

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ NO_x ΜΕ C₃H₈ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ O₂, SO₂ ΚΑΙ H₂O ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Rh/γ-Al₂O₃

Γ. Πεκρίδης¹, Ν. Κακλίδης¹, Β. Κομβόκης², Κ. Αθανασίου², Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,2}

¹Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας,
Μπακόλα & Σιαλβέρα, 50100, Κοζάνη

²Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής
Ανάπτυξης, 6^ο χλμ. Χαριλάου-Θέρμης, ΤΘ 361, 57001, Θέρμη, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η κινητική και ο μηχανισμός της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO_x με χρήση C₃H₈ παρουσία περίσσειας O₂ σε καταλύτη Rh/γ-Al₂O₃. Παράλληλα, εξετάζεται εκτενώς και η επίδραση των SO₂ και H₂O στην ενεργότητα και σταθερότητα του υπό εξέταση καταλυτικού συστήματος, ενώ διερευνούνται και οι μεταβολές λαμβάνουν χώρα στον μηχανισμό της αντίδρασης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα οξείδια του αζώτου, NO_x (NO και NO₂), είναι σημαντικοί αέριοι ρύποι, οι οποίοι συμβάλλουν άμεσα στην δημιουργία της φωτοχημικής αιθαλομίχλης και της όξινης βροχής. Έμμεσα, μέσω αλσιδωτών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα, τα NO_x επιδρούν με αρνητικό τρόπο τόσο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου όσο και στη μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος. Συνεπώς, οι εκπομπές των NO_x είναι συνυπεύθυνες τόσο για την επιβάρυνση του μικροκλίματος μίας περιοχής όσο και για τις παγκόσμιες κλιματικές μεταβολές [1,2]. Τα NO_x εκπέμπονται από φυσικές πηγές και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες με κυριότερες εξ' αυτών τις διεργασίες καύσης σε σταθερές και κινητές εφαρμογές [3]. Συνεπώς, η ανάπτυξη τεχνολογιών για την ελάττωση των εκπομπών τους στην ατμόσφαιρα, έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων [4].

Η μείωση των εκπομπών NO_x είναι δυνατό να επιτευχθεί τόσο με την υιοθέτηση τροποποιήσεων στις υφιστάμενες διεργασίες καύσης όσο και με την εφαρμογή τεχνολογιών επεξεργασίας των καυσαερίων. Η πλέον αποδοτική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία, είναι η διεργασία της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής [4-6]. Στην συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται NH₃ ως αναγωγικό μέσο, ενώ η συνολική διεργασία διεξάγεται σε καταλύτες ζεολίθου [4]. Μολονότι όμως, οι επιτευχθείσες αποδόσεις είναι αρκετά υψηλές (≈85%), η συγκεκριμένη τεχνική εμφανίζει αρκετά μειονεκτήματα, τα οποία σχετίζονται με την τοξικότητα και την υψηλή διαβρωτικότητα της αμμωνίας. Την τελευταία εικοσαετία έχει προταθεί η αντικατάσταση της αμμωνίας από άλλα αναγωγικά μέσα όπως οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι επίσης παρίστανται στα απαέρια διεργασιών καύσης [7-12], καθιστώντας με τον τρόπο αυτό δυνατή την ταυτόχρονη απομάκρυνση τόσο των NO_x όσο και των εκλυόμενων υδρογονανθράκων.

Η επιστήμη της περιβαλλοντικής κατάλυσης αναζητά τις πλέον αποτελεσματικές λύσεις για τον περιορισμό των εκπομπών NO_x. Για τον σκοπό αυτό, έχουν μελετηθεί και προταθεί κατά καιρούς ένας μεγάλος αριθμός καταλυτικών συστημάτων [4]. Οι προσπάθειες αυτές απέβλεπαν στην ανάπτυξη ενεργών καταλυτικών υλικών τόσο για αντιδράσεις οξειδωσης των υδρογονανθράκων αλλά κυρίως για αντιδράσεις αναγωγής των NO_x και μάλιστα παρουσία περίσσειας O₂, SO₂ και H₂O (αέρια τα οποία παρίστανται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα καυσαέρια), όπου τα προβλήματα αυξάνονται και οι πρακτικές εφαρμογές είναι περισσότερες. Γενικότερα, οι καταλύτες ευγενών μετάλλων (π.χ. Pt, Pd και Rh) εμφανίζουν υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα σε σύγκριση με τους αντίστοιχους καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης [4]. Συγκεκριμένα, από τα συστήματα ευγενών μετάλλων, οι καταλύτες Rh εκτός των άλλων διακρίνονται και από την υψηλή τους εκλεκτικότητα προς N₂ [4, 11, 12].

