

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

Εργαστήριο Μηχανικής Χημικών Διεργασιών

«Φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών πτητικών ενώσεων σε αέρια φάση»

Διπλωματική Εργασία

Κουτμάνη Κωνσταντίνα

Επιβλέπων Καθηγητής

Φιλιππόπουλος Κωνσταντίνος

Αθήνα

Νοέμβριος 2011

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα 03-2010 έως 10-2010 στο Εργαστήριο Μηχανικής Χημικών Διεργασιών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον κ. Φιλιππόπουλο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, αναθέτοντάς μου τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, και κυρίως για την αμέριστη υποστήριξη, συνεχή βοήθεια, και ειλικρινή υπομονή καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της.

Στη συνέχεια, ευχαριστώ πολύ το διδάκτορα Χρήστο Κορολόγο για την πολύτιμη βοήθειά του και τις συμβουλές του.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω όλους μου τους φίλους, η παρέα και η στήριξη των οποίων με συνόδευε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου που με τη βοήθεια, την κατανόηση και την αγάπη τους, με τροφοδοτούσαν και με ενθάρρυναν στην ολοκλήρωση των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη

Εισαγωγή

Κεφάλαιο 1^ο: Θεωρητικό Μέρος

1.1 Τεχνολογίες αντιμετώπισης VOCs

1.1.1 Ανάκτηση VOCs

1.1.2 Καταστροφή VOCs

1.2 Κατάλυση

1.2.1 Καταλύτης

1.2.2 Καταλυτικές διεργασίες-Ετερογενής κατάλυση

1.2.3 Κινητική ετερογενούς καταλυτικής διεργασίας

1.3 Φωτοκαταλυτική οξείδωση

1.4 Ενδεικτικά πειραματικά εγχειρήματα

1.5 Οργανικές πτητικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα διπλωματική

1.5.1 Βενζόλιο

1.5.2 Τολουόλιο

1.5.3 Αιθυλοβενζόλιο

1.5.4 m-Ξυλόλιο

Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματικό Μέρος

2.1 Διάγραμμα ροής-Διάταξη-Περιγραφή

2.1.1 Διάγραμμα ροής

2.1.2 Αναλυτική περιγραφή οργάνων πειραματικής διάταξης

2.1.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

2.1.3.1 Πειραματική διαδικασία

2.1.3.2 Έλεγχος-Λήψη δεδομένων

Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματικά Αποτελέσματα

3.1 Υπολογισμοί

3.2 Αποτελέσματα για το Τολουόλιο

3.3 Αποτελέσματα για το Βενζόλιο

3.4 Αποτελέσματα για το Αιθυλοβενζόλιο

3.5 Αποτελέσματα για το m-Ξυλόλιο

3.6 Σύγκριση καταλυτών

3.6.1 Καταλύτης TiO₂-Pt

3.6.2 Καταλύτης TiO₂

3.6.3 Καταλύτης isopropoxide

3.6.4 Καταλύτης TiO₂-Fe

3.6.5 Καταλύτης TiO₂-Ce

Κεφάλαιο 4^ο: Συμπεράσματα-Προτάσεις

4.1 Συμπεράσματα

4.2 Προτάσεις

Βιβλιογραφία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

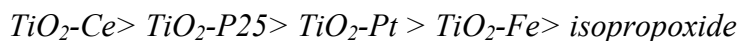
Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη διαχείριση των οργανικών πτητικών ενώσεων εφαρμόζοντας την τεχνική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.

Η διαπιστωμένη τοξικότητα και η επικινδυνότητα των οργανικών πτητικών ενώσεων, έχει εισαγάγει την ανάγκη αντιμετώπισης και διαχείρισής τους. Οι μέθοδοι που έχουν προταθεί για τη διαχείριση και καταστροφή των οργανικών πτητικών ενώσεων ποικίλλουν. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι μία τέτοια μέθοδος, η οποία καθίσταται ελκυστική λόγω του μειωμένου κόστους της.

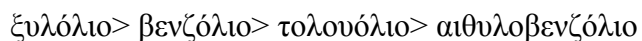
Τα πειράματα διενεργήθηκαν σε δακτυλιοειδή αντιδραστήρα με ανακύκλωση, συνεχούς έργου και συνθήκες περιβάλλοντος. Η παρασκευή των καταλυτών έγινε στο εργαστήριο και οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι οι TiO_2 -P25, TiO_2 -Pt, TiO_2 -Ce, TiO_2 -Fe, isopropoxide ενώ ως αντιπροσωπευτικές ενώσεις VOCs χρησιμοποιήθηκαν το τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, βενζόλιο, m-ξυλόλιο.

Ο στόχος των πειραμάτων ήταν πρώτον η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης των ενώσεων σε συγκεντρώσεις έως 40ppm, και δεύτερον η αποδοτικότητα των χρησιμοποιηθέντων καταλυτών.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα και βασιζόμενοι στους ειδικούς ρυθμούς των αντιδράσεων, οι καταλύτες κατατάσσονται



με υψηλότερο επιτευκτέο ειδικό ρυθμό για την ένωση του αιθυλοβενζολίου $k=101.29 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$. Αντίστοιχα η σύγκριση των ενώσεων για συγκέντρωση 10ppmv οδήγησε στο συμπέρασμα ότι φωτοκαταλυτική οξείδωση καθίσταται ικανή μέθοδος οξείδωσης για την ακόλουθη σειρά ενώσεων



Οι υψηλότεροι μέγιστοι ρυθμοί επιτεύχθηκαν με τη χρήση TiO_2-Ce για το αιθυλοβενζόλιο και το βενζόλιο και είναι αντίστοιχα 29,044 και 19,445 ppmv/min, ενώ οι σταθερές ρόφησης για όλες σχεδόν τις ενώσεις είναι $K_A < 1$

Τέλος προτείνονται μελλοντικά πειράματα ώστε να εξερευνηθεί περαιτέρω η φωτοκαταλυτική οξείδωση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εισαγωγή

Γενικά

Στη διάρκεια του 20^{ου} αιώνα συντελέστηκαν, εκτός των σημαντικών πολιτικών και κοινωνικών αλλαγών, μεγάλες τομές στις επιστήμες και στη παγκόσμια βιομηχανική δραστηριότητα. Η αλματώδης εξέλιξη των θετικών επιστημών έδωσε ώθηση στις βιομηχανίες, να αναπτύξουν και να εξελίξουν τη παράγωγη προϊόντων και αγαθών, με αποτέλεσμα να διευκολυνθεί κατά πολύ η καθημερινότητα των λαών. Ωστόσο, η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα συντελέστηκε ερήμην της μέριμνας για την περιβαλλοντική ισορροπία, με αποτέλεσμα στον 21^ο αιώνα να γίνεται λόγος για επιτακτική ανάγκη της προστασίας του περιβάλλοντος.

Η προστασία του περιβάλλοντος συνίσταται στην πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος και στην αντιμετώπιση και καταστολή της ρύπανσης, ώστε να βελτιώνεται η ποιότητα ζωής και να διατηρείται η ισορροπία στα οικοσυστήματα. Η ρύπανση του περιβάλλοντος μπορεί να είναι θαλάσσια, ατμοσφαιρική και χερσαία.

Ατμοσφαιρική Ρύπανση-Αέριοι Ρύποι

Ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα αέριων ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα.

Ως αέριοι ρύποι καλούνται τα ατμοσφαιρικά σωματίδια (που διακρίνονται σε ανάπιπτα (σκόνη), αιωρούμενα σωματίδια (TSP, Total Suspend Particulates), και καπνό - PM) και τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία έχουν προσροφήσει διάφορους ανόργανους και οργανικούς ρύπους. Οι πηγές των αέριων ρύπων είναι και φυσικές, δηλαδή εκπομπή μέσω ηφαιστειών, πυρκαγιών και βιολογικών διεργασιών, αλλά κυρίως ανθρώπινες ως αποτέλεσμα των οδικών μεταφορών, της βιομηχανίας και γεωργίας, της παραγωγής ενέργειας αλλά και θαλάσσιων μεταφορών. Οι αέριοι ρύποι διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς.

Πρωτογενείς ρύποι είναι αυτοί οι οποίοι εκπέμπονται απευθείας από τις διάφορες πηγές στην ατμόσφαιρα. Μερικά παραδείγματα τέτοιων ρύπων αποτελούν ο καπνός, τα αιωρούμενα σωματίδια, το διοξείδιο του θείου (SO₂) το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το χλώριο (Cl₂), το φθόριο (F₂) και οι ενώσεις αυτών, καθώς και οι υδρογονάνθρακες, δηλαδή **πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC)**.

Δευτερογενείς ρύποι είναι αυτοί οι οποίοι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τους πρωτογενείς ρύπους με χημικές αντιδράσεις που γίνονται είτε μεταξύ τους, είτε με τα φυσικά συστατικά της ατμόσφαιρας με συμμετοχή του ηλιακού φωτός ή της θερμοκρασίας ή της υγρασίας. Μερικά τέτοια παραδείγματα αποτελούν οι οξειδωμένοι υδρογονάνθρακες και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂).

Επιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης-Διαχείριση αέριων ρύπων

Οι ατμοσφαιρική ρύπανση έχει σημαντικές και μακροχρόνιες επιπτώσεις τόσο στο φυσικό περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος, το φωτοχημικό νέφος, η όξινη βροχή είναι τα κύρια αποτελέσματα της ρύπανσης στο περιβάλλον. Ακολουθούν η μείωση της ορατότητας και της θερμοχωρητικότητας της ατμόσφαιρας, οι μεταβολές στις κλιματολογικές συνθήκες, η φθορά υλικών και μνημείων. Λόγω του αναπνεύσιμου μεγέθους ορισμένων αέριων ρυπαντών (<5μ) η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε αυτούς προκαλεί χρόνια αναπνευστικά προβλήματα, άσθμα, πνευμοκονιάσεις και καρκινογενέσεις, με συνηθέστερη εκείνη των πνευμόνων. Για τους λόγους αυτούς, τα τελευταία χρόνια γίνεται συστηματική και συντονισμένη προσπάθεια από διεθνείς οργανισμούς, την Ευρωπαϊκή Ένωση και ανεπτυγμένες χώρες για τη καθιέρωση, εφαρμογή και τήρηση ενός θεσμικού πλαισίου παγκοσμίως αποδεκτό.

Μέσα από την περιβαλλοντική νομοθεσία γίνεται εφικτή η διαχείριση των αέριων ρύπων. Σε πρώτο επίπεδο διασφαλίζεται η πρόληψη από την ατμοσφαιρική ρύπανση μέσω του καθορισμού ανώτατων ή/και κατώτατων ορίων εκπομπής ρυπαντών, την επιβολή οικονομικών προστίμων και απόδοση νομικών ευθυνών όταν αυτά δε τηρούνται, την παρότρυνση και τη δημιουργία κινήτρων για εφαρμογή νέων, καινοτόμων, περιβαλλοντικών διεργασιών και τεχνολογιών. Σε δεύτερο επίπεδο επιτυγχάνεται η αντιμετώπιση των εκπεμπόμενων ρύπων μέσω της εμπορίας αυτών και της χρησιμοποίησης μεθόδων για την καταστροφή τους ή τη μετατροπή τους σε φάση μικρότερου όγκου, ευκολότερα διαχωρίσιμου, ή τέλος διασπορά αυτών προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιδράσεις τους. Μερικοί τέτοιοι μέθοδοι είναι η καύση των αερίων και στερεών ρύπων, η ρόφηση αερίων σε στερεά, η απορρόφηση αερίων σε υγρά, η προς συμπύκνωση υγρών και η ανακύκλωσή τους, η συλλογή αιωρούμενων στερεών και η διάθεση ή η περαιτέρω επεξεργασία τους, καθώς και η διασπορά στην ατμόσφαιρα μέσω ψηλών καμινάδων.

Οργανικές Πτητικές Ενώσεις, αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι οργανικές πτητικές ενώσεις (από τώρα VOCs), ως πρωτογενείς αέριοι ρυπαντές καθίστανται σημαντικό αντικείμενο μελέτης. Σύμφωνα με τη Οδηγία 2004/42ΕΚ ορίζονται ως εξής: « **Οργανικές πτητικές ενώσεις χαρακτηρίζονται οι ενώσεις εκείνες όταν το αρχικό σημείο βρασμού τους, μετρούμενο σε σταθερή πίεση ίση με 101.3 kPa, είναι μικρότερο ή ίσο με θερμοκρασία 250 °C**». Είναι σημαντικό ότι χαρακτηρίζονται τοξικοί, καρκινογόνοι και γενικότερα υψηλού κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία διότι προκαλούν ερεθισμό σε μάτια-μύτη-λαιμό, πονοκεφάλους, ναυτίες, αλλεργικές αντιδράσεις στο δέρμα, δύσπνοια και ίλιγγο, κόπωση, ρινική αιμορραγία, βλάβες στο συκώτι, τα νεφρά αλλά και το κεντρικό νευρικό σύστημα. Ακόμη, βασικό πρόβλημα εκπομπών VOCs ως προς το περιβάλλον είναι η παραγωγή φωτοχημικών οξειδωτικών με αποτέλεσμα να ενοχοποιούνται για τη μείωση του στρατοσφαιρικού στρώματος όζοντος, για το φωτοχημικό νέφος, εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου λόγω συσσώρευσης και παραμονής τους στο περιβάλλον, και συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

Οι VOCs εκπέμπονται άμεσα στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα βιομηχανικών διεργασιών, εργοστασιακών δραστηριοτήτων, εμπορικών χώρων εργασίας αλλά και οικιακών χρήσεων. Μερικά παραδείγματα πηγών VOCs είναι τα βερνίκια, τα διαλυτικά χρωμάτων και τα καθαριστικά προϊόντα, τα εντομοκτόνα, τα δομικά υλικά. Ακόμη, έπιπλα και εξοπλισμός γραφείου όπως εκτυπωτές, διορθωτικά υγρά, είδη γραφικής και χειροτεχνίας δηλαδή ανεξίτηλοι μαρκαδόροι, κόλλες, φωτογραφικά διαλύματα. Επίσης μπορούν να παραχθούν από καυσαέρια οχημάτων, πρατήρια υγρών καυσίμων και διεργασίες δύλισης πετρελαίου.

Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι των VOCs είναι τα BTEX, δηλαδή βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, αλλά και οι αλκοόλες, τα οργανικά οξέα, τα νίτρο- και χλωρο- παράγωγα υδρογονανθράκων, οι αρωματικές.

Ως απόρροια όλων των παραπάνω, στη συγκεκριμένη διπλωματική θα μελετηθούν οι οργανικές πτητικές ενώσεις μέσω των BTEX, χρησιμοποιώντας ως μέθοδο καταστροφής τους την φωτοκαταλυτική οξείδωση και εναλλάσσοντας διαφορετικούς καταλύτες κάθε φορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ VOCs

Η αντιμετώπιση της εκπομπής των οργανικών πτητικών ενώσεων μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω της ανάκτησης των VOCs είτε μέσω της καταστροφής τους.

1.1.1 Ανάκτηση VOCs

Οι τεχνολογίες ανάκτησης των οργανικών πτητικών ενώσεων είναι οι ακόλουθες τέσσερις:

I. Μονάδα συμπύκνωσης VOCs

Αρχή λειτουργίας της μονάδας είναι ο υπερκορεσμός των παραγόμενων αερίων VOCs, ο οποίος επιτυγχάνεται με ψύξη ή συμπίεση αερίων ή συνδυασμό και των δύο. Η συμπύκνωση είναι περισσότερο αποτελεσματική για παροχές αερίων υψηλής συγκέντρωσης (>5000ppm), με σχετικά χαμηλή τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου. Η μονάδα συμπύκνωσης χρησιμοποιείται μόνο για προεργασία και προτείνεται να προηγείται των μονάδων προσρόφησης.

II. Μονάδα απορρόφησης VOCs

Στη παραπάνω μονάδα, αέριο ρεύμα πλούσιο σε VOCs έρχεται σε επαφή με υγρό διαλύτη. Πολλοί είναι οι τύποι τέτοιων μονάδων. Μερικά παραδείγματα είναι οι στήλες εξάντλησης, οι ανοικτοί και κυκλωνικοί πύργοι ψεκασμού, καθώς και συνδυασμός αυτών. Μονάδες απορρόφησης εφαρμόζονται για την απομάκρυνση VOCs με αυξημένη διαλυτότητα σε κάποιο διαλύτη. Συνδυάζουν υψηλές αποδόσεις (έως 95-98%) με χαμηλό αρχικό κόστος και μειωμένη κατανάλωση ενέργειας, αλλά παρουσιάζουν υψηλό κόστος συντήρησης. Θεωρούνται πολύ καλές ως μέθοδοι ανάκτησης VOCs όταν ο αέρας έχει υψηλή υγρασία (>50%). Είναι δυνατόν να σχεδιαστούν ώστε να διαχειρίζονται παροχές από 2000-100000 cfm και συγκεντρώσεις VOCs από 500-5000ppm.

