

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



*Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Καταλυτική Συμπεριφορά  
Νανοδομημένων Υλικών  
 $CeO_2 - ZrO_2$ ,  $CeO_2 - SiO_2$ ,  $CeO_2 - Al_2O_3$ .*

*Διδακτορική Διατριβή*

*Αγαθάγγελος Κ. Ιωσηφίδης  
Χημικός*

*Ιωάννινα  
2012*



**Ημερομηνία αίτησης του κ. Ιωσηφίδη Αγαθαγγέλου:** 12-06-2007.

**Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής Γ.Σ.Ε.Σ.:** 672Α/15-06-2007.

**Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:**

**Επιβλέπων:**

Καθηγητής κος Φ. Ι. Πομώνης

**Μέλη:**

Αναπληρωτής καθηγητής κος Τ. Χ. Βαϊμάκης

Επίκουρος καθηγητής κος Δ. Ε. Πετράκης

**Ημερομηνία ορισμού θέματος:** 728Α/04-02-2009

**Θέμα:** «Καταλυτική Συμπεριφορά Υπό Συνθήκες Ανώμαλης Διάχυσης σε Νανοδομημένα Υλικά με βάση  $ZrO_2 - CeO_2$ »

**ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ Γ.Σ.Ε.Σ.: 833Α/21-12-2011**

1. Καθηγητής Φίλιππος Πομώνης
2. Αναπληρωτής Καθηγητής Τιβέριος Βαϊμάκης
3. Επίκουρος Καθηγητής Δημήτριος Πετράκης
4. Καθηγητής Αθανάσιος Λάνταβος
5. Καθηγητής Ιωάννης Πλακατούρας
6. Αναπληρωτής Καθηγητής Αθανάσιος Βλεσσίδης
7. Αναπληρωτής Καθηγητής Δημήτριος Γουρνής

**Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 27-01-2012.**



*Αφιερώνεται στους γονείς μου,  
Κωνσταντίνο και Τασούλα*



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

*Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων από τον Ιούνιο του 2007 έως τον Σεπτέμβριο του 2011. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που με βοήθησαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων αλλά και κατά την συγγραφή της παρούσας διατριβής.*

*Ευχαριστώ τους γονείς μου για την πλήρη και συνεχή στήριξή τους*

*Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Φ. Ι. Πομώνη –ο οποίος υπέδειξε το θέμα της διατριβής– τόσο για την καθοδήγησή του μέσα από τον λαβύρινθο των επιστημονικών γνώσεων όσο και για το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας κατά την εκπόνηση της διατριβής.*

*Ευχαριστώ επίσης τον επίκουρο καθηγητή κ. Δ. Ε. Πετράκη, χωρίς την βοήθεια του οποίου θα ήταν δύσκολη η χρήση των πειραματικών συστημάτων, για την συνεχή και αδιάκοπη παροχή βοήθειας τόσο σε επιστημονικά όσο και σε πρακτικά ζητήματα.*

*Ευχαριστώ ακόμη τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Τ. Χ. Βαϊμάκη για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και την καθοδήγηση σε θέματα θερμικής ανάλυσης.*

*Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσα μέλη του εργαστηρίου με βοήθησαν δημιουργώντας άριστο κλίμα συνεργασίας στον χώρο του εργαστηρίου.*

*Τέλος, ευχαριστώ το Ιδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης για την οικονομική στήριξη κατά την περίοδο Οκτωβρίου 2008 - Σεπτεμβρίου 2011 μέσω υποτροφίας.*





## Περιεχόμενα

### Μέρος 1<sup>ο</sup> – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

#### Κεφάλαιο 1: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.

1.1	Εισαγωγή.....	13
1.2	Το Οξείδιο του Ζιρκονίου ( $ZrO_2$ ).....	14
1.2.1	Δομή.....	14
1.2.2	Ιδιότητες.....	16
1.2.3	Εφαρμογές.....	17
1.3	Το Οξείδιο του Δημητρίου ( $CeO_2$ ).....	19
1.3.1	Δομή.....	19
1.3.2	Ιδιότητες.....	19
1.3.3	Εφαρμογές.....	21
1.4	Σύγκριση Μεταξύ $ZrO_2$ και $CeO_2$ .....	21
1.5	Τα Μεικτά Οξειδικά Συστήματα Τύπου $Zr_xCe_{1-x}O_2$ .....	23
1.5.1	Δομή.....	23
1.5.2	Ιδιότητες.....	24
1.6	Καταλυτικές Εφαρμογές Μεικτών Οξειδικών Συστημάτων.....	27
1.7	Μέθοδοι Σύνθεσης Μεικτών Οξειδικών Συστημάτων.....	29

### Μέρος 2<sup>ο</sup> – Πειραματικό Μέρος

#### Κεφάλαιο 2: Σύνθεση και Χαρακτηρισμός των Υλικών.

2.1	Εισαγωγή.....	33
2.2	Σύνθεση Οξειδίων.....	34
2.2.1	Παρασκευή $CeO_2$ .....	34
2.2.2	Παρασκευή $ZrO_2$ .....	35
2.2.3	Παρασκευή $ZrO_2 - CeO_2$ .....	35

2.2.4	Παρασκευή $SiO_2$ .....	36
2.2.5	Παρασκευή $SiO_2 - CeO_2$ .....	36
2.2.6	Παρασκευή $Al_2O_3$ .....	36
2.2.7	Παρασκευή $Al_2O_3 - CeO_2$ .....	37
2.3	Χαρακτηρισμός με Περίθλαση Ακτίνων-Χ.....	38
2.3.1	Αρχές Περίθλασης Ακτίνων-Χ.....	38
2.3.2	Πειραματικά Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ.....	40
2.4	Θερμική Ανάλυση (TG-DTG-DTA).....	48
2.4.1	Αρχές Θερμικής Ανάλυσης (TG-DTA).....	48
2.4.2	Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης.....	50
2.5	Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών και Πορώδους - Μέθοδοι BET και Μέθοδος-I.....	56
2.5.1	Αρχές Προσρόφησης και Ποροσιμετρίας Αζώτου.....	56
2.5.2	Πειραματικά Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας.....	64
2.6	Προσδιορισμός Επιφανειακής Οξύτητας με Θερμοπρογραμματισμένη Εκρόφηση Αμμωνίας.....	75
2.6.1	Αρχές Μέτρησης Επιφανειακής Οξύτητας.....	75
2.6.2	Περιγραφή Συστήματος Θερμοπρογραμματισμένης Εκρόφησης Αμμωνίας.....	76
2.6.3	Πειραματικά Αποτελέσματα TPD/ $NH_3$ .....	78
2.7	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	82
2.7.1	Αρχές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας.....	82
2.7.2	Πειραματικά Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.....	83

### **Κεφάλαιο 3: Καταλυτική Δραστικότητα.**

3.1	Καταλυτική Διάσπαση Αλκοολών.....	91
3.2	Πειραματικά Αποτελέσματα Καταλυτικής Διάσπασης Ισοπροπανόλης και Ισοβουτανόλης.....	94
3.2.1	Περιγραφή του Καταλυτικού Συστήματος.....	94
3.2.2	Συνθήκες Εκτέλεσης των Πειραμάτων.....	95
3.2.3	Καταλυτική Δραστικότητα και Εκλεκτικότητα.....	96
3.2.4	Διαγράμματα Arrhenius και Περιορισμοί Διάχυσης - Ενέργεια Ενεργοποίησης των Καταλυτών.....	104

### **Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα - Προοπτικές.**

4.1 Συμπεράσματα.....	135
4.2 Προοπτικές.....	139
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	141

### **Μέρος 3<sup>ο</sup> – Παράρτημα**

#### **Παράρτημα.**

<b>A</b> Αντιδραστήρια.....	153
<b>B</b> Υπολογισμοί Οξύτητας Μέσω Θερμοπρογραμματισμένης Εκρόφησης Αμμωνίας (TPD).	157
<b>Γ</b> Υπολογισμοί Κατάλυσης.....	165



*Μέρος 1<sup>ο</sup>*

*Βιβλιογραφική Ανασκόπηση*



**1.1. Εισαγωγή.**

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των μεικτών οξειδίων  $ZrO_2 - CeO_2$ . Προκειμένου να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων του συστήματος αυτού θα χρησιμοποιηθούν ακόμη δυο (2) συστήματα στα οποία το  $CeO_2$  θα αποτελέσει το σημείο αναφοράς και το  $ZrO_2$  θα αντικατασταθεί από  $SiO_2$  και  $Al_2O_3$ .

Ξεκινώντας, θα αναφερθούμε στα δυο αυτά οξείδια χωριστά και συγκεκριμένα στη δομή αυτών, τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους και τις εφαρμογές τους στη βιομηχανία, στην κατάλυση και αλλού. Στη συνέχεια, θα επιχειρήσουμε μια σύγκριση των δυο οξειδίων, με σκοπό να διαπιστώσουμε ομοιότητες και διαφορές στη δομή και τις ιδιότητές τους. Ακολούθως, θα προχωρήσουμε στη μελέτη των μεικτών οξειδίων  $ZrO_2 - CeO_2$ , όπου θα εξετάσουμε πώς η αναλογία των δυο οξειδίων επηρεάζει όχι μόνο τη δομή αλλά και τη γενικότερη συμπεριφορά του τελικού υλικού.

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση αυτού του κεφαλαίου γίνεται σαφής η μεγάλη σημασία του συστήματος των δυο αυτών οξειδίων, καθώς το δημήτριο έχει τη δυνατότητα να μεταβαίνει μεταξύ δυο οξειδωτικών καταστάσεων, +3 και +4, με

αποτέλεσμα να αποθηκεύει ή να απελευθερώνει οξυγόνο, αναλόγως της οξειδωτικής βαθμίδας στην οποία βρίσκεται. Αυτή η δυνατότητα είναι πολύ σημαντική διότι, ως αποθήκη οξυγόνου, βρίσκει εφαρμογή στην κατάλυση προκαλώντας αναγωγή ή οξείδωση, αντίστοιχα. Καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούν την ιδιότητα αυτή βρίσκουν εκτεταμένες εφαρμογές στους καταλύτες των αυτοκινήτων, όπου οξειδία του αζώτου, οξειδία του άνθρακα και υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε αβλαβείς για το περιβάλλον ενώσεις. Σημαντικό επίσης είναι το γεγονός ότι τα μεικτά οξειδία  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$  έχουν οξινοβασικές ιδιότητες που δρουν συνεργιστικά με την οξειδοαναγωγική δράση του συστήματος.

Σχετικά με τη σύνθεση των οξειδίων θα αναφερθούμε στις διάφορες μεθόδους παρασκευής που έχουν εφαρμοστεί κατά καιρούς. Από τις μεθόδους αυτές χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος, καθώς έχει αποδειχθεί ότι παρέχει ικανοποιητικές ειδικές επιφάνειες, που απαιτούνται για τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας.