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η κινητική και ο μηχανισμός της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO_x με χρήση C_3H_8 παρουσία περίσσειας O_2 σε καταλύτη $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Παράλληλα, εξετάζεται εκτενώς και η επίδραση των SO_2 και H_2O στην ενεργότητα και σταθερότητα του υπό εξέταση καταλυτικού συστήματος, ενώ διερευνούνται και οι οποιεσδήποτε μεταβολές λαμβάνουν χώρα στον μηχανισμό της αντίδρασης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η διάταξη διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων αποτελούνταν από το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων [13]. Χρησιμοποιήθηκε ένας καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης από χαλαζία ($\text{ID}=0.8\text{cm}$). Τα καταλυτικά συστήματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού. Ως πρόδρομο άλας χρησιμοποιήθηκε το $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alpha Products) ενώ ως ενεργός φορέας η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με κοκκομετρία που κυμαινόταν μεταξύ $180\text{-}355\mu\text{m}$ (Engelhard). Η προετοιμασία των καταλυτών περιελάμβανε αρχικά την θέρμανσή τους στους 120°C για 2 hr, ενώ στην συνέχεια για να αποκτηθεί η τελική δομή πυρώθηκαν στους 600°C για 6 hr παρουσία αέρα. Επιπλέον, για την επιλογή του βέλτιστου ποσοστού του Rh στον καταλύτη, παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο όπως περιγράφηκε προηγουμένως, καταλυτικά συστήματα Rh με διαφορετικές ονομαστικές περιεκτικότητες σε μέταλλο (0.5, 1.0, 2.0 και 3.0% κ.β.), στα οποία τόσο η ενεργή επιφάνεια όσο και η πραγματική περιεκτικότητα τους σε μέταλλο, μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τις τεχνικές BET και ICP-AES. Τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Καταλυτικά συστήματα $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

| Καταλύτης | Ποσοστό Μετάλλου, ppm (μέθοδος ICP-AES) | Ειδική Επιφάνεια, m^2/g (μέθοδος BET) |
|---|--|--|
| 0.5% $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 4850 ± 200 | 162 ± 0.20 |
| 1.0% $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 10250 ± 400 | 186 ± 0.26 |
| 2.0% $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 20620 ± 600 | 171 ± 0.20 |
| 3.0% $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 31480 ± 800 | 169 ± 0.18 |

Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις, η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 0.2 gr, ενώ ο συνολικός ογκομετρικός ρυθμός ροής ανέρχονταν σε $100\text{ cm}^3/\text{min}$. Η τυπική σύσταση των αερίων μιγμάτων τροφοδοσίας αποτελούνταν από 1300 ppm NO , 5% O_2 και 0.17% C_3H_8 . Επίσης, με σκοπό να μελετηθεί η ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης, στο προαναφερόμενο πρότυπο μίγμα τροφοδοσίας προστέθηκε H_2O (3%) και SO_2 (50 ppm). Οι φιάλες των αντιστοιχών αερίων προμηθεύτηκαν από την Air Liquide Hellas.

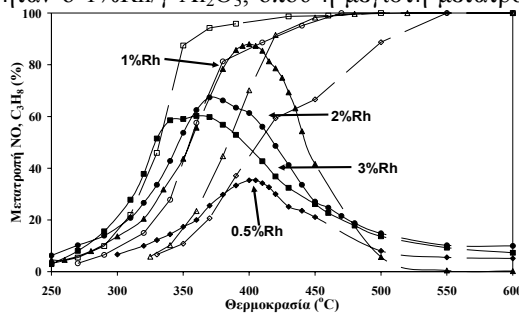
Για την ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων χρησιμοποιήθηκε σε σειρά ένας αέριος χρωματογράφος (GC SHIMADZU 14B) εφοδιασμένος με ανιχνευτή TCD και δύο στήλες διαχωρισμού (molecular sieve 5A και porapak Q). Η ανάλυση των NO_x πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός συνεχούς αναλυτή (Liston Scientific). Τέλος, για να αποσαφηνιστεί η φύση και ο πληθυσμός των διαφόρων επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) στο θερμοκρασιακό εύρος $27\text{-}470^\circ\text{C}$, με διάφορα μίγματα τροφοδοσίας ($\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$, NO/O_2 , $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο NICOLET 6700 το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Επίδραση του ποσοστού του Rh στην ενεργότητα του $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η επίδραση του ποσοστού του Rh στην ενεργότητα του καταλύτη $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, τόσο για την αναγωγή των NO_x όσο και για την οξειδωση του C_3H_8 . Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του μετάλλου επιδρά διαφορετικά στις δύο προαναφερόμενες αντιδράσεις. Η μετατροπή των NO_x ακολουθεί προφίλ ηφαιστειακού τύπου, όπως υποδεικνύεται και από τη σχετική βιβλιογραφία [14], όπου το μέγιστο επιτυγχάνεται

στην θερμοκρασία της πλήρους μετατροπής του C_3H_8 . Αντιθέτως η καμπύλη οξείδωσης του προπανίου είναι σιγμοειδής. Στην περίπτωση της αναγωγής των NO_x , ο βέλτιστος καταλύτης ήταν ο 1%Rh/ γ - Al_2O_3 , όπου η μέγιστη μετατροπή επιτεύχθηκε στους 400°C και ήταν ίση με 80%.

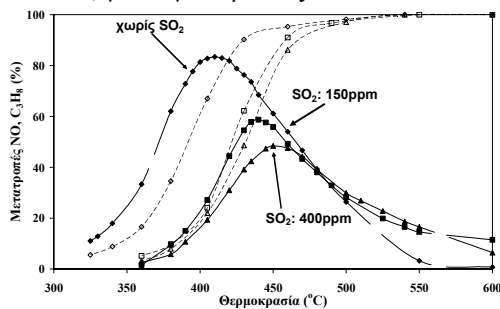


Σχήμα 1. Επίδραση του ποσοστού του Rh στην ενεργότητα του Rh/ γ - Al_2O_3 .
 $P_{NO} = 0.13\%$, $P_{C_3H_8} = 0.17\%$, $P_{O_2} = 5\%$

