντιδράσεων και αντιπροσωπευτικοί καταλύτες [5].....	31
Πίνακας 3.1: Συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα σε στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας(stoic).....	44
Πίνακας 3.2: Παροχές φιαλών σε στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας(stoic).....	45
Πίνακας 3.3: Συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα σε μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες(lean).....	45
Πίνακας 3.4: Παροχές φιαλών σε μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες (lean)....	46
Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα σε μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες(rich).....	46
Πίνακας 3.6: Παροχές φιαλών σε μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες (rich)....	47
Πίνακας 4.1: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Α.....	74
Πίνακας 4.2: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=190^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Α.....	75
Πίνακας 4.3: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=200^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Α.....	76
Πίνακας 4.4: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=210^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Α.....	77
Πίνακας 4.5: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Β.....	78
Πίνακας 4.6: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=190^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Β.....	80
Πίνακας 4.7: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=200^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Β.....	81
Πίνακας 4.8: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=210^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Β.....	82
Πίνακας 4.9: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.....	83
Πίνακας 4.10: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=190^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.....	84
Πίνακας 4.11: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=200^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.....	85
Πίνακας 4.12: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=210^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.....	86
Πίνακας 4.13: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.....	87

Πίνακας 4.14: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=190^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.....	89
Πίνακας 4.15: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=200^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.....	90
Πίνακας 4.16: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=210^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.....	91
Πίνακας 4.17: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 1..	92
Πίνακας 4.18: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 2..	93
Πίνακας 4.19: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 3..	94
Πίνακας 4.20: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 4..	95
Πίνακας 4.21: Αποτελέσματα της ενθαλπίας και του ειδικού ρυθμού ρόφησης CO για κάθε μηχανισμό.....	97
Πίνακας 4.22: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=160^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Α.....	99
Πίνακας 4.23: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Α.....	100
Πίνακας 4.24: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=160^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Β.....	101
Πίνακας 4.25: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Β.....	102
Πίνακας 4.26: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=160^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.....	103
Πίνακας 4.27: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.....	104
Πίνακας 4.28: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=160^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.....	105
Πίνακας 4.29: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.....	106
Πίνακας 4.30: Αποτελέσματα της ενέργειας ενεργοποίησης και του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης για κάθε μηχανισμό.....	108
Πίνακας 4.31: Αποτελέσματα της ενθαλπίας και του ειδικού ρυθμού ρόφησης NO για κάθε μηχανισμό.....	108
Πίνακας 5.1: Σύγκριση καταλυτών(σκόνες)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(stoic).....	124
Πίνακας 5.2: Σύγκριση καταλυτών(μονόλιθοι)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(stoic).....	125
Πίνακας 5.3: Σύγκριση καταλυτών(σκόνες)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(lean)	126
Πίνακας 5.4: Σύγκριση καταλυτών(μονόλιθοι)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(lean)	127
Πίνακας 5.5: Σύγκριση καταλυτών(σκόνες)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(rich).....	128
Πίνακας 5.6: Σύγκριση καταλυτών(μονόλιθοι)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(rich).....	128
Πίνακας 5.7: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για $T=180^{\circ}\text{C}$,σταθερό NO	129
Πίνακας 5.8: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για $T=190^{\circ}\text{C}$,σταθερό NO	130
Πίνακας 5.9: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για $T=200^{\circ}\text{C}$,σταθερό NO	131

Πίνακας 5.10: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=210°C,σταθερό NO.....	131
Πίνακας 5.11: Εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης –Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σταθερό NO...	132
Πίνακας 5.12: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=160°C,σταθερό CO.....	134
Πίνακας 5.13: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=180°C,σταθερό CO.....	134
Πίνακας 5.14: Εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης –Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σταθερό CO.....	135
Πίνακας Π.1.1: Πειραματικά αποτελέσματα για τον εμπορικό καταλύτη Johnson Matthey για stoic μίγμα.....	144
Πίνακας Π.1.2: Πειραματικά αποτελέσματα για τον εμπορικό καταλύτη Johnson Matthey για lean μίγμα.....	146
Πίνακας Π.1.3: Πειραματικά αποτελέσματα για τον εμπορικό καταλύτη Johnson Matthey για rich μίγμα.....	148
Πίνακας Π1.4: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθο Johnson Matthey σε stoic αναλογία μίγματος.....	149
Πίνακας Π1.5: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθο Johnson Matthey σε lean αναλογία μίγματος.....	149
Πίνακας Π1.6: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθο Johnson Matthey σε rich αναλογία μίγματος.....	150
Πίνακας Π1.7: Πειραματικά Αποτελέσματα για Rh/Al ₂ O ₃ σε stoic αναλογία μίγματος.....	150
Πίνακας Π1.8: Πειραματικά Αποτελέσματα για Rh/Al ₂ O ₃ σε lean αναλογία μίγματος.....	151
Πίνακας Π1.9: Πειραματικά Αποτελέσματα για Rh/Al ₂ O ₃ σε rich αναλογία μίγματος.....	151
Πίνακας Π1.10: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation) σε stoic αναλογία μίγματος.....	152
Πίνακας Π1.11: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation) σε lean αναλογία μίγματος.	153
Πίνακας Π1.12: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation) σε rich αναλογία μίγματος.	153
Πίνακας Π1.13: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Flame Spray Pyrolysis) σε stoic αναλογία μίγματος.....	154
Πίνακας Π1.14: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Flame Spray Pyrolysis) σε lean αναλογία μίγματος.....	154

Πίνακας Π1.15: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (Flame Spray Pyrolysis) σε rich αναλογία μίγματος.....	155
Πίνακας Π1.16: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθος $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ σε κορδιερίτη (1:1:1) σε stoic αναλογία μίγματος.....	156
Πίνακας Π1.17: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθος $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ σε κορδιερίτη (1:1:1) σε lean αναλογία μίγματος.....	156
Πίνακας Π1.18: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθος $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ σε κορδιερίτη (1:1:1) σε rich αναλογία μίγματος.....	157
Πίνακας Π.2.1: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε $T=180\text{ }^\circ\text{C}$	158
Πίνακας Π.2.2: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε $T=190\text{ }^\circ\text{C}$	158
Πίνακας Π.2.3: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε $T=200\text{ }^\circ\text{C}$	159
Πίνακας Π.2.4: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε $T=210\text{ }^\circ\text{C}$	159
Πίνακας Π.2.5: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό CO σε $T=160\text{ }^\circ\text{C}$	160
Πίνακας Π.2.6: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό CO σε $T=180\text{ }^\circ\text{C}$	160

Περίληψη

Το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα οχήματα εντοπίστηκε τα τελευταία 50 χρόνια. Έκτοτε αναζητήθηκαν λύσεις για τον περιορισμό των εκπεμπόμενων ρύπων. Η λύση που δόθηκε στο πρόβλημα ήταν η μετατροπή των ρύπων σε ουσίες λιγότερο επιβλαβείς με τη χρήση καταλυτών. Οι κυριότερες ουσίες που επιβαρύνουν το περιβάλλον προερχόμενες από την καύση του καυσίμου στα οχήματα είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα οξειδία του αζώτου (NO_x), οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (H_xC_y), οι ενώσεις του μολύβδου και τα αιωρούμενα σωματίδια. Οι καταλύτες λοιπόν που χρησιμοποιήθηκαν για την μείωση των παραγόμενων καυσαερίων είχαν υψηλή σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα, όπως λευκόχρυσος(Pt), παλλάδιο (Pd) και ρόδιο(Rh). Ωστόσο η σπανιότητα των συγκεκριμένων μετάλλων, ο περιορισμός της παραγωγής τους σε ελάχιστες χώρες και τέλος η χρήση τους στη βιομηχανία παραγωγής καταλυτών, τα χαρακτηρίζει ως υλικά στρατηγικής σημασίας. Η επιστημονική κοινότητα, λοιπόν, στράφηκε στην μείωση της σύστασης των καταλυτών στα πολύτιμα αυτά μέταλλα καθώς και στη δημιουργία νέων καταλυτών απαλλαγμένων από αυτά.

Προς την κατεύθυνση αυτή στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται καταλύτες περιορισμένης σύστασης σε πολύτιμα μέταλλα ως προς την αποδοτικότητα τους και την ικανότητα τους για μείωση των καυσαερίων και έρχονται σε σύγκριση με εμπορικούς καταλύτες με υψηλή σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα. Αρχικά, λοιπόν, παρουσιάζεται η δομή και λειτουργία των καταλυτικών μετατροπών, με τους οποίους είναι εφοδιασμένα όλα τα σύγχρονα οχήματα, οι μηχανισμοί που οδηγούν στην απενεργοποίηση αυτών καθώς και τα βασικά στάδια μιας καταλυτικής αντίδρασης. Το πειραματικό μέρος της διπλωματικής χωρίζεται σε δυο ενότητες. Στην πρώτη ενότητα πραγματοποιούνται πειράματα μελέτης του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας (50-500°C) για σταθερή παροχή Q=200ml/min, των παρακάτω καταλυτών :0.12-0.2%Rh/Al₂O₃, ενός περοβσκίτη 0.1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ σε μορφή σκόνης με δύο διαφορετικές μεθόδους παρασκευής, με συγκαταβύθιση και με πυρόλυση μέσω ψεκασμού φλόγας καθώς και ενός μονόλιθου που περιλαμβάνει 0.1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ και Al₂O₃ σε κορδιερίτη σε αναλογία 1:1:1. Οι παραπάνω καταλύτες, περιορισμένης σύστασης σε πολύτιμα μέταλλα, συγκρίνονται ως προς την αποδοτικότητά τους και ως προς την μέθοδο παρασκευής τους με εμπορικούς καταλύτες της εταιρίας Johnson Matthey. Στη δεύτερη ενότητα πειραμάτων μελετάται για τον καταλύτη 0.12-0.2%Rh/Al₂O₃ σε χαμηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες το κινητικό μοντέλο της αντίδρασης CO NO καθώς και η εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης καθώς και των ενθαλπιών προσρόφησης CO και NO αντίστοιχα. Για την επαλήθευση του κινητικού μοντέλου πραγματοποιήθηκε και μια σειρά πειραμάτων στον καταλύτη 0.12-0.2%Rh/Al₂O₃ με την μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR).

Από το σύνολο των πειραμάτων που έλαβαν χώρα προέκυψαν τα παρακάτω πορίσματα: για θερμοκρασιακό εύρος 50-500 °C ο πιο αποδοτικός καταλύτης είναι ο 0.12-0.2%RhAl₂O₃ που είναι σε μορφή σκόνης ενώ σε μορφή μονόλιθου αποδοτικότερος καθίσταται ο εμπορικός μονόλιθος της Johnson Matthey. Ο καταλύτης 0.1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ που παρασκευάστηκε με πυρόλυση ψεκάσμου φλόγας παρουσιάζεται αποδοτικότερος σε σχέση με αυτόν που παράχθηκε με συγκαταβύθιση. Ανάμεσα στους τέσσερις μηχανισμούς που προτείνονται αυτός που περιγράφει καλύτερα την αντίδραση CO-NO στον καταλύτη 0.12-0.2%Rh/Al₂O₃ είναι ο Γ και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προκύπτει 25.64 kcal.mol. Οι ενθαλπίες ρόφησης του CO και του NO προκύπτουν -8.44 και -68.62kcal/mol αντίστοιχα. Τέλος ο παραπάνω μηχανισμός επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της μελέτης του καταλύτη 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃ με την μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR).

Abstract

The problem of environmental pollution by vehicles has been detected in the last 50 years. Since then, solutions have been sought to limit the emissions of pollutants. The solution to the problem was to convert pollutants into less harmful substances by using catalysts. The main substances that affect the environment derived from the combustion of fuel in vehicles are carbon monoxide(CO), nitrogen oxides (NO_x), unburnt hydrocarbons (C_xH_y), lead compounds(Pb) and floating particles. Therefore, the catalysts used for the reduction of produced exhaust gases had a high composition on valuable metals, such as platinum(Pt), palladium(Pd) and rhodium(Rh). However, the rarity of these metals, the limitation of their production to a few countries and finally their use in catalyst industry, characterizes them as strategic materials. Therefore, the scientific community turned to the reduction of the composition of catalysts to these valuable metals and the creation of new catalysts free of them.

In this direction, the aim of present Diploma Thesis was the study of catalysts with limited composition to valuable metals in terms of their efficiency and their capacity for reducing gas emissions. These catalysts are compared to commercial catalysts and catalysts with high composition on valuable metals. Initially, the structure and function of catalytic converters, with which all modern vehicles are equipped, the deactivation mechanisms and the basic stages of catalytic reaction are presented. The experimental part of the Thesis is divided into two sections. In the first section experiments took place in order to determine the operating temperature range of the following catalysts in constant flow of Q=200ml/min: 0.12-0.2% RhAl₂O₃, perovskite 0.1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ in powder form with two different methods of preparation(coprecipitation and flame spray pyrolysis) and a monolith 0.1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ and Al₂O₃ in cordierite in a ratio of 1:1:1. The above catalysts, with limited composition on valuable metals, are compared, in terms of their efficiency and their preparation method, to commercial catalysts by Johnson Matthey. In the second section experiments took place in order to study the catalyst 0.12-0.2% RhAl₂O₃ at low concentrations and temperatures and export the kinetic model of the CO-NO reaction in order to measure the activation energy of the reaction as well as the adsorption enthalpies of CO and NO respectively. In order to verify the kinetic model another series of experiments took place for the 0.12-0.2% RhAl₂O₃ catalyst with the method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The following findings have emerged from all the experiments that took place: for temperature range 50-500°C among the catalysts in powder form catalyst 0.12-0.2%Rh-Al₂O₃ is the most efficient while among the monoliths the most efficient is the commercial Johnson Matthey monolith. The 0.1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ catalyst prepared by flame spray pyrolysis (FSP) is shown to be more efficient than the same catalyst produced by coprecipitation. From the four proposed mechanisms the one that best describes the reaction between CO and NO in 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃ is the

mechanism C and the reaction activation energy is 25.64kcal/mol. The CO and NO adsorption enthalpies are -8.44 and -68.62 kcal/mol respectively. Finally, the above mechanism is confirmed by the results of the study of the catalyst 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃ by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) method.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικών Χημικών Διεργασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλαν ουσιαστικά, άμεσα ή έμμεσα στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή ΕΜΠ Κωσταντίνο Φιλιππόπουλο, επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Η καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής ήταν καταλυτική και ένα παράδειγμα προς μίμηση για κάθε ακαδημαϊκό υπεύθυνο. Η εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπό μου αποτέλεσε για εμένα πηγή έμπνευσης και εντατικοποίησης των προσπαθειών μου.

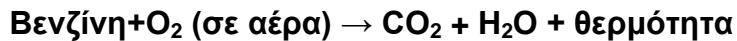
Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Ευάγγελο Πουλάκη καθώς και την Κατερίνα Ζέρβα. Η άψογη συνεργασία μας καθώς και η συνεχής υποστήριξή τους ήταν καθοριστικής σημασίας για την επίτευξη των στόχων που τέθηκαν στο πλαίσιο της εργασίας. Τους ευχαριστώ για το σύνολο των γνώσεων που μου μετέδωσαν και το ειλικρινές ενδιαφέρον τους για την πρόοδο και τη βελτίωση μου πάνω στο συγκεκριμένο θέμα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και το κοντινό φιλικό μου περιβάλλον για την συμπαράσταση τους και την αμέριστη υποστήριξη τους κατά την διάρκεια των σπουδών μου στο ΕΜΠ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.1 Εισαγωγή

Η μαζική χρήση οχημάτων εφοδιασμένων με κινητήρες εσωτερικής καύσης βενζίνης -ο αριθμός των επιβατικών αυτοκινήτων σε παγκόσμιο επίπεδο εκτιμάται πως υπερβαίνει σήμερα τα 650 εκατομμύρια, η πλειοψηφία των οποίων χρησιμοποιεί κινητήρα ανάφλεξης βενζίνης (spark-ignited gasoline engine)- παρουσιάζει πληθώρα προβλημάτων. Ένα εκ των πλέον σημαντικών προβλημάτων αποτελεί η εκπομπή επικίνδυνων αερίων ρύπων, που μακροπρόθεσμα έχει ως αποτέλεσμα τη μόλυνση του περιβάλλοντος και την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας και της υγείας των ζώντων οργανισμών και των ανθρώπων. Η βενζίνη είναι ένα μείγμα παραφινών και αρωματικών υδρογονανθράκων που καίγεται, με μεγάλη απόδοση, παρουσία αέρα. Η αντίδραση που περιγράφει την πλήρη καύση της βενζίνης παρουσιάζεται παρακάτω:



Εξαιτίας όμως της ατελούς καύσης της βενζίνης στον κινητήρα, παράγεται μια ποσότητα προϊόντων ατελούς καύσης, τα κυριότερα από τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1.

Όνομα προϊόντος	Χημικός Τύπος
Μονοξείδιο του άνθρακα	CO
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	HCs, ως C ₆
Οξειδία του αζώτου	NO _x
Υδρογόνο	H ₂
Νερό	H ₂ O
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂
Οξυγόνο	O ₂

Πίνακας 1.1: Κυριότερα προϊόντα ατελούς καύσης βενζίνης

Σημειώνεται πως μπορεί επίσης να προκύψουν σημαντικές ποσότητες θειούχων ενώσεων στα καυσαέρια, ως αποτέλεσμα της παρουσίας θείου στα χρησιμοποιούμενα καύσιμα στα οχήματα.

Από τα προϊόντα της ατελούς καύσης της βενζίνης, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα οξειδία του αζώτου (NO_x) και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HCs) θεωρούνται οι πιο σημαντικοί μολυντές που απαντώνται στα καυσαέρια. Το μονοξείδιο του άνθρακα και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες προκύπτουν, καθώς η αντίδραση καύσης της

βενζίνης έχει απόδοση μικρότερη από 100%. Αντίστοιχα, η παρουσία των οξειδίων του αζώτου οφείλεται στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την καύση (>1500°C), η οποία πραγματοποιείται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα (78% N₂, 21% O₂, 1% άλλα), με αποτέλεσμα τη θερμική σταθεροποίηση του αζώτου στον αέρα και στη συνέχεια το σχηματισμό των παραπάνω οξειδίων [1].

Ο μεγάλος αριθμός οχημάτων σε παγκόσμια κλίμακα έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση στην ατμόσφαιρα άκαυστων υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου σε σημαντικές ποσότητες, με αποτέλεσμα τη δημιουργία του νέφους των πόλεων αλλά και την πρόκληση προβλημάτων στη δημόσια υγεία, καθώς αρκετά από τα αέρια αυτά είναι τοξικά [1].

	CO (%)	HC (ppm)	NO _x (ppm)	Particulates (g/kW h)	O ₂ (%)	λ	Temperature (°C)
Diesel	0.01–0.05	10–100	50–300	0.01–0.1	3–20	>1	80–500
Otto lean-burn	0.05–0.5	500–5000	100–1000	0.01–0.1	0.5–5	>1	100–850
Otto	0.3–1	100–1000	50–2500	–	0.1–1	1	150–1000
Otto CNG fuelled Including methane	0.05–0.1	1000–5000	50–1500	–	0.1–1	1	100–1000

Εικόνα 1.1: Τυπική σύσταση καυσίμων σε καυσαέρια [26].

Η ανάγκη για έλεγχο των εκπομπών των αυτοκινήτων αναγνωρίστηκε το 1960 στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (ΗΠΑ), όπου για πρώτη φορά ξεκίνησαν προσπάθειες ελέγχου των εκπομπών αυτών, με την ανάληψη σημαντικών πρωτοβουλιών, κυρίως από τα μέσα του 20ου αιώνα και μετά, τόσο σε νομοθετικό, όσο και τεχνολογικό επίπεδο με την ανάπτυξη εφαρμογών, βοηθητικών για την καταπολέμηση της μαζικής εκπομπής των επικίνδυνων για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία ρύπων. Η προσπάθεια αυτή εντάθηκε το 1970 με τη Δράση για καθαρή ατμόσφαιρα (Clean Air Act) που απαιτούσε 90% μείωση των εκπομπών σε μονοξείδιο του άνθρακα και άκαυστους υδρογονάνθρακες έως το 1976 και μεταγενέστερα, επιπλέον μειώσεις των οξειδίων του αζώτου, ενώ απαιτούσε ταυτόχρονα η μείωση αυτή του 90% να διατηρείται για τουλάχιστον 50.000 μίλια. Ακολούθως, για την επίτευξη των μετρήσεων και την εφαρμογή του κανονισμού, θεσπίστηκε από το EPA (Environmental Protection Agency), μια δοκιμή προσομοίωσης των μέσων συνθηκών οδήγησης στο Los Angeles, η οποία ονομάστηκε Federal Test Procedure (FTP) [1].

Οι παράμετροι της δοκιμής FTP περιγράφονται παρακάτω:

- το όχημα χρησιμοποιεί αμόλυβδη βενζίνη του εμπορίου και παραμένει σε θερμοκρασία μεταξύ 20-29°C για 12h πριν τη δοκιμή,
- το όχημα τοποθετείται σε δυναμόμετρο, το οποίο ρυθμίζεται κατάλληλα, ανάλογα με το βάρος του οχήματος, ώστε να προσομοιώνει τις συνθήκες οδήγησης στο δρόμο,

- η δοκιμή ξεκινά με ψυχρή εκκίνηση του οχήματος για 41min οδήγησης, με επιταχύνσεις, επιβραδύνσεις καθώς και διαστήματα πλήρους αδράνειας. Ακολουθεί σβήσιμο του κινητήρα για 10min, επανεκκίνησή του εν θερμώ και οδήγηση για 505s, ομοίως με την αντίστοιχη της ψυχρής εκκίνησης,
- συνολική απόσταση οδήγησης δοκιμής 17,8km,
- μέγιστη ταχύτητα οδήγησης 129,2km/h [2].

Με την πάροδο του χρόνου θεσπίστηκαν όλο και αυστηρότεροι κανονισμοί σχετικά με τις εκπομπές των ρύπων από το California Air Resources Board (CARB), στοχεύοντας στην παραγωγή οχημάτων μηδενικών εκπομπών. Πιο συγκεκριμένα ο κανονισμός CARB του 2008 προβλέπει τα ακόλουθα όρια εκπομπών, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2 [1].

Κατηγορία	Αντοχή(miles)	NMOG(g/mile)	CO (g/mile)	NO (g/mile)
TLEV	50.000	0,125	3,4	0,4
	120.000	0,156	4,2	0,6
LEV	50.0000	0,075	3,4	0.05
	120.000	0,09	4,2	0,07
ULEV	50.000	0,04	1,7	0,05
	120.000	0,055	2,1	0,07
SULEV	120.000	0,010	1,0	0,02
PZEV	150.000	0,010	1,0	0,02
ZEV	0	0	0	0

Πίνακας 1.2: Όρια εκπομπών αερίων ρύπων σύμφωνα με τον κανονισμό CARB του 2008

Σημειώσεις:

- ✓ LEV: LowEmissionVehicle, T: Transitional, U: Ultra, S: Super, P: Partial, Z: Zero
- ✓ NMOG: Nonmethaneorganics

Αξίζει να σημειωθεί πως οχήματα χωρίς καταλύτη παράγουν περίπου 13- 16g/mile HC, 83-90g/mile CO και 3,5-7,0g/mile NOx σε ένα πλήρη κύκλο FTP.

Στην Ευρώπη αντίστοιχα αυστηροποιούνται οι κανονισμοί αναφορικά με τις εκπομπές ρύπων με την εφαρμογή των EuroIII (2000), EuroIV (2004), EuroV (2009) και EuroVI (2014) [1]. Τα όρια εκπομπών του EuroVI παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1.3.

Κατηγορία/Κλάση	Μάζα αναφοράς (RM) Kg	CO mg/km	THC mg/km	NMHC mg/kg	NOx mg/km
M/---	Όλες	PI: 1000 CI: 500	PI: 100 CI: ---	PI: 68 CI: ---	PI: 60 CI: 80
N1/I	RM≤1305	PI: 1000 CI: 500	PI: 100 CI: ---	PI: 68 CI: ---	PI: 60 CI: 80
N1/II	1305<RM≤1760	PI: 1810 CI: 630	PI: 130 CI: ---	PI: 90 CI: ---	PI: 75 CI: 105
N1/III	1760<RM	PI: 2270 CI: 740	PI: 160 CI: ---	PI: 108 CI: ---	PI: 82 CI: 125
N2/---	---	PI: 2270 CI: 740	PI: 160 CI: ---	PI: 108 CI: ---	PI: 82 CI: 125

Πίνακας 1.3: Όρια εκπομπών σύμφωνα με το EuroVI

Σημειώσεις:

- ✓ THC: Total HydroCarbons (mass)
- ✓ NMHC: Non-Methane HydroCarbons (mass)
- ✓ PI: επιβαλλόμενη ανάφλεξη
- ✓ CI: ανάφλεξη με συμπίεση

Τα παρακάτω επτά καταλυτικά συστήματα αποτελούν τις διαθέσιμες επιλογές για διαφορετικές στρατηγικές κατάλυσης και έχουν ως κοινό στόχο τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων και την επίτευξη κατασκευής οχημάτων μηδενικών εκπομπών ρύπων (ZEV) [1].

1) Οξειδωτικοί καταλύτες

- i. μονολιθικό υπόστρωμα,
- ii. περιορίζεται στον έλεγχο των εκπομπών του CO και των HCs,
- iii. καταλυτικός μηχανισμός βασιζόμενος στην πλατίνα (Pt).
- iv. σταθεροποιημένη αλούμινα (Al₂O₃)

2) Three-way catalysts (TWC)

- i. έλεγχος εκπομπών CO, HCs, NO_x,
- ii. καταλυτικός μηχανισμός βασισμένος σε πλατίνα (Pt) και ρόδιο (Rh),
- iii. λειτουργία αποθήκευσης οξυγόνου, με τη χρησιμοποίηση δημητρίου (Ce).

3) TWC υψηλών θερμοκρασιών

- i. δυνατότητα προσέγγισης θερμοκρασιών $\approx 950^{\circ}\text{C}$,
- ii. σταθεροποιημένο δημήτριο (Ce) με ζirkόνιο (Zr),
- iii. καταλυτικοί μηχανισμοί που στηρίζονται στα συστήματα πλατίνα ρόδιο (Pt/Rh), παλλάδιο-ρόδιο (Pd/Rh), και πλατίνα-ρόδιο παλλάδιο (Pt//Rh/Pd).

4) TWC-Pd

- i. πολυεπίπεδη επίστρωση,
- ii. σταθεροποιημένο δημήτριο (Ce) με ζirkόνιο (Zr).

5) LEV

- i. δυνατότητα προσέγγισης υψηλότερων θερμοκρασιών $\approx 1050^{\circ}\text{C}$,
- ii. χωρίς παρουσία δημητρίου (Ce),
- iii. με ενδοδαπέδιο καταλύτη.

6) ULEV

- i. δυνατότητα προσέγγισης υψηλότερων θερμοκρασιών $\approx 1050^{\circ}\text{C}$,
- ii. χωρίς παρουσία δημητρίου (Ce),
- iii. αυξημένος ενδοδαπέδιος χώρος,
- iv. μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα.

7) Καταλύτες μηχανικής σχεδίασης

- i. αισθητήρες γρήγορης απόκρισης,
- ii. γραμμικός αισθητήρας για τον προσδιορισμό και τη ρύθμιση της αναλογίας αέρα/καυσίμου (A/K),

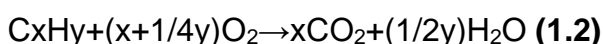
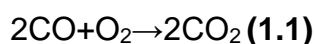
- iii. αλγόριθμος γρήγορης απόκρισης για τον έλεγχο κλειστών βρόγχων (close loop control),
- iv. έναρξη του κινητήρα με περίσσεια οξυγόνου,
- v. καταλύτης χωρισμένος σε ζώνες για καλύτερη απόδοση,
- vi. πολυεπίπεδος καταλύτης,
- vii. χαμηλή περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα,
- viii. υψηλή πυκνότητα της δομής της κυψελίδας,
- ix. τυρβώδης ροή των αερίων στο στρώμα του μονόλιθου.

Οι χρησιμοποιούμενοι καταλυτικοί μετατροπείς βασίζονται στην παρουσία και τις ιδιότητες των πολύτιμων μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, τα οποία είναι η πλατίνα(Pt), το παλλάδιο(Pd) και το ρόδιο(Rh).

Μέχρι σήμερα, οι καταλύτες στηρίζονται στα πολύτιμα μέταλλα και κυρίως στα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs): πλατίνα, παλλάδιο και ρόδιο. Έχουν ήδη διεξαχθεί, αλλά συνεχίζουν να διεξάγονται παράλληλα έρευνες για την αντικατάσταση αυτών από άλλα μέταλλα, λιγότερο ακριβά, τα οποία είναι διαθέσιμα σε μεγαλύτερες ποσότητες στη γη (βασικά μέταλλα). Τέτοια είναι ο χαλκός, το χρώμιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο, όμως, μέχρι σήμερα, δεν έχει γίνει εφικτή η χρησιμοποίησή τους σε ευρεία κλίμακα, σε καταλυτικά συστήματα οχημάτων, καθώς τα πολύτιμα μέταλλα υπερτερούν αυτών σε μια σειρά παραγόντων, που παρατίθενται παρακάτω:

- τα πολύτιμα μέταλλα παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική ικανότητα,
- τα βασικά μέταλλα πυροσυσσωματώνονται, μετά από έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες,
- τα βασικά μέταλλα χάνουν την ενεργότητά τους, κυρίως λόγω της αντίδρασής τους με ενώσεις του θείου.

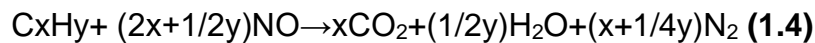
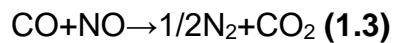
Κάθε ένα από τα κύρια συστατικά των καταλυτών (πολύτιμα μέταλλα) παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία περιγράφονται παρακάτω. Η πλατίνα και το παλλάδιο, γενικώς, χρησιμοποιούνται σε οξειδωτικούς καταλύτες για εφαρμογές «φτωχής» καύσης, καθώς παρουσιάζουν την ικανότητα να προωθούν τις οξειδωτικές αντιδράσεις:



Η πλατίνα υπερτερεί του παλλαδίου καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή στη δηλητηρίαση από θείο και μόλυβδο, ενώ το παλλάδιο υπερτερεί της πλατίνας, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή στην προκαλούμενη λόγω των υψηλών

θερμοκρασιών γήρανση και καλύτερη λειτουργικότητα κατά την ψυχρή έναρξη του κινητήρα.

Ακολούθως, το ρόδιο χρησιμοποιείται σε αναγωγικούς καταλύτες και TWC, καθώς τείνει να προωθεί τις αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων του αζώτου:



Το ρόδιο παρουσιάζει επίσης μεγάλη εκλεκτικότητα στο σχηματισμό στοιχειακού αζώτου (N_2) στις αντιδράσεις αυτές, τη στιγμή που η πλατίνα και το παλλάδιο τείνουν περισσότερο προς το σχηματισμό αμμωνίας (NH_3) και υποξειδίου του αζώτου (N_2O) [2].

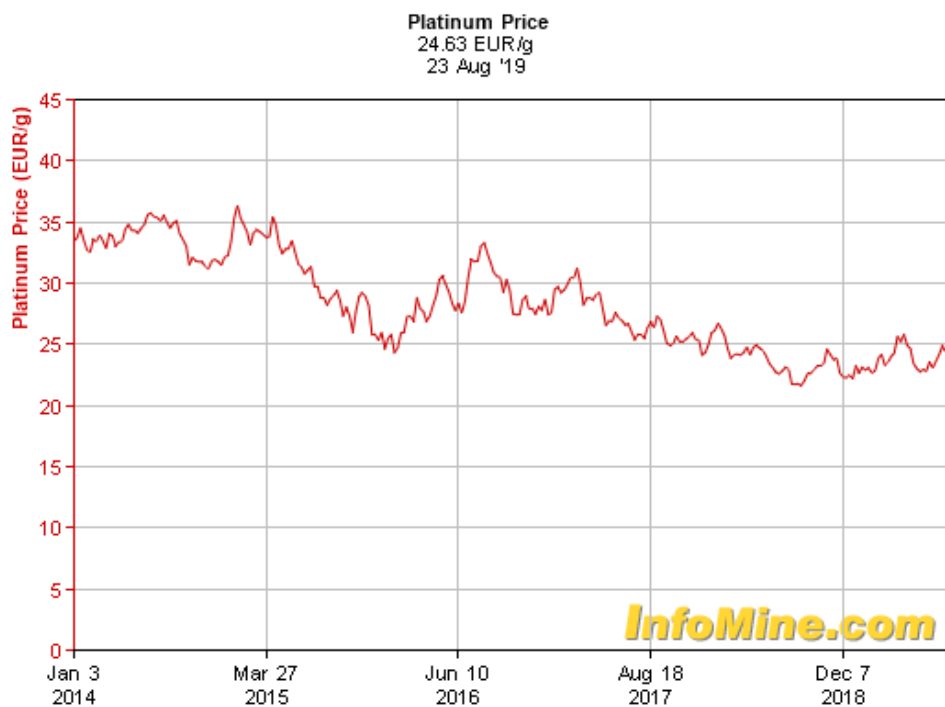
Η παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στην μελέτη καταλυτών με περιορισμένη σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα και στην σύγκριση τους με εμπορικούς καταλύτες, υψηλής περιεκτικότητας σε πολύτιμα μέταλλα, ως προς την απόδοση και την ικανότητα μείωσης των επικίνδυνων προς την ατμόσφαιρα καυσαερίων της καύσης.

Είναι σκόπιμο, στο σημείο αυτό, να τονιστεί η αξία των μετάλλων αυτών στην αγορά, ως συνάρτηση της σπανιότητας με την οποία απαντώνται στη φύση και της αυξημένης ζήτησής τους για ειδικές εφαρμογές, με σημαντικότερη την εισαγωγή τους στους καταλύτες.

Η αξία των περιεχόμενων πολύτιμων μετάλλων στους καταλύτες (Pt, Pd, Rh), φαίνεται στα γραφήματα των εικόνων 1.1, 1.2 και 1.3 και αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση της σημασίας δημιουργίας καταλυτών με μικρότερη περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα.



Εικόνα 1.2: Μεταβολή στην αξία του ροδίου (Rh) εκφρασμένη σε Eur/g μεταξύ Ιανουαρίου 2014 και Αυγούστου 2019.



Εικόνα 1.3: Μεταβολή στην αξία της πλατίνας(Pt) εκφρασμένη σε Eur/g μεταξύ Ιανουαρίου 2014 και Αυγούστου 2019.



Εικόνα 1.4: Μεταβολή στην αξία του Παλλαδίου(Pd) εκφρασμένη σε Eur/g μεταξύ Ιανουαρίου 2014 και Αυγούστου 2019.

Πηγή: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices>

Διαφαίνεται, λοιπόν, η υψηλή τιμή αγοράς των μετάλλων αυτών που καθιστά επιτακτική την ανάγκη αντικατάστασης ή μερικής υποκατάστασης τους με νέα μέταλλα, όπως αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1 Κατάλυση

Με τον όρο κατάλυση εννοούμε την ύπαρξη, τη χρήση και την μελέτη καταλυτών και καταλυτικών διεργασιών.

2.1.1 Ο ρόλος της Κατάλυσης

Η επιστήμη με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στον τομέα της αντιμετώπισης των εκπομπών αέριων ρύπων είναι η «Περιβαλλοντική Κατάλυση» (Environmental Catalysis). Το καταλυτικό φαινόμενο συναντάται σχεδόν παντού όπου γίνονται χημικές ή βιοχημικές αντιδράσεις, στη φύση ή στη βιομηχανία [3]. Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε το 1835 από τον Σουηδό χημικό J.J. Berzelius, και έχει πολύ σημαντικό ρόλο στη χημική βιομηχανία. Έτσι, οι καταλύτες αποτελούν πολύ σημαντικά βιομηχανικά προϊόντα και η παραγωγή τους φτάνει στα 13 δισεκατομμύρια δολάρια ανά χρόνο. Υπολογίζεται ότι στο 85% περίπου των χημικών βιομηχανικών αντιδράσεων χρησιμοποιούνται καταλύτες, εκ των οποίων οι περισσότεροι είναι στερεοί [4].

Η περιβαλλοντική κατάλυση για τον έλεγχο των αέριων ρύπων δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών και συστημάτων, τα οποία θα έχουν ενισχυμένη εκλεκτικότητα και απόδοση για αντιδράσεις:

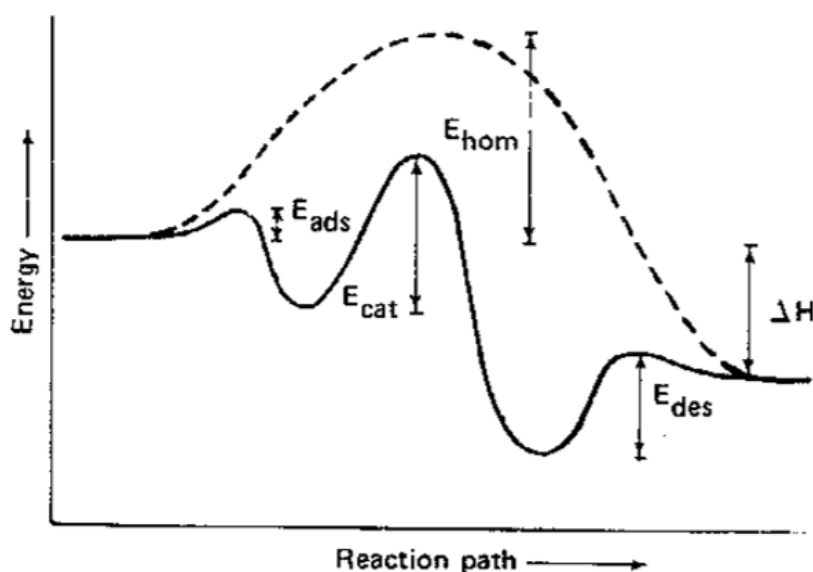
- Οξειδίων και υποξειδίου του αζώτου (NO_x και N_2O)
- Μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα (CO και CO_2)
- Μεθανίου (CH_4)
- Πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)
- Οξειδίων του θείου (SO_x)

Τα καινοτόμα καταλυτικά υλικά που αναπτύσσονται πρέπει να έχουν αναβαθμισμένες καταλυτικές ιδιότητες έτσι ώστε να ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στα συνεχώς αυστηρότερα μέτρα που θεσπίζονται. Παράλληλα, επιδιώκεται τα νέα τεχνολογικά προϊόντα να είναι οικονομικότερα των υπαρχόντων. Γενικότερα, η περιβαλλοντική κατάλυση ασχολείται με πάσης φύσεως προβλήματα ρύπανσης, είτε της ατμόσφαιρας, είτε των υδάτινων πόρων, που μπορούν να αντιμετωπιστούν με καταλυτικές αντιδράσεις [3].

Οι στερεοί καταλύτες χρησιμοποιούνται περισσότερο στη βιομηχανία από ό,τι οι υγροί. Αυτό συμβαίνει για διάφορους λόγους, και κυρίως λόγω του εύκολου διαχωρισμού του καταλύτη από το αντιδρών ρευστό. Επίσης, οι στερεοί καταλύτες είναι περισσότερο φιλικόι προς το περιβάλλον από τους υγρούς και η διαχείρισή τους είναι πιο εύκολη [4].

2.1.2 Βασικές Έννοιες

Καταλύτης είναι η ουσία η οποία επιταχύνει (ή μερικές φορές επιβραδύνει) τον ρυθμό της αντίδρασης. Ωστόσο, ούτε καταναλώνεται ούτε χάνει την δραστικότητα της εκτός αν απενεργοποιηθεί κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Ο καταλύτης συνήθως μεταβάλλει τον ρυθμό της αντίδρασης ενισχύοντας ένα διαφορετικό «μηχανισμό» αντίδρασης σε σχέση με την αντίδραση απουσία καταλύτη, δηλαδή μειώνει το φράγμα του ενεργειακού δυναμικού, το οποίο πρέπει να ξεπεράσουν τα αντιδρώντα για να μετασχηματιστούν σε προϊόντα. Επομένως επιδρά τόσο στην εκλεκτικότητα όσο και στην απόδοση της αντίδρασης [5]. Το διάγραμμα 1.1 δείχνει την αλλαγή του ενεργειακού δυναμικού μέσω διαφορετικών «βημάτων» σε μια απλή εξώθερμη αντίδραση. Η διακεκομμένη γραμμή αναφέρεται στην ομογενή αντίδραση με ενέργεια ενεργοποίησης E_{hom} , ενώ η συνεχής γραμμή ετερογενή καταλυτική αντίδραση. Η ενέργεια ενεργοποίησης για το βραδύ στάδιο στην ετερογενή αντίδραση είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στην ομογενή, επομένως ο παρατηρούμενος ρυθμός της ετερογενούς αντίδρασης είναι μεγαλύτερος από τον παρατηρούμενο ρυθμό της ομογενούς. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι ο καταλύτης μεταβάλλει μόνο τον ρυθμό της αντίδρασης και δεν επηρεάζει την ισορροπία της [7].



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ενέργειας για καταλυτική αντίδραση [7].

Ομογενής κατάλυση αφορά στις διεργασίες, όπου η χημική αντίδραση διεξάγεται σε μία μόνο φάση, συνήθως στην υγρή, όπου ο καταλύτης βρίσκεται στη ίδια φάση με τα αντιδρώντα. Μια *ετερογενής κατάλυση* περιλαμβάνει περισσότερες από μια φάσεις. Συνήθως καταλύτης είναι κάποιο στερεό και τα αντιδρώντα είναι σε υγρή ή αέρια φάση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται ετερογενής κατάλυση με τα αντιδρώντα σε αέρια φάση και στερεό καταλύτη.

Ενεργό κέντρο ορίζεται ως το σημείο εκείνο της επιφάνειας του καταλύτη το οποίο μπορεί να δημιουργήσει ισχυρούς δεσμούς με το προσροφημένο άτομο ή μόριο.

Διασπορά, D, του καταλύτη είναι το κλάσμα των μεταλλικών ατόμων που έχουν αποτεθεί, συγκριτικά με αυτά που βρίσκονται στην επιφάνεια του φορέα [6].

2.1.3 Είδη Καταλυτών

Η καταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια μεταξύ ρευστού και στερεού, για την επίτευξη ενός υψηλού ρυθμού αντίδρασης, απαιτείται σχεδόν πάντα η επιφάνεια αυτής της διεπιφάνειας να είναι πολύ μεγάλη.

Όταν η μεγάλη επιφάνεια του καταλύτη οφείλεται στους πόρους, ο καταλύτης ονομάζεται *πορώδης*. Παράδειγμα τέτοιων καταλυτικών συστημάτων αποτελεί ο καταλύτης Rh εναποτεθειμένου σε αλούμινα (Rh/Al_2O_3), που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας.

Μερικές φορές οι πόροι είναι τόσο μικροί ώστε να επιτρέπουν την είσοδο μικρών μορίων αλλά παρεμποδίζουν την είσοδο των μεγαλύτερων. Υλικά με αυτό το είδος πόρων ονομάζονται *μοριακά κόσκινα*, και μπορεί να προέρχονται από φυσικά υλικά όπως οι ζεόλιθοι ή να είναι εντελώς συνθετικοί, όπως τα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά.

Ωστόσο, δεν χρησιμοποιούν όλοι οι καταλύτες την υψηλή ειδική επιφάνεια που παρέχει η πορώδης δομή. Μερικοί είναι επαρκώς ενεργοί οπότε η προσπάθεια δημιουργίας ενός πορώδους καταλύτη θα ήταν περιττή. Ένα τέτοιο είδος καταλύτη είναι οι *μονολιθικοί καταλύτες*. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι καταλυτικοί μετατροπείς οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη μείωση των αέριων ρύπων που εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων. Μπορεί να είναι πορώδεις(κυψελοειδής) ή μη πορώδεις(σύρμα).

Σε ορισμένες περιπτώσεις ο καταλύτης αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια του ενεργού συστατικού τα οποία έχουν εναποτεθεί ομοιόμορφα σε μία λιγότερο ενεργή ουσία η οποία ονομάζεται ενεργός φορέας. Το ενεργό υλικό είναι συχνά ένα καθαρό υλικό ή ένα μίγμα μετάλλων. Τέτοιοι καταλύτες ονομάζονται *υποστηριζόμενοι καταλύτες*, για να τους διακρίνουμε από τους *μη υποστηριζόμενους* [5].

2.1.4 Απενεργοποίηση Καταλυτών

Οι περισσότεροι καταλύτες δεν διατηρούν την ενεργότητά τους στα ίδια επίπεδα για απεριόριστο χρόνο. Υπόκεινται σε απενεργοποίηση, η οποία αφορά στην πτώση της ενεργότητας του καταλύτη με την πάροδο του χρόνου. Η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να προκαλείται λόγω φαινομένων:

- *Θερμικής γήρανσης*, πρόκειται για σταδιακή μείωση της επιφανειακής κρυσταλλικής δομής του καταλύτη λόγω εκτεταμένης έκθεσής του σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να καταστραφεί είτε μέσω συσσωμάτωσης κρυστάλλων και αύξηση μετάλλων που εναποτίθενται πάνω στο φορέα του, είτε μέσω φραγής των πόρων του. Επίσης μπορεί να προκύψει αλλαγή της επιφανειακής δομής του καταλύτη λόγω επιφανειακών ανακρυσταλλώσεων ή σχηματισμό επιφανειακών ανωμαλιών.
- *Δηλητηρίασης*, είναι η μη αντιστρεπτή εναπόθεση μιας ουσίας σε ενεργά κέντρα του καταλύτη, με αποτέλεσμα τη βαθμιαία μείωση τους και αποκλεισμό τους από το να συμμετέχουν περαιτέρω στην αντίδραση. Οι ενώσεις που δηλητηριάζουν καταλύτες μπορεί να είναι αντιδρώντα ή προϊόντα της εκάστοτε χημικής αντίδρασης ή ακαθαρσίες του ρεύματος εισόδου μιας διεργασίας. Οι ημιαγωγοί θεωρούνται ανθεκτικότεροι στη δηλητηρίαση σε αντίθεση με τους μεταλλικούς καταλύτες που θεωρούνται ιδιαίτερα επιρρεπείς. Αν η δηλητηριώδης για τον καταλύτη ένωση έχει προσροφηθεί ισχυρά, είναι δυνατόν να προκληθεί αλλαγή στην ηλεκτρονιακή ή επιφανειακή δομή του καταλύτη.
- *Ρύπανσης ή εναπόθεσης άνθρακα*, η εναπόθεση δηλαδή ανθρακούχων ή άλλων υλικών σε ολόκληρη την επιφάνεια του καταλύτη [5].

Στην διεργασία που μελετάται, δηλαδή στους καταλύτες στις εξατμίσεις αυτοκινήτων ή δηλητηρίαση είναι πολύ αργή, καθώς σταδιακά συσσωρεύονται ελάχιστες ποσότητες μολύβδου ακόμη και κατά την χρήση αμόλυβδης βενζίνης, εξαιτίας υπολειμμάτων μολύβδου στις δεξαμενές αποθήκευσης των βενζινάδικων. Για τον παραπάνω λόγο, θεωρήθηκε ότι οι καταλύτες μας δεν υφίστανται απενεργοποίηση κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων σε πρότυπο αντιδραστήρα [5].

2.1.5 Είδη προσρόφησης

Μια καταλυτική αντίδραση διεξάγεται με τη διαδικασία της προσρόφησης. Πιο συχνά αφορά αντιδράσεις αέριας φάσης που καταλύονται σε στερεές επιφάνειες. Υπάρχουν δυο είδη προσρόφησης, δηλαδή δέσμευσης του αντιδρώντος στην καταλυτική επιφάνεια:

- Η *φυσική προσρόφηση*, είναι εξώθερμη διεργασία και η θερμότητα προσρόφησης είναι της τάξης του 1-15 kcal/mol. Οι δυνάμεις μεταξύ μορίων του αερίου και της επιφάνειας του στερεού είναι Van der Waals. Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των αέριων μορίων και της στερεής επιφάνειας είναι ασθενείς. Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται με φυσική ρόφηση ελαττώνεται ταχύτατα με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία μόνο πολύ μικρές ποσότητες της ουσίας προσροφώνται με φυσικό τρόπο.
- Η *χημική προσρόφηση*, που επηρεάζει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Τα προσροφημένα άτομα ή μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με δεσμούς σθένους του ίδιου τύπου με τις αντίστοιχες δυνάμεις μεταξύ δεσμευμένων ατόμων με χημικό δεσμό στα μόρια. Η αλληλεπίδραση με τον καταλύτη προκαλεί την έκταση των δεσμών του προσροφημένου αντιδρώντος μορίου, με αποτέλεσμα οι συγκεκριμένοι δεσμοί να διασπώνται ευκολότερα. Είναι μια εξώθερμη διεργασία, οι θερμότητες προσρόφησης όμως είναι γενικά της ίδιας τάξης μεγέθους με την θερμότητα μιας χημικής αντίδρασης, δηλαδή της τάξης του 40-400 KJ/mol (9.55-95.5 kcal/mol) [5].

Table 1.4 Physisorption versus Chemisorption (Carberry 1976)^a

	<i>Physisorption</i>	<i>Chemisorption</i>
Adsorbent	All solids	Some solids
Adsorbate	All gases below critical point	Some chemically reactive solids
Temperature range	Low temperature	Generally high temperature
Heat of adsorption	Low, ~ ΔH liquefaction (< 15 kcal/mol)	High, of the order of chemical reaction (> 15 kcal/mol)
Rate and activation energy	Very rapid, low energy	Nonactivated, low energy; activated, high energy
Coverage	Multilayer	Monolayer and less
Reversibility	Highly reversible	Often irreversible
Use	Surface area, pore size	Active surface area, catalysis, kinetics

^a P.H. Emmett, Johns Hopkins University (1959).

Πίνακας 2.1: Συγκριτικός πίνακας φυσικής προσρόφησης και χημειορόφησης [7].

2.1.6 Ταξινόμηση Καταλυτικών Αντιδράσεων

Στον παρακάτω πίνακα ταξινομούνται οι καταλυτικές αντιδράσεις και οι αντίστοιχοι καταλύτες.

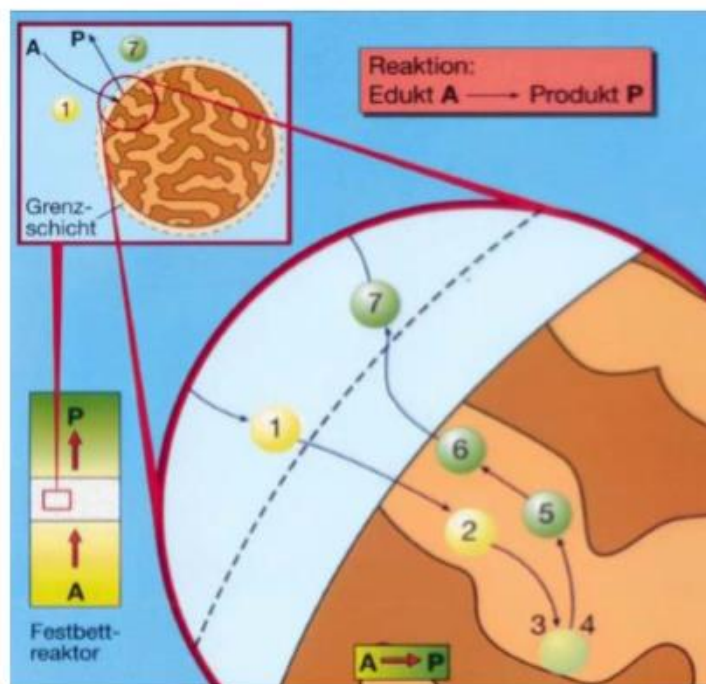
Αντίδραση	Καταλύτες
Αλογόνωση-αποαλογόνωση	CuCl ₂ , AgCl, Pd
Ενουδάτωση-αφυδάτωση	Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂
Αλκυλίωση-απαλκυλίωση	AlCl ₃ , Pd, Ζεόλιθοι
Υδρογόνωση-Αφυδρογόνωση	Co, Pt, Cr ₂ O ₃ , Ni, Pd, Ag, Rh
Οξειδωση	Cu, Ag, Ni, V ₂ O ₅ , NiO, ZnO
Ισομερείωση	AlCl ₃ , Pt/ Al ₂ O ₃ , Ζεόλιθοι

Πίνακας 2.2: Είδη αντιδράσεων και αντιπροσωπευτικοί καταλύτες [5].