III. Μονάδα προσρόφησης VOCs

Είναι η πιο διαδομένη μονάδα για ανάκτηση οργανικών πτητικών ενώσεων και πραγματοποιείται είτε σε ενεργό άνθρακα είτε σε ζεόλιθους. Κατά την προσρόφηση, παροχή αέρα πλούσια σε VOCs διοχετεύεται σε κλίνη προσροφητικού υλικού, όπου τα μόρια των VOCs προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, ενώ το καθαρό ρεύμα αέρα απομακρύνεται. Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα από πολύ μικρές συγκεντρώσεις και παρουσιάζει πολύ υψηλές αποδόσεις (80-90%) απομάκρυνσης των ρύπων. Είναι δυνατή η επεξεργασία ρευμάτων συγκεντρώσεων VOCs 700-10000ppm και παροχών 100-6000cfm.

IV. Μονάδα διαχωρισμού με μεμβράνες

Ο διαχωρισμός VOCs με μεμβράνες αναφέρεται είτε στην υπερδιήθηση είτε στην αντίστροφη ώσμωση και είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Κατά τον διαχωρισμό, η παροχή αέρα-VOCs οδηγείται από συμπιεστή στη μονάδα συμπίκνωσης και τέλος στο κελί με τη μεμβράνη. Η συγκέντρωση των ρύπων μπορεί να είναι αρκετά χαμηλή και μέχρι 25% του κατώτερου ορίου εκρηκτικότητας. Αποφεύγεται η λειτουργία σε συγκεντρώσεις πάνω από το ανώτερο όριο εκρηκτικότητας διότι κατά τη διεργασία, η μείωση της συγκέντρωσης μπορεί να αγγίξει τα επικίνδυνα όρια. Η απόδοση της μεθόδου φθάνει το 90-99%. Η χρήση μεμβρανών προτιμάται γιατί συνδυάζει τη δυνατότητα επεξεργασίας χαμηλών συγκεντρώσεων ρύπων με χαμηλό κόστος. Ωστόσο, το κόστος εγκατάστασης είναι υψηλό, λόγω υψηλού κόστους των μεμβρανών εξαιτίας της εξειδίκευσής τους στις οργανικές ενώσεις.

1.1.2 Καταστροφή VOCs

Οι τεχνολογίες καταστροφής πτητικών οργανικών ενώσεων διακρίνονται στις ακόλουθες τέσσερις:

1. Βιολογική επεξεργασία

Η διεργασία του βιοφιλτραρίσματος, η οποία αρχικά αναπτύχθηκε για την αντιμετώπιση της οσμής των αέριων ρύπων, έχει αποδειχθεί αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος για την απομάκρυνση των VOCs.

Η αρχή λειτουργίας στηρίζεται στην ικανότητα των μικροοργανισμών να μετατρέπουν υπό αερόβιες συνθήκες οργανικούς ρυπαντές σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα. Το βιόφιλτρο αποτελείται από μια απλά δομημένη κλίνη, που περιβάλλεται από σταθεροποιημένους μικροοργανισμούς. Ο αέρας πλούσιος σε VOCs, περνά μέσα από ένα πορώδες σταθεροποιημένο μέσο που υποστηρίζει έναν ακμάζων πληθυσμό μικροοργανισμών. Οι ρύποι αρχικά προσροφώνται στο υδατικό στρώμα, των οποίων βαθμός προσρόφησής τους εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά κάθε ρύπου. Γίνεται η αντίδραση και προκύπτει νερό, διοξείδιο του άνθρακα, ανόργανα προϊόντα και βιομάζα. Απαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός της διεργασίας για να διασφαλιστεί η καλή επαφή του ρεύματος VOCs με την υγρή φάση και το στρώμα των μικροοργανισμών, αλλά και η διατήρηση των μικροοργανισμών σε καλή κατάσταση. Η απόδοση της διεργασίας κυμαίνεται σε 60-95%, ενώ η συγκέντρωση των VOCs πρέπει να είναι μικρότερη από 1000 ppm με ροή παροχής έως 100000 m³h⁻¹. Υπό φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας και ανάλογα με το υλικό της κλίνης, πρέπει να γίνεται αντικατάσταση της κλίνης κάθε 2-5 χρόνια.

2. Καύση με πυρσό

Πρόκειται για μια διαδικασία οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται για τη καύση ανεπιθύμητων αέριων οργανικών ενώσεων που είτε δε μπορούν να αξιοποιηθούν διαφορετικά είτε περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις υδροθείου. Υπάρχουν δύο τύποι πυρσών, αυτοί που βρίσκονται στο επίπεδο του εδάφους και αυτοί που είναι υπερυψωμένοι. Οι υπερυψωμένοι είναι οι πιο κοινοί και έχουν μεγαλύτερη δυναμικότητα από τους πυρσούς εδάφους. Για την πλήρη καύση απαιτείται κατάλληλο μείγμα αέρα και επαρκές ρεύμα καύσης. Το θερμικό περιεχόμενο των αερίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 930-7500 kJ/m³. Ρεύμα αέρα που περιέχει μεθάνιο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία συνήθως καίγεται χωρίς καπνό. Ρεύμα αέρα που περιέχει βαρείς υδρογονάνθρακες, ολεφίνες και αρωματικά, δημιουργεί καπνό. Τότε εγχέεται ατμός ή εισρέει απότομα αέρας, ώστε να επιτευχθεί το κατάλληλο εκρηκτικό μείγμα και η κατάλληλη τύρβη, ώστε η καύση να είναι άκαπνη. Ο όγκος των αερίων που

καίγονται στο πυρσό μπορεί να ποικίλει από μερικά κυβικά μέτρα ανά ώρα σε φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας μέχρι αρκετές χιλιάδες κυβικά μέτρα ανά ώρα κατά τη διάρκεια σοβαρών διαταραχών λειτουργίας. Η απόδοση ενός πυρσού που λειτουργεί σωστά είναι τουλάχιστον 98%, γεγονός που σημαίνει ότι οι εκπομπές ρύπων από τον πυρσό αντιστοιχούν σε λιγότερο από 2% των ρύπων του ρεύματος καύσης.

3. Θερμική οξείδωση

Πρόκειται για οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου ο επαρκής χρόνος παραμονής σε αυτές τις θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των VOCs σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η απόδοση κυμαίνεται από 95-99% με χωρητικότητα 28-14000 m³/min και συγκεντρώσεις VOCs 100-2000 ppm. Συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας είναι 750-1150 °C και χρόνοι παραμονής 0,5-2sec. Θερμοκρασίες κοντά στη μέγιστη μπορεί να οδηγήσουν σε παραγωγή υψηλών συγκεντρώσεων οξειδίου του αζώτου με αποτέλεσμα περαιτέρω επεξεργασία. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι: $C_n H_m + (m+2n)/2O_2 \rightarrow nCO_2 + mH_2O$

Ωστόσο μπορεί να μην είναι στοιχειομετρική με αποτέλεσμα τη παραγωγή μικρών ποσοτήτων ρύπων. Το σύστημα της θερμικής οξείδωσης πρέπει να διαθέτει σύστημα θερμικής ανάκτησης ενέργειας για να μειωθεί το λειτουργικό κόστος θέρμανσης. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η υψηλή απόδοση, το χαμηλό κόστος συντήρησης και η δυνατότητα θερμικής ανάκτησης ενέργειας. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό λειτουργικό κόστος καθώς και το ότι είναι δυνατόν να παραχθούν ατμοσφαιρικοί ρύποι, γεγονός που απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία.

4. Καταλυτική οξείδωση

Πρόκειται για καύση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες, από 100-500 °C, παρουσία καταλύτη. Η αντίδραση που συμβαίνει είναι: $C_n H_m + (m+2n)/2O_2 \rightarrow nCO_2 + mH_2O$ ενώ η θερμοκρασία στην οποία θα συμβεί εξαρτάται από τον καταλύτη. Κατά τη διενέργεια της αντίδρασης σχηματίζονται ελάχιστα οξείδια αζώτου, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών. Η απόδοση της μεθόδου είναι τυπικά πάνω από 98% με συνηθισμένη χωρητικότητα 28-2800 m³/min και συγκέντρωση

VOCs 100-2000 ppm. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ευγενή μέταλλα και βασικά μέταλλα, με χαρακτηριστικά παραδείγματα το λευκόχρυσο, την πλατίνα και το παλλάδιο. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η μειωμένη απαίτηση σε καύσιμα, η απαίτηση μικρότερης μόνωσης αλλά και ο μικρότερος όγκος μιας μονάδας καταλυτικής οξείδωσης. Μειονεκτήματά της είναι το υψηλό κόστος του καταλύτη, η πιθανότητα δηλητηρίασης του και μη αναγέννησής του.

1.2 ΚΑΤΑΛΥΣΗ

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

1.2.1 ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ

Καταλύτης είναι μια ουσία που μεταβάλλει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς να εμφανίζεται στα προϊόντα της και παραμένοντας αναλλοίωτος. Δεν επηρεάζει τη θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας, ούτε προκαλεί την έναρξη μιας θερμοδυναμικά επιτρεπτής χημικής αντίδρασης σε ένα σύστημα που ηρεμεί. Επιδρά τόσο στην απόδοση όσο και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης διότι αναδεικνύει έναν διαφορετικό μηχανισμό της, μικρότερου ενεργειακού φράγματος. Ανάλογα τον καταλύτη, μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί ο σχηματισμός ενός συγκεκριμένου προϊόντος. Πολλοί καταλύτες καταλύουν εκλεκτικά από ένα δίκτυο αντιδράσεων μόνο μία από αυτές. Υπάρχουν πέντε είδη καταλυτών:

- *Πορώδεις καταλύτες.* Είναι εκείνοι όπου η επιφάνεια στην οποία γίνεται η χημική αντίδραση οφείλεται στους πόρους του καταλύτη.
- *Μοριακά κόσκινα.* Πρόκειται για καταλύτες που έχουν μικρούς πόρους και επιτρέπουν την είσοδο μικρών μορίων, ενώ παρεμποδίζουν την είσοδο μεγάλων μορίων.
- *Μονόλιθοι.* Είναι αρκετά ή/και επαρκώς ενεργείς καταλύτες. Δεν απαιτούνται πόροι για την διεξαγωγή της αντίδρασης και μπορεί να είναι είτε πορώδεις είτε όχι. Συναντώνται όταν υπάρχουν απώλειες θερμότητας και πτώσεις πίεσης.

- *Υποστηριγμένοι.* Οι εν λόγω καταλύτες αποτελούνται από το ενεργό συστατικό και τον ενεργό φορέα, όπου μικρά σωματίδια του ενεργού συστατικού εναποτίθενται ομοιόμορφα πάνω στον ενεργό φορέα.
- *Μη υποστηριγμένοι.* Είναι οι καταλύτες που δεν έχουν ενεργό φορέα αλλά αδρανή, αποκτώντας μεγαλύτερη επιφάνεια λόγω μεγάλης διασποράς.

Οι περισσότεροι καταλύτες δε διατηρούν τη δραστηριότητά τους, δηλαδή την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα τους, στα ίδια επίπεδα για απεριόριστο χρονικό διάστημα. Όταν συμβαίνει αυτό, ο καταλύτης έχει απενεργοποιηθεί. Η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να οφείλεται σε:

- *Δηλητηρίαση.* 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.
- *Γήρανση ή Σύντηξη.* 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.
- *Εμφραξη.* Είναι η εναπόθεση ανθρακούχων ή άλλων υλικών σε όλη την επιφάνεια του καταλύτη.

Η συμπεριφορά ενός καταλύτη εξαρτάται όχι μόνο από τη χημική σύνθεσή του, αλλά και από τη μέθοδο παρασκευής του. Για το σχηματισμό κolloειδών καταλυτών, που διαθέτουν μεγάλες επιφάνειες και μεγάλο αριθμό ενεργών κέντρων, χρησιμοποιείται αναγωγή ή η μέθοδος Bredig-Schwdeberg.

Για το σχηματισμό σπόγγων, δηλαδή καταλυτών με μακροπόρους, γίνεται χημική δράση ένωσης η οποία μετατρέπεται σε άλλη στερεή ένωση (μετακαθίζανει), μικρότερου όγκου, χωρίς οι κόκκοι να χάσουν τον αρχικό τους όγκο. Με τον τρόπο αυτό η στερεή ένωση έχει μακροπόρους. Το μέγεθος, το σχήμα της διατομής, το μήκος και το σχήμα των πόρων εξαρτάται από την ταχύτητα της μετακαθίζησης και αυτή από τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου και τη θερμοκρασία.

Καταλύτες, που καλούνται σκελετοί, δημιουργούνται με συμπίεση μίγματος. Το εν λόγω μίγμα αποτελείται από τον καταλύτη σε σκόνη και από μια ουσία πιο δύστηκτη με μεγαλύτερους κόκκους και χημικώς αδρανής ως προς τον καταλύτη. Μετά τη συμπίεση και τη παρασκευή σφαιρικών ή κυβικών συσσωματωμάτων, ακολουθεί θέρμανση και συγκολλούνται οι κόκκοι του καταλύτη με επίτηξη, αφού είναι πιο εύτηκτοι. Στη συνέχεια προσβάλλεται με κατάλληλο αντιδραστήριο η πιο δύστηκτη ουσία και έτσι παραμένει ο σκελετός του καταλύτη.

Η λειοτρίβηση ουσιών, η καθίζηση από υδατικά διαλύματα αλλά και η αναγωγή με οξειδία υδρογόνου χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή καταλυτών σε μορφή σκόνης. Η εξάχνωση, η επίτηξη κόκκων και η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιούνται για την παρασκευή φιλμ καταλύτη, δηλαδή στρώματα καταλύτη πολύ μικρού πάχους.

Τέλος, διαφορετικοί μέθοδοι κατακρήμνισης μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό κolloειδών/gels μεγάλης επιφάνειας ή στο σχηματισμό κρυστάλλων μικρότερων επιφανειών. Τόσο το εύρος της θερμοκρασίας, όσο και ο βαθμός ψύξης στη μέθοδο της κατακρήμνισης οδηγούν σε διαφορετικού μεγέθους καταλύτες.

1.2.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ-ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Υπάρχουν δύο είδη καταλυτικών διεργασιών, δηλαδή διεργασιών που απαιτούνε για την επίτευξη τους τη χρήση καταλυτών. Πρόκειται για την ομογενή και την ετερογενή κατάλυση διεργασιών. Στην ομογενή κατάλυση η χημική αντίδραση διεξάγεται σε μία μόνο φάση, συνήθως στην υγρή, όπου ο καταλύτης βρίσκεται στη ίδια φάση με τα αντιδρώντα. Στην ετερογενή κατάλυση, η χημική διεργασία διεξάγεται

σε περισσότερες από μία φάσεις. Σε αυτή τη περίπτωση ο καταλύτης είναι συνήθως στερεός και τα αντιδρώντα-προϊόντα σε αέρια ή υγρή φάση, ενώ η χημική αντίδραση πραγματοποιείται πολύ κοντά στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού.

Μια καταλυτική αντίδραση διεξάγεται με τη διαδικασία της προσρόφησης. Πιο συχνά αφορά αντιδράσεις αέριας φάσης που καταλύονται σε στερεές επιφάνειες. Η διαδικασία της προσρόφησης διακρίνεται στη *χημειορρόφηση* και την *φυσική προσρόφηση*.

Η *χημειορρόφηση* επηρεάζει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Τα προσροφημένα άτομα ή μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με δυνάμεις σθένους του ίδιου τύπου όπως συμβαίνει σε δεσμούς ατόμων ή μορίων. Ως αποτέλεσμα η ηλεκτρονιακή δομή του χημειορροφημένου μορίου διαταράσσεται σημαντικά, μετατρέποντας το σε ιδιαίτερα ενεργό. Η αλληλεπίδραση με τον καταλύτη προκαλεί επιμήκυνση των δεσμών των προσροφημένων αντιδρώντων, κάνοντάς τα να σπάνε πιο εύκολα. Η χημειορρόφηση είναι μια εξώθερμη διαδικασία, με παρόμοιες ενεργειακές τιμές με αυτές των χημικών αντιδράσεων.

Η *φυσική προσρόφηση* είναι παρόμοια με τη συμπύκνωση. Είναι εξώθερμη, με μικρές ενεργειακές τιμές. Οι δυνάμεις μεταξύ μορίων του αερίου και της επιφάνειας του στερεού είναι Van der Waals. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, μειώνεται ή ποσότητα του προσροφημένου αερίου. Υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία, πάνω από την τιμή της οποίας πολύ μικρές ποσότητες προσροφώνται.

Γενικά η προσρόφηση ενός μορίου στην επιφάνεια του καταλύτη δυσχεραίνει αν υφίσταται κάποια στερεοχημική παρεμπόδιση. Παρεμπόδιση μπορεί να αποτελέσει το μέγεθος του μορίου του αντιδρώντος καθώς θα έρθει σε επαφή με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη ή να εμφανίζει ατέλεια (ή αλλιώς αταξία) ο ίδιος ο καταλύτης. Οι ατέλειες ή αταξίες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, *τις επιφανειακές, τις γραμμικές και τις σημειακές*.

Στις *επιφανειακές αταξίες* συγκαταλέγονται τα όρια των κρυσταλλικών κόκκων, οι διάφορες μετατοπίσεις που παρουσιάζονται στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη και η ίδια επιφάνεια των κόκκων. Είναι επίπεδες ή δύο διαστάσεων.