στην συνέχεια ακολούθησαν σε σειρά απόδοσης οι καταλύτες 2% και 3% Rh/ γ - Al_2O_3 , ενώ ο καταλύτης με την χαμηλότερη απόδοση ήταν ο 0.5%Rh/ γ - Al_2O_3 . Επιπλέον, το ποσοστό του μετάλλου φαίνεται ότι επηρεάζει και την θερμοκρασία που επιτυγχάνεται η μέγιστη μετατροπή, καθώς με αύξηση της περιεκτικότητας του η καμπύλη μετατροπής των NO_x μετακινείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας, όπου διαπιστώνεται ότι ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια είναι ο 1%Rh/ γ - Al_2O_3 . Προφανώς σε περιεκτικότητες Rh μεγαλύτερες του 1%, λαμβάνουν χώρα διεργασίες συσσωμάτωσης που έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της ειδικής επιφάνειας με την αύξηση του ποσοστού του μετάλλου στο καταλυτικό σύστημα. Όσον αφορά στην οξείδωση του C_3H_8 , παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε Rh, η $T_{50\%}$ μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με τον καταλύτη 3%Rh/ γ - Al_2O_3 να εμφανίζει την βέλτιστη συμπεριφορά. Βασισμένοι στα παραπάνω, επιλέχθηκε να μελετηθεί περαιτέρω ο καταλύτης 1%Rh/ γ - Al_2O_3 τόσο όσον αφορά στην επίδραση των SO_2 και H_2O στην ενεργότητα και σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος όσο και για την διερεύνηση της κινητικής και του μηχανισμού που περιγράφει την συνολική διεργασία απουσία/παρουσία των SO_2 και H_2O .

Επίδραση της παρουσίας των SO_2 και H_2O στην ενεργότητα του Rh/ γ - Al_2O_3

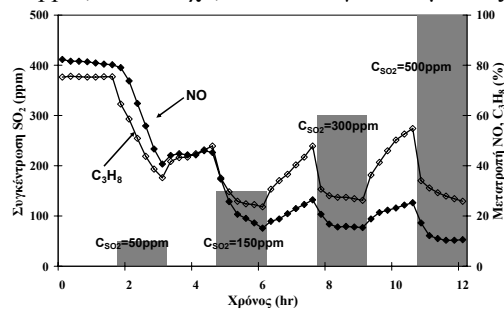
Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του SO_2 (0 – 400 ppm) στην ενεργότητα του καταλύτη Rh/ γ - Al_2O_3 για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x και οξείδωσης του C_3H_8 . Διαπιστώνεται ότι η προσθήκη του SO_2 στο μίγμα τροφοδοσίας μειώνει σημαντικά την ενεργότητα. Συγκεκριμένα, η μετατροπή των NO_x μειώνεται από 80% απουσία SO_2 σε 58 και 48%, για συγκεντρώσεις του SO_2 150 και 400 ppm, αντίστοιχα, ενώ ανάλογα οι καμπύλες



Σχήμα 2. Επίδραση της C_{SO_2} στην ενεργότητα του Rh/ γ - Al_2O_3 .
 $P_{NO} = 0.13\%$, $P_{C_3H_8} = 0.17\%$, $P_{O_2} = 5\%$

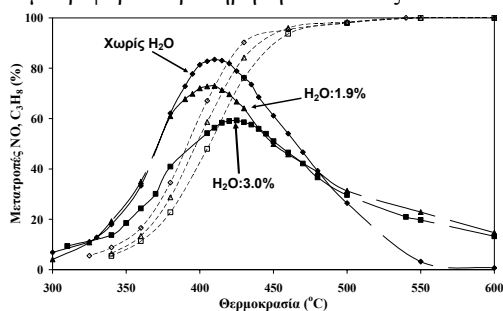
ενεργότητας μετατοπίστηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι η αρνητική δράση του SO_2 δεν ήταν ανάλογη της συγκέντρωσής του. Παρόμοια παρεμποδιστική δράση επέδειξε το SO_2 και στην περίπτωση της οξείδωσης του C_3H_8 μετατοπίζοντας προς τα δεξιά τις σχετικές καμπύλες ενεργότητας.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος στους 410°C (θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής), σε βηματικές μεταβολές της τροφοδοσίας, όπου διαδοχικά αυξανόμενες συγκεντρώσεις του SO_2 προστίθεντο και αφαιρούντο ανά τακτά χρονικά διαστήματα από το αντιδρών μίγμα (Σχήμα 3). Αρχικά, απουσία SO_2 , οι μετατροπές τόσο των NO_x όσο και του C_3H_8 παρέμεναν σταθερές σε υψηλά επίπεδα (~80%). Στην

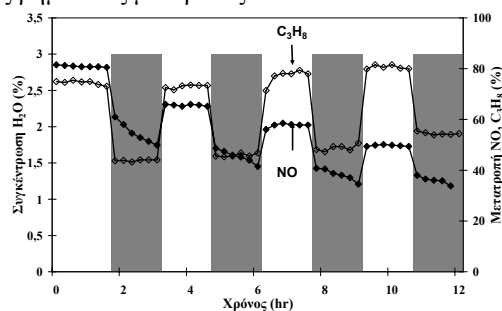


Σχήμα 3. Επίδραση βηματικών μεταβολών της C_{SO_2} στην ενεργότητα του Rh/ γ - Al_2O_3 .
 $P_{NO} = 0.13\%$, $P_{C_3H_8} = 0.17\%$, $P_{O_2} = 5\%$, $T = 410^\circ C$

συνέχεια, όταν προστέθηκαν 50 ppm SO₂, και οι δύο μετατροπές μειώθηκαν σχεδόν γραμμικά με τον χρόνο αντίδρασης, σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Όταν αφαιρέθηκε από την τροφοδοσία το SO₂, η ενεργότητα του καταλύτη αυξήθηκε χωρίς όμως να επανέλθει στα επίπεδα των τιμών μετατροπής απουσία SO₂. Κατά την προσθήκη αυξανόμενης ποσότητας SO₂ (150 ppm) η ενεργότητα του συστήματος μειώθηκε περαιτέρω σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με το μίγμα τροφοδοσίας που περιείχε 50 ppm SO₂. Έπειτα κατά την απουσία του SO₂ τόσο η μετατροπή των NO_x όσο και του C₃H₈ αυξανόταν θεαματικά με τον χρόνο της αντίδρασης, τείνοντας να προσεγγίσουν τις αντίστοιχες αρχικές τιμές απουσία SO₂. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στις υπόλοιπες βηματικές μεταβολές.