2.1.7 Στάδια Καταλυτικής Αντίδρασης

Εστιάζοντας τώρα στην ετερογενή καταλυτική διεργασία, η όλη πορεία μιας ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης μπορεί να διασπαστεί στην αλληλουχία των παρακάτω εφτά διαδοχικών σταδίων:

1. Μεταφορά μάζας του αντιδρώντος/ων από την κύρια μάζα του ρευστού στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου
2. Διάχυση του αντιδρώντος από τα άκρα του πόρου μέσω των πόρων του καταλύτη στην επικείμενη περιοχή της εσωτερικής επιφάνειας του καταλύτη.
3. Προσρόφηση του αντιδρώντος πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.
4. Αντίδραση πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.
5. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια.
6. Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλύτη προς τα άκρα του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια.
7. Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη προς την κύρια μάζα του ρευστού [5].



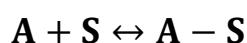
Εικόνα 2.2 : Επιμέρους βήματα ετερογενών καταλυτικών δράσεων: (1) Εξωτερική μεταφορά, (2) Εσωτερική μεταφορά, (3) Ρόφηση προϊόντων, (4) Επιφανειακές αντιδράσεις, (5) Εκρόφηση προϊόντων, (6) Μεταφορά προϊόντων στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη, (7) Μεταφορά προϊόντων στην ρευστή φάση [8]

Ο ολικός ρυθμός της αντίδρασης ισούται με τον ρυθμό του πιο αργού από τα παραπάνω επτά στάδια. Όταν τα στάδια της διάχυσης (δηλ., 1,2,6,7) είναι πολύ γρήγορα συγκριτικά με τα στάδια της αντίδρασης (3,4,5), οι συγκεντρώσεις στη περιοχή των ενεργών κέντρων δεν διαφοροποιούνται από εκείνες στο κύριο όγκο του υγρού. Σε αυτήν την περίπτωση, τα στάδια μεταφοράς ή διάχυσης δεν επηρεάζουν τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Σε άλλες περιπτώσεις, αν τα στάδια της αντίδρασης είναι πολύ γρήγορα συγκριτικά με αυτά της διάχυσης, η μεταφορά μάζας επιδρά στο ρυθμό της αντίδρασης.

Όταν ετερογενείς αντιδράσεις διεξάγονται σε μόνιμες συνθήκες, οι ρυθμοί σε κάθε ένα από τα τρία στάδια της αντίδρασης, δηλαδή το στάδιο της προσρόφησης, της επιφανειακής αντίδρασης και της εκρόφησης, είναι ίσοι μεταξύ τους. Συνήθως ένα από τα τρία στάδια περιορίζει ή ρυθμίζει τον ρυθμό. Αν το συγκεκριμένο στάδιο πραγματοποιούνταν γρηγορότερα, τότε θα επιτυγχάνονταν ο ρυθμός ολόκληρης της αντίδρασης [5].

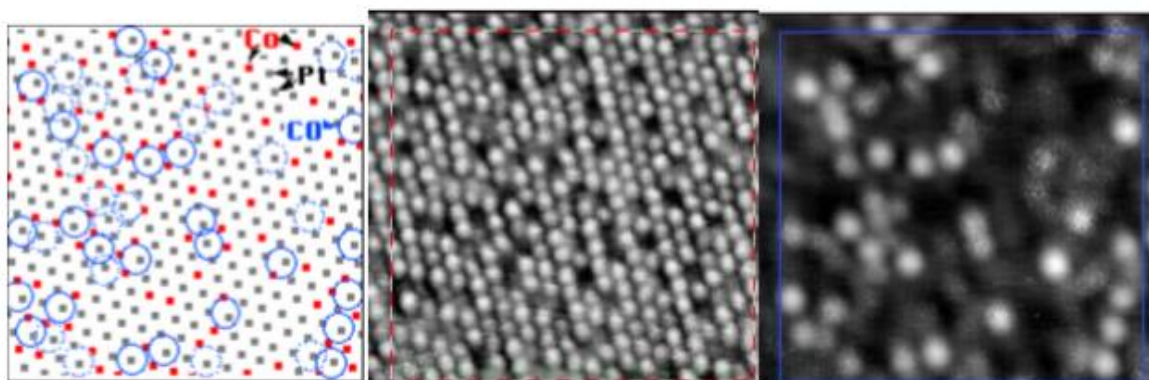
2.1.8 Χημειορόφηση

Η χημειορόφηση αποτελεί συνήθως ένα απαραίτητο στάδιο μιας καταλυτικής διεργασίας. Το γράμμα S, στην παρούσα εργασία, θα αντιπροσωπεύει ένα ενεργό κέντρο. Στην περίπτωση που το S είναι μόνο του θα συμβολίζει μια κενή ενεργή θέση στην επιφάνεια του καταλύτη, χωρίς άτομα, μόρια ή σύμπλοκα προσροφημένα σε αυτό. Ο συνδυασμός του S με κάποιο άλλο γράμμα (πχ., A-S) θα σημαίνει ότι μια μονάδα του χημικού είδους A θα προσροφηθεί στο ενεργό κέντρο S. Το χημικό είδος A μπορεί να είναι άτομο, μόριο, ή κάποιος άλλος ατομικός συνδυασμός ανάλογα με τις συνθήκες. Συνεπώς, η προσρόφηση του A σε ένα ενεργό κέντρο S αναπαρίσταται ως εξής:



Η συνολική μοριακή συγκέντρωση των ενεργών κέντρων ανά μονάδα μάζας καταλύτη, ισούται με τον αριθμό των ενεργών κέντρων ανά μονάδα μάζας προς τον αριθμό Avogadro και θα συμβολίζεται με C_t (mol/g_{cat}). Η μοριακή συγκέντρωση των κενών ενεργών θέσεων, C_v , είναι ο αριθμός των κενών ενεργών κέντρων ανά μονάδα μάζας καταλύτη διά του αριθμού Avogadro. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν δεν παρουσιάστηκε απενεργοποίηση καταλύτη, επομένως θεωρείται ότι η συνολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων παραμένει σταθερή.

Υπάρχουν δύο είδη προσροφήσεως, η *μοριακή ή μη διασπαστική προσρόφηση*, όπου τα αντιδρώντα προσροφώνται ως μόρια και την *διασπαστική προσρόφηση*, όπου τα αντιδρώντα προσροφώνται ως άτομα στην επιφάνεια του καταλύτη [5].



Εικόνα 2.3: Ρόφηση CO σε καταλύτη λευκόχρυσου [9]

2.2 Καταλυτικοί Μετατροπείς

2.2.1 Γενικά

Ο καταλυτικός μετατροπέας ή καταλύτης αυτοκινήτων (*catalytic converter*) είναι συσκευή ελέγχου εκπομπών που μετατρέπει τοξικά αέρια και ρύπους στα καυσαέρια σε λιγότερο τοξικούς ρύπους καταλύοντας μια οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση. Οι καταλυτικοί μετατροπείς χρησιμοποιούνται με μηχανές εσωτερικής καύσης που τροφοδοτούνται είτε από βενζίνη ή καύσιμο ντίζελ συμπεριλαμβάνοντας τις μηχανές πτωχής καύσης (*lean-burn engines*) καθώς και θερμαντήρες κηροζίνης και θερμάστρες.

Η πρώτη γενικευμένη εισαγωγή καταλυτικών μετατροπέων έγινε στις ΗΠΑ. Για να γίνουν συμβατά με τους πιο αυστηρούς κανονισμούς της Υπηρεσίας Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ η εκπομπή καυσαερίων των περισσότερων οχημάτων που τροφοδοτούνται με βενζίνη έπρεπε από το 1975 ως πρώτο έτος παραγωγής να είναι εφοδιασμένα με καταλυτικούς μετατροπείς [9],[10],[11],[12]. Αυτοί οι "διοδικοί" μετατροπείς συνδύαζαν οξυγόνο με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC) για να παράξουν διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό (H₂O). Το 1981, οι διοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς καταργήθηκαν από τους "τριοδικούς" μετατροπείς που μειώνουν επίσης τα οξείδια του αζώτου (NO_x) [9]. Όμως, οι διοδικοί μετατροπείς χρησιμοποιούνται ακόμα για μηχανές πτωχής καύσης. Αυτό συμβαίνει επειδή οι τριοδικοί μετατροπείς απαιτούν, είτε πλούσια, είτε στοιχειομετρική καύση για να μειώσουν επιτυχώς τα NO_x.

2.2.2 Κατασκευή

Η κατασκευή καταλυτικού μετατροπέα έχει ως εξής:

1. Η βάση καταλύτη (*catalyst support*) ή υπόστρωμα. Για καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων, ο πυρήνας είναι συνήθως κεραμικός μονόλιθος με κυψελοειδή δομή. Τα μεταλλικά φύλλα μονόλιθου κατασκευάζονται από κράμα Kanthal (FeCrAl) και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται ιδιαίτερα υψηλή θερμική αντίσταση. Και τα δυο υλικά είναι σχεδιασμένα ώστε να παρέχουν μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας. Το κεραμικό υπόστρωμα κορδιερίτη (*cordierite*) που χρησιμοποιείται στους περισσότερους καταλυτικούς μετατροπείς εφευρέθηκε από τους Rodney Bagley, Irwin Lachman και Ronald Lewis στο Corning Glass, για το οποίο έγιναν δεκτοί στο National Inventors Hall of Fame το 2002 [9].

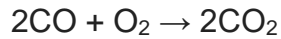
2. Το ενδιάμεσο στρώμα (washcoat). Το ενδιάμεσο στρώμα είναι φορέας για τα καταλυτικά υλικά και χρησιμοποιείται για να διασπείρει τα υλικά σε μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί οξειδίο του αργιλίου, διοξειδίο του τιτανίου, διοξειδίο του πυριτίου, ή μείγμα από διοξειδίο του πυριτίου και οξειδίο του αργιλίου. Τα καταλυτικά υλικά μπαίνουν στο ενδιάμεσο στρώμα πριν να εφαρμοστούν στον πυρήνα. Τα υλικά του ενδιάμεσου στρώματος επιλέγονται ώστε να σχηματίσουν μια τραχιά, ακανόνιστη επιφάνεια, που αυξάνει πολύ το εμβαδόν της επιφάνειας συγκρινόμενη με την ομαλή επιφάνεια του γυμνού υποστρώματος. Αυτό με τη σειρά του μεγιστοποιεί την ενεργή καταλυτική επιφάνεια που διατίθεται για να αντιδράσει με τα εξαγόμενα προϊόντα της μηχανής. Το στρώμα πρέπει να διατηρήσει το εμβαδόν της επιφάνειας του και να αποτρέψει την επίτηξη (sintering) των καταλυτικών μεταλλικών σωματιδίων ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (1000 °C) [13].
3. Οξειδίο του δημητρίου (IV) (σερία ή Ceria) ή (σερία - ζirkονία (οξειδίο του ζirkονίου)). Αυτά τα οξειδία προστίθενται κυρίως ως υποστηρικτές της αποθήκευσης οξυγόνου [14].
4. Ο ίδιος ο καταλύτης αποτελείται συνήθως από μείγμα πολύτιμων μετάλλων. Ο λευκόχρυσος είναι ο πιο ενεργός καταλύτης και χρησιμοποιείται πλατιά, αλλά δεν είναι κατάλληλος για όλες τις εφαρμογές λόγω ανεπιθύμητων πρόσθετων αντιδράσεων και υψηλού κόστους. Το παλλάδιο και το ρόδιο είναι δύο άλλα πολύτιμα μέταλλα που χρησιμοποιούνται. Το ρόδιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης αναγωγής, το παλλάδιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης οξειδωσης και ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται και για αναγωγή και για οξειδωση. Χρησιμοποιούνται επίσης τα: δημήτριο, σίδηρος, μαγγάνιο και νικέλιο, αν και καθένα έχει τους περιορισμούς του. Το νικέλιο δεν είναι νόμιμο στην Ευρωπαϊκή Ένωση επειδή αντιδρά με το μονοοξειδίο του άνθρακα στο τοξικό τετρακαρβονυλονικέλιο (nickel tetracarbonyl). Ο χαλκός μπορεί να χρησιμοποιηθεί παντού πλην της Ιαπωνίας.

2.2.3 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας

Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (TWC) έχουν το πρόσθετο πλεονέκτημα ελέγχου της εκπομπής του μονοξειδίου του αζώτου και του διοξειδίου του αζώτου (που μαζί γράφονται ως NO_x και δεν πρέπει να συγχέονται με το υποοξειδίο του αζώτου) και είναι πρόδρομες ενώσεις για την όξινη βροχή και την αιθαλομίχλη.

Ένας τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας κάνει ταυτόχρονα τρεις αντιδράσεις:

1. Αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε άζωτο και οξυγόνο: $2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$
2. Οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξειδίο του άνθρακα:



3. Οξειδωση των άκαυστων υδρογονανθράκων (HC) σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό: $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} + [(3x+1)/2]\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + (x+1)\text{H}_2\text{O}$.

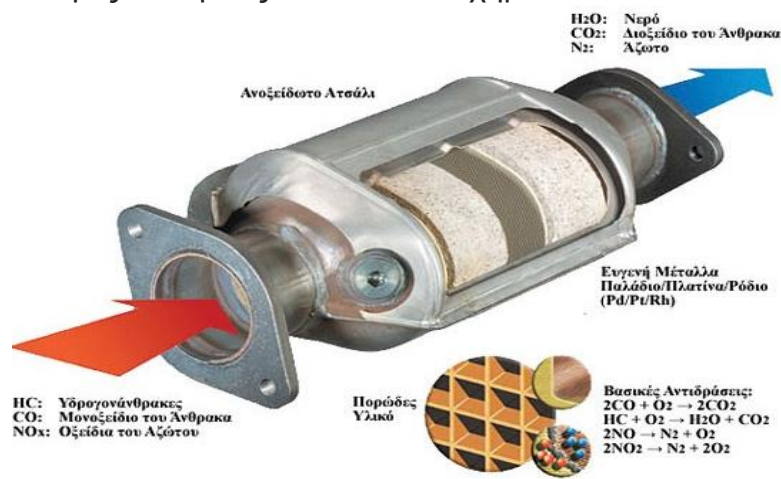
Αυτές οι τρεις αντιδράσεις συμβαίνουν πιο αποτελεσματικά όταν ο καταλυτικός μετατροπέας δέχεται τα εξερχόμενα προϊόντα από μια μηχανή που κινείται ελαφρώς πάνω από το στοιχειομετρικό σημείο. Για την καύση της βενζίνης, η αναλογία είναι μεταξύ 14,6 και 14,8 μέρη αέρα ανά ένα μέρος καυσίμου, κατά βάρος. Ο λόγος για καύσιμα υγραερίου (ή υγροποιημένο αέριο πετρελαίου (Autogas ή liquefied petroleum gas ή LPG)), φυσικού αερίου και αιθανόλης είναι ελαφρώς διαφορετική για το καθένα και απαιτεί τροποποιημένες ρυθμίσεις του συστήματος καυσίμου κατά τη χρήση αυτών των καυσίμων. Οι τριοδικό μετατροπείς είναι αποτελεσματικοί όταν η μηχανή λειτουργεί σε στενή ζώνη λόγων αέρα-καυσίμου κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο, όπως αυτό που η σύσταση των καυσαερίων κυμαίνεται μεταξύ πλούσιου (περίσσεια καυσίμου) και φτωχού (περίσσεια οξυγόνου) μείγματος. Η αποτελεσματικότητα της μετατροπής πέφτει πολύ γρήγορα όταν η μηχανή δουλεύει εκτός αυτής της ζώνης. Στη φτωχή λειτουργία κινητήρα, τα καυσαέρια περιέχουν περίσσεια οξυγόνου και η αναγωγή του NO_x δεν ευνοείται. Σε πλούσια λειτουργία κινητήρα, η περίσσεια του καυσίμου καταναλώνει όλο το διαθέσιμο οξυγόνο πριν τον καταλύτη, αφήνοντας μόνο το αποθηκευμένο οξυγόνο στον καταλύτη διαθέσιμο για τη λειτουργία της οξειδωσης.

Τα συστήματα ελέγχου μηχανής κλειστού κυκλώματος είναι απαραίτητα για την αποτελεσματική λειτουργία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων, επειδή απαιτείται συνεχής εξισορρόπηση για αποτελεσματική αναγωγή του NO_x και οξειδωση των HC. Το σύστημα ελέγχου πρέπει να αποτρέπει τον αναγωγικό καταλύτη των NO_x από την πλήρη οξειδωση, όμως παράλληλα πρέπει να ανανεώνει το αποθηκευμένο οξυγόνο έτσι ώστε να διατηρείται η λειτουργία του ως οξειδωτικού καταλύτη [15].

2.2.4 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις

Οι καταλυτικοί μετατροπείς έχουν αποδειχθεί να είναι αξιόπιστοι και αποτελεσματικοί στη μείωση των επιβλαβών εκπομπών της εξάτμισης. Όμως, έχουν επίσης κάποια μειονεκτήματα στη χρήση καθώς και αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις στην παραγωγή:

- Μια μηχανή εφοδιασμένη με τριοδικό καταλύτη πρέπει να λειτουργεί στο στοιχειομετρικό σημείο (stoichiometric point), που σημαίνει ότι καταναλώνεται περισσότερο καύσιμο από μια μηχανή πτωχής καύσης. Αυτό σημαίνει περίπου 10% περισσότερες εκπομπές CO₂ από το όχημα.



Εικόνα 2.4: Σύστημα καταλύτη, είσοδος-έξοδος συστατικών και διεργασίες (βασικές αντιδράσεις) που πραγματοποιούνται σε αυτό [9].

- Η παραγωγή του καταλυτικού μετατροπέα απαιτεί παλλάδιο ή λευκόχρυσο · μέρος της παγκόσμιας τροφοδοσίας αυτών των πολύτιμων μετάλλων παράγεται κοντά στο Norilsk της Ρωσίας, όπου η βιομηχανία (μεταξύ άλλων) προκαλεί σημαντική ρύπανση [16].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3.1 Πειραματική Διάταξη – Διάγραμμα Ροής

Το μεθοδολογικό διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 3.1):

Σύμφωνα με το διάγραμμα ροής ανάλογα την πειραματική διαδικασία που διεξάγεται, επιλέγεται η κατάλληλη τροφοδοσία αερίων για εισαγωγή στον καταλυτικό αντιδραστήρα. Στη συνέχεια το ρεύμα εξόδου οδηγείται είτε στον αεριοχρωματογράφο είτε σε ειδικά όργανα ανίχνευσης NO και CO.

Η «καρδιά» της διάταξης είναι ο αντιδραστήρας (reactor). Ο αντιδραστήρας είναι εμβολικής ροής (Plug Flow Reactor, PFR) και δουλεύει σε ατμοσφαιρική πίεση ($P=1\text{atm}$). Θερμαίνεται, χρησιμοποιώντας ως μανδύα, ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο της εταιρίας Thermo Fisher Scientific. Η θερμοκρασία της κλίνης καταγράφεται μέσω τριών θερμοστοιχείων. Το ένα θερμοστοιχείο βρίσκεται στο κάτω μέρος της κλίνης, το άλλο στο πάνω μέρος της και το τρίτο είναι συνδεδεμένο με το φούρνο. Η θερμοκρασία της κλίνης λαμβάνεται ίση με το μέσο όρο των ενδείξεων των τριών θερμοστοιχείων.

Η τροφοδοσία των αερίων γίνεται μέσω φιαλών των εταιριών Air Liquide Hellas και AerialCO Hellas. Κάθε φιάλη διαθέτει μειωτήρα για την ρύθμιση της πίεσης. Η πίεση στην έξοδο από την κάθε φιάλη είναι $P= 2\text{-}3\text{ atm}$. Παρακάτω παρουσιάζονται οι φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι συγκεντρώσεις των χρησιμοποιούμενων αερίων σε αυτές:

Φιάλη Υδρογονανθράκων (Hydrocarbons)	
Αέριο	%v/v
CH ₄	0.15
C ₃ H ₆	0.3
C ₃ H ₈	0.15
H ₂	1.67
He	97.73

Φιάλη Αέρα(Air)	
Αέριο	%v/v
O ₂	20
N ₂	80

Φιάλη CO₂	
Αέριο	%v/v
CO ₂	100

Για την τροφοδοσία του CO στην πειραματική διάταξη χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές φιάλες με διαφορετικές συγκεντρώσεις ανάλογα το πείραμα που εκτελείται. Για τις θερμοκρασιακές σαρώσεις των καταλυτών χρησιμοποιείται το καθαρό CO , ενώ για την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης NO-CO στον καταλύτη Rh/Al₂O₃ χρησιμοποιούνται οι φιάλες με χαμηλές συγκεντρώσεις σε CO ώστε να πραγματοποιηθούν τα πειράματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα σχετικά με την κινητική της αντίδρασης.

Φιάλη CO	
Αέριο	%v/v
CO	100

Φιάλη CO	
Αέριο	%v/v
CO	20.4
N ₂	79.6

Φιάλη CO	
Αέριο	%v/v
CO	0.408
N ₂	99.952

Φιάλη N ₂	
Αέριο	%v/v
N ₂	100

Φιάλη NO	
Αέριο	%v/v
NO	0.205
N ₂	99.795

Τέλος για το αεριοχρωματογράφο χρησιμοποιείται φιάλη αέρα ίδιας σύστασης με αυτή που αναφέρθηκε παραπάνω ενώ χρησιμοποιούνται φιάλες με καθαρό He και N₂.

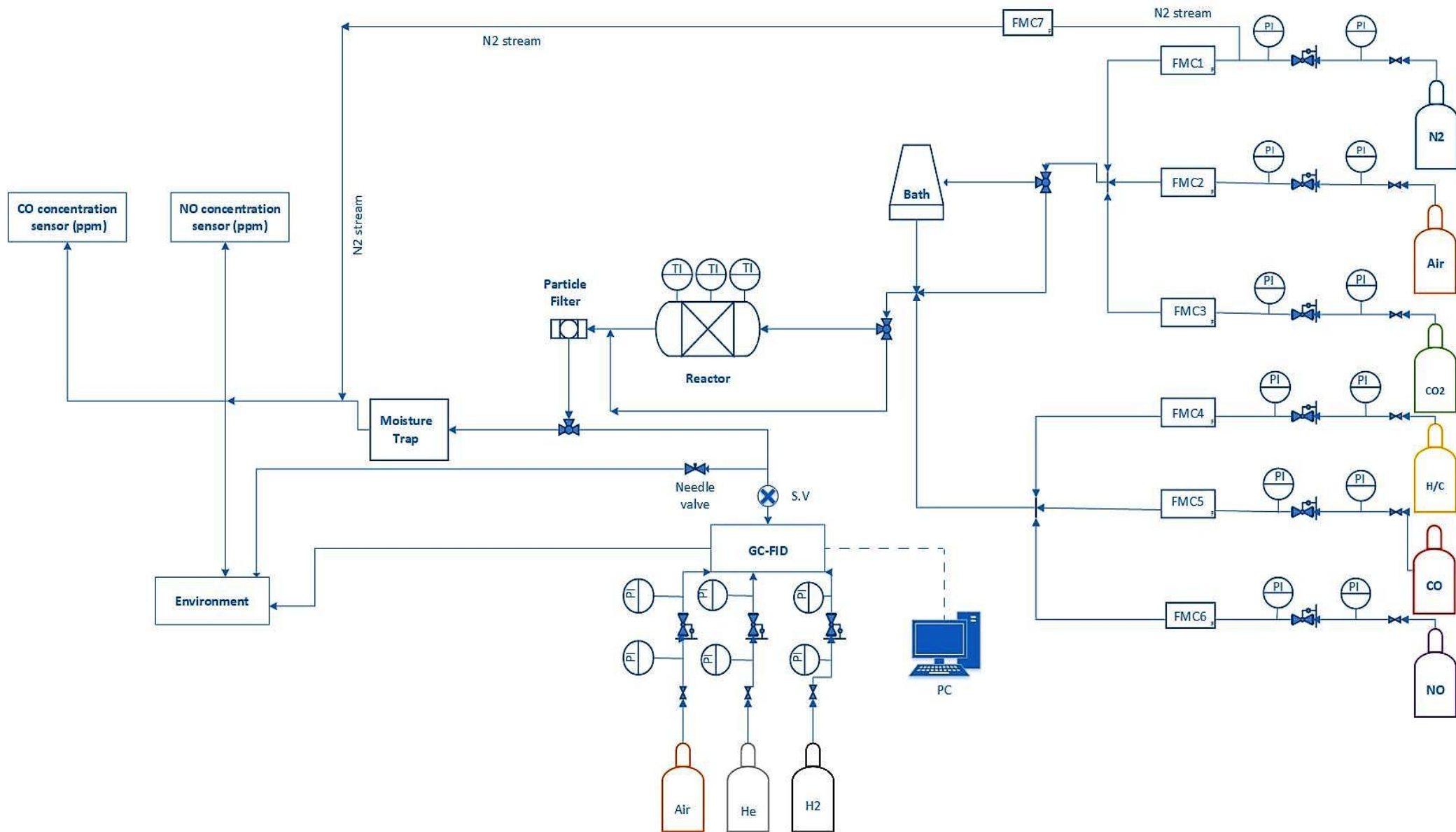
Η παροχή των αντιδρώντων αερίων (NO, CO, H/C) καθώς και των αδρανών (Αέρας, N₂, CO₂), ρυθμίζεται από τα ρυθμιστικά μαζικής παροχής (Flow Mass Controllers, FMC) μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Οι ρυθμιστές ροής μάζας αποτελούνται από δυο μοντέλα SLA5850 και το 5800-S της σειράς «SLA 5800 Smart Series Digital Thermal Mass Flow». Τα συγκεκριμένα μοντέλα περιέχουν ενσωματωμένο μετρητή ροής, ηλεκτρική βάννα (solenoid valve) και ηλεκτρονικό ρυθμιστή τύπου PID. Η επιθυμητή τιμή παροχής του αερίου (set point) δίνεται από τον πειραματιστή μέσω αναλογικού σήματος (σήμα εισόδου) διαφοράς δυναμικού (τάσης) στο εύρος 0 – 5 Volt. Η τρέχουσα τιμή της παροχής (actual value) δίνεται από την συσκευή ως αναλογικό σήμα (σήμα εξόδου) τάσης στο εύρος 0 – 5 Volt.

Με σκοπό την όσο το δυνατόν καλύτερη προσομοίωση των συνθηκών λειτουργίας ενός κινητήρα αυτοκινήτου μπορεί να πραγματοποιηθεί εισαγωγή υγρασίας στο ρεύμα των αδρανών (Αέρας, N₂, CO₂) μέσα από το λουτρό F-12 της Julabo (Bath). Το λουτρό περιέχει απιονισμένο νερό σε σταθερή θερμοκρασία ίση με T=57 °C. Σε περίπτωση που δεν απαιτείται εισαγωγή υγρασίας στο ρεύμα των αδρανών χρησιμοποιείται ρεύμα παράκαμψης του λουτρού.

Μετά την εισαγωγή της υγρασίας, το ρεύμα των αδρανών ενώνεται με το ρεύμα των αντιδρώντων αερίων και εισέρχονται στον αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση. Σε περίπτωση που θέλουμε να παρακάμψουμε τον αντιδραστήρα υπάρχει κατάλληλο ρεύμα παράκαμψης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής. Το φίλτρο σωματιδίων (particle filter) χρησιμοποιείται για την παγίδευση στερεών μορίων, που μπορεί να έχουν αναμιχθεί με τα αέρια λόγω της επαφής τους με το καταλύτη. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα καταλήγει σε τρίωδη βάννα.

Η μία έξοδος οδηγεί μέσω της βάννας δειγματοληψίας (Sampling valve, S.V.) το προς ανάλυση δείγμα, στον αέριο χρωματογράφο GC-17A με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας της εταιρίας Shimadzu (Gas Chromatograph, GC-Flame Ionization Detector, FID). Στον αεριοχρωματογράφο οδηγούνται προς ανάλυση οι υδρογονάνθρακες και μετράται η συγκέντρωσή τους στην έξοδο του αντιδραστήρα, μέσω του εμβადού των φασμάτων τους. Τα φάσματα των χρωματογράφων παρουσιάζονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω προγράμματος. Η ποσότητα του αναλυμένου μίγματος καθώς και ένα μέρος του προς ανάλυση δείγματος μέσω της βελονοειδούς βάννας (needle valve) απορρίπτονται στο περιβάλλον.

Η άλλη έξοδος της τρίωδης βάννας οδηγεί το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα προς τα όργανα ανάλυσης NO και CO για μέτρηση της συγκέντρωσής τους (σε ppm). Οι αναλυτές είναι ευαίσθητοι στην ύπαρξη υγρασίας και για αυτό το λόγο πριν την εισαγωγή του σε αυτούς, το ρεύμα εξόδου περνά μέσα από μία παγίδα υγρασίας (moisture trap), έτσι ώστε να απομακρυνθεί η απομένουσα υγρασία και να μην υπάρξουν προβλήματα στα όργανα από εναπόθεση της. Ο αναλυτής CO είναι ηλεκτροχημικός και απαιτεί, όπως φαίνεται στο διάγραμμα, αραίωση με N₂ (παροχή 800 ml/min). Είναι το μοντέλο X-am 7000 της Drager Lademodul.

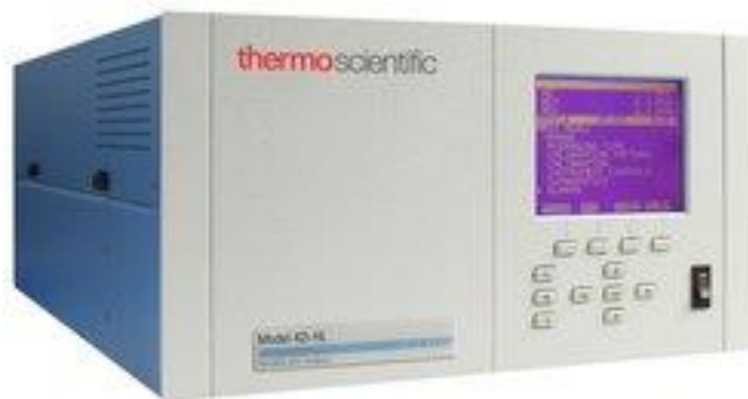


Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 3.2: Ηλεκτροχημικός ανιχνευτής CO X-am 7000

Ενώ ο αναλυτής του NO μοντέλο 42i-HL της εταιρίας Thermo Fisher Scientific βασίζεται σε μια αντίδραση χημειοφωταύγειας, δηλαδή NO και O₃ αντιδρούν και παράγουν μια χαρακτηριστική ακτινοβολία έντασης γραμμικά ανάλογης με την συγκέντρωση του NO.



Εικόνα 3.3: Αναλυτής NO 42i-HL

Τέλος η ποσότητα του αναλυμένου δείγματος καθώς και ένα μέρος του ρεύματος εξόδου που δεν οδηγείται προς ανάλυση απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα.

3.2 Μελέτη θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας καταλυτών

Η πρώτη ενότητα πειραμάτων περιλαμβάνει την μελέτη του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας ορισμένων καταλυτών με υψηλή σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα και ορισμένων με χαμηλή σύσταση με σκοπό την σύγκριση της δραστηρότητας τους ως προς την μείωση των αέριων ρύπων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τρεις διαφορετικές αναλογίες μίγματος τροφοδοσίας, την στοιχειομετρική (stoic), την πλούσια σε υδρογονάνθρακες (rich) και την φτωχή σε υδρογονάνθρακες (lean). Για κάθε τροφοδοσία βρέθηκαν οι συγκέντρωση εξόδου και η μετατροπή των αέριων αντιδρώντων σε θερμοκρασιακό εύρος 50-500°C. Το βήμα μεταβολής της θερμοκρασίας ποικίλει ανάλογα τον καταλύτη αλλά για τους περισσότερους καταλύτες που μελετήθηκαν κυμαίνεται στους 50 °C. Ο αντιδραστήρας όπως αναφέρθηκε λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και η ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα είναι 45.000h^{-1} για τους μονόλιθους. Η παροχή διατηρήθηκε σταθερή $Q=200\text{ml}/\text{min}$.

Μέσω κατάλληλου προγράμματος πραγματοποιείται η αρχικοποίηση των παροχών των φιαλών τροφοδοσίας με σκοπό την επίτευξη των επιθυμητών συγκεντρώσεων εισόδου στο αντιδραστήρα για κάθε μια από τις τρεις αναλογίες μίγματος τροφοδοσίας. Οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και οι παροχές τροφοδοσίας από τις φιάλες παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Αέριο	Cin (ppm)
NO	1000
CO	7000
CH ₄	225
C ₃ H ₆	450
C ₃ H ₈	225
H ₂ O	100000
CO ₂	150000
H ₂	2330
O ₂	7770

Πίνακας 3.1: Συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα σε στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας (stoic)

Φιάλη	Q _{in} (ml/min)
N ₂	18,47
Αέρα	10,81
CO ₂	41,76
Υδρογονάνθρακες	30
CO	1,4
NO	97,56
Συνολικά	200

Πίνακας 3.2: Παροχές φιαλών σε στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας(stoic)

Αέριο	C _{in} (ppm)
NO	1000
CO	5000
CH ₄	150
C ₃ H ₆	300
C ₃ H ₈	150
H ₂ O	100000
CO ₂	150000
H ₂	1670
O ₂	9400

Πίνακας 3.3: Συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα σε μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες(lean)

Φιάλη	Q _{in} (ml/min)
N ₂	29,28
Αέρα	12,39
CO ₂	39,77
Υδρογονάνθρακες	20
CO	1,0
NO	97,56
Συνολικά	200

Πίνακας 3.4: Παροχές φιαλών σε μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες (lean)

Αέριο	C _{in} (ppm)
NO	1000
CO	9000
CH ₄	300
C ₃ H ₆	600
C ₃ H ₈	300
H ₂ O	100000
CO ₂	150000
H ₂	3000
O ₂	6090

Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα σε μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες (rich)

Φιάλη	Q _{in} (ml/min)
N ₂	6,79
Αέρα	9,09
CO ₂	44,76
Υδρογονάνθρακες	40
CO	1,8
NO	97,56
Συνολικά	200

Πίνακας 3.6: Παροχές φιαλών σε μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες (rich)

Σημείωση :

- ✓ Για την συγκεκριμένη ενότητα πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η φιάλη τροφοδοσίας που περιέχει καθαρό CO.

Αφού λοιπόν αρχικοποιηθούν οι παροχές τροφοδοσίας, πραγματοποιείται η εκκίνηση του φούρνου και η ρύθμιση της θερμοκρασίας έναρξης (συνήθως 50°C). Μόλις το σύστημα φθάσει σε μόνιμη κατάσταση ξεκινούν οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων εξόδου των αερίων CO, NO μέσω των ειδικών αναλυτικών οργάνων που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο καθώς και των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων (CH₄, C₃H₆, C₃H₈) μέσω των εμβαδών των κορυφών που προκύπτουν από το χρωματογράφημα. Η μέτρηση μέσω του αέριου χρωματογράφου πραγματοποιείται δύο φορές με σκοπό την μείωση του σφάλματος και ως τελική μέτρηση προκύπτει ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων. Οι σχέσεις που συνδέουν τα εμβαδά με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των αερίων μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση είναι οι παρακάτω:

$$C_{CH_4} = \text{Εμβαδόν} \cdot 0,0017 - 3,6172 \quad (3.1)$$

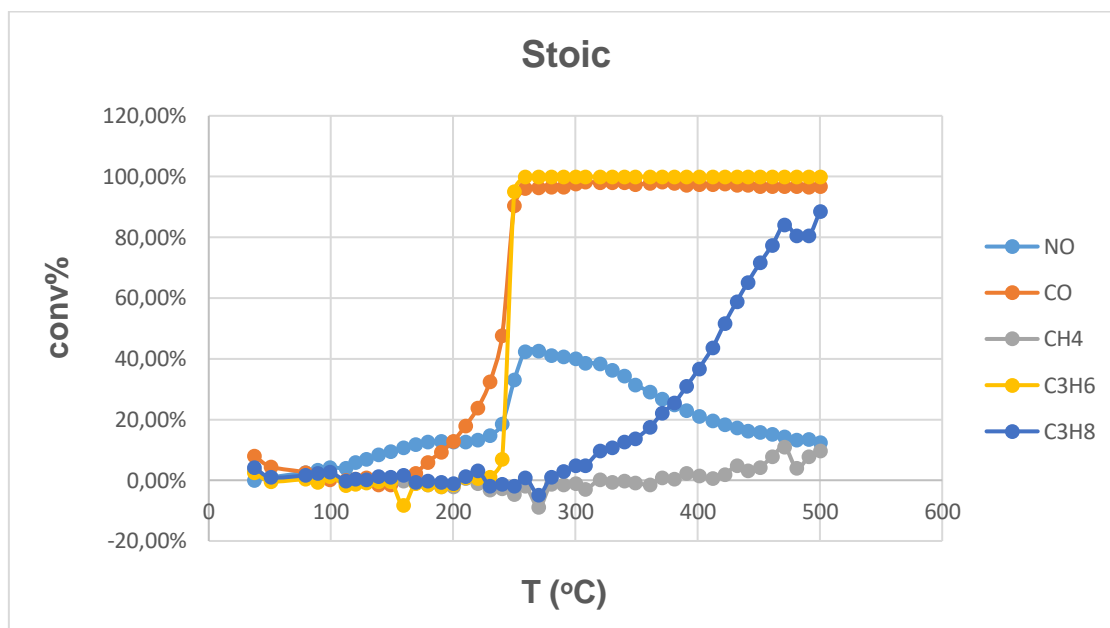
$$C_{C_3H_6} = \text{Εμβαδόν} \cdot 0,0006 - 4,1497 \quad (3.2)$$

$$C_{C_3H_8} = \text{Εμβαδόν} \cdot 0,0006 - 0.885 \quad (3.2)$$

Οι συγκεντρώσεις εξόδου καθώς και η μετατροπές των αερίων τροφοδοσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας παρουσιάζονται με τη μορφή πίνακα στο Παράρτημα Ι και ως διάγραμμα παρακάτω:

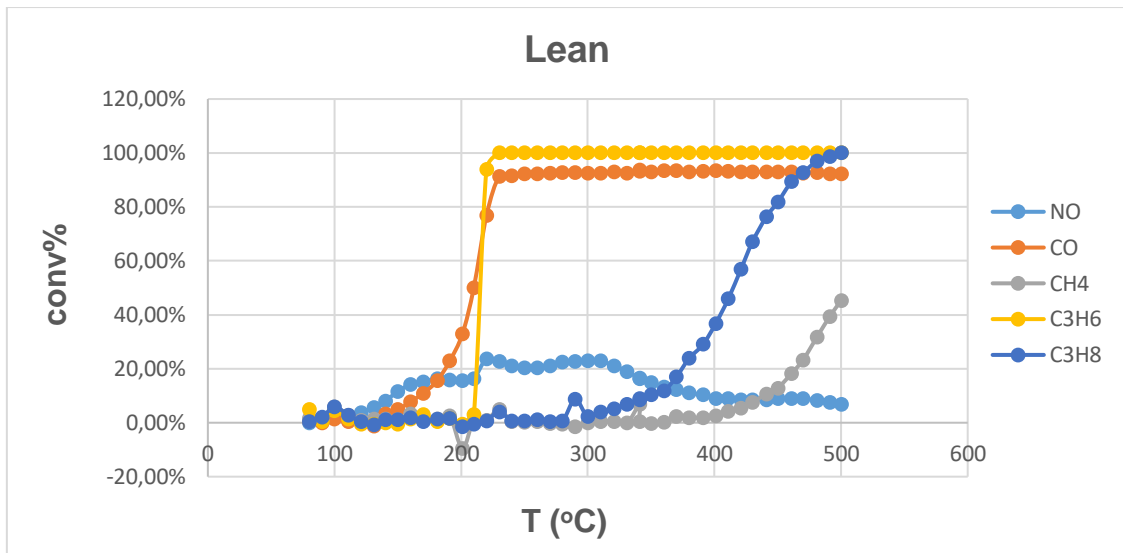
3.2.1 Εμπορικός Καταλύτης

Η πρώτη ενότητα πειραμάτων ξεκίνησε με την χρήση του εμπορικού καταλύτη της εταιρίας Johnson Matthey σε μορφή σκόνης. Περιέχει πολύτιμα μέταλλα (PGM) σε ποσοστό 0.55%wt. και παρουσιάζει αναλογία Pd:Rh 5:1. Πιο συγκεκριμένα περιέχει PdRh/CeZr/Ba επιχρισμένα σε μονόλιθο κορδιερίτη. Ο καταλύτης έχει υδρογονωθεί για 2hr με μίγμα υδρογονανθράκων/H₂ στους 500°C και είναι επιφανειακός. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε είναι 200mg.



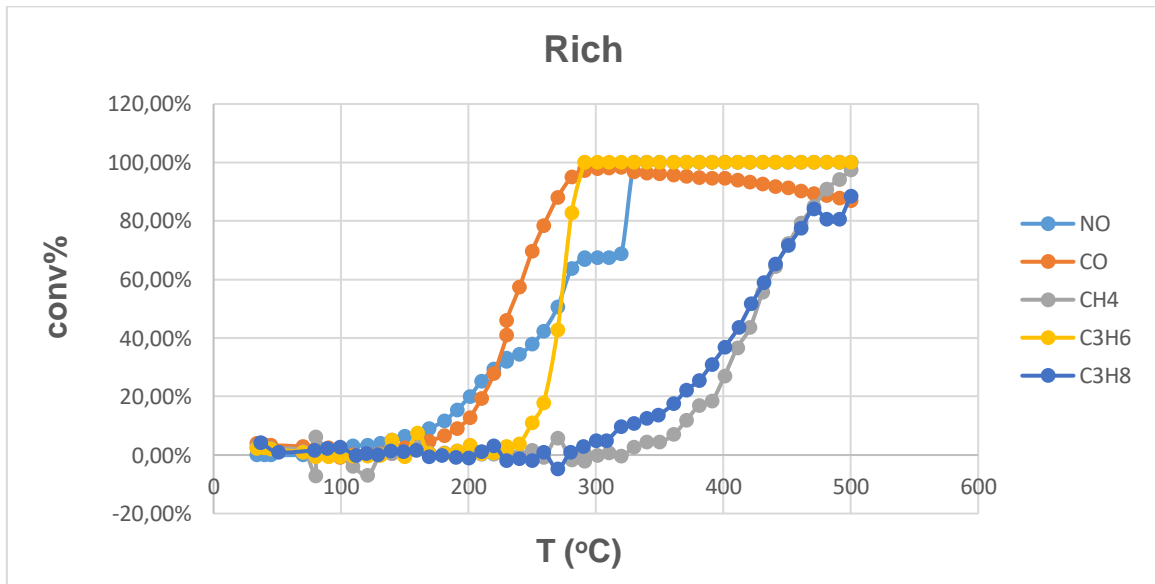
Διάγραμμα 3.1: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας-Εμπορικός Καταλύτης

Το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζει την μεταβολή της μετατροπής των αέριων ρύπων καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα για μίγμα τροφοδοσίας σε στοιχειομετρική αναλογία. Παρατηρείται ότι μετά τους 250 °C το CO και το C₃H₆ έχουν καταναλωθεί πλήρως φτάνοντας μετατροπές της τάξης του 100%. Για το NO παρατηρείται μια αύξηση της μετατροπής μέχρι τους 270 °C, όπου παρατηρείται και η μέγιστη μετατροπή του ίση με 42,59%, και στη συνέχεια μείωση έως τους 500 °C. Το προπάνιο C₃H₈ ενώ μέχρι τους 300 °C παραμένει σταθερό ως προς την μετατροπή μετά παρουσιάζει αυξητική πορεία και φτάνει την μέγιστη μετατροπή του στους 500 °C. Τέλος το μεθάνιο CH₄ έχει σχετικά σταθερή μετατροπή στο μελετούμενο θερμοκρασιακό εύρος.



Διάγραμμα 3.2: Μετατροπή ρύπων συναρτήσεως της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες-Εμπορικός Καταλύτης

Για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες(lean) παρατηρείται ότι στο εύρος λειτουργίας που μελετάται και το προπάνιο καταναλώνεται πλήρως πέρα από το μονοξείδιο του άνθρακα και το προπένιο. Το NO παρουσιάζει χαμηλότερες μετατροπές, ενώ η μέγιστη μετατροπή του παρουσιάζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία 310 °C και είναι ίση με 22,91%. Τέλος το μεθάνιο εμφανίζει μια αυξητική τάση μετά τους 400 °C.



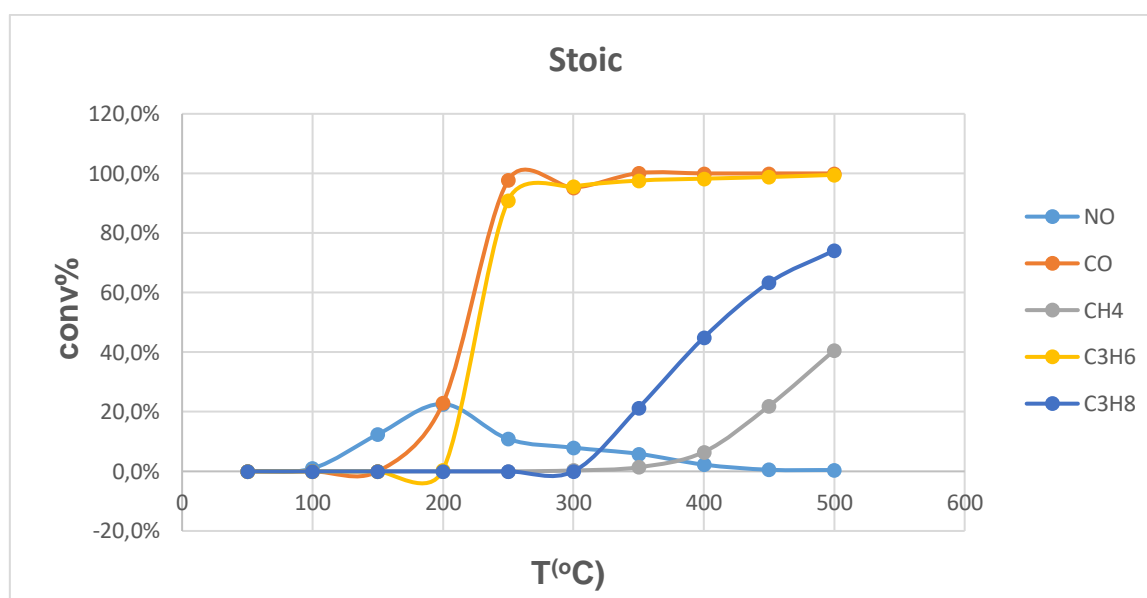
Διάγραμμα 3.3: Μετατροπή ρύπων συναρτήσεως της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες-Εμπορικός Καταλύτης

Για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες παρατηρούμε ότι μέχρι τους 500 °C όλοι οι ρύποι έχουν καταναλωθεί. Συγκεκριμένα το μονοξείδιο του άνθρακα , το μονοξείδιο του αζώτου και το προπένιο παρουσιάζουν μέγιστη μετατροπή κοντά στους 300 °C το μεθάνιο και το προπάνιο φτάνουν μετατροπές κοντά στο 100% στους

500 °C. Αξίζει να σημειωθεί ότι το CO φτάνει σε μία μέγιστη μετατροπή (98,27%) και στη συνέχεια μειώνεται η μετατροπή του, αυτό ίσως συμβαίνει γιατί φτάνει σε θερμοδυναμική ισορροπία η αντίδραση γίνεται αμφίδρομη και ένα μέρος των παραγόμενων προϊόντων μετατρέπεται σε αντιδρώντα.

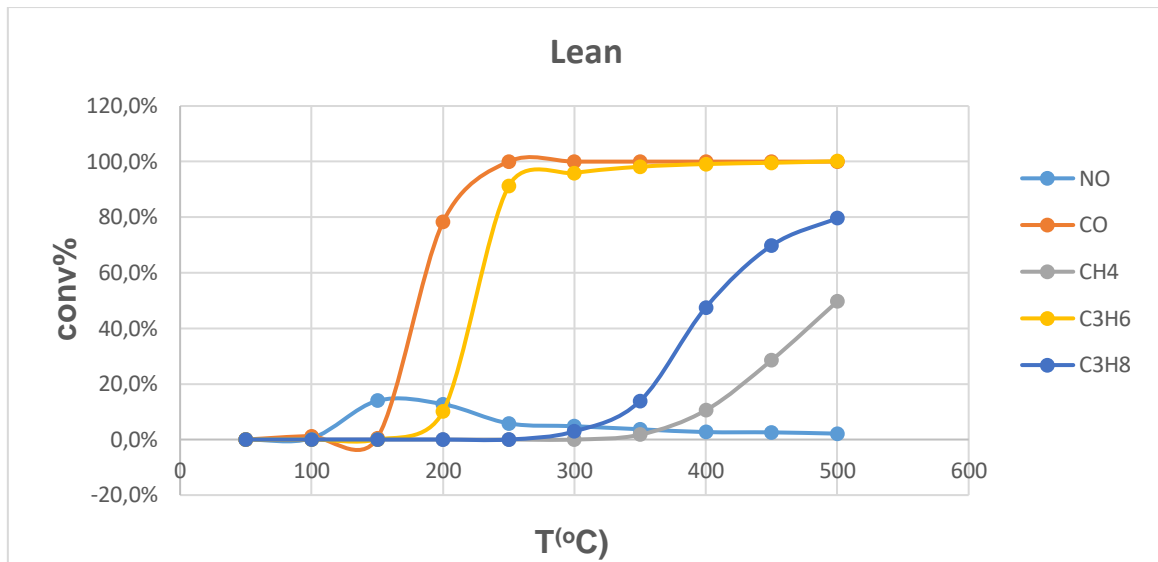
3.2.2 Καταλύτης Μονόλιθος Johnson Matthey

Πρόκειται για εμπορικό καταλύτη της εταιρίας Johnson Matthey. Έχει πυκνότητα $\rho=432,3011$ mg/ml και βάρος $m=114$ mg. Η ταχύτητα χώρου (space velocity) του αντιδραστήρα είναι 45.000h^{-1} . Ο καταλύτης έχει υδρογονωθεί για 2hr με μίγμα υδρογονανθράκων/ H_2 στους 500°C .



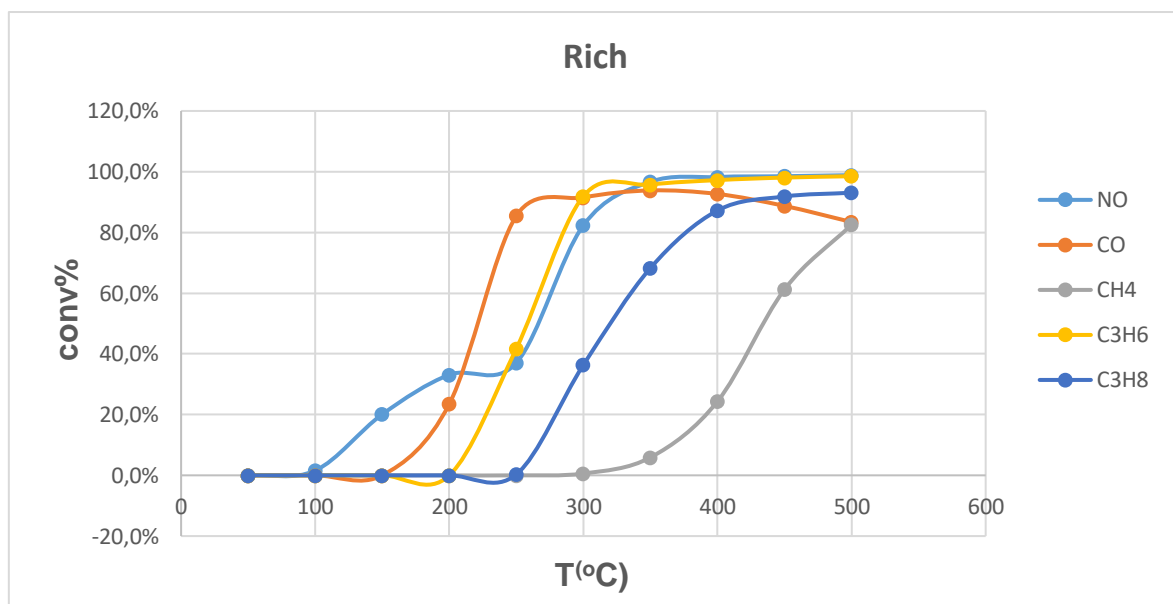
Διάγραμμα 3.4: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας-Μονόλιθος JM

Για μίγμα τροφοδοσίας σε στοιχειομετρική αναλογία, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, έχουμε πλήρη κατανάλωση με 100% μετατροπή για το CO και το C_3H_6 μετά τους 350°C . Η μετατροπή του NO παρουσιάζει μέγιστο στους 200°C και είναι ίση με 22,6% και στη συνέχεια μειώνεται μέχρι που μηδενίζεται στους 450°C . Η μετατροπή του προπανίου αυξάνεται μετά τους 300°C με μέγιστη τιμή 74,1% στους 500°C . Τέλος η μετατροπή του μεθανίου παρατηρείται σταθερή μέχρι τους 350°C και στη συνέχεια αυξάνεται με μέγιστη τιμή 40,6% στους 500°C .