## 1.2. Το Οξείδιο του Ζιρκονίου ( $\text{ZrO}_2$ ).

### 1.2.1. Δομή.

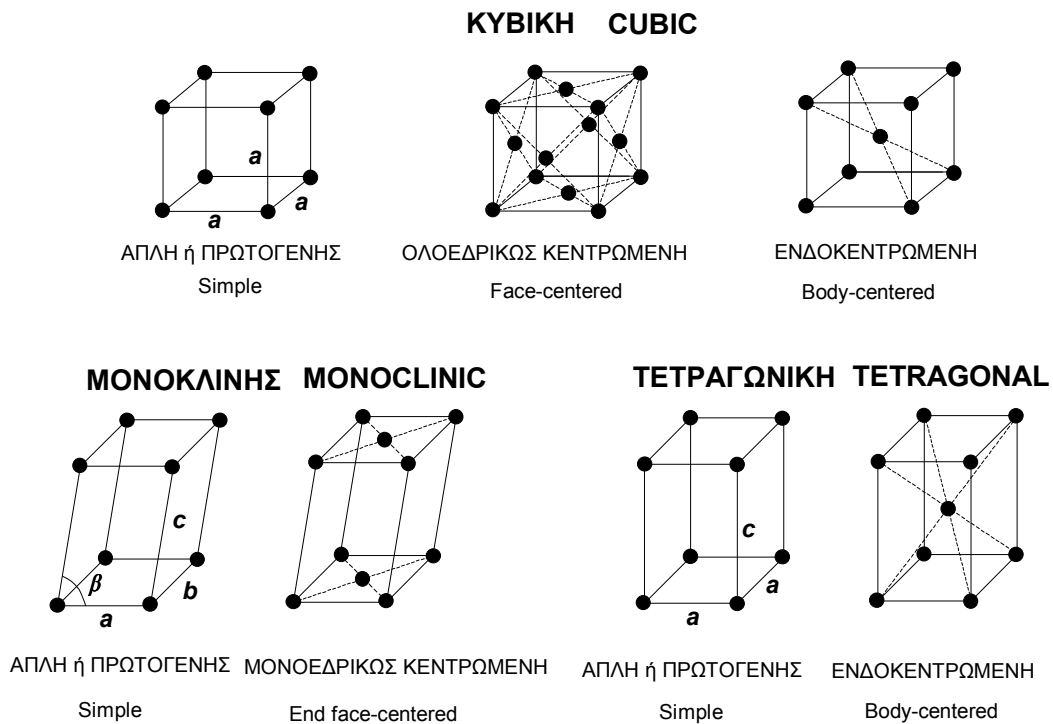
Το  $\text{ZrO}_2$  εμφανίζεται σε τρεις (3) διαφορετικές δομές, τη μονοκλινή (m: monoclinic), την τετραγωνική (t: tetragonal) και την κυβική (c: cubic). Η ύπαρξη κάθε μιας από αυτές διαπιστώνεται από διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X. Έτσι, η παρουσία δυο (2) κορυφών σε  $2\theta \sim 28.2^\circ$  και  $31.5^\circ$  υποδηλώνει την παρουσία της μονοκλινούς δομής του  $\text{ZrO}_2$ , η παρουσία τριών (3) κορυφών σε  $2\theta \sim 30.2^\circ$ ,  $34.8^\circ$  και  $35.2^\circ$  υποδηλώνει την ύπαρξη της τετραγωνικής δομής, ενώ δυο (2) κορυφές σε  $2\theta \sim 30.0^\circ$  και  $34.8^\circ$  υποδηλώνουν κυβική δομή. Οι δομές αυτές φαίνονται στο σχήμα 1.1.

Κάθε μια από αυτές τις τρεις δομές αντιστοιχεί σε μια κρυσταλλική ομάδα. Η μονοκλινή αντιστοιχεί στην  $P2_1/c$ , η τετραγωνική στην  $P4_2/nmc$  και η κυβική στην  $Fm-3m$ . Κάθε κρυσταλλική ομάδα χαρακτηρίζεται από τις παραμέτρους πλέγματος της κυψελίδας και σε κάθε κυψελίδα αντιστοιχεί ένας μοναδιαίος όγκος ( $V_{\text{unit cell}}$ ). Τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα 1.1.

Το  $\text{ZrO}_2$  σε θερμοκρασία δωματίου και παρουσία προσμείξεων είναι μονοκλινές, αλλά υφίσταται μια αντιστρεπτή μετατροπή γύρω στους  $1200^\circ\text{C}$  σε τετραγωνική δομή.



Ωστόσο, είναι δυνατό να σχηματιστούν μικροκρύσταλλοι με τετραγωνική δομή παρουσία ετεροϊόντων σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 1.1. Δομές πλέγματος των τριών κρυσταλλικών δομών στις οποίες εμφανίζεται το ZrO<sub>2</sub>.

Πίνακας 1.1. Χαρακτηριστικά στοιχεία της δομής του ZrO<sub>2</sub>\*. [Li Y. 2004, Teterych H. 2003, Baldinozi G. 2003, Tsunekawa S. 2003, Garvie R. C. 1965, Sickafus K. E. 1999].

Δομή	Κρυσ/κή Ομάδα	Παράμετροι Πλέγματος (Å)		
		a	b	c
Μονοκλιής (m)	P2 <sub>1</sub> /c	5.146	5.313	5.311
Τετραγωνική (t)	P4 <sub>2</sub> /nmc	3.610		5.198
Κυβική (c)	Fm $\bar{3}$ m	5.099		

Μια σημαντική ιδιότητα του οξειδίου του ζirkονίου είναι πως όταν ετεροσθενή κατιόντα, όπως Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, αντικαθιστούν το Zr<sup>4+</sup> στο ZrO<sub>2</sub>, αυτά σταθεροποιούν την κυβική δομή αυτού [Sickafus K. E. 1999, Teterych H. 2003, Bahamonde A. 2001]. Στερεά διαλύματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο, όπως ZrO<sub>2</sub>-MgO, ZrO<sub>2</sub>-CaO, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αναφέρονται ως πλήρως σταθεροποιημένο οξείδιο του ζirkονίου (Fully Stabilized Zirconia : FSZ). Μικρές προσμείξεις των παραπάνω οξειδίων οδηγούν σε

ενώσεις που αναφέρονται ως μερικώς σταθεροποιημένο οξειδίο του ζirkονίου (**Partially Stabilized Zirconia : PSZ**) και χαρακτηρίζονται από την παρουσία τόσο της κυβικής όσο και της τετραγωνικής φάσης, ενίοτε δε και της μονοκλινούς μορφής του οξειδίου του ζirkονίου [Sickafus K. E. 1999].

### 1.2.2. Ιδιότητες.

Η σταθεροποιημένη ζirkονία έχει πολλές χρήσιμες ιδιότητες. Ωστόσο, στις εφαρμογές σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχουν κάποιοι αναπόφευκτοι περιορισμοί. Η ανθεκτικότητα στη θραύση του σταθεροποιημένου οξειδίου του ζirkονίου μειώνεται σημαντικά κατά τη σκλήρυνση αυτού σε χαμηλή θερμοκρασία, γύρω στους  $100 - 300^\circ\text{C}$ , σε υγρασία ή σε υδατικά διαλύματα. Σε αυτήν τη θερμοκρασιακή περιοχή μπορεί πολύ γρήγορα να πραγματοποιηθεί μετατροπή από τη μετασταθή τετραγωνική φάση στη μονοκλινή φάση, ακόμη και όταν υπάρχει ο σταθεροποιητής. Αυτή η ανεπιθύμητη  $t \rightarrow m$  μετατροπή επιδεινώνει σοβαρά τις μηχανικές ιδιότητες του σταθεροποιημένου οξειδίου του ζirkονίου και έτσι αποτελεί έναν κρίσιμο περιορισμό στη χρήση του ως δομικό κεραμικό ή ηλεκτρολύτη [Vidal H. 2000, Boaro M. 2000, Bozo C. 2001]. Για αυτό, πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην ανεύρεση αποτελεσματικών υλικών που θα λειτουργήσουν ως σταθεροποιητές για το  $\text{ZrO}_2$ , βελτιώνοντας, όχι μόνο τις ηλεκτρολυτικές ιδιότητες, αλλά και τη θερμική σταθερότητα καθώς και τις μηχανικές ιδιότητες αυτού [Lee J.-H. 2001].

Ο *Li* και οι συνεργάτες του [Li P. 1994 p118, Li P. 1994 p1289, Li P. 1994 p1281] έδειξαν ότι πρόσμειξη ενός υπερμεγέθους τετρασθενούς ιόντος, όπως το  $\text{Ce}^{4+}$ , σταθεροποιεί καλύτερα το  $\text{ZrO}_2$  σε σχέση με ένα τρισθενές κατιόν. Όπως αναφέρουν οι ίδιοι ερευνητές, αυτό οφείλεται στη διαστολή του πλέγματος και τη δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου, οι οποίες συνδέονται με τα άτομα *Zr* αποσυμφορίζοντας το κρυσταλλικό πλέγμα από την παρουσία οξυγόνου σε ενδιάμεσες θέσεις [Lee J. - H. 2001].

Μέχρι το 1998 η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για καθαρό  $\text{ZrO}_2$  είχε δημοσιευτεί από τους *Stichert* και *Schüth* και είχε την τιμή των  $109 \text{ m}^2/\text{g}$ , [Stichert W. 1998]. Το δείγμα παρασκευάστηκε από αρχικό διάλυμα  $\text{ZrOCl}_2$  με πύρωση στους  $950^\circ\text{C}$  για 5h. Στους  $550^\circ\text{C}$  παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες, αν και το συγκεκριμένο δείγμα ήταν άμορφο [Stichert W. 1998]. Το 2000 παρασκευάστηκε  $\text{ZrO}_2$  με ειδική

επιφάνεια  $380\text{m}^2/\text{g}$  [Chuah G. K. 2000]. Το δείγμα αυτό παρασκευάστηκε με διάλυση προποξειδίου του ζirkονίου σε αιθανόλη, προσθήκη ύδατος για να προκληθεί υδρόλυση και καταβύθιση του υδροξειδίου του ζirkονίου, απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστροφικό ξηραντήρα, απόσταξη με επαναροή και πύρωση στους  $500^\circ\text{C}$ .

### 1.2.3. Εφαρμογές.

Το σταθεροποιημένο  $\text{ZrO}_2$  χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές λόγω της ιοντικής αγωγιμότητας οξυγόνου και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων αυτού. Η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα του υλικού χρησιμοποιείται σε αισθητήρες οξυγόνου με υψηλή ακρίβεια. Επιπλέον εφαρμογές έχει ως στερεός ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμων (fuel cells) και τις ηλεκτρολυτικές κυψέλες, που είναι από τα σημαντικότερα στοιχεία της τεχνολογίας του υδρογόνου [Mondal P. 1999].

Ο Lee [Lee J.-H. 2004] και οι συνεργάτες του ανέφεραν πως η ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών που περιέχουν  $\text{CeO}_2$  στους  $800^\circ\text{C}$  παρουσιάζει συγκρίσιμη τιμή με αυτήν των βασισμένων στη ζirkονία ηλεκτρολυτών στους  $1000^\circ\text{C}$ , πράγμα που δίνει τη δυνατότητα μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας των παραπάνω ηλεκτροχημικών συσκευών. Βάση αυτών, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως η σέρια έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τη ζirkονία στην ίδια θερμοκρασία.