Οι *γραμμικές ατέλειες* αφορούν ολισθήσεις μιας ολόκληρης σειράς ή ενός ολόκληρου επιπέδου δομικών μονάδων αντίστοιχα. Είναι μιας διάστασης.

Οι *σημειακές αταξίες* είναι μηδενικής διάστασης και αποτελούνται από τρεις υποκατηγορίες:

1. Ενεργειακές. Εμφανίζονται σαν φωτόνια, κβάντα δηλαδή ηχητικής ενέργειας που εκπέμπονται όταν οι ταλαντώσεις των ατόμων του κρυστάλλου διεγείρονται από ακτινοβολία.
2. Ηλεκτρονικές. Οι αταξίες αυτές παρουσιάζονται στις Μπερτολίδες, που είναι ημιαγωγοί και χαρακτηρίζονται από έλλειψη στον κρύσταλλο της στοιχειομετρικής αναλογίας που επικρατεί στο μόριο.
3. Ατομικές ή ιοντικές. Οι ατομικές και ιοντικές αταξίες είναι και αυτές δομικές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ύπαρξή τους επιβάλλεται θερμοδυναμικά και ενώ συνεπάγονται τοπική ενεργειακή αναβάθμιση, επιφέρουν τελικά μείωση της ελεύθερης ενέργειας λόγω της αύξησης της εντροπίας. Υπάρχουν οι αταξίες Frenkel, που οφείλονται στην απομάκρυνση μιας δομικής μονάδας από την τακτική της θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα και την τοποθέτησή της σε διαπλεγματική θέση, και οι αταξίες Schottky, δηλαδή αταξίες έλλειψης θετικών ιόντων σε ατομικά πλέγματα και σε υπό-πλέγματα ιοντικού στερεού.

Είναι δυνατή η ταξινόμηση των καταλυτικών αντιδράσεων. Υπάρχουν έξι τέτοιες κατηγορίες.

- Αντιδράσεις αλκυλίωσης και απαλκυλίωσης. Πρόκειται για προσθήκη ή αφαίρεση αλκυλομάδας σε οργανική ένωση.
- Αντιδράσεις ισομερίωσης.
- Αντιδράσεις ενυδάτωσης και αφυδάτωσης.
- Αντιδράσεις αλογόνωσης. Η χρήση καταλυτών καθίσταται απαραίτητη μόνο όταν η εκλεκτικότητα ως προς το επιθυμητό προϊόν είναι χαμηλή ή πρέπει να γίνει χημική αντίδραση σε χαμηλή θερμοκρασία.
- Αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης.
- Αντιδράσεις οξείδωσης.

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

1. Μεταφορά μάζας των αντιδρώντων από τον κύριο όγκο του υγρού στην εξωτερική επιφάνεια της πελέτας του καταλύτη.
2. Διάχυση του αντιδρώντος από τα άκρα του πόρου μέσω των πόρων του καταλύτη στην επικείμενη περιοχή της εσωτερικής επιφάνειας του καταλύτη.
3. Ρόφηση 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 την εσωτερική περιοχή της πελέτας στα άκρα του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια.
7. Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια της πελέτας στον κύριο όγκο του υγρού.

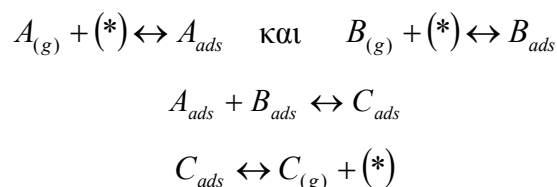
Ο ολικός ρυθμός της αντίδρασης ισούται με τον ρυθμό του πιο αργού από τα παραπάνω επτά στάδια. Όταν τα στάδια της διάχυσης (δηλ. 1,2,6,7) είναι πολύ γρήγορα συγκριτικά με τα στάδια της αντίδρασης (3,4,5), οι συγκεντρώσεις στη περιοχή των ενεργών κέντρων δεν διαφοροποιούνται από εκείνες στο κύριο όγκο 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. Σε πορώδεις καταλύτες η διάχυση στους πόρους του καταλύτη μπορεί να περιορίσει τον ρυθμό της αντίδρασης. Υπό αυτές τις συνθήκες ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης θα μείνει ανεπηρέαστος από τις συνθήκες της εξωτερικής ροής, αν και η διάχυση επιδρά στο συνολικό 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. Οι εφαρμογές της ετερογενούς κατάλυσης είναι πολλές. Μερικές από αυτές είναι στην βαριά χημική βιομηχανία, στη βιομηχανία φαρμακευτικών και ιατρικών προϊόντων, στη παραγωγή και χρήση του υδραερίου, στις βιομηχανίες

τροφίμων, πετρελαίου και πετροχημικών αλλά και στη βιομηχανία φωτογραφικών και διακοσμητικών ειδών.

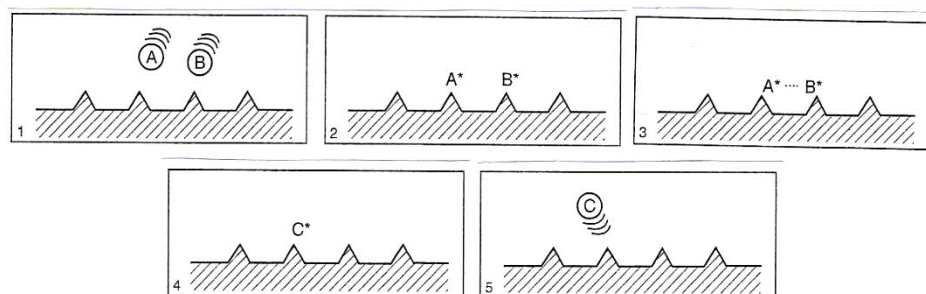
1.2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για την κινητική περιγραφή των ετερογενών καταλυόμενων αντιδράσεων έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί, εκ των οποίων ο πιο συνηθισμένος είναι ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood. Σύμφωνα με αυτό, δύο αέρια αντιδρώντα μόρια $A_{(g)}$ και $B_{(g)}$ προσροφούνται δίχως να δίστανται σε γειτονικές θέσεις στην καταλυτική επιφάνεια. Ακολούθως πραγματοποιείται η αντίδραση (ελέγχον στάδιο) μεταξύ των δύο γειτονικών μορίων A και B με αποτέλεσμα το σχηματισμό του προϊόντος C . Στο τελευταίο βήμα ακολουθεί η εκρόφησή του. Είναι:



όπου (*) συμβολίζει το ενεργό κέντρο. Ο φαινομενικός ρυθμός της αντίδρασης, που αποτελεί τον πραγματικό ρυθμό της και ο οποίος καθορίζεται από το πιο αργό βήμα, είναι:

$$r_{eff} = \frac{dp_C}{dt} = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$



Σχ. 1.2.3: Ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood

1.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Τα τελευταία χρόνια, αντικείμενο μελέτης καταστροφής οργανικών πτητικών ενώσεων με αξιοσημείωτα αποτελέσματα είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αφορά την επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης (όπου έχει αρνητική πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG^0) παρουσία ενός ημιαγωγού ως καταλύτη. Βασική εφαρμογή της φωτοκατάλυσης είναι η **φωτοκαταλυτική οξείδωση**, κατά την οποία γίνεται μερική ή ολική μετατροπή της αέριας ή της υγρής φάσης ρύπων σε απλούστερες ενώσεις. Δηλαδή, οξειδώνονται οργανικές κυρίως ενώσεις, παρουσία στερεού καταλύτη, ο οποίος ενεργοποιείται με τη πρόσπτωση ακτινοβολίας.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση διακρίνεται στην φωτοπροκληθείσα κατάλυση και στην καταλυόμενη φωτόλυση. Η φωτοπροκληθείσα κατάλυση είναι καταλυτική ως προς τα φωτόνια και κατά το καταλυτικό στάδιο, ο καταλύτης και το υπόστρωμα βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση. Από την άλλη πλευρά, η καταλυόμενη φωτόλυση δεν είναι καταλυτική ως προς τα φωτόνια και ο καταλύτης και το υπόστρωμα, κατά το καταλυτικό στάδιο, βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση. Οι καταλυόμενες φωτολύσεις χωρίζονται σε φωτοεπαγόμενες καταλύσεις, όπου ο καταλύτης μετά την φωτοενεργοποίησή του συμμετέχει σε συνεχιζόμενες αντιδράσεις χωρίς επιπλέον έκθεση στην ακτινοβολία και χωρίς να χάνει την ενεργότητα του, και σε φωτοβοηθούμενες καταλύσεις, όπου ο καταλύτης πρέπει να ακτινοβολείται συνέχεια για να διατηρήσει σταθερή την ενεργότητά του. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση ανήκει στις φωτοβοηθούμενες καταλύσεις.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στις φωτοκαταλύσεις, είναι ημιαγωγοί και πρέπει να είναι φωτοευαίσθητοι, χημικά και βιολογικά αδρανείς, οικονομικά συμφέροντες καθώς και εμπορικά διαθέσιμοι. Συνηθισμένοι καταλύτες για τις παραπάνω χρήσεις είναι πολλά οξειδία και σουλφίδια, με αποδοτικότερους όσους αποτελούνται από τιτάνιο.

Η διαφορά της φωτοκατάλυσης από την απλή κατάλυση είναι ότι ενώ στη κατάλυση γίνεται θερμική ενεργοποίηση του καταλύτη, στην φωτοκατάλυση γίνεται φωτονιακή ενεργοποίησή του ως αποτέλεσμα της πρόσπτωσης φωτός σε αυτόν. Η όλη διαδικασία γίνεται κατά την αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη. Αρχικά γίνεται απορρόφηση φωτονίων από τον στερεό καταλύτη (και όχι από τα αντιδρώντα). Κατόπιν γίνεται παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίου-οπής, ακολουθούμενη

από διάσπαση φωτοηλεκτρονίων και θετικών φωτο-οπών. Και τελικά διεξάγονται αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων όπως ιοντοροφήσεις, δημιουργία ριζών, επιφανειακές αντιδράσεις.

Πιο αναλυτικά, όταν ο καταλύτης φωτισθεί με κατάλληλου μήκους κύματος φωτόνια γίνεται απορρόφηση, με αποτέλεσμα τη διέγερση ηλεκτρονίων και την μεταπήδηση αυτών από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Ταυτόχρονα γίνεται στιγμιαία προσρόφηση παρουσία μιας ρευστής φάσης. Η εικόνα μιας τέτοιας φωτο-οπής είναι ένα υψηλά τοπικώς περιορισμένο ηλεκτρονικό κενό στο κρυσταλλικό πλέγμα του φωτοδιεγερμένου σωματιδίου του καταλύτη. Αυτή η οπή προκαλεί εκκίνηση μιας περαιτέρω διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων ή άλλων χημικών αντιδράσεων με το προσροφημένο συστατικό ή με μια επιφανειακά δεσμευμένη ρίζα OH. Το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο συνήθως αναπαύεται θερμικώς στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας και η οπή στο όριο της ζώνης σθένους, αλλά άμεση απενεργοποίηση είναι δύσκολη λόγω της ενεργειακής διαφοράς στις ενέργειες ηλεκτρονίου και οπής. Συνεπώς η φωτοδιέγερση συνήθως παράγει ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής τοποθετημένο στα όρια των δύο προαναφερθέντων ζωνών. Από αυτό το ζεύγος μπορούν είτε να δεσμευθούν (όντας στη διεπιφάνεια) οι μεν οπές από εσωτερικές παγίδες ενέργειας που υπάρχουν στην υποεπιφανειακή περιοχή, τα δε ηλεκτρόνια από επιφανειακές παγίδες, είτε να ανάξουν και να οξειδώσουν αντίστοιχα ένα επιφανειακά προσροφημένο υπόστρωμα. Η φωτοδιέγερση λοιπόν του καταλύτη εμφανίζεται ως το πρώτο στάδιο της ενεργοποίησης του συνολικού καταλυτικού συστήματος. Δεν συμβαίνει καμιά φωτοχημική διεργασία στη προσροφημένη φάση, και πρόκειται για ένα καθαρά ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα. Για να είναι χημικώς παραγωγική η φωτοκατάλυση, ο ανασυνδυασμός του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής πρέπει να περιορισθεί. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε δεσμεύοντας το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο, είτε την οπή, είτε και τα δύο.

Εν γένει, η αποτελεσματικότητα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις εξαρτάται από την αποτελεσματική απορρόφηση της ακτινοβολίας, την σταθερότητα ή την συνεχή αναγεννησιμότητα του καταλύτη, το ρυθμό σχηματισμού ηλεκτρονίων και οπών, το ρυθμό προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη, το ρυθμό απομάκρυνσης των προϊόντων από τον καταλύτη και τέλος το δυναμικό της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης σχετικά με το δυναμικό των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους.

Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό των φωτοκαταλύσεων είναι η μάζα του καταλύτη, το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας, η θερμοκρασία και η ροή της ακτινοβολίας. Έτσι λοιπόν, ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι ανάλογος της μάζας του καταλύτη και της ροής της ακτινοβολίας. Η βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης είναι μεταξύ 20-80 °C, ενώ υπάρχει πληθώρα χρήση λυχνιών ανάλογα με το επιθυμητό μήκος κύματος, όπως για παράδειγμα λυχνίες πυρακτώσεως, φθορισμού, εκκένωσης ή λείζερ.

1.4 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΕΓΧΕΙΡΗΜΑΤΑ

Ως συνέχεια των παραπάνω, σύγχρονα επιστημονικά άρθρα παραθέτουν πειραματικά εγχειρήματα για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Πιο συγκεκριμένα, αντιπροσωπευτική ένωση για μελέτη των οργανικών πτητικών ενώσεων από αρκετά εργαστήρια είναι το τολουόλιο, διότι είναι αρκετά επικίνδυνο για την υγεία, χρησιμοποιείται ευρέως ως οργανικός διαλύτης και αποτελεί ουσία που δύσκολα μπορεί να απομακρυνθεί. Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται και τα βενζόλιο, ξυλένιο, τριγλωροαιθυλένιο. Ως φωτοκαταλύτες επιλέγονται συνδυασμοί στοιχείων (και κυρίως μετάλλων) με TiO_2 , για παράδειγμα πυρίτιο, παλλάδιο, ζirkόνιο, δημήτριο, εμποτισμένο άζωτο, κασσίτερος, ψευδάργυρος, ενώ ως πηγές ακτινοβολίες χρησιμοποιούνται λάμπες που καλύπτουν όλο τα μήκη κύματος στο υπεριώδες φάσμα σε συνεχούς ροής αντιδραστήρες.

Τα αποτελέσματα πειραμάτων πολλών παγκόσμιων εργαστηρίων υποδεικνύουν αρχικά ότι προτιμούνται συνδυασμοί καταλυτών διότι βελτιώνεται η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης για διάφορες ενώσεις, η οποία απόδοση κυμαίνεται στο 80%-99%. Επιπλέον η παρουσία σχετικής υγρασίας σε ποσοστό έως 35% κατά την αντίδραση αυξάνει περαιτέρω την απόδοσή της, ενώ επιπρόσθετη αύξηση των ποσοστών υγρασίας οδηγεί σε βαθμιαία μείωση της απόδοσης της αντίδρασης. Έκθεση σε μεγάλες ποσότητες ακτινοβολίας και ιδιαίτερα σε μήκη κύματος κοντά στα 365nm (UVA) φαίνεται να αυξάνουν την απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, ενώ έχουν παρατηρηθεί ως ενδιάμεσα προϊόντα αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, μονοξειδίο του άνθρακα, ακεταλδεύδη, μηλονικό και μυρμηγκικό οξύ. Τελικά, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις μεθόδους παρασκευής των καταλυτών, για τη διερεύνηση της επίδρασης στη φωτοκαταλυτική οξείδωση των

διαφορετικών μικρό-δομών των καταλυτών, ανάλογα με την εκάστοτε μέθοδο παρασκευής.

1.5 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ

Στη συγκεκριμένη διπλωματική οι οργανικές πτητικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη πειραματική διαδικασία είναι το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και το m-ξυλόλιο. Ακολουθεί η βασική περιγραφή καθεμιάς από τις παραπάνω ενώσεις.

1.5.1 Βενζόλιο

Είναι άχρωμο έως ελαφρώς κίτρινο υγρό, τοξικό, ιδιαίτερα εύφλεκτο και έχει αρωματική οσμή. Είναι σταθερό, μη πολικό και αντιδρά βίαια με ισχυρά οξειδωτικά μέσα, το θειικό και νιτρικό οξύ καθώς και τα αλογόνα.