Διάγραμμα 3.5: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες-Μονόλιθος JM

Για το μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες παρατηρείται σχεδόν η ίδια συμπεριφορά στις μετατροπές των αέριων ρύπων συγκριτικά με το προηγούμενο διάγραμμα. Οι διαφορές έγκειται στην μικρότερη συνολική μετατροπή του NO σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος(μέγιστη μετατροπή 13,9% στους 150°C) καθώς και στην μικρή αύξηση των μετατροπών του μεθανίου και προπάνιου με μέγιστες μετατροπές στους 500 °C 49,6% και 79,7% αντίστοιχα.



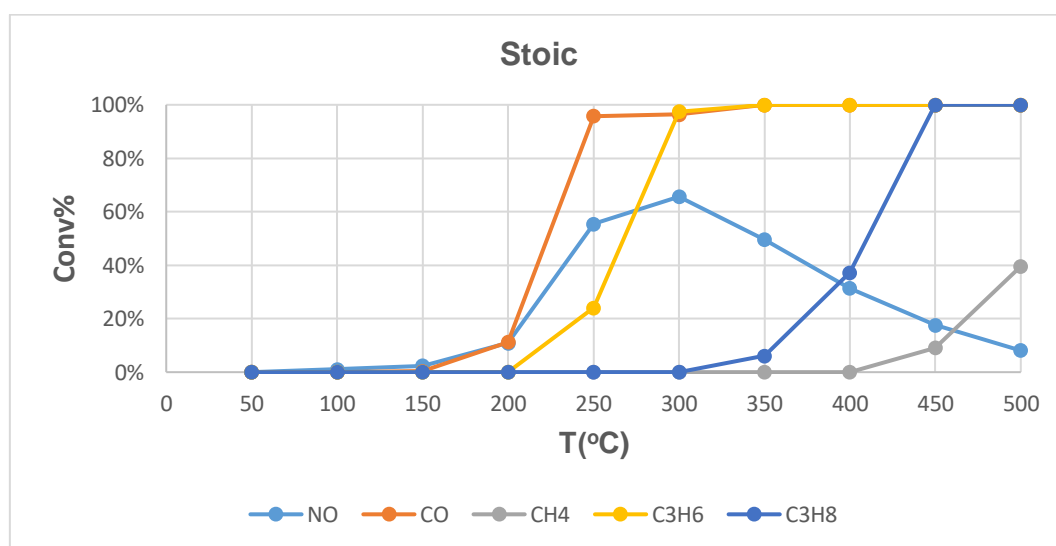
Διάγραμμα 3.6: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες-Μονόλιθος JM

Για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες παρατηρείται ότι όλοι οι αέριοι ρύποι φτάνουν μετατροπές κοντά στο 100% στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας. Το CO παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή 93,8% στους 350°C και στη συνέχεια η μετατροπή μειώνεται. Το NO φτάνει σχεδόν 100% μετατροπή μετά τους 350 °C ενώ

το μεθάνιο και προπάνιο παρουσιάζουν μέγιστες μετατροπές ίσες με 82,6% και 93,1% αντίστοιχα.

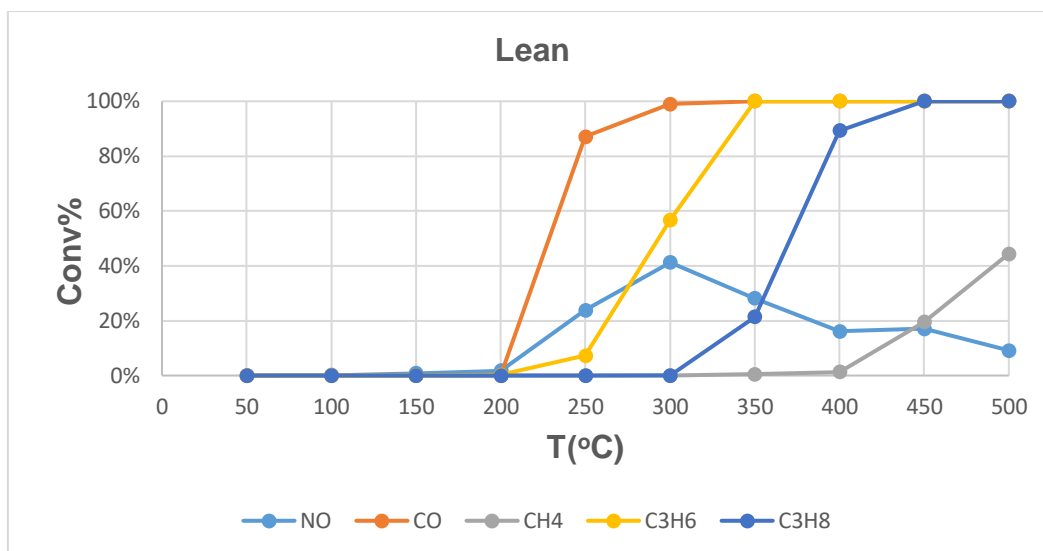
3.2.3 Καταλύτης Rh-Al₂O₃

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε και ο καταλύτης 0,12-0,2% Rh-Al₂O₃, ο οποίος προήλθε από το Εργαστήριο Τεχνικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο καταλύτης υδρογονώθηκε για 2hr με μίγμα υδρογονανθράκων/H₂ στους 500°C. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε είναι 200mg και επίσης χρησιμοποιήθηκαν 200mg καρβίδιο του πυριτίου, η ταχύτητα χώρου (space velocity) του αντιδραστήρα είναι 60.000h⁻¹ και η συνολική παροχή τροφοδοσίας είναι όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων 200ml/min. Ο καταλύτης είναι πορώδης.



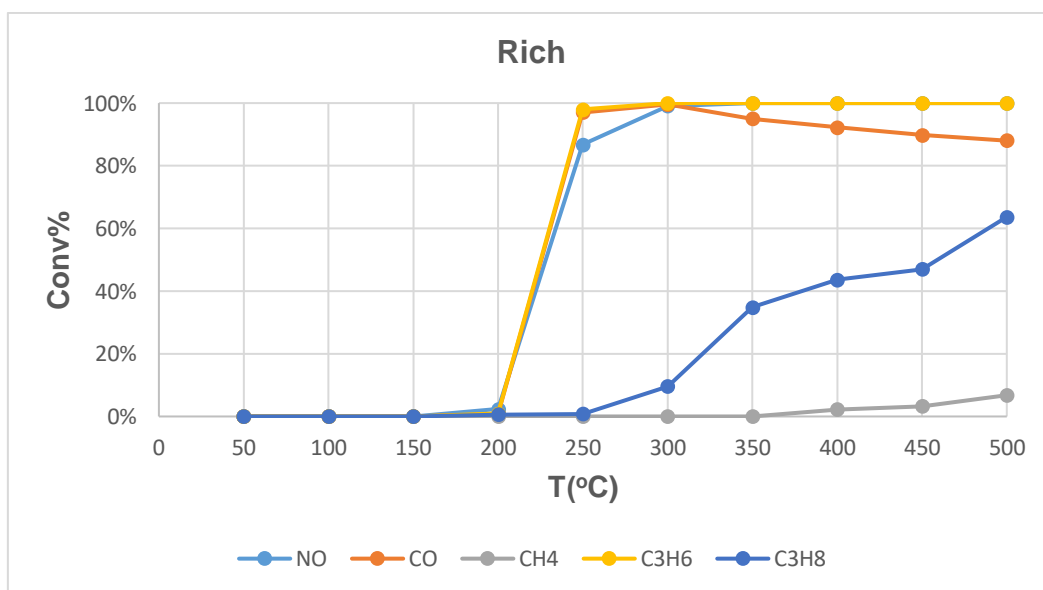
Διάγραμμα 3.7: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας-RhAl₂O₃

Για μίγμα σε στοιχειομετρική αναλογία, παρατηρείται η πλήρης κατανάλωση του CO και του C₃H₆ μετά τους 300 °C και του C₃H₈ μετά από τους 450 °C. Το NO όπως είδαμε και σε άλλους καταλύτες στην στοιχειομετρική αναλογία παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή (65,6% στους 300 °C) και στη συνέχεια μειώνεται. Το CH₄ δεν παρουσιάζει μετατροπή έως τους 300 °C ενώ μετά από την θερμοκρασία αυτή η μετατροπή αυξάνεται και μεγιστοποιείται στους 500°C.



Διάγραμμα 3.8: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες-RhAl₂O₃

Για μίγμα φτωχό σε υδρογονάνθρακες παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά στην μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου, του προπενίου και του προπανίου, τα οποία φτάνουν 100% μετατροπή. Αυτό που διαφέρει είναι η μέγιστη μετατροπή του NO που φαίνεται μειωμένη (41,2% στους 200°C) και η μικρή αύξηση στην μέγιστη μετατροπή του μεθανίου.

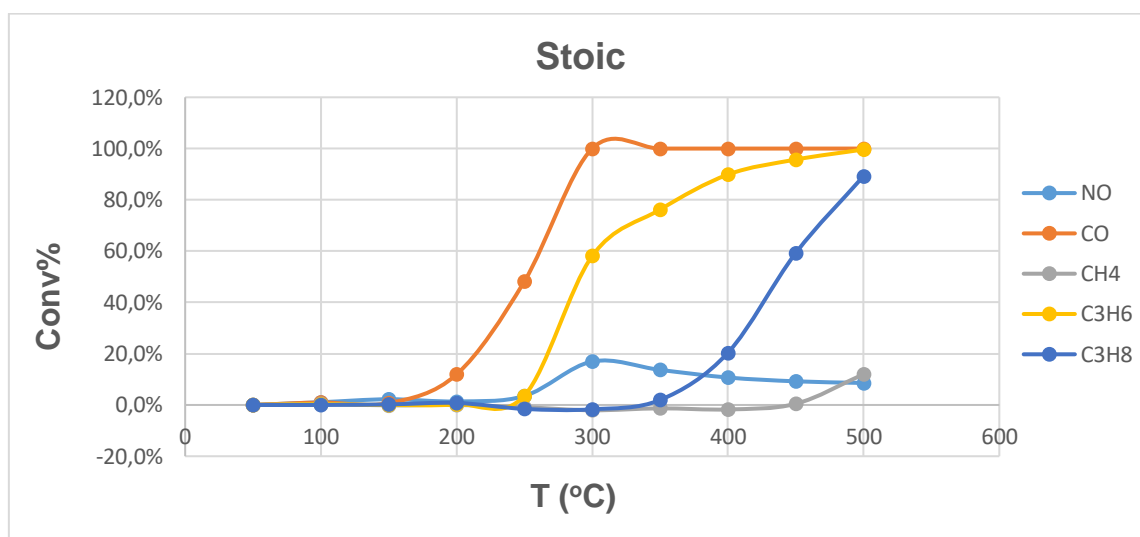


Διάγραμμα 3.9: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες-RhAl₂O₃

Για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες παρατηρείται ότι τα CO, C₃H₆ και NO παρουσιάζουν 100% μετατροπή. Ακόμα το C₃H₈ δεν καταναλώνεται πλήρως και φτάνει μια μέγιστη μετατροπή της τάξης του 63,7%. Τέλος το μεθάνιο παρουσιάζει σχεδόν σταθερή μετατροπή καθ' όλο το θερμοκρασιακό εύρος με εξαίρεση μια μικρή αύξηση μετά τους 450 °C.

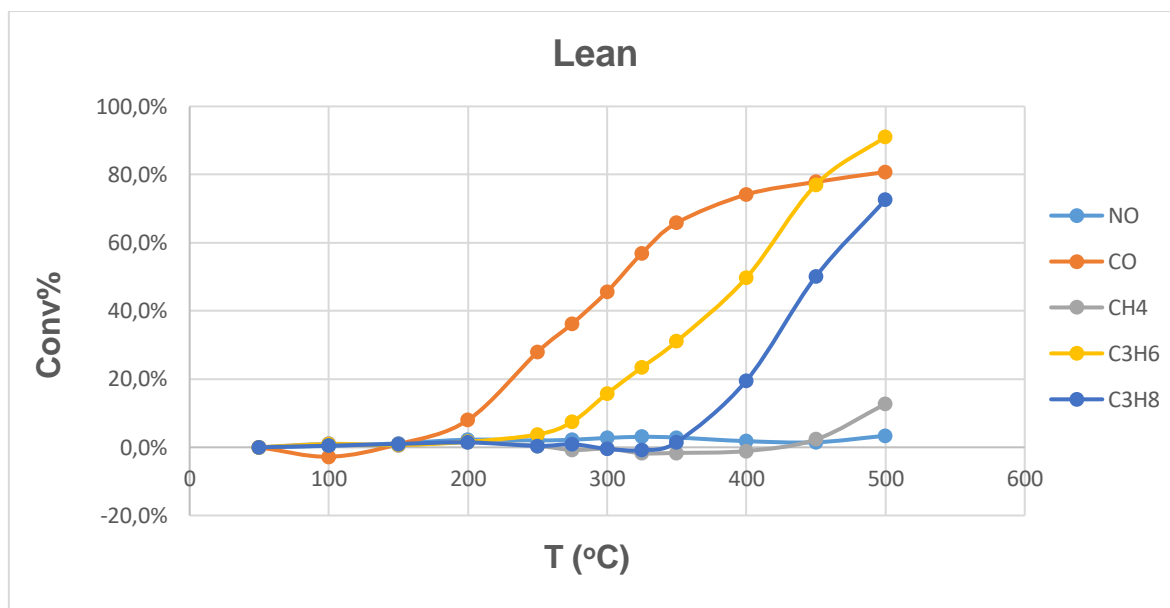
3.2.4 Καταλύτης $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (Coprecipitation)

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων έγινε χρήση του καταλύτη 0,1 $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (περοβσκίτης) της εταιρίας Johnson Matthey. Ο καταλύτης έχει παρασκευαστεί με την μέθοδο της συγκαταβύθισης (coprecipitation). Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε είναι 200mg. Ο καταλύτης έχει υδρογονωθεί για 2hr με μίγμα υδρογονανθράκων/ H_2 στους 500°C



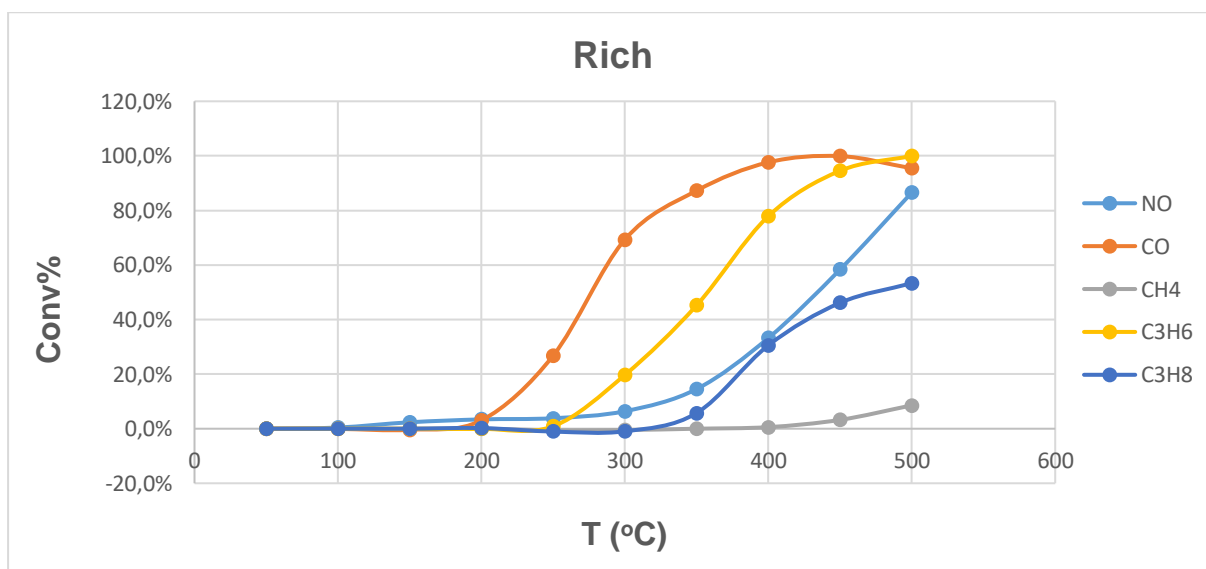
Διάγραμμα 3.10: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας- $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (Coprecipitation)

Από το διάγραμμα διαφαίνεται για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας, ότι έχουμε πλήρη κατανάλωση του CO και του C_3H_6 τα οποία φτάνουν 100% μετατροπή στους 300 °C και 500 °C αντίστοιχα. Η μετατροπή του προπάνιου C_3H_8 μετά τους 350 °C αυξάνεται και μεγιστοποιείται στους 500 °C με τιμή 89,3%. Το NO παρουσιάζει σχετικά χαμηλές μετατροπές με μέγιστη τιμή στους 16,9% 300 °C. Τέλος το CH_4 έχει σταθερή μετατροπή με την θερμοκρασία έως τους 450 °C και στη συνέχεια παρουσιάζει μια μικρή αύξηση.



Διάγραμμα 3.11: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες- $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (Coprecipitation)

Για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες, παρατηρείται ότι κανένα αέριο αντιδρών δεν καταναλώνεται πλήρως, δεν φτάνει δηλαδή 100% μετατροπή. Το CH_4 και το NO παρουσιάζουν πολύ μικρές μεταβολές στην μετατροπή τους με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ τα υπόλοιπα αέρια παρουσιάζουν μικρότερες μετατροπές συγκριτικά με αυτές που προέκυψαν για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας.



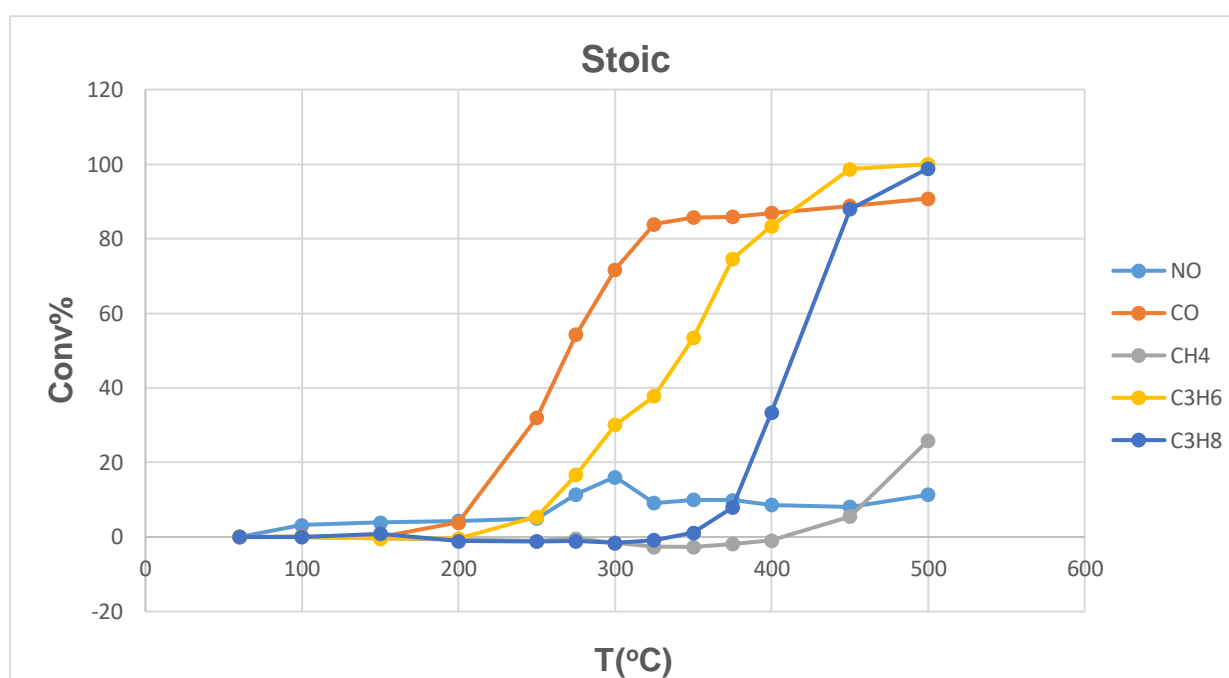
Διάγραμμα 3.12: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες- $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (Coprecipitation)

Για μίγμα πλούσιο σε υδρογονάνθρακες παρατηρείται έντονη αύξηση της μετατροπής του NO που φτάνει στους 500°C 86,5%. Η μετατροπή του μεθανίου παραμένει σχεδόν σταθερή στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Το CO φτάνει 100% μετατροπή στους 450°C και στη συνέχεια μειώνεται. Ακόμα πλήρως

καταναλώνεται το προπένιο ενώ το προπάνιο φτάνει μέγιστη μετατροπή 53,3% που είναι αισθητά μικρότερη από την αντίστοιχη σε συνθήκες stoic και lean.

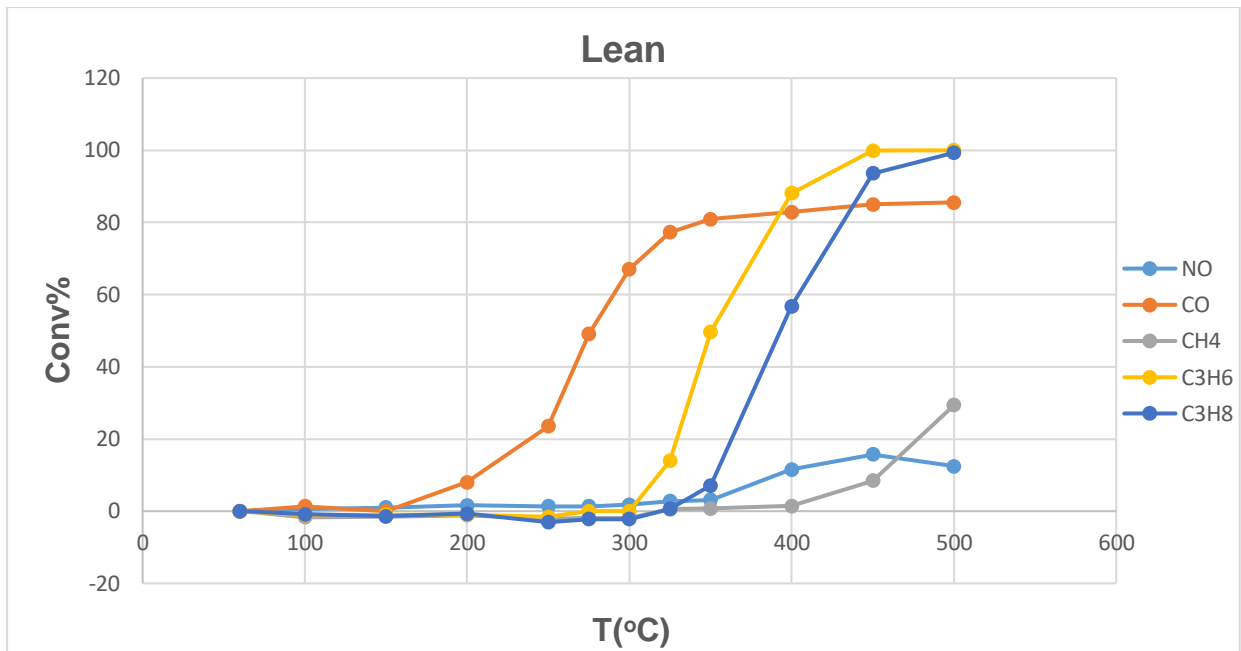
3.2.5 Καταλύτης $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (FSP)

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων έγινε χρήση του καταλύτη 0,1 $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (περοβσκήτης) της εταιρίας Johnson Matthey. Ο καταλύτης έχει παρασκευαστεί με την μέθοδο της πυρόλυσης μέσω ψεκασμού φλόγας (FlameSprayPyrolysis-FSP). Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε είναι 200mg. Ο καταλύτης έχει υδρογονωθεί για 2hr με μίγμα υδρογονανθράκων/ H_2 στους 500°C



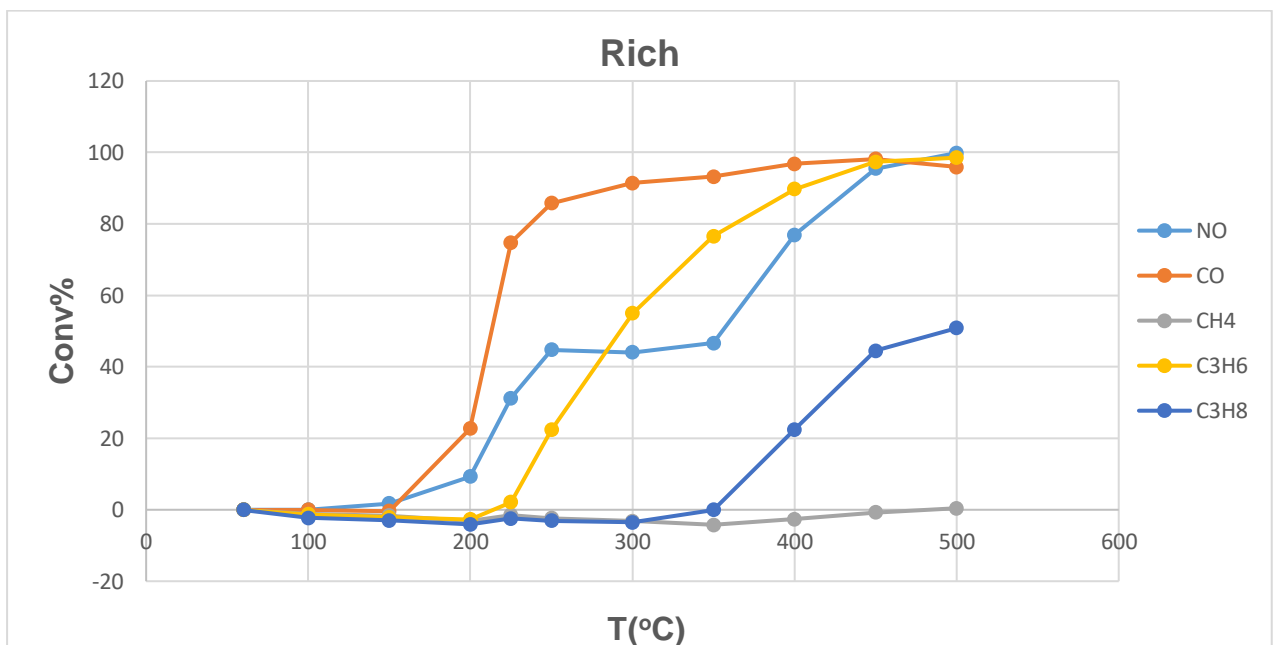
Διάγραμμα 3.13: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας- $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (FSP)

Για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας, για τον συγκεκριμένο καταλύτη, παρατηρείται πλήρης μετατροπή των C_3H_6 και C_3H_8 στους 500 °C. Επίσης υψηλές μετατροπές παρουσιάζει και το CO με μέγιστη τιμή 90,8%. Η μετατροπή του NO παρουσιάζει μέγιστο στους 300 °C με τιμή 16,13% και στη συνέχεια μειώνεται. Τέλος το μεθάνιο έχει σταθερή μετατροπή έως τους 400 °C και στη συνέχεια αυξάνεται φτάνοντας τιμές λίγο πάνω από 20%.



Διάγραμμα 3.14: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες- $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (FSP)

Συγκριτικά με το στοιχειομετρικό μίγμα παρατηρείται μια μείωση στην μετατροπή του NO, η οποία μεγιστοποιείται στους 450 °C και είναι ίση με 15,7%. Το μεθάνιο παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, όπως και το προπάνιο και το προπένιο που φτάνουν 100% μετατροπή στην ίδια θερμοκρασία, 500 °C, με το στοιχειομετρικό μίγμα. Τέλος το CO εμφανίζει αυξανόμενη μετατροπή με την αύξηση της θερμοκρασίας φτάνοντας σε μέγιστη μετατροπή ίση με 85,6% στους 500 °C.

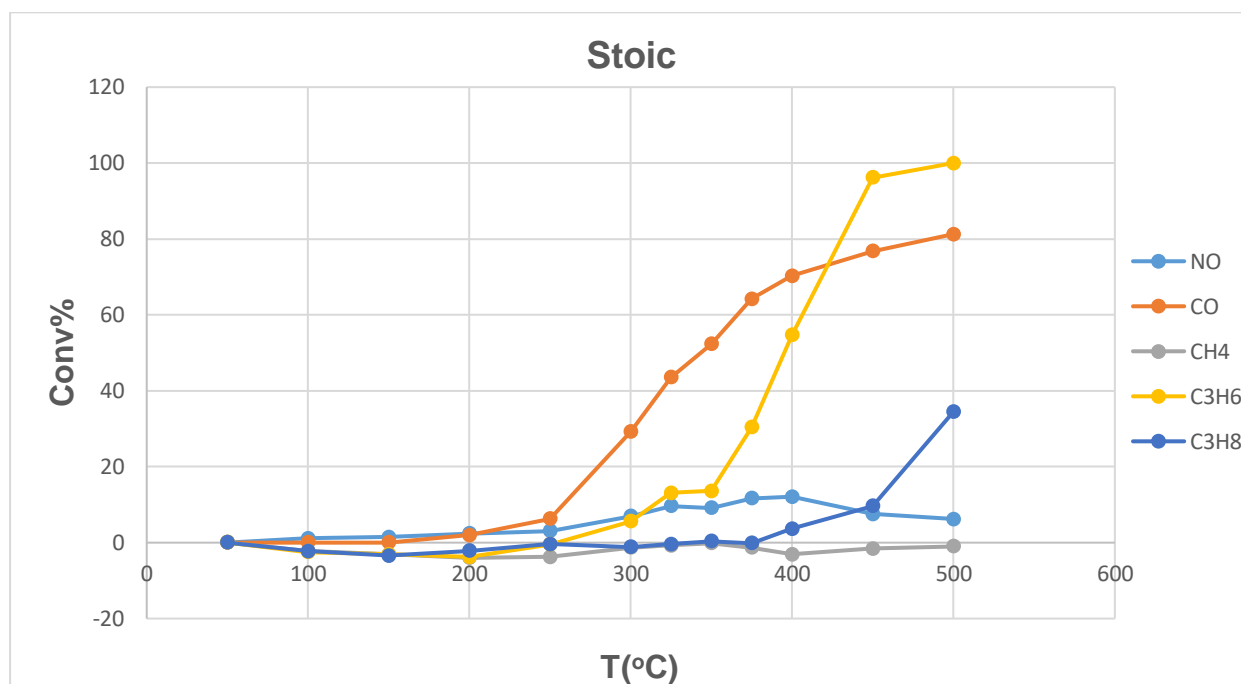


Διάγραμμα 3.15: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες- $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (FSP)

Το διάγραμμα που απεικονίζει την μεταβολή της μετατροπής για τον συγκεκριμένο καταλύτη για μίγμα πλούσιο σε υδρογονάνθρακες, δείχνει ότι τα αέρια NO CO και C₃H₆ καταναλώνονται πλήρως κατά την αντίδραση στους 500 °C. Καθ' όλο το θερμοκρασιακό εύρος το μεθάνιο παρουσιάζει μηδενική μετατροπή. Τέλος η μετατροπή του C₃H₈ ενώ σε stoic και lean έφτανε το 100% τώρα πέφτει στο μισό δηλαδή 50,8% στους 500 °C.

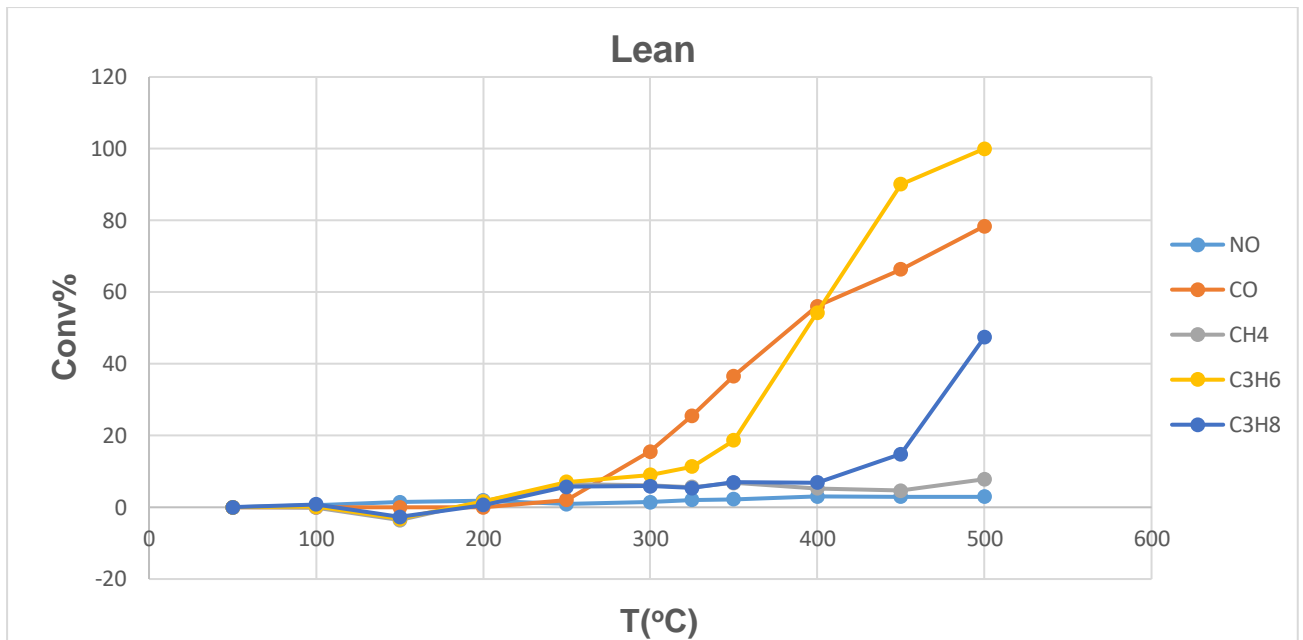
3.2.6 Καταλύτης Μονόλιθος RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ +Al₂O₃ σε κορδιερίτη

Η πρώτη σειρά πειραμάτων ολοκληρώθηκε με την χρήση του καταλύτη 0.1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ (περοβσκήτης) και Al₂O₃ πάνω σε κορδιερίτη, ο καταλύτης παρασκευάστηκε αρχικά με κατακρήμνιση με CO και στη συνέχεια με πυρόλυση με ψεκασμό φλόγας. Η ταχύτητα χώρου (space velocity) του αντιδραστήρα είναι 45.000 h⁻¹ και ο καταλύτης έχει υδρογονωθεί για 2hr με μίγμα υδρογονανθράκων/H₂ στους 500°C.



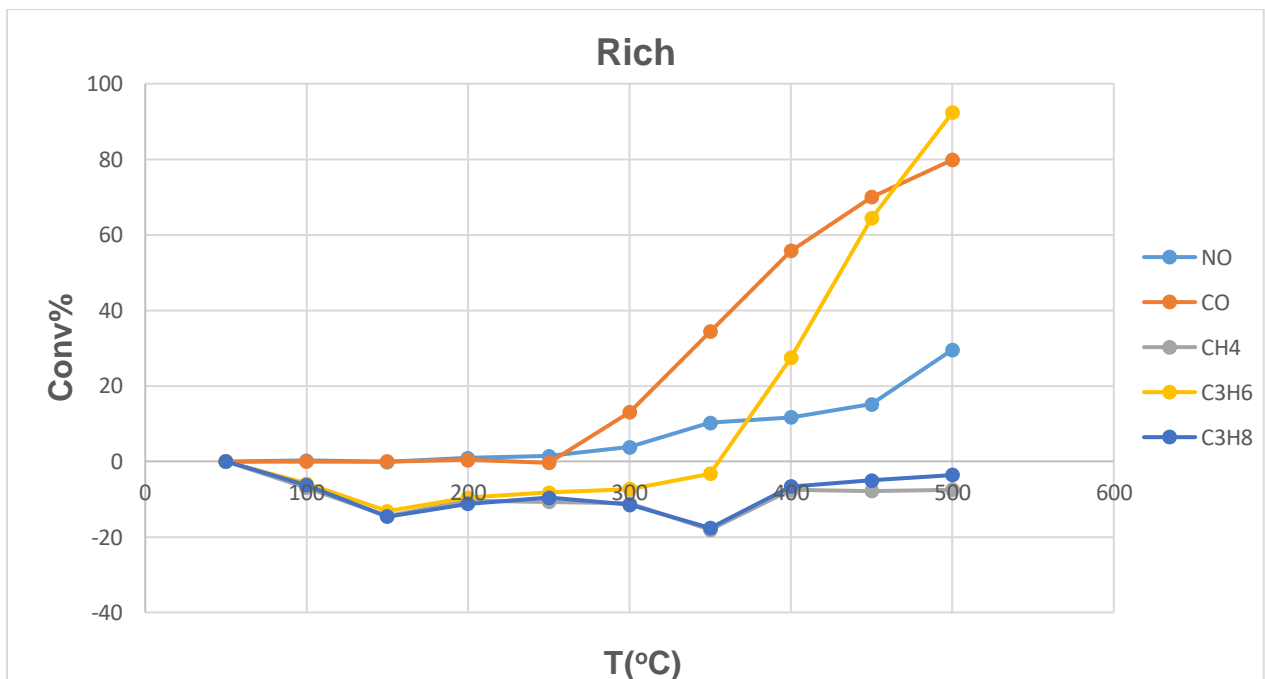
Διάγραμμα 3.16: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας- Μονόλιθος RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃

Για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας παρατηρούμε ότι μόνο το προπένιο καταναλώνεται πλήρως σε θερμοκρασία 500 °C. Επίσης υψηλές μετατροπές παρουσιάζει το CO που φτάνει στο 81,3% στους 500 °C. Το CH₄ και το NO παρουσιάζουν μικρές μετατροπές, για το NO δεν ξεπερνούν το 13% ενώ για το CH₄ είναι μηδενικές. Τέλος το προπάνιο παρουσιάζει αύξηση στην μετατροπή του μετά τους 400 °C και φτάνει στους 500°C σε μέγιστη τιμή ίση με 34,5%.



Διάγραμμα 3.17: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες- Μονόλιθος $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$

Για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά για τα CO και C₃H₆. Το NO παρουσιάζει σχεδόν μηδενικές μετατροπές ενώ το μεθάνιο ενώ δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα ως προς την θερμοκρασία εμφανίζει λίγο αυξημένες μετατροπές. Τέλος το C₃H₈ έχει μεγαλύτερη μέγιστη μετατροπή ίση με 47,4% στους 500°C.



Διάγραμμα 3.18: Μετατροπή ρύπων συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες- Μονόλιθος $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$

Σημείωση:

- ✓ Η αρνητικές μετατροπές δεν έχουν φυσικό νόημα ωστόσο στα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν παρατηρούνται ορισμένες αρνητικές μετατροπές που οφείλονται σε σφάλματα οργάνων ή σφάλματα αποκοπής. Επομένως οι αρνητικές μετατροπές σε όλη την εργασία θα θεωρούνται ως μηδενικές.

Για το μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες δεν παρατηρείται πλήρης κατανάλωση, δηλαδή 100% μετατροπή για κανένα αντιδρών ωστόσο παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές το CO και το C₃H₆ 79,8% και 92,3% αντίστοιχα. Η κυριότερη διαφορά με τις άλλες αναλογίες τροφοδοσίας είναι η αύξηση της μετατροπής του NO με την ταυτόχρονη μείωση της μετατροπής του C₃H₈. Ειδικότερα το CH₄ και το C₃H₈ εμφανίζουν μηδενικές μετατροπές, ενώ το NO έχει μέγιστη μετατροπή 29,6% στους 500°C.

Γενικά Συμπεράσματα :

- ✓ Η αύξηση της αναλογίας υδρογονανθράκων στο μίγμα τροφοδοσίας ευνοεί την κατανάλωση του NO έναντι του C₃H₈ και το αντίθετο συμβαίνει για στοιχειομετρική και φτωχή σε υδρογονάνθρακες αναλογία.
- ✓ Το rich μίγμα στους εμπορικούς καταλύτες οδηγεί σε δραστική αύξηση στην μετατροπή όλων των αέριων ρύπων της τροφοδοσίας.
- ✓ Το CO και το C₃H₆ είναι τα αέρια που παρουσιάζουν τους μεγαλύτερους αριθμούς μετατροπής ανεξάρτητα την αναλογία τροφοδοσίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 Μελέτη κινητικής ρυθμού αντίδρασης CO-NO σε Rh/Al₂O₃

Για τον καταλύτη 0.12-0.2% Rh/Al₂O₃ πραγματοποιήθηκε μια δεύτερη σειρά πειραμάτων με σκοπό την εύρεση του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης CO-NO καθώς και της ενέργειας ενεργοποίησης της. Η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε είναι $m_k=200\text{mg}$, η πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν $P=1\text{atm}$ και η ταχύτητα χώρου του ήταν 60000 h^{-1} . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλές συγκεντρώσεις, ώστε να μην υπάρχουν εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς και διάχυσης στον καταλύτη, όπως έχει μελετηθεί στην βιβλιογραφία [27]. Η συνολική παροχή τροφοδοσίας ήταν μεταβλητή από 50-400 ml/min και πραγματοποιήθηκαν πειράματα για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις CO στην τροφοδοσία.

Αρχικά τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για συγκέντρωση 20,4%CO σε N₂ στην φιάλη τροφοδοσίας και πίεση λειτουργίας αντιδραστήρα $P=1\text{bar}$. Ωστόσο τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν μικρή μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης με την συγκέντρωση εξόδου του CO, για τον λόγο αυτό τα πειράματα επαναλήφθηκαν για συγκέντρωση 0,408%CO σε N₂ και $P=1\text{bar}$, ώστε να γίνουν πειράματα σε $C<100\text{ppm}$ με τις ίδιες παροχές. Ένας ακόμα λόγος επιλογής των παραπάνω συνθηκών ήταν η ανάγκη για εκτέλεση πειραμάτων σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες, ώστε να προσεγγίζεται καλύτερα η διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα. Η αναλογία μίγματος τροφοδοσίας που επιλέχθηκε είναι η στοιχειομετρική (stoic) και πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων μία για σταθερό CO και μεταβλητό NO και μια για σταθερό NO και μεταβλητό CO, προκειμένου να μειωθούν οι μεταβλητές που θα υπεισέρχονται στην εξίσωση του κινητικού μοντέλου.

4.2 Κινητική επεξεργασία

Θεωρείται ό,τι ο αντιδραστήρας της πειραματικής διάταξης χαρακτηρίζεται από *διαφορική λειτουργία*, δηλαδή η μετατροπή των αντιδρώντων στην καταλυτική κλίνη είναι πολύ μικρή ($x < 20\%$) όπως και η μεταβολή της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του αντιδρώντος σε όλη την έκταση της καταλυτικής κλίνης. Σαν αποτέλεσμα, η συγκέντρωση του αντιδρώντος σε όλη την έκταση του αντιδραστήρα είναι ουσιαστικά σταθερή και σχεδόν ίση με την συγκέντρωση στην τροφοδοσία. Ακόμα στον αντιδραστήρα δεν λαμβάνουν χώρα οποιεσδήποτε μεταβολές και ο ρυθμός της αντίδρασης μέσα στην καταλυτική κλίνη είναι παντού ο ίδιος.

Εφόσον λοιπόν στον αντιδραστήρα διαφορικής λειτουργίας δεν λαμβάνουν χώρα μεταβολές στις ιδιότητες και στις συνθήκες του αντιδρώντος μίγματος η σχεδιαστική εξίσωση είναι παρόμοια με αυτή του αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης (CSTR). Το ισοζύγιο μάζας σε μόνιμη κατάσταση για αντιδρών Α δίνει:

$$\left[\text{Ρυθμός ροής} \right]_{\text{στην είσοδο}} - \left[\text{Ρυθμός ροής} \right]_{\text{στην έξοδο}} + [\text{Ρυθμός παραγωγής}] = [\text{Ρυθμός συσσώρευσης}]$$

$$F_{AO} - F_{AE} + r_{αντ}'(\Delta W) = 0$$

$$r_{αντ}' = \frac{F_{AO} - F_{AE}}{\Delta W}$$

$$r_{αντ}' = \frac{Q C_{AO} x}{m_{κατ}} \quad (4.1)$$

Όπου $r_{αντ}'$: ο ρυθμός της αντίδρασης

Q: η ογκομετρική παροχή ουσίας σε ml/min

C_{AO}: η αρχική συγκέντρωση ουσίας σε ppm

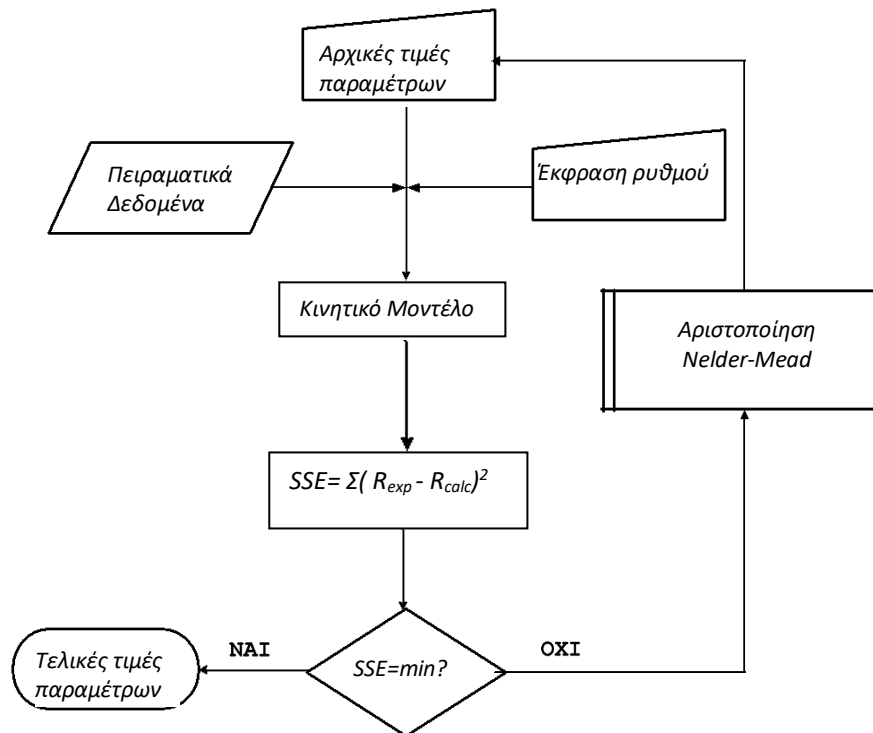
x: η μετατροπή της αντίδρασης

m_{κατ}: η μάζα του καταλύτη σε mg

ενώ η τελική συγκέντρωση μιας ουσίας στην έξοδο του αντιδραστήρα υπολογίζεται από τη σχέση

$$C = C_{AO}(1 - x) \quad (4.2)$$

Έτσι για τον καταλύτη με βάση τα παραπάνω αλλά και τις πειραματικές μετρήσεις υπολογίστηκαν οι ρυθμοί της αντίδρασης και οι συγκεντρώσεις εξόδου. Κατόπιν χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρόγραμμα MATLAB R2013b έγινε κινητική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται λογικό διάγραμμα ροής που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών που υπεισέρχονται στις εκφράσεις ρυθμού.



Διάγραμμα. 4.1: Λογικό διάγραμμα ροής

Στην αρχή επιλέγεται μια έκφραση ρυθμού και δίνονται αρχικές τιμές στις κινητικές σταθερές που περιέχονται σε αυτήν. Κατόπιν, χρησιμοποιώντας τις πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων εξόδου του αντιδρώντος συστατικού, υπολογίζονται από το εκάστοτε κινητικό μοντέλο οι θεωρητικές τιμές (R_{calc}) του ρυθμού της αντίδρασης. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τις πειραματικές τιμές του ρυθμού (R_{exp}) υπολογίζεται η Αντικειμενική Συνάρτηση Αριστοποίησης (Α.Σ.Α.) του προβλήματος. Ως Α.Σ.Α. επιλέχθηκε το μέγεθος S.S.E. (Sum of Squares of Errors), το οποίο είναι το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των πειραματικών από τις θεωρητικές τιμές του ρυθμού. Τέλος με χρήση της τροποποιημένης μεθόδου μη γραμμικής αριστοποίησης χωρίς περιορισμούς, του Nelder-Mead υπολογίζονται οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για τις οποίες ελαχιστοποιείται η Α.Σ.Α.

Το λογικό διάγραμμα που περιεγράφηκε παραπάνω δείχνει τον τρόπο υπολογισμού των βέλτιστων κινητικών σταθερών για ένα δεδομένο κινητικό μοντέλο. Η επιλογή του μοντέλου έγινε με κριτήριο την ταύτιση των διαγραμμάτων που απεικονίζουν την κατανομή του τυχαίου σφάλματος μεταξύ πειράματος και θεωρίας καθώς και με το τυπικό σφάλμα εκτίμησης s , το οποίο υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S = \sqrt{\frac{SSE_{min}}{DF}}$$

Όπου:

SSE_{min} : είναι η ελάχιστη τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης αριστοποίησης

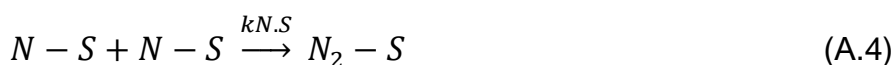
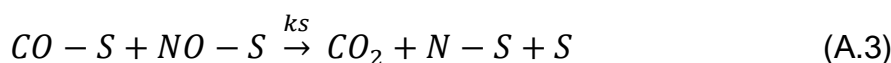
DF : είναι οι βαθμοί ελευθερίας του προβλήματος (που ισούνται με τον αριθμό των πειραματικών σημείων μείον των αριθμό των παραμέτρων του μοντέλου).

4.2.1 Εξαγωγή Πιθανών Κινητικών Μοντέλων

Προκειμένου να εξαχθεί η κινητική που θα περιγράψει την αντίδραση των αντιδρώντων NO και σε CO σε καταλύτη Rh/Al₂O₃ ακολουθηθείτε η παρακάτω πορεία. Αρχικά γίνεται η υπόθεση τεσσάρων πιθανών μηχανισμών που περιγράφουν την καταλυτική αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια εξάγεται η κινητική εξίσωση για τον κάθε μηχανισμό. Κάθε μία από τις εξισώσεις ρυθμού συγκρίνεται με τα πειραματικά μας δεδομένα όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Εάν ο προβλεπόμενος ρυθμός μεταβάλλεται με την συγκέντρωση με τρόπο παρόμοιο με τον πειραματικά προσδιοριζόμενο ρυθμό, τότε ο μηχανισμός και το βραδύ στάδιο που υποθέσαμε αρχικά είναι σωστά.