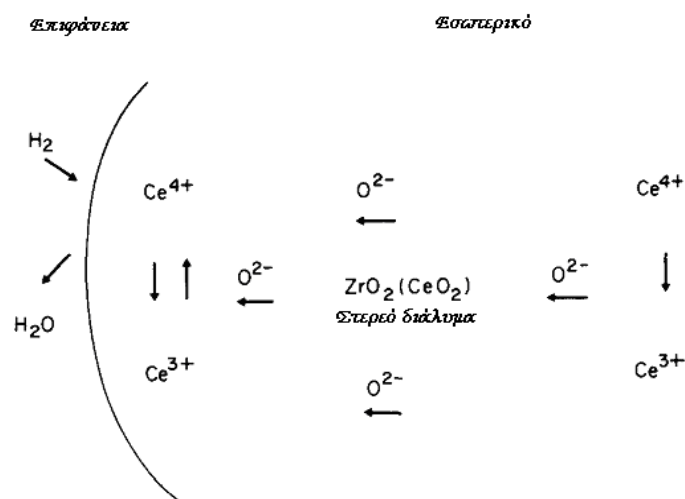
Οι νανοκρύσταλλοι του  $\text{ZrO}_2$  έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω της χημικής σταθερότητας, της υψηλής μηχανικής αντοχής, του υψηλού δείκτη διάθλασης και της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας [Sohn Y. H. 1994, Garcia-Hipolito M. 2001]. Ένας άλλος σημαντικός λόγος είναι ότι το νανοκρυσταλλικό  $\text{ZrO}_2$  έχει αποδειχθεί ως ένα υποσχόμενο υλικό-ξενιστής για τα ιόντα των σπανίων γαιών και των μετάλλων μετάπτωσης [Wang S. F. 2004], και βρίσκει διάφορες εφαρμογές στον τομέα της κατάλυσης.

Προσθέτοντας  $\text{ZrO}_2$  στο οξείδιο του δημητρίου δημιουργούνται στερεά διαλύματα του τύπου  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  και βελτιώνονται οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και η θερμική σταθερότητα του συστήματος [Trovarelli A. 1996, Rodriguez J. A. J. Ph. Ch. 2003, Rodriguez J. A. Cat. Today 2003]. Η σημαντική επίδραση του  $\text{ZrO}_2$  στην τροποποίηση της καταλυτικής συμπεριφοράς του  $\text{CeO}_2$  αναφέρθηκε αρχικά από τους Ozawa και Murota [Ozawa M. 1993, Murota T. 1993]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το  $\text{ZrO}_2$  προστιθέμενο στο  $\text{CeO}_2$  οδηγεί σε δομή με κενότητες οξυγόνου, δηλαδή σε

κρύσταλλο που διευκολύνει τη μετακίνηση του οξυγόνου. Έτσι, υπό κατάλληλες συνθήκες, το μεικτό οξείδιο ελευθερώνει ή δεσμεύει οξυγόνο, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η οξείδωση των υδρογονανθράκων και του CO καθώς και η αναγωγή των  $\text{NO}_x$  [Ozawa M. 1993, Murota T. 1993]. Αυτή ακριβώς η ιδιότητα έχει βρει εφαρμογή στους τριοδικούς καταλύτες των αυτοκινήτων.

Συγκεκριμένα, το προς καύση μείγμα χαρακτηρίζεται από τον λόγο  $\frac{\text{αέρας}}{\text{καύσιμο}} \left( \frac{\text{air}}{\text{fuel}} = \frac{A}{F} \right)$ . Όταν ο λόγος αυτός έχει μικρή τιμή, ο καταλύτης που είναι πλούσιος σε οξείδιο του δημητρίου με πρόσμειξη οξειδίου του ζirkονίου ελευθερώνει οξυγόνο, προκαλώντας την οξείδωση των υδρογονανθράκων και του CO. Αντιθέτως, όταν ο παραπάνω λόγος παίρνει μεγάλες τιμές, το σύστημα δεσμεύει οξυγόνο, προκαλώντας την αναγωγή των  $\text{NO}_x$ . Αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται *Ικανότητα Αποθήκευσης Οξυγόνου* (Oxygen Storage Capacity: OSC).

Οι Murota, Hasegawa και Aozasa [Murota T. 1993] αναφέρουν πως το  $\text{CeO}_2$  μόνο του, καθώς και το  $\text{ZrO}_2$ , δεν παρουσιάζουν υψηλή αποθήκευση οξυγόνου. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι οξυγόνο από την επιφάνεια του  $\text{CeO}_2$  απελευθερώνεται εύκολα και μεταφέρεται στην επιφάνεια του μεικτού οξειδίου  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ . Το οξυγόνο διέρχεται διαμέσου αυτού λόγω της αυξημένης συγκέντρωσής του στο στερεό διάλυμα. Η αγωγιμότητα οξυγόνου στα σωματίδια του μεικτού οξειδίου φαίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2. Απεικόνιση της κίνησης του οξυγόνου που απελευθερώνεται κατά την  $+4 \leftrightarrow +3$  μετάβαση του δημητρίου μέσω του στερεού διαλύματος  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$  [Murota T. 1993].

Το  $ZrO_2$  χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στην κατασκευή διαφόρων κεραμικών υλικών και καταλυτών. Ειδικά οι καταλυτικές του ιδιότητες είναι πολύ ενδιαφέρουσες, καθώς το  $ZrO_2$  εμφανίζει ταυτόχρονα όξινες και βασικές ιδιότητες [Tanabe K. 1985, Xu B.Q. 1988, Li Y. 2004], που συνδυάζονται με υψηλή θερμική σταθερότητα. Για αυτό σε πολλές εφαρμογές το  $ZrO_2$  χρησιμοποιείται ως καταλύτης ή υποστηρικτής καταλυτών [Yamaguchi T. 1994, Tanabe K. 1994, Davis B. H. 1994, Stichert W. 1998]. Ο όξινος και ο βασικός χαρακτήρας των καταλυτών μπορεί να προσδιοριστεί με TPD/ $NH_3$  και TPD/ $CO_2$ , αντίστοιχα [Li Y. 2004].

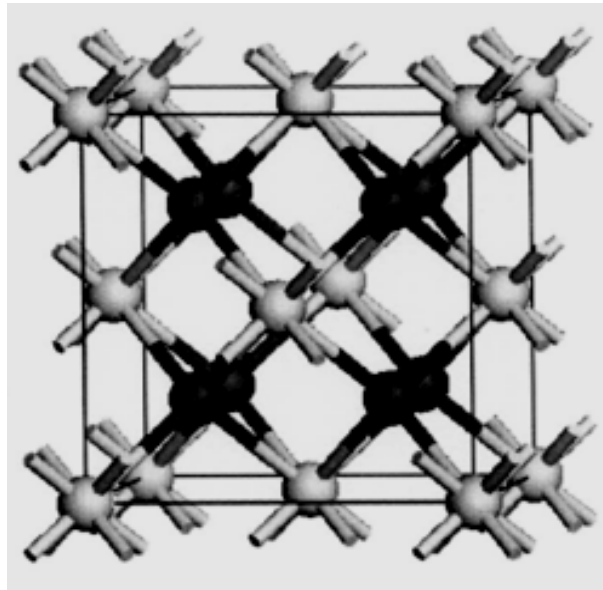
### 1.3. Το Οξείδιο του Δημητρίου ( $CeO_2$ ).

#### 1.3.1. Δομή.

Η δομή στην οποία συναντάται το  $CeO_2$  είναι η φλουοριτική (fluorite) κυβική δομή, αντίστοιχη του  $CaF_2$  [Rodriguez J. A. *Cat. Today* 2003, Fernandez-Garcia M. 2004, Rodriguez J. A. *J. Ch. Ph.* 2003] με  $c = 5.407 \text{ \AA}$  [Vlaic G. 1999]. Στη δομή αυτή η μοναδιαία κυψελίδα ανήκει στην  $Fm-3m$  κρυσταλλική ομάδα [Fernandez-Garcia M. 2004, Kaspar J. 1999, Sohlberg K. 2001] και, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3, κάθε κατιόν έχει γύρω του οκτώ (8) άτομα οξυγόνου. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει τον τύπο  $Ce_4O_8$  με τα άτομα οξυγόνου να συμπληρώνουν τις τετραεδρικές θέσεις γύρω από το δημήτριο [Sohlberg K. 2001]. Για το  $CeO_2$ , όπως και για το  $ZrO_2$ , υπάρχουν δυο ακόμη δομές, η τετραγωνική και η μονοκλινής [Vlaic G. 1999]. Από τις τρεις (3) αυτές δομές η τετραγωνική είναι μετασταθής.

#### 1.3.2. Ιδιότητες.

Το  $CeO_2$  παρουσιάζει πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η ευκολία με την οποία μεταβαίνει από την “+4” στην “+3” οξειδωτική κατάσταση και αντιστρόφως [Fernandez-Garcia M. 2004, Steele B. C. H. 2001, Shelef M. 1994, Rodriguez J. A. *J. Ch. Ph.* 2003, Trovarelli A. 2005, Kaspar J. 1999, Kaspar J. 2003], με αποτέλεσμα να έχει τη δυνατότητα να ελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο [Vlaic G. 1999, De Coralis S. 1999] υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα.



**Σχήμα 1.3.** Η μοναδιαία κυψελίδα του  $\text{CeO}_2$ , όπου οι μαύρες σφαίρες είναι τα άτομα του οξυγόνου και οι λευκές τα άτομα του δημητρίου [Rodriguez J. A. *J. Ch. Ph.* 2003].

Αυτή η δυνατότητα το καθιστά ως ένα βασικό στοιχείο στους *Τριοδικούς Καταλύτες* (Three Way Catalysts: TWC), που χρησιμοποιούνται στη μείωση των εκπομπών CO, NO<sub>x</sub> και υδρογονανθράκων από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Επίσης, χρησιμοποιείται ως βασικό υλικό των ηλεκτρολυτών και των ηλεκτροδίων στις κυψέλες καυσίμων (fuel cells) [Fernandez-Garcia M. 2004, Steele B. C. H. 2001, Shelef M. 1994, Rodriguez J. A. *J. Ch. Ph.* 2003, Trovarelli A. 2005].

Ο λόγος που λαμβάνει χώρα η μετατροπή “+4” $\leftrightarrow$ “+3” μπορεί να γίνει κατανοητός αν θεωρήσουμε ότι το τυπικό δυναμικό για την αναγωγή του  $\text{Ce}^{4+}$  σε  $\text{Ce}^{3+}$  είναι 1.74V σε διάλυμα, πράγμα που σημαίνει ότι το  $\text{Ce(IV)}$  είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, παρουσιάζοντας μεγάλη τάση να αναχθεί προς  $\text{Ce}^{+3}$ . Στη στερεή κατάσταση υπάρχει διαφορά. Το  $\text{CeO}_2$  κρυσταλλώνεται στη φλουοριτική δομή, στην οποία κάθε ιόν δημητρίου σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς με οκτώ γειτονικά οξυγόνα. Αυτή η συνέργια σταθεροποιεί την οξειδωτική κατάσταση  $\text{Ce}^{4+}$  και καθιστά την αναγωγή του  $\text{CeO}_2$  προς  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  λιγότερο ευνοϊκή [Kaspar J. 2003].

### 1.3.3. Εφαρμογές.

Το  $\text{CeO}_2$  είναι ένα πολύ χρήσιμο υλικό και βρίσκει πληθώρα εφαρμογών σε μεγάλο φάσμα πεδίων. Η σημαντικότερη και ευρύτερης κλίμακας εφαρμογή εμφανίζεται στην κατάλυση σε TWC για τη μετατροπή του  $\text{CO}$ , των  $\text{NO}_x$  και των υδρογονανθράκων από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, λόγω των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του [Rodriguez J. A. *Cat. Today* 2003, Trovarelli A. 1996].