Φυσικά χαρακτηριστικά

<i>Μοριακός Τύπος</i>	C ₆ H ₆
<i>Συνώνυμα</i>	Φαινυλο-υδρίδιο, κυκλοεξατριένιο
<i>Αριθμός CAS</i>	200-753-7
<i>Μοριακό Βάρος</i>	78.1134
<i>Σημείο ζέσεως</i>	80.1 °C
<i>Σημείο πήξεως</i>	5.5 °C
<i>Ποκνότητα (g/mL)</i>	0.879 (20 °C)
<i>Τάση ατμών</i>	0.124 atm (25 °C)
<i>Εκρηκτικά όρια</i>	1.2%-8%
<i>Όριο ανίχνευσης οσμής</i>	1.5 ppmv
<i>Διαλυτότητα: Νερό</i>	0.07g/100g (22 °C)
<i>Αλκοόλη</i>	Διαλυτό
<i>Αιθέρας</i>	∞

Πίνακας 1.5.1

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Το βενζόλιο επιδρά σημαντικά στον ανθρώπινο οργανισμό καθώς είναι καρκινογόνο. Βραχυπρόθεσμη έκθεση στο βενζόλιο είναι ερεθιστική για τα μάτια, το δέρμα και το αναπνευστικό σύστημα και μπορεί να προκαλέσει επιδράσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα, με αποτέλεσμα τη μείωση της συνείδησης. Η έκθεση πολύ πάνω από την οριακή τιμή επαγγελματικής έκθεσης μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια των αισθήσεων και θάνατο. Εκτεταμένη και επαναλαμβανόμενη έκθεση στο βενζόλιο μπορεί να

προκαλέσει λευχαιμία, ενώ μπορεί να έχει επιπτώσεις στο μυελό των οστών και το ανοσοποιητικό σύστημα, με αποτέλεσμα τη μείωση των κυττάρων του αίματος.

1.5.2 Τολουόλιο

Είναι άχρωμο υγρό με μυρωδιά όπως το βενζόλιο. Αντιδρά βίαια με ισχυρά οξειδωτικά προκαλώντας φωτιά ή έκρηξη. Είναι σταθερό, ιδιαίτερος εύφλεκτο και υγροσκοπικό.

Φυσικά χαρακτηριστικά

<i>Μοριακός Τύπος</i>	C ₇ H ₈
<i>Συνώνυμα</i>	Μεθυλοβενζόλιο, φαινυλομεθάνιο
<i>Αριθμός CAS</i>	203-625-9
<i>Μοριακό Βάρος</i>	92.1402
<i>Σημείο ζέσεως</i>	111 ° C
<i>Σημείο πήξεως</i>	-93 ° C
<i>Ποκνότητα (g/mL)</i>	0.867
<i>Τάση ατμών</i>	0.097 atm (25 ° C)
<i>Εκρηκτικά όρια</i>	1%-7%
<i>Όριο ανίχνευσης οσμής</i>	1.6 ppmv
<i>Διαλυτότητα: Νερό</i>	0.05g/100g (22 ° C)
<i>Αλκοόλη</i>	Διαλυτό
<i>Αιθέρας</i>	∞

Πίνακας 1.5.2

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Το τολουόλιο είναι ερεθιστικό για τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα όπως και το βενζόλιο. Η έκθεση σε υψηλά επίπεδα μπορεί να οδηγήσει σε καρδιακή δυσρυθμία και απώλεια των αισθήσεων. Εκτεταμένη και επαναλαμβανόμενη έκθεση σε τολουόλιο μπορεί να έχει επιπτώσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

1.5.3 Αιθυλοβενζόλιο

Είναι άχρωμο υγρό, σταθερής δομής, αρκετά εύφλεκτο και αντιδρά με ισχυρά οξειδωτικά μέσα.

Φυσικά χαρακτηριστικά

<i>Μοριακός Τύπος</i>	C ₈ H ₁₀
<i>Συνώνυμα</i>	Φαινυλο-αιθάνιο
<i>Αριθμός CAS</i>	100-41-4
<i>Μοριακό Βάρος</i>	106.67
<i>Σημείο ζέσεως</i>	136.2 ° C
<i>Σημείο πήξεως</i>	-94.4 ° C
<i>Ποκνότητα (g/mL)</i>	0.867
<i>Τάση ατμών</i>	0.013 atm (25 ° C)

Εκρηκτικά όρια	1%-6.7%
Όριο ανίχνευσης οσμής	140 ppmv
Διαλυτότητα: Νερό	0.01g/100g (16 ° C)
Αλκοόλη	∞
Αιθέρας	∞

Πίνακας 1.5.3

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Το αιθυλοβενζόλιο είναι πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Μπορεί να απορροφηθεί από το άθικτο δέρμα και να προκαλέσει ήπιο ερεθισμό του δέρματος, ενώ η επαφή με τους ατμούς και το υγρό μπορεί να προκαλέσει σοβαρό ερεθισμό του δέρματος. Έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό μύτης, της βλεννώδους μεμβράνης και της αναπνευστικής οδού με αποτέλεσμα συστολή στέρνου, προβλήματα αναπνοής, αναπνευστικές βλάβες, ακόμα και θάνατο.

1.5.4 m-Ξυλόλιο

Είναι άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική οσμή, εύφλεκτο και βλαβερό. Είναι σταθερό και αντιδρά με ισχυρά οξειδωτικά μέσα και ισχυρά οξέα. Είναι τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Φυσικά χαρακτηριστικά

Μοριακός Τύπος	C ₈ H ₁₀
Συνώνυμα	1,3-διμεθυλοβενζόλιο
Αριθμός CAS	108-38-3
Μοριακό Βάρος	106.167
Σημείο ζέσεως	139 ° C
Σημείο πήξεως	-48 ° C
Ποκνότητα (g/mL)	0.8684
Τάση ατμών	0.011 atm (25 ° C)
Εκρηκτικά όρια	1.1%-7%
Όριο ανίχνευσης οσμής	0.62 ppmv
Διαλυτότητα: Νερό	Αδιάλυτο
Αλκοόλη	Διαλυτό
Αιθέρας	∞

Πίνακας 1.5.4

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Το m-ξυλόλιο είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η έκθεση σε αυτό μπορεί να έχει επιπτώσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Απορροφάται πολύ γρήγορα από το σώμα. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της ανώτερης αναπνευστικής οδού. Θεωρείται πολύ επικίνδυνο στην περίπτωση επαφής με το δέρμα και ελαφρώς επικίνδυνο στη περίπτωση εισπνοής και κατάποσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

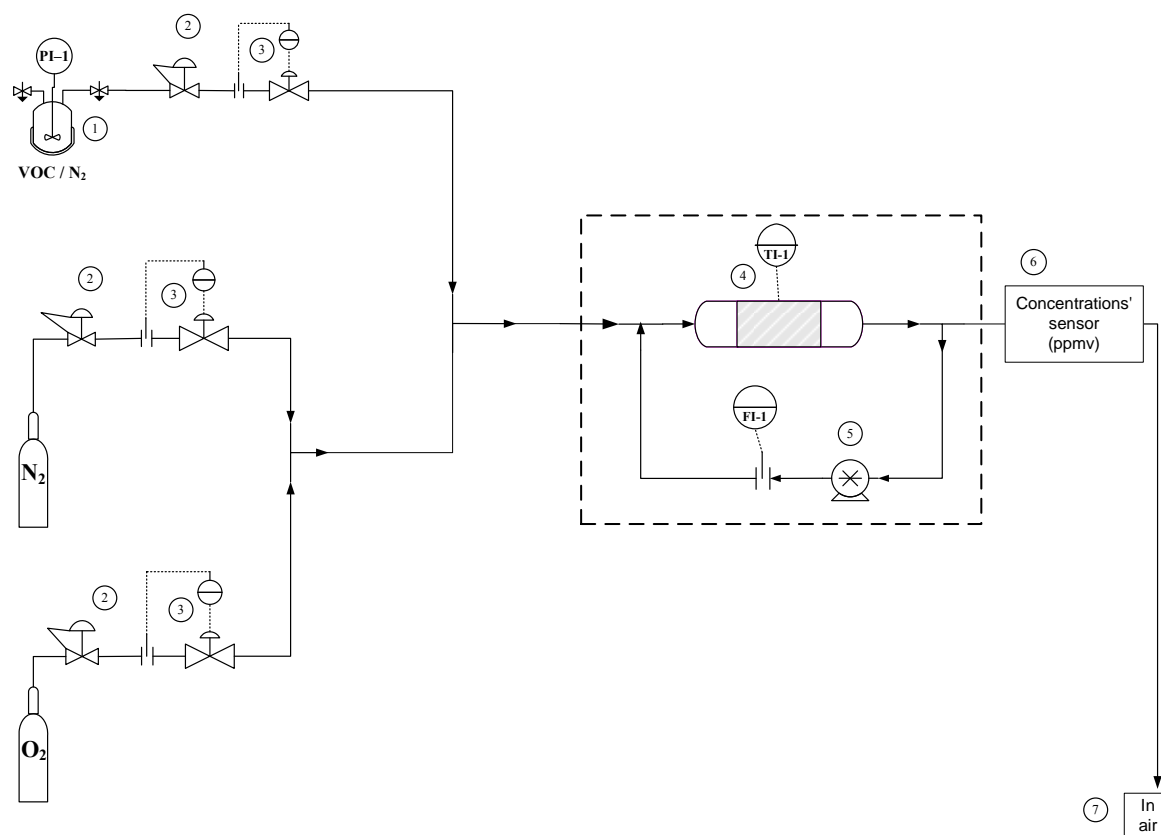
Σκοπός:

Στόχος αυτής της διπλωματικής είναι η μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Δηλαδή εύρεση και μελέτη της κινητικής της αντίδρασης, καθώς και σύγκριση καταλυτών ως προς την χρήση και την αποδοτικότητα τους ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη παραπάνω μέθοδο καταστροφής VOC. Για την ανάγκη εκτέλεσης των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω διάταξη και έγινε η παρακάτω διαδικασία.

2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ-ΔΙΑΤΑΞΗ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

2.1.1 Διάγραμμα ροής

Το μεθοδολογικό διάγραμμα ροής της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων απεικονίζεται παρακάτω:



Σχ. 2.1.1: (1): Αυτόκλειστο υψηλής πίεσης (2): Μειωτήρας πίεσης (3): Ρυθμιστής ροής μάζας (4): Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας (5): Αντλία ανακύκλωσης (6): PID 7): έξοδος στην ατμόσφαιρα

Σύμφωνα με το διάγραμμα, διαφορετική πτητική ένωση συγκεκριμένης συγκέντρωσης κάθε φορά αναμειγνύεται με ποσότητα αζώτου και οξυγόνου αποτελώντας την είσοδο στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα. Μέρος του ρεύματος εξόδου χρησιμοποιείται για ανακυκλοφορία στο σύστημα, ενώ το υπόλοιπο συνδέεται με όργανο μέτρησης συγκέντρωσης (PID) και τελικά εκρέει στην ατμόσφαιρα.

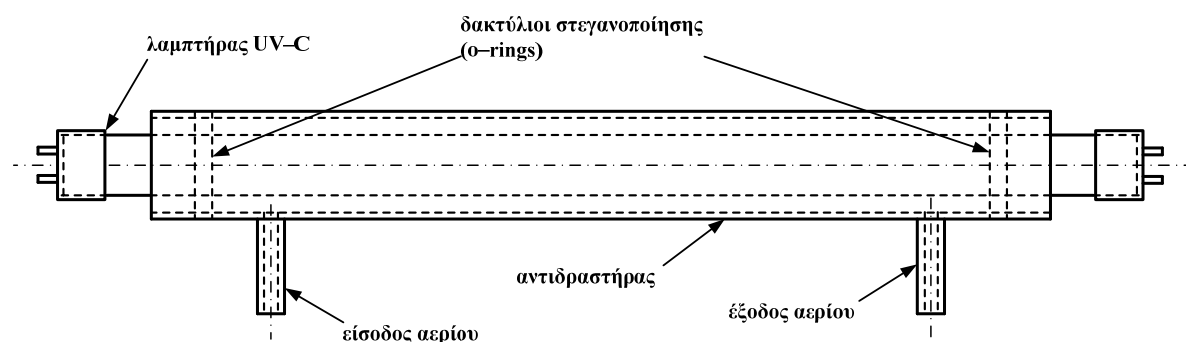
2.1.2 Αναλυτική περιγραφή οργάνων πειραματικής διάταξης

α) Αυτόκλειστο δοχείο υψηλής πίεσης

Για τις ανάγκες εκτέλεσης των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο δοχείο υψηλής πίεσης, μοντέλου 4531 της εταιρείας Parr Instrument Company (U.S.A). Το κυρίως δοχείο είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, όγκου 1000ml, στο οποίο ασκήθηκε πίεση 40atm.

β) Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας της διάταξης είναι κυλινδρικός, από κοινό γυαλί, με εξωτερική διάμετρο 25 mm, εσωτερική διάμετρο 22 mm, πάχος τοιχώματος 1.5 mm, μήκος 21cm και όγκου 39.5ml. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα τοποθετείται λαμπτήρας υπεριώδους ακτινοβολίας. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται ο εν λόγω δακτυλιοειδής αντιδραστήρας:



Σχ. 2.1.2: Δακτυλιοειδής αντιδραστήρας

γ) Φώτο-Καταλύτης

Η μελέτη της καταστροφής των VOCs βασίστηκε στη φωτοκατάλυση. Για αυτό το λόγο παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο των Τ.Χ.Δ. οι ανάλογοι φώτο-καταλύτες. Αρχικά παρασκευάστηκε φωτοκαταλύτης από διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και έγινε

ταυτόχρονη επικάλυψή του στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Ο φωτοκαταλύτης επικαλύφθηκε στο εσωτερικό τοίχωμα του γυάλινου σωλήνα (αντιδραστήρα) σύμφωνα με τη μέθοδο που είναι διεθνώς γνωστή ως “dip coating”. Αρχικά το εσωτερικό τοίχωμα του αντιδραστήρα καθαρίστηκε με ακετόνη και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε διάλυμα τετρα-ισοπροπύλο-οξειδίου του τιτανίου (μοριακός τύπος: $C_{12}H_{28}O_4Ti$) με άνυδρη ισοπροπανόλη, και συγκέντρωση 13 mL αλκοόλης ανά 100 mL διαλύματος. Έπειτα ο αντιδραστήρας απομακρύνθηκε από το διάλυμα και αφήθηκε να στεγνώσει στον ατμοσφαιρικό αέρα. Εμφανίστηκε μια λευκή θολούρα στην επιφάνεια του αντιδραστήρα εξαιτίας της υδρόλυσης του προσροφημένου αλκοολικού στρώματος από την υγρασία του αέρα. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρι που σχηματίστηκε ένα λεπτό στρώμα (φιλμ) από φωτοκαταλύτη.

Το εκτιμώμενο πάχος της επικάλυψης ήταν 2.4 μm . Στη συνέχεια, τέσσερις νέοι καταλύτες παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Τ.Χ.Δ. με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφουν οι Doll και Frimmell.

Αυτοί είναι οι:

1. TiO_2 – P25
2. TiO_2 – Ce (0.25% w/w)
3. TiO_2 – Fe (0.25% w/w)
4. TiO_2 – Pt (0.25% w/w)
5. TiO_2 – Isopropoxide (0.25% w/w)

Για όλους τους παραπάνω καταλύτες χρησιμοποιήθηκε ως αφετηρία το υλικό TiO_2 P25 της Degussa. Ειδικότερα ο πρώτος (TiO_2 – P25) παρασκευάστηκε χωρίς την προσθήκη οποιασδήποτε άλλης ουσίας, ενώ οι επόμενοι παρασκευάστηκαν όπως ο πρώτος με την προσθήκη αντιστοίχως τα στοιχεία μεταπτώσεως δημήτριο (Ce), Fe (σίδηρος) και πλατίνα (Pt). Οι περιεκτικότητες όλων των μετάλλων στους καταλύτες ήταν 0.25% κατά βάρος (w/w).

ε) Λαμπτήρας υπεριώδους ακτινοβολίας

Ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρικός λαμπτήρας, μοντέλου *TUV 11W 4P SE UNP* της εταιρείας *Philips*. Πρόκειται για κυλινδρικό λαμπτήρα φθορισμού, χαμηλής πίεσεως υδραργύρου, μήκους 25 cm, διαμέτρου 15 mm και ηλεκτρικής ισχύος 11 W. Το 99% της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας έχει μήκος κύματος $\lambda = 254 \text{ nm}$, δηλαδή βρίσκεται στην περιοχή *UV-C* του φάσματος, ενώ το

γυάλινο περίβλημα φιλτράρει την ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda = 185 \text{ nm}$ η οποία ως γνωστόν ευνοεί το σχηματισμό όζοντος. Ο λαμπτήρας τροφοδοτούνταν με εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα από το δίκτυο πόλεως (τάση 220 V, συχνότητα 50 Hz), με χρήση κατάλληλης διάταξης περιορισμού του ρεύματος (Ballast), επαγωγικού τύπου και απλού εκκινητή (starter), τύπου πυκνωτή.

f) Αντλία ανακύκλωσης

Πρόκειται για μία μικρού μεγέθους αντλία έκκεντρου διαφράγματος (θετικής εκτοπίσεως) μοντέλου *SP-600-EC* της εταιρείας *Schwarzer Precision* η οποία κινείται από έναν μικρό ηλεκτρικό κινητήρα συνεχούς ρεύματος. Έχει διαστάσεις 54x31x81mm, μάζα 184g και ροή αερίου στα 100mbar 2.4L/min.

g) Σωληνώσεις

Για τις σωληνώσεις της διάταξης χρησιμοποιήθηκε μεταλλική σωλήνα από χαλκό, εξωτερικής διαμέτρου 3.2mm και πάχος τοιχώματος 0.7mm. Στο βρόχο ανακύκλωσης και στα σημεία σύνδεσης του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε πλαστική σωλήνα από Teflon® με εξωτερική διάμετρο 6 mm και εσωτερική 4 mm.

h) PID

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των οργανικών πτητικών ενώσεων που μελετήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε ευρυζωνικού φάσματος όργανο ελέγχου ppbRAE3000(PID) με αισθητήρα φωτοιονισμού και εύρος ανιχνευσιμότητας 1ppb-10,000ppm.

i) Ρυθμιστές ροής μάζας

Για τον έλεγχο των παροχών των αερίων χρησιμοποιήθηκαν ρυθμιστές ροής μάζας μοντέλου *5850S / BCI* της σειράς “*5800 Smart Series Digital Thermal Mass Flow*”. Το συγκεκριμένο μοντέλο περιέχει ενσωματωμένα 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.