Μηχανισμός Α

Αρχικά σαν παραδοχές θεωρούνται, μοριακή προσρόφηση των αντιδρώντων και μηχανισμός διπλού ενεργού κέντρου, με τα αντιδρώντα προσροφημένα στην ίδια θέση του ενεργού κέντρου του καταλύτη. Επίσης, κάθε στάδιο θεωρείται ως μια στοιχειώδης αντίδραση και η επιφάνεια θεωρείται ομοιογενής όσον αφορά τα στάδια της αντίδρασης, δηλαδή η ενεργότητα της επιφάνειας σε σχέση με την προσρόφηση, την επιφανειακή αντίδραση ή την εκρόφηση είναι ανεξάρτητη από την κάλυψή της. Ο μηχανισμός λοιπόν που προτείνεται είναι ο παρακάτω:



Για τους ρυθμούς των παραπάνω αντιδράσεων προκύπτει θεωρώντας στοιχειώδη κάθε αντίδραση :

Για την προσρόφηση :

$$r_{ads1} = k_{CO} (C_{CO} \cdot C_V - \frac{C_{CO.S}}{k_{eqCO}}) \quad (A.6)$$

$$r_{ads2} = k_{NO} (C_{NO} \cdot C_V - \frac{C_{NO.S}}{k_{eqNO}}) \quad (A.7)$$

Για την επιφανειακή αντίδραση :

$$r_{\text{reaction1}} = k_S \cdot C_{\text{CO.S}} \cdot C_{\text{NO.S}} \quad (\text{A.8})$$

$$r_{\text{reaction2}} = k_{\text{N.S}} \cdot C_{\text{N.S}}^2 \quad (\text{A.9})$$

Για την εκρόφιση :

$$r_{\text{des}} = k_{\text{N}_2.S} \cdot C_{\text{N}_2.S} \quad (\text{A.10})$$

Θεωρείται βραδύ στάδιο αυτό της επιφανειακής αντίδρασης (A.3), άρα k_S μικρό και οι σταθερές k_{NO} , k_{CO} , $k_{\text{N.S}}$, $k_{\text{N}_2.S}$ μεγάλες. Επομένως:

$$\text{Στην (A.6)} \quad \frac{r_{\text{ads1}}}{k_{\text{CO}}} = 0 \Rightarrow C_{\text{CO}} \cdot C_V - \frac{C_{\text{CO.S}}}{k_{\text{eqCO}}} = 0 \Rightarrow C_{\text{CO.S}} = k_{\text{eqCO}} C_{\text{CO}} C_V$$

$$\text{Στην (A.7)} \quad \frac{r_{\text{ads2}}}{k_{\text{NO}}} = 0 \Rightarrow C_{\text{NO}} \cdot C_V - \frac{C_{\text{NO.S}}}{k_{\text{eqNO}}} = 0 \Rightarrow C_{\text{NO.S}} = k_{\text{eqNO}} C_{\text{NO}} C_V$$

$$\text{Στην (A.9)} \quad \frac{r_{\text{reaction2}}}{k_{\text{N.S}}} = 0 \Rightarrow C_{\text{N.S}}^2 = 0 \Rightarrow C_{\text{N.S}} = 0$$

$$\text{Στην (A.10)} \quad \frac{r_{\text{des}}}{k_{\text{N}_2.S}} = 0 \Rightarrow C_{\text{N}_2.S} = 0$$

Εφαρμόζεται ισοζύγιο θέσεων πάνω στον καταλύτη :

$$C_t = C_v + C_{\text{CO.S}} + C_{\text{NO.S}} + C_{\text{N.S}} + C_{\text{N}_2.S} = C_v + k_{\text{eqCO}} C_{\text{CO}} C_V + k_{\text{eqNO}} C_{\text{NO}} C_V \Rightarrow$$

$$C_V = \frac{C_t}{(1 + k_{\text{eqCO}} C_{\text{CO}} + k_{\text{eqNO}} C_{\text{NO}} C_V)} \quad (\text{A.11})$$

Άρα για τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης :

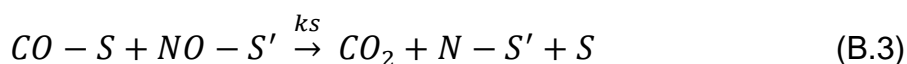
$$r_{\text{reaction1}} = k_S \cdot C_{\text{CO.S}} \cdot C_{\text{NO.S}} = k_S \cdot k_{\text{eqCO}} C_{\text{CO}} C_V \cdot k_{\text{eqNO}} C_{\text{NO}} C_V \xrightarrow{(\text{A.11})}$$

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{K \cdot k_{\text{eqCO}} C_{\text{CO}} \cdot k_{\text{eqNO}} C_{\text{NO}}}{(1 + k_{\text{eqCO}} C_{\text{CO}} + k_{\text{eqNO}} C_{\text{NO}})^2} \quad (\text{A.12})$$

Όπου $K = k_S C_t^2$

Μηχανισμός Β

Σαν παραδοχές θεωρούνται, μοριακή προσρόφηση και μηχανισμός προσρόφησης σε διαφορετικά ενεργά κέντρα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, κάθε στάδιο θεωρείται ως μια στοιχειώδης αντίδραση και η επιφάνεια θεωρείται ομοιογενής όσον αφορά τα στάδια της αντίδρασης, δηλαδή η ενεργότητα της επιφάνειας σε σχέση με την προσρόφηση, την επιφανειακή αντίδραση ή την εκρόφηση είναι ανεξάρτητη από την κάλυψή της. Ο μηχανισμός λοιπόν που προτείνεται είναι ο παρακάτω:



Για τους ρυθμούς των παραπάνω αντιδράσεων θεωρώντας στοιχειώδη κάθε αντίδραση:

Για την προσρόφηση :

$$r_{ads1} = k_{CO} \left(C_{CO} \cdot C_V - \frac{C_{CO.S}}{k_{eqCO}} \right) \quad (B.6)$$

$$r_{ads2} = k_{NO} \left(C_{NO} \cdot C_{V'} - \frac{C_{NO.S'}}{k_{eqNO}} \right) \quad (B.7)$$

Για την επιφανειακή αντίδραση :

$$r_{reaction1} = k_s \cdot C_{CO.S} \cdot C_{NO.S'} \quad (B.8)$$

$$r_{reaction2} = k_{N.S'} \cdot C_{N.S'}^2 \quad (B.9)$$

Για την εκρόφηση :

$$r_{des} = k_{N_2.S'} \cdot C_{N_2.S'} \quad (B.10)$$

Θεωρείται βραδύ στάδιο αυτό της επιφανειακής αντίδρασης (B.3), άρα k_s μικρό και οι σταθερές k_{NO} , k_{CO} , $k_{N.S'}$, $k_{N_2.S'}$ μεγάλες. Επομένως:

$$\text{Στην (B.6)} \quad \frac{r_{ads1}}{k_{CO}} = 0 \Rightarrow C_{CO} \cdot C_V - \frac{C_{CO.S}}{k_{eqCO}} = 0 \Rightarrow C_{CO.S} = k_{eqCO} C_{CO} C_V$$

$$\text{Στην (B.7)} \quad \frac{r_{ads2}}{k_{NO}} = 0 \Rightarrow C_{NO} \cdot C_V' - \frac{C_{NO.S'}}{k_{eqNO}} = 0 \Rightarrow C_{NO.S'} = k_{eqNO} C_{NO} C_V'$$

$$\text{Στην (B.9)} \quad \frac{r_{reaction2}}{k_{N.S'}} = 0 \Rightarrow C_{N.S'}^2 = 0 \Rightarrow C_{N.S'} = 0$$

$$\text{Στην (B.10)} \quad \frac{r_{des}}{k_{N2.S'}} = 0 \Rightarrow C_{N2.S'} = 0$$

Εφαρμόζεται ισοζύγιο ενεργών θέσεων για κάθε ένα από τα διαφορετικά ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη :

$$C_t = C_v + C_{CO.S} = C_v + k_{eqCO} C_{CO} C_v = (1 + k_{eqCO} C_{CO}) C_v \quad (\text{B.11})$$

$$C_t' = C_v' + C_{NO.S'} + C_{N.S'} + C_{N2.S'} = C_v' + k_{eqNO} C_{NO} C_v' = (1 + k_{eqNO} C_{NO}) C_v' \quad (\text{B.12})$$

Άρα για τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης :

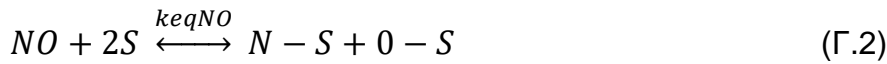
$$r_{reaction1} = k_S \cdot C_{CO.S} \cdot C_{NO.S'} = k_S \cdot k_{eqCO} C_{CO} C_v \cdot k_{eqNO} C_{NO} C_v' \xrightarrow{(\text{B.11}), (\text{B.12})}$$

$$r_{reaction1} = \frac{K \cdot k_{eqCO} C_{CO} \cdot k_{eqNO} C_{NO}}{(1 + k_{eqCO} C_{CO})(1 + k_{eqNO} C_{NO})} \quad (\text{B.13})$$

$$\text{Όπου } K = k_S C_t C_t'$$

Μηχανισμός Γ

Αρχικά σαν παραδοχές θεωρούνται, διασπαστική προσρόφηση των αντιδρώντων και μηχανισμός διπλού ενεργού κέντρου, με τα αντιδρώντα προσροφημένα στην ίδια θέση του ενεργού κέντρου του καταλύτη. Επίσης, κάθε στάδιο θεωρείται ως μια στοιχειώδης αντίδραση και η επιφάνεια θεωρείται ομοιογενής όσον αφορά τα στάδια της αντίδρασης, δηλαδή η ενεργότητα της επιφάνειας σε σχέση με την προσρόφηση, την επιφανειακή αντίδραση ή την εκρόφηση είναι ανεξάρτητη από την κάλυψή της. Ο μηχανισμός λοιπόν που προτείνεται είναι ο παρακάτω:



Για τους ρυθμούς των παραπάνω αντιδράσεων προκύπτει θεωρώντας στοιχειώδη κάθε αντίδραση:

Για την προσρόφηση :

$$r_{ads1} = k_{CO} \left(C_{CO} \cdot C_V - \frac{C_{CO.S}}{k_{eqCO}} \right) \quad (\Gamma.6)$$

$$r_{ads2} = k_{NO} \left(C_{NO} \cdot C_V^2 - \frac{C_{N.S}C_{O.S}}{k_{eqNO}} \right) \quad (\Gamma.7)$$

Για την επιφανειακή αντίδραση :

$$r_{reaction1} = k_s \cdot C_{CO.S} \cdot C_{O.S} \quad (\Gamma.8)$$

$$r_{reaction2} = k_{N.S} \cdot C_{N.S}^2 \quad (\Gamma.9)$$

Για την εκρόφηση :

$$r_{des} = k_{N_2.S} \cdot C_{N_2.S} \quad (\Gamma.10)$$

Θεωρείται βραδύ στάδιο αυτό της επιφανειακής αντίδρασης (Γ.3), άρα k_s μικρό και οι σταθερές k_{NO} , k_{CO} , $k_{N.S}$, $k_{N_2.S}$ μεγάλες. Επομένως:

$$\text{Στην } (\Gamma.6) \quad \frac{r_{ads1}}{k_{CO}} = 0 \Rightarrow C_{CO} \cdot C_V - \frac{C_{CO.S}}{k_{eqCO}} = 0 \Rightarrow C_{CO.S} = k_{eqCO} C_{CO} C_V$$

$$\text{Στην } (\Gamma.7) \quad \frac{r_{ads2}}{k_{NO}} = 0 \Rightarrow C_{NO} \cdot C_V^2 - \frac{C_{N.S}C_{O.S}}{k_{eqNO}} = 0 \xrightarrow{C_{N.S}=C_{O.S}} C_{O.S} = \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}} C_V$$

$$\text{Στην } (\Gamma.9) \quad \frac{r_{reaction2}}{k_{N.S}} = 0 \Rightarrow C_{N.S}^2 = 0 \Rightarrow C_{N.S} = 0$$

$$\text{Στην } (\Gamma.10) \quad \frac{r_{des}}{k_{N_2.S}} = 0 \Rightarrow C_{N_2.S} = 0$$

Εφαρμόζεται ισοζύγιο θέσεων πάνω στον καταλύτη :

$$C_t = C_v + C_{CO.S} + C_{N.S} + C_{O.S} + C_{N_2.S} = C_v + k_{eqCO} C_{CO} C_v + \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}} C_v \Rightarrow$$

$$C_v = \frac{C_t}{(1 + k_{eqCO} C_{CO} + \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}})} \quad (\Gamma.11)$$

Άρα για τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης :

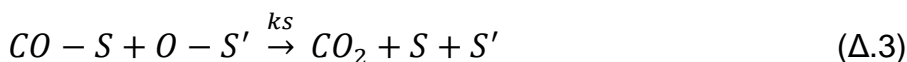
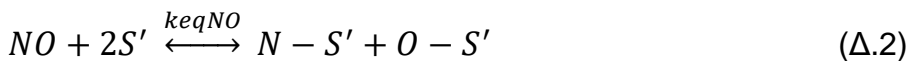
$$r_{\text{reaction1}} = k_s \cdot C_{CO.S} \cdot C_{O.S} = k_s \cdot k_{eqCO} C_{CO} C_v \cdot \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}} C_v \xrightarrow{(\Gamma.11)}$$

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{K \cdot k_{eqCO} C_{CO} \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}}}{(1 + k_{eqCO} C_{CO} + \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}})^2} \quad (\Gamma.12)$$

$$\text{Όπου } K = k_s C_t^2$$

Μηχανισμός Δ

Αρχικά σαν παραδοχές θεωρούνται, διασπαστική προσρόφηση των αντιδρώντων και μηχανισμός προσρόφησης σε διαφορετικά ενεργά κέντρα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, κάθε στάδιο θεωρείται ως μια στοιχειώδης αντίδραση και η επιφάνεια θεωρείται ομοιογενής όσον αφορά τα στάδια της αντίδρασης, δηλαδή η ενεργότητα της επιφάνειας σε σχέση με την προσρόφηση, την επιφανειακή αντίδραση ή την εκρόφηση είναι ανεξάρτητη από την κάλυψή της. Ο μηχανισμός λοιπόν που προτείνεται είναι ο παρακάτω:



Για τους ρυθμούς των παραπάνω για στοιχειώδεις αντιδράσεις έχω :

Για την προσρόφηση :

$$r_{ads1} = k_{CO} (C_{CO} \cdot C_V - \frac{C_{CO.S}}{k_{eqCO}}) \quad (\Delta.6)$$

$$r_{ads2} = k_{NO} (C_{NO} \cdot C_V'^2 - \frac{C_{N.S'}C_{O.S'}}{k_{eqNO}}) \quad (\Delta.7)$$

Για την επιφανειακή αντίδραση :

$$r_{reaction1} = k_S \cdot C_{CO.S} \cdot C_{O.S'} \quad (\Delta.8)$$

$$r_{reaction2} = k_{N.S'} \cdot C_{N.S'}^2 \quad (\Delta.9)$$

Για την εκρόφηση :

$$r_{des} = k_{N_2.S'} \cdot C_{N_2.S'} \quad (\Delta.10)$$

Θεωρείται βραδύ στάδιο αυτό της επιφανειακής αντίδρασης (Δ.3), άρα k_S μικρό και οι σταθερές k_{NO} , k_{CO} , $k_{N.S'}$, $k_{N_2.S'}$ μεγάλες. Επομένως:

$$\text{Στην } (\Delta.6) \quad \frac{r_{ads1}}{k_{CO}} = 0 \Rightarrow C_{CO} \cdot C_V - \frac{C_{CO.S}}{k_{eqCO}} = 0 \Rightarrow C_{CO.S} = k_{eqCO} C_{CO} C_V$$

$$\text{Στην } (\Delta.7) \quad \frac{r_{ads2}}{k_{NO}} = 0 \Rightarrow C_{NO} \cdot C_V'^2 - \frac{C_{N.S'}C_{O.S'}}{k_{eqNO}} = 0 \xrightarrow{C_{N.S'}=C_{O.S'}}$$

$$C_{O.S'} = \sqrt{k_{eqNO} C_{NO} C_V'}$$

$$\text{Στην } (\Delta.9) \quad \frac{r_{reaction2}}{k_{N.S'}} = 0 \Rightarrow C_{N.S'}^2 = 0 \Rightarrow C_{N.S'} = 0$$

$$\text{Στην } (\Delta.10) \quad \frac{r_{des}}{k_{N_2.S'}} = 0 \Rightarrow C_{N_2.S'} = 0$$

Εφαρμόζεται ισοζύγιο ενεργών θέσεων για κάθε ένα από τα διαφορετικά ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη :

$$C_t = C_v + C_{CO.S} = C_v + k_{eqCO} C_{CO} C_v = (1 + k_{eqCO} C_{CO}) C_v \quad (\Delta.11)$$

$$C_t' = C_v' + C_{O.S'} + C_{N.S'} + C_{N_2.S'} = C_v' + \sqrt{k_{eqNO} C_{NO} C_v'} =$$

$$(1 + \sqrt{k_{eqNO}C_{NO}}) C_v' \quad (\Delta.12)$$

Άρα για τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης :

$$\Gamma_{\text{reaction1}} = k_s \cdot C_{CO,S} \cdot C_{O,S'} = k_s \cdot k_{eqCO} C_{CO} C_v \cdot \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}} C_v' \xrightarrow{(\Delta.11),(\Delta.12)}$$

$$\Gamma_{\text{reaction1}} = \frac{K \cdot k_{eqCO} C_{CO} \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}}}{(1 + k_{eqCO} C_{CO})(1 + \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}})} \quad (\Delta.13)$$

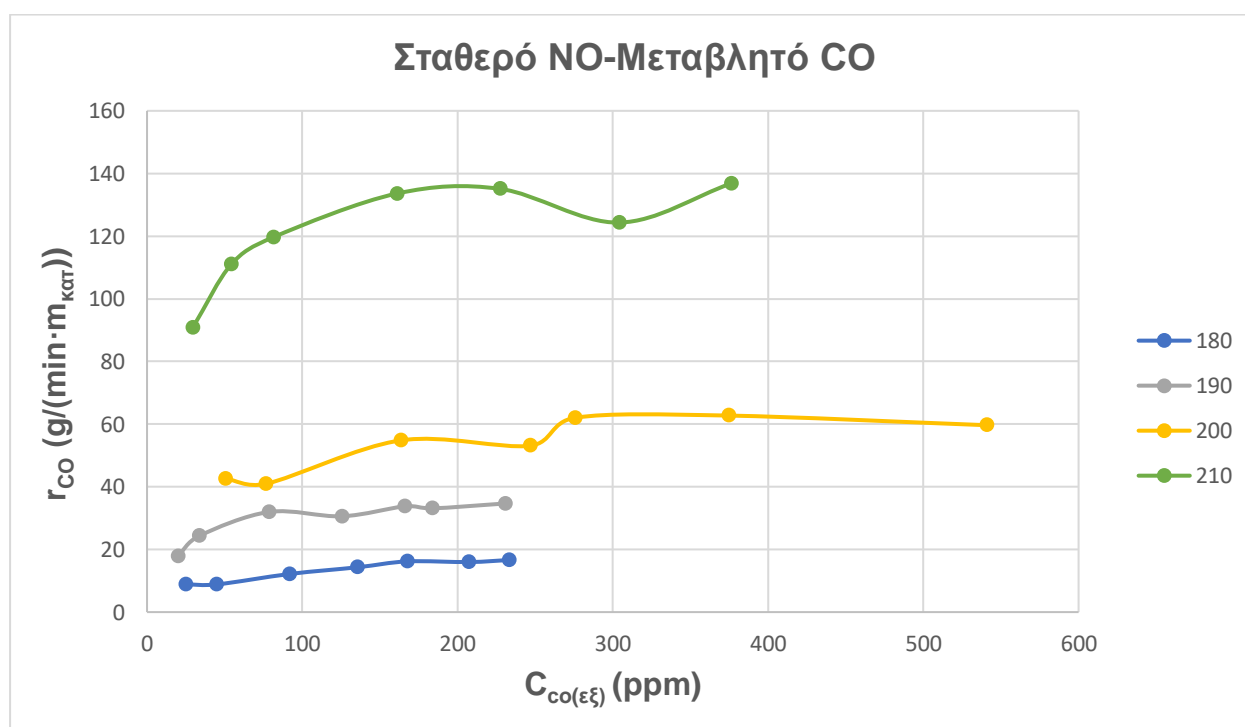
Όπου $K = k_s C_t C_t'$

4.2.2 Πειραματικά Αποτελέσματα για σταθερό NO

Η συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα του NO παρέμεινε σταθερή στα 1000ppm. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις παρακάτω θερμοκρασίες : 180, 190, 200, 210 °C. Διατηρώντας σταθερή λοιπόν την συγκέντρωση του NO και μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του CO από 30-700 ppm ανάλογα την θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα υπολογίζονται οι συγκέντρωση του NO στην έξοδο και για παράπλευρη τροφοδοσία (με παράκαμψη του αντιδραστήρα) μέσω των ειδικών αναλυτικών οργάνων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Στη συνέχεια υπολογίζονται η μετατροπή του NO η συγκέντρωση του CO μέσω της σχέσης

$$C_{CO(exodos)} = C_{COo} - C_{NOo} \cdot con_{vNO} \quad (4.3)$$

η μετατροπή του CO και τέλος ο ρυθμός αντίδρασης του CO μέσω της σχέσης (4.1). Τα αποτελέσματα για τους παραπάνω υπολογισμούς παρατίθενται με την μορφή πίνακα στο Παράρτημα II και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



Διάγραμμα 4.2: Ο ρυθμός της αντίδρασης CO NO ως συνάρτηση της συγκέντρωσης εξόδου του CO για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του πειραματικού ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης εξόδου του CO. Γενικότερα παρατηρείται και για τις τέσσερις θερμοκρασίες αύξηση του ρυθμού καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του CO. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ο ρυθμός φτάνει σε «πλατώ» όπως φαίνεται και στο διάγραμμα για T=200 °C για C_{CO(εξ)}>300ppm.

Έχοντας λοιπόν υπολογίσει τους πειραματικούς ρυθμούς R_{exp} θα υπολογίσουμε τις κινητικές σταθερές του θεωρητικού ρυθμού R_{calc} από τις σχέσεις (A.12), (B.13), (Γ.12) και (Δ.13) για κάθε προτεινόμενο μηχανισμό αντίστοιχα όπως αναφέρθηκε παραπάνω μέσω του αλγορίθμου Lagarias και χρήση του λογισμικού MATLAB 2013. Οι σταθερές της έκφρασης του θεωρητικού ρυθμού για κάθε μηχανισμό παρουσιάζονται παρακάτω:

Μηχανισμός A

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	63.6215	mol/(s·Kg _{κατ})	0.0378
K _{eqNO}	1/ppm	11.971	L/mol	3.597·10 ⁵
K _{eqCO}	1/ppm	57.9888	L/mol	1.623·10 ⁶

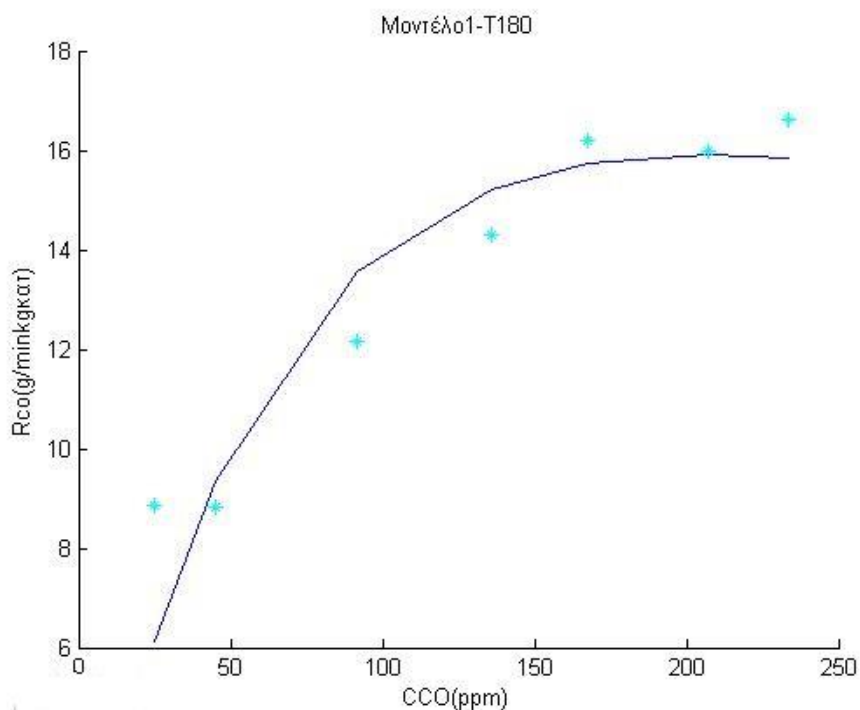
Πίνακας 4.1: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=180°C-Μηχανισμός A.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=11.3281**.

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση A.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{7.36 \cdot 10^8 C_{CO}}{(1 + 1.19 \cdot 10^4 + 1.623 \cdot 10^6 C_{CO})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=180 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.3: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για T=180°C.

Σημείωση:

- ✓ Η συμπαγής γραμμή αναπαριστά τον θεωρητικά υπολογιζόμενο ρυθμό με βάση το εκάστοτε μοντέλο που εξετάζεται και για δεδομένη θερμοκρασία.
- ✓ Τα σημεία (αστερίσκοι) αναπαριστούν τις πειραματικές μετρήσεις του ρυθμού της αντίδρασης για την δεδομένη θερμοκρασία.
- ✓ Το μοντέλο 1 αναφέρεται στον μηχανισμό A που αναλύθηκε παραπάνω.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	137.7635	mol/(s·Kg _{κατ})	0.082
K _{eqNO}	1/ppm	11.13	L/mol	3.34·10 ⁵
K _{eqCO}	1/ppm	88.9354	L/mol	2.49·10 ⁶

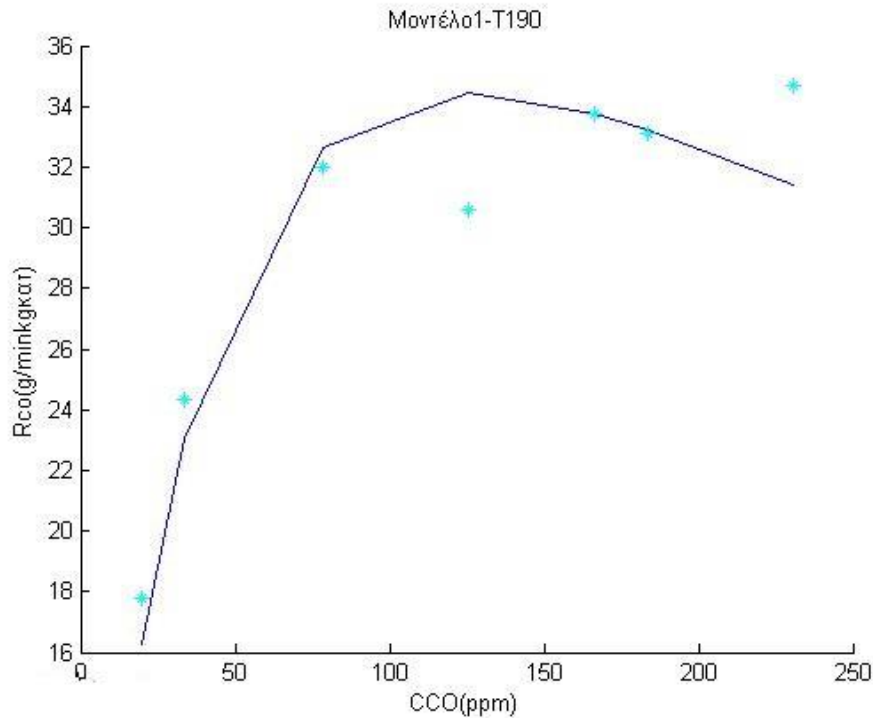
Πίνακας 4.2: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=190°C-Μηχανισμός A.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει **s=29.8047**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση A.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{2.27 \cdot 10^9 \cdot C_{CO}}{(1 + 1.113 \cdot 10^4 + 2.49 \cdot 10^6 C_{CO})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=190^\circ\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.4: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=190^\circ\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	246.8103	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.147
K_{eqNO}	1/ppm	10.972	L/mol	$3.29 \cdot 10^5$
K_{eqCO}	1/ppm	40.7042	L/mol	$1.14 \cdot 10^6$

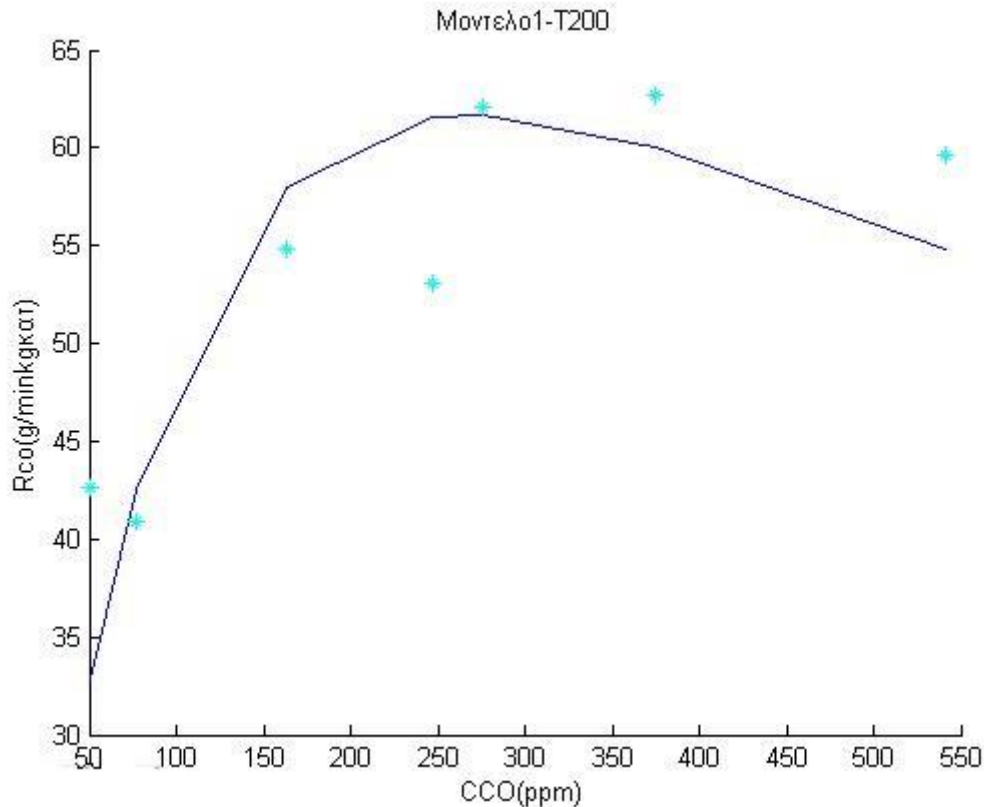
Πίνακας 4.3: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=200^\circ\text{C}$ -Μηχανισμός A.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=211.947**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση A.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.84 \cdot 10^9 \cdot C_{CO}}{(1 + 1.09 \cdot 10^4 + 1.14 \cdot 10^6 C_{CO})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=200 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.5: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για T=200°C.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	572.0945	mol/(s·Kg _{κατ})	0.34
K _{eqNO}	1/ppm	5.872	L/mol	8.4 · 10 ⁴
K _{eqCO}	1/ppm	36.9703	L/mol	4.9 · 10 ⁵

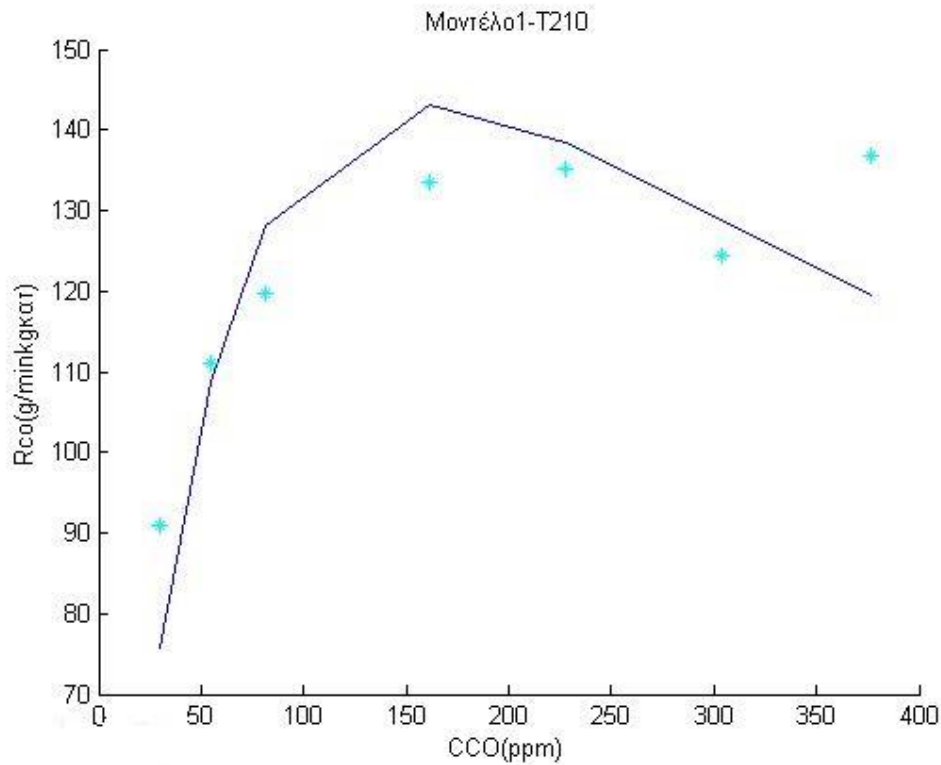
Πίνακας 4.4: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=210°C-Μηχανισμός A.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=736.713**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση A.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{4.6 \cdot 10^8 C_{CO}}{(1 + 2.8 \cdot 10^3 + 4.9 \cdot 10^5 C_{CO})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=210^\circ\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.6: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=210^\circ\text{C}$.

Μηχανισμός B

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	19.1928	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.011
K_{eqNO}	1/ppm	22.2877	L/mol	$6.71 \cdot 10^5$
K_{eqCO}	1/ppm	0.0240	L/mol	$6.76 \cdot 10^2$

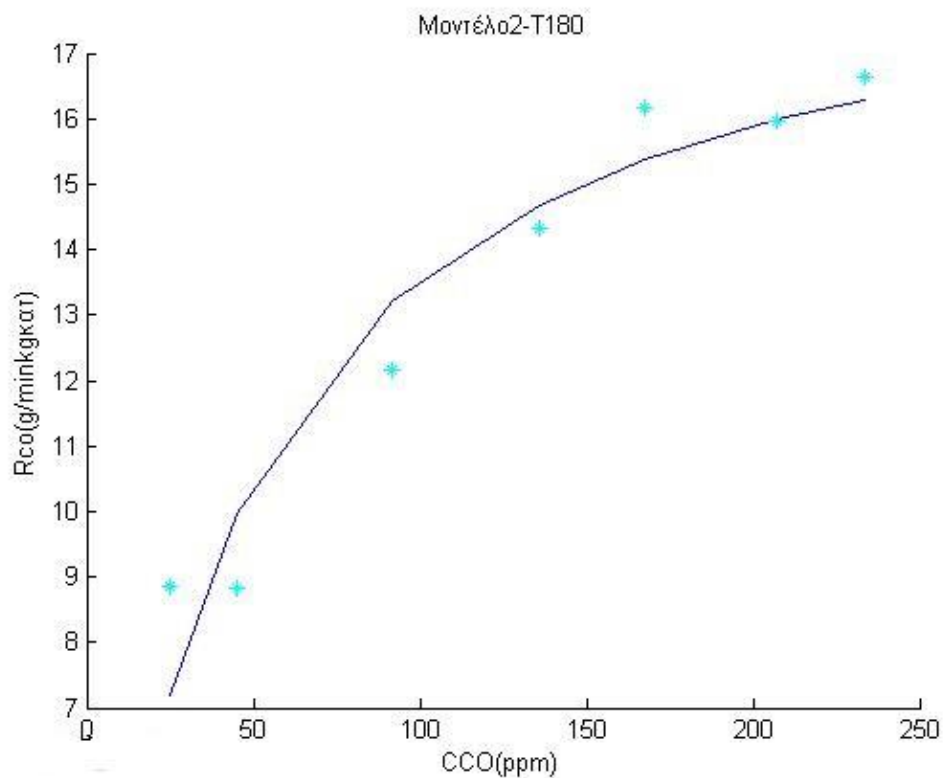
Πίνακας 4.5: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^\circ\text{C}$ -Μηχανισμός B.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=6.0229**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση B.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.66 \cdot 10^5 C_{CO}}{(1 + 6.76 \cdot 10^2 C_{CO})(1 + 2.24 \cdot 10^4)} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=180 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.7: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για T=180°C.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	37.3206	mol/(s·Kg _{κατ})	0.02
K _{eqNO}	1/ppm	4.0048	L/mol	1.2 · 10 ⁵
K _{eqCO}	1/ppm	0.0515	L/mol	1.4 · 10 ³

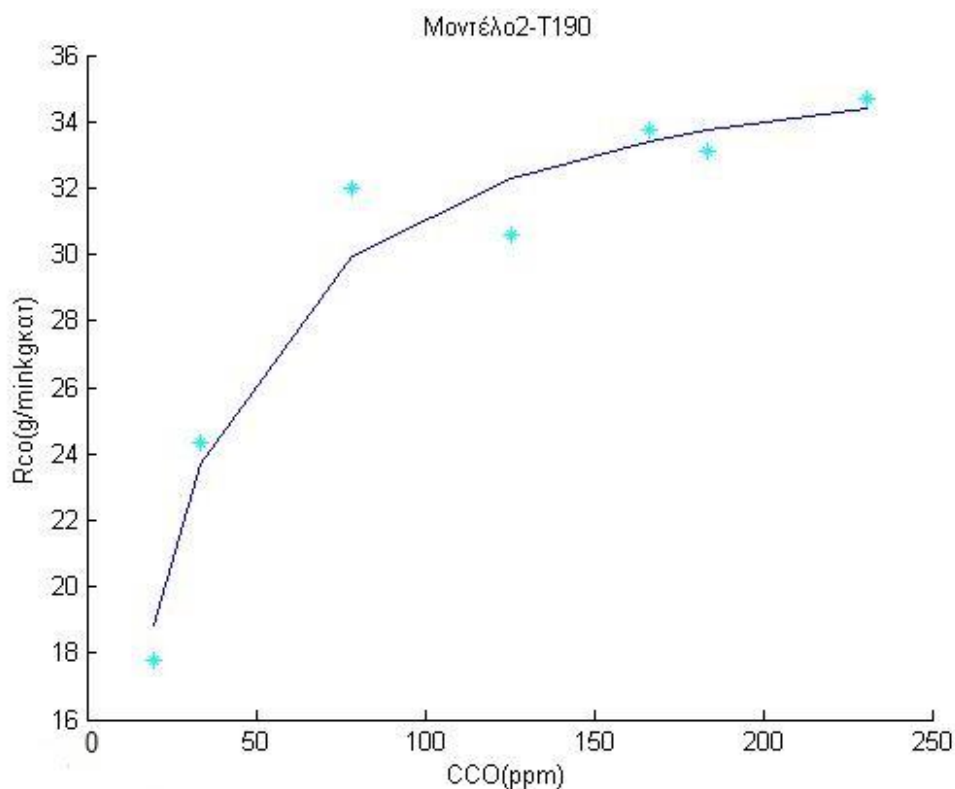
Πίνακας 4.6: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=190°C-Μηχανισμός B.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=9.4223**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση B.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.12 \cdot 10^5 \cdot C_{CO}}{(1 + 1.4 \cdot 10^3 C_{CO})(1 + 4 \cdot 10^3)} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=190 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.8: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για T=190°C.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	65.2742	mol/(s·Kg _{κατ})	0.039
K _{eqNO}	1/ppm	42.928	L/mol	1.29 · 10 ⁶
K _{eqCO}	1/ppm	0.0298	L/mol	8.4 · 10 ²

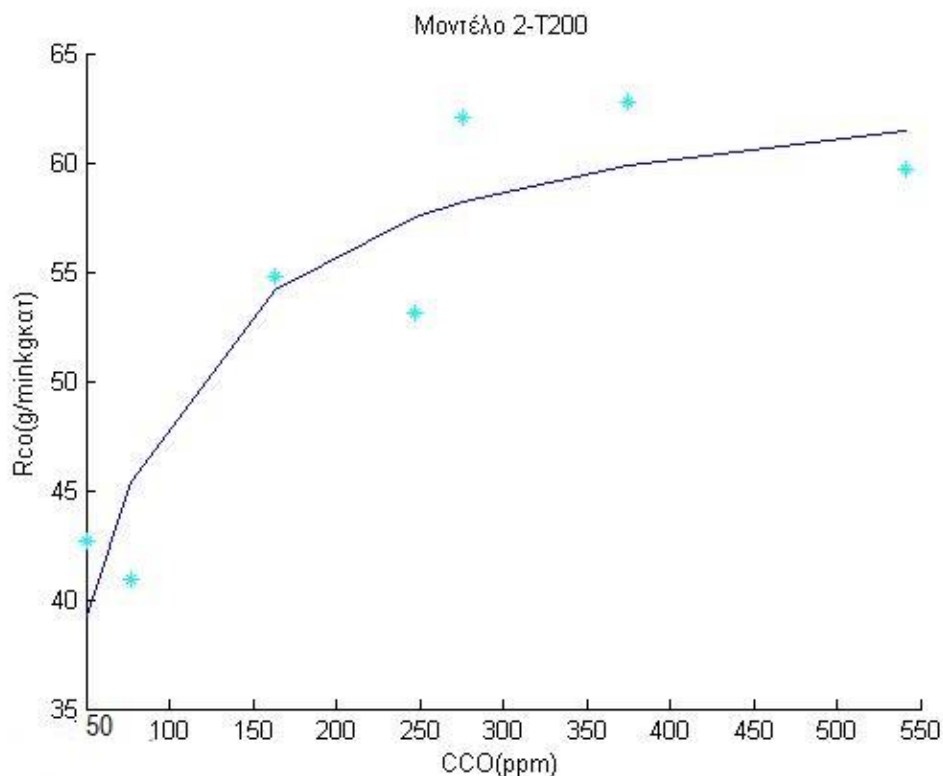
Πίνακας 4.7: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=200°C-Μηχανισμός B.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=76.911**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση B.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.4 \cdot 10^6 \cdot C_{CO}}{(1 + 8.4 \cdot 10^2 C_{CO})(1 + 4.3 \cdot 10^4)} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=200 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.9: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για T=200°C.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	140.6721	mol/(s·Kg _{κατ})	0.084
K _{eqNO}	1/ppm	9.7051	L/mol	2.91 · 10 ⁵
K _{eqCO}	1/ppm	0.0663	L/mol	1.85 · 10 ³

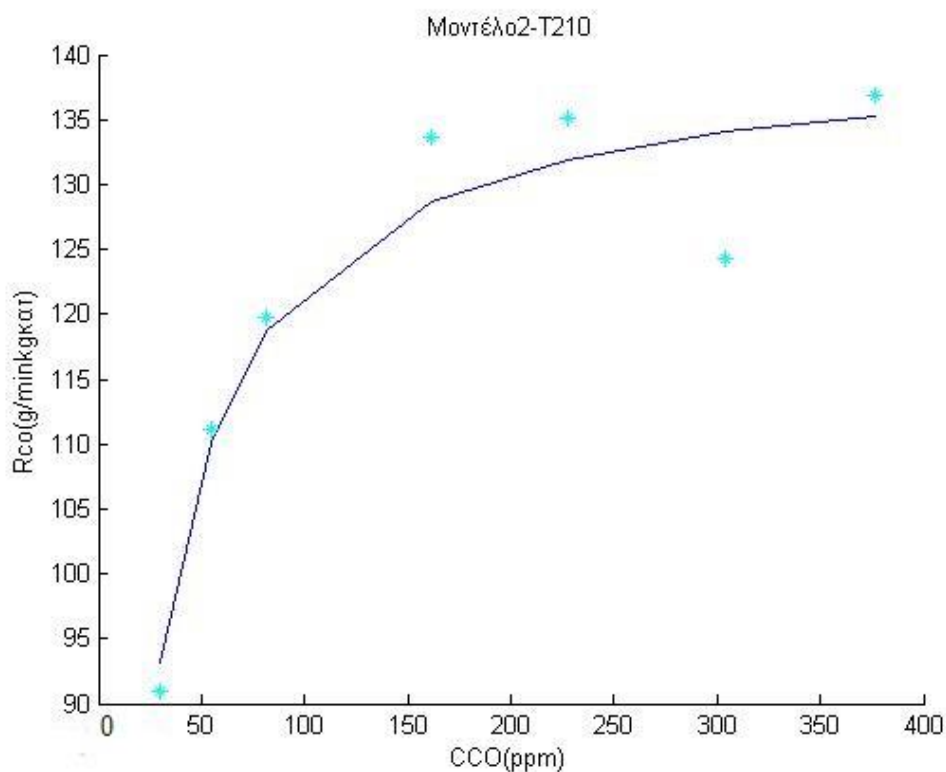
Πίνακας 4.8: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=210°C-Μηχανισμός B.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=138.13**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση B.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.5 \cdot 10^6 \cdot C_{CO}}{(1 + 1.85 \cdot 10^3 C_{CO})(1 + 9.7 \cdot 10^3)} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=210 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.10: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για T=210°C.