Το  $\text{CeO}_2$  έχει προταθεί και για διάφορες άλλες εφαρμογές στην κατάλυση, όπως [Vlaic G. 1999]:

- Η βελτίωση της διασποράς των ευγενών μετάλλων στο υποστηρικτικό υλικό.
- Η αύξηση της θερμικής σταθερότητας του αδρανούς υποστηρικτικού υλικού.
- Ως προωθητής των καταλυτικών αντιδράσεων μετατόπισης αερίου – ύδατος (Water Gas Shift: WGS) και αναμόρφωσης ατμού (steam reforming).
- Ως προωθητής σε καταλυτική οξείδωση και απομάκρυνση ιχθών  $\text{CO}$  από μείγματα με  $\text{H}_2$  μέσω της οξείδωσης χρησιμοποιώντας το οξυγόνο του πλέγματος.
- Ως σύστημα αποθήκευσης οξυγόνου υπό φτωχές και πλούσιες συνθήκες μείγματος οξυγόνου – καυσίμου σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και η θερμική σταθερότητα του καθαρού  $\text{CeO}_2$ , συχνά αυτό αναμειγνύεται με  $\text{ZrO}_2$  δημιουργώντας στερεά διαλύματα του τύπου  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  [Rodriguez J. A. *Cat. Today* 2003, Trovarelli A. 1996, Rodriguez J. A. *J. Ph. Ch.* 2003]. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για την καταλυτική συμπεριφορά του  $\text{CeO}_2$ , όπως αναφέρθηκε πρώτα από τους Ozawa και Murota [Ozawa M. 1993, Murota T. 1993].

### 1.4. Σύγκριση Μεταξύ $\text{ZrO}_2$ και $\text{CeO}_2$ .

Στα προηγούμενα υποκεφάλαια, αναφερθήκαμε ξεχωριστά στα δυο οξείδια,  $\text{ZrO}_2$  και  $\text{CeO}_2$ . Στο παρόν υποκεφάλαιο, θα επιχειρήσουμε να συγκρίνουμε αυτά τα δυο σημαντικά οξείδια.

Το  $\text{Zr}^{4+}$ , όταν υπάρχει σε διάλυμα υπό ένυδρη μορφή,  $\text{ZrO}^{2+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  είδος, καταβυθίζεται με προσθήκη αλκαλικού διαλύματος ήδη από  $\text{pH} = 2$ , πριν από τα ιόντα του  $\text{Ce}$ , λόγω της υψηλότερης οξύτητάς του. Επίσης, το  $\text{Ce}^{3+}$ , το οποίο υπάρχει στο

αρχικό διάλυμα κυρίως ως Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, καταβυθίζεται ως αδιάλυτο Ce(OH)<sub>3</sub> σε pH ≈ 7. Αντιθέτως, το Ce<sup>4+</sup> θα υπάρχει ακόμη ως ένα μερικώς διαλυμένο ιόν Ce(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>·xH<sub>2</sub>O στο υδατικό διάλυμα μέχρι pH ≈ 11 καταβυθιζόμενο ως CeO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, μόνο υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Το χάσμα του pH για την καταβύθιση των ιόντων Zr και Ce είναι έτσι μεγαλύτερο για το σύστημα Zr<sup>4+</sup> - Ce<sup>4+</sup> παρά για το σύστημα Zr<sup>4+</sup> - Ce<sup>3+</sup>, οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό μιας ετερογενούς μεικτής φάσης ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub>, στην οποία οι φάσεις των δυο οξειδίων εμφανίζονται χωριστά [Martinez-Arias A. 2003].

Το CeO<sub>2</sub> που περιέχει προσμείξεις εμφανίζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα και χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τους συνήθως χρησιμοποιούμενους στερεούς ηλεκτρολύτες που βασίζονται στο ZrO<sub>2</sub>. Είναι επίσης γνωστό, πως η ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών από CeO<sub>2</sub> που περιέχει προσμείξεις στους 800°C παρουσιάζει συγκρίσιμη τιμή με αυτήν των ηλεκτρολυτών που βασίζονται στο ZrO<sub>2</sub> στους 1000°C, πράγμα που μας επιτρέπει να μειώσουμε τη θερμοκρασία λειτουργίας των ηλεκτροχημικών συσκευών [Lee J.-H. 2004]. Ακόμη, το ZrO<sub>2</sub> που περιέχει CeO<sub>2</sub> παρουσιάζει καλύτερη θερμική σταθερότητα και υψηλότερη ανθεκτικότητα στη θραύση [Lee J.-H. 2004, Reidy R. F. 1993, Tsukuma K. 1985, Sato T. 1985, Tsukuma K. 1986, Duh J. G. 1989].

Εισαγωγή προοδευτικά αυξανόμενης ποσότητας ZrO<sub>2</sub> στο φλουοριτικό πλέγμα του CeO<sub>2</sub> σε ποσοστό πάνω από 50% έχει ως αποτέλεσμα τα εξής:

- Μείωση της παραμέτρου πλέγματος λόγω του μικρότερου μεγέθους του Zr<sup>4+</sup> (0.80 Å) συγκρινόμενο με το Ce<sup>4+</sup> (0.97 Å) [Fornasiero P. 1995].
- Αύξηση της διαμέτρου των ενδοπλεγματικών καναλιών μετακίνησης του οξυγόνου.
- Μείωση του αριθμού των πλησιέστερων γειτονικών οξυγόνων γύρω από το Zr<sup>4+</sup> από οκτώ (8) σε έξι (6) στο Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.
- Σταδιακή αύξηση των δομικών παραμορφώσεων.



## 1.5. Τα Μεικτά Οξειδικά Συστήματα Τύπου $Zr_xCe_{1-x}O_2$ .

### 1.5.1. Δομή.

Μέχρι εδώ μελετήσαμε τη δομή, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των οξειδίων  $ZrO_2$  και  $CeO_2$  χωριστά. Ας δούμε τώρα τι ισχύει για τα μεταξύ τους μεικτά οξείδια,  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ .

Τα μεικτά οξείδια  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  βρίσκουν πολλές εφαρμογές, επειδή παρουσιάζουν συνδυασμό χρήσιμων ιδιοτήτων των δυο μεμονωμένων οξειδίων. Κατά τη μεταβολή του  $x$  από μηδέν έως ένα μπορούμε να λάβουμε μια μεγάλη σειρά οξειδίων, από το καθαρό  $ZrO_2$ , για  $x=1$ , έως το καθαρό  $CeO_2$ , για  $x=0$ .

Η δομή του συστήματος μεταβάλλεται με το  $x$ , όπως φαίνεται από τα δεδομένα στον πίνακα 1.2. Έτσι, σε ιδανικές συνθήκες, για  $x=0.0$  και  $0.1$  έχουμε μόνο την κυβική δομή, για  $x=0.2, 0.3$  και  $0.4$  έχουμε μόνο την τετραγωνική  $t''$  δομή και για  $x=0.9$  μόνο τη μονοκλινή δομή. Δυο διαφορετικές δομές εμφανίζονται για  $x=0.5$  (κυβική και τετραγωνική  $t'$ ) και για  $x=0.8$  (τετραγωνική  $t$  και μονοκλινής  $m$ ). Τέλος, τρεις δομές έχουμε για  $x=0.6$  ( $c, t', t''$ ),  $0.7$  ( $c, t, t'$ ) και  $1.0$  ( $c, t, m$ ). Περισσότερες λεπτομέρειες για τις δομές αυτές δίνονται στον πίνακα 1.2.

Όταν  $x \geq 0.5$ , το  $ZrO_2$  γίνεται ο κυρίαρχος παράγοντας της στερεής φάσης. Οι δεσμοί  $Zr-O$  τώρα εμφανίζουν την τυπική γεωμετρία του τετραγωνικού  $ZrO_2$  [Fornasiero P. 1995]. Η σταδιακή μετάβαση στην τετραγωνική δομή με την αύξηση της ποσότητας του  $ZrO_2$  οδηγεί σε χαμηλότερη κινητικότητα του οξυγόνου. Η κινητικότητα του οξυγόνου στο πλέγμα είναι ένας βασικός παράγοντας στον καθορισμό της δυνατότητας αναγωγής του  $Ce^{4+}$  μέσα στα στερεά διαλύματα των  $CeO_2 - ZrO_2$  [Kaspar J. 1999].

$$Zr_xCe_{1-x}O_2 \left\{ \begin{array}{l} 0 \leq 0.5 \Rightarrow \text{Υπερισχύει η δομή } CeO_2 \\ 0.5 \leq x \leq 1.0 \Rightarrow \text{Υπερισχύει η δομή } ZrO_2 \end{array} \right\}$$

Ο σχηματισμός της τετραγωνικής φάσης  $t'$  ευνοείται, όταν έχουμε μικρότερη περιεκτικότητα σε  $Zr$  μέσα στο μεικτό οξείδιο. Η τετραγωνική φάση  $t$  εμφανίζεται για μεικτά οξείδια με 20 – 30%  $CeO_2$ , ενώ η φάση  $t'$  για μεικτά οξείδια με περιεκτικότητα 40 – 50%  $CeO_2$ . Στις ενδιάμεσες συστάσεις, 30 – 40%  $CeO_2$ , εμφανίζεται ένα μείγμα των φάσεων  $t$  και  $t'$ . Η παρουσία της τετραγωνικής  $t''$  φάσης (60 – 80%  $CeO_2$ ), ακόμη και

όταν θερμοδυναμικώς προτιμάται η  $t'$  φάση σε αυτά τα υλικά, μπορεί να συσχετιστεί με το πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων [Martinez-Arias A. 2003, Trovarelli A. 1997, Gao L. 1996, Schmitz P. J. 1993].

Αύξηση της περιεκτικότητας σε  $\text{ZrO}_2$  οδηγεί σε προοδευτική μείωση του μήκους του δεσμού  $\text{Ce-O}$ . Αυτό είναι σύμφωνο με τη μείωση των παραμέτρων πλέγματος της κυψελίδας, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την αντικατάσταση των μεγαλύτερων ιόντων  $\text{Ce}^{4+}$  από τα μικρότερα ιόντα  $\text{Zr}^{4+}$  [Vlaic G. 1999]. Κατά την αντικατάσταση αυτή γίνονται δομικές τροποποιήσεις, με αποτέλεσμα να προκαλείται στρέβλωση της κυψελίδας, όπου μερικά ιόντα οξυγόνου είναι πιο ασταθή και συνεπώς πιο ευκίνητα [Fornasiero P. 1995]. Αυτό έχει ως συνέπεια τη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μεικτών οξειδίων σε σύγκριση με το καθαρό  $\text{CeO}_2$ .

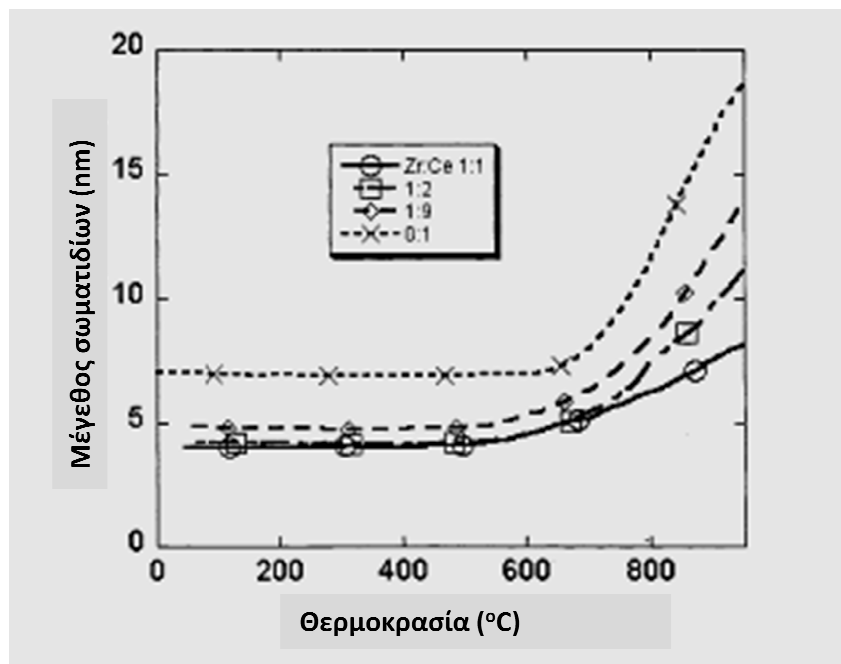
### 1.5.2. Ιδιότητες.