Σχήμα 4. Επίδραση της C_{H2O} στην ενεργότητα του Rh/γ-Al₂O₃.
P_{NO}= 0.13%, P_{C₃H₈}= 0.17%, P_{O₂}= 5%



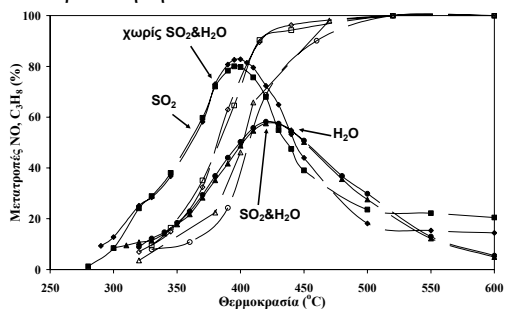
Σχήμα 5. Επίδραση βηματικών μεταβολών της C_{H2O} στην ενεργότητα του Rh/γ-Al₂O₃.
P_{NO}=0.13%, P_{C₃H₈}=0.17%, P_{O₂}=5%, T=410°C

Η ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της επίδρασης του H₂O. Στο Σχήμα 4 παριστάνεται η εξάρτηση των μετατροπών των NO_x και C₃H₈ από την συγκέντρωση του H₂O (0 – 3%). Η προσθήκη του H₂O μειώνει σε σημαντικό βαθμό την ενεργότητα, χωρίς όμως να μετατοπίζει τις καμπύλες μετατροπής των NO_x σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε αντίθεση με την περίπτωση του SO₂ η παρεμποδιστική δράση του H₂O και στις δύο αντιδράσεις ήταν ανάλογη της C_{H2O}. Στο Σχήμα 5 απεικονίζεται η σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος στους 410°C, στις βηματικές μεταβολές της τροφοδοσίας με διαδοχική προσθήκη/αφαίρεση H₂O (3%) στο μίγμα τροφοδοσίας. Απουσία H₂O, οι μετατροπές τόσο των NO_x όσο και του C₃H₈ παρέμεναν σταθερές. Έπειτα κατά την προσθήκη 3% H₂O, και οι δύο μετατροπές μειώθηκαν απότομα και διατηρήθηκαν σταθερές για όλο το χρόνο έκθεσης του καταλύτη στο μίγμα τροφοδοσίας που περιείχε H₂O. Όμως όταν επιστρέψαμε σε μίγμα απουσία H₂O, η ενεργότητα του καταλύτη επανήλθε στις αρχικές τιμές μετατροπής. Παρόμοια συμπεριφορά επέδειξε το καταλυτικό σύστημα και στις επόμενες τρεις διαδοχικές βηματικές μεταβολές, υποδεικνύοντας ότι η παρεμποδιστική δράση του H₂O είναι πλήρως αντιστρεπτή.

Στο Σχήμα 6 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στις μετατροπές των NO_x και C₃H₈ για το μίγμα τροφοδοσίας NO/O₂/C₃H₈ παρουσία και απουσία SO₂ ή/και H₂O. Η προσθήκη του SO₂ (50 ppm) στο αντιδρών μίγμα προκάλεσε μια μικρή πτώση στο ποσοστό αναγωγής των NO_x, ενώ αντιθέτως η οξείδωση του C₃H₈ δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα. Η παρουσία του H₂O (3%) στο αντιδρών μίγμα, απενεργοποιεί περαιτέρω τον καταλύτη μειώνοντας την μετατροπή NO_x στο 60%, μετατοπίζοντας την καμπύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (420°C). Παρομοίως αρνητική ήταν η επίδραση του H₂O και στην περίπτωση της μετατροπής του C₃H₈. Τα αποτελέσματα στην περίπτωση της ταυτόχρονης παρουσίας των SO₂ και H₂O, ήταν ουσιαστικά προσθετικά.

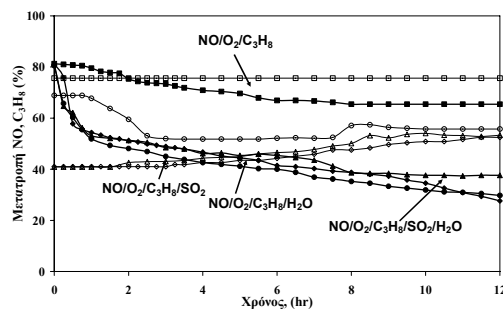
Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται πειράματα σταθερότητας της ενεργότητας του καταλύτη διάρκειας 12 h, για αντιδρώντα μίγματα απουσία και παρουσία SO₂ ή/και H₂O. Τα πειράματα διεξήχθησαν στην θερμοκρασία των 410°C. Απουσία των SO₂ και H₂O, η ενεργότητα του καταλύτη για την αναγωγή των NO_x μειωνόταν βαθμιαία κατά τις πρώτες 8 h, ενώ στην συνέχεια η μετατροπή των NO_x σταθεροποιήθηκε στο 65%. Αντιθέτως, η ενεργότητα του Rh/γ-Al₂O₃ για την περίπτωση της οξείδωσης του C₃H₈ παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος σταθερή (75% μετατροπή). Κατά την προσθήκη των SO₂ ή/και H₂O, η ενεργότητα του καταλύτη για την αναγωγή των NO_x, μειώθηκε απότομα στο αρχικό στάδιο του πειράματος (για 1 h), ενώ στην συνέχεια μειώθηκε ο ρυθμός πτώσης της μετατροπής των NO_x.