Μηχανισμός Γ

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	92.4709	mol/(s·Kg _{κατ})	0.055
K _{eqNO}	1/ppm	0.4188	L/mol	1.25 · 10 ⁴
K _{eqCO}	1/ppm	73.9449	L/mol	2.07 · 10 ⁶

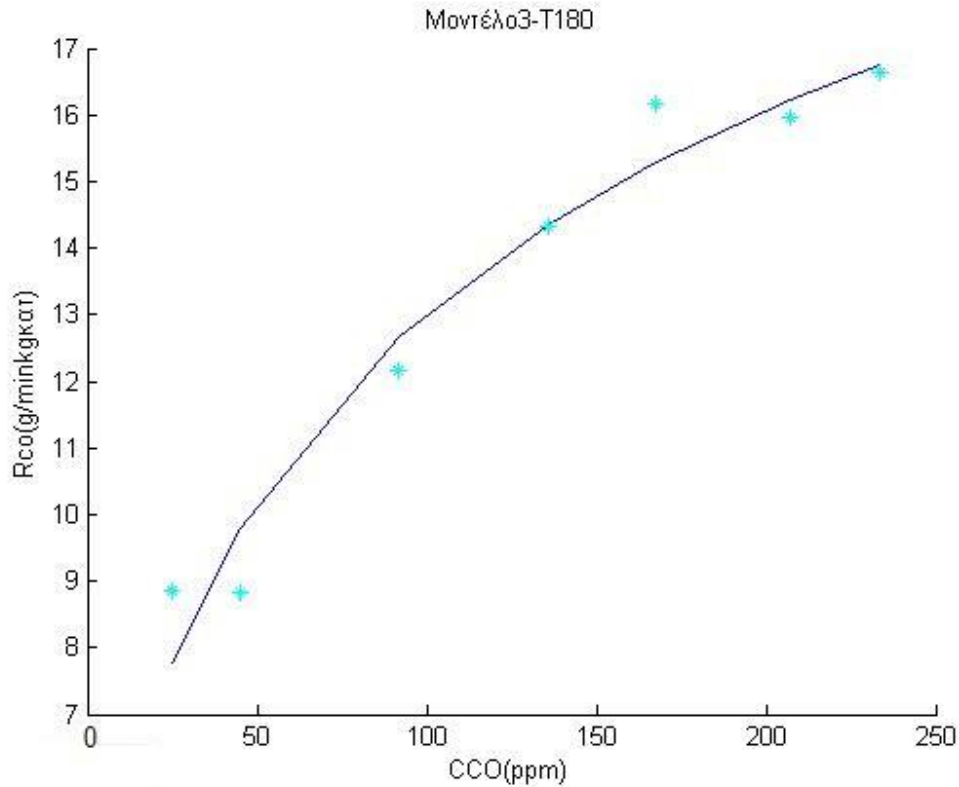
Πίνακας 4.9: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=180°C-Μηχανισμός Γ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=3.21764**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Γ.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{2.29 \cdot 10^1 \sqrt{2.07 \cdot 10^6 C_{CO}}}{(1 + 4.16 \cdot 10^2 + \sqrt{2.07 \cdot 10^6 C_{CO}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=180 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.11: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για T=180°C.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	144.9078	mol/(s·Kg _{κατ})	0.086
K _{eqNO}	1/ppm	0.189	L/mol	5.68 · 10 ³
K _{eqCO}	1/ppm	71.4431	L/mol	0.2 · 10 ⁷

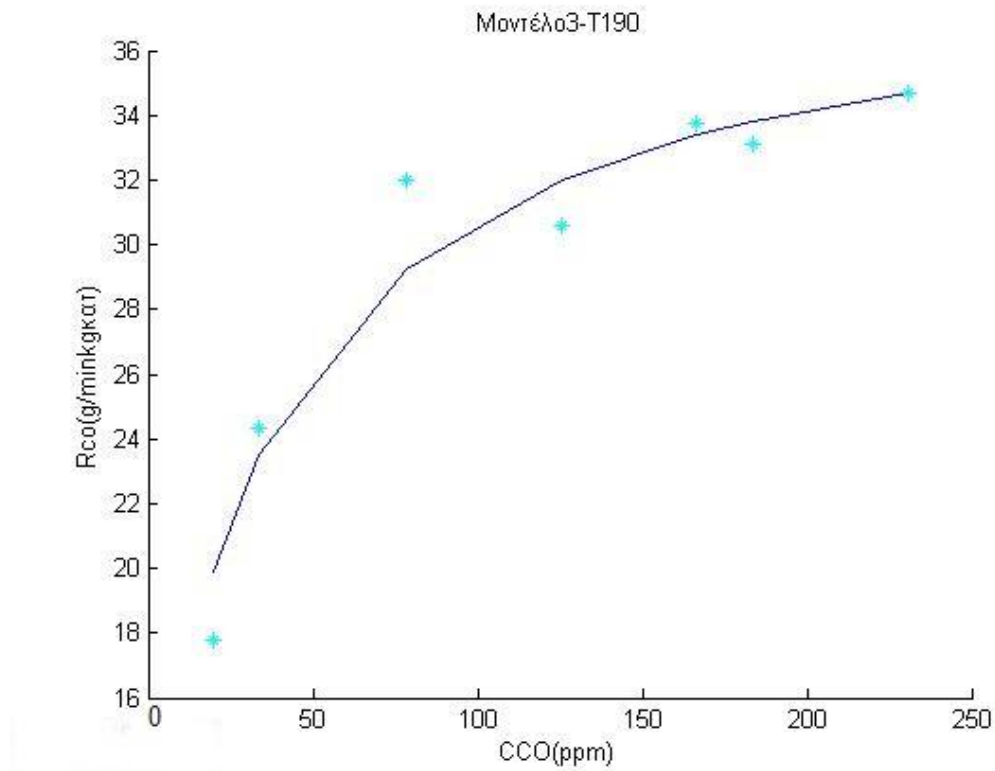
Πίνακας 4.10: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=190°C-Μηχανισμός Γ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=15.3394**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Γ.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.63 \cdot 10^1 \sqrt{0.2 \cdot 10^7 C_{CO}}}{(1 + 1.89 \cdot 10^2 + \sqrt{0.2 \cdot 10^7 C_{CO}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.12: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	250.9595	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.149
K_{eqNO}	1/ppm	0.1976	L/mol	$5.9 \cdot 10^3$
K_{eqCO}	1/ppm	49.0805	L/mol	$1.37 \cdot 10^6$

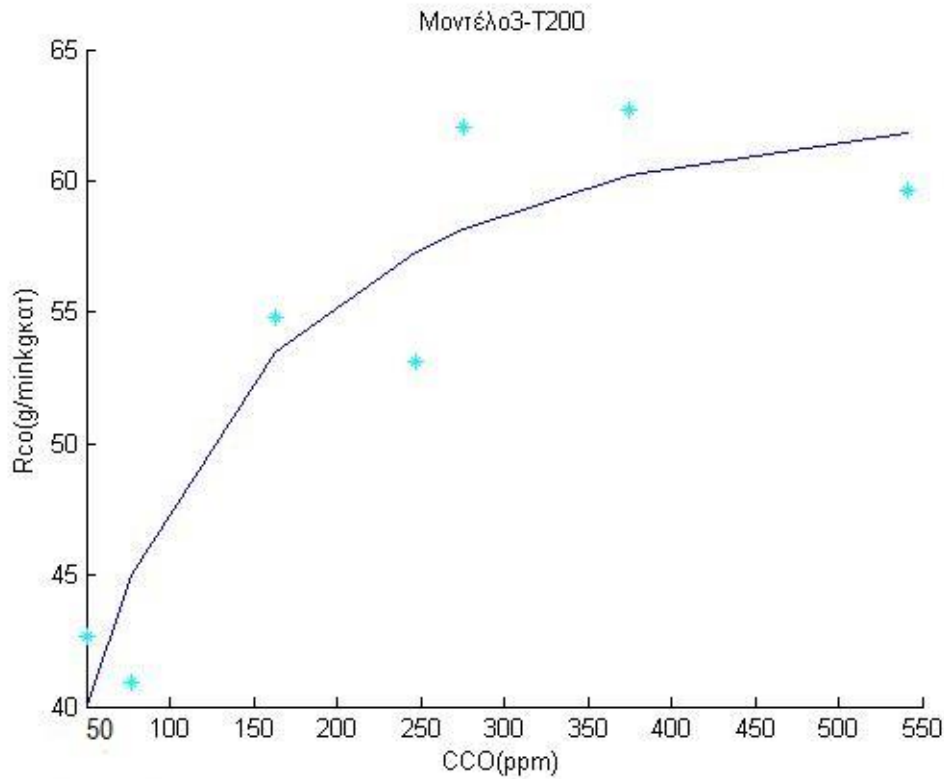
Πίνακας 4.11: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **$s=68.7425$**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Γ.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{2.93 \cdot 10^1 \sqrt{1.37 \cdot 10^6 C_{\text{CO}}}}{(1 + 1.96 \cdot 10^2 + \sqrt{1.37 \cdot 10^6 C_{\text{CO}}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.13: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	539,2047	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.32
K_{eqNO}	1/ppm	0,1195	L/mol	$3.58 \cdot 10^3$
K_{eqCO}	1/ppm	43,8657	L/mol	$1.23 \cdot 10^6$

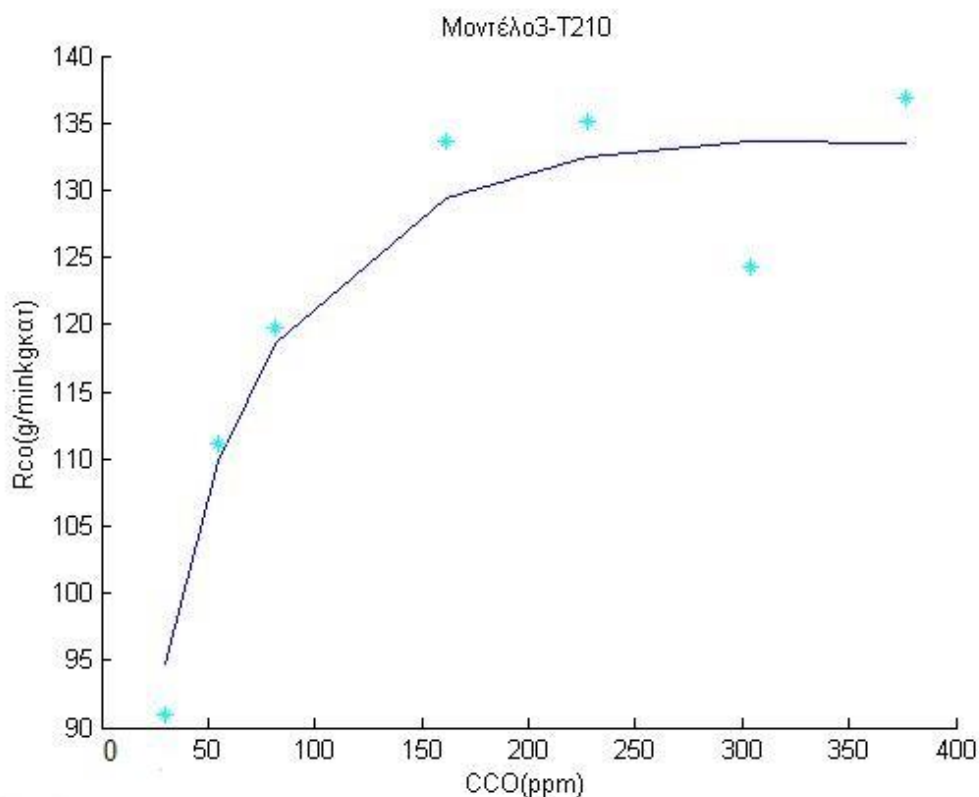
Πίνακας 4.12: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **$s=138.774$**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Γ.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{3.82 \cdot 10^1 \sqrt{1.23 \cdot 10^6 C_{\text{CO}}}}{(1 + 1.19 \cdot 10^2 + \sqrt{1.23 \cdot 10^6 C_{\text{CO}}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.14: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Μηχανισμός Δ

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	37.6676	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.022
K_{eqNO}	1/ppm	21.728	L/mol	$6.5 \cdot 10^5$
K_{eqCO}	1/ppm	0.0028	L/mol	$7.87 \cdot 10^1$

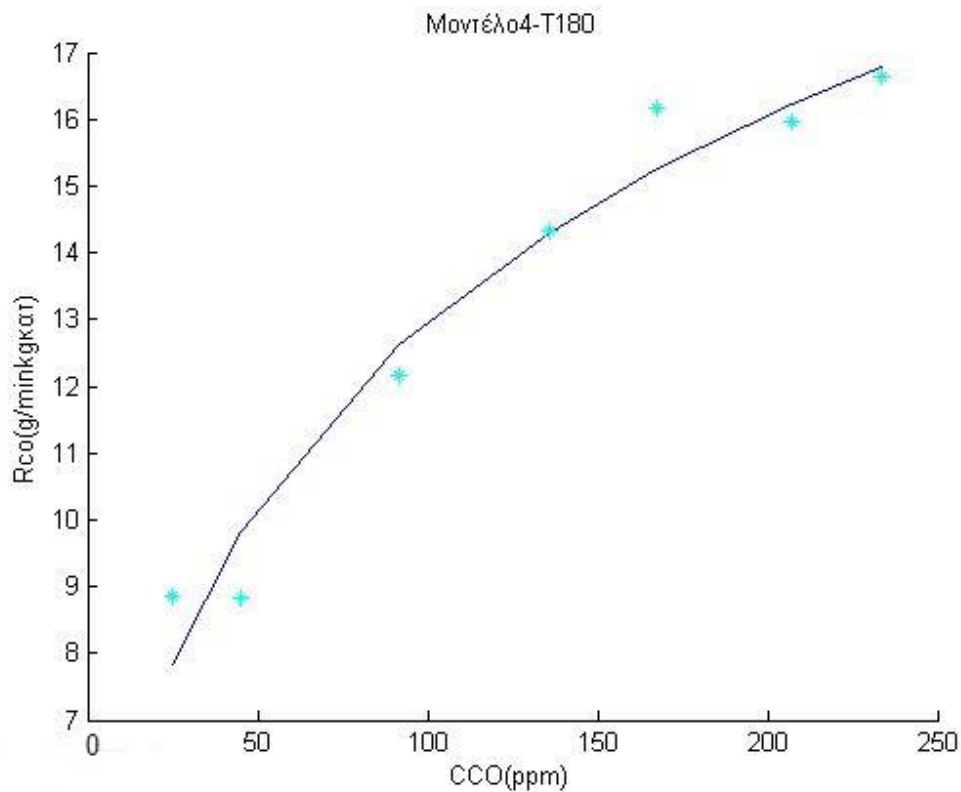
Πίνακας 4.13: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **$s=3.1497$**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Δ.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{4.77 \cdot 10^2 \sqrt{78.7 C_{CO}}}{(1 + 2.17 \cdot 10^4)(1 + \sqrt{78.7 C_{CO}})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=180^\circ\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.15: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=180^\circ\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	51.1295	mol/(s·Kg _{κατ})	0.03
K _{eqNO}	1/ppm	6.2856	L/mol	1.88 · 10 ⁵
K _{eqCO}	1/ppm	0.0212	L/mol	5.95 · 10 ²

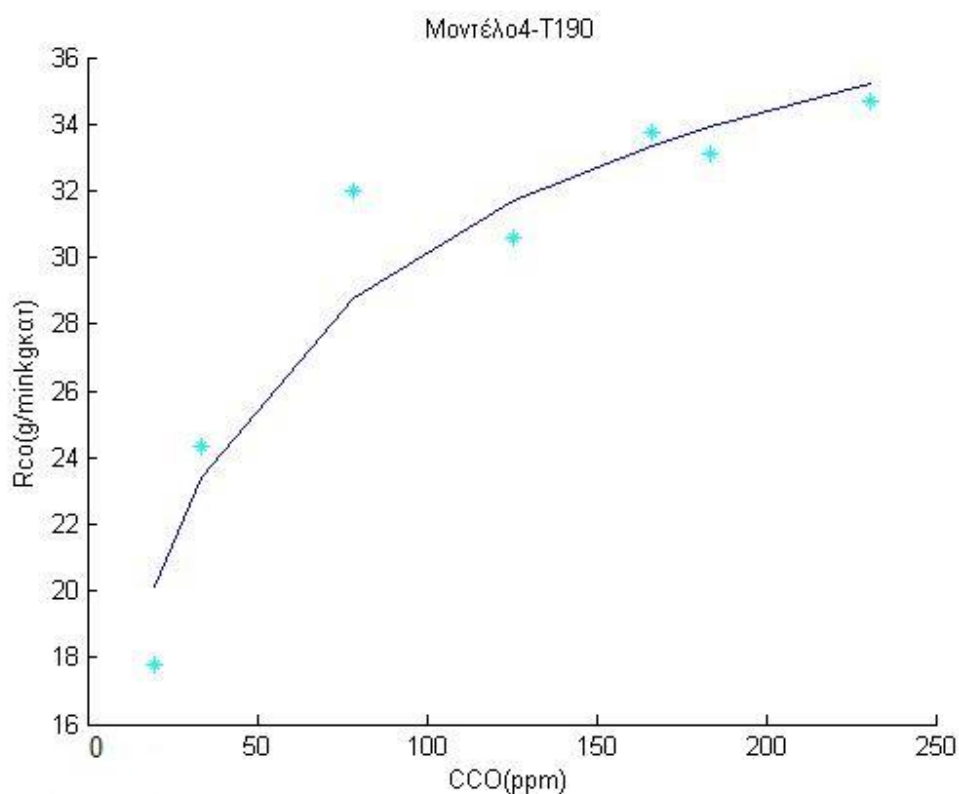
Πίνακας 4.14: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=190°C-Μηχανισμός Δ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=18.7275**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Δ.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.88 \cdot 10^2 \sqrt{595C_{CO}}}{(1 + 6.27 \cdot 10^3)(1 + \sqrt{595C_{CO}})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=190 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.16: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για T=190°C.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	82.8702	mol/(s·Kg _{κατ})	0.049
K _{eqNO}	1/ppm	74.829	L/mol	2.247·10 ⁶
K _{eqCO}	1/ppm	0.0187	L/mol	5.26·10 ²

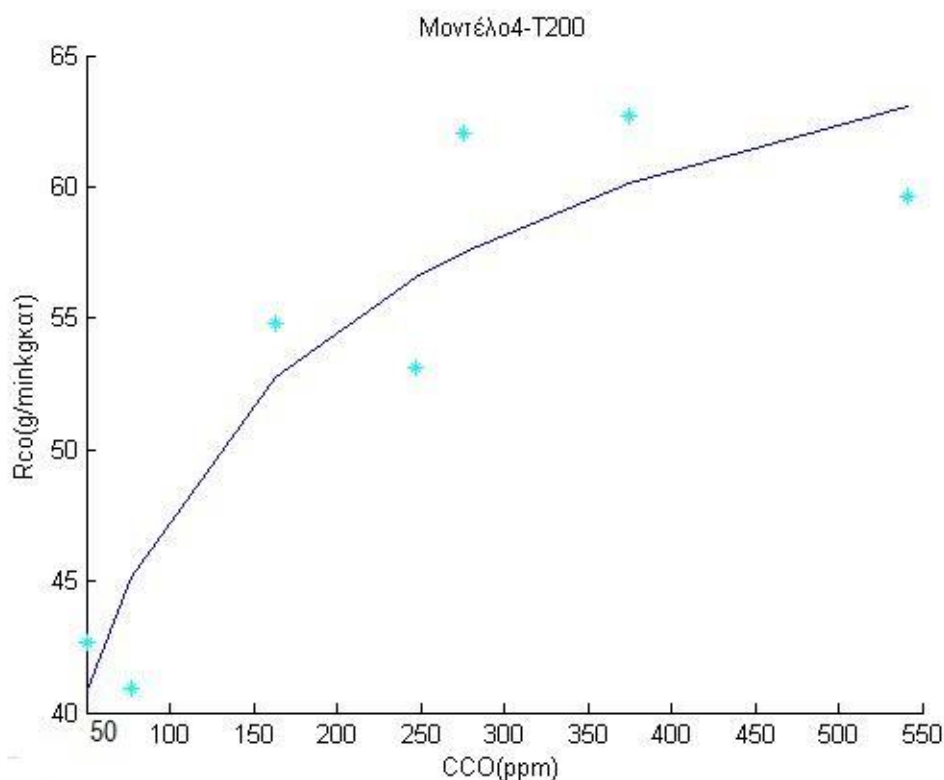
Πίνακας 4.15: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=200°C-Μηχανισμός Δ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=75.6795**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Δ.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{3.67 \cdot 10^3 \sqrt{526C_{CO}}}{(1 + 7.49 \cdot 10^4)(1 + \sqrt{526C_{CO}})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=200 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.17: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για T=200°C.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	163.1198	mol/(s·Kg _{κατ})	0.097
K _{eqNO}	1/ppm	76.824	L/mol	2.3·10 ⁶
K _{eqCO}	1/ppm	0.0743	L/mol	2.1·10 ³

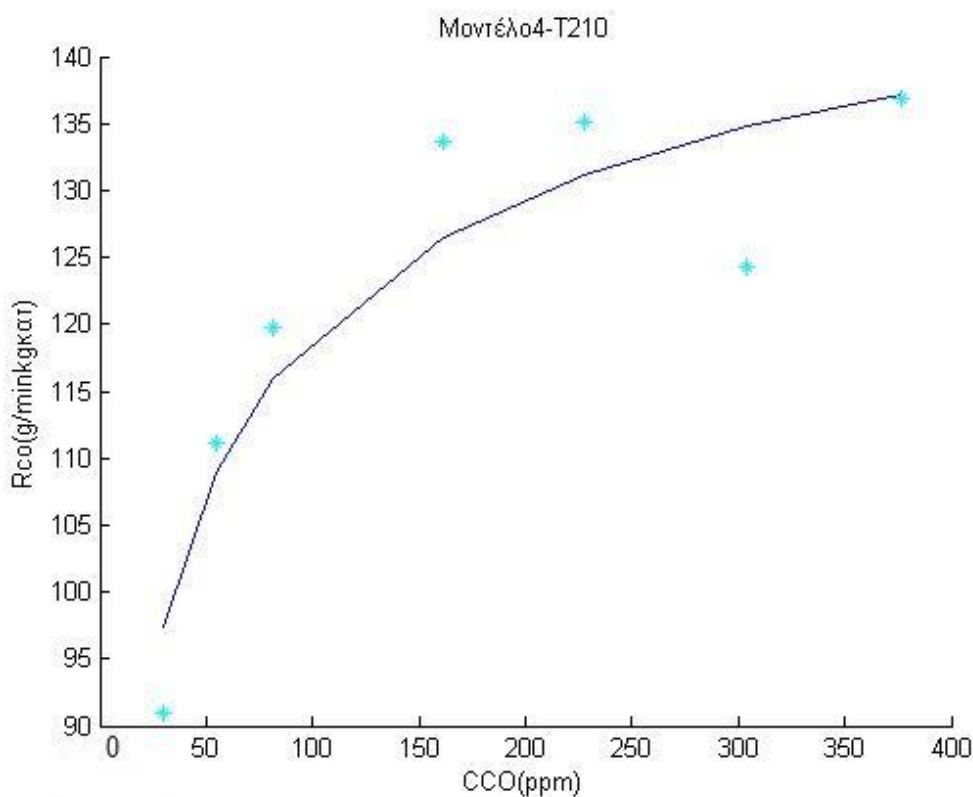
Πίνακας 4.16: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=210°C-Μηχανισμός Δ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=234.59**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Δ.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{7.44 \cdot 10^3 \sqrt{2.1 \cdot 10^3 C_{CO}}}{(1 + 7.67 \cdot 10^4)(1 + \sqrt{2.1 \cdot 10^3 C_{CO}})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=210 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.18: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για T=210°C.

4.2.2.1 Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης αντίδρασης και Ενθαλπίας Ρόφησης CO

Οι σταθερές K_{eqNO} και K_{eqCO} είναι οι σταθερές ρόφησης του NO και του CO. Η σταθερά K αποτελεί την κινητική σταθερά του ρυθμού. Από αυτήν είναι δυνατό να εξαχθεί ο ειδικός ρυθμός K_0 και η ενέργεια ενεργοποίησης E_a μέσω της σχέσης του Arrhenius.

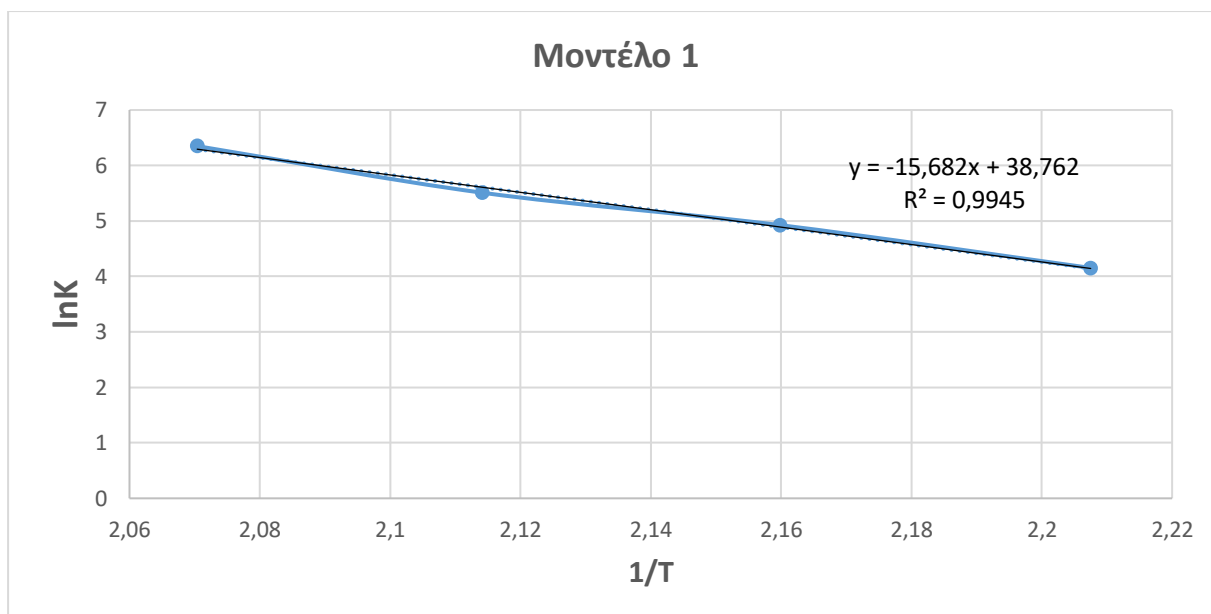
$$K = K_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.3)$$

$$\ln(K) = \ln(K_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

Κατασκευάζεται για τις τέσσερις θερμοκρασίες το διάγραμμα του $\ln(K)$ ως συνάρτηση του $1/T$. Στα πειραματικά σημεία φέρεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βέλτιστη ευθεία. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται η εξίσωση Arrhenius. Από την αποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (K_0) και από την κλίση η ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

Μοντέλο 1			
$K(g/(min \cdot Kg_{κατ}))$	$T(K)$	$\ln K$	$1/T(K^{-1})$
63,62	453	4,1530	2,2075
137,76	463	4,9255	2,1598
246,81	473	5,5086	2,1142
572,09	483	6,3493	2,0704

Πίνακας 4.17: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 1



Διάγραμμα 4.19.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 1

Άρα η εξίσωση 4.4 γίνεται

$$\ln(K) = 38.762 - 15.682 \cdot \frac{1}{T}$$

Τελικά $E_a = 15.682 \cdot 1.987 \Rightarrow$

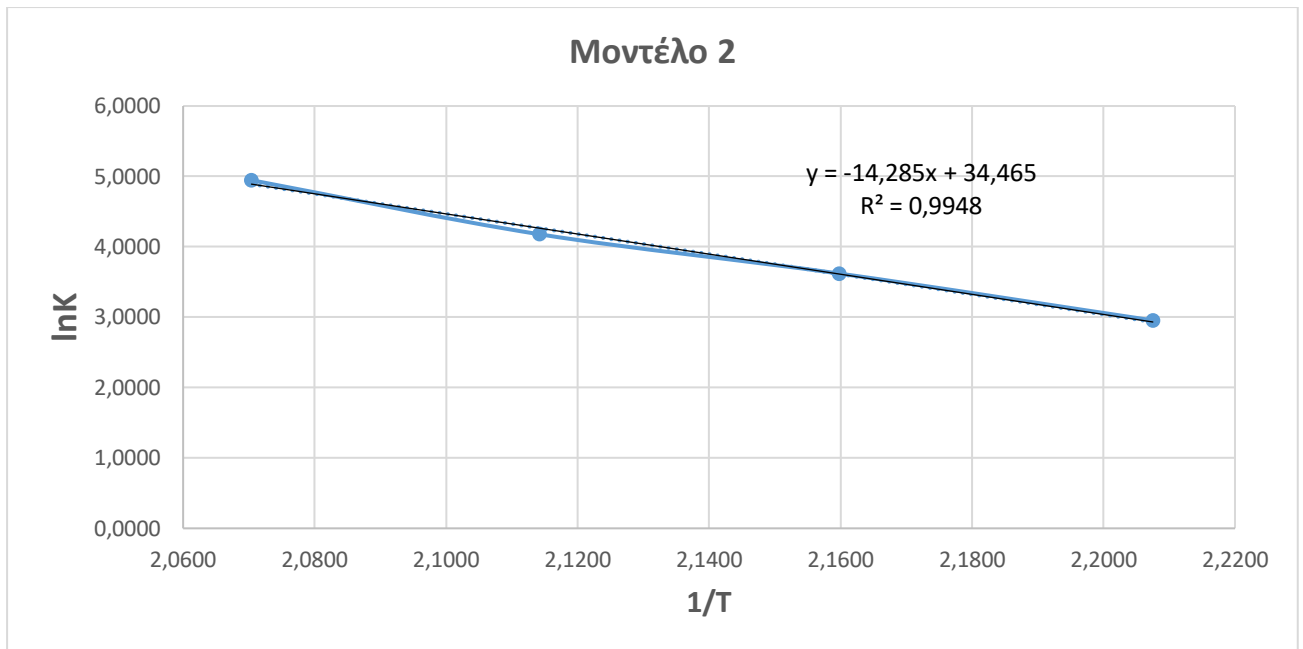
$$E_a = 31.16 \text{ kcal/mol} = 130.461 \text{ kJ/mol}$$

και

$$K_0 = e^{38.762} = 1.14 \cdot 10^{16} \text{ mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})$$

Μοντέλο 2			
K(g/(min·Kg_{κατ}))	T(K)	lnK	1/T(K⁻¹)
19,1928	453	2,9545	2,2075
37,3206	463	3,6195	2,1598
65,2742	473	4,1786	2,1142
140,6721	483	4,9464	2,0704

Πίνακας 4.18: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 2



Διάγραμμα 4.20.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 2

Άρα η εξίσωση 4.4 γίνεται

$$\ln(K) = 34.465 - 14.285 \cdot \frac{1}{T}$$

Τελικά $E_a = 14.285 \cdot 1.987 \Rightarrow$

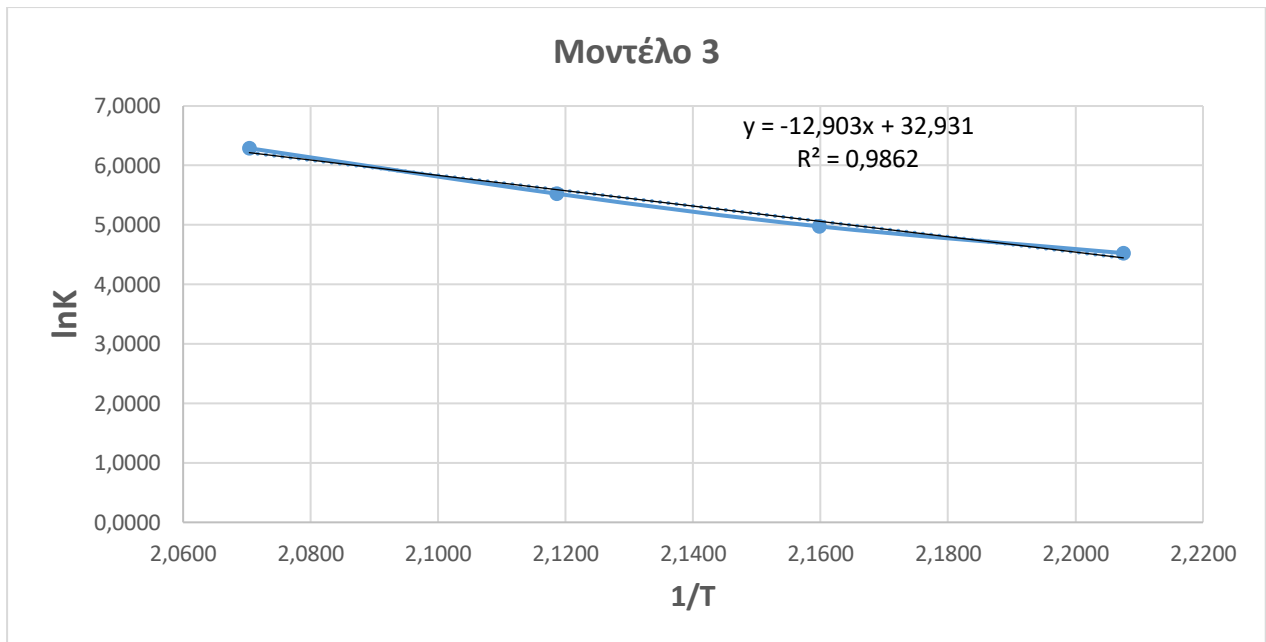
$$E_a = 28.38 \text{ kcal/mol} = 118.84 \text{ kJ/mol}$$

και

$$K_0 = e^{34.465} = 1.55 \cdot 10^{13} \text{ mol/(kg} \cdot \text{s)}$$

Μοντέλο 3			
$K(\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}}))$	$T(\text{K})$	$\ln K$	$1/T(\text{K}^{-1})$
92,4709	453	4,5269	2,2075
144,9078	463	4,9761	2,1598
250,9595	472	5,5253	2,1186
539,2047	483	6,2901	2,0704

Πίνακας 4.19: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 3



Διάγραμμα 4.21.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 3

Άρα η εξίσωση 4.4 γίνεται

$$\ln(K) = 32.931 - 12.903 \cdot \frac{1}{T}$$

Τελικά $E_a = 12.903 \cdot 1.987 \Rightarrow$

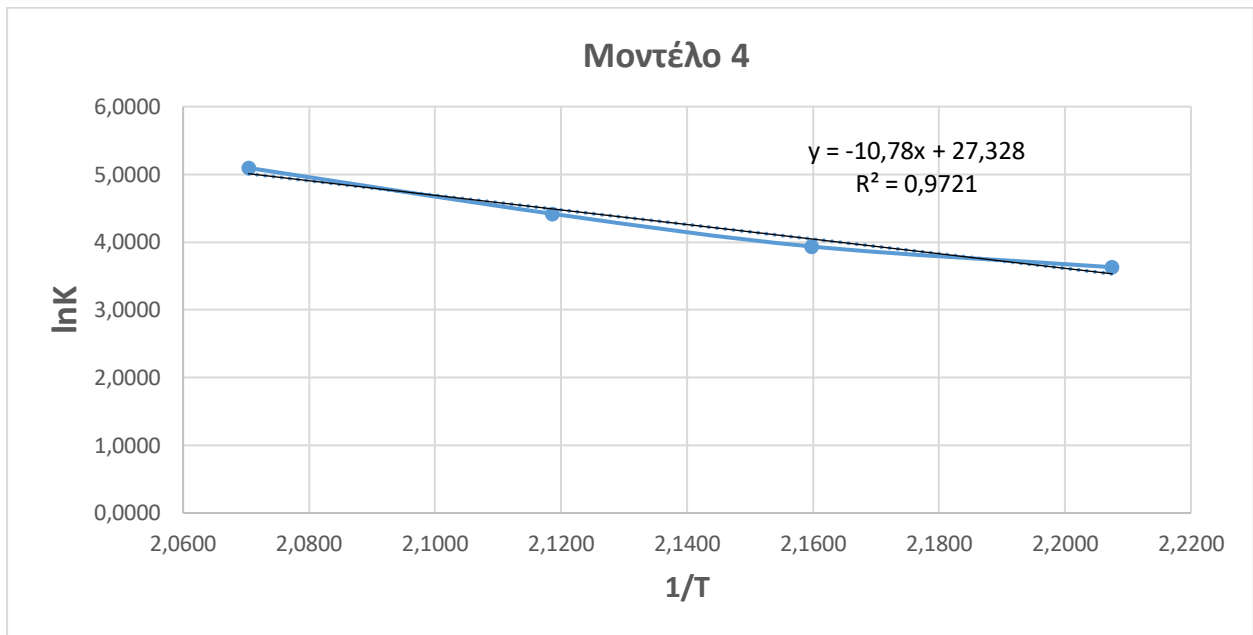
$$E_a = 25.64 \text{ kcal/mol} = 107.34 \text{ kJ/mol}$$

και

$$K_0 = e^{32.931} = 3.34 \cdot 10^{12} \text{ mol/(kg}\cdot\text{s)}$$

Μοντέλο 4			
$K(\text{g}/(\text{min}\cdot\text{Kg}_{\text{κατ}}))$	$T(\text{K})$	$\ln K$	$1/T(\text{K}^{-1})$
37,6676	453	3,6288	2,2075
51,1295	463	3,9344	2,1598
82,8702	472	4,4173	2,1186
163,1058	483	5,0944	2,0704

Πίνακας 4.20: Πειραματικά αποτελέσματα για εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης Μοντέλο 4



Διάγραμμα 4.22.: Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση Arrhenius για το Μοντέλο 4

Άρα η εξίσωση 4.4 γίνεται

$$\ln(K) = 27.328 - 10.78 \cdot \frac{1}{T}$$

Τελικά $E_a = 10.78 \cdot 1.987 \Rightarrow$

$$E_a = 21.42 \text{ kcal/mol} = 89.68 \text{ kJ/mol}$$

και

$$K_0 = e^{27.328} = 1.23 \cdot 10^{10} \text{ mol/(kg}\cdot\text{s)}$$

Η ίδια διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί και για το K_{eqNO} και να βρεθεί μέσω του διαγράμματος ο ειδικός ρυθμός ρόφησης και το ΔH της ρόφησης του CO. Άρα για κάθε μηχανισμό προκύπτει με βάση της παρακάτω εξισώσεις:

$$K_{eqCO} = K_{eqCO,0} e^{\frac{-\Delta H_{CO}}{RT}} \quad (4.5)$$

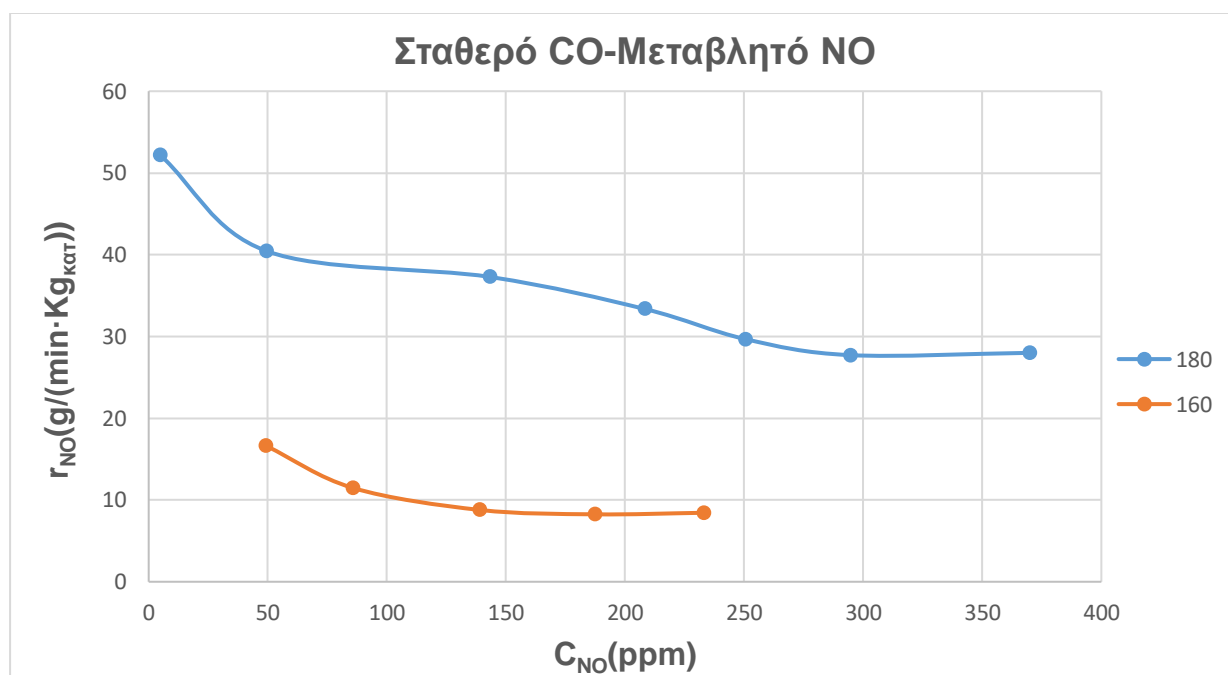
$$\ln(K_{eqCO}) = \ln(K_{eqCO,0}) - \frac{\Delta H_{CO}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.6)$$

Μηχανισμός	Ενθαλπία Ρόφησης CO ΔH_{CO}		Ειδικός ρυθμός Ρόφησης $K_{eqCO.o}$
	Kcal/mol	KJ/mol	1/ppm
A	-9.16	-38.38	0.00275
B	11.32	47.41	7043.07
Γ	-8.44	-35.34	0.00656
Δ	43.06	180.28	$2.3 \cdot 10^{18}$

Πίνακας 4.21: Αποτελέσματα της ενθαλπίας και του ειδικού ρυθμού ρόφησης CO για κάθε μηχανισμό.

4.2.3 Πειραματικά Αποτελέσματα για σταθερό CO

Η συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα του CO παρέμεινε σταθερή στα 500ppm. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις παρακάτω θερμοκρασίες : 160 και 180°C. Διατηρώντας σταθερή λοιπόν την συγκέντρωση του NO και μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του CO από 70-450 ppm ανάλογα την θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα υπολογίζονται οι συγκέντρωση του NO στην έξοδο και για παράπλευρη τροφοδοσία (με παράκαμψη του αντιδραστήρα) μέσω των ειδικών αναλυτικών οργάνων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Στη συνέχεια υπολογίζονται η μετατροπή του NO, η συγκέντρωση του NO μέσω της σχέσης 4.2 και τέλος ο ρυθμός αντίδρασης του NO μέσω της σχέσης 4.1. Τα αποτελέσματα για τους παραπάνω υπολογισμούς παρατίθενται με την μορφή πίνακα στο Παράρτημα II και σε μορφή διαγράμματος στη συνέχεια:



Διάγραμμα 4.23: Ο ρυθμός της αντίδρασης CO NO ως συνάρτηση της συγκέντρωσης εξόδου του NO για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Από το διάγραμμα παρατηρείται και για τις δύο θερμοκρασίες ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του NO. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ο ρυθμός φτάνει σε «πλατώ» όπως φαίνεται και στο διάγραμμα για T=160 °C για C_{NO}>200ppm καθώς και για T=180 °C για C_{NO}>300ppm.

Έχοντας λοιπόν υπολογίσει τους πειραματικούς ρυθμούς R_{exp} θα υπολογίσουμε τις κινητικές σταθερές του θεωρητικού ρυθμού R_{calc} από τις σχέσεις (A.12), (B.13), (Γ.12) και (Δ.13) για κάθε προτεινόμενο μηχανισμό αντίστοιχα όπως αναφέρθηκε παραπάνω μέσω του αλγορίθμου Lagarias και χρήση του λογισμικού MATLAB 2013. Οι σταθερές

της έκφρασης του θεωρητικού ρυθμού για κάθε μηχανισμό παρουσιάζονται παρακάτω:

Μηχανισμός Α

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	68.5730	mol/(s·Kg _{κατ})	0.038
K _{eqCO}	1/ppm	4.7134	L/mol	1.32 · 10 ⁵
K _{eqNO}	1/ppm	82.6266	L/mol	2.48 · 10 ³

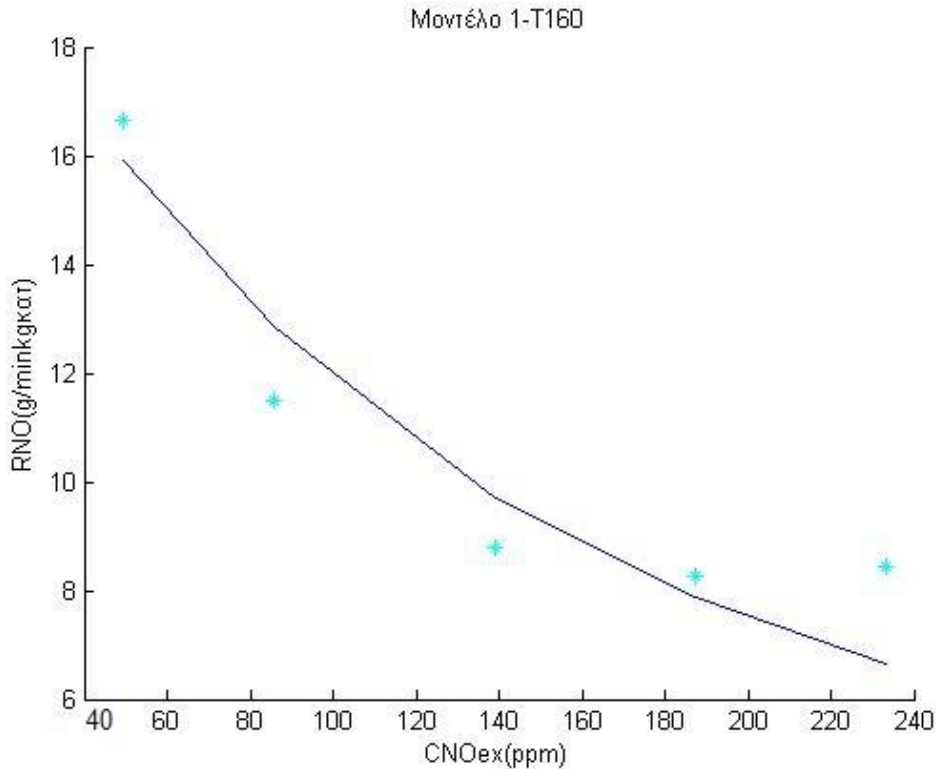
Πίνακας 4.22: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=160°C-Μηχανισμός Α.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=6.48139**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Α.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{2.22 \cdot 10^5 C_{NO}}{(1 + 2.36 \cdot 10^3 + 2.48 \cdot 10^3 C_{NO})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για T=160 °C απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.24: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=160^{\circ}\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	292.0337	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.162
$K_{\text{eqCO}}C_{\text{CO}}$	1/ppm	11.8712	L/mol	$3.32 \cdot 10^5$
K_{eqNO}	1/ppm	278.5574	L/mol	$8.4 \cdot 10^6$

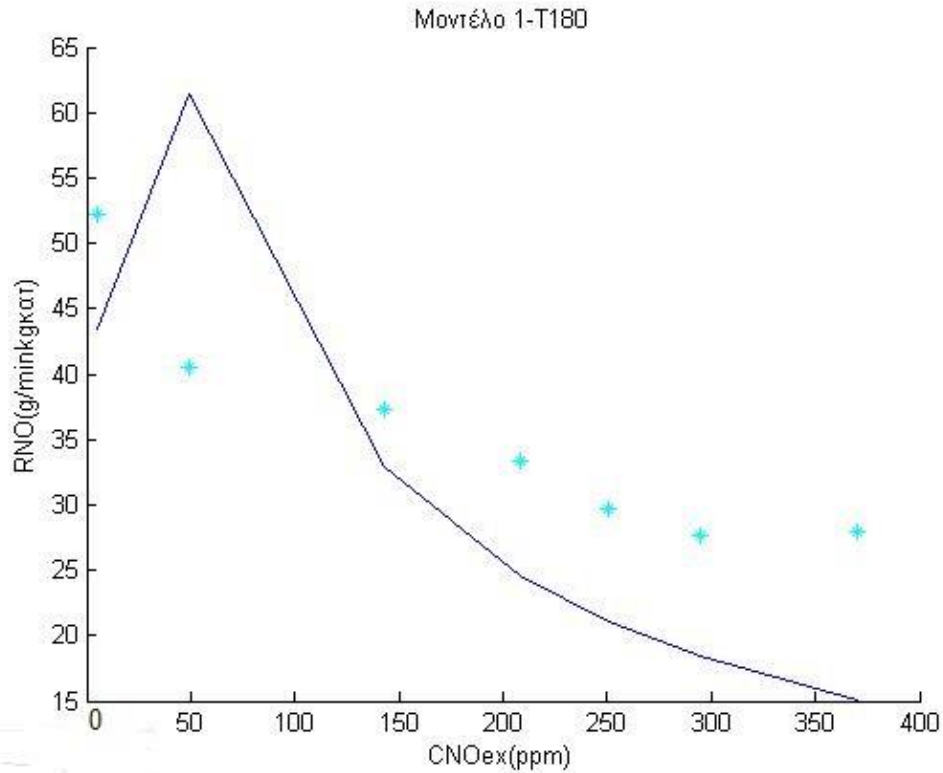
Πίνακας 4.23: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός A.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **$s=944.853$**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση A.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{8.07 \cdot 10^9 C_{\text{NO}}}{(1 + 5.93 \cdot 10^3 + 8.4 \cdot 10^6 C_{\text{NO}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=180^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.25: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για T=180°C.

Μηχανισμός Β

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	g/(min·Kg _{κατ})	10.7191	mol/(s·Kg _{κατ})	0.0059
K _{eqCO}	1/ppm	1.456·10 ¹⁴	L/mol	4.08·10 ¹⁸
K _{eqNO}	1/ppm	1.2044·10 ¹³	L/mol	3.61·10 ¹⁷

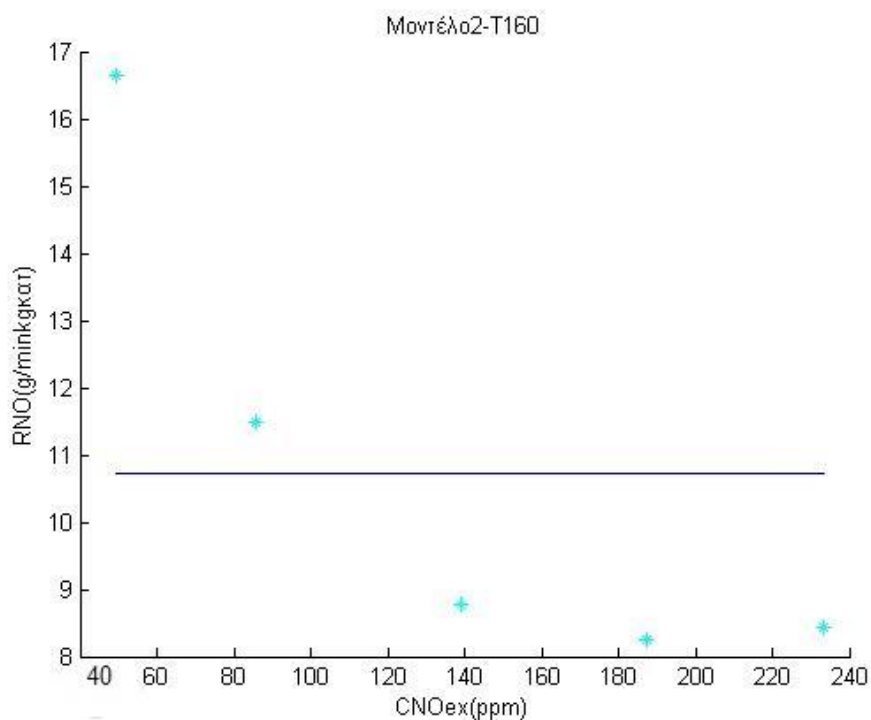
Πίνακας 4.24: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για T=160°C-Μηχανισμός Β.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s=50.6679**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Β.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{4.29 \cdot 10^{14} C_{NO}}{(1 + 3.61 \cdot 10^{17} C_{NO})(1 + 7.28 \cdot 10^{16})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.26: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 1 και για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	35.5296	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.0197
K_{eqCO}	1/ppm	$2.7592 \cdot 10^{14}$	L/mol	$7.72 \cdot 10^{18}$
K_{eqNO}	1/ppm	$1.9809 \cdot 10^{14}$	L/mol	$5.94 \cdot 10^{18}$

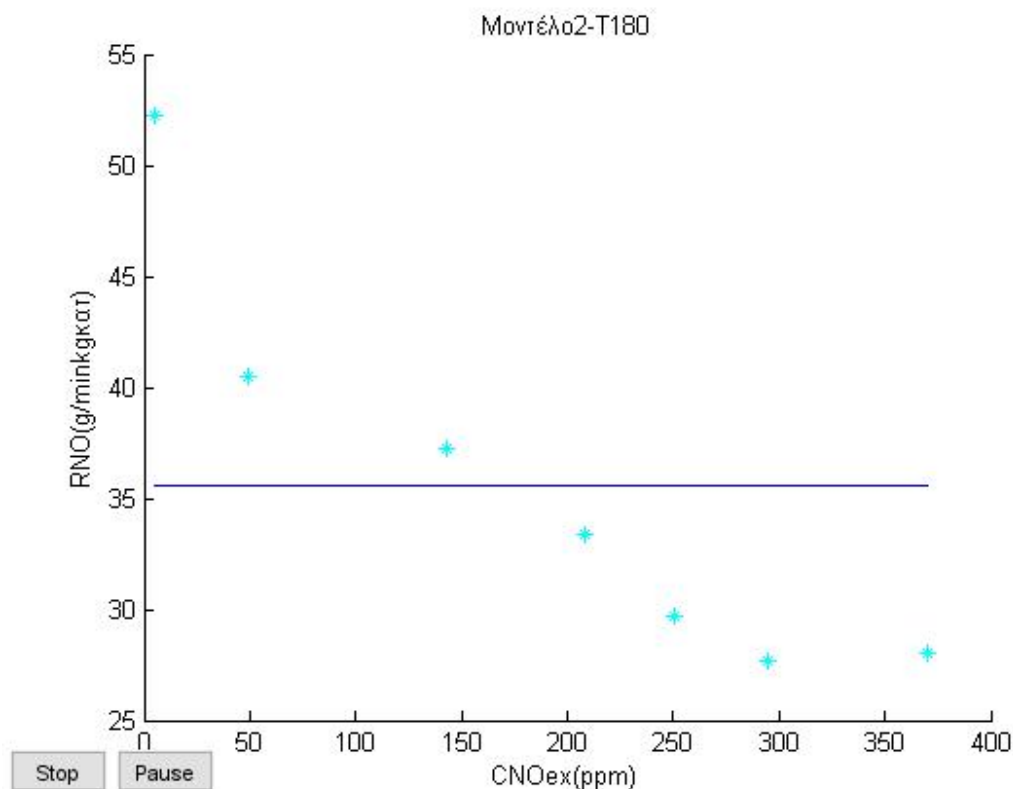
Πίνακας 4.25: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Β.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **$s=462.515$**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση B.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{2.71 \cdot 10^{15} C_{\text{NO}}}{(1 + 5.94 \cdot 10^{18} C_{\text{NO}})(1 + 1.37 \cdot 10^{17})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.27: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 2 και για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Μηχανισμός Γ

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	951.7805	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.528
$K_{\text{eqCO}}C_{\text{CO}}$	1/ppm	0.0117	L/mol	$3.28 \cdot 10^2$
K_{eqNO}	1/ppm	2292.6	L/mol	$6.89 \cdot 10^7$

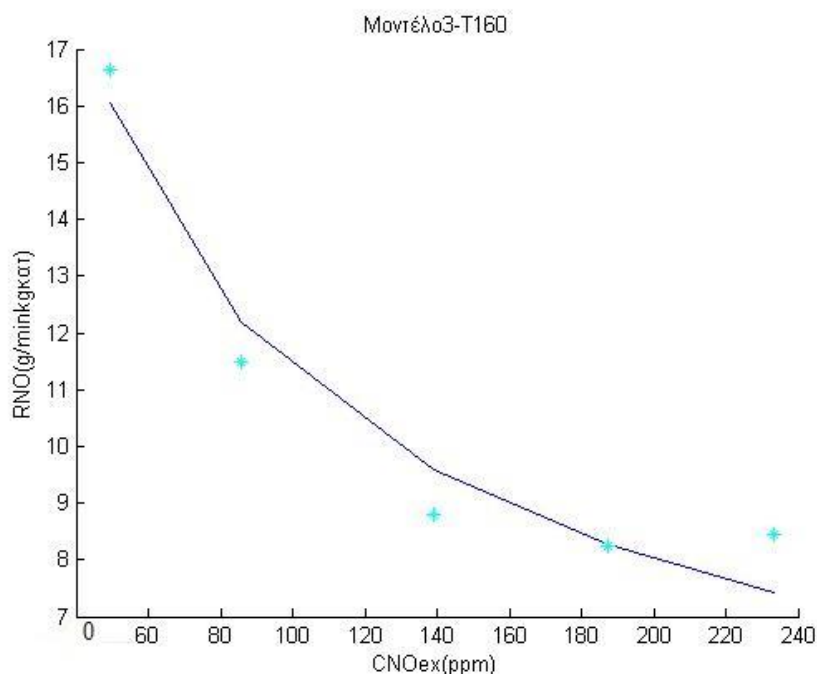
Πίνακας 4.26: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με $s=2.53063$

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Γ.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{3.09 \sqrt{6.89 \cdot 10^7 C_{\text{NO}}}}{(1 + 5.86 + \sqrt{6.89 \cdot 10^7 C_{\text{NO}}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.28: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	214.358	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.119
$K_{\text{eqCO}}C_{\text{CO}}$	1/ppm	0.1339	L/mol	$3.74 \cdot 10^3$
K_{eqNO}	1/ppm	441.7827	L/mol	$1.32 \cdot 10^7$

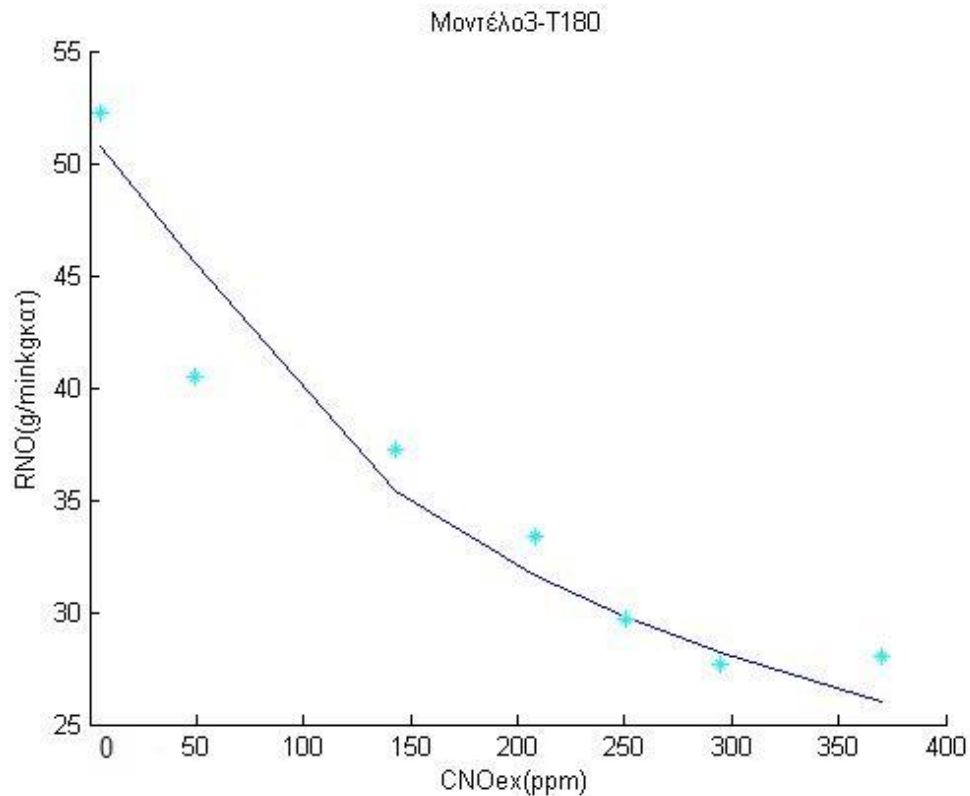
Πίνακας 4.27: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Γ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **$s=39.2993$**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Γ.12 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{7.95 \sqrt{1.32 \cdot 10^7 C_{\text{NO}}}}{(1 + 6.68 \cdot 10^1 + \sqrt{1.32 \cdot 10^7 C_{\text{NO}}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{κατάλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=180^\circ\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.29: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 3 και για $T=180^\circ\text{C}$.