2.1.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

2.1.3.1 Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά ετοιμάστηκε το προς αντίδραση μείγμα του αυτοκλείστου για κάθε ένωση των VOC-τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, m-ξυλόλιο, βενζόλιο. Ποσότητα 100ml VOC εισάγονταν στο αυτόκλειστο με χρήση ειδικής σύριγγας και παρέμενε για δέκα λεπτά στο εσωτερικό του, σε ατμοσφαιρική πίεση, κλειστό, ώστε να εξατμιστεί. Στη συνέχεια γινόταν πλήρωση του δοχείου με αέριο άζωτο. Η τελική πίεση στο αυτόκλειστο ήταν 40atm.

Ακολούθως, το ρεύμα από το αυτόκλειστο (Q_{VOC}) αραιωνόταν με κατάλληλες παροχές αζώτου (Q_{N_2}) και οξυγόνου (Q_{O_2}) προκειμένου το ρεύμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα να είχε την επιθυμητή συγκέντρωση σε VOC και O_2 αλλά και προκαθορισμένη παροχή (Q_R) ώστε ο λόγος ανακύκλωσης να διατηρείται πάνω από μια οριακή τιμή για να έχουμε CSTR. Οι παροχές αζώτου και οξυγόνου διατηρούταν σταθερές και συγκέντρωσης σε αναλογία αντίστοιχης με αυτής που υπάρχουν στον αέρα, ενώ μεταβαλλόταν η παροχή της οργανικής ένωσης με εύρος 1-20ml/min.

Στη συνέχεια, το αραιωμένο μείγμα οδηγούταν στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα ενώ είχε τεθεί σε λειτουργία η ανακυκλοφορία. Η αναμονή ώστε το σύστημα να βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση ήταν δεκαπέντε περίπου λεπτά. Σε αυτό το χρονικό διάστημα λαμβανόταν μέτρηση της συγκέντρωσης της προς αντίδραση οργανικής ένωσης. Με την έναρξη της λειτουργίας της λάμπας γινόταν και η αντίδραση, και μετά από χρόνο δέκα λεπτών λαμβανόταν μέτρηση της συγκέντρωσης της οργανικής ένωσης που δεν είχε αντιδράσει.

Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για κάθε μία από τις τέσσερις ενώσεις-τολουόλιο, βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, m-ξυλόλιο- για κάθε ένα από τους πέντε καταλύτες: $TiO_2 - P25$, $TiO_2 - Ce$, $TiO_2 - Fe$, $TiO_2 - Pt$ και isopropoxide.

Τελικά μετρήθηκε η μετατροπή της αντίδρασης για μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση οργανικής ένωσης μέσω της μεταβολής της παροχής της ένωσης στον αντιδραστήρα.

2.1.3.2 Έλεγχος – Λήψη Δεδομένων (Data Acquisition)

Ο χειρισμός και ο έλεγχος της πειραματικής διάταξης γινόταν ως επί το πλείστον μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Οι συσκευές που ελέγχονταν από τον υπολογιστή ήταν οι ρυθμιστές ροής των αερίων, η αντλία ανακύκλωσης (άνοιγμα – κλείσιμο), ο λαμπτήρας υπεριώδους ακτινοβολίας (άνοιγμα – κλείσιμο) και τα θερμοστοιχεία (ανάγνωση θερμοκρασιών). Τα θερμοστοιχεία έδιναν αναλογικό σήμα τάσης, όπως και οι ρυθμιστές ροής, ενώ η αντλία και ο λαμπτήρας ελέγχονταν μέσω ηλεκτρονόμων (relays), οι οποίοι «άνοιγαν» και «έκλειναν» μέσω ηλεκτρικής «εντολής», δηλαδή μέσω ψηφιακού σήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο ακολουθεί η παράθεση των αποτελεσμάτων καθώς και ο τρόπος εξαγωγής αυτών.

3.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας ενός αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάδευσης, ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$-r = \frac{Q \cdot C_0 \cdot x}{V_r} \quad (3.1.1)$$

όπου r : ο ρυθμός της αντίδρασης

Q : η ογκομετρική παροχή ουσίας σε ml/min

C_0 : η αρχική συγκέντρωση ουσίας σε ppm

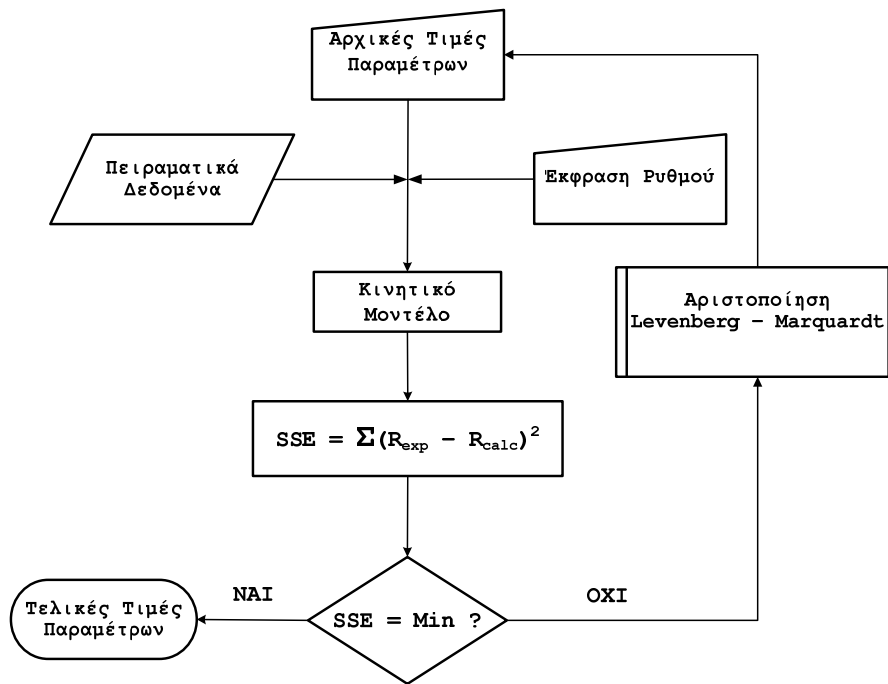
x : η μετατροπή της αντίδρασης

V_r : ο όγκος του αντιδραστήρα σε ml

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

$$C = C_0 \cdot (1 - x) \quad (3.1.2)$$

Έτσι για κάθε οργανική ένωση υπολογίστηκαν, με βάση τα παραπάνω αλλά και τις πειραματικές μετρήσεις, οι ρυθμοί της αντίδρασης και οι συγκεντρώσεις εξόδου. Κατόπιν, χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρόγραμμα *Mathcad® 12 Professional*, 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.



Σχ. 3.1: 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, των Levenberg – Marquardt υπολογίζονται οι βέλτιστες τιμές των κινητικών σταθερών για τις οποίες ελαχιστοποιείται η Α.Σ.Α.

Το λογικό διάγραμμα που περιγράφηκε παραπάνω δείχνει τον τρόπο υπολογισμού των βέλτιστων κινητικών σταθερών για ένα δεδομένο κινητικό μοντέλο. Η επιλογή του μοντέλου έγινε με κριτήριο 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).

Το λογικό διάγραμμα ροής υλοποιήθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού *FORTRAN 90*, αλλά και με τη βοήθεια του εμπορικού λογισμικού *Mathcad® 12 Professional* της εταιρείας *PTC®*. Για την εφαρμογή της μεθόδου των Levenberg – Marquardt, στην περίπτωση της *FORTRAN* χρησιμοποιήθηκε η υπορουτίνα “*DUNLSF*” από τη μαθηματική βιβλιοθήκη *IMSL*, ενώ στο *Mathcad®* οι αντίστοιχες ενσωματωμένες στο λογισμικό ρουτίνες “*Minerr*” και “*Genfit*”.

Για την περιγραφή πειραματικών δεδομένων από την φωτοκαταλυτική εξίσωση των VOCs χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον κινητικές εκφράσεις που εκπορεύονται από τον μηχανισμό Langmuir – Hinshelwood – Hougen – Watson (LHHW). Η έκφραση του ρυθμού που βρέθηκε ότι περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα για τα πειράματα που έγιναν ήταν η εξής:

$$(-R_A) = k \cdot K_A \cdot C_A / (1 + K_A \cdot C_A)^2 \quad (3.1.3)$$

όπου $(-R_A)$ είναι ο ρυθμός οξείδωσης αντιδρώντος συστατικού σε $\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$,

C_A είναι η συγκέντρωση αντιδρώντος συστατικών σε ppmv

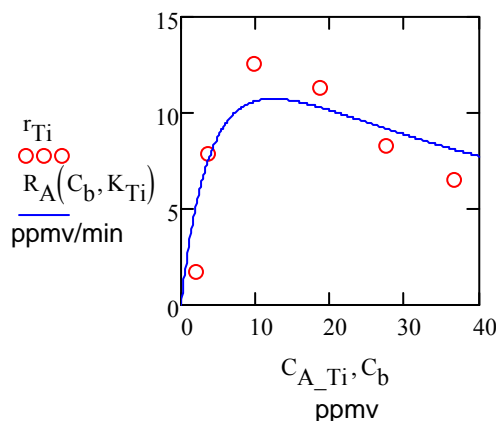
K_A , είναι η σταθερά ισορροπίας ρόφησης αντιδρώντος συστατικών στον καταλύτη ppmv^{-1}

k , είναι η σταθερά ρυθμού αντιδρώντος συστατικού $\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε ένωση καθώς και η σύγκριση μεταξύ των χρησιμοποιηθέντων καταλυτών.

3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ

Η οξείδωση του τολουολίου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου για αρχικές συγκεντρώσεις 38-1.5ppmv. Τα αποτελέσματα για κάθε καταλύτη είναι:



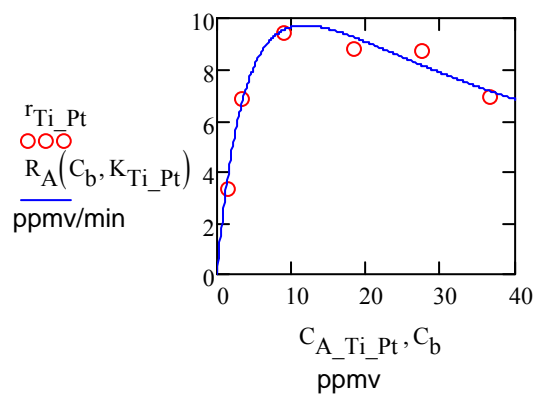
Διάγραμμα 3.2.1: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για τολουόλιο με καταλύτη TiO₂-P25

Στο διάγραμμα 3.2.1 απεικονίζονται ως r_{Ti} ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης όπως προέκυψε από το πείραμα, ως $R_A(C_b, K_{Ti})$ ο ρυθμός της ίδιας αντίδρασης, με τον αντίστοιχο καταλύτη κάθε φορά, ως κινητική προσαρμογή με τη χρήση του MathCad, ως C_{A_Ti} η τελική συγκέντρωση τολουολίου μετά την αντίδραση και ως C_b το εύρος των συγκεντρώσεων τολουολίου μετά την αντίδραση, που κυμαίνεται από 0-40 ppmv ώστε να γίνει η κινητική προσαρμογή. Οι σταθερές του ρυθμού καθώς και η τιμή της Αντικειμενικής Συνάρτησης Αριστοποίησης ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.2.1: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
42.901	0.081	19.55

Ομοίως και για τους υπόλοιπους καταλύτες. Έτσι λοιπόν για τον TiO₂-Pt προκύπτει το διάγραμμα 3.2.2 και ο πίνακας 3.2.2.

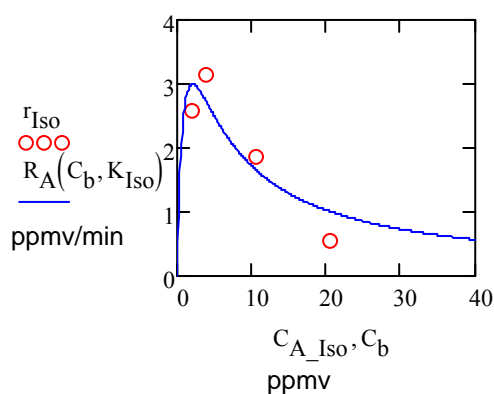


Διάγραμμα 3.2.2: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για τολουόλιο με καταλύτη TiO_2 -Pt.

Πίνακας 3.2.2: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k ($ppmv \cdot min^{-1}$)	K_A ($ppmv^{-1}$)	$f(k, K_A)$
38.85	0.085	0.892

Χρησιμοποιώντας ως καταλύτη isopropoxide προκύπτει:

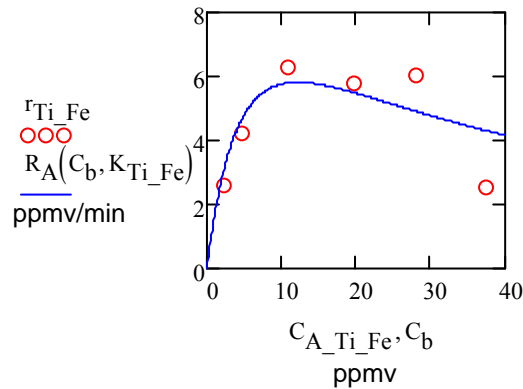


Διάγραμμα 3.2.3: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για τολουόλιο με καταλύτη isopropoxide.

Πίνακας 3.2.3: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k ($ppmv \cdot min^{-1}$)	K_A ($ppmv^{-1}$)	$f(k, K_A)$
9.790	0.583	0.583

Τα αποτελέσματα για καταλύτη TiO_2-Fe είναι:

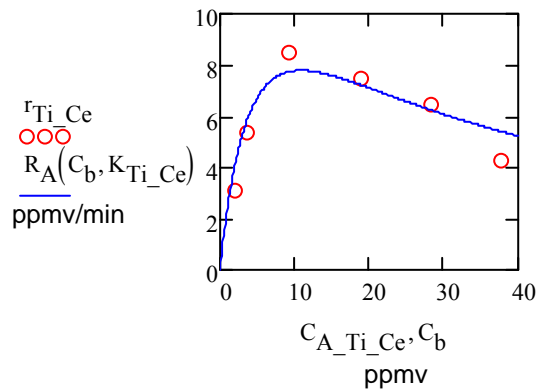


Διάγραμμα 3.2.4: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για τολουόλιο με καταλύτη TiO_2-Fe .

Πίνακας 3.2.4: Σταθερές ρυθμού και $A.Σ.A$

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
23.32	0.082	5.01

Τέλος τα αποτελέσματα για καταλύτη TiO_2-Ce είναι:



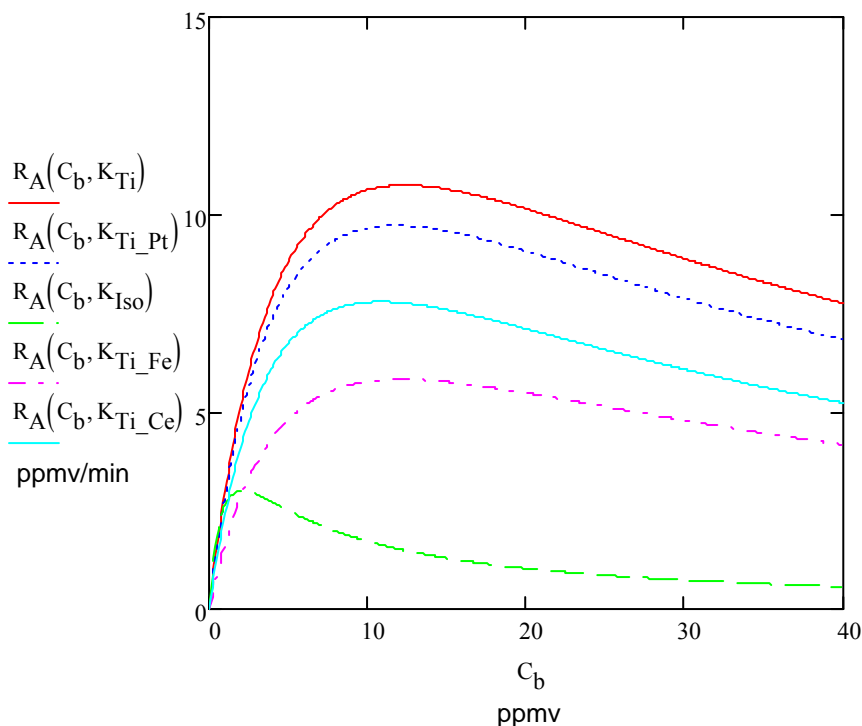
Διάγραμμα 3.2.5: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για τολουόλιο με καταλύτη TiO_2-Ce .