Τα μεικτά οξείδια αναμένεται να παρουσιάζουν συγκεντρωτικά πολλές από τις ιδιότητες των επιμέρους καθαρών οξειδίων. Ο συνδυασμός δυο μετάλλων στη μήτρα ενός οξειδίου μπορεί να παράγει υλικά με δομικές ή ηλεκτρονικές ιδιότητες, που μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα ή εκλεκτικότητα για τη μείωση των εκλύσεων  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  και υδρογονανθράκων από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων [Rodriguez J. A. J. Ch. Ph. 2003].

Με πύρωση των υλικών σε υψηλότερη θερμοκρασία το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 1.4, όπου βλέπουμε ότι μέχρι τους  $500^\circ\text{C}$  τα σωματίδια έχουν μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 4 – 7nm. Από τους  $600^\circ\text{C}$  μέχρι τους  $900^\circ\text{C}$  το μέγεθός τους αυξάνεται στα 18nm, με εξαίρεση τα σωματίδια του  $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ , που εμφανίζουν την υψηλότερη θερμική σταθερότητα [Rodriguez J. A. J. Ph. Ch. 2003, Martinez-Arias A. 2003]. Συγχρόνως, όμως, με πύρωση σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, η ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) μειώνεται λόγω αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων.

Η αναγωγική συμπεριφορά των μεικτών οξειδίων  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$  έχει μελετηθεί με θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση υδρογόνου (Temperature Programmed Reduction TPR/ $\text{H}_2$ ). Σύμφωνα με μελέτες των Vlaic [Vlaic G. 1997], Calderon-Moreno [Calderon-Moreno J. M. 2002], Fornasiero [Fornasiero P. 1996], Daturi [Daturi M. 2000], η ενσωμάτωση του  $\text{CeO}_2$  στο  $\text{ZrO}_2$  ενισχύει πολύ την αναγωγική συμπεριφορά του τελευταίου. Οι ποσότητες του  $\text{H}_2$  που καταναλώνονται αυξάνονται με αύξηση της

περιεκτικότητας σε  $\text{CeO}_2$  μέχρι ένα μέγιστο περίπου στο 50% και μετά μειώνονται με προσθήκη επιπλέον  $\text{CeO}_2$ . Αυτή η αύξηση της κατανάλωσης  $\text{H}_2$  θα μπορούσε να αποδοθεί στην αύξηση της κινητικότητας του οξυγόνου του πλέγματος στο εσωτερικό του στερεού διαλύματος  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ , λόγω της παραμόρφωσης της δομής του  $\text{ZrO}_2$  από την ενσωμάτωση του  $\text{CeO}_2$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το οξυγόνο του πλέγματος να είναι πιο ενεργό για να αντιδράσει με το  $\text{H}_2$ . Πάντως, η επιφανειακή αναγωγή των μεικτών οξειδίων  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$  δεν μπορεί να διαφοροποιηθεί από την εσωτερική αναγωγή αυτών μέσω της συμβατικής τεχνικής TPR.



**Σχήμα 1.4.** Επίδραση της θέρμανσης στο μέγεθος των σωματιδίων της σειράς  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ , όπου  $x = 1.0, 0.9, 0.67, 0.5$  [Rodriguez J. A. *J. Ph. Ch.* 2003].

Τα όξινα και βασικά χαρακτηριστικά των καταλυτών προσδιορίζονται με TPD/ $\text{NH}_3$  και TPD/ $\text{CO}_2$ , αντίστοιχα. Το οξείδιο του ζirkονίου έχει τόσο ασθενώς όξινες όσο και ασθενώς βασικές θέσεις [Xu B. Q. 1988]. Οι όξινες θέσεις είναι κυρίως τύπου *Lewis* (δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων) και μερικώς *Bronsted* (δότης πρωτονίων). Οι βασικές του θέσεις δεν εμφανίζονται με την μέθοδο αποχρωματισμού δείκτη αλλά μόνο με μέθοδο προσρόφησης [Tanabe K. 1989]. Έτσι, το  $\text{ZrO}_2$  εμφανίζεται ως δι-λειτουργικός καταλύτης. Σύμφωνα με τον Li [Li Y. 2004] οι θερμοκρασίες στις οποίες γίνεται η εκρόφηση της  $\text{NH}_3$  και του  $\text{CO}_2$  δεν διαφέρουν εάν γίνει σύγκριση μεταξύ των



**Πίνακας 1.2.** Χαρακτηριστικά στοιχεία της δομής του μεικτού οξειδικού συστήματος  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2^*$ . [Fornasiero P. 1996, Li Y. 2004, Teterych H. 2003, Baldinozi G. 2003, Tsunekawa S. 2003, Garvie R. C. 1965, Sickafus K. E. 1999, Vlaic G. 1999].

x	Κυβική Fm3m	Τετραγωνική				Μονοκλινής P2 <sub>1</sub> /c				
	c * c/a =1	t'' (Fm-3m) * c/a » 1	t' (P4 <sub>2</sub> /nmc) * c/a <1		t (P4 <sub>2</sub> /nmc) * c/a =1		m **			
	a = b = c (Å)	a = b = c (Å)	a = b (Å)	c (Å)	a = b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0.0	5.407									
0.1	5.379									
0.2		5.353								
0.3		5.350								
0.4		5.301								
0.5	5.274		3.719	5.304						
0.6	5.298		3.694	5.284	3.636	5.241				
0.7	5.319		3.694	5.284	3.636	5.241				
0.8					3.642	5.239	√	√	√	√
0.9							√	√	√	√
1.0	5.099				3.610	5.189	5.146	5.313	5.311	99.2

\*  $\frac{c}{a}$  = τετραγωνικότητα

\*\* Η τετραγωνικότητα δεν μπορεί να οριστεί στη μονοκλινή κρυσταλλική γεωμετρία καθώς οι τρεις παράμετροι, a-b-c, έχουν διαφορετικές μεταξύ τους τιμές.



μεικτών οξειδίων και του καθαρού  $ZrO_2$ . Ωστόσο, η ποσότητα των όξινων και βασικών θέσεων εμφανώς ποικίλλει, όταν μεταβάλλεται η ποσότητα του προστιθέμενου οξειδίου. Έτσι, η ποσότητα των όξινων και των βασικών θέσεων στα μεικτά οξείδια  $ZrO_2 - CeO_2$  μειώνεται με αύξηση του  $CeO_2$ . Το καθαρό  $CeO_2$  έχει πολύ μικρότερη ποσότητα όξινων και βασικών θέσεων, οι οποίες είναι μόλις το 1/5 αυτών του καθαρού  $ZrO_2$  [Li Y. 2004].

Το οξείδιο του ζirkονίου έχει σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες. Αν στην ισοπροπυλική αλκοόλη αντικαταστήσουμε το ένα από τα υδρογόνα της μεθυλομάδας με δευτέριο, η H-D αντίδραση μετάθεσης της μεθυλομάδας ενός μορίου ισοπροπυλικής αλκοόλης, το οποίο έχει προσροφηθεί σε μια επιφανειακή υδροξυλομάδα, βρέθηκε ότι λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου με καταλύτη  $ZrO_2$ , που πυρώθηκε στους 773K [Tanabe K. 1989]. Η ίδια αντίδραση δεν καταλύεται από ισχυρώς όξινα ή ισχυρώς βασικά οξείδια υπό τις ίδιες συνθήκες. Αυτό σημαίνει ότι το  $ZrO_2$ , που είναι λιγότερο βασικό και λιγότερο όξινο, αλλά έχει ταυτόχρονα όξινες και βασικές επιφανειακές θέσεις, δρα ως δι-λειτουργικός καταλύτης για να ενεργοποιήσει τη μεθυλομάδα. Η παρουσία συγχρόνως ασθενών όξινων και ασθενών βασικών θέσεων επιτρέπει στο  $ZrO_2$  να δεσμεύει  $OH^-$  και  $H^+$  από μια τελική μεθυλομάδα, για να σχηματίσει 1-ολεφίνες από 2-αλκοόλες [Tanabe K. 1989].

Ο *Balducci* και οι συνεργάτες του [Balducci G. 1997, Balducci G. 1998] μελέτησαν τις ιδιότητες των στερεών διαλυμάτων  $ZrO_2 - CeO_2$  και βρήκαν πως η εισαγωγή του  $ZrO_2$  στο  $CeO_2$  μειώνει πολύ την ελεύθερη ενέργεια που χρειάζεται για την αναγωγή του Ce(IV). Ωστόσο, οι προκύπτουσες τιμές της ελεύθερης ενέργειας είναι ακόμη θετικές [De Coralis S. 1999]. Τα μεικτά οξείδια που περιέχουν δημήτριο απελευθερώνουν οξυγόνο υπό αναγωγικές συνθήκες και είναι ικανά να αποθηκεύουν οξυγόνο υπό οξειδωτικές συνθήκες [Rodriguez J. A. J. Ph. Ch. 2003, Kaspar J. 1999, Kaspar J. 2003, Fernandez-Garcia M. 2004, Trovarelli A. 1996]. Μείωση της ελεύθερης ενέργειας που απαιτείται για την αναγωγή του Ce(IV) προκαλεί μείωση της δυνατότητας του μεικτού οξειδίου να απελευθερώνει οξυγόνο.

### 1.6. Καταλυτικές Εφαρμογές Μεικτών Οξειδικών Συστημάτων.

Από τότε που οι *Pines* και *Pillai* [Pines H. 1960] μελέτησαν την επίδραση της αλούμινας στην αφυδάτωση των δευτεροταγών αλκοολών προς αλκένια, διάφορα οξείδια μετάλλων έχουν χρησιμοποιηθεί για τον ίδιο σκοπό [Pines H. 1966, Winterbottom J. M.