Μηχανισμός Δ

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	10.7191	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.0059
$K_{\text{eqCO}}C_{\text{CO}}$	1/ppm	$1.3610 \cdot 10^{26}$	L/mol	$3.8 \cdot 10^{30}$
K_{eqNO}	1/ppm	$1.6994 \cdot 10^{27}$	L/mol	$5.09 \cdot 10^{31}$

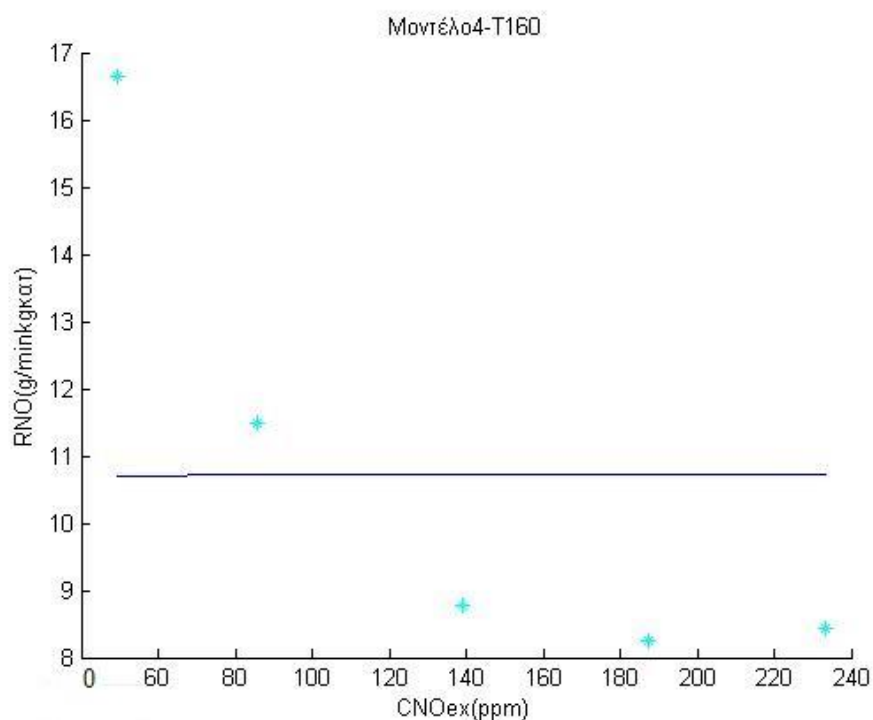
Πίνακας 4.28: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=160^\circ\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με **s= 50.6679**

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Δ.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{4 \cdot 10^{26} \sqrt{5.09 \cdot 10^{31} C_{\text{NO}}}}{(1 + 6.78 \cdot 10^{28})(1 + \sqrt{5.09 \cdot 10^{31} C_{\text{NO}}})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.30: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Σταθερά	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
K	$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	35.5296	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Kg}_{\text{κατ}})$	0.0197
$K_{\text{eqCO}}C_{\text{CO}}$	1/ppm	$1.8306 \cdot 10^{30}$	L/mol	$5.12 \cdot 10^{34}$
K_{eqNO}	1/ppm	$1.5440 \cdot 10^{29}$	L/mol	$4.63 \cdot 10^{33}$

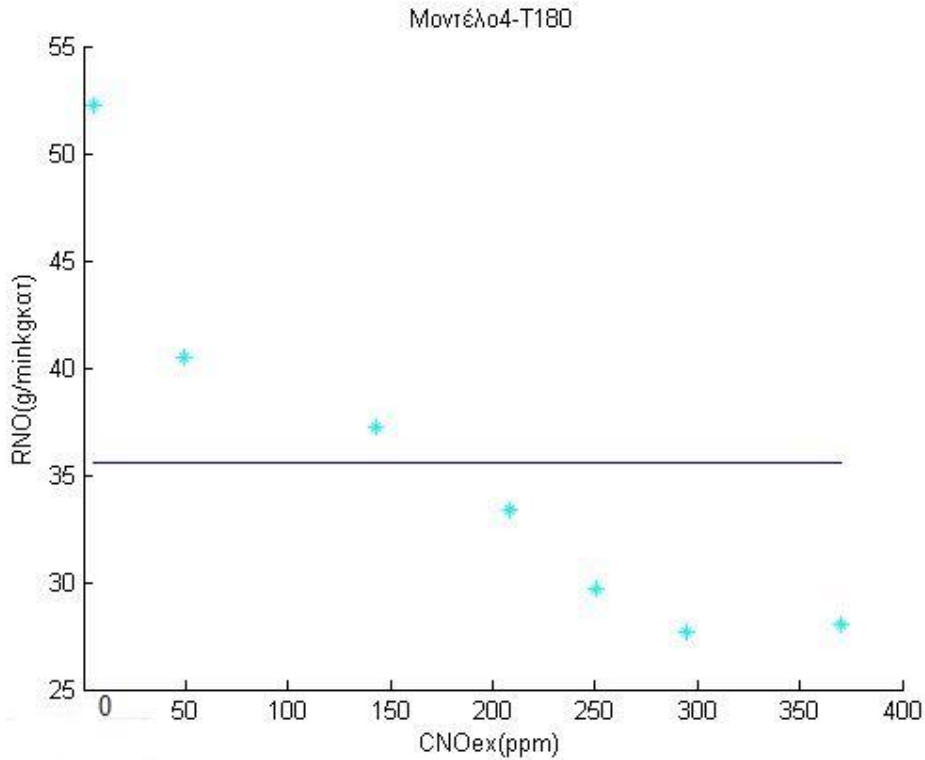
Πίνακας 4.29: Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Μηχανισμός Δ.

Το τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει ίσο με $s=462.515$

Επομένως ο ρυθμός στην σχέση Δ.13 γίνεται :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.8 \cdot 10^{31} \sqrt{4.63 \cdot 10^{33} C_{\text{NO}}}}{(1 + 9.14 \cdot 10^{32})(1 + \sqrt{4.63 \cdot 10^{33} C_{\text{NO}}})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Ο βαθμός στον οποίο ταυτίζεται ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός αντίδρασης με τον πειραματικό ρυθμό για $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.31: Ρυθμός της αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NO θεωρητικά υπολογισμένος με βάση το μοντέλο 4 και για $T=180^{\circ}\text{C}$

4.2.3.1 Εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης αντίδρασης και Ενθαλπίας Ρόφησης NO

Οι σταθερές K_{eqNO} και K_{eqCO} είναι οι σταθερές ρόφησης του NO και του CO. Η σταθερά K αποτελεί την κινητική σταθερά του ρυθμού. Από αυτήν είναι δυνατό να εξαχθεί ο ειδικός ρυθμός K_0 και η ενέργεια ενεργοποίησης E_a μέσω της σχέσης του Arrhenius.

$$K = K_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.3)$$

$$\ln(K) = \ln(K_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

Κατασκευάζεται για τις δύο θερμοκρασίες το διάγραμμα του $\ln(K)$ ως συνάρτηση του $1/T$. Στα πειραματικά σημεία φέρεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βέλτιστη ευθεία. Με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται η εξίσωση Arrhenius. Από την αποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (K_0) και από

την κλίση η ενέργεια ενεργοποίησης E_a . Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για κάθε μοντέλο παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα :

Μηχανισμός	Ενέργεια Ενεργοποίησης αντίδρασης E_a		Ειδικός ρυθμός Αντίδρασης K_o
	Kcal/mol	KJ/mol	mol/(kg·s)
A	28.23	118.22	$2.047 \cdot 10^{14}$
B	23.35	97.77	$1.095 \cdot 10^{11}$
Γ	29.05	121.62	$8.07 \cdot 10^9$
Δ	23.35	97.77	$1.095 \cdot 10^{11}$

Πίνακας 4.30: Αποτελέσματα της ενέργειας ενεργοποίησης και του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης για κάθε μηχανισμό.

Η ίδια διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί και για το K_{eqNO} και να βρεθεί μέσω του διαγράμματος ο ειδικός ρυθμός ρόφησης και το ΔH της ρόφησης του NO. Άρα για κάθε μηχανισμό προκύπτει με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$K_{eqNO} = K_{eqNO,0} e^{\frac{-\Delta H_{NO}}{RT}} \quad (4.7)$$

$$\ln(K_{eqNO}) = \ln(K_{eqNO,0}) - \frac{\Delta H_{NO}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

Μηχανισμός	Ενθαλπία Ρόφησης NO ΔH_{NO}		Ειδικός ρυθμός Ρόφησης $K_{eqNO,0}$
	Kcal/mol	KJ/mol	1/ppm
A	50.64	212.04	$2.25 \cdot 10^{26}$
B	417.31	1747.16	$2.44 \cdot 10^{69}$
Γ	-68.62	-287.3	$1.78 \cdot 10^{-30}$
Δ	187.92	786.80	$7.98 \cdot 10^{117}$

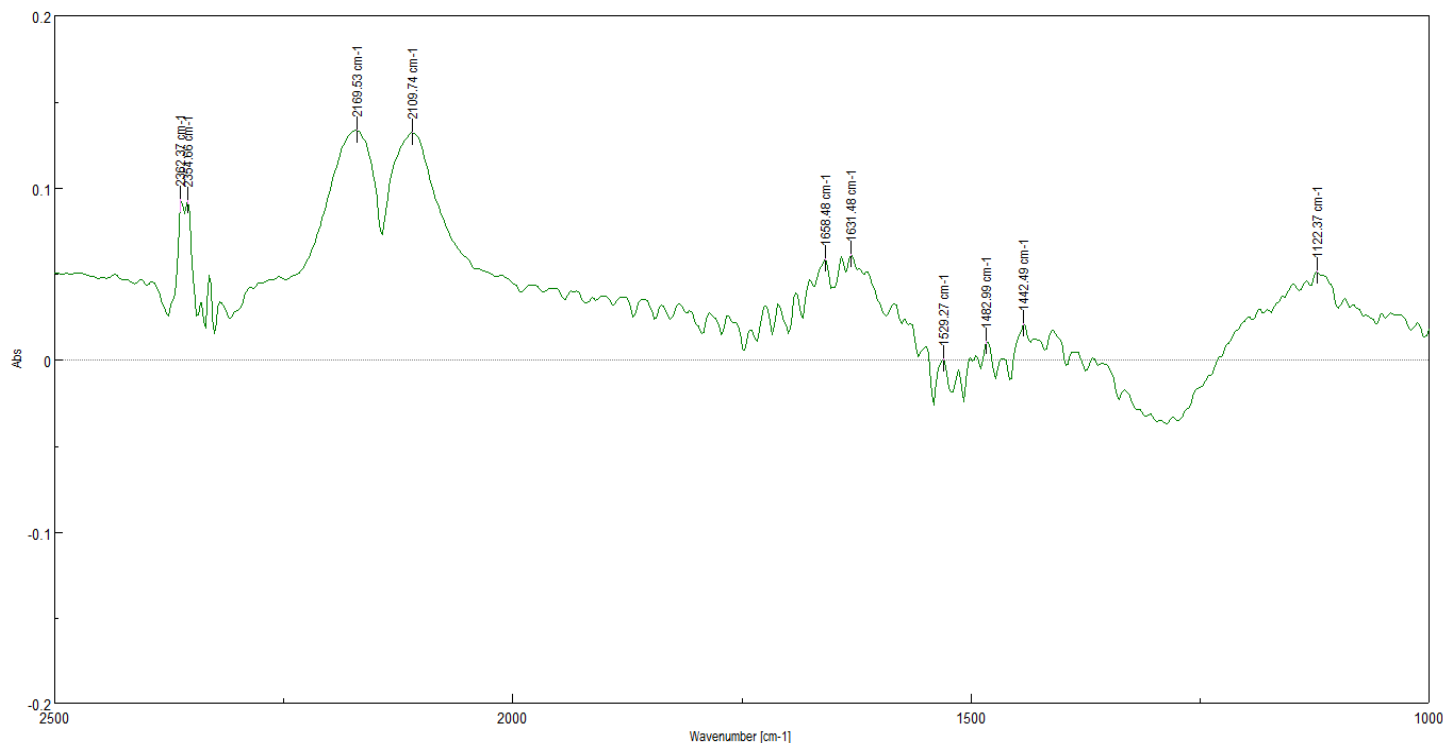
Πίνακας 4.31: Αποτελέσματα της ενθαλπίας και του ειδικού ρυθμού ρόφησης NO για κάθε μηχανισμό.

4.3 Χαρακτηρισμός Καταλύτη Rh-Al₂O₃

Για τον χαρακτηρισμό του καταλύτη 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃ πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR). Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Jasco FT/IR-6700TypeA, το οποίο διαθέτει Diffuse Reflectance (DRIFT) cell και ανιχνευτή τύπου TGS. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του οργάνου έγινε χρήση του φούρνου Specac 4000 Series™ High Stability Temperature Controller με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης 450°C/hr.

Ακολουθήθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία στον ήδη υδρογονωμένο καταλύτη. Αρχικά ελήφθησαν background υπό ατμόσφαιρα ηλίου (He) και μείωση τους θερμοκρασίας από τους 350 °C έως τους 30 °C. Τα background ελήφθησαν στις θερμοκρασίες 350, 325, 300, 280, 260, 240, 220, 200, 180, 150, 100, 70 και 30 °C. Στη συνέχεια τροφοδοτήθηκε CO με παροχή 10 ml/min για 1 hr. Σε αυτό το χρονικό διάστημα επιτυγχάνεται η προσρόφηση του CO στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια διακόπτεται η παροχή του CO και πραγματοποιείται «ξέπλυμα» με N₂ καθώς επιδιώκεται η μελέτη της εκρόφησης του CO και σχηματισμού πιθανών προϊόντων. Για το λόγο αυτό λαμβάνονται φάσματα FT-IR στις παρακάτω θερμοκρασίες 30, 70, 100, 150, 200, 300 °C τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια:

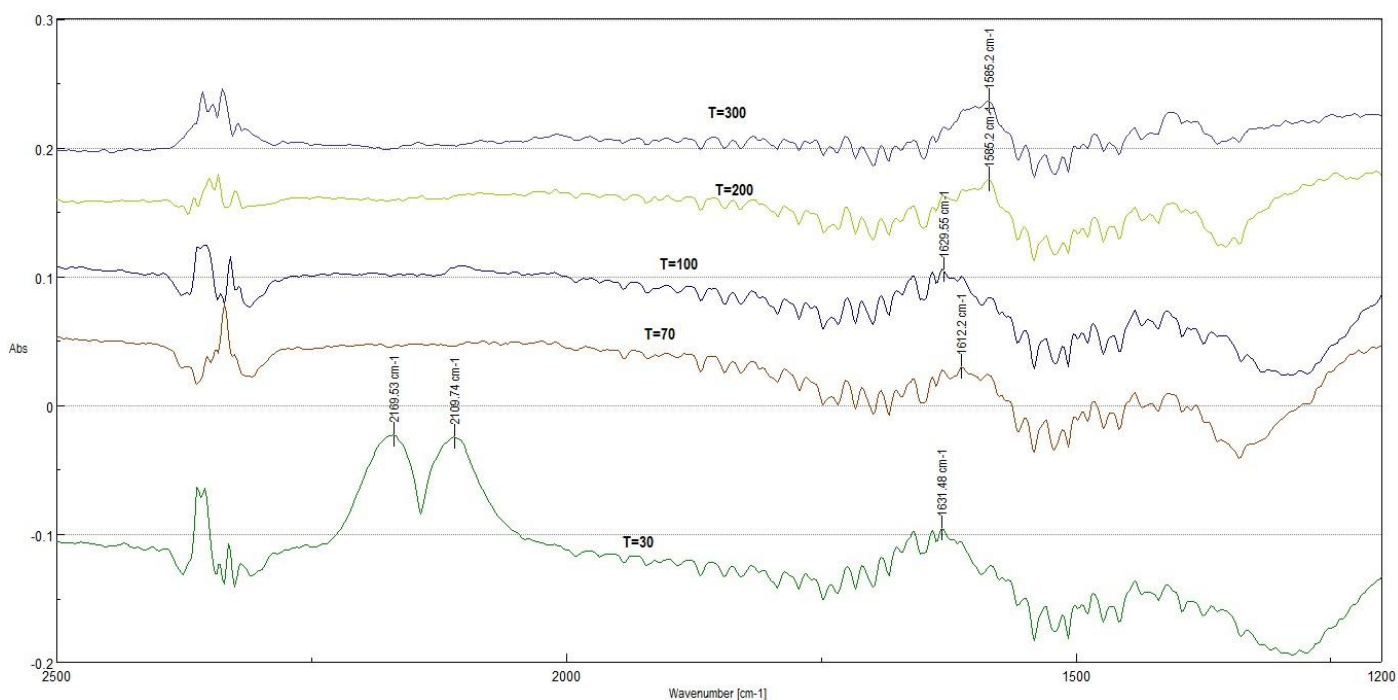
Εικόνα 4.1: Προσρόφηση CO στον υδρογονωμένο καταλύτη Rh-Al₂O₃ (T=30°C)



Με βάση την Εικόνα 4.1 η κυριότερες κορυφές που καταγράφονται πειραματικά είναι αυτές στα 2169 και 2109 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στην προσρόφηση του

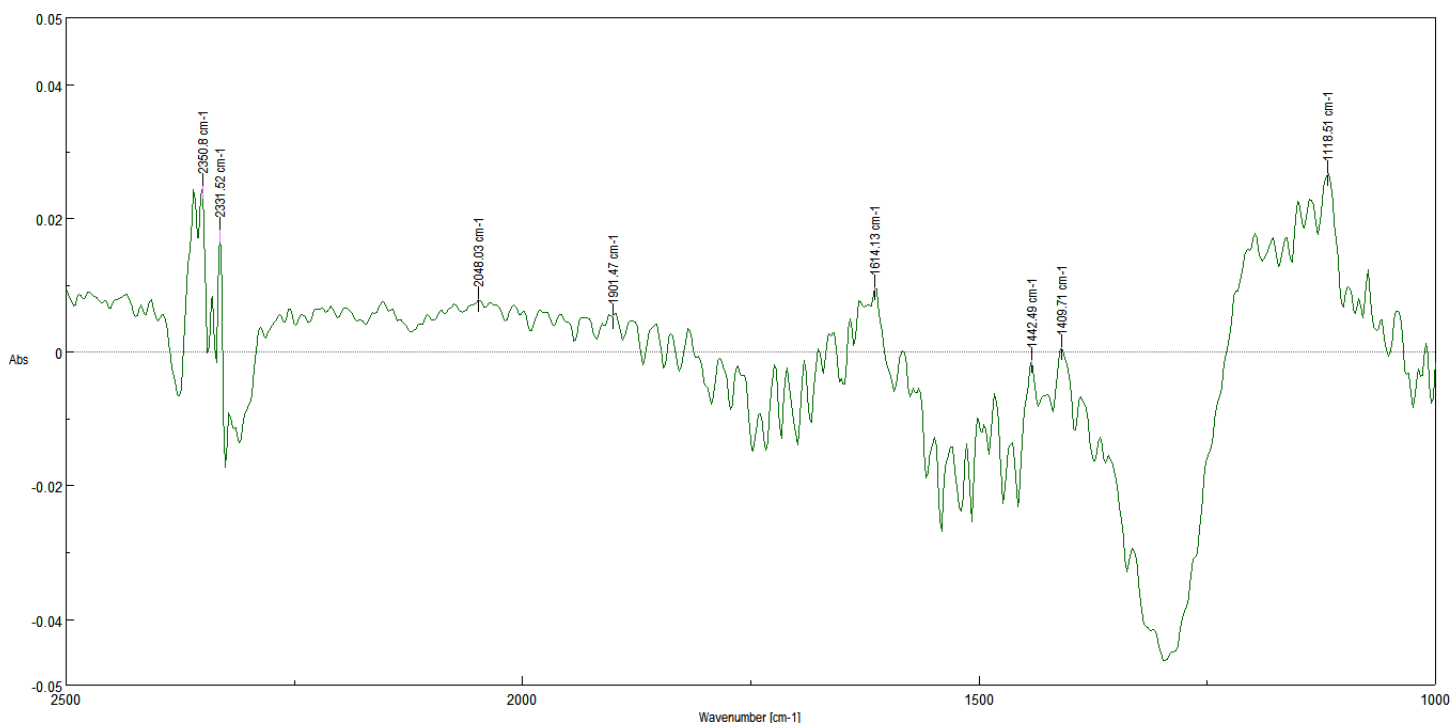
CO στην επιφάνεια του καταλύτη και συγκεκριμένα στο Rh υπό την μορφή δικαρβονυλίου (gem dicarbonyl) $\text{Rh}(\text{CO})_2$ για συμμετρική και μη συμμετρική μορφή αντίστοιχα [17],[18],[19],[20]. Ενώ οι κορυφές με κυματαριθμό 1658, 1631, 1529, 1482 1442, 1122 cm^{-1} αντιστοιχούν σε ανθρακικά ανιόντα (carbonates) CO_3^{2-} [17],[18],[19],[20]. Ο σχηματισμός του gem dicarbonyl καταδεικνύει ότι στην επιφάνεια του καταλύτη υπάρχει Rh^{+1} [18].

Με αύξηση της θερμοκρασίας το σήμα της κορυφής μειώνεται 2169-2109 cm^{-1} (Εικόνα 4.2), κάτι που αναμένεται καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη. Η κορυφή 1631 cm^{-1} μετατοπίζεται προς τα δεξιά στον κυματαριθμό 1585 cm^{-1} . Γενικότερα οι κορυφές που αντιστοιχούν στα ανθρακικά ανιόντα παρουσιάζουν μικρή αύξηση της έντασης των κορυφών τους με αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 4.2: Προσρόφηση CO στον υδρογονωμένο καταλύτη $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$ ($T=30^\circ\text{C}$)-Εκρόφηση CO με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 300 °C.

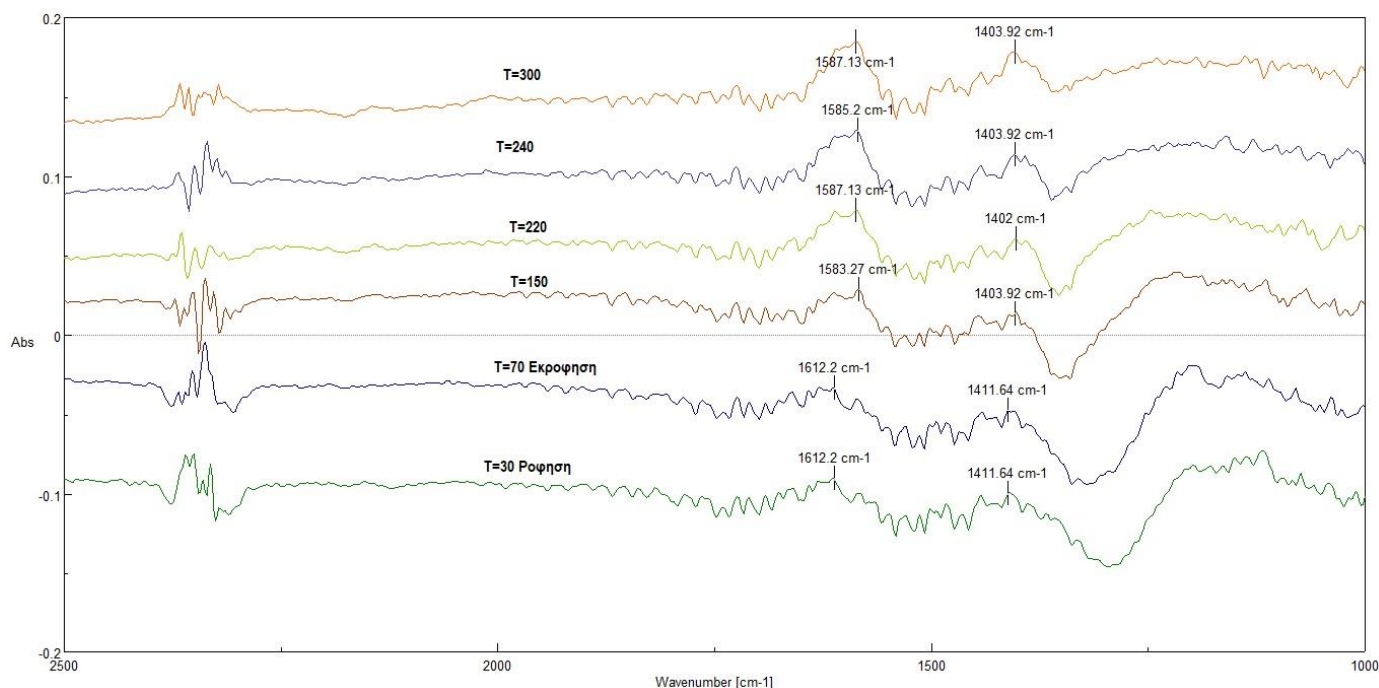
Με σκοπό την μελέτη της ρόφησης και εκρόφησης του NO στην επιφάνεια του καταλύτη μετά το πέρας των πειραμάτων με τροφοδοσία CO τροφοδοτείται NO με παροχή 100 ml/min για 1 hr. Στη συνέχεια διακόπτεται η παροχή του NO και τροφοδοτείται καθαρό N_2 και λαμβάνονται φάσματα FT-IR στις παρακάτω θερμοκρασίες 30, 70, 100, 150, 180, 200, 220, 240 και 300 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 4.3: Προσρόφηση NO στον υδρογονωμένο καταλύτη Rh-Al₂O₃ (T=30°C)

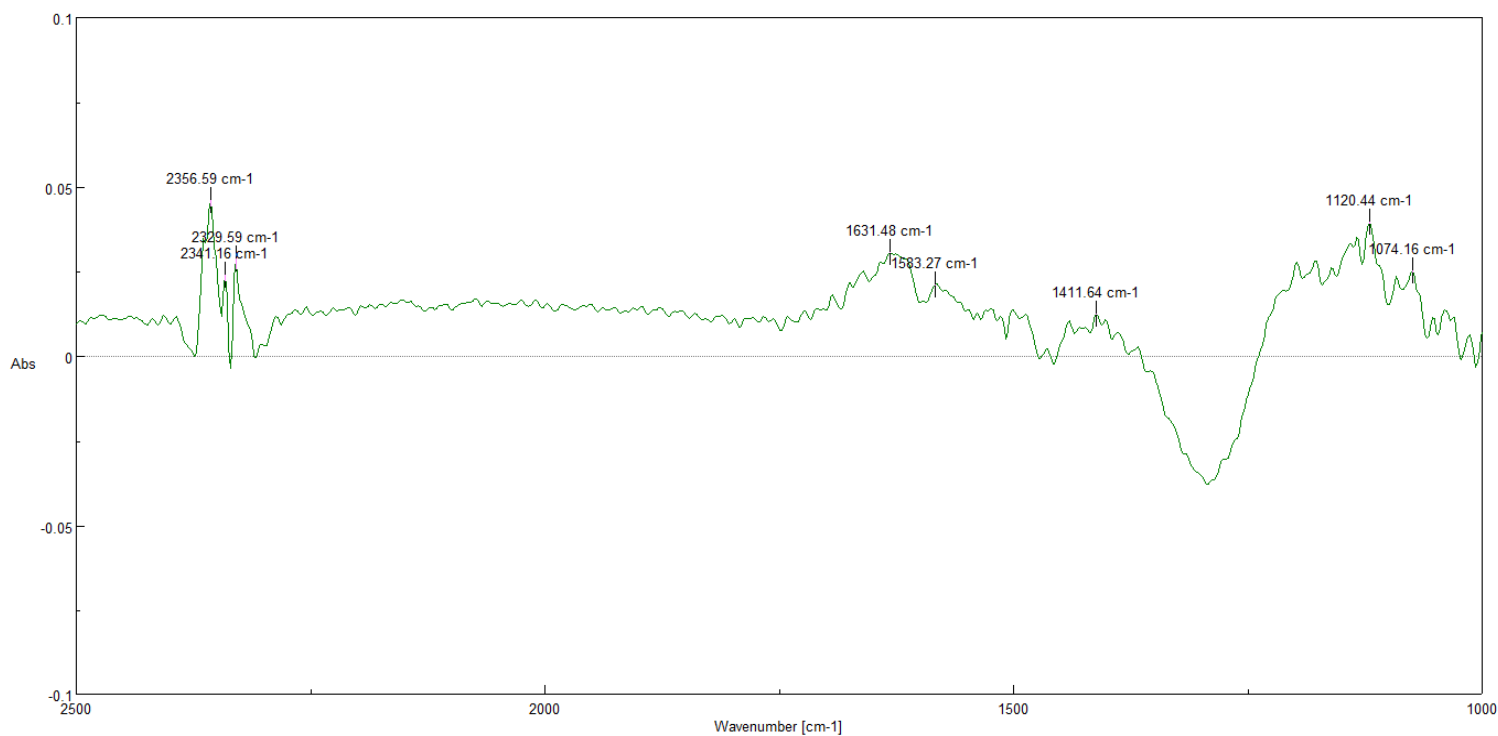
Με βάση την Εικόνα 4.3 δεν καταγράφονται πειραματικά κορυφές που να οφείλονται στην προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη. Πιθανή εξήγηση για το συγκεκριμένο αποτέλεσμα είναι η μικρή ποσότητα πολύτιμου μετάλλου στον καταλύτη (0.12-0.2%Rh), που καθιστά δυσχερή την προσρόφηση του NO στο Rh. Ωστόσο αν στα επόμενα πειράματα μελέτης της αντίδρασης CO-NO στον καταλύτη, παρατηρηθεί ο σχηματισμός ισοκυανίου ή κάποιου άλλου προϊόντος επιβεβαιώνεται η παραπάνω υπόθεση ότι το NO προσροφάται αλλά σε μικρή ποσότητα που το καθιστά μη ανιχνεύσιμο από την συσκευή. Οι κορυφές στα 1614, 1409, 1118 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε νιτρικά ανιόντα (nitrates) NO₃⁻ [17],[18],[19],[20]..

Με αύξηση της θερμοκρασίας (Εικόνα 4.4) εφόσον δεν είχαμε ρόφηση του NO δεν παρατηρείται εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα οι κορυφές των νιτρικών ανιόντων παρουσιάζουν αυξημένη ένταση με την κορυφή 1614 cm^{-1} να μετατοπίζεται προς τα δεξιά στον κυματαριθμό 1587 cm^{-1} και την κορυφή 1411 cm^{-1} να μετατοπίζεται και αυτή δεξιά στον κυματαριθμό 1403 cm^{-1} .



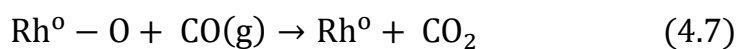
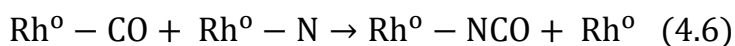
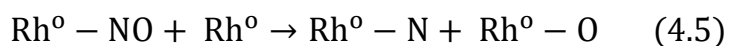
Εικόνα 4.4: Προσρόφηση NO στον υδρογονωμένο καταλύτη Rh-Al₂O₃ (T=30°C)-Εκρόφηση NO με αύξηση της θερμοκρασίας έως 300 °C.

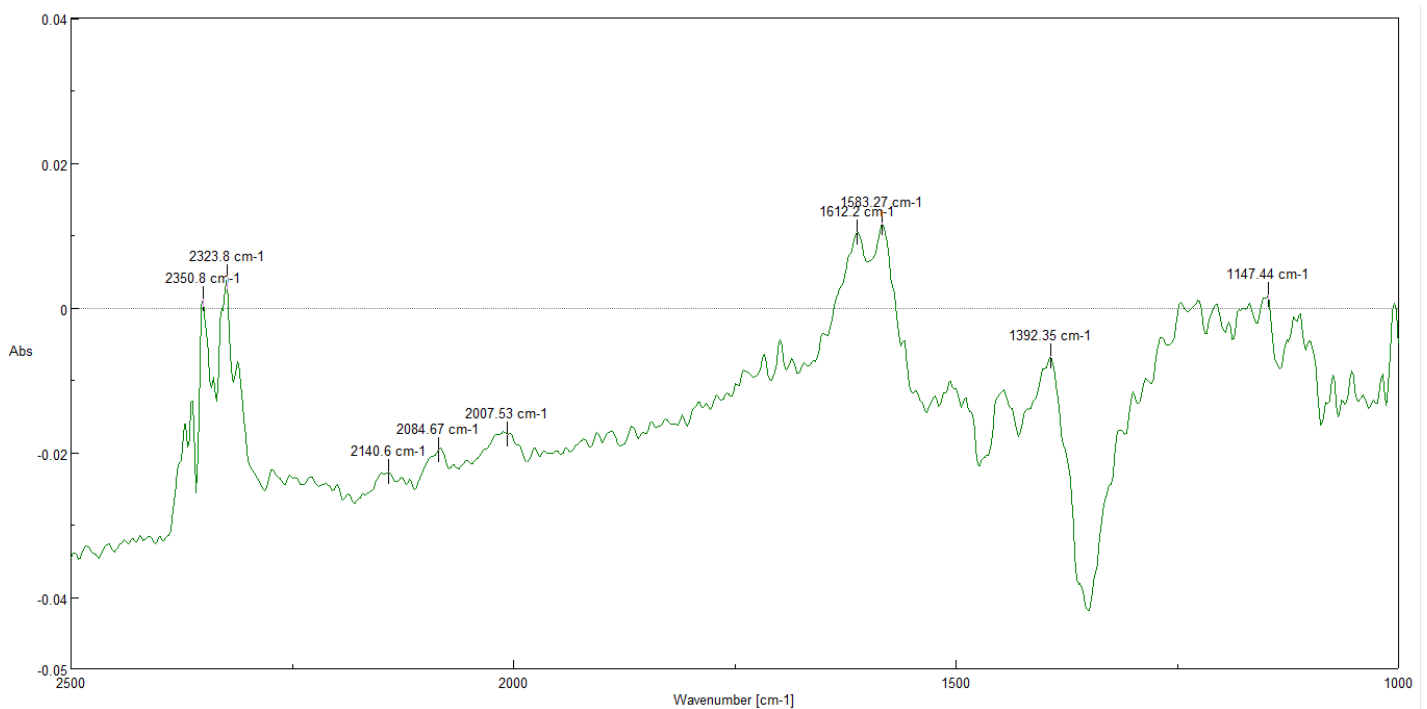
Για την επαλήθευση των κινητικών αποτελεσμάτων αλλά και την μελέτη της ρόφησης και εκρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη για την αντίδραση CO-NO, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας 1000(ppm) NO/1000(ppm) CO με συνολική παροχή 100 ml/min. Ελήφθησαν φάσματα FT-IR στις παρακάτω θερμοκρασίες 30, 70, 100, 150, 180, 200, 240, 260, 280, 300, 325 και 350 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 4.5: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO σε T=30°C.

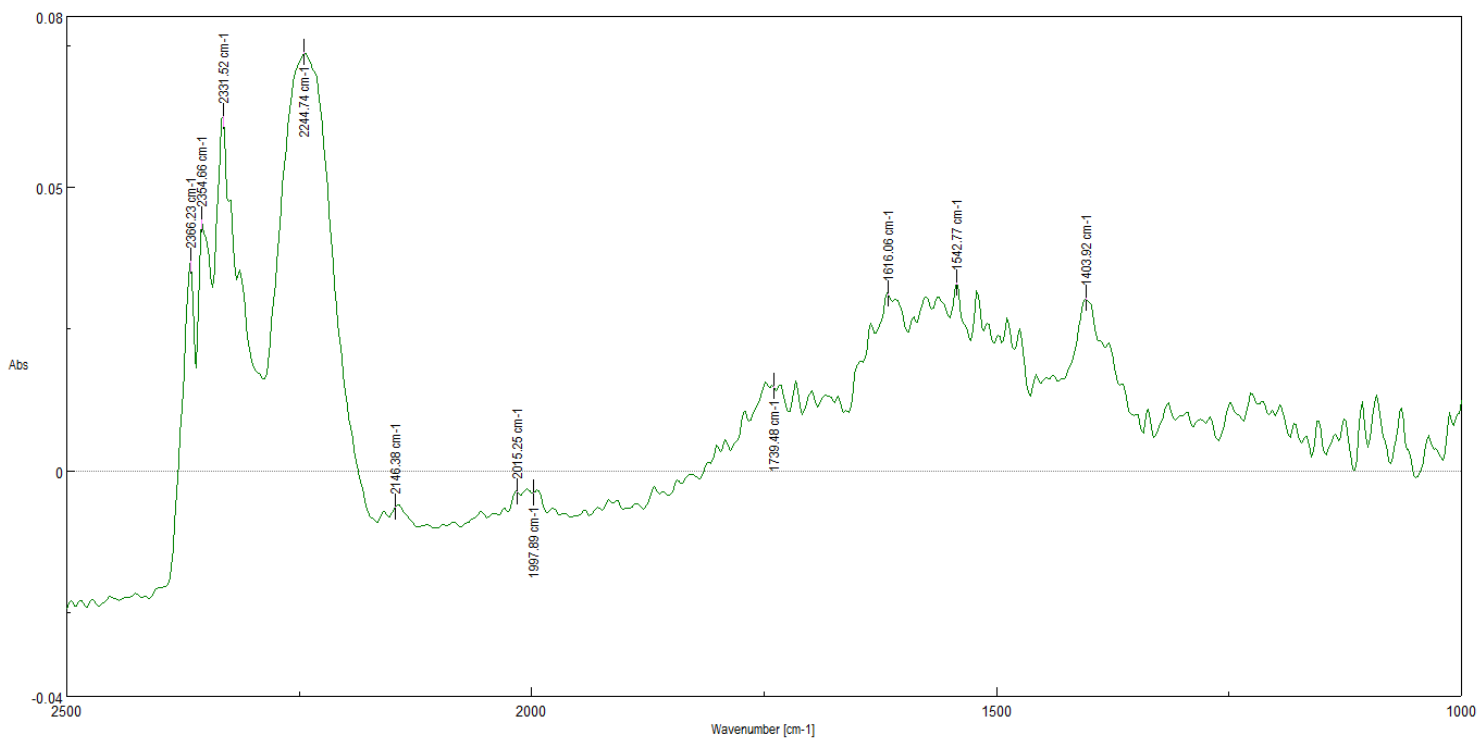
Από την Εικόνα 4.5 παρατηρείται ότι στους 30°C ότι η κυριότερες κορυφές που καταγράφονται πειραματικά είναι 1631, 1583 cm^{-1} . Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε νιτρικά ιόντα NO_3^- (1631 cm^{-1}) και ανθρακικά ιόντα CO_3^{2-} (1583 cm^{-1}) στο φορέα Al_2O_3 [17],[18],[19],[20]. Δεν παρατηρείται ρόφηση του CO ή του NO στο Rh σε αυτή την θερμοκρασία. Από τους 30 έως τους 180 °C δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες μεταβολές στο διάγραμμα απορρόφησης. Μετά τους 180 °C παρατηρείται αύξηση στην ένταση των κορυφών 1631, 1583 cm^{-1} . Μετά τους 200 °C (Εικόνα 4.6) εμφανίζονται τα πρώτα αποτελέσματα προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι κυριότερες κορυφές που προκύπτουν είναι στα 2007 και 2084 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε προσροφημένο CO στο Rh υπό την μορφή δικαρβονυλίου ($\text{Rh}(\text{CO})_2$) [19],[20]. Εμφανίζεται επίσης μια ευδιάκριτη κορυφή στα 2140 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε RhNCO . Ο σχηματισμός του Rh-NCO οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:





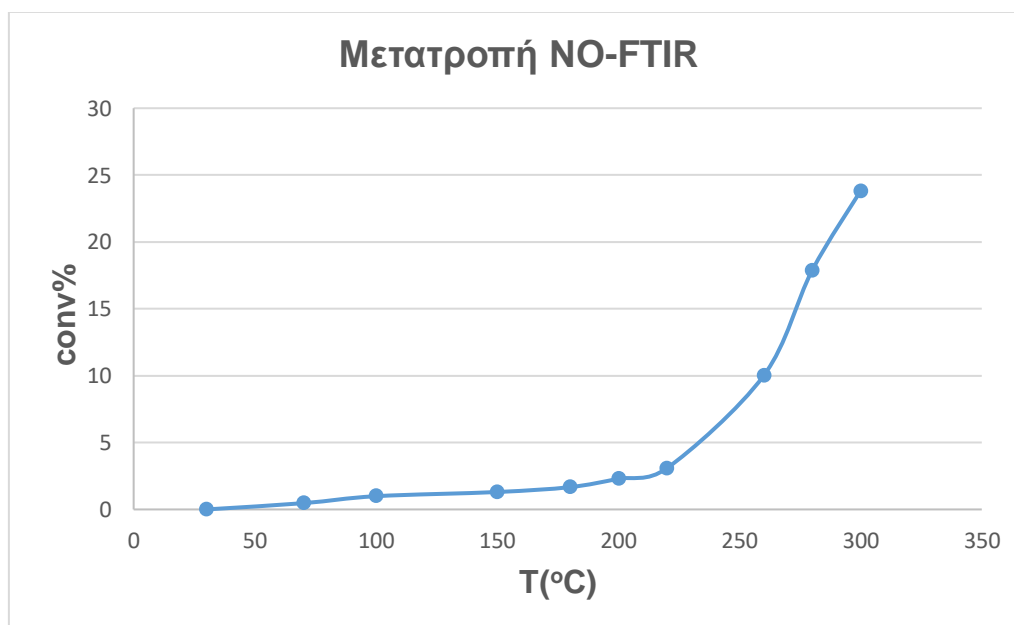
Εικόνα 4.6: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO σε T=220°C.

Στους 240 °C αρχίζει στον κυματαριθμό 2248 cm^{-1} η παραγωγή του Al-NCO [17], [18], [19], [20]. Δηλαδή το ισοκυάνιο ταχύτητα «μεταναστεύει» από το Rh στο φορέα Al_2O_3 . Παράλληλα μετά τους 240 °C ευνοείται η αύξηση του Rh°CO (2015 cm^{-1}) έναντι του $\text{Rh}(\text{CO})_2$. Μετά τους 280 °C παρουσιάζεται μια νέα κορυφή στα 1745 cm^{-1} που αντιστοιχεί στο $\text{Rh}^\circ\text{NO}^-$. Τέλος από τους 280-350 °C παρατηρείται αύξηση στην ένταση της κορυφής 2248 cm^{-1} , το οποίο σημαίνει ότι αυξάνεται η παραγωγή του NCO ώστε να ροφάται τόσο έντονα στον φορέα Al_2O_3 και κατά επέκταση έχουμε αντίδραση μεταξύ CO-NO στην επιφάνεια του καταλύτη.



Εικόνα 4.7: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO σε T=350°C.

Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από την μέτρηση της μετατροπής του NO κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας που παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



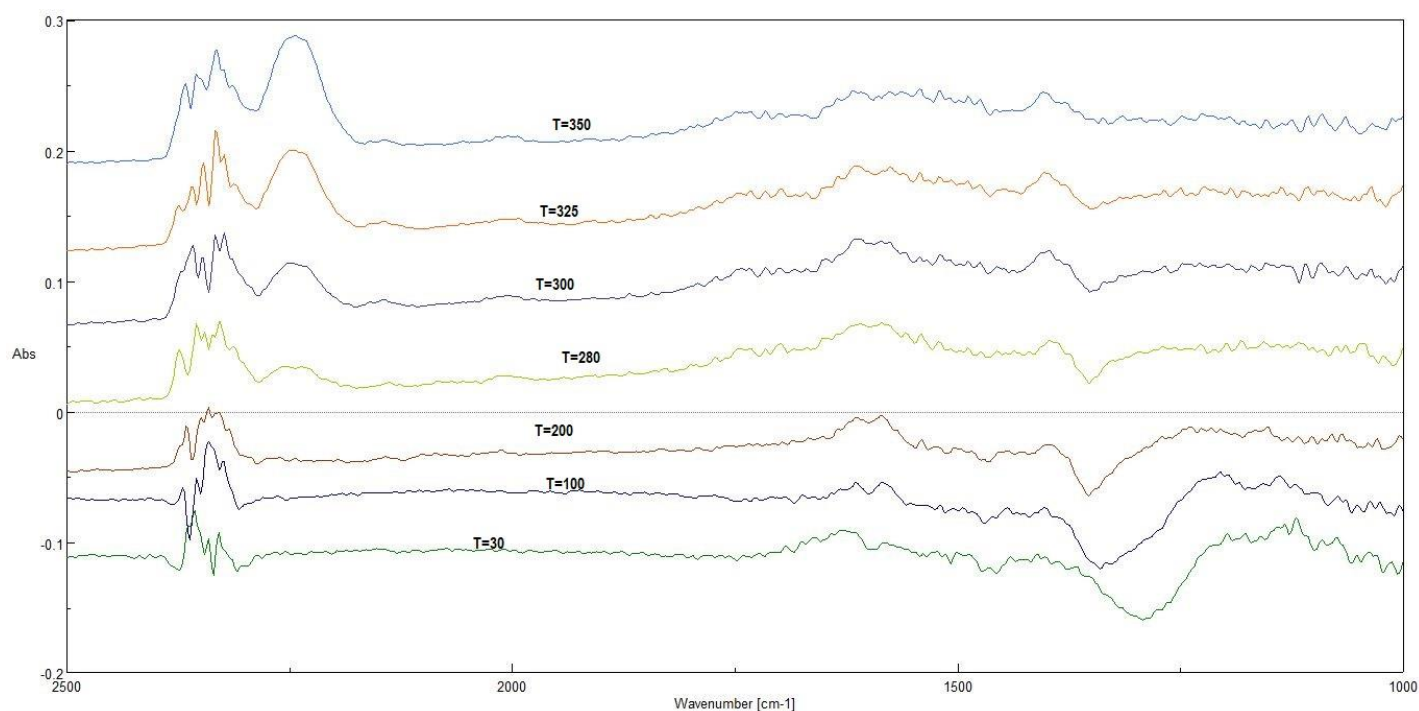
Διάγραμμα 4.32: Μετατροπή NO για 1000CO/1000NO με συνολική Q=100ml/min.

Παρατηρείται μετατροπή ίση με 23% στους 300°C, η οποία γίνεται 40% στην ίδια θερμοκρασία για συνολική τροφοδοσία ίση με 50ml/min.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, ίσως η αντίδραση χωρίζεται σε δυο στάδια:

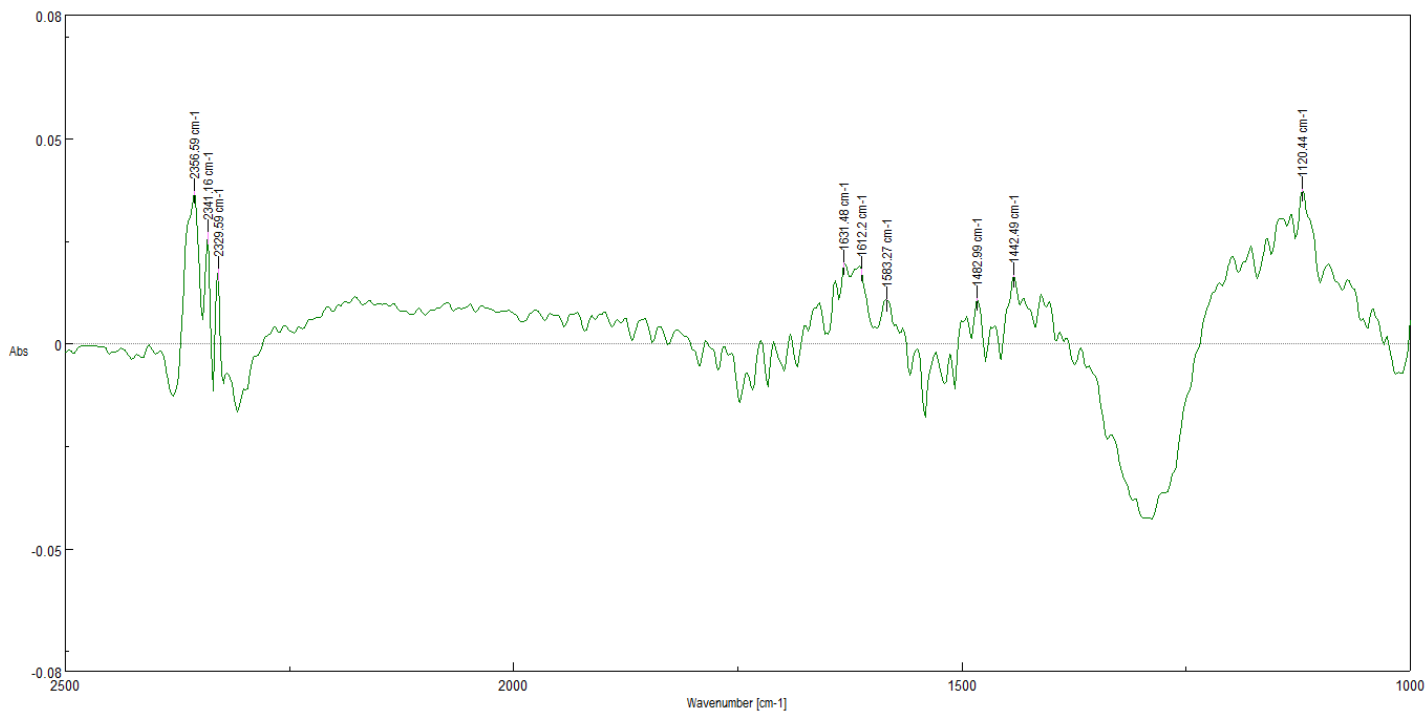
1. Πριν την θερμοκρασία όπου η μετατροπή του NO είναι ίση με το 50%της μέγιστης(light off temperature) $T=240^{\circ}\text{C}$, παρατηρούνται χαμηλές μετατροπές του NO και απορροφάται κυρίως $\text{Rh}(\text{CO})_2$.
2. Μετά την $T=240^{\circ}\text{C}$, όπου οι κυριότερες κορυφές αφορούν το Al-NCO , $\text{Rh}^{\circ}\text{-CO}$, $\text{Rh}^{\circ}\text{NO}^{\cdot}$ [17],[18],[19],[20].

Προκειμένου να διαφανεί η αύξηση της έντασης της κορυφής στον κυματαριθμό 2244 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στο Al-NCO παρουσιάζεται το διάγραμμα απορρόφησης της IR ακτινοβολίας καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (Εικόνα 4.8) :



Εικόνα 4.8: Διάγραμμα αντίδρασης CO-NO για τροφοδοσία 1000NO/1000CO και αύξηση θερμοκρασίας έως του 350°C .