Πίνακας 3.2.5: Σταθερές ρυθμού και $A.Σ.A$

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
31.21	0.092	2.487

Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα όπου αποτυπώνεται ο αποδοτικότερος καταλύτης για το τολουόλιο βάση της κινητικής επεξεργασίας.

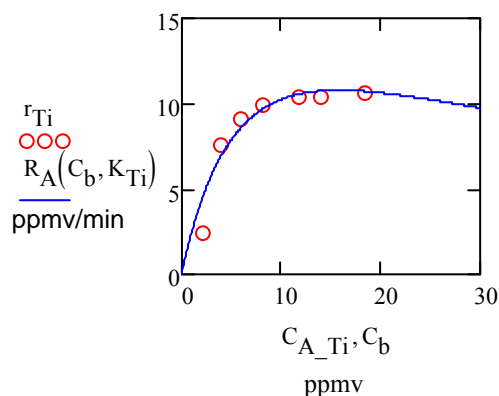
Διάγραμμα 3.2.6



Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, αποδοτικότερος καταλύτης όλων ως προς το τολουόλιο αποδεικνύεται ο εμπορικός TiO_2 -P25, αφού σημειώνει τους μεγαλύτερους ρυθμούς για όλο το εύρος των 0-40ppmv. Στα 10ppmv παρουσιάζει τον μέγιστο ρυθμό 11 ppmv/min, ενώ η τιμή του ειδικού ρυθμού είναι $k=42.901 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$. Ακολουθούν ο καταλύτης TiO_2 -Pt με μέγιστο ρυθμό στα 10ppmv 9ppmv/min και ειδικό ρυθμό $k=38.85 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$, και ο TiO_2 -Ce με μέγιστο ρυθμό στην ίδια συγκέντρωση 7ppmv/min και ειδικό ρυθμό $k=31.21 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ

Η οξείδωση του βενζολίου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου για αρχικές συγκεντρώσεις 30-2ppmv. Τα αποτελέσματα για κάθε καταλύτη είναι:



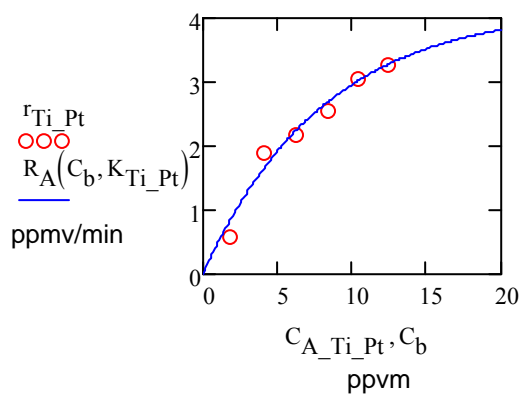
Διάγραμμα 3.3.1: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για βενζόλιο με καταλύτη TiO₂-P25.

Στο διάγραμμα 3.3.1 απεικονίζονται ως r_{Ti} ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης όπως προέκυψε από το πείραμα, ως $R_A(C_b, K_{Ti})$ ο ρυθμός της ίδιας αντίδρασης, με τον αντίστοιχο καταλύτη κάθε φορά, ως κινητική προσαρμογή με τη χρήση του MathCad, ως C_{A_Ti} η τελική συγκέντρωση βενζολίου μετά την αντίδραση και ως C_b το εύρος των συγκεντρώσεων βενζολίου μετά την αντίδραση, που κυμαίνεται από 0-40 ppmv ώστε να γίνει η κινητική προσαρμογή. Οι σταθερές του ρυθμού καθώς και η τιμή της Αντικειμενικής Συνάρτησης Αριστοποίησης ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.3.1: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
42.84	2.742	4.057

Ομοίως και για τους υπόλοιπους καταλύτες. Έτσι λοιπόν για τον TiO₂-Pt προκύπτει το διάγραμμα 3.3.2 και ο πίνακας 3.3.2.

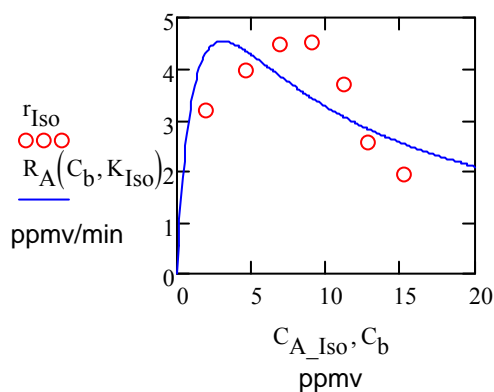


Διάγραμμα 3.3.2: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για βενζόλιο με καταλύτη TiO_2 -Pt.

Πίνακας 3.3.2: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
15.78	0.521	0.146

Η χρήση ως καταλύτη isopropoxide έδωσε:

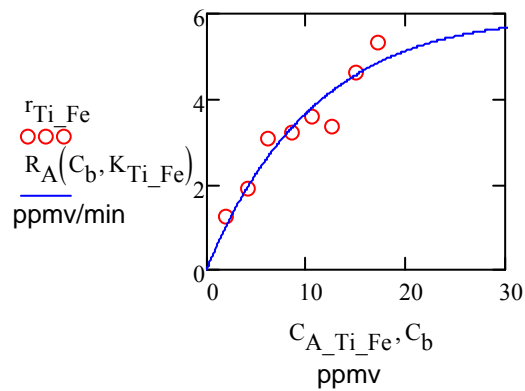


Διάγραμμα 3.3.3: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για βενζόλιο με καταλύτη isopropoxide.

Πίνακας 3.3.3: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
18.137	0.327	3.673

Τα αποτελέσματα για καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ είναι:

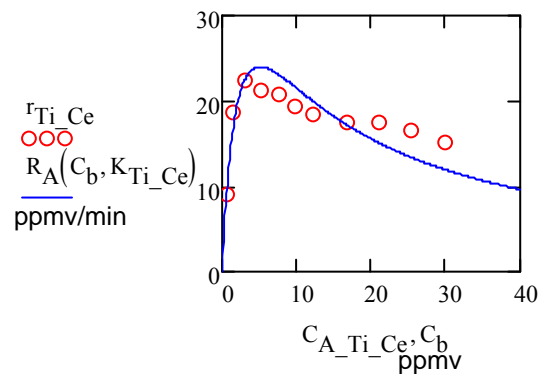


Διάγραμμα 3.3.4: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για βενζόλιο με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Fe}$.

Πίνακας 3.3.4: Σταθερές ρυθμού και $A.S.A$

k ($\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$)	K_A (ppmv^{-1})	$f(k, K_A)$
22.84	0.025	1.298

Τέλος τα αποτελέσματα για καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ είναι:



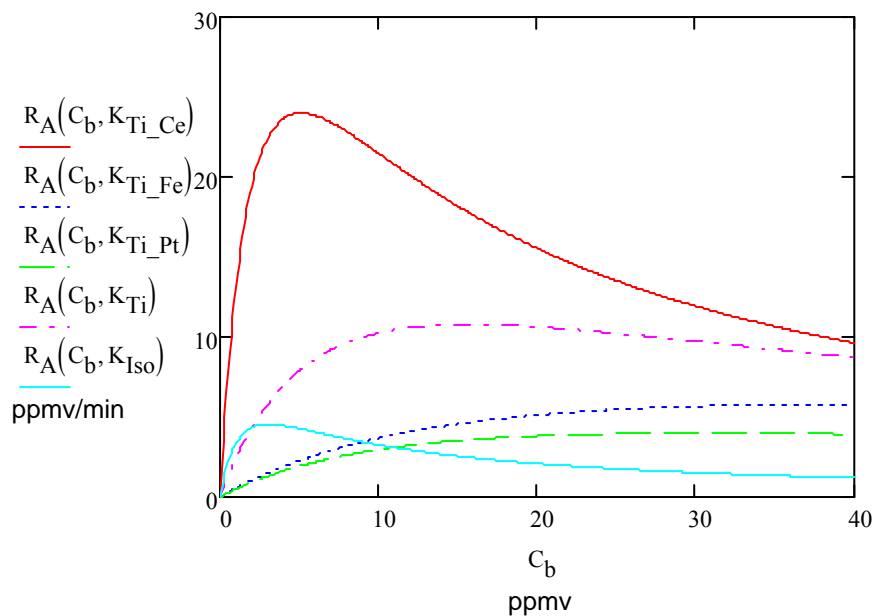
Διάγραμμα 3.3.5: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για βενζόλιο με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$.

Πίνακας 3.3.5: Σταθερές ρυθμού και $A.S.A$

k ($\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$)	K_A (ppmv^{-1})	$f(k, K_A)$
96.025	0.196	60.752

Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα όπου αποτυπώνεται ο αποδοτικότερος καταλύτης για το βενζόλιο βάση της κινητικής επεξεργασίας.

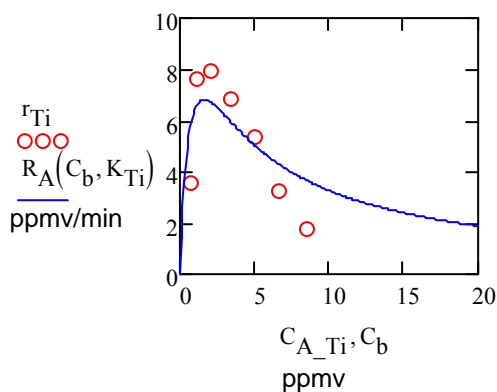
Διάγραμμα 3.3.6



Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, αποδοτικότερος καταλύτης όλων ως προς το βενζόλιο αποδεικνύεται ο συνδιασμός του TiO_2 με το δημήτριο και ακολουθεί ο εμπορικός P25. Πιο συγκεκριμένα το δημήτριο παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό 24ppmv σε συγκέντρωση 8ppm και ειδικό ρυθμό $k= 96.025ppmv \cdot min^{-1}$. Παρατηρούμε ότι για τους καταλύτες isorproxide, TiO_2-Fe και TiO_2-Pt , οι μέγιστοι ρυθμοί είναι παραπλήσιοι και κοντά στα 5ppmv/min.

3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΑΙΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟ

Η οξείδωση του αιθυλοβενζολίου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου για αρχικές συγκεντρώσεις 12-1ppmv. Τα αποτελέσματα για κάθε καταλύτη είναι:



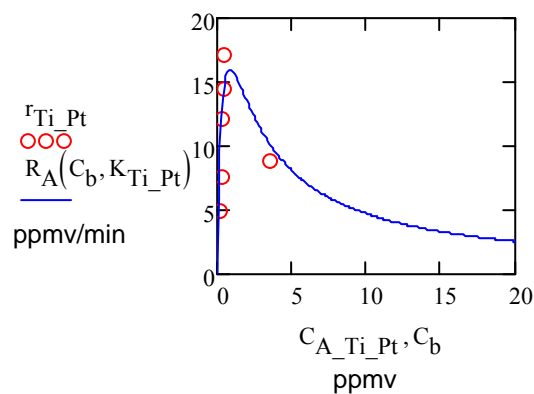
Διάγραμμα 3.4.1: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για αιθυλοβενζόλιο με καταλύτη TiO_2-P25 .

Στο διάγραμμα 3.4.1 απεικονίζονται ως r_{Ti} ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης όπως προέκυψε από το πείραμα, ως $R_A(C_b, K_{Ti})$ ο ρυθμός της ίδιας αντίδρασης, με τον αντίστοιχο καταλύτη κάθε φορά, ως κινητική προσαρμογή με τη χρήση του MathCad, ως C_{A_Ti} η τελική συγκέντρωση αιθυλοβενζολίου μετά την αντίδραση και ως C_b το εύρος των συγκεντρώσεων αιθυλοβενζολίου μετά την αντίδραση, που κυμαίνεται από 0-20 ppmv ώστε να γίνει η κινητική προσαρμογή. Οι σταθερές του ρυθμού καθώς και η τιμή της Αντικειμενικής Συνάρτησης Αριστοποίησης ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.4.1: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
27.276	0.618	12.831

Ομοίως και για τους υπόλοιπους καταλύτες. Έτσι λοιπόν για τον TiO_2-Pt προκύπτει το διάγραμμα 3.4.2 και ο πίνακας 3.4.2.

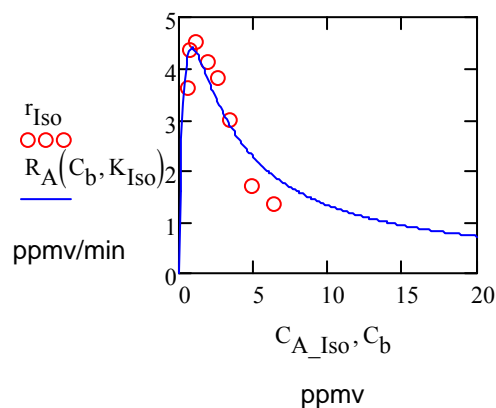


Διάγραμμα 3.4.2: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για αιθυλοβενζόλιο με καταλύτη TiO_2 -Pt.

Πίνακας 3.4.2: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
63.88	1.143	33.55

Η χρήση isopropoxide ως καταλύτη έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα για το αιθυλοβενζόλιο:

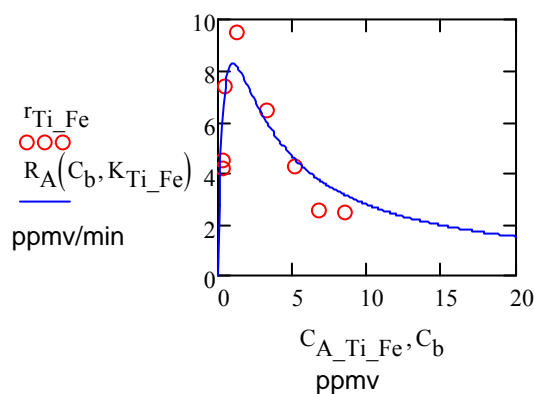


Διάγραμμα 3.4.3: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για αιθυλοβενζόλιο με καταλύτη isopropoxide.

Πίνακας 3.4.3: Σταθερές ρυθμού και Α.Σ.Α

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
17.57	1.119	1.272

Με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ έχουμε:

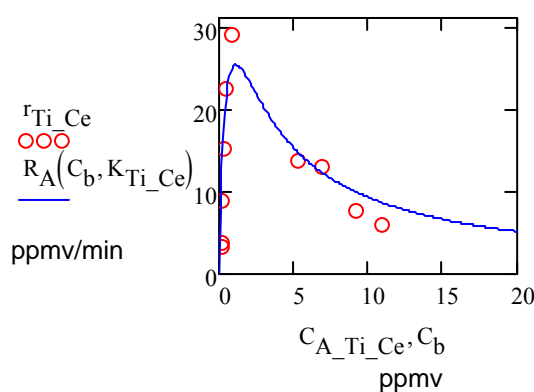


Διάγραμμα 3.4.4: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για αιθυλοβενζόλιο με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Fe}$.

Πίνακας 3.4.4: Σταθερές ρυθμού και $A.S.A$

k ($\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$)	K_A (ppmv^{-1})	$f(k, K_A)$
33.14	0.987	7.172

Τέλος για καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ προκύπτει:



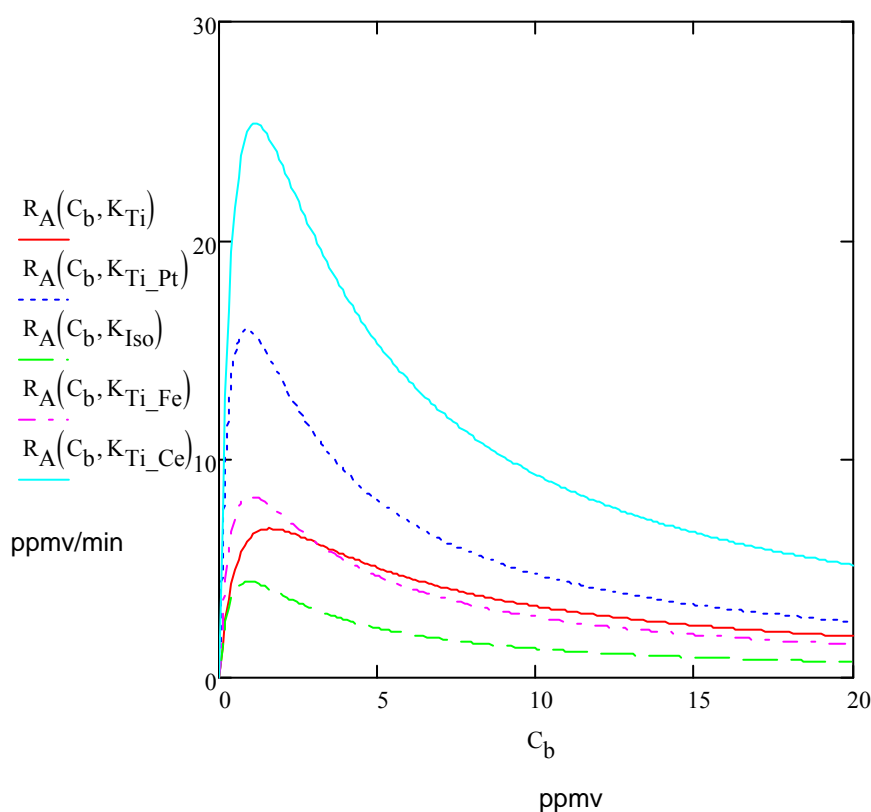
Διάγραμμα 3.4.5: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για αιθυλοβενζόλιο με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$.