1981]. Το οξείδιο του θορίου και άλλα οξείδια ακτινιδίων ή λανθανιδίων δείχνουν μια εκλεκτικότητα στον σχηματισμό 1-αλκενίων [Lundeen A. J. 1963, Lundeen A. J. 1967]. Καταλύτες που βασίζονται στο οξείδιο του δημητρίου είναι γνωστό πως παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα σχηματισμού 1-αλκενίων κατά την αφυδάτωση των δευτεροταγών αλκοολών [Auroux A. 1996]. Μια χρήσιμη εφαρμογή φαίνεται να είναι η αφυδάτωση της 4-μέθυλοπενταν-2-όλης, που θα μπορούσε να αποτελέσει μια εναλλακτική μέθοδο για την δημιουργία 4-μέθυλοπεντ-1-ενίου, ενός ενδιάμεσου για την παραγωγή θερμοπλαστικών πολυμερών. Εκτός από το επιθυμητό 1-αλκένιο, η αφυδάτωση της αλκοόλης πάντα οδηγεί στον σχηματισμό 4-μέθυλοπεντ-2-ενίου που πολύ συχνά συνοδεύεται από ισομερή εξαμέθυλο αλκένια [Cutrufello M. G. 2002]. Επιπροσθέτως, αφυδρογόνωση προς 4-μέθυλοπενταν-2-όνη μπορεί να λάβει χώρα παράλληλα με την αφυδάτωση [Cutrufello M. G. 2002]. Το καθαρό οξείδιο του δημητρίου δεν παρουσιάζει υψηλή καταλυτική συμπεριφορά οδηγώντας εκλεκτικά σε 2-αλκένια, ενώ μπορεί να επιτευχθεί υψηλή εκλεκτικότητα προς 1-αλκένιο μέσω υλικών που θα βασίζονταν στο οξείδιο του δημητρίου [Reddy B. M. 2002]. Παλαιότερες δοκιμές με διάφορα οξείδια [Auroux A. 1995, Cutrufello M. G. 1999] και ζεολιθικούς καταλύτες [Auroux A. 1997] έδειξαν ότι η υψηλή εκλεκτικότητα προς 1-αλκένια απαιτεί πολύ καλή ρύθμιση των οξινοβασικών ιδιοτήτων του καταλύτη προκειμένου να αποφευχθεί η αφυδάτωση προς το ανεπιθύμητο 2-αλκένιο, όπως και ο παρασιτικός σχηματισμός της κετόνης μέσω των ανταγωνιστικών διαδρομών αφυδρογόνωσης. Όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία υλικά που βασίζονται στο οξείδιο του δημητρίου παρουσιάζουν καλύτερες οξινοβασικές ιδιότητες συγκρινόμενα με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου [Auroux A. 1996]. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι μεικτά οξείδια αποτελούμενα από ζirkόνιο και δημήτριο ή πυρίτιο και δημήτριο παρουσιάζουν καλή δραστηριότητα ως προς τις αντιδράσεις αφυδάτωσης [Reddy B. M. 2007, Reddy B. M. 2006].

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα τα μεικτά οξείδια  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  ως καταλύτες παρουσιάζουν καλή καταλυτική δραστηριότητα και ο οξινοβασικός χαρακτήρας τους είναι πολύ σημαντικός προκειμένου να εμφανίσει ο καταλύτης υψηλή εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό 1-αλκένιο και να αποφύγουμε τον σχηματισμό ολεφινών με εσωτερικούς διπλούς δεσμούς, αλλά και την αφυδρογόνωση προς κετόνη [Cutrufello M. G. 1999]. Είναι γνωστό ότι η μέθοδος σύνθεσης και οι συνθήκες της διαδικασίας σύνθεσης έχουν μεγάλη επίδραση στις οξινοβασικές ιδιότητες των μεικτών οξειδίων [De Leitenburg C.



1995, Trovarelli A. 1997]. Μέχρι σήμερα διάφορες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί στην παρασκευή τέτοιων μεικτών οξειδίων.

### 1.7. Μέθοδοι Σύνθεσης Μεικτών Οξειδικών Συστημάτων.

Αναλόγως της φύσεως των αρχικών αντιδραστηρίων μπορούμε να χωρίσουμε τη σύνθεση των μεικτών οξειδίων σε τρεις (3) γενικές κατηγορίες: α) στερεό με στερεό, β) υγρό με στερεό και γ) αέριο με στερεό. Στην πρώτη κατηγορία αντιστοιχούν μέθοδοι που περιλαμβάνουν τα αρχικά αντιδραστήρια στη στερεή φάση. Στη δεύτερη ομάδα μεθόδων χρησιμοποιούνται διαλύματα. Αυτή η κατηγορία είναι κατάλληλη για τη σύνθεση ενώσεων που περιέχουν διαφορετικά κατιόντα και με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται υψηλή διασπορά. Τέλος, η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει μεθόδους που βασίζονται στη χρήση αντιδραστηρίων στην αέρια φάση [Trovarelli A. 2005].

Οι μέθοδοι σύνθεσης «Στερεό σε Στερεό» περιλαμβάνουν την κεραμική μέθοδο και την άλεση. Σε αυτήν την κατηγορία συνθέσεων, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλη μηχανική ενέργεια. Η δυσκολία αυτή μπορεί να υπερκεραστεί με τη δεύτερη κατηγορία συνθέσεων όπου δεν χρειάζεται καθόλου μηχανική ενέργεια και η εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας απαιτείται μόνο στο τελικό στάδιο της σύνθεσης. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν μέθοδοι όπως η «Μέθοδος των Προδρόμων Ενώσεων», η «Καταβύθιση και Συγκαταβύθιση», η «Υδροθερμική και Διαλυτοθερμική Σύνθεση», οι «Μέθοδοι Sol – gel», η «Μέθοδος Υποβοηθούμενη Από Επιφανειοδραστικό», η «Μέθοδος Γαλακτώματος και Μικρογαλακτώματος», η «Μέθοδος Τήξεως», οι «Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι», η «Πυρόλυση Σταγονιδίων» και η «Μέθοδος Εμποτισμού». Μια τελευταία κατηγορία μεθόδων σύνθεσης σχετίζεται με την «Υγροποίηση Αερίου ή Επιμετάλλωση», καθώς και με τη «Χημική Εναπόθεση Ατμού» [Trovarelli A. 2005].

Στο επόμενο κεφάλαιο από τις τρεις αυτές κατηγορίες μεθόδων χρησιμοποιείται η δεύτερη με στόχο τη σύνθεση μεικτών οξειδίων ζirkονίου – δημητρίου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική σύνθεση, επειδή έχει αποδειχθεί ότι η υδροθερμική κατεργασία οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές ειδικών επιφανειών [Trens P. 1998, Hudson M. J. 1996, Huang W. 1997, Dell' Agli G. 2002]. Η μέθοδος αυτή διαφέρει από τη συγκαταβύθιση μόνο ως προς την εφαρμογή της υδροθερμικής κατεργασίας, η οποία δεν λαμβάνει χώρα στη συγκαταβύθιση. Εκτός από το νερό, ως μέσον της αντίδρασης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι υδατικοί ή κάποιοι οργανικοί διαλύτες, όπως

υδροξείδιο του αμμωνίου, αιθανόλη κ.λπ. Για αυτό και οι συνθέσεις αυτής της κατηγορίας ονομάζονται γενικώς ως *διαλυτοθερμικές* μέθοδοι [Trovarelli A. 2005].

*Μέρος 2<sup>ο</sup>*

*Πειραματικό Μέρος*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

## Σύνθεση και Χαρακτηρισμός των Υλικών

### 2.1. Εισαγωγή.

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν τριάντα τέσσερα (34) δείγματα από τα οποία είκοσι τέσσερα (24) είναι μεικτά οξειδία και δέκα (10) απλά οξειδία που περιείχαν ένα μόνο μέταλλο. Τα δείγματα που συντέθηκαν ήταν της μορφής  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  για  $1 \geq x \geq 0$ ,  $Si_{1-x}Ce_xO_2$  για  $1 \geq x \geq 0$ ,  $Al_{1-x}Ce_xO_2$  για  $1 \geq x > 0$ ,  $Al_{2-x}Ce_xO_3$  για  $x=0$  και φαίνονται στον πίνακα 2.1. Στον πίνακα αυτό τα υπό μελέτη υλικά συμβολίζονται ως εξής: ZC/iii/C τα υλικά που περιέχουν ζirkόνιο και δημήτριο με περιεκτικότητα σε δημήτριο iii% και παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (Coprecipitation) των δυο μετάλλων, ZC/iii/M τα υλικά που περιέχουν ζirkόνιο και δημήτριο με περιεκτικότητα σε δημήτριο iii% και παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη (Mechanochemistry) των οξειδίων των δυο μετάλλων, SC/iii/C τα υλικά που περιέχουν πυρίτιο και δημήτριο με περιεκτικότητα σε δημήτριο iii% και παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (Coprecipitation) των δυο μετάλλων, SC/iii/M τα υλικά που περιέχουν πυρίτιο και δημήτριο με περιεκτικότητα σε δημήτριο iii% και παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη (Mechanochemistry) των οξειδίων των δυο μετάλλων, AC/iii/C τα υλικά που περιέχουν αργίλιο και δημήτριο με περιεκτικότητα σε δημήτριο iii% και παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση

(Coprecipitation) των δυο μετάλλων και τέλος, AC/iii/M τα υλικά που περιέχουν αργίλιο και δημήτριο με περιεκτικότητα σε δημήτριο iii% και παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη (Mechanochemistry) των οξειδίων των δυο μετάλλων.

Ο χαρακτηρισμός αυτών έγινε με τις ακόλουθες τεχνικές: (i) Περίθλαση ακτίνων-X, με σκοπό να διαπιστωθεί η κρυσταλλογραφική δομή των οξειδίων και να ελεγχθεί η ανάπτυξη αυτής. Οι μετρήσεις έγιναν με συσκευή *P8 Advanced* της *Bruker*. (ii) Θερμική ανάλυση (TG/DTA), προκειμένου να ελεγχθεί η θερμοκρασία στην οποία το υλικό απαλλάσσεται πλήρως από πτητικές ενώσεις που προκύπτουν από διάσπαση όπως για παράδειγμα των υδροξυλίων και των νιτρικών αλάτων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός τύπου *Jupiter STA 449C* της *NETZSCH*. (iii) Προσρόφηση-εκρόφηση  $\text{N}_2$  για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε συσκευή *Sorptomatic 1900* της *Fisons Instruments*. (iv) Οι οξινοβασικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν με την τεχνική της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας (TPD/ $\text{NH}_3$ ). (v) Τέλος, η μορφολογία των υλικών μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο *JSM 5600* της *JEOL*. Οι τεχνικές αυτές, ο τρόπος που χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα υπό μελέτη υλικά παρουσιάζονται στις επόμενες σελίδες.

## 2.2. Σύνθεση Οξειδίων.

### 2.2.1. Παρασκευή $\text{CeO}_2$ .

Σε 12g δεκαεξακυλαμίνης και 30.0030g οξεικού δημητρίου προσθέτουμε 35mL  $\text{H}_2\text{O}$  και 35mL EtOH. Τοποθετούμε το διάλυμα σε κλειστό υάλινο μπουκάλι με βιδωτό καπάκι και το επεξεργαζόμαστε υδροθερμικώς αφήνοντάς το υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα. Ανεβάζουμε την θερμοκρασία στους  $60^\circ\text{C}$  και αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για 2 μέρες. Ψύχουμε το διάλυμα και αποχύνουμε το περιεχόμενό του σε τριβλία Petri, τα οποία τοποθετούνται για ξήρανση του περιεχομένου τους σε πυριαντήριο στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Λειοτριβούμε το στερεό υπόλειμμα και το ξηραίνουμε εκ νέου στο πυριαντήριο στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Πυρώνουμε το υλικό στους  $600^\circ\text{C}$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.2.2. Παρασκευή $ZrO_2$ .

Σε 200mL  $H_2O$  διαλύουμε 6.4450g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  και 1.8223g  $C_{16}TAB$ . Αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για περίπου 30min και στη συνέχεια, με προσθήκη  $NaOH$  1M, αυξάνουμε το pH στο 10. Αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για 1 ώρα και το μεταγγίζουμε σε κλειστό μπουκάλι από τeflόν, το οποίο τοποθετείται στους  $100^\circ C$  για 4 μέρες προκειμένου να γίνει η υδροθερμική κατεργασία του περιεχομένου του. Στη συνέχεια, το μπουκάλι ψύχεται, το περιεχόμενό του διηθείται και τοποθετείται στο πυριαντήριο στους  $100^\circ C$  για 24 ώρες. Τέλος, το στερεό πυρώνεται στους  $600^\circ C$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ C/min$ .