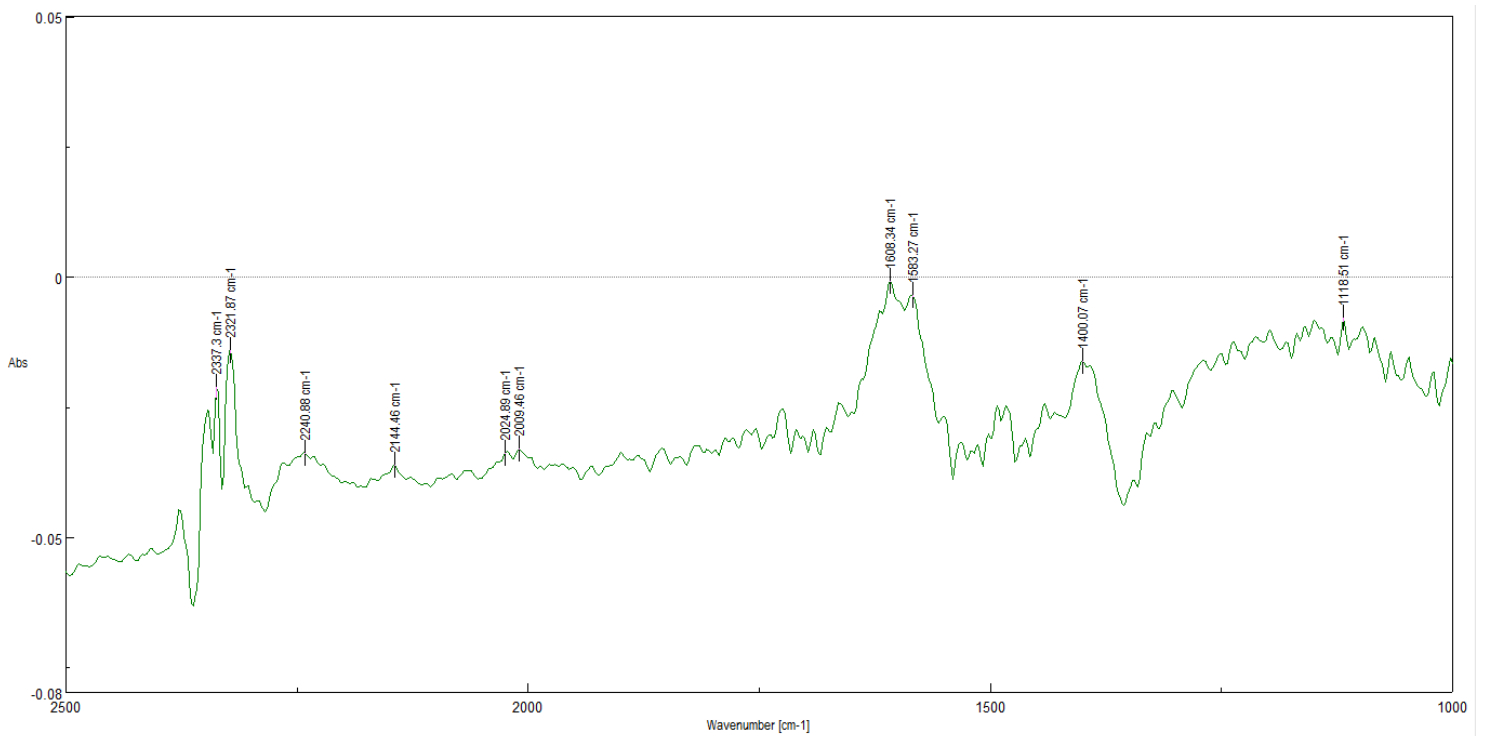
Τέλος πραγματοποιούνται πειράματα για μίγμα τροφοδοσίας 1900(ppm) NO/ 1900(ppm) CO συνολικής παροχής 100ml/min. Ελήφθησαν φάσματα FT-IR στις παρακάτω θερμοκρασίες 30, 70, 100, 150, 180, 200, 220, 260, 280 και 300°C . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 4.9: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1900NO/1900CO σε T=30°C.

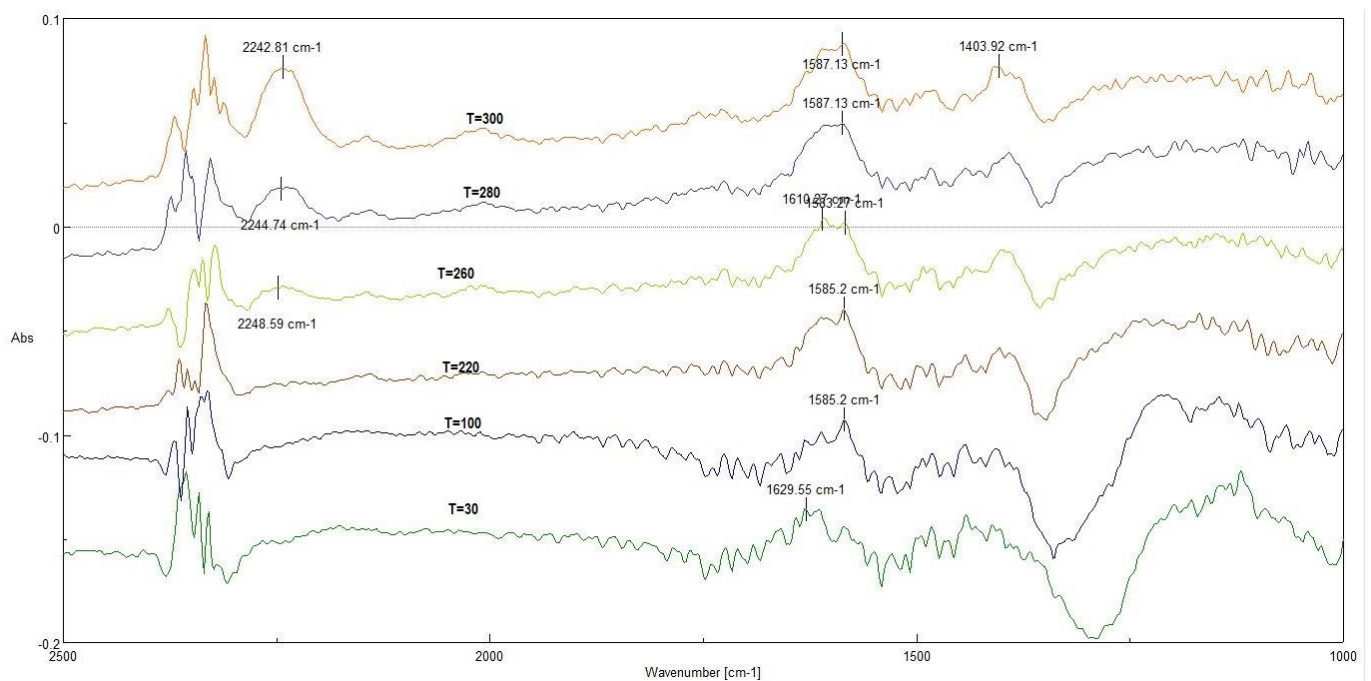
Όπως φαίνεται από την Εικόνα 4.9 το στοιχειομετρικό μίγμα 1900CO/1900NO δείχνει ότι για αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων έχουμε σχεδόν την ίδια συμπεριφορά για τον καταλύτη σε σχέση με αυτή για τροφοδοσία 1000CO/1000NO, δηλαδή έχουμε δύο κορυφές στα 1612 και 1583 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε νιτρικά ιόντα NO_3^- (1631 cm^{-1}) και ανθρακικά ιόντα CO_3^{2-} (1583 cm^{-1}) στο φορέα Al_2O_3 . Με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 220 °C δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή όσον αφορά την ένταση των κορυφών. Στην θερμοκρασία αυτή παρατηρείται μια κορυφή χαμηλής έντασης στα 2140 cm^{-1} που οφείλεται στο σχηματισμό NCO και την ρόφηση του στο Rh που υπάρχει στον καταλύτη. Παρατηρούμε ότι η ρόφηση του NCO στον φορέα Al_2O_3 ξεκινά στους 260°C (Εικόνα 4.10) και άρα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτή που ξεκίνησε η εμφάνισή του στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (1000CO/1000NO, 240°C) στον κυματαριθμό 2240 cm^{-1} . Αυτό σημαίνει ότι αυξήθηκε η «light off temperature» και επιβεβαιώνει τις βιβλιογραφικές αναφορές[19]. Ακόμα η κορυφή με κυματαριθμό 2009 cm^{-1} αντιστοιχεί σε Rh^+-CO [17],[18],[19],[20].

Τέλος από 260-300 °C με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση στην ένταση της κορυφής 2240 cm^{-1} που αντιστοιχεί στο Al-NCO. Σε θερμοκρασία 300 °C γίνεται ευδιάκριτη και μια επιπλέον κορυφή στον κυματαριθμό 1721 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε Rh^+NO^- .



Εικόνα 4.10: Αντίδραση CO-NO για τροφοδοσία 1900NO/1900CO σε $T=260^{\circ}\text{C}$.

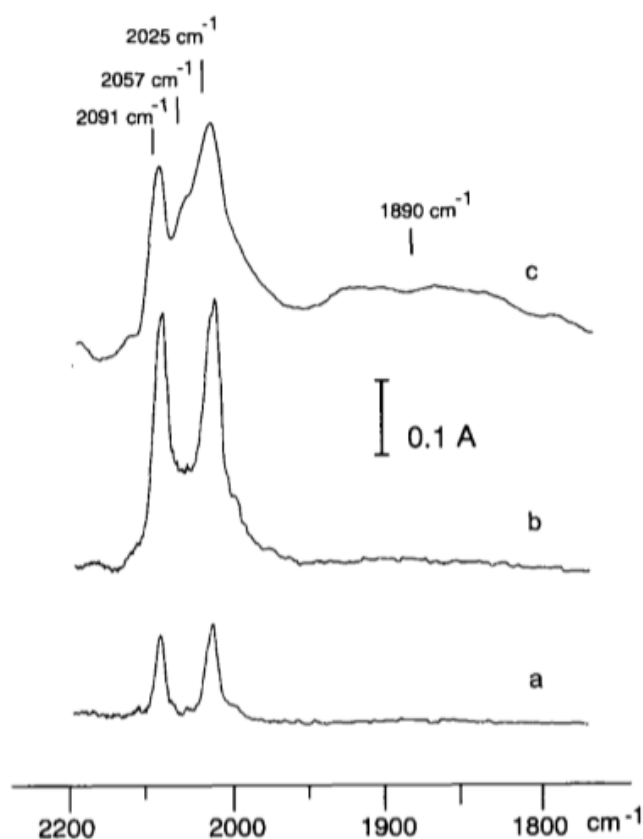
Προκειμένου να διαφανεί η αύξηση της έντασης της κορυφής στον κυματαριθμό 2244cm^{-1} , που αντιστοιχεί στο Al-NCO παρουσιάζεται το διάγραμμα απορρόφησης της IR ακτινοβολίας καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (Εικόνα 4.11) :



Εικόνα 4.11: Διάγραμμα αντίδρασης CO-NO για τροφοδοσία 1900NO/1900CO και αύξηση θερμοκρασίας έως του 300°C .

Παρατηρείται επίσης μετατόπιση της κορυφής 1629 cm^{-1} προς τον κυματαριθμό 1587 cm^{-1} όπως παρατηρήθηκε και για μεμονωμένη τροφοδοσία CO και NO.

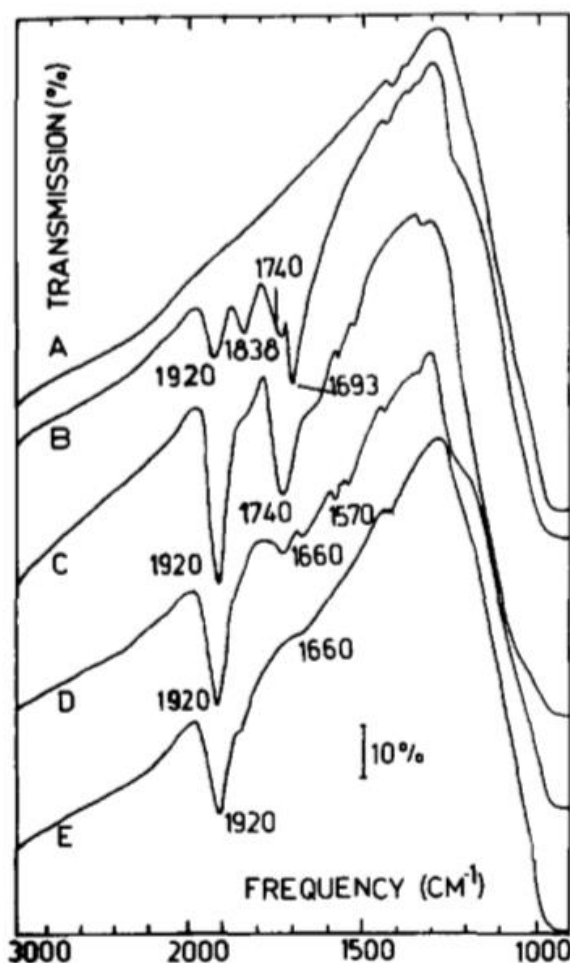
Στην βιβλιογραφία [19] για την τροφοδοσία CO στον καταλύτη έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός κορυφών που αποδίδονται στα $\text{Rh}^{\circ}\text{-CO}(\text{linear carbonyl})$ σε κυματαριθμό $2040\text{-}2080$ και $\text{Rh}^{\circ}\text{-CO-Rh}^{\circ}$ (bridged carbonyl) σε κυματαριθμό 1850 και οφείλονται στην προσρόφηση του CO στην επιφάνεια του Rh° . Παράλληλα σχηματίζονται δικαρβονύλια $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ (gem dicarbonyl) σε κυματαριθμό $2080\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ για τη συμμετρική και $2020\text{-}2030\text{ cm}^{-1}$ για την μη συμμετρική μορφή του δικαρβονυλίου. Ο σχηματισμός του Rh^{I} προκύπτει από την οξειδωση του Rh° με το OH της επιφάνειας παρουσία CO. Επομένως η επίδραση του CO στην επιφάνεια του καταλύτη είναι διπλή, σε χαμηλές θερμοκρασίες $30\text{-}130^{\circ}\text{C}$ έχουμε οξειδωση του Rh° και σχηματισμό κορυφών που αντιστοιχούν στα δικαρβονύλια $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ (gem dicarbonyl), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες άνω των 150°C παρατηρείται αναγωγή του Rh^{I} και σχηματισμός κορυφών που αντιστοιχούν σε linear και bridged carbonyls. Ακόμα όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά του Rh στον φορέα και κατά συνέπεια όσο μικρότερη είναι η επι τοις εκατό σύσταση του Rh στον καταλύτη τόσο ευνοείται ο σχηματισμός των gem dicarbonyl έναντι των linear και bridged (Εικόνα 4.12) [20].



Εικόνα 4.12: Διάγραμμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για τροφοδοσία CO(3% σε He) στους 200°C για $0.46\%\text{RhAl}_2\text{O}_3$ (a) $5.84\%\text{RhAl}_2\text{O}_3$ (b) και $11.21\%\text{RhAl}_2\text{O}_3$ (c) [20].

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν καθώς σε $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρούμε σχηματισμό των δικαρβονυλίων $\text{Rh}^1(\text{CO})_2$ (gem dicarbonyl) (Εικόνα 4.1) στους κυματαριθμούς 2109 και 2169 cm^{-1} (ελαφρώς μετατοπισμένα), ενώ για $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ εμφανίζεται μια κορυφή σε κυματαριθμό 2007 cm^{-1} που αναφέρεται σε linear carbonyl $\text{Rh}^{\circ}\text{-CO}$. Ακόμα ο καταλύτης μας έχει $0.12\text{-}0.2\%$ $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$ επομένως έχει μεγάλη διασπορά του μετάλλου στον φορέα, επομένως είναι λογική η εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν σε gem dicarbonyl $\text{Rh}^1(\text{CO})_2$ και όχι σε bridged ή linear carbonyls.

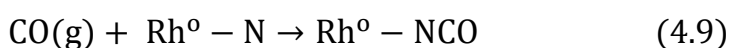
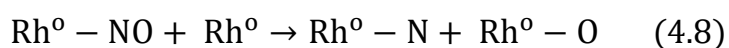
Για τροφοδοσία NO στον καταλύτη έχει παρατηρηθεί βιβλιογραφικά [19], ότι για καταλύτη $5\%\text{RhAl}_2\text{O}_3$ στους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ εμφανίζονται ευδιάκριτες κορυφές στους παρακάτω κυματαριθμούς 1838 και 1740 cm^{-1} και μια πιο ασθενής κορυφή σε κυματαριθμό 1920 cm^{-1} (Εικόνα 4.13). Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ένταση των δυο πρώτων κορυφών μειώθηκε ενώ για το 1920 cm^{-1} παρουσίασε αύξηση έως τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Σε θερμοκρασία άνω των $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ η δυο πρώτες κορυφές είχαν εξαφανιστεί ενώ η κορυφή στον κυματαριθμό 1920 cm^{-1} παρουσίαζε μείωση (Εικόνα 4.13). Η κορυφή στα 1920 cm^{-1} αντιστοιχεί σε Rh-NO^+ , στα 1838 cm^{-1} σε Rh-NO και στον κυματαριθμό 1740 cm^{-1} σε Rh-NO^- [28].



Εικόνα 4.13: Διάγραμμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για τροφοδοσία $\text{NO}(10\text{Torr})$ σε διάφορες θερμοκρασίες για $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; (A) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) $170\text{ }^{\circ}\text{C}$; (C) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; (D) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (E) [19].

Τα πειραματικά μας αποτελέσματα δεν επαληθεύουν τις βιβλιογραφικές μελέτες, ωστόσο πρέπει να ληφθεί υπόψιν η περιεκτικότητα του καταλύτη μας σε Rh που είναι πολύ μικρή 0.12-0.2% συγκριτικά με την βιβλιογραφική. Επομένως συμπεραίνεται ότι σε περίπτωση που με παροχή NO δεν εμφανιστούν κορυφές στην περιοχή 1600-2500cm⁻¹, το NO υπάρχει στην επιφάνεια του καταλύτη αλλά σε μικρές ποσότητες που το καθιστούν μη ανιχνεύσιμο από το όργανο, καθώς σε επακόλουθη τροφοδοσία CO-NO παρατηρείται πειραματικά η δημιουργία ισοκυανίου.

Για την αντίδραση CO-NO στον καταλύτη Rh-Al₂O₃ βιβλιογραφικές μελέτες [19], [20],[18] έχουν δείξει ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στην πρόσδεση του ισοκυανίου στην επιφάνεια του φορέα Al-NCO έχουν κυματαριθμούς 2235cm⁻¹[21], 2254[19], 2265[22] and 2272 cm⁻¹[20]. Με βάση την βιβλιογραφία [19] η για τον σχηματισμό του NCO απαιτούνται Rh⁰ πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Η σημασία του Rh⁰ είναι ότι προσφέροντας ηλεκτρόνια αντισταθμίζοντας τα τροχιακά του NO ευνοεί την δημιουργία αρνητικά φορτισμένου NO⁻ καθιστώντας τον δεσμό αζώτου και οξυγόνου εξαιρετικά ασθενή.

Στην συνέχεια το NCO (isocyanate) μεταφέρεται από το ρόδιο στον φορέα του καταλύτη. Επομένως το ρόδιο Rh συμβάλει στην ενεργοποίηση των αντιδρώντων και στον σχηματισμό του NCO. Τέλος αναφέρει ότι η κορυφή στον κυματαριθμό 2145 cm⁻¹ δεν εμφανίζεται στην τροφοδοσία καθαρού CO ή NO αλλά μόνο κατά την αντίδραση CO-NO στην επιφάνεια του καταλύτη και αντιστοιχεί σε Rh⁰-NCO και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η κορυφή του Al-NCO στον κυματαριθμό 2272 cm⁻¹.

Στα πειράματα μας (Εικόνες 4.5 -4.11) παρατηρούμε ότι η κορυφή στα 2145cm⁻¹ που αντιστοιχεί στο Rh⁰-NCO όντως μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Ενώ η κορυφή 2244 cm⁻¹ αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την υπόθεση της βιβλιογραφίας ότι το NCO μεταναστεύει από το μέταλλο στον φορέα του καταλύτη.

Βάσει των παραπάνω επαληθεύεται ότι τα πειραματικά μας αποτελέσματα (Εικόνες 4.1-4.11) συμβαδίζουν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Εικόνα 4.12 και εξής). Τελικά ο μηχανισμός που προτείνεται είναι ο παρακάτω :

I. Προσρόφηση

- (1) $\text{Rh}^0 + \text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Rh}^0 - \text{CO}$ (linear CO)
(2) $\text{Rh}^+ + 2\text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Rh}^+(\text{CO})_2$ (gem dicarbonyl)
(3) $\text{Rh}^0 + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{Rh}^0 - \text{NO}^-$ (bent NO)
(4) $\text{Rh}^+ + \text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Rh}^+ - \text{CO}$ (linear CO)
(5) $\text{Rh}^0 - \text{CO} + \text{NO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Rh}^0 - \text{NO}^- + \text{CO}(\text{g})$
(6) $\text{Rh}^0 + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{Rh}^0 - \text{NO}^+$ (cationic NO)

II. Οξειδωση

- (7) $\text{Rh}^0 - \text{NO}^- + \text{Rh}^0 \leftrightarrow \text{Rh}^0 - \text{N} + \text{Rh}^0 - \text{O}$
(8) $\text{Rh}^0 - \text{O} + \text{Rh}^0 \leftrightarrow (\text{Rh}^+)_2\text{O}^{2-}$

III. Αναγωγή

- (9) $2\text{Rh}^+(\text{CO})_2 + \text{O}^{2-} \leftrightarrow 2\text{Rh}^0 - \text{CO} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
(10) $2\text{Rh}^0 - \text{CO} + \text{Rh}^0 \leftrightarrow \text{O} \leftrightarrow 2\text{Rh}^0 + \text{CO}_2(\text{g})$
(11) $(\text{Rh}^+)_2\text{O}^{2-} + \text{Rh}^0 \leftrightarrow \text{CO} \rightarrow 3\text{Rh}^0 + \text{CO}_2(\text{g})$

IV. Παραγωγή N_2 και NCO

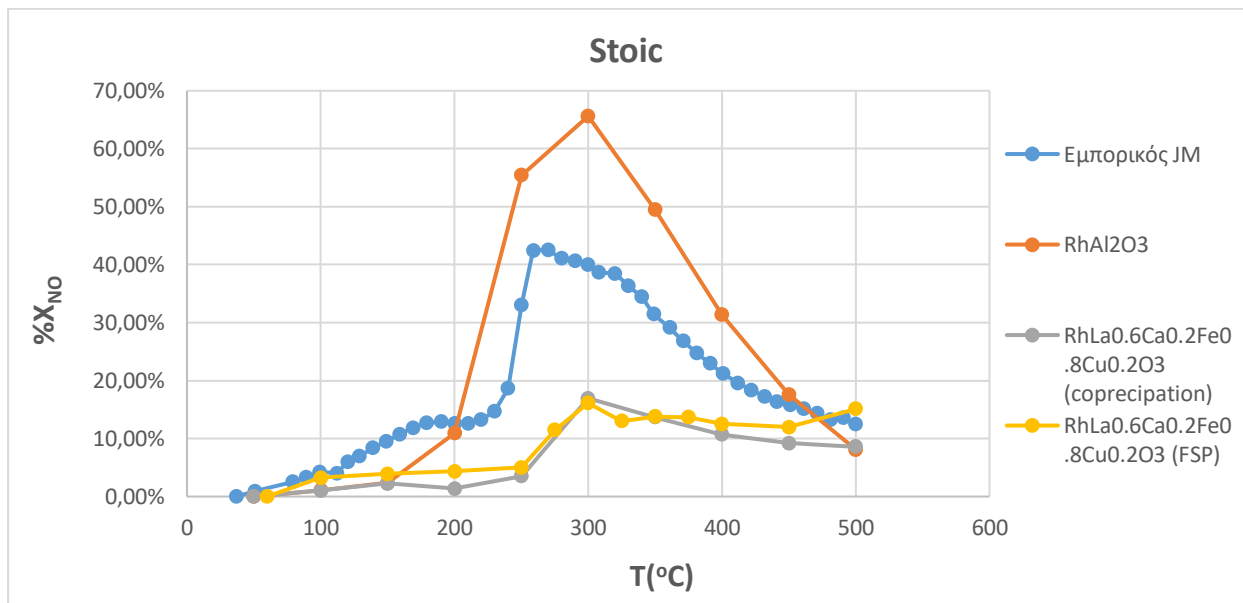
- (12) $\text{Rh}^0 - \text{N} + \text{Rh}^0 - \text{N} \leftrightarrow 2\text{Rh}^0 + \text{N}_2(\text{g})$
(13) $\text{Rh}^0 - \text{N} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Rh}^0 - \text{NCO}$
(14) $\text{Rh}^0 - \text{NCO} + \text{Al} \leftrightarrow \text{Al} - \text{NCO} + \text{Rh}^0$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5.1 Σύγκριση καταλυτών για μείωση εκπεμπόμενων καυσαερίων

Ως κριτήριο της αποδοτικότητας των καταλυτών λαμβάνεται η μετατροπή του μονοξειδίου του αζώτου NO (X_{NO}), διότι η μείωση του συγκεκριμένου ρύπου είναι δυσκολότερη σε σχέση με τους υπόλοιπους και απαιτεί την χρήση πολύτιμων μετάλλων στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες τροφοδοσίας (αρχικές συγκεντρώσεις, ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα) όπως αναφέρθηκαν παραπάνω (Πίνακες 3.1-3.6). Από τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω: $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$ καθώς και $\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (παρασκευασμένος και με τις δυο μεθόδους) εισήχθησαν στον αντιδραστήρα σε μορφή σκόνης. Για τον λόγο αυτό η αποδοτικότητα τους θα συγκριθεί με τον εμπορικό καταλύτη της εταιρίας Johnson Matthey που εισήχθη επίσης υπό μορφή σκόνης. Ενώ για τον μονόλιθο $1\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3(\text{CO precip+FSP}) + \text{Al}_2\text{O}_3(1:1:1)$ σε κορδιερίτη η αποδοτικότητα του θα συγκριθεί με τον εμπορικό μονόλιθο της Johnson Matthey. Η αποδοτικότητα των καταλυτών θα εξετασθεί και ως προς την αναλογία του μίγματος τροφοδοσίας, δηλαδή για στοιχειομετρικό (stoic), για φτωχό σε υδρογονάνθρακες (lean) και πλούσιο σε υδρογονάνθρακες (rich).

Για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας (Πίνακες 3.1-3.2):



Διάγραμμα 5.1: Σύγκριση Καταλυτών (σκόνης) ως προς την μετατροπή X_{NO} (Stoic)

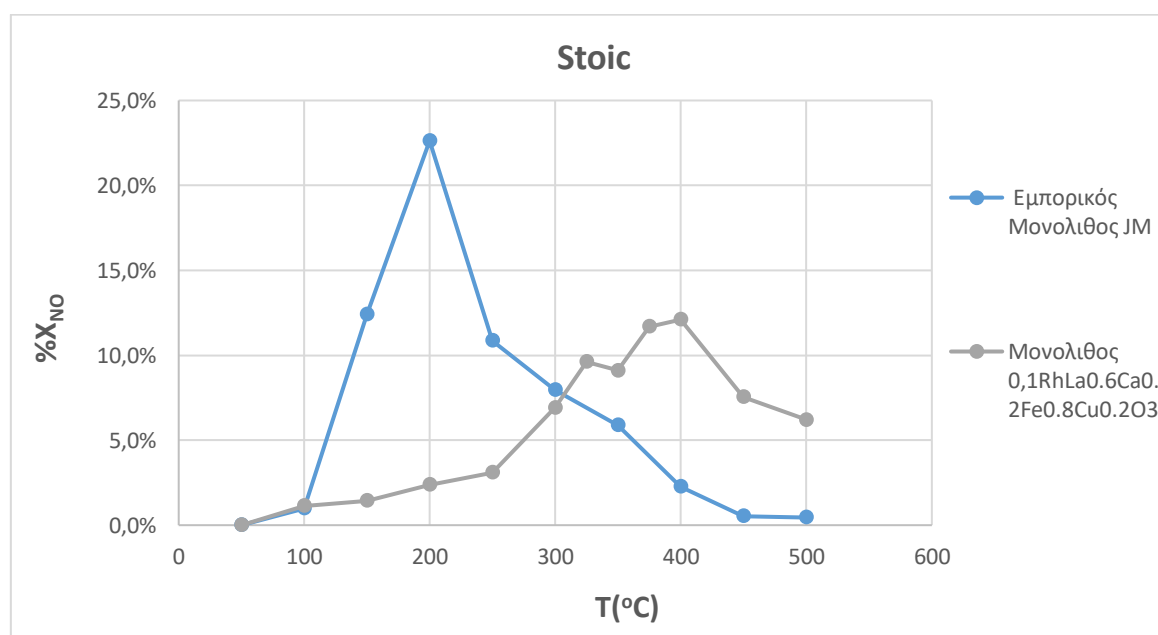
Σε κάθε περίπτωση φαίνεται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα 50-500°C και για στοιχειομετρικό μίγμα τροφοδοσίας ο πιο αποδοτικός

καταλύτης είναι ο RhAl_2O_3 και στη συνέχεια ο εμπορικός καταλύτης. Οι άλλοι δυο καταλύτες δεν κρίνονται τόσο αποδοτικοί για την συγκεκριμένη διεργασία καθώς παρουσιάζουν χαμηλές μετατροπές μικρότερες του 20%. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι παρά την μείωση της περιεκτικότητας του καταλύτη σε πολύτιμα μέταλλα ($0.1\text{RhAl}_2\text{O}_3$) έχουμε μεγαλύτερη αποδοτικότητα από τον εμπορικό καταλύτη

Θερμοκρασιακό Εύρος 50-500 °C	
Καταλύτης	Μέγιστη Μετατροπή X_{NO} (%)
Εμπορικός JM	42.6
0,12-0,2%Rh-Al ₂ O ₃	65.6
0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation)	16.1
0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (FSP)	16.9

Πίνακας 5.1: Σύγκριση καταλυτών(σκόνες)-Σύννομη αποτελεσμάτων(stoic)

Τέλος παρατηρείται ότι ο τρόπος παρασκευής του καταλύτη $0,1\text{RhLa}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την αποδοτικότητα του καθώς και ο καταλύτης για παρασκευή τόσο με συγκαταβύθιση όσο και με πυρόλυση με ψεκασμό φλόγας εμφανίζει παραπλήσια μετατροπή.



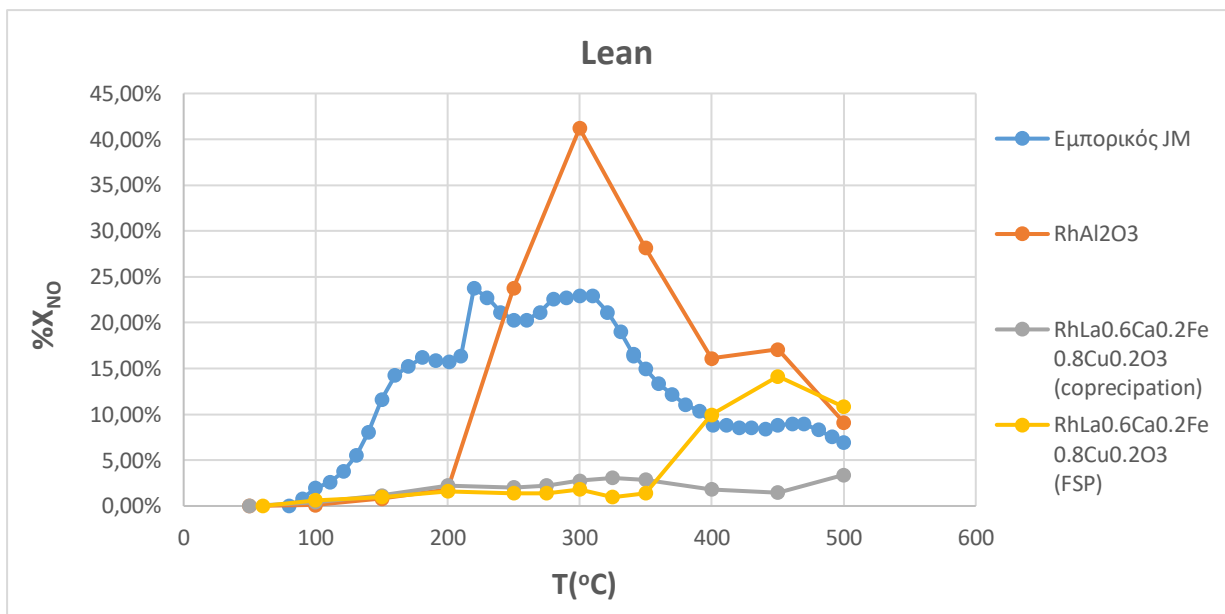
Διάγραμμα 5.2: Σύγκριση Καταλυτών (μονόλιθοι) ως προς την μετατροπή X_{NO} (Stoic)

Από το Διάγραμμα 5.2 παρατηρείται ότι ο εμπορικός μονόλιθος της εταιρίας Johnson Matthey εμφανίζεται πιο αποδοτικός για την μείωση του NO στο μελετούμενο θερμοκρασιακό εύρος. Επιπλέον παρατηρείται διαφορά 200°C στην θερμοκρασία εμφάνισης της μέγιστης μετατροπής

Θερμοκρασιακό Εύρος 50-500 °C	
Καταλύτης	Μέγιστη Μετατροπή X_{NO} (%)
Εμπορικός Μονόλιθος JM	22.6
Μονόλιθος 0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (CO precip-FSP) +Al ₂ O ₃ (1:1:1) σε κορδιερίτη	12.1

Πίνακας 5.2: Σύγκριση καταλυτών(μονόλιθοι)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(stoic)

Για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες(Πίνακες 3.3-3.4):

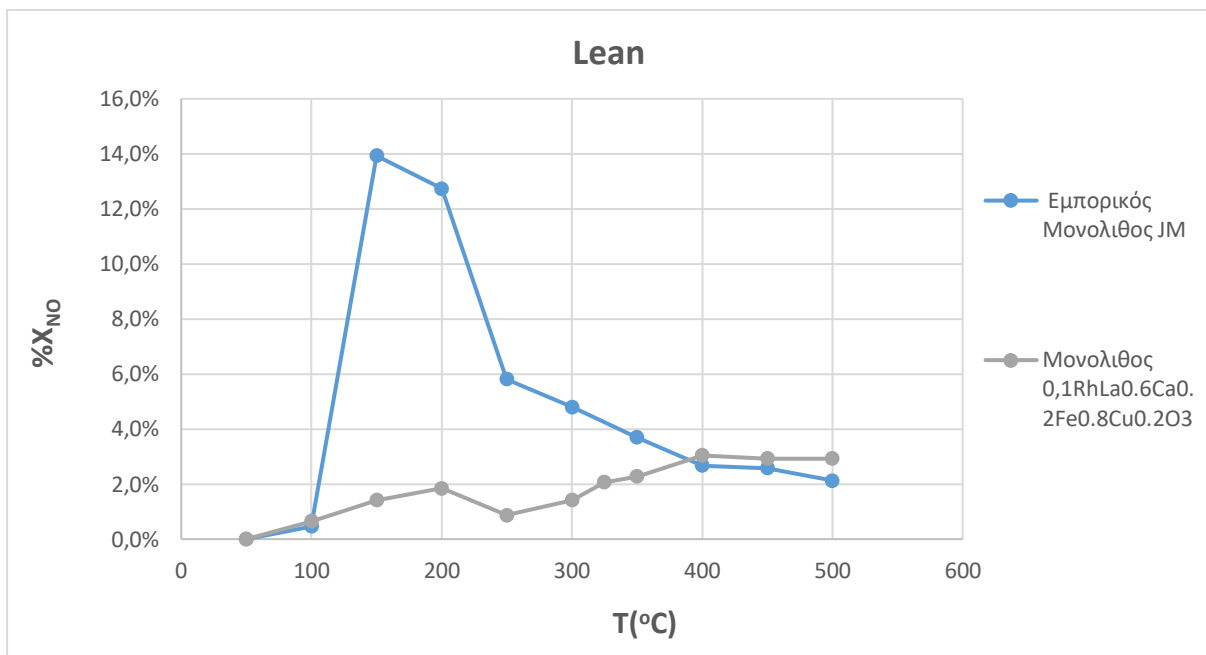


Διάγραμμα 5.3:Σύγκριση Καταλυτών (σκόνες) ως προς την μετατροπή X_{NO} (lean)

Σε κάθε περίπτωση φαίνεται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα 50-500°C και για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες πιο αποδοτικός καταλύτης είναι ο 0.12-0.2%RhAl₂O₃ και στη συνέχεια ο εμπορικός καταλύτης. Οι άλλοι δυο καταλύτες κρίνονται ως μη αποδοτικοί με μετατροπές χαμηλότερες του 15%. Ωστόσο για lean τροφοδοσία παρατηρείται μεγαλύτερη μετατροπή για τον καταλύτη 0,1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ με μέθοδο παρασκευής FSP. Τέλος για lean τροφοδοσία παρατηρούνται χαμηλότερες μετατροπές NO συγκριτικά με την στοιχειομετρία.

Θερμοκρασιακό Εύρος 50-500 °C	
Καταλύτης	Μέγιστη Μετατροπή Χ _{NO} (%)
Εμπορικός Jm	23.7
0,12-0,2%Rh-Al ₂ O ₃	41.2
0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation)	3.4
0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (FSP)	14.15

Πίνακας 5.3: Σύγκριση καταλυτών(σκόνες)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(lean)



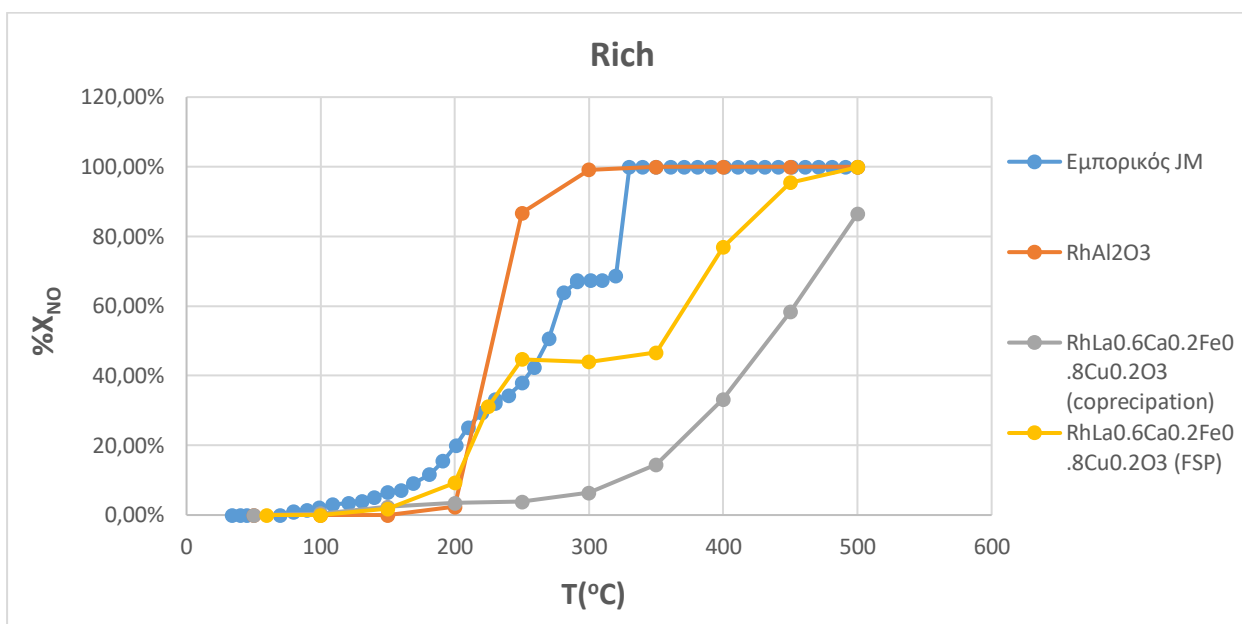
Διάγραμμα 5.4: Σύγκριση Καταλυτών (μονόλιθοι) ως προς την μετατροπή Χ_{NO} (Lean)

Από το Διάγραμμα 5.4 είναι εμφανές ότι ο εμπορικός μονόλιθος κρίνεται ως πιο αποδοτικός. Ο μονόλιθος 0,1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ κρίνεται ως μη αποδοτικός καθώς παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλές μετατροπές.

Θερμοκρασιακό Εύρος 50-500 °C	
Καταλύτης	Μέγιστη Μετατροπή X_{NO} (%)
Εμπορικός Μονόλιθος JM	13.9
Μονόλιθος 0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (CO precip-FSP) +Al ₂ O ₃ (1:1:1) σε κορδιερίτη	3

Πίνακας 5.4: Σύγκριση καταλυτών(μονόλιθοι)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(lean)

Για μίγμα τροφοδοσίας φτωχό σε υδρογονάνθρακες(Πίνακες 3.5-3.6):

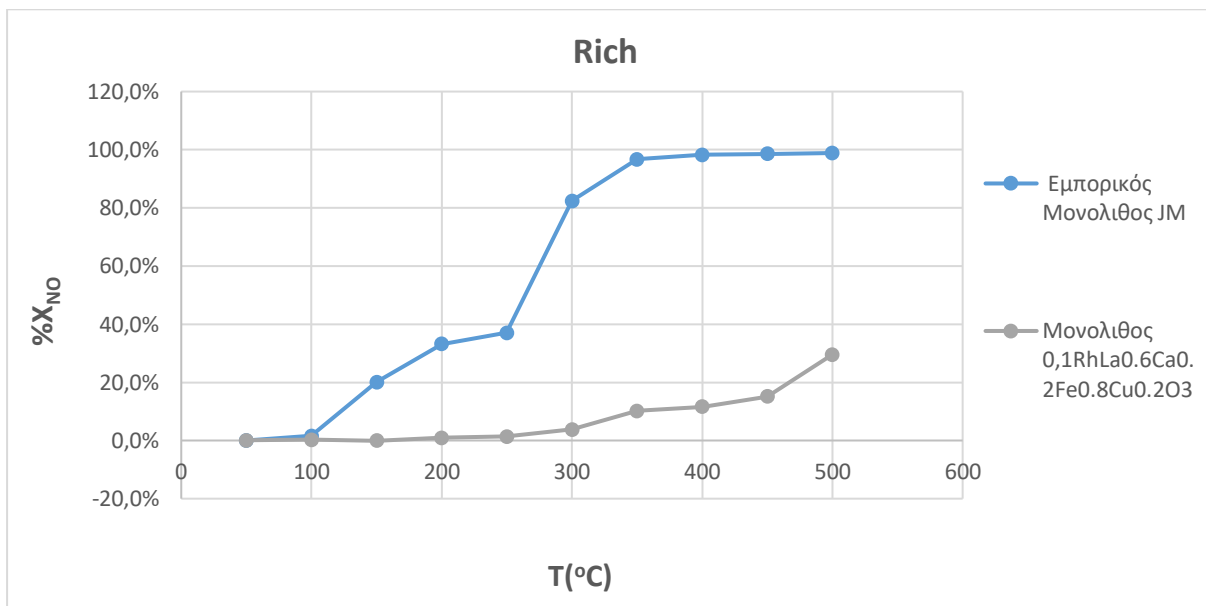


Διάγραμμα 5.5:Σύγκριση Καταλυτών (σκόνες) ως προς την μετατροπή X_{NO} (rich)

Σε κάθε περίπτωση φαίνεται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα 50-500°C και για μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε υδρογονάνθρακες οι πιο αποδοτικοί καταλύτες είναι ο 0.12-0.2%RhAl₂O₃ και ο εμπορικός καταλύτης, καθώς φτάνουν 100% μετατροπή σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες T<350 °C. Σε σχεδόν 100% μετατροπή φτάνει και ο καταλύτης 0,1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ (FSP) και κρίνεται αποδοτικός. Τέλος και ο καταλύτης 0,1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ φτάνει σε υψηλές μετατροπές και θεωρείται εξίσου αποδοτικός. Στο πλούσιο σε υδρογονάνθρακες μίγμα παρατηρούνται οι μεγαλύτερες μετατροπές σε σχέση με τις δύο άλλες συνθήκες τροφοδοσίας. Ακόμα η μέθοδος FSP φαίνεται να οδηγεί σε πιο αποδοτική συμπεριφορά του καταλύτη σε σχέση με την συγκαταβύθιση(coprecipitation)

Θερμοκρασιακό Εύρος 50-500 °C	
Καταλύτης	Μέγιστη Μετατροπή X_{NO} (%)
Εμπορικός Jm	100
0,12-0,2%Rh-Al ₂ O ₃	100
0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (Coprecipitation)	86.5
0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (FSP)	99.8

Πίνακας 5.5: Σύγκριση καταλυτών(σκόνης)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(rich)



Διάγραμμα 5.6: Σύγκριση Καταλυτών (μονόλιθοι) ως προς την μετατροπή X_{NO} (rich)

Από το Διάγραμμα 5.6 είναι εμφανές ότι ο εμπορικός μονόλιθος κρίνεται ως πιο αποδοτικός. Ο μονόλιθος 0,1RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ κρίνεται ως μη αποδοτικός καθώς εμφανίζει χαμηλές μετατροπές για rich σε υδρογονάνθρακες τροφοδοσία.

Θερμοκρασιακό Εύρος 50-500 °C	
Καταλύτης	Μέγιστη Μετατροπή X_{NO} (%)
Εμπορικός Μονόλιθος Jm	98.9
Μονόλιθος 0,1RhLa _{0.6} Ca _{0.2} Fe _{0.8} Cu _{0.2} O ₃ (CO precip- FSP) +Al ₂ O ₃ (1:1:1) σε κορδιερίτη	29.6

Πίνακας 5.6: Σύγκριση καταλυτών(μονόλιθοι)-Σύνοψη αποτελεσμάτων(rich)

Συνολικά και για τις τρεις συνθήκες τροφοδοσίας για τους καταλύτες σε μορφή σκόνης πιο αποδοτικός κρίνεται ο 0.12-0.2%Rh-Al₂O₃, ενώ για τους μονόλιθους ο εμπορικός μονόλιθος της Johnson Matthey. Συμπεραίνουμε, λοιπόν ότι η αποδοτικότητα του καταλύτη δεν εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα του σε πολύτιμα μέταλλα αλλά από ποικίλους παράγοντες όπως ο τρόπος παρασκευής του καταλύτη, η κοκκομετρία του καταλύτη, η διασπορά του πολύτιμου μετάλλου κ.α. Επομένως ναι μεν κρίνεται απαραίτητη η μείωση των πολύτιμων μετάλλων από πλευράς κόστους κατασκευής του καταλύτη αλλά είναι απαραίτητη η εύρεση της «χρυσής τομής» ως προς την σύσταση τους έτσι ώστε ο καταλύτης να παραμένει αποδοτικός.

5.2 Επιλογή κινητικού μοντέλου

Η επιλογή του κινητικού μοντέλου που προσεγγίζει σε βέλτιστο βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα πραγματοποιείται με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του τυπικού σφάλματος εκτίμησης (Κεφ4.1) αλλά και μέσω της γραφικής παράστασης του ρυθμού ως συνάρτηση την συγκέντρωσης εξόδου συγκρίνοντας την απόκλιση των τιμών για πειραματική και θεωρητική εκτίμηση του ρυθμού αντίδρασης. Τα αποτελέσματα παρατίθενται για κάθε θερμοκρασία:

Για σταθερή συγκέντρωση NO:

Θερμοκρασία T=180°C	
Μηχανισμός	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης S
A	11.3281
B	6.0229
Γ	3.2176
Δ	3.1497

Πίνακας 5.7: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=180°C,σταθερό NO

Το μικρότερο σφάλμα εκτίμησης προκύπτει για τον μηχανισμό Δ ,αλλά εξίσου μικρό είναι και για τον μηχανισμό Γ. Από τα διαγράμματα 4.3, 4.7, 4.11 και 4.15 επιβεβαιώνονται τα παραπάνω και το καλύτερο fitting στα πειραματικά δεδομένα εμφανίζεται για τους μηχανισμούς Γ και Δ. Επιλέγεται λοιπόν ο **Μηχανισμός Δ** και ο ρυθμός της αντίδρασης θα γίνει στην συγκεκριμένη θερμοκρασία:

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{4.77 \cdot 10^2 \sqrt{78.7 C_{CO}}}{(1 + 2.17 \cdot 10^4)(1 + \sqrt{78.7 C_{CO}})} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Θερμοκρασία T=190°C	
Μηχανισμός	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης S
A	29.8047
B	9.42223
Γ	15.3394
Δ	18.7275

Πίνακας 5.8: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=190°C, σταθερό NO

Το μικρότερο τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει για τον μηχανισμό B. Από τα διαγράμματα 4.4, 4.8, 4.12 και 4.16 παρατηρείται και για τους τρεις μηχανισμούς B,Γ,Δ καλό fitting στα πειραματικά δεδομένα, ωστόσο επιλέγεται ο **Μηχανισμός B** ως βέλτιστος και ο ρυθμός της αντίδρασης για την συγκεκριμένη θερμοκρασία γίνεται:

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.12 \cdot 10^5 \cdot C_{CO}}{(1 + 1.4 \cdot 10^3 C_{CO})(1 + 4 \cdot 10^3)} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Θερμοκρασία T=200°C	
Μηχανισμός	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης S
A	211.947
B	76.911
Γ	68.7425
Δ	75.6795

Πίνακας 5.9: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=200°C, σταθερό NO

Το μικρότερο τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει για τον μηχανισμό Γ. Από τα διαγράμματα 4.5, 4.9, 4.13 και 4.17 επιβεβαιώνονται τα παραπάνω και επιλέγεται ο **Μηχανισμός Γ** για την συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται:

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{2.93 \cdot 10^1 \sqrt{1.37 \cdot 10^6 C_{CO}}}{(1 + 1.96 \cdot 10^2 + \sqrt{1.37 \cdot 10^6 C_{CO}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Θερμοκρασία T=210°C	
Μηχανισμός	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης S
A	7367.71
B	138.13
Γ	138.77
Δ	234.59

Πίνακας 5.10: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=210°C, σταθερό NO

Το μικρότερο τυπικό σφάλμα εκτίμησης προκύπτει για τον μηχανισμό B. Από τα διαγράμματα 4.6, 4.10, 4.14 και 4.18 παρατηρείται καλό fitting στα πειραματικά δεδομένα τόσο για τον μηχανισμό B όσο και για τον μηχανισμό Γ. Με βάση τα παραπάνω επιλέγεται ο **Μηχανισμός B** και ο ρυθμός γίνεται για την συγκεκριμένη θερμοκρασία :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{1.5 \cdot 10^6 \cdot C_{CO}}{(1 + 1.85 \cdot 10^3 C_{CO})(1 + 9.7 \cdot 10^3)} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Με βάση τα παραπάνω απορρίπτεται ο μηχανισμός Α καθώς εμφανίζει το υψηλότερο τυπικό σφάλμα εκτίμησης και δεν παρουσιάζει σωστό fitting με τα πειραματικά δεδομένα.

Για τις τέσσερις θερμοκρασίες υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης και η ενθαλπία ρόφησης του CO και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Μηχανισμός	Ενέργεια Ενεργοποίησης E _a		Ενθαλπία Ρόφησης CO ΔH _{CO}	
	Kcal/mol	KJ/mol	Kcal/mol	KJ/mol
A	31.16	130.46	-9.16	-38.37
B	28.38	118.84	11.32	47.41
Γ	25.64	107.34	-8.44	-35.34
Δ	21.42	89.68	43.07	180.3

Πίνακας 5.11: Εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης –Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σταθερό NO

Με βάση την βιβλιογραφία [20], η ενέργεια ενεργοποίησης για καταλύτη Rh-Al₂O₃ για διαφορετικές συστάσεις σε Rh παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες:

TABLE 1
Characteristics of the Catalyst Samples

Sample code	Rh loading ^a (wt%)	Dispersion ^b (%)	Particle diameter ^c (nm)
A	0.46	95	1.16
B	2.25	84	1.31
C	2.44	71	1.55
D	5.84	41	2.65
E	11.21	25	4.32

^a As measured by XRF.

^b Calculated assuming an adsorption stoichiometry H:Rh = 1:1.

^c Calculated assuming spherical geometry for the metal particles.

Εικόνα 5.1: Πίνακας χαρακτηριστικών κάθε δείγματος RhAl₂O₃ [20].

TABLE 2
NO Reduction by CO over Rh/Al₂O₃ Catalysts

Sample code	E_a'	E_a''	T.N. (503 K)	T.N. (473 K)	Light-off temp. (K)
A	25	35	4.1×10^{-3}	5.5×10^{-4}	538
B	14	28	4.8×10^{-3}	1.6×10^{-3}	546
C	20	30	4.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}	545
D	22	31	8.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}	532
E	30	35	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-3}	524

Note. E_a' , apparent activation energy (kcal/mol) measured below 498 K; E_a'' , apparent activation energy (kcal/mol) measured above 498 K; and T.N., (moles of NO converted) (moles Rh exposed)⁻¹ s⁻¹.

Εικόνα 5.2: Ενέργεια Ενεργοποίησης για κάθε δείγμα καταλύτη [20].

Ο καταλύτης που μελετάται έχει σύσταση σε Rh 0.12-0.2% και τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 180-210°C. Επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε πειραματικά θα συγκριθεί με την ενέργεια ενεργοποίησης του δείγματος A της βιβλιογραφίας και για μετρήσεις κάτω των 207°C. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην βιβλιογραφία προκύπτει 25kcal/mol. Ακόμα από την βιβλιογραφία [25] προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι για 1%Rh-Al₂O₃ ίση με $E_a=100.5$ kJ/mol. Οι Thus,Oh και Eickel [23] ανέφεραν τιμές ενέργειας ενεργοποίησης 30,32,39 και 37kcal/mol. Οι Pande and Bell αναφέρουν $E_a=24$ kcal/mol για διασπορά 64% σε καταλύτη Rh-Al₂O₃ [24]. Για την ενθαλπία ρόφησης η βιβλιογραφία αναφέρει τιμές από -41.8 έως -133.8 kJ/mol [30] ή -10 έως -170 kJ/mol [25],[31], καθώς θεωρείται εξώθερμη αντίδραση πάνω σε πολύτιμα μέταλλα [29],[30].