καταλήγοντας τελικά σε ποσοστό 30 – 35%. Για την περίπτωση της οξείδωσης του C_3H_8 , η προσθήκη των SO_2 δεν επηρέασε αρχικά την μετατροπή του C_3H_8 , ενώ μετά το πέρας της 1 h, η ενεργότητα μειώθηκε βαθμιαία και σταθεροποιήθηκε περίπου στο 60%. Στα αντιδρώντα μίγματα με H_2O και κατά την ταυτόχρονη παρουσία SO_2 και H_2O , η μετατροπή του C_3H_8 ξεκίνησε από το 40% και με το πέρασμα του χρόνου αντίδρασης αυξάνονταν, όπου σταθεροποιήθηκε στο 60%.



Σχήμα 6. Επίδραση της συγκέντρωσης των SO_2 και H_2O στην ενεργότητα του $Rh/\gamma-Al_2O_3$.

$$P_{NO} = 0.13\%, P_{C_3H_8} = 0.17\%, P_{O_2} = 5\%, \\ P_{SO_2} = 50 \text{ ppm ή/και } P_{H_2O} = 3\%$$



Σχήμα 7. Μελέτη σταθερότητας παρουσία και απουσία των SO_2 ή/και H_2O .

$$P_{NO} = 0.13\%, P_{C_3H_8} = 0.17\%, P_{O_2} = 5\%, \\ P_{SO_2} = 50 \text{ ppm ή/και } P_{H_2O} = 3\%, T = 410^\circ C$$

Κινητικές μετρήσεις κατά την απουσία και παρουσία των SO_2 και H_2O

Στο Πίνακα 2 αποτυπώνονται τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης και των μερικών τάξεων των αντιδρώντων ειδών στους ρυθμούς των αντιδράσεων της αναγωγής των NO_x και της οξείδωσης του C_3H_8 , απουσία και παρουσία SO_2 και H_2O . Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι όλες οι κινητικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε διαφορετικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των ενεργειών ενεργοποίησης το αντιδρών μίγμα σε όλες τις περιπτώσεις αποτελούνταν από NO (0.13%), O_2 (5%), C_3H_8 (0.17%) ή/και SO_2 (50 ppm) και H_2O (3%), ενώ οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ $325 - 345^\circ C$ κατά την απουσία SO_2 και H_2O και $345 - 370^\circ C$ κατά την παρουσία τους. Στην περίπτωση των μερικών τάξεων των αντιδράσεων, η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στους $315^\circ C$ και $345^\circ C$, αντίστοιχα, ενώ οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων χημικών ειδών κυμαίνονταν ως εξής: NO : 0.03 – 0.27%, O_2 : 1.9 – 7%, C_3H_8 : 0.25 – 0.65%, SO_2 : 0.015 – 0.5%, H_2O : 1.9 – 3.0%.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα κινητικών μετρήσεων κατά την απουσία/παρουσία SO_2 ή/και H_2O

| $r = k[NO]^a[O_2]^b[C_3H_8]^c[SO_2]^d[H_2O]^e$ | E_{act} (kcal/mol) | a | b | c | d | e |
|--|----------------------|------|-----|-----|------|------|
| Αντίδραση Αναγωγής των NO_x | | | | | | |
| Απουσία SO_2 και H_2O | 29 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | - | - |
| Παρουσία SO_2 | 52 | 0.3 | 0.7 | 0.4 | -0.5 | - |
| Παρουσία H_2O | 34 | 0.9 | 0.8 | 0.4 | - | -1.7 |
| Αντίδραση Οξείδωσης του C_3H_8 | | | | | | |
| Απουσία SO_2 και H_2O | 24 | 0.0 | 0.4 | 0.4 | - | - |
| Παρουσία SO_2 | 47 | 0.0 | 0.5 | 0.2 | -0.6 | - |
| Παρουσία H_2O | 25 | -0.3 | 0.7 | 0.8 | - | 0.0 |

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 2, σε κάθε περίπτωση οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο αντιδράσεων είναι παρόμοιες, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός και των δύο διεργασιών περιγράφεται από το ίδιο βραδύ βήμα. Στην περίπτωση του μίγματος που περιείχε SO_2 , οι ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων της αναγωγής των NO_x και της οξείδωσης του C_3H_8 αυξάνονται αισθητά, γεγονός που υποδηλώνει είτε την αλλαγή του μηχανισμού είτε την δυσκολία πραγματοποίησης του βραδέως σταδίου.