Πίνακας 3.4.5: Σταθερές ρυθμού και $A.S.A$

k ($\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$)	K_A (ppmv^{-1})	$f(k, K_A)$
101.29	0.88	100.436

Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα όπου αποτυπώνεται ο αποδοτικότερος καταλύτης για το αιθυλοβενζόλιο βάση της κινητικής επεξεργασίας

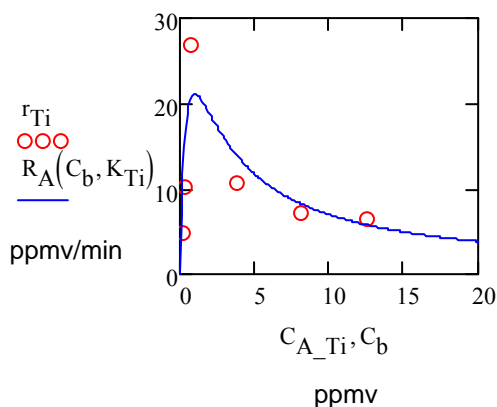
Διάγραμμα 3.4.6



Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, αποδοτικότερος καταλύτης στην οξείδωση του αιθυλοβενζολίου φαίνεται να είναι ο συνδυασμός διοξειδίου του τιτανίου και δημητρίου. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζει ειδικό ρυθμό $k=101.29 \text{ rpmv} \cdot \text{min}^{-1}$ και μέγιστο ρυθμό 28 rpmv/min για 1.5 ppmv , ενώ διατηρεί υψηλούς ρυθμούς συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του αιθυλοβενζολίου. Ακολουθεί ο συνδυασμός διοξειδίου του τιτανίου και πλατίνας με ειδικό ρυθμό $k=63.88 \text{ rpmv} \cdot \text{min}^{-1}$, ο οποίος σημειώνει μέγιστο ρυθμό 17 rpmv/min για την ίδια συγκέντρωση ουσίας με τον $\text{TiO}_2\text{-Ce}$. Ο συνδυασμός διοξειδίου του τιτανίου και σιδήρου εμφανίζει παραπλήσιους ρυθμούς με τον εμπορικό P25, αλλά μεγαλύτερο ειδικό ρυθμό $k=33.14 \text{ rpmv} \cdot \text{min}^{-1}$ από αυτόν του P25 με $k=27.276 \text{ rpmv} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ m - ΞΥΛΟΛΙΟ

Η οξείδωση του m-ξυλολίου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου για αρχικές συγκεντρώσεις 14-1ppmv. Τα αποτελέσματα για κάθε καταλύτη είναι:



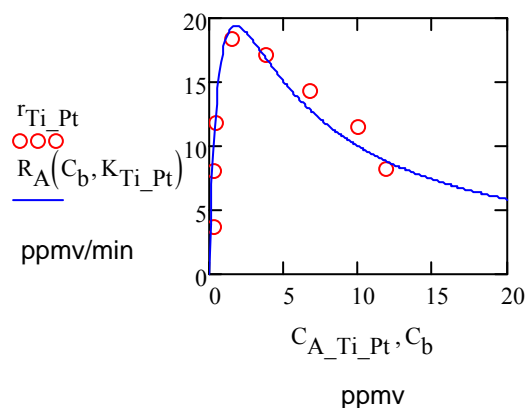
Διάγραμμα 3.5.1: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για m-ξυλόλιο με καταλύτη TiO_2 -P25.

Στο διάγραμμα 3.5.1 απεικονίζονται ως r_{Ti} ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης όπως προέκυψε από το πείραμα, ως $R_A(C_b, K_{Ti})$ ο ρυθμός της ίδιας αντίδρασης, με τον αντίστοιχο καταλύτη κάθε φορά, ως κινητική προσαρμογή με τη χρήση του MathCad, ως C_{A_Ti} η τελική συγκέντρωση m-ξυλολίου μετά την αντίδραση και ως C_b το εύρος των συγκεντρώσεων m-ξυλολίου μετά την αντίδραση, που κυμαίνεται από 0-20 ppmv ώστε να γίνει η κινητική προσαρμογή. Οι σταθερές του ρυθμού καθώς και η τιμή της Αντικειμενικής Συνάρτησης Αριστοποίησης ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.5.1: Σταθερές ρυθμού και $A.S.A$

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
84.41	0.996	95.335

Ομοίως και για τους υπόλοιπους καταλύτες. Έτσι λοιπόν για τον TiO_2 -Pt προκύπτει το διάγραμμα 3.5.2 και ο πίνακας 3.5.2.

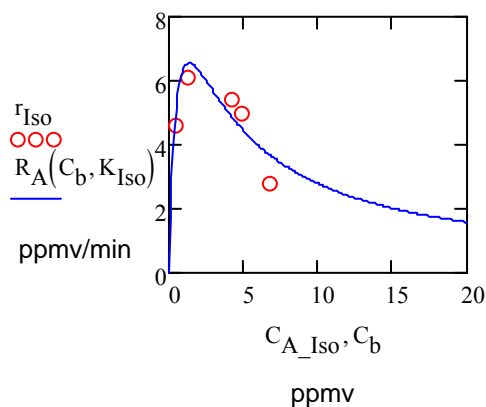


Διάγραμμα 3.5.2: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για *m*-ξυλόλιο με καταλύτη TiO_2 -Pt

Πίνακας 3.5.2: Σταθερές ρυθμού και *A.Σ.Α*

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
77.43	0.558	20.488

Η χρήση isopropoxide δίνει:

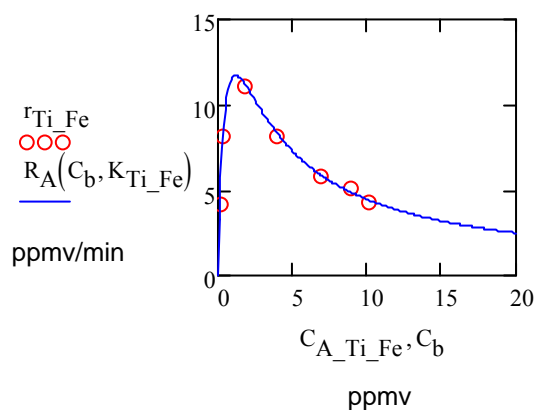


Διάγραμμα 3.5.3: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για *m*-ξυλόλιο με καταλύτη isopropoxide.

Πίνακας 3.5.3: Σταθερές ρυθμού και *A.Σ.Α*

k (ppmv*min ⁻¹)	K_A (ppmv ⁻¹)	$f(k, K_A)$
26.23	0.728	1.588

Από τη χρήση του καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ προκύπτει:

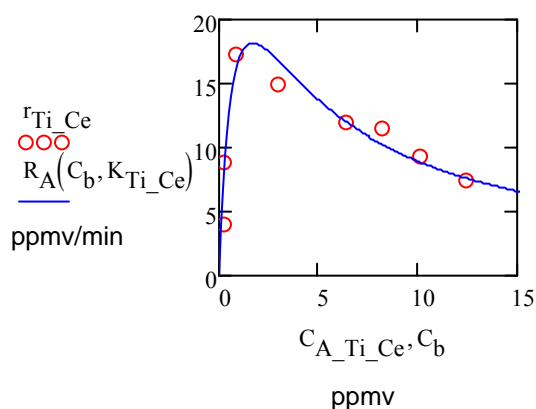


Διάγραμμα 3.5.4: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για *m*-ξυλόλιο με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Fe}$

Πίνακας 3.5.4: Σταθερές ρυθμού και *A.Σ.A*

k ($\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$)	K_A (ppmv^{-1})	$f(k, K_A)$
46.83	0.837	0.446

Τελικά με τον καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ έχουμε:



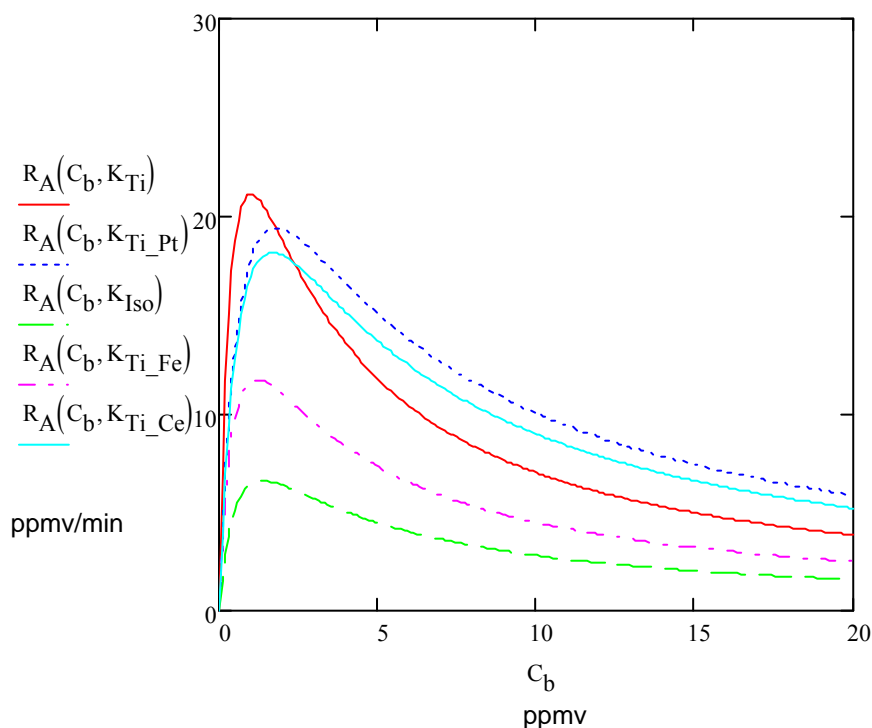
Διάγραμμα 3.5.5: Πειραματικά αποτελέσματα και κινητική προσαρμογή για *m*-ξυλόλιο με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$

Πίνακας 3.5.5: Σταθερές ρυθμού και *A.Σ.A*

k ($\text{ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$)	K_A (ppmv^{-1})	$f(k, K_A)$
72.50	0.594	13.735

Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα όπου αποτυπώνεται ο αποδοτικότερος καταλύτης για το m-ξυλόλιο βάση της κινητικής επεξεργασίας.

Διάγραμμα 3.5.6

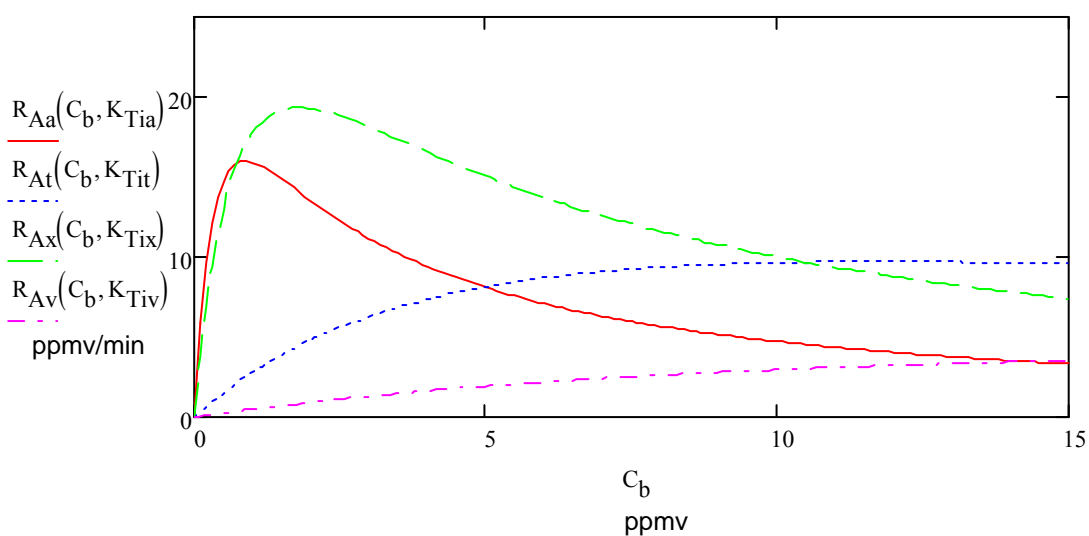


Σύμφωνα με το διάγραμμα, ο εμπορικός καταλύτης P25 για συγκεντρώσεις έως 4ppmv δίνει υψηλότερους ρυθμούς, με μέγιστη τιμή 21ppmv/min στα 1.5ppmv, έναντι των ρυθμών των καταλυτών TiO₂-Pt, και TiO₂-Ce για τις ίδιες συγκεντρώσεις. Για μεγαλύτερη συγκέντρωση ξυλολίου, οι ρυθμοί των προηγούμενων καταλυτών πέφτουν κάτω από 10ppmv/min. Με ειδικό ρυθμό αντίδρασης για τον P25 k=84.41 έναντι k=77.43 της πλατίνας και k=72.5 του δημητρίου, ο εμπορικός καταλύτης P25 παρουσιάζεται καλύτερος για την ένωση του ξυλολίου.

3.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται διαγράμματα που αποτυπώνουν, βάση της κινητικής εξεργασίας, τους ρυθμούς αντίδρασης όλων των ενώσεων για κάθε ένα από τους πέντε καταλύτες.

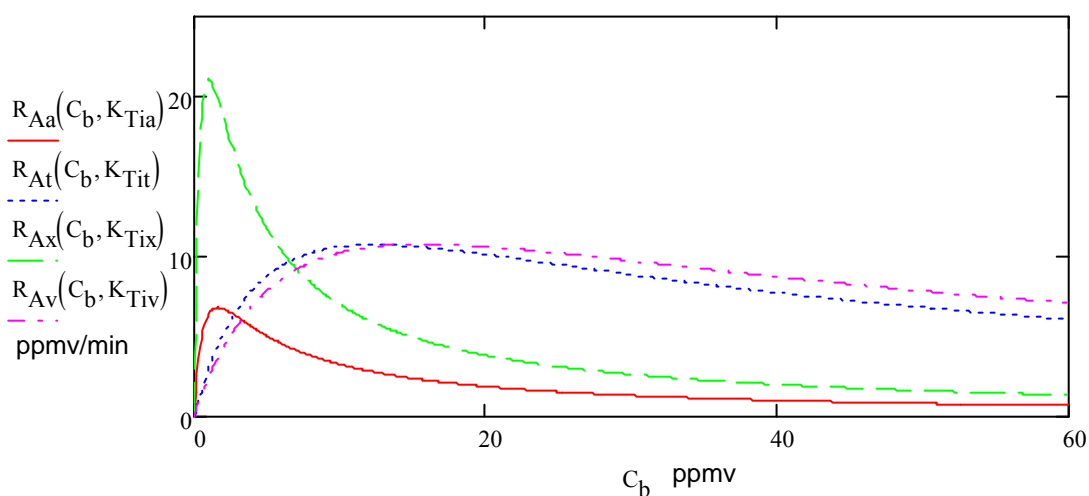
3.6.1 Καταλύτης $\text{TiO}_2\text{-Pt}$:



Διάγραμμα 3.6.1: Ρυθμοί αντίδρασης όλων των ενώσεων με χρήση καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Pt}$

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα για τον $\text{TiO}_2\text{-Pt}$, επιτυγχάνονται σχεδόν αμέσως καλοί ρυθμοί για χαμηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων πρώτα του ξυλολίου και ακολούθως του αιθυλοβενζολίου με φθίνουσα πορεία. Ο ρυθμός αντίδρασης του ξυλολίου για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έως 15ppmv φαίνεται να μειώνεται έως τα 8ppmv/min. Όσον αφορά το τολουόλιο παρατηρείται σταδιακά αύξηση του ρυθμού της οξειδωσης με σταθεροποίηση αυτού στα 10ppmv/min καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του. Τέλος ο συγκεκριμένος καταλύτης για την ένωση του βενζολίου δίνει χαμηλούς ρυθμούς.