Επομένως με βάση τα παραπάνω και τον πίνακα 5.10 παρατηρείται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης που προκύπτει για τον μηχανισμό Γ ανταποκρίνεται καλύτερα στα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το ίδιο ισχύει και για την ενθαλπία ρόφησης εφόσον η τιμή της είναι εντός ορίων που προκύπτουν από την βιβλιογραφία και είναι η μόνη που εμφανίζει αρνητική τιμή(εξώθερμη αντίδραση). Τελικά με βάση τα παραπάνω ο **Μηχανισμός Γ** θεωρείται ο βέλτιστος για την αντίδραση CO-NO σε 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃ για σταθερή συγκέντρωση NO. Η υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης που επιτυγχάνεται επιβεβαιώνει και τον ισχυρισμό ότι δεν παρατηρούνται εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας.

Για σταθερή συγκέντρωση CO:

Θερμοκρασία T=160°C	
Μηχανισμός	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης S
A	6.4814
B	50.668
Γ	2.5306
Δ	50.668

Πίνακας 5.12: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=160°C, σταθερό CO

Το μικρότερο σφάλμα εκτίμησης προκύπτει για τον μηχανισμό Γ. Από τα διαγράμματα 4.28, 4.30, 4.32 και 4.34 επιβεβαιώνονται τα παραπάνω και το καλύτερο fitting στα πειραματικά δεδομένα εμφανίζεται για τους μηχανισμούς Γ και Α. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω επιλέγεται λοιπόν ο **Μηχανισμός Γ** και ο ρυθμός της αντίδρασης προκύπτει στην συγκεκριμένη θερμοκρασία:

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{3.09 \sqrt{6.89 \cdot 10^7 C_{NO}}}{(1 + 5.86 + \sqrt{6.89 \cdot 10^7 C_{NO}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Θερμοκρασία T=180°C	
Μηχανισμός	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης S
A	944.853
B	462.515
Γ	39.299
Δ	462.15

Πίνακας 5.13: Επιλογή κινητικού μοντέλου-Σύνοψη αποτελεσμάτων για T=180°C, σταθερό CO

Το μικρότερο σφάλμα εκτίμησης προκύπτει για τον μηχανισμό Γ. Από τα διαγράμματα 4.29, 4.31, 4.33 και 4.35 επιβεβαιώνονται τα παραπάνω και το καλύτερο

fitting στα πειραματικά δεδομένα εμφανίζεται για τον μηχανισμό Γ. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω επιλέγεται λοιπόν ο **Μηχανισμός Γ** και ο ρυθμός της αντίδρασης προκύπτει στην συγκεκριμένη θερμοκρασία:

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{7.95 \sqrt{1.32 \cdot 10^7 C_{NO}}}{(1 + 6.68 \cdot 10^1 + \sqrt{1.32 \cdot 10^7 C_{NO}})^2} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{καταλυτη}}}$$

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι μηχανισμοί Β και Δ εμφάνιζαν αρνητικές τιμές στις σταθερές του ρυθμού για μικρές αρχικές τιμές, κάτι το οποίο δεν ευσταθεί φυσικά γιατί οι σταθερές της αντίδρασης είναι θετικοί αριθμοί. Προκειμένου να εξασφαλιστεί λοιπόν η θετική τιμή των σταθερών δοκιμάστηκαν νέες αρχικές τιμές που οδήγησαν στην μορφή των διαγραμμάτων 4.30, 4.31, 4.34 και 4.35 που οδηγεί στην απόρριψη των δύο αυτών μηχανισμών καθώς δεν κάνουν σωστό fitting στα πειραματικά δεδομένα. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα και από τις τιμές της ενθαλπίας ρόφησης NO στον πίνακα

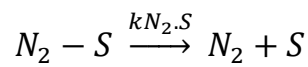
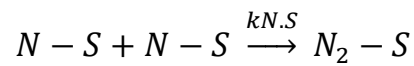
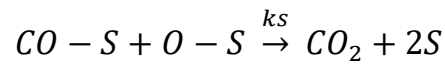
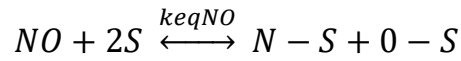
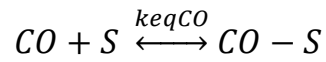
Για τις δυο θερμοκρασίες υπολογίζονται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καθώς και η ενθαλπία ρόφησης του NO. Τα αποτελέσματα συνοπτικά παρουσιάζονται παρακάτω:

Μηχανισμός	Ενέργεια Ενεργοποίησης Ea		Ενθαλπία Ρόφησης NO ΔH _{NO}	
	Kcal/mol	KJ/mol	Kcal/mol	KJ/mol
A	28.2373	130.46	50.64	212.04
B	23.35	97.77	417.3	1747.16
Γ	29.05	121.62	-68.62	-287.3
Δ	23.35	89.68	417.3	1747.16

Πίνακας 5.14: Εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης –Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σταθερό CO

Με βάση τις τιμές του τυπικού σφάλματος εκτίμησης, των διαγραμμάτων του ρυθμού ως συνάρτηση της συγκέντρωσης εξόδου καθώς και δεδομένου των βιβλιογραφικών τιμών για την ενέργεια ενεργοποίησης και τις ενθαλπίες προσρόφησης των αντιδρώντων που αναφέρθηκαν επιλέγεται ο **Μηχανισμός Γ** για την έκφραση της κινητικής της αντίδρασης CO-NO σε 0.12-0.2%Rh-Al₂O₃ για σταθερή συγκέντρωση CO.

Με βάση λοιπόν τα όσα αναφέρθηκαν ο μηχανισμός της αντίδρασης CO-NO για 0.12-0.2%RhAl₂O₃ είναι:



Και η γενική έκφραση του ρυθμού είναι :

$$r_{\text{reaction1}} = \frac{K \cdot k_{eqCO} C_{CO} \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}}}{(1 + k_{eqCO} C_{CO} + \sqrt{k_{eqNO} C_{NO}})^2}$$

Αν θεωρηθεί η υπάρξει όχι μόνο Rh αλλά Rh^{+1} και Rh^0 και με βάση την μελέτη του καταλύτη με την μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier ο μηχανισμός γίνεται :

I. Προσρόφηση

- (1) $Rh^0 + CO(g) \leftrightarrow Rh^0 - CO$ (linear CO)
 (2) $Rh^+ + 2CO(g) \leftrightarrow Rh^+(CO)_2$ (gem dicarbonyl)
 (3) $Rh^0 + NO(g) \rightarrow Rh^0 - NO^-$ (bent NO)
 (4) $Rh^+ + CO(g) \leftrightarrow Rh^+ - CO$ (linear CO)
 (5) $Rh^0 - CO + NO(g) \leftrightarrow Rh^0 - NO^- + CO(g)$
 (6) $Rh^0 + NO(g) \rightarrow Rh^0 - NO^+$ (cationic NO)

II. Οξείδωση

- (7) $Rh^0 - NO^- + Rh^0 \leftrightarrow Rh^0 - N + Rh^0 - O$
 (8) $Rh^0 - O + Rh^0 \leftrightarrow (Rh^+)_2O^{2-}$

III. Αναγωγή

- (9) $2Rh^+(CO)_2 + O^{2-} \leftrightarrow 2Rh^0 - CO + CO_2(g) + CO(g)$
 (10) $2Rh^0 - CO + Rh^0 \leftrightarrow O \leftrightarrow 2Rh^0 + CO_2(g)$
 (11) $(Rh^+)_2O^{2-} + Rh^0 \leftrightarrow CO \rightarrow 3Rh^0 + CO_2(g)$

IV. Παραγωγή N_2 και NCO

- (12) $Rh^0 - N + Rh^0 - N \leftrightarrow 2Rh^0 + N_2(g)$
 (13) $Rh^0 - N + CO \leftrightarrow Rh^0 - NCO$
 (14) $Rh^0 - NCO + Al \leftrightarrow Al - NCO + Rh^0$

4.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στην μελέτη των καταλυτών περιορισμένης σύστασης σε πολύτιμα μέταλλα και στην σύγκριση της δραστηρότητάς τους με εμπορικούς καταλύτες υψηλής σύστασης σε αυτά. Έγινε χρήση των παρακάτω καταλυτών:

- ✓ Εμπορικός Καταλύτης Johnson Matthey , σε μορφή σκόνης
- ✓ Εμπορικός Μονόλιθος Johnson Matthey
- ✓ 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃
- ✓ Περοβσκίτης 0.1%RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ Johnson Matthey σε μορφή σκόνης με δυο μεθόδους παρασκευής, συγκαταβύθιση και πυρόλυση ψεκασμού φλόγας
- ✓ Μονόλιθος Johnson Matthey, με 0.1 RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ και Al₂O₃ σε αναλογία (1:1:1) σε κορδιερίτη

Σε όλους τους παραπάνω καταλύτες έγινε μελέτη του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας τους σε συνθήκες πρότυπου κινητήρα αυτοκινήτου με σκοπό την εύρεση της αποδοτικότητας συγκριτικά με τους καταλύτες του εμπορίου. Συγκεκριμένα για τον καταλύτη 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃, όντας ο πιο αποδοτικός δόθηκε έμφαση στην μελέτη της κινητικής της αντίδρασης CO-NO και την εύρεση του μηχανισμού που να την περιγράφει με τον βέλτιστο τρόπο. Ακόμα βρέθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καθώς και οι ρυθμοί ρόφησης του NO και CO. Ο μηχανισμός που επιλέχθηκε μέσω της μεθόδου της μη γραμμικής παλινδρόμησης επιβεβαιώθηκε με μελέτη του καταλύτη με την μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR).

Προς περαιτέρω μελέτη της διεργασίας προτείνεται:

- ✓ Η επανάληψη των πειραμάτων της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR), για υψηλότερες συγκεντρώσεις μίγματος CO-NO στην στοιχειομετρία καθώς αναμένονται πιο ισχυρές ροφήσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Ενδέχεται, επομένως, να παρατηρηθούν ξεκάθαρες κορυφές που να αντιστοιχούν στην ρόφηση του CO και του NO σε χαμηλές θερμοκρασίες και όχι μόνο τα προϊόντα της αντίδρασης.
- ✓ Η δοκιμή διαφορετικών καταλυτών όσων αφορά αφορά την σύσταση τους σε πολύτιμα μέταλλα, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη δραστηρότητα για περιορισμένη σύσταση σε αυτά.
- ✓ Η επανάληψη των πειραμάτων της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Αντίστροφο Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR), με όργανο μεγαλύτερης ευαισθησίας ανιχνευτή. Με τον τρόπο αυτό θα επιβεβαιωθεί ο προτεινόμενος μηχανισμός.
- ✓ Διεξαγωγή πειραμάτων με προσθήκη οξυγόνου στην αντίδραση CO-NO για την μελέτη της επίδρασης του στην κινητική της αντίδρασης και κατά επέκταση στον

μηχανισμό αλλά και στην προσρόφηση και εκρόφηση των αντιδρώντων στον καταλύτη 0.12-0.2% Rh-Al₂O₃.

- ✓ Τέλος δοκιμή διαφορετικού υποστρώματος στον καταλύτη Rh-Al₂O₃, διατηρώντας χαμηλή την σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα, για μελέτη της δραστηριότητάς του αλλά και της κινητικής της αντίδρασης CO-NO στην επιφάνειά του.

Βιβλιογραφία

- [1] Heck R. M., Frrauto R. J., «Auto exhaust catalysis», Encyclopedia of catalysis, John Willey & Sons, New York, 2012, pp. 1-40.
- [2] Mooney J. J., «Emission control automotive», Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 10, 2012, pp. 30-62.
- [3] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης., «Ατμοσφαιρική Ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» , Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα.
- [4] Guido Busca, «Heterogeneous Catalytic Materials», Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Materials.
- [5] H. Scott Fogler., «Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Αντιδραστήρων», εκδόσεις Τζιόλα, 2017, Κεφάλαιο 10, σελίδες 834-850.
- [6] Octave Levenspiel., « Μηχανική Χημικών Διεργασιών», εκδόσεις Κωσταράκη, 2011, Κεφάλαιο 17, σελίδες 430-433.
- [7] Hong H. Lee, « Heterogeneous Reactor Design», εκδόσεις Butterworth, 1985, Κεφάλαιο 1, σελίδες 3-10.
- [8] Ξενοφών Ε. Βερούκιος, «Κινητική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων».
- [9] Palucka, Tim., «Doing the Impossible». Invention & Technology, (Winter 2004).
- [10] Erwin M. Rosen., « The Catalytic Converter», Peternsen Publishing, New York, 1975 pp 493.
- [11] «General Motors Believes it has an Answer to the Automotice Air Pollution Problem», The Blade: Toledo, Ohio, 12 September 1974.
- [12] «Catalytic Converter Heads Auto Fuel Economy Efforts». The Milwaukee Sentinel. 11 November 1974.
- [13] Martin Votsmeier, Thomas Kreuzer, Jürgen Gieshoff, Gerhard Lepperhoff.« Automobile Exhaust Control», in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH 2002.
- [14] Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. «Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis», (1999), *Catalysis Today* **50** (2): pp. 285–298.

- [15] Brandt Erich, Wang Yanying, Grizzle Jessy., «Dynamic Modeling of a Three Way Catalyst for SI Engine Exhaust Emission Control». (2000)., *IEEE Transactions on Control Systems Technology* **8** (5): pp.767–776.
- [16] Walsh Bryan, «Norilsk, Russia». , *The World's Most Polluted Places (Time)*, (12 September 2007).
- [17] Min Li, X.Yu, Y.Cao, S.Liu, D.Weng and R.Ran., «NO reduction by CO over Rh/Al₂O₃ and Rh/AlPO₄ catalysts: Metal-support interaction and thermal aging», Tsinghua University, Beijing China, *Journal of Colloid and Interface Science* **408**, (2013), pp.157-163.
- [18] Khalid A. Almusaiter and Steven S C. Chuand, « Infrared Characterization of Rh Surface States and Their Adsorbates during the NO-CO Reaction», The University of Akron, Akron Ohio, *J. Phys.Chem* **104**, (2000), pp.2265-2272.
- [19] F.Solymosi and J.Sarkany, « An Infrared Study of the surface inteactions between NO and CO on Rh/Al₂O₃ catalyst », The University Steged, Hungary, *Surface Science* **3**, (1979), pp.68-82.
- [20] J.Kaspar, C.de Leitenburg, P. Fornasiero, A.Trovarelli, M.Graziani, , «NO Reduction by CO over Rh/Al₂O₃. Effects of Rhodium Dispersion on the Catalytic Properties », University of Udine, Udine Italy, *Journal of Catalysis* **146**, (1994), pp.136-143.
- [21] M.L. Unland, *J. Catalysis* **31**(1973), pp.459.
- [22] H. Arai and H. Tominaga, *J. Catalysis* (1976)1, pp.31.
- [23] Oh, S. H., and Eickel, C. C., *J. Catal.* **128**, (1990), pp.526 .
- [24] Pande, N. K., and Bell, A. T., *J. Catal.* **98**, (1986), pp.7.
- [25]. Hecker, W. C., and Bell, A. T., *J. Catal.* **84**, (1983), pp.200.
- [26]] E. Jobson, Private communication (2003).
- [27] Νικολακόπουλος Σπυρίδων, « Καταλυτικές διεργασίες μεθανοποίησης CO₂», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ιούνιος 2016.
- [28] P. Granger, H. Praliaud, J. Billy, L. Leclercq and G. Leclercq, « Infrared investigation of the transformation of NO over supported Pt- and Rh-based three-way catalysts», *Surf. Interface Anal* **34**, (2002), pp.92-96.
- [29] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 6447.

[30] P.Granger, J.J.Lecomte, L.Leclercq, G. Leclercq, «An attempt at modelling the activity of Pt-Rh/Al₂O₃ three-way catalysts in the CO+NO reaction», Applied Catalysis A: General **208**, (2001), pp.369-379.

[31] Maroto-Valiente, A.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Catal. Today 2004, 93–95 567-574.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μετατροπής των αντιδρώντων αερίων από την μελέτη του θερμοκρασιακού εύρους (50-500°C) για κάθε καταλύτη.

T (°C)	NO	CO	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
37	0,00%	8,10%	3,25%	2,58%	4,24%
51	0,95%	4,42%	0,53%	-0,35%	0,98%
79	2,54%	2,57%	1,19%	0,33%	1,61%
89	3,28%	0,35%	1,32%	-0,62%	2,25%
99	4,24%	0,24%	2,03%	1,24%	2,71%
112	4,03%	0,00%	-0,78%	-1,63%	-0,14%
120	5,93%	0,52%	-0,84%	-1,24%	0,41%
129	6,99%	0,88%	-0,36%	-0,84%	0,15%
139	8,37%	-1,42%	0,22%	-0,37%	1,29%
149	9,53%	-1,55%	0,38%	-0,40%	1,07%
159	10,70%	0,47%	-0,31%	-8,28%	1,65%
169	11,86%	2,24%	-0,76%	-1,12%	-0,56%
179	12,71%	5,96%	-1,38%	-1,43%	-0,15%
190	12,92%	9,27%	-2,07%	-2,06%	-0,73%
200	12,61%	12,88%	-2,09%	-1,49%	-0,95%
210	12,61%	17,88%	0,71%	0,78%	1,17%
220	13,24%	23,76%	-0,97%	0,63%	3,16%
230	14,73%	32,41%	-3,23%	1,01%	-1,93%
240	18,64%	47,69%	-2,75%	7,03%	-1,34%
250	33,05%	90,50%	-4,60%	95,14%	-1,93%
259	42,48%	96,11%	-1,98%	99,94%	0,85%

270	42,59%	96,45%	-8,87%	100,00%	-4,81%
280	41,10%	96,50%	-1,20%	100,00%	1,05%
290	40,68%	96,67%	-1,41%	100,00%	2,85%
300	40,04%	97,57%	-1,04%	100,00%	4,78%
308	38,67%	98,20%	-3,01%	100,00%	4,85%
320	38,45%	97,99%	0,20%	100,00%	9,62%
330	36,34%	98,11%	-0,56%	100,00%	10,78%
340	34,43%	97,96%	-0,28%	100,00%	12,55%
349	31,46%	97,46%	-0,90%	100,00%	13,64%
361	29,13%	97,84%	-1,38%	100,00%	17,51%
371	26,80%	98,23%	0,76%	100,00%	22,14%
381	24,79%	97,74%	0,45%	100,00%	25,50%
391	22,99%	97,23%	2,25%	100,00%	31,04%
401	21,19%	97,43%	1,44%	100,00%	36,78%
412	19,60%	97,49%	0,62%	100,00%	43,59%
422	18,33%	97,63%	1,92%	100,00%	51,65%
432	17,27%	97,27%	4,79%	100,00%	58,89%
441	16,31%	97,14%	3,21%	100,00%	65,20%
451	15,78%	96,84%	4,29%	100,00%	71,61%
461	15,15%	96,68%	7,82%	100,00%	77,48%
471	14,41%	96,76%	11,01%	100,00%	84,18%
481	13,24%	96,77%	3,97%	100,00%	80,53%
491	13,56%	96,62%	7,83%	100,00%	80,53%
500	12,50%	96,74%	9,73%	100,00%	88,52%

Πίνακας Π.1.1: Πειραματικά αποτελέσματα για τον εμπορικό καταλύτη Johnson Matthey για stoic μίγμα

T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
80	0	0,58%	1,60%	4,87%	0,40%
90	0,82%	-0,12%	1,67%	0,46%	1,95%
100	1,96%	1,28%	5,76%	4,48%	5,88%
111	2,62%	0,34%	2,74%	1,24%	2,76%
121	3,76%	0,12%	0,97%	-0,63%	0,36%
131	5,57%	-1,30%	1,25%	-0,48%	-0,85%
140	8,02%	3,35%	1,30%	-0,16%	1,05%
150	11,62%	4,81%	1,14%	-0,45%	1,09%
160	14,24%	7,82%	3,23%	1,34%	1,83%
170	15,22%	10,86%	1,73%	3,10%	0,42%
181	16,20%	15,53%	1,47%	0,45%	1,33%
191	15,88%	22,88%	2,53%	1,52%	1,67%
201	15,71%	32,89%	-9,45%	-0,45%	-1,45%
210	16,37%	50,03%	0,80%	2,97%	-0,63%
220	23,73%	76,80%	0,98%	93,88%	0,75%
230	22,75%	91,28%	4,81%	100,00%	4,04%
240	21,11%	91,60%	0,45%	100,00%	0,58%
250	20,30%	92,16%	0,22%	100,00%	0,57%
260	20,30%	92,16%	0,29%	100,00%	1,07%
270	21,11%	92,41%	-0,28%	100,00%	0,31%
280	22,59%	92,66%	-0,45%	100,00%	0,61%
290	22,75%	92,63%	-1,61%	100,00%	8,62%
300	22,91%	92,60%	-0,17%	100,00%	2,22%
310	22,91%	92,60%	0,51%	100,00%	4,03%

321	21,11%	93,00%	0,47%	100,00%	5,26%
331	18,99%	92,55%	-0,15%	100,00%	6,77%
341	16,37%	93,22%	6,77%	100,00%	8,94%
341	16,54%	93,64%	0,43%	100,00%	8,57%
350	14,94%	92,99%	-0,26%	100,00%	10,26%
360	13,33%	93,48%	0,27%	100,00%	11,71%
370	12,15%	93,44%	2,36%	100,00%	17,00%
380	11,08%	93,04%	1,89%	100,00%	23,84%
391	10,33%	93,19%	1,79%	100,00%	29,02%
401	8,84%	93,56%	2,58%	100,00%	36,75%
411	8,84%	93,13%	4,09%	100,00%	45,97%
421	8,52%	93,02%	5,49%	100,00%	57,00%
430	8,52%	93,02%	7,63%	100,00%	67,04%
441	8,41%	92,95%	10,65%	100,00%	76,35%
450	8,84%	92,96%	12,84%	100,00%	81,75%
461	8,94%	92,93%	18,30%	100,00%	89,44%
470	8,94%	92,50%	23,29%	100,00%	92,72%
481	8,30%	92,71%	31,78%	100,00%	97,05%
491	7,55%	92,25%	39,33%	100,00%	98,78%
500	6,91%	92,37%	45,28%	100,00%	100,00%

Πίνακας Π.1.2: Πειραματικά αποτελέσματα για τον εμπορικό καταλύτη Johnson Matthey για lean μίγμα

T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
34	0,00%	4,06%	2,64%	2,31%	2,83%
40	0,00%	3,60%	2,80%	2,47%	3,30%
45	0,00%	3,37%	2,32%	2,02%	2,64%
70	0,00%	2,90%	1,26%	0,97%	1,73%
80	0,81%	2,12%	-7,05%	-0,50%	-0,22%
80	1,05%	2,24%	6,30%	-0,42%	0,73%
90	1,45%	2,50%	0,00%	-0,49%	5,58%
99	2,10%	-0,82%	-0,20%	-0,58%	-5,39%
109	3,07%	0,00%	-3,78%	-0,46%	0,21%
121	3,39%	0,19%	-6,95%	-0,42%	0,72%
131	4,03%	0,58%	0,18%	-0,25%	0,31%
140	5,16%	0,45%	0,54%	5,06%	1,04%
150	6,45%	2,39%	-0,36%	-0,61%	0,23%
160	7,10%	3,70%	3,78%	7,61%	0,83%
169	9,03%	4,64%	0,78%	0,62%	1,38%
181	11,61%	6,66%	0,78%	0,62%	1,38%
191	15,48%	8,99%	1,39%	1,43%	1,10%
201	20,00%	12,87%	2,89%	3,30%	3,08%
210	25,16%	19,22%	0,26%	0,61%	0,23%
220	29,36%	27,77%	0,18%	0,84%	0,12%
230	32,10%	40,90%	1,02%	2,92%	1,86%
230	33,17%	46,00%	0,97%	2,07%	0,92%
240	34,36%	57,32%	-0,24%	3,88%	0,60%
250	37,90%	69,65%	1,71%	10,98%	0,87%
259	42,42%	78,52%	-0,90%	17,84%	8,98%

270	50,65%	88,11%	5,71%	42,81%	6,83%
281	63,87%	95,03%	-1,78%	82,75%	0,48%
291	66,94%	97,92%	-2,03%	100,00%	3,11%
291	67,43%	97,18%	0,51%	100,00%	3,82%
301	67,43%	97,83%	-0,18%	100,00%	4,36%
310	67,43%	98,06%	0,77%	100,00%	28,80%
320	68,73%	98,27%	-0,42%	100,00%	71,55%
330	99,99%	96,89%	2,73%	100,00%	85,02%
340	99,99%	96,48%	4,39%	100,00%	91,33%
350	100,00%	96,14%	4,37%	100,00%	95,67%
361	100,00%	95,67%	7,00%	100,00%	99,59%
371	100,00%	95,27%	11,86%	100,00%	99,96%
381	100,00%	94,87%	16,87%	100,00%	100,00%
391	100,00%	94,69%	18,41%	100,00%	100,00%
401	100,00%	94,52%	27,09%	100,00%	100,00%
411	100,00%	94,00%	36,71%	100,00%	100,00%
421	100,00%	93,37%	43,54%	100,00%	100,00%
431	100,00%	92,62%	55,77%	100,00%	100,00%
441	100,00%	91,87%	64,42%	100,00%	100,00%
451	100,00%	91,35%	72,26%	100,00%	100,00%
461	100,00%	90,31%	79,41%	100,00%	100,00%
471	100,00%	89,44%	84,93%	100,00%	100,00%
481	100,00%	88,81%	91,01%	100,00%	100,00%
491	100,00%	87,94%	94,15%	100,00%	100,00%
500	100,00%	87,02%	97,48%	100,00%	100,00%

Πίνακας Π.1.3: Πειραματικά αποτελέσματα για τον εμπορικό καταλύτη Johnson Matthey για rich μίγμα

JM monolith STOIC					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	1,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
150	12,4%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
200	22,6%	22,9%	0,0%	0,5%	0,0%
250	10,9%	97,7%	0,0%	91,0%	0,0%
300	8,0%	95,2%	0,3%	95,6%	0,0%
350	5,9%	100,1%	1,4%	97,6%	21,3%
400	2,3%	100,0%	6,5%	98,2%	44,9%
450	0,5%	100,0%	22,0%	98,8%	63,3%
500	0,5%	100,0%	40,6%	99,5%	74,1%

Πίνακας Π1.4: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθο Johnson Matthey σε stoic αναλογία μίγματος

JM monolith LEAN					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	0,5%	1,2%	0,0%	0,0%	0,0%
150	13,9%	0,5%	0,0%	0,0%	0,0%
200	12,7%	78,2%	0,0%	10,1%	0,0%
250	5,8%	100,0%	0,0%	91,2%	0,0%
300	4,8%	100,0%	0,0%	95,9%	2,9%
350	3,7%	100,0%	1,7%	98,2%	13,9%
400	2,7%	100,0%	10,5%	99,1%	47,5%
450	2,6%	100,0%	28,5%	99,6%	69,8%
500	2,1%	100,0%	49,6%	100,1%	79,7%

Πίνακας Π1.5: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθο Johnson Matthey σε lean αναλογία μίγματος

JM monolith RICH					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	1,6%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
150	20,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
200	33,1%	23,5%	0,0%	0,0%	0,0%
250	37,1%	85,5%	0,0%	41,7%	0,3%
300	82,3%	91,5%	0,6%	91,9%	36,4%
350	96,7%	93,8%	5,9%	95,7%	68,3%
400	98,3%	92,7%	24,4%	97,2%	87,2%
450	98,5%	88,7%	61,2%	98,1%	91,8%
500	98,9%	83,4%	82,6%	98,5%	93,1%

Πίνακας Π1.6: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθο Johnson Matthey σε rich αναλογία μίγματος

STOIC					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	1,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
150	2,4%	0,4%	0,0%	0,0%	0,0%
200	10,9%	11,3%	0,0%	0,0%	0,0%
250	55,5%	95,8%	0,0%	24,0%	0,0%
300	65,6%	96,4%	0,0%	97,5%	0,0%
350	49,5%	100,0%	0,0%	100,0%	6,1%
400	31,3%	100,0%	0,0%	100,0%	37,3%
450	17,6%	100,0%	9,1%	100,0%	100,0%
500	8,1%	100,0%	39,6%	100,0%	100,0%

Πίνακας Π1.7: Πειραματικά Αποτελέσματα για Rh/Al₂O₃ σε stoic αναλογία μίγματος

LEAN					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
150	0,8%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
200	1,8%	0,0%	0,0%	0,2%	0,0%
250	23,8%	87,1%	0,0%	7,2%	0,0%
300	41,2%	99,0%	0,0%	56,7%	0,0%
350	28,2%	100,0%	0,5%	100,0%	21,3%
400	16,1%	100,0%	1,3%	100,0%	89,3%
450	17,1%	100,0%	19,5%	100,0%	100,0%
500	9,1%	100,0%	44,4%	100,0%	100,0%

Πίνακας Π1.8: Πειραματικά Αποτελέσματα για Rh/Al₂O₃ σε lean αναλογία μίγματος

RICH					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
150	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
200	2,4%	0,7%	0,0%	0,9%	0,6%
250	86,7%	97,0%	0,0%	98,0%	0,8%
300	99,1%	99,6%	0,0%	100,0%	9,6%
350	100,0%	95,0%	0,0%	100,0%	34,9%
400	100,0%	92,2%	2,2%	100,0%	43,7%
450	100,0%	89,8%	3,3%	100,0%	47,0%
500	100,0%	88,1%	6,8%	100,0%	63,7%

Πίνακας Π1.9: Πειραματικά Αποτελέσματα για Rh/Al₂O₃ σε rich αναλογία μίγματος

STOIC					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	1,1%	1,0%	0,4%	0,3%	0,0%
150	2,2%	0,7%	-0,1%	0,0%	0,2%
200	1,4%	11,9%	0,0%	0,2%	0,8%
250	3,5%	48,2%	-0,9%	3,6%	-1,5%
300	16,9%	100,0%	-2,1%	58,1%	-1,7%
350	13,7%	100,0%	-1,3%	76,2%	1,9%
400	10,7%	100,0%	-1,7%	89,9%	20,4%
450	9,2%	100,0%	0,5%	95,7%	59,3%
500	8,6%	100,0%	12,0%	99,6%	89,3%

Πίνακας Π1.10: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ (Coprecipitation) σε stoic αναλογία μίγματος.

LEAN					
T(°C)	NO	CO	CH4	C3H6	C3H8
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	0,4%	-2,8%	1,0%	0,9%	0,5%
150	1,2%	0,9%	0,6%	0,7%	1,0%
200	2,2%	8,0%	1,5%	1,6%	1,4%
250	2,0%	28,0%	0,4%	3,8%	0,4%
275	2,2%	36,3%	-0,8%	7,5%	0,9%
300	2,8%	45,7%	-0,4%	15,8%	-0,4%
325	3,1%	56,9%	-1,7%	23,5%	-0,8%
350	2,9%	65,8%	-1,6%	31,1%	1,5%
400	1,8%	74,2%	-1,1%	49,7%	19,6%
450	1,5%	77,8%	2,3%	77,1%	50,1%

500	3,4%	80,8%	12,8%	91,1%	72,6%
-----	------	-------	-------	-------	-------

Πίνακας Π1.11: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ (Coprécipitation) σε lean αναλογία μίγματος.

RICH					
T(°C)	NO	CO	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
50	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
100	0,4%	-0,1%	0,0%	0,0%	0,0%
150	2,4%	-0,4%	0,0%	0,0%	0,0%
200	3,4%	3,1%	0,0%	-0,1%	0,2%
250	3,8%	26,8%	-0,6%	0,9%	-1,1%
300	6,4%	69,3%	-0,5%	19,7%	-1,0%
350	14,5%	87,2%	0,0%	45,2%	5,7%
400	33,2%	97,6%	0,6%	77,9%	30,5%
450	58,3%	99,9%	3,2%	94,5%	46,1%
500	86,5%	95,5%	8,6%	100,0%	53,3%

Πίνακας Π1.12: Πειραματικά Αποτελέσματα για Johnson Matthey RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ (Coprécipitation) σε rich αναλογία μίγματος.

T(°C)	Conv NO%	Conv CO%	ConvCH ₄ %	ConvC ₃ H ₆ %	ConvC ₃ H ₈ %
60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	3,2	0,2	0,0	0,0	0,0
150	3,9	0,0	-0,3	-0,4	0,9
200	4,3	3,9	-0,7	-0,4	-1,1
250	5,0	32,0	-1,0	5,5	-1,2
275	11,5	54,3	-0,4	16,7	-1,1
300	16,1	71,7	-1,5	30,1	-1,6

325	9,2	83,9	-2,6	37,8	-0,8
350	10,0	85,7	-2,6	53,4	1,1
375	9,9	85,9	-1,9	74,6	8,0
400	8,6	86,9	-0,9	83,4	33,4
450	8,1	88,8	5,5	98,7	88,0
500	11,4	90,8	25,9	100,0	98,9

Πίνακας Π1.13: Πειραματικά Αποτελέσματα για $RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ (Flame Spray Pyrolysis) σε stoic αναλογία μίγματος.

T(°C)	Conv NO%	Conv CO%	ConvCH4%	ConvC3H6%	ConvC3H8%
60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,6	1,3	-1,6	-1,2	-0,8
150	1,0	0,0	-1,5	-0,9	-1,4
200	1,6	8,0	-1,1	-0,9	-0,7
250	1,4	23,5	-2,1	-1,6	-3,0
275	1,4	49,2	-1,9	0,0	-2,2
300	1,8	67,1	-1,9	0,0	-2,2
325	2,7	77,3	0,6	14,0	0,7
350	3,2	80,9	0,7	49,7	7,1
400	11,6	82,9	1,5	88,1	56,8
450	15,7	85,0	8,4	99,9	93,6
500	12,4	85,6	29,3	100,0	99,3

Πίνακας Π1.14: Πειραματικά Αποτελέσματα για $RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ (Flame Spray Pyrolysis) σε lean αναλογία μίγματος.

T(°C)	Conv NO%	Conv CO%	ConvCH4%	ConvC3H6%	ConvC3H8%
60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,0	0,0	-1,2	-1,3	-2,3
150	1,8	-0,4	-1,7	-2,1	-3,0
200	9,2	22,8	-3,1	-2,7	-4,1
225	31,2	74,8	-1,5	2,1	-2,4
250	44,7	85,8	-2,4	22,3	-3,1
300	44,0	91,5	-3,2	55,0	-3,5
350	46,6	93,3	-4,2	76,6	0,0
400	76,9	96,8	-2,6	89,7	22,5
450	95,5	98,1	-0,7	97,4	44,5
500	99,8	95,9	0,4	98,5	50,8

Πίνακας Π1.15: Πειραματικά Αποτελέσματα για $RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ (Flame Spray Pyrolysis) σε rich αναλογία μίγματος.

T(°C)	Conv NO%	Conv CO%	ConvCH4%	ConvC3H6%	ConvC3H8%
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	1,1	0,0	-2,2	-2,5	-2,3
150	1,4	0,0	-3,1	-3,1	-3,4
200	2,4	2,0	-4,0	-3,8	-2,2
250	3,1	6,3	-3,7	-0,4	-0,4
300	6,9	29,2	-1,3	5,6	-1,2
325	9,6	43,5	-0,8	13,1	-0,4
350	9,1	52,4	-0,1	13,6	0,4
375	11,7	64,2	-1,3	30,4	-0,1
400	12,1	70,3	-3,1	54,7	3,7

450	7,5	76,8	-1,5	96,1	9,7
500	6,2	81,3	-1,0	100,0	34,5

Πίνακας Π1.16: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθος $RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3 + Al_2O_3$ σε κορδιερίτη (1:1:1) σε stoic αναλογία μίγματος.

T(°C)	Conv NO%	Conv CO%	ConvCH4%	ConvC3H6%	ConvC3H8%
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,7	0,0	-0,1	0,2	0,9
150	1,4	0,0	-3,5	-3,2	-2,7
200	1,8	0,0	1,7	1,7	0,6
250	0,9	2,1	6,5	7,0	5,8
300	1,4	15,5	6,1	9,0	5,9
325	2,1	25,5	5,7	11,3	5,4
350	2,3	36,6	6,8	18,7	6,9
400	3,0	56,1	5,3	54,3	6,9
450	2,9	66,3	4,7	90,1	14,8
500	2,9	78,4	7,8	100,0	47,4

Πίνακας Π1.17: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθος $RhLa_{0.6}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3 + Al_2O_3$ σε κορδιερίτη (1:1:1) σε lean αναλογία μίγματος

T(°C)	Conv NO%	Conv CO%	ConvCH4%	ConvC3H6%	ConvC3H8%
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,2	0,0	-7,0	-5,9	-6,3
150	-0,1	0,0	-14,4	-13,2	-14,6
200	0,9	0,4	-10,4	-9,6	-11,3
250	1,4	-0,4	-10,8	-8,3	-9,6
300	3,8	13,0	-11,1	-7,3	-11,5
350	10,2	34,4	-18,1	-3,2	-17,7
400	11,6	55,7	-7,6	27,5	-6,6
450	15,1	70,0	-7,8	64,4	-5,1
500	29,6	79,8	-7,5	92,3	-3,6

Πίνακας Π1.18: Πειραματικά Αποτελέσματα για Μονόλιθος $\text{RhLa}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ σε κορδιερίτη (1:1:1) σε rich αναλογία μίγματος

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από την μελέτη του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης CO-NO στον καταλύτη 0,12-0,2% RhAl₂O₃ για δυο διαφορετικές συνθήκες τροφοδοσίας : Σταθερό NO και μεταβλητό CO και σταθερό CO και μεταβλητό NO. Όπως αναφέρθηκε τα πειράματα εκτελούνται σε P=50bar και φιάλη συγκέντρωσης 0,408%CO και χρησιμοποιούνται 200mg καταλύτη.

T(°C)	Q(ml/min)	NO(ppm)	CO(ppm)	NO CO(ppm)	NO C(ppm)	ConvNO	ConvNO%	CCO(exodos) (ppm)	rco (g /(min·kg _{κατ}))	ConvCO%
180	50	1000	300	902	842	0,067	6,65	233,48	16,63	22,17
180	75	1000	250	939	899	0,043	4,26	207,40	15,97	17,04
180	100	1000	200	958	927	0,032	3,24	167,64	16,18	16,18
180	200	1000	150	978	964	0,014	1,43	135,69	14,31	9,54
180	300	1000	100	986	978	0,008	0,81	91,89	12,17	8,11
180	350	1000	50	990	985	0,005	0,51	44,95	8,84	10,10
180	350	1000	30	988	983	0,005	0,51	24,94	8,86	16,87

Πίνακας Π.2.1: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε T=180 °C

T(°C)	Q(ml/min)	NO(ppm)	CO(ppm)	NO CO(ppm)	NO C(ppm)	ConvNO	ConvNO%	CCO(exodos) (ppm)	rco (g /(min·kg _{κατ}))	ConvCO%
190	100	1000	300	952	886	0,069	6,93	230,67	34,66	23,11
190	100	1000	250	951	888	0,066	6,62	183,75	33,12	26,50
190	200	1000	200	977	944	0,034	3,38	166,22	33,78	16,89
190	250	1000	150	981	957	0,024	2,45	125,54	30,58	16,31
190	300	1000	100	985	964	0,021	2,13	78,68	31,98	21,32
190	300	1000	50	986	970	0,016	1,62	33,77	24,34	32,45
190	350	1000	30	985	975	0,010	1,02	19,85	17,77	33,84

Πίνακας Π.2.2: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε T=190 °C

T(°C)	Q(ml/min)	NO(ppm)	CO(ppm)	NO CO(ppm)	NO C(ppm)	ConvNO	ConvNO%	CCO(exodos) (ppm)	rco (g /(min·kg _{κατ}))	ConvCO%
200	75	1000	700	943	793	0,159	15,9	540,9	59,7	22,7
200	100	1000	500	952,5	833	0,125	12,5	374,5	62,7	25,1
200	100	1000	400	951	833	0,124	12,4	275,9	62,0	31,0
200	200	1000	300	979	927	0,053	5,3	246,9	53,1	17,7
200	300	1000	200	985	949	0,037	3,7	163,5	54,8	18,3
200	350	1000	100	983	960	0,023	2,3	76,6	40,9	23,4
200	350	1000	75	984	960	0,024	2,4	50,6	42,7	32,5

Πίνακας Π.2.3: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε T=200 °C

T(°C)	Q(ml/min)	NO(ppm)	CO(ppm)	NO CO(ppm)	NO C(ppm)	ConvNO	ConvNO%	CCO(exodos) (ppm)	rco (g /(min·kg _{κατ}))	ConvCO%
210	100	1000	650	961	698	0,274	27,37	376,33	136,84	42,10
210	190	1000	435	978	850	0,131	13,09	304,12	124,34	30,09
210	240	1000	340	986	875	0,113	11,26	227,42	135,09	33,11
210	300	1000	250	988	900	0,089	8,91	160,93	133,60	35,63
210	350	1000	150	994	926	0,068	6,84	81,59	119,72	45,61
210	400	1000	110	990	935	0,056	5,56	54,44	111,11	50,51
210	400	1000	75	990	945	0,045	4,55	29,55	90,91	60,61

Πίνακας Π.2.4: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό NO σε T=210 °C

T(°C)	Q(ml/min)	CO(ppm)	NO(ppm)	CNOo(ppm)	CNO(ppm)	ConvNO%	CNO(ppm)	RNO (g /(min·kgκατ))
160	100	500	250	201,5	187,9	6,7	233,1	8,4
160	130	500	200	170,2	159,4	6,3	187,3	8,2
160	160	500	150	120,2	111,4	7,3	139,0	8,8
160	160	500	100	59,2	50,7	14,4	85,6	11,5
160	160	500	70	20,7	14,55	29,7	49,2	16,6

Πίνακας Π.2.5: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό CO σε T=160 °C

T (°C)	Q(ml/min)	CO(ppm)	NO(ppm)	CNOo(ppm)	CNO(ppm)	Conv%	CNO(ppm)	RNO (g /(min·kgκατ))
180	70	500	450	405	333	17,8	370,0	28,0
180	100	500	350	322	271	15,8	294,6	27,7
180	120	500	300	279	233	16,5	250,5	29,7
180	160	500	250	232	193,3	16,7	208,3	33,4
180	160	500	190	163,1	123,1	24,5	143,4	37,3
180	160	500	100	61,7	30,5	50,6	49,4	40,5
180	160	500	70	31,4	2,1	93,2	4,7	52,2

Πίνακας Π.2.6: Πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό CO σε T=180 °C

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κώδικες που γράφτηκαν σε MATLAB 2013b, προκειμένου να βρεθούν οι κινητικές σταθερές για την αντίδραση CO-NO στον καταλύτη 0.12-0.2% RhAl₂O₃ και να βρεθεί ο κατάλληλος μηχανισμός αντιδράσεων με την μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (Κεφ. 4.1).

Μηχανισμός Α:

```
function [F] = kinitikh1( y, rco_peir, CCO, n )
error=zeros(n,1);
for j=1:n
error(j)=(rco_peir(j)-
((y(1)*y(2)*y(3)*CCO(j))/(1+y(2)+y(3)*CCO(j))^2))^2;
end

F=sum(error);
end
```

Μηχανισμός Β:

```
function [F] = kinitikh2( y, rco_peir, CCO, n )
error=zeros(n,1);
for j=1:n
error(j)= (rco_peir(j)-
(((y(1)*y(2)*y(3)*CCO(j))/((1+y(2))*(1+y(3)*CCO(j))))))^2;
end

F=sum(error);
end
```

Μηχανισμός Γ:

```
function [F] = kinitikh3( y, rco_peir, CCO, n )
error=zeros(n,1);
for j=1:n
error(j)= (rco_peir(j)-
((y(1)*y(2)*sqrt(y(3)*CCO(j)))/(1+y(2)+sqrt(y(3)*CCO(j))^2))^2;
end

F=sum(error);
end
```

Μηχανισμός Δ:

```
function [F] = kinitikh4( y,rco_peir,CCO,n )
error=zeros(n,1);
for j=1:n
error(j)= (rco_peir(j)-
((y(1)*y(2)*sqrt(y(3)*CCO(j)))/((1+y(2))*(1+sqrt(y(3)*CCO(j))))))^2;
end

F=sum(error);
end
```

Κώδικας για σταθερό NO:

```
%Εισαγωγή Τροφοδοσίας
mk=200;
CNOarx=1000;
T=190; %Αλλάζει ανάλογα την θερμοκρασία που μελετάται
montelokinit=3; %αλλάζει ανάλογα τον μηχανισμό που μελετάται
if T==180
Q= xlsread('Book2','T190','D34:D40');
CCOarx= xlsread('Book2','T190','F34:F40');
CNOo=xlsread('Book2','T190','G34:G40');
CNO=xlsread('Book2','T190','H34:H40');
end
if T==190
Q= xlsread('Book2','T190','D18:D24');
CCOarx= xlsread('Book2','T190','F18:F24');
CNOo=xlsread('Book2','T190','G18:G24');
CNO=xlsread('Book2','T190','H18:H24');
end
if T==199
Q= xlsread('Book2','T190','D26:D32');
CCOarx= xlsread('Book2','T190','F26:F32');
CNOo=xlsread('Book2','T190','G26:G32');
CNO=xlsread('Book2','T190','H26:H32');
end
if T==210
Q= xlsread('Book2','T190','D42:D48');
CCOarx= xlsread('Book2','T190','F42:F48');
CNOo=xlsread('Book2','T190','G42:G48');
CNO=xlsread('Book2','T190','H42:H48');
end

%Υπολογισμός Πειραματικού ρυθμού αντίδρασης

n=7;

X=zeros(n,1);
CCO=zeros(n,1);
```

```

rco_peir=zeros(n,1);

for i=1:n
    X(i)=(CNOo(i)-CNO(i))/CNOo(i);
    CCO(i)= CCOarx(i)-CNOarx*X(i);
    rco_peir(i)= (Q(i)*(CCOarx(i)-CCO(i)))/mk;
end

%Αρχικοποίηση κινητικών σταθερών
y= [144.9078 189.0315 71.4431];

% Αριστοποίηση
options = optimset('Display','iter','PlotFcns',@optimplotfval);

if montelokinit==1
    x=fminsearch(@(y) kinitikh1(y,rco_peir,CCO,n),y,options) % Τιμές
των KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end
if montelokinit==2
    x=fminsearch(@(y) kinitikh2(y,rco_peir,CCO,n),y,options) %Τιμές
των KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end
if montelokinit==3
    x=fminsearch(@(y) kinitikh3(y,rco_peir,CCO,n),y,options) %Τιμές
των KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end
if montelokinit==4
    x=fminsearch(@(y) kinitikh4(y,rco_peir,CCO,n),y,options) %Τιμές
των KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end

%Υπολογισμός θεωρητικού ρυθμού αντίδρασης και κατασκευή διαγράμματος
rθεωρητικο(Συγκέντρωση εξόδου)

rco_thewr=zeros(n,1);
for i=1:n
    if montelokinit==1
        rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*x(3)*CCO(i))/(1+x(2)+x(3)*CCO(i))^2;
    end
    if montelokinit==2
        rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*x(3)*CCO(i))/((1+x(2))*(1+x(3)*CCO(i)));
    end
    if montelokinit==3
        rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*sqrt(x(3)*CCO(i)))/(1+x(2)+sqrt(x(3)*CCO(i))
)^2;
    end
    if montelokinit==4
        rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*sqrt(x(3)*CCO(i)))/((1+x(2))*(1+sqrt(x(3)*CCO(i))));
    end
end

```

```
end
```

```
plot(CCO, rco_thewr, CCO, rco_peir, 'c*')  
title('Σύγκριση Κινητικής Πειραματικών και Θεωρητικών Ρυθμών ')  
xlabel('CCO')  
ylabel('Rco')
```

Κώδικας για σταθερό CO:

```
%Εισαγωγή Τροφοδοσίας
```

```
mk=200;  
CCOarx=500;  
T=180;% Αλλάζω ανάλογα την θερμοκρασία που μελετάται  
montelokinit=3;% Αλλάζω την μεταβλητή ανάλογα με το μοντέλο  
κινητικής που χρησιμοποιείται για την εύρεση του θεωρητικού ρυθμού  
αντίδρασης  
if T==180  
    Q= xlsread('Book3','T170','B4:B10');  
    CNO= xlsread('Book3','T170','F4:F10');  
    CNOarx=xlsread('Book3','T170','D4:D10');  
    CNOo=xlsread('Book3','T170','E4:E10');  
end  
if T==190  
    Q= xlsread('Book1','T190','B4:B10');  
    CNO= xlsread('Book1','T190','F4:F10');  
    CNOarx=xlsread('Book1','T190','D4:D10');  
    CNOo=xlsread('Book1','T190','E4:E10');  
end  
if T==200  
    Q= xlsread('Book1','T200','B4:B8');  
    CNO= xlsread('Book1','T200','F4:F8');  
    CNOarx=xlsread('Book1','T200','D4:D8');  
    CNOo=xlsread('Book1','T200','E4:E8');  
end  
if T==210  
    Q= xlsread('Book1','T210','B4:B10');  
    CNO= xlsread('Book1','T210','F4:F10');  
    CNOarx=xlsread('Book1','T210','D4:D10');  
    CNOo=xlsread('Book1','T210','E4:E10');  
end  
if T==160  
    Q= xlsread('Book3','T170','B14:B18');  
    CNO= xlsread('Book3','T170','F14:F18');  
    CNOarx=xlsread('Book3','T170','D14:D18');  
    CNOo=xlsread('Book3','T170','E14:E18');  
end  
%Υπολογισμός Πειραματικού ρυθμού αντίδρασης  
if T==180  
    n=7;  
elseif T==200  
    n=5;
```

```

else
    n=7;
end
if T==160
    n=5;
end
x=zeros(n,1);
CNOex=zeros(n,1);
rco_peir=zeros(n,1);

for i=1:n
    x(i)=(CNOo(i)-CNO(i))/CNOo(i);
    CNOex(i)= CNOarx(i)-CNOarx(i)*x(i);
    rco_peir(i)= (Q(i)*(CNOarx(i)-CNOex(i)))/mk;
end

% Αριστοποίηση
y= [50000 50000 50000]; % Εισαγωγή αρχικών τιμών για τα k
options =
optimset('MaxIter',1000,'MaxFunEvals',10000,'Display','iter','PlotFcns',@optimplotfval);

if montelokinit==1
    x=fminsearch(@(y) kinitikh1(y,rco_peir,CNOex,n),y,options) %
Τιμές των K KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end
if montelokinit==2
    x=fminsearch(@(y) kinitikh2(y,rco_peir,CNOex,n),y,options) %
Τιμές των K KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end
if montelokinit==3
    x=fminsearch(@(y) kinitikh3(y,rco_peir,CNOex,n),y,options) %
Τιμές των K KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end
if montelokinit==4
    x=fminsearch(@(y) kinitikh4(y,rco_peir,CNOex,n),y,options) %
Τιμές των K KeqNO keqCO για ελάχιστο σφάλμα
end

%Υπολογισμός θεωρητικού ρυθμού αντίδρασης και κατασκευή διαγράμματος
rθεωρητικο(Συγκέντρωση εξόδου)

rco_thewr=zeros(n,1);
for i=1:n
    if montelokinit==1

rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*x(3)*CNOex(i))/(1+x(2)+x(3)*CNOex(i))^2;
end
    if montelokinit==2

rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*x(3)*CNOex(i))/((1+x(2))*(1+x(3)*CNOex(i)));
end
    if montelokinit==3

rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*sqrt(x(3)*CNOex(i)))/(1+x(2)+sqrt(x(3)*CNOex(i))^2;
end

```

```

end
if montelokinit==4

rco_thewr(i)=(x(1)*x(2)*sqrt(x(3)*CNOex(i)))/((1+x(2))*(1+sqrt(x(3)*
CNOex(i))));
end
end

%Σχεδιασμός Γραφικής Παράστασης
plot(CNOex,rco_thewr,CNOex,rco_peir','c*')
title('Σύγκριση Κινητικής Πειραματικών και Θεωρητικών Ρυθμών ')
xlabel('CNOex')
ylabel('RNO')

```