### 2.2.3. Παρασκευή $ZrO_2 - CeO_2$ .

α) Συγκαταβύθιση.

Σε 100mL  $H_2O$  διαλύουμε προϋπολογισμένες ποσότητες  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  και  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , τέτοιες ώστε στο  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$   $x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ , και προσθέτουμε  $NH_3$  25% ( $NH_4OH$ ) μέχρι  $pH=10$  και το διάλυμα μεταφέρεται σε υάλινο δοχείο με βιδωτό καπάκι, το οποίο τοποθετείται στους  $100^\circ C$  για 24 ώρες προκειμένου να γίνει υδροθερμική επεξεργασία του διαλύματος. Έπειτα, ψύχεται το υάλινο δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το περιεχόμενό του διηθείται και το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται στους  $100^\circ C$  για 24 ώρες. Στη συνέχεια, λειοτριβείται και ξηραίνεται στους  $100^\circ C$  για 24 ώρες. Τέλος, πυρώνεται στους  $600^\circ C$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ C/min$ .

β) Μηχανοχημική ανάμειξη.

Τοποθετούμε σε σφαιρόμυλο ζirkονίας αιθανόλη,  $ZrO_2$  και  $CeO_2$ , που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους οι οποίες αναφέρονται στις παραγράφους 2.2.1 και 2.2.2, σε τέτοιες αναλογίες ώστε, στο  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$   $x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ . Στο στερεό μείγμα προσθέτουμε απόλυτη αιθανόλη και αναμειγνύουμε για 45 λεπτά. Το στερεό που προκύπτει ξηραίνεται στους  $100^\circ C$  για 24 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η αιθανόλη. Στη συνέχεια, λειοτριβείται και ξηραίνεται στους  $100^\circ C$  για 24 ώρες. Τέλος, πυρώνεται στους  $600^\circ C$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ C/min$ .

#### 2.2.4. Παρασκευή $\text{SiO}_2$ .

Σε 120mL  $\text{H}_2\text{O}$  διαλύουμε 2.4g  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  και αναδεύουμε μέχρι πλήρη ομογενοποίηση. Προσθέτουμε 8mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% και αναδεύουμε για ακόμη 5 λεπτά. Προσθέτουμε 5mL TEOS και αφήνουμε το διάλυμα ή αιώρημα υπό ανάδευση για 24 ώρες. Διηθούμε το διάλυμα και το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται στο πυριαντήριο στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Λειοτριβούμε το στερεό και το επανατοποθετούμε στο πυριαντήριο στους  $100^\circ\text{C}$  για επιπλέον 24 ώρες. Τέλος, πυρώνουμε το υλικό στους  $600^\circ\text{C}$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 2.2.5. Παρασκευή $\text{SiO}_2 - \text{CeO}_2$ .

α) Συγκαταβύθιση.

Σε 120mL  $\text{H}_2\text{O}$  διαλύουμε με ελαφρά θέρμανση 2.4g  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  και προσθέτουμε 8mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%. Μετά από πέντε (5) λεπτά ανάδευσης προσθέτουμε τις αντίστοιχες ποσότητες  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  και TEOS και αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για 24 ώρες. Διηθούμε το διάλυμα και ξηραίνουμε το στερεό υπόλειμμα για 24 ώρες. Στη συνέχεια λειοτριβούμε το στερεό και το ξηραίνουμε για 24 ώρες. Τέλος, πυρώνουμε το υλικό στους  $600^\circ\text{C}$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ .

β) Μηχανοχημική ανάμειξη.

Τοποθετούμε σε σφαιρόμυλο ζirkονίας αιθανόλη,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$ , που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους οι οποίες αναφέρονται στις παραγράφους 2.2.1 και 2.2.4, σε τέτοιες αναλογίες ώστε, στο  $\text{Si}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$   $x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ . Το στερεό που προκύπτει ξηραίνεται στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η αιθανόλη. Στη συνέχεια, λειοτριβείται και ξηραίνεται στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Τέλος, πυρώνεται στους  $600^\circ\text{C}$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 2.2.6. Παρασκευή $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Σε 100mL  $\text{H}_2\text{O}$  διαλύουμε 3.0000g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , προσθέτουμε  $\text{NH}_3$  25% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) μέχρι  $\text{pH}=10$ , το διάλυμα μεταφέρεται σε υάλινο δοχείο με βιδωτό καπάκι και



το επεξεργαζόμαστε υδροθερμικώς τοποθετώντας το κλειστό δοχείο στους 100°C για 24 ώρες. Έπειτα, ψύχεται το υάλινο δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το περιεχόμενό του διηθείται και το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται στους 100°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια, λειοτριβείται και ξηραίνεται στους 100°C για 24 ώρες. Τέλος, πυρώνεται στους 600°C για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 3.0°C/min.

### 2.2.7. Παρασκευή $Al_2O_3 - CeO_2$ .

α) Συγκαταβύθιση.

Σε 100mL  $H_2O$  διαλύουμε τις αντίστοιχες ποσότητες  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  και  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  και προσθέτουμε  $NH_3$  25% ( $NH_4OH$ ) μέχρι pH= 10, το διάλυμα μεταφέρεται σε υάλινο δοχείο με βιδωτό καπάκι και το επεξεργαζόμαστε υδροθερμικώς τοποθετώντας το κλειστό δοχείο στους 100°C για 24 ώρες. Έπειτα, ψύχεται το υάλινο δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το περιεχόμενό του διηθείται και το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται στους 100°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια, λειοτριβείται και ξηραίνεται στους 100°C για 24 ώρες. Τέλος, πυρώνεται στους 600°C για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 3.0°C/min.

**Πίνακας 2.1.** Παρασκευασθέντα δείγματα.

x	$(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x$		$(SiO_2)_{1-x}(CeO_2)_x$		$(Al_2O_3)_{1-x}(CeO_2)_x$	
	Συγκατ.	Μηχαν.	Συγκατ.	Μηχαν.	Συγκατ.	Μηχαν.
0.00	ZC/000/C	ZC/000/M	SC/000/C	SC/000/M	AC/000/C	AC/000/M
0.20	ZC/020/C	ZC/020/M	SC/020/C	SC/020/M	AC/020/C	AC/020/M
0.50	ZC/050/C	ZC/050/M	SC/050/C	SC/050/M	AC/050/C	AC/050/M
0.80	ZC/080/C	ZC/080/M	SC/080/C	SC/080/M	AC/080/C	AC/080/M
0.85* <sup>1</sup>	-----	-----	-----	-----	AC/085/C	AC/085/M
0.90* <sup>1</sup>	-----	-----	-----	-----	AC/090/C	AC/090/M
0.95* <sup>1</sup>	-----	-----	-----	-----	AC/095/C	AC/095/M
1.00	ZC/100/C	ZC/100/M*	SC/100/C	SC/100/M*	AC/100/C	AC/100/M*

\*Τα τρία (3) αυτά δείγματα, αν και συμβολίζονται με διαφορετικό τρόπο, είναι το ίδιο υλικό.

\*<sup>1</sup> Σε αυτές τις τρεις αναλογίες παρασκευάστηκαν δείγματα μόνο με αργίλιο και δημήτριο λόγω των παρατηρήσεων στην καταλυτική συμπεριφορά των αντίστοιχων ομάδων υλικών.

β) Μηχανοχημική ανάμειξη.

Τοποθετούμε σε σφαιρόμυλο ζirkονίας αιθανόλη,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2$ , που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους οι οποίες αναφέρονται στις παραγράφους 2.2.1 και 2.2.6, σε τέτοιες αναλογίες ώστε, στο  $\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$   $x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ . Το στερεό που προκύπτει ξηραίνεται στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η αιθανόλη. Στη συνέχεια, λειοτριβείται και ξηραίνεται στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Τέλος, πυρώνεται στους  $600^\circ\text{C}$  για 1 ώρα με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.3. Χαρακτηρισμός με Περίθλαση Ακτίνων – X.

#### 2.3.1. Αρχές Περίθλασης Ακτίνων – X.

Οι ακτίνες–X αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρονιακό νέφος των ατόμων της ύλης και σκεδάζονται προς διάφορες κατευθύνσεις. Δεδομένου ότι οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων ή των ατόμων στα στερεά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος των ακτίνων–X, αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απεικόνισή τους.

Όταν οι ακτίνες–X προσκρούουν σε ένα άτομο ενός κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία  $\theta$  με αυτό, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων αυτού σύμφωνα με τη σχέση *Bragg* (Εξ. 2.1). Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1 το διάνυσμα  $\overline{DA}$  ισούται με το άθροισμα των διανυσμάτων  $\overline{DB}$  και  $\overline{DC}$  ( $\overline{DA} = \overline{DB} + \overline{DC}$ ). Επομένως ισχύει:

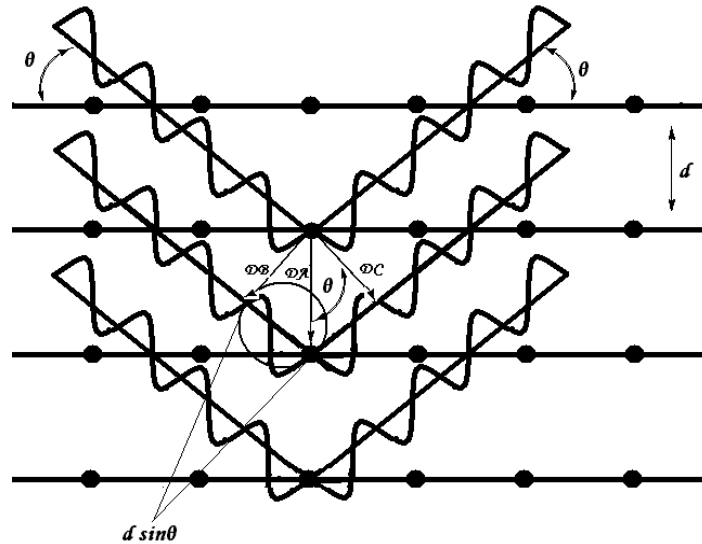
$$|\overline{DA}| = |\overline{DB}| + |\overline{DC}| \text{ ή } d = 2n\lambda \sin \theta \quad (\text{Εξ. 2.1})$$

Στη σχέση αυτή  $n$  είναι ο αριθμός των κρυσταλλικών επιπέδων που σχηματίζονται στο πλέγμα, ανάλογα με τις τιμές που παίρνουν οι δείκτες *Miller* ( $hkl$ ) δηλαδή τα στρώματα που προκαλούν την ανάκλαση,  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $d_{hkl}$  η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων και  $\theta$  η γωνία των επιπέδων αυτών σε σχέση με τη δέσμη των ηλεκτρονίων.