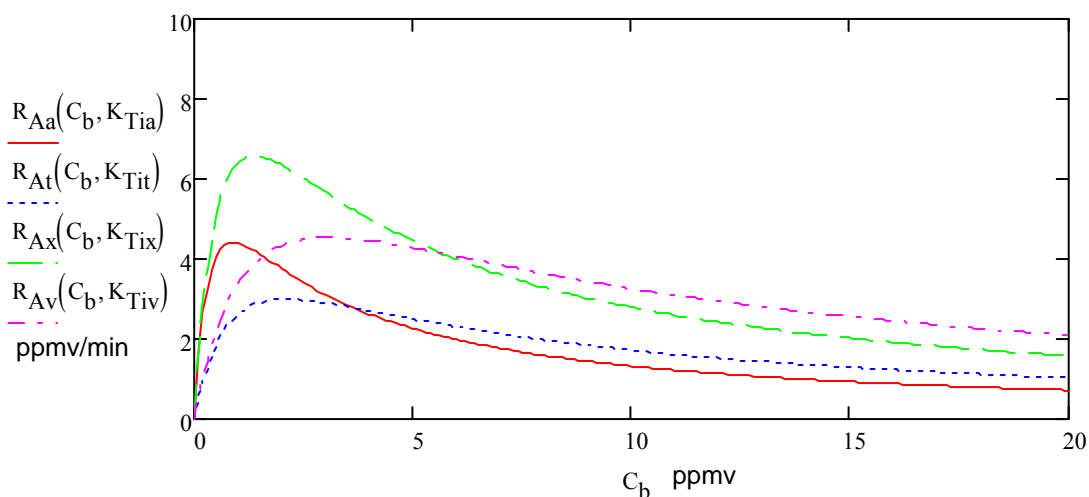
3.6.2 Καταλύτης TiO_2 :



Διάγραμμα 3.6.2: Ρυθμοί αντίδρασης όλων των ενώσεων με χρήση καταλύτη TiO_2

Σύμφωνα με το διάγραμμα του καταλύτη TiO_2 , για τις ενώσεις του τολουολίου και του βενζολίου επιτυγχάνονται σταδιακά σταθεροί ρυθμοί 10 rpmv/min με μικρή μείωση αυτών καθώς αυξάνονται οι συγκεντρώσεις. Παρατηρείται ότι για χαμηλές συγκεντρώσεις του ξυλολίου επιτυγχάνεται ρυθμός οξείδωσης 21 rpmv/min με απότομη και συνεχή μείωση αυτού καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του. Τέλος οι ρυθμοί για το αιθυλοβενζόλιο είναι χαμηλοί, με σχετικά καλύτερους αυτούς για χαμηλές συγκεντρώσεις αυτού.

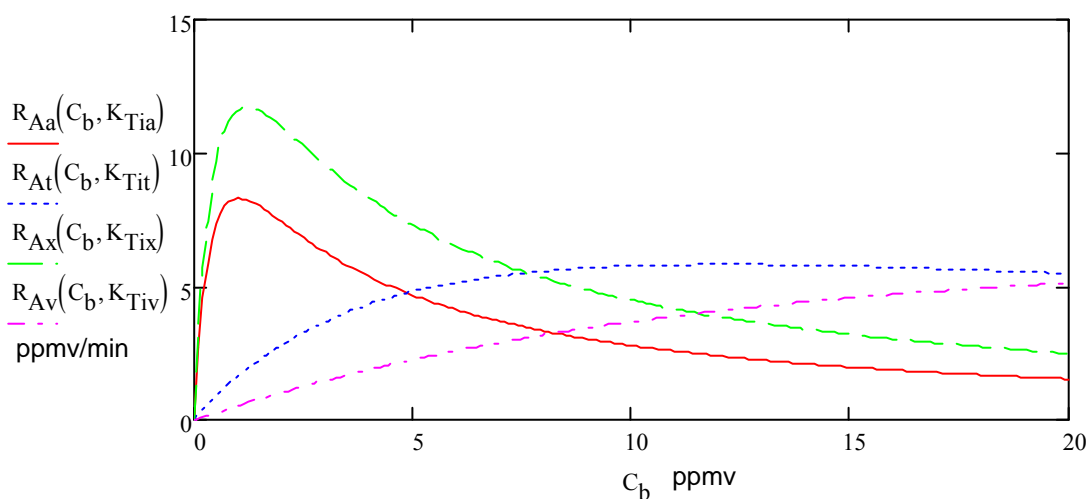
3.6.3 Καταλύτης isopropoxide:



Διάγραμμα 3.6.3: Ρυθμοί αντίδρασης όλων των ενώσεων με χρήση καταλύτη isopropoxide

Είναι ευδιάκριτο από το παραπάνω διάγραμμα του καταλύτη isopropoxide ότι έχουμε μικρούς ρυθμούς για όλες τις ενώσεις με καλύτερη ίσως συμπεριφορά για το ξυλόλιο και το αιθυλοβενζόλιο για μικρές συγκεντρώσεις.

3.6.4 Καταλύτης TiO_2-Fe :

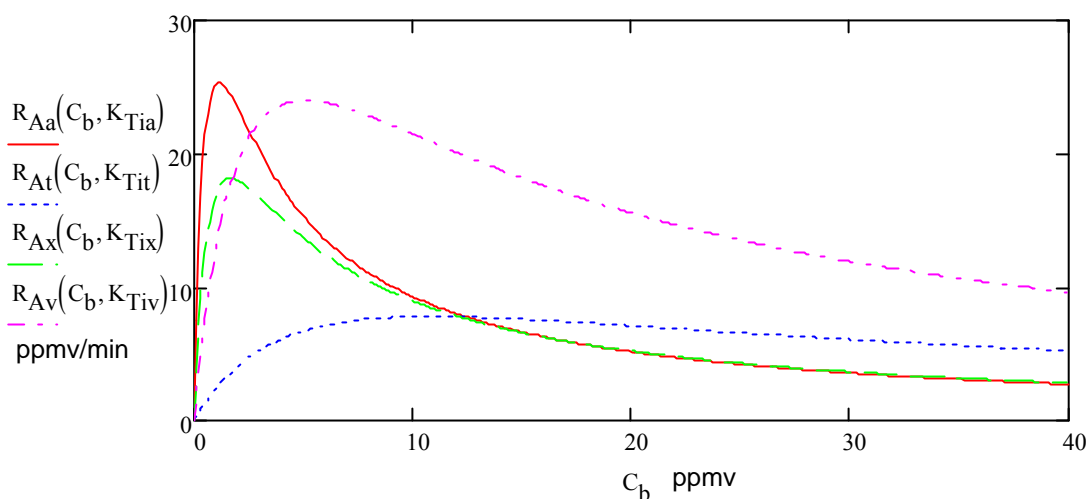


Διάγραμμα 3.6.4: Ρυθμοί αντίδρασης όλων των ενώσεων με χρήση καταλύτη TiO_2-Fe

Όπως αποτυπώνεται από το διάγραμμα 3.6.4, η χρήση καταλύτη TiO_2-Fe δίνει άμεσα συγκριτικά υψηλούς ρυθμούς για μικρές συγκεντρώσεις των ενώσεων πρώτα του ξυλόλιου και μετά του αιθυλοβενζολίου, ενώ για το τολουόλιο και βενζόλιο

παρουσιάζονται σταθερά ρυθμοί κοντά στα 5rpmn/min, ανεξάρτητα από την αύξηση της συγκέντρωσης τους.

3.6.5. Καταλύτης TiO_2-Ce :



Διάγραμμα 3.6.5: Ρυθμοί αντίδρασης όλων των ενώσεων με χρήση καταλύτη TiO_2-Ce

Σύμφωνα με το διάγραμμα, η χρήση του καταλύτη TiO_2-Ce εμφανίζεται συγκριτικά καλή για την ένωση του βενζολίου και κυρίως για συγκεντρώσεις αυτού έως 20rpmn. Αντίθετα ο μέγιστος ρυθμός οξείδωσης του τολουολίου που μπορεί να επιτευχθεί με αυτό τον καταλύτη για συγκεντρώσεις έως 40rpmn είναι μόνο 7rpmn/min. Τέλος για το ξυλόλιο και το αιθυλοβενζόλιο, για συγκεντρώσεις έως 5rpmn, έχουμε ρυθμούς από 18-25rpmn/min, ενώ για μεγαλύτερες οι ρυθμοί πέφτουν κάτω από 5rpmn/min.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα της, καθώς και να κατατεθούν πιθανές προτάσεις για ενδεχόμενες μελλοντικές εργασίες.

4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

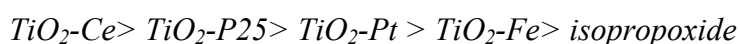
- Όπως φάνηκε από την πειραματική διαδικασία, η κινητική έκφραση του ρυθμού που προσεγγίζει και περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα είναι η κινητική Langmuir-Hinshelwood, παρουσιάζοντας μικρές σταθερές ρόφησης (για όλες σχεδόν τις ενώσεις προκύπτει $K_A < 1$), σύμφωνα και με τον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1	<i>Αιθυλοβενζόλιο</i> K_A (ppmv ⁻¹)	<i>Βενζόλιο</i> K_A (ppmv ⁻¹)	<i>m-Ένλολιο</i> K_A (ppmv ⁻¹)	<i>Τολουόλιο</i> K_A (ppmv ⁻¹)
<i>TiO₂-P25</i>	0,618	2,742	0,996	0,081
<i>TiO₂-Pt</i>	1,143	0,521	0,558	0,085
<i>isopropoxide</i>	1,119	0,327	0,728	0,583
<i>TiO₂-Fe</i>	0,987	0,025	0,837	0,082
<i>TiO₂-Ce</i>	0,88	0,196	0,594	0,092

- Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα 4.2, όπου παρουσιάζονται οι ειδικοί ρυθμοί της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης για όλες τις ενώσεις ανάλογα τον χρησιμοποιηθέντα καταλύτη, καταλήγουμε στα εξής:

Πίνακας 4.2	<i>Αιθυλοβενζόλιο</i> k (ppmv*min ⁻¹)	<i>Βενζόλιο</i> k (ppmv*min ⁻¹)	<i>m-Ένλολιο</i> k (ppmv*min ⁻¹)	<i>Τολουόλιο</i> k (ppmv*min ⁻¹)
<i>TiO₂-P25</i>	27.276	42.84	84.41	42.901
<i>TiO₂-Pt</i>	63.88	15.78	77.43	38.85
<i>isopropoxide</i>	17.57	18.137	26.23	9.790
<i>TiO₂-Fe</i>	33.14	22.84	46.83	23.32
<i>TiO₂-Ce</i>	101.29	96.025	72.5	31.21

Ο υψηλότερος ειδικός ρυθμός του αιθυλοβενζολίου είναι $101,29 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$ με χρήση του καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$. Όμοια για το βενζόλιο είναι $96,025 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$, ενώ για το ξυλόλιο και το τολουόλιο οι υψηλότεροι ειδικοί ρυθμοί επιτεύχθηκαν με τη χρήση $\text{TiO}_2\text{-P25}$ και είναι αντίστοιχα για το ξυλόλιο $84,41 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$ και για το τολουόλιο $42,901 \text{ ppmv} \cdot \text{min}^{-1}$. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρώτα ο $\text{TiO}_2\text{-Ce}$, ακολούθως ο $\text{TiO}_2\text{-P25}$ και μετά ο $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ είναι πιο αποδοτικοί για την συγκεκριμένη οξείδωση ενώ και για τους πέντε ισχύει:



Παρατηρούμε, ότι το m-ξυλόλιο αναπτύσσει τους μεγαλύτερους ειδικούς ρυθμούς απ' όλες τις ενώσεις, εκτός του αιθυλοβενζολίου, και για τους τέσσερις από τους πέντε καταλύτες, με εξαίρεση την $\text{TiO}_2\text{-Ce}$.

- Οι ρυθμοί οξείδωσης που επιτεύχθηκαν σε αυτήν την πειραματική διαδικασία φθάνουν έως τα 30 ppmv/min για συγκεντρώσεις έως 40ppm.
- Στον πίνακα 4.3 παρατίθενται οι μέγιστοι ρυθμοί αντίδρασης για κάθε ένωση ανάλογα τον καταλύτη που επιτεύχθηκαν πειραματικά.

Πίνακας 4.3	<i>Αιθυλοβενζόλιο</i> r_{max} (ppmv/min)	<i>Βενζόλιο</i> r_{max} (ppmv/min)	<i>m-Ξυλόλιο</i> r_{max} (ppmv/min)	<i>Τολουόλιο</i> r_{max} (ppmv/min)
<i>TiO₂-P25</i>	6.893 στα 3.38ppmv	10.69 στα 18.29ppmv	10.69 στα 3.8ppmv	12.61 στα 9.6ppmv
<i>TiO₂-Pt</i>	17.13 στα 0.434ppmv	3.27 στα 12.37ppmv	18.5 στα 1.52ppmv	9.47 στα 8.79ppmv
<i>isopropoxide</i>	4.54 στα 1.109ppmv	4.53 στα 8.92ppmv	6.10 στα 1.25ppmv	3.16 στα 3.88ppmv
<i>TiO₂-Fe</i>	9.5 στα 1.149ppmv	5.33 στα 17.09ppmv	11.156 στα 1.785ppmv	6.305 στα 10.7ppmv
<i>TiO₂-Ce</i>	29.04 στα 0.752ppmv	19.44 στα 9.61ppmv	14.93 στα 2.9ppmv	8.54 στα 9.07ppmv

Συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης με δημήτριο επιτυγχάνει υψηλότερους μέγιστους ρυθμούς για τις 2 από τις 4 ενώσεις και συγκεκριμένα για το αιθυλοβενζόλιο-βενζόλιο, ενώ για το ξυλόλιο μέγιστο ρυθμό ο καταλύτης με πλατίνα και για το τολουόλιο ο εμπορικός P25.

- Σύμφωνα με τον πίνακα 4.4, όπου παρατίθενται οι ρυθμοί της αντίδρασης για συγκέντρωση ένωσης στα 10ppmv όπως προκύπτει από τη κινητική προσαρμογή συμπεραίνουμε τα ακόλουθα:

Πίνακας 4.4	<i>Αιθυλοβενζόλιο</i> <i>r (ppmv/min)</i> <i>στα 10ppmv</i>	<i>Βενζόλιο</i> <i>r (ppmv/min)</i> <i>στα 10ppmv</i>	<i>m-Ξυλόλιο</i> <i>r (ppmv/min)</i> <i>στα 10ppmv</i>	<i>Τολουόλιο</i> <i>r (ppmv/min)</i> <i>στα 10ppmv</i>
<i>TiO₂-P25</i>	3	10	8	11
<i>TiO₂-Pt</i>	4.8	2	11	9
<i>isopropoxide</i>	1	2	4	2.5
<i>TiO₂-Fe</i>	2.8	2	5	6
<i>TiO₂-Ce</i>	9	21	10	7
<i>μέση τιμή</i>	4.12	7.4	7.6	7.1

Καλύτεροι καταλύτες αποδεικνύονται οι *TiO₂-Ce*, *TiO₂-Pt*, *TiO₂-P25* καθώς οι ρυθμοί που επιτυγχάνονται στην ίδια συγκέντρωση είναι αρκετά κοντά, ως εύρος τιμών, και αρκετά υψηλοί.

Ο *isopropoxide* δίνει χαμηλούς ρυθμούς για όλες τις ενώσεις.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση καθίσταται ικανή μέθοδος οξείδωσης για την ακόλουθη σειρά ενώσεων

ξυλόλιο> βενζόλιο> τολουόλιο> αιθυλοβενζόλιο

4.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην συνέχεια διατυπώνονται ορισμένες προτάσεις που θα μπορούσαν να δώσουν μελλοντικά συμπεράσματα για την φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών πτητικών ενώσεων.

- Χρειάζεται να γίνουν πειράματα σε περισσότερες από τις παραπάνω ενώσεις και για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 40ppm.
- Θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθούν μίγματα οργανικών πτητικών ενώσεων κατά την φωτοκαταλυτική οξείδωση, καθώς στο βιομηχανικό χώρο υπάρχει εκπομπή περισσότερων από ένα.
- Προτείνεται να μελετηθεί περαιτέρω η δράση του καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ λόγω των ενθαρρυντικών αποτελεσμάτων αυτού, καθώς και συγγενών στοιχείων του Ce.
- Τέλος προτείνεται η διενέργεια πειραμάτων όπου οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες να έχουν παρασκευαστεί και με άλλες μεθόδους ώστε να διερευνηθεί κατά πόσο συμβάλει η παρασκευή καταλυτών στην αποτελεσματικότητα ή όχι της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) R. H. Perry and D. W. Green, eds., Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill, 7th ed, 1997
- 2) H.S Fogler, «Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων», εκδόσεις Τζιόλα, 4^η έκδοση
- 3) O. Levenspiel, «Μηχανική Χημικών Διεργασιών », Κωσταράκης ΑΕ 2004
- 4) Κ.Φιλιππόπουλος, Ε. Γρηγοροπούλου, «Μηχανική Χημικών Διεργασιών Ι, (σημειώσεις παραδόσεων)», Αθήνα 2007
- 5) Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, «Χημική Κινητική και Κατάλυση», Αθήνα 2005
- 6) Ιωάννης Δ. Χανδρινός, «Στοιχεία-Αρχές Χημικής Κινητικής και Κατάλυσης», 3^η έκδοση, Αθήνα 1997
- 7) Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «Περιβάλλον-Ατμοσφαιρική ρύπανση», Αθήνα 2002
- 8) Ι. Ζίωμας, «Ατμόσφαιρα-Ατμοσφαιρική Ρύπανση», Αθήνα 2007
- 9) Α.Κ.Μπουλάμαντη, «Σχεδιασμός συστημάτων απογραφής εκπομπών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα από εγκαταστάσεις διυλιστηρίων», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2009
- 10) Χ.Α.Κορολόγος, «Υγρή οξείδωση της 2-χλωροφαινόλης», Αθήνα 2005
- 11) Α.Δ.Αργυριάδη, «Καταλυτική οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων», Αθήνα 2008

Διαδικτυακές τοποθεσίες

1. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)
<http://www.cdc.gov/niosh/>
2. <http://www.sciencedirect.com>
3. <http://www.scopus.com>