Η θετική τιμή της μερικής τάξης των NO_x για την αντίδραση της εκλεκτικής αναγωγής τους, υποδηλώνει την συμμετοχή τους στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης, το οποίο είναι πολύ

πιθανό να περιλαμβάνει την διάσπαση των ενδιάμεσων αζωτούχων ειδών (είδη –NCO) μέσω της αλληλεπίδρασής τους με ένα μοριακά ροφημένο NO, και όχι απαραίτητως τον σχηματισμό αυτών των συγκεκριμένων ειδών, όπου σε αυτή την περίπτωση η μερική τάξη των NO_x θα ήταν μηδενική. Βέβαια διαπιστώνεται ότι στα μίγματα τροφοδοσίας απουσία και παρουσία των SO₂, η μερική τάξη των NO_x είναι μικρή, αν και θετική, υποδεικνύοντας μία ασθενή συσχέτιση μεταξύ των NO_x και του καταλύτη. Απεναντίας στην περίπτωση που το αντιδρών μίγμα περιείχε H₂O, η υψηλή τιμή της μερικής τάξης των NO_x, αποδεικνύει την ισχυρή ρόφηση τους στην καταλυτική επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο εξηγείται και η μηδενική μερική τάξη των NO_x για την αντίδραση οξειδωσης του C₃H₈ στις πρώτες δύο περιπτώσεις και η αρνητική τιμή (-0.3) στην περίπτωση του H₂O. Φαίνεται ότι η ύπαρξη ισχυρά ροφημένων NO στην επιφάνεια του καταλύτη παρεμποδίζει την οξειδωση του C₃H₈.

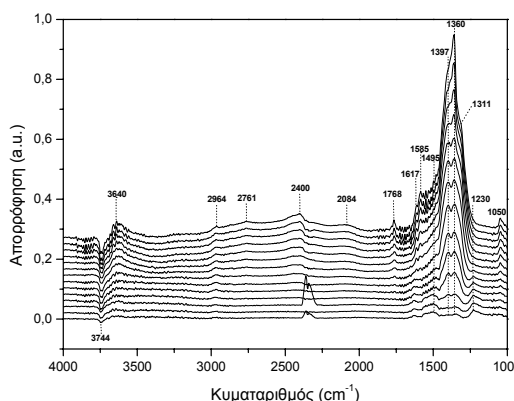
Η κλασματική μερική τάξη του O₂ και για τις δύο αντιδράσεις, υποδηλώνει ότι το οξυγόνο ροφάται διασπαστικά και στην συνέχεια τα ροφημένα άτομα οξυγόνου συμμετέχουν με θετικό τρόπο τόσο στην ενεργοποίηση του αναγωγικού μέσου όσο και στην αναγέννηση των ενεργών θέσεων του καταλύτη μέσω της απομάκρυνσης των υδρογονανθρακικών εναποθέσεων από την καταλυτική επιφάνεια. Όσον αφορά στο C₃H₈, η μερική τάξη του είναι σε όλες τις περιπτώσεις θετική και κλασματική, υποδηλώνοντας αφενός την χαμηλή επιφανειακή κάλυψη των υδρογονανθρακικών κλασμάτων που προέρχονται από την ρόφηση του προπανίου και αφετέρου την ταχεία απομάκρυνση τους λόγω οξειδωσης. Η αρνητική μερική τάξη του SO₂, επιβεβαιώνει την παρεμποδιστική του δράση και για τις δύο αντιδράσεις, η οποία αποδίδεται στον πιθανό σχηματισμό θειωδών/θειικών αλάτων τόσο στον φορέα όσο και στην ενεργή φάση. Τέλος, η παρουσία του H₂O φαίνεται ότι παρεμποδίζει ισχυρά την αναγωγή των NO_x, λόγω ανταγωνιστικής ρόφησης, ενώ στην περίπτωση της οξειδωσης του προπανίου η μερική τάξη της αντίδρασης είναι μηδενική. Η μηδενική τάξη της αντίδρασης ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι το H₂O ροφάται σε διαφορετικές ενεργές θέσεις (πιο αναγωγικές) σε σχέση με το C₃H₈ και τα αντίστοιχα κλάσματά του.

Μηχανιστικές θεωρήσεις

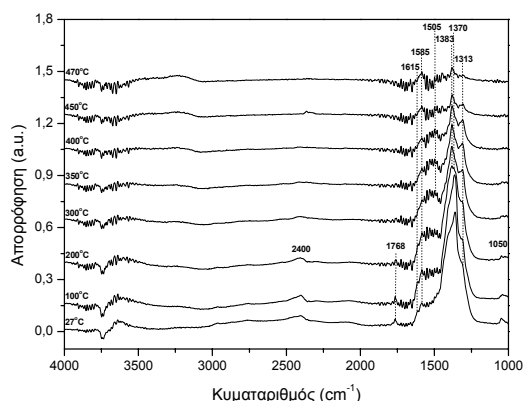
Στο Σχήμα 8 απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη των σχηματιζόμενων επιφανειακών ειδών στον καταλύτη Rh/γ-Al₂O₃, για μίγμα τροφοδοσίας NO/C₃H₈/O₂, σε θερμοκρασία 27°C. Άμεσα κατά την αρχική επαφή του αερίου μίγματος με την καταλυτική επιφάνεια εμφανίζονται κορυφές χαμηλής εντάσεως σε κυματαριθμούς 1230, 1360, 1400, 1505, 1585 και 1615 cm⁻¹. Η κορυφή στα 1230 cm⁻¹ προσεγγίζει την μέγιστη ένταση της στα 10 λεπτά, μετά μειώνεται και τελικά εξαφανίζεται. Κατόπιν, νέες κορυφές αρχίζουν να εμφανίζονται και να αυξάνεται η έντασή τους με την πάροδο του χρόνου, σε κυματαριθμούς 2761, 2400, 1768, 1617, 1585, 1505 και 1311 cm⁻¹. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στις παρούσες συνθήκες ένας αριθμός από διαφορετικά ενδιάμεσα είδη (καρβοξυλικά, ανθρακικά, νιτρώδη/νιτρικά κ.α.) με αλληλοκαλυπτόμενες κορυφές μπορεί να παρίστανται ταυτόχρονα στην καταλυτική επιφάνεια, η ερμηνεία των παρατηρούμενων κορυφών είναι αρκετά σύνθετη. Συνεπώς, πραγματοποιήθηκαν πρόσθετα πειράματα FTIR με διάφορα μίγματα τροφοδοσίας αραιωμένα σε He, όπως NO/O₂ και C₃H₈/O₂, τα φάσματα των οποίων συσχετίστηκαν με το Σχήμα 8. Διαπιστώθηκε ότι η πλειοψηφία των ειδών που σχηματίστηκαν κατά την προσρόφηση του μίγματος NO/O₂/C₃H₈ είναι δυνατό να αποδοθεί σε νιτρώδη και νιτρικά είδη.