Μια πολύ χρήσιμη εφαρμογή των ακτίνων–X είναι ο υπολογισμός του μεγέθους  $D$  των σωματιδίων του υλικού σε  $\text{\AA}$ . Αυτό γίνεται με την εξίσωση *Sherrer*

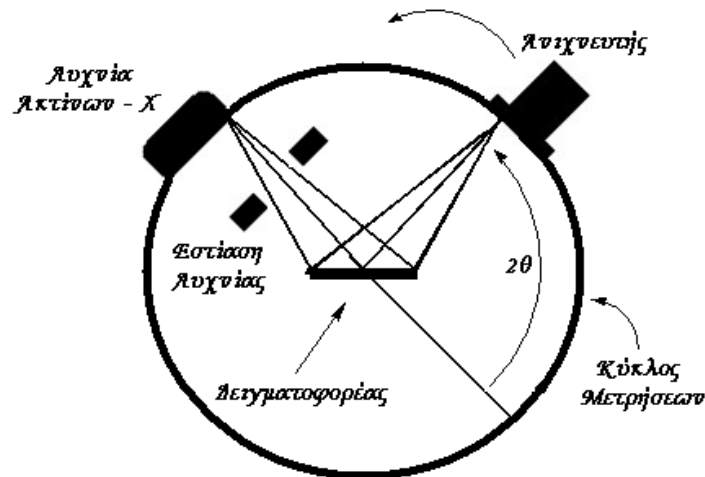
$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (\text{Εξ. 2.2})$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X σε Å,  $b$  είναι το εύρος στο μισό ύψος της κορυφής σε rad και  $\theta$  η γωνία περίθλασης της θεωρούμενης κορυφής σε rad [Cassir M. 2002].



Σχήμα 2.1. Σχηματική παράσταση για την εξαγωγή της σχέσης Bragg.

Σε ένα περιθλασόμετρο ακτίνων-X (σχήμα 2.2), αυτές, μετά την παραγωγή τους από κατάλληλη λυχνία, συγκεντρώνονται και κατευθύνονται προς τον δειγματοφορέα. Αφού προσκρούσουν στο δείγμα, σκεδάζονται προς διάφορες κατευθύνσεις. Ο ανιχνευτής κινείται σε κυκλική τροχιά γύρω από τον δειγματοφορέα, με αποτέλεσμα να συγκεντρώνει τις ακτίνες-X που περιθλώνται προς διάφορες γωνίες [Weller M. T. 1996]. Έτσι, λαμβάνονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X, που παριστάνουν την ένταση της σκέδασης ως συνάρτηση της γωνίας  $2\theta$ .



Σχήμα 2.2. Τρόπος λειτουργίας του περιθλομέτρου σκόνης [Weller M. T. 1996].

### 2.3.2. Πειραματικά Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων - X.

Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα υλικά ZC. Παρατηρούμε ότι η κρυσταλλικότητα όλων των δειγμάτων βελτιώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο. Επίσης, διαπιστώνουμε ότι μετά την πύρωσή τους τα δείγματα ZC/C παρουσιάζουν καλύτερη κρυσταλλικότητα σε σύγκριση με τα πρόδρομα υλικά που δεν έχουν πυρωθεί.

Η ταυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με πρότυπα από την βάση δεδομένων ICDD. Διαπιστώθηκε ότι το υλικό ZC/000/C πριν πυρωθεί είναι άμορφο. Η δομή των απύρωτων δειγμάτων είναι η μονοκλινής του μπαντελεϋτη για 20% δημήτριο, ενώ τα υπόλοιπα απύρωτα υλικά παρουσιάζουν ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή που αντιστοιχεί σε συνθετικό σεριανίτη ( $\text{CeO}_2$ ).

Όταν τα παραπάνω υλικά πυρώνονται παραμένουν μονοφασικά. Παρατηρούμε ότι στα πλούσια σε ζirkόνιο υλικά (0% και 20% δημήτριο) επικρατεί η τετραγωνική P4 δομή του οξειδίου του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ ). Στα πλούσια σε δημήτριο υλικά ( $\geq 50\%$ ) η κυρίαρχη δομή είναι η ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική του συνθετικού σεριανίτη ( $\text{CeO}_2$ ).

Τα οξείδια που προέκυψαν μετά από μηχανοχημική ανάμειξη δυο οξειδίων σε κατάλληλες αναλογίες δείχνουν ότι τα δείγματα ZC/000/M και ZC/020/M αποτελούνται από μια φάση της οποίας η δομή είναι η μονοκλινής του μπαντελεϋτη ( $\text{ZrO}_2$ ). Αυξάνοντας την περιεκτικότητα του δημητρίου (50% και 80%) έχουμε την εμφάνιση δυο φάσεων. Η μια είναι και πάλι αυτή του μπαντελεϋτη ( $\text{ZrO}_2$ ) με μονοκλινή δομή και η δεύτερη είναι αυτή του συνθετικού σεριανίτη ( $\text{CeO}_2$ ) με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική

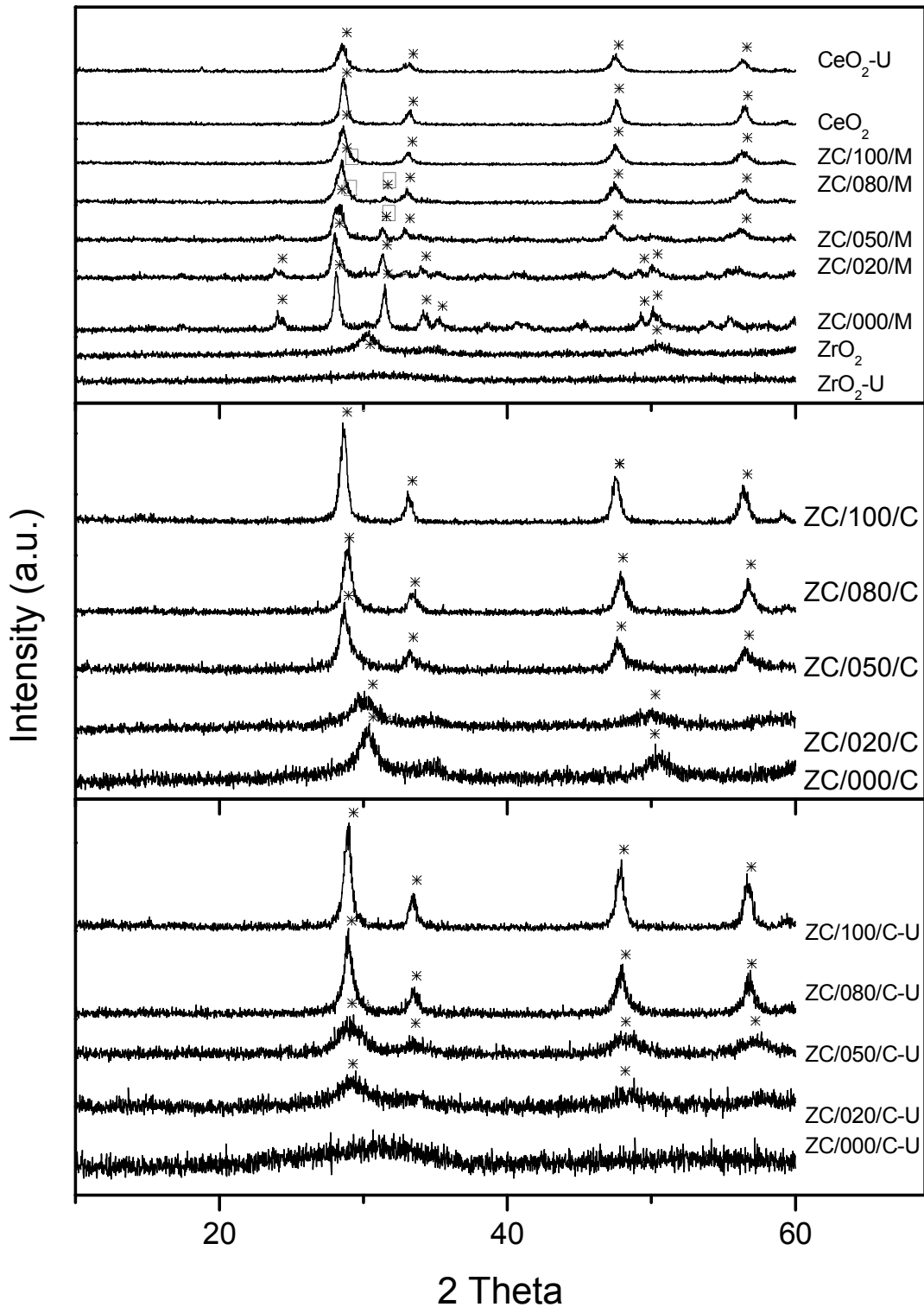
δομή. Το ZC/100/M αποτελείται από μια φάση με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή και αντιστοιχεί σε συνθετικό σεριανίτη ( $\text{CeO}_2$ ). Στο ίδιο σχήμα φαίνονται και τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των πρόδρομων υλικών. Βλέπουμε ότι το απύρωτο οξείδιο του ζirkονίου δεν είναι κρυσταλλικό, ενώ όταν πυρωθεί εμφανίζει κρυσταλλικότητα και έχει μια φάση που αντιστοιχεί σε οξείδιο του ζirkονίου με τετραγωνική δομή. Το απύρωτο πρόδρομο οξείδιο του δημητρίου παρουσιάζει επίσης μόνο μια φάση που αντιστοιχεί σε συνθετικό σεριανίτη με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή, που διατηρείται και μετά την πύρωση.

Τα μεγέθη των κρυσταλλίσκων που υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης Sherrer και φαίνονται στον πίνακα 2.3 δείχνουν ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο αυξάνεται και το μέγεθος των κρυστάλλων, κάτι που απεικονίζεται γραφικώς στο σχήμα 2.6.

Στο σχήμα 2.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα υλικά SC. Παρατηρούμε ότι από τα απύρωτα δείγματα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση μόνο το SC/000/C είναι άμορφο, ενώ αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε δημήτριο βελτιώνεται η κρυσταλλικότητα. Για 20% δημήτριο εμφανίζονται δυο φάσεις, από τις οποίες η μια είναι αυτή του  $\text{SiO}_2$  και αντιστοιχεί σε πυριτιούχο ζεόλιθο SSZ-24 με δομή διεξαγωνικής διπυραμίδας και η δεύτερη είναι αυτή του συνθετικού σεριανίτη ( $\text{CeO}_2$ ) με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή. Με επιπλέον προσθήκη δημητρίου (50%, 80% και 100%) κυριαρχεί μόνο η φάση του οξειδίου του δημητρίου, που, με βάση τα διεθνή πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν, αντιστοιχεί σε συνθετικό σεριανίτη με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή.

Μετά την πύρωσή τους τα παραπάνω δείγματα είναι όλα κρυσταλλικά και εμφανίζουν μια μόνο φάση. Το δείγμα SC/000/C αντιστοιχεί σε ζεόλιθο SSZ-24 ( $\text{SiO}_2$ ) και εμφανίζει δομή διεξαγωνικής διπυραμίδας, ενώ όλα τα υπόλοιπα αντιστοιχούν σε συνθετικό σεριανίτη ( $\text{CeO}_2$ ) με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή. Τα ίδια ακριβώς συμπεράσματα εξάγονται και από την μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και τα διαγράμματα περίθλασης των πρόδρομων υλικών της μηχανοχημείας. Βλέπουμε ότι το απύρωτο οξείδιο του πυριτίου είναι άμορφο, ενώ μετά από πύρωση γίνεται κρυσταλλικό με δομή διεξαγωνικής διπυραμίδας που αντιστοιχεί σε ζεολιθικό SSZ-24  $\text{SiO}_2$ . Το απύρωτο πρόδρομο οξείδιο του δημητρίου παρουσιάζει

επίσης μόνο μια φάση που αντιστοιχεί σε συνθετικό σεριανίτη με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή, που διατηρείται και μετά την πύρωση.



**Σχήμα 2.3.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων ZC που παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη (M) και με συγκαταβύθιση (C). Τα δείγματα με την ένδειξη C-U είναι τα απύρωτα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση. Με \* σημειώνεται η δεύτερη φάση όπου αυτή υπάρχει.