Συγκεκριμένα, οι κορυφές στα 1617, 1585 και 1505 cm⁻¹ αποδίδονται σε γεφυρωμένα μονοδοντικά και διδοντικά νιτρικά είδη, ενώ οι κορυφές στα 1400 και 1360 cm⁻¹ σε νιτρώδεις ενώσεις. Η κορυφή στα 1230 cm⁻¹ αφορά σε γεφυρωμένα νιτρώδη είδη [15], η εξαφάνιση της οποίας σχετίζεται με την μετατροπή των νιτρωδών ειδών σε άλλα προσροφημένα είδη, πιθανότατα νιτρικά (κορυφές 1050 cm⁻¹ και από 1615-1500 cm⁻¹) [16]. Οι κορυφές στα 2761-2400 cm⁻¹, οι οποίες αυξάνονται παράλληλα με τις κορυφές στην περιοχή 1615-1300 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν με σχετική επιφύλαξη σε μια σύνθετη μορφή από νιτρικά και νιτρώδη είδη [16]. Τέλος, η κορυφή στα 1768 cm⁻¹ αφορά το Rh-NO⁻ [17]. Η ένταση της αρνητικής κορυφής στα 3744 cm⁻¹, που χαρακτηρίζει τις απομονωμένες υδροξυλικές ομάδες, αυξάνεται με το χρόνο, υποδηλώνοντας μια αλληλεπίδραση H-δεσμού ανάμεσα σε προσροφημένα είδη και υδροξυλικές επιφανειακές ομάδες [16, 18]. Σε συμφωνία με αυτήν την υπόθεση είναι η ανάπτυξη μιας ευρείας κορυφής στα ~3640 cm⁻¹ χαρακτηριστική ενός H-δεσμού, υδροξυλικών

ομάδων. Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με την σημαντική συμμετοχή των OH-ομάδων στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x σε φορέα γ-Al₂O₃ [19].



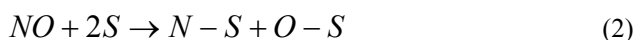
Σχήμα 8. Φάσμα FTIR στους 27°C.
P_{NO}= 0.13%, P_{C₃H₈}= 0.17%, P_{O₂}= 5%

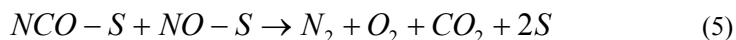
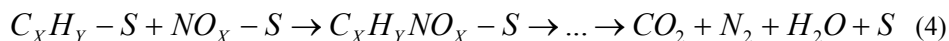


Σχήμα 9. Φάσμα FTIR από τους 27 – 470°C.
P_{NO}= 0.13%, P_{C₃H₈}= 0.17%, P_{O₂}= 5%

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζονται τα φάσματα υπέρυθρου που ελήφθησαν σε συνθήκες αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος 27-470°C. Είναι προφανές ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες των 300°C, η καταλυτική επιφάνεια καλύπτεται κυρίως από ροφημένα NO καθώς και από νιτρώδη και νιτρικά είδη. Ωστόσο όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πέραν των 300°C η ένταση των νιτροξυλικών (nitroxy) ειδών μειώνεται σημαντικά, και ουσιαστικά εξαφανίζονται σε θερμοκρασίες άνω των 400°C. Λαμβάνοντας υπόψη ότι κατά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x από προπάνιο η μετατροπή ξεκινά από τους 300°C, είναι πιθανό αυτό το γεγονός να υποδηλώνει ότι τα νιτρώδη (κυρίως NO₂) είδη αποτελούν τα ενεργά ενδιάμεσα είδη. Επίσης, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C παρατηρείται μια σημαντική μείωση στην ένταση των κορυφών που συνδέονται με τα καρβοξυλικά είδη (1585, 1383, 1370 cm⁻¹). Δεδομένου ότι τα καρβοξυλικά θεωρούνται τα κυρίαρχα ενδιάμεσα είδη [20], η εξαφάνιση τους είναι σύμφωνη με την πλήρη οξειδωση του προπανίου πάνω από τη θερμοκρασία αυτή.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειράματα FTIR, διαπιστώθηκε ότι ένας σημαντικός αριθμός ενδιάμεσων ειδών υφίστανται στην καταλυτική επιφάνεια κατά την διάρκεια της αντίδρασης, όπως νιτρικά και νιτρώδη είδη, οξυγονούχα υδρογονανθρακικά κλάσματα, ισοκυανιούχα είδη κ.α., τα οποία συμμετέχουν στον σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Η αναγωγή του NO ξεκινά με την οξείδωση του σε NO₂ και την επακόλουθη προσρόφηση του ως NO₃⁻ [21] ή γενικότερα ως NO_{x,ad}. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην μείωση των NO₃⁻ και στον σχηματισμό φορμικών και οξικών ειδών ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες άνω των 200°C. Παράλληλα σχηματίστηκαν οξυγονούχα υδρογονανθρακικά είδη εξαιτίας της οξείδωσης των προσροφημένων υδρογονανθρακικών κλασμάτων είτε από την αέρια φάση με NO και O₂ είτε από τα προσροφημένα είδη NO_{x,ad}. Έπειτα σχηματίστηκαν ισοκυανιούχα είδη (-NCO) πιθανόν λόγω της αλληλεπίδρασης του ατομικά ροφημένου αζώτου, το οποίο προήλθε από την διασπαστική ρόφηση του NO με προσροφημένο μονοξείδιο του άνθρακα ή μέσω της διάσπασης οργανικών ενώσεων του τύπου R-NO_x. Τέλος, η παραγωγή των N₂ και CO₂, πραγματοποιήθηκε μέσω της ένωσης των προσροφημένων ατόμων αζώτου και της οξείδωσης των αντίστοιχων καρβονυλικών ειδών ή μέσω της αλληλεπίδρασης των ισοκυανιούχων ειδών με τα NO/O₂. Οι αντιδράσεις που αποτυπώνουν τον παραπάνω μηχανισμό είναι οι εξής:





ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά την μελέτη της ενεργότητας και σταθερότητας του καταλύτη Rh/γ-Al₂O₃ ως προς την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x με χρήση C₃H₈ παρουσία περίσσειας O₂ διαπιστώθηκε η παρεμποδιστική δράση των SO₂ και H₂O στην απόδοση του καταλύτη. Η απενεργοποίηση του συστήματος στην περίπτωση του SO₂ οφείλεται στον σχηματισμό θεικών ενώσεων τόσο με τον ενεργό φορέα όσο και με το Rh. Η μη αντιστρεπτή αρνητική επίδραση του H₂O αποδόθηκε στην ανταγωνιστική ρόφηση με το NO στις αναγωγικές θέσεις του καταλύτη. Ο προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής του NO ξεκινά με την οξείδωση του σε NO₂ και την επακόλουθη προσρόφηση του ως NO_{x,ad}, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα υδρογονανθρακικά κλάσματα που προέρχονται από την ρόφηση του C₃H₈ προς την παραγωγή των τελικών προϊόντων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα διεξήχθη στα πλαίσια του ερευνητικού έργου “Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική καταστροφή των NO_x με ταυτόχρονη οξείδωση των άκαυστων υδρογονανθράκων στα απαέρια μονάδων παραγωγής ισχύος”, το οποίο συν-χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΚΤ) κατά 75% και από την Ελληνική Πολιτεία κατά 25% μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος Ανταγωνιστικότητας, ΠΕΝΕΔ 2003. Οι συγγραφείς επίσης θα ήθελαν να ευχαριστήσουν ιδιαίτερα τους Καθηγητές Ι. Γεντεκάκη και Μ. Κονσολάκη για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων υπέρυθρης φασματοσκοπίας και τον αντίστοιχο σχολιασμό των αποτελεσμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Z.P. Wang, Z. Jiang, W.F. Shangguan, Catal. Commun. **8**:1659 (2007)
- [2]. R.P. Wayne, Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Plants and their Satellites, Oxford University Press, 2000
- [3]. M. V. Twigg, Appl. Catal. B **70**:2 (2007)
- [4]. V.I Parvulesku, P. Grange, B. Delmon, Catal. Today, **46**:233 (1998).
- [5]. R. Burch, T.C. Walting, Appl. Catal. B **17**:131 (1998).
- [6]. T. Miyadera, Appl. Catal. B **2**:199 (1993)
- [7]. B. Wen, M. He, Appl. Catal. B **37**:75 (2002)
- [8]. M. Haneda, Y. Pusparatu, I. Kintaichi, M. Nakamura, T. Sasaki, H. Fujitani, Hamada, J. Catal. **229**:197 (2005).
- [9]. L.F. Chen, G. Gonz'alez, J.A.Wang, L.E. Noreña, A. Toledo, S. Castillo, M. Mor'an-Pineda, Appl. Surf. Sci. **243**:319 (2005).
- [10]. M. Haneda, H. Kudo, Y. Nagao, T. Fujitani, H. Hamada, Catal. Commun. **7**:423 (2006).
- [11]. E.A. Efthimiadis, S.C. Christoforou, A.A. Nikolopoulos, I.A. Vasalos, Appl. Catal. B **22**:91 (1999).
- [12]. T.I. Halkides, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Catal. Today **73**:213 (2002).
- [13]. Marnellos G., Zisekas S., Kungolos A., Appl. Catal. B, **42**:225 (2002).
- [14]. S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, Appl. Catal. B **68**:109 (2006).
- [15]. S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis, Appl. Catal. B **76**:101 (2007).
- [16]. T. Venkov, K. Hadjivanov and D. Klissurski, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**:2443 (2002).
- [17]. T.I. Halkides, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Catal. Today **73**:213 (2002).
- [18]. J. Szanyi, J.H. Kwak, R.J. Chimentao and C.H.F. Peden, J. Phys. Chem. C **111**:2661 (2007).
- [19]. H.H. Ingelsten, A. Hildesson, E. Fridell, M. Skoglundh, J. Molec. Catal. A **209**:199 (2004).
- [20]. Ch. He, M. Paulus, J. Find, J.A. Nickl, H.-J. Eberle, J. Spengler, W. Chu and K. Köhler, J. Phys. Chem. B **109**:15906 (2005).
- [21]. M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, Appl. Catal. B **42**:57 (2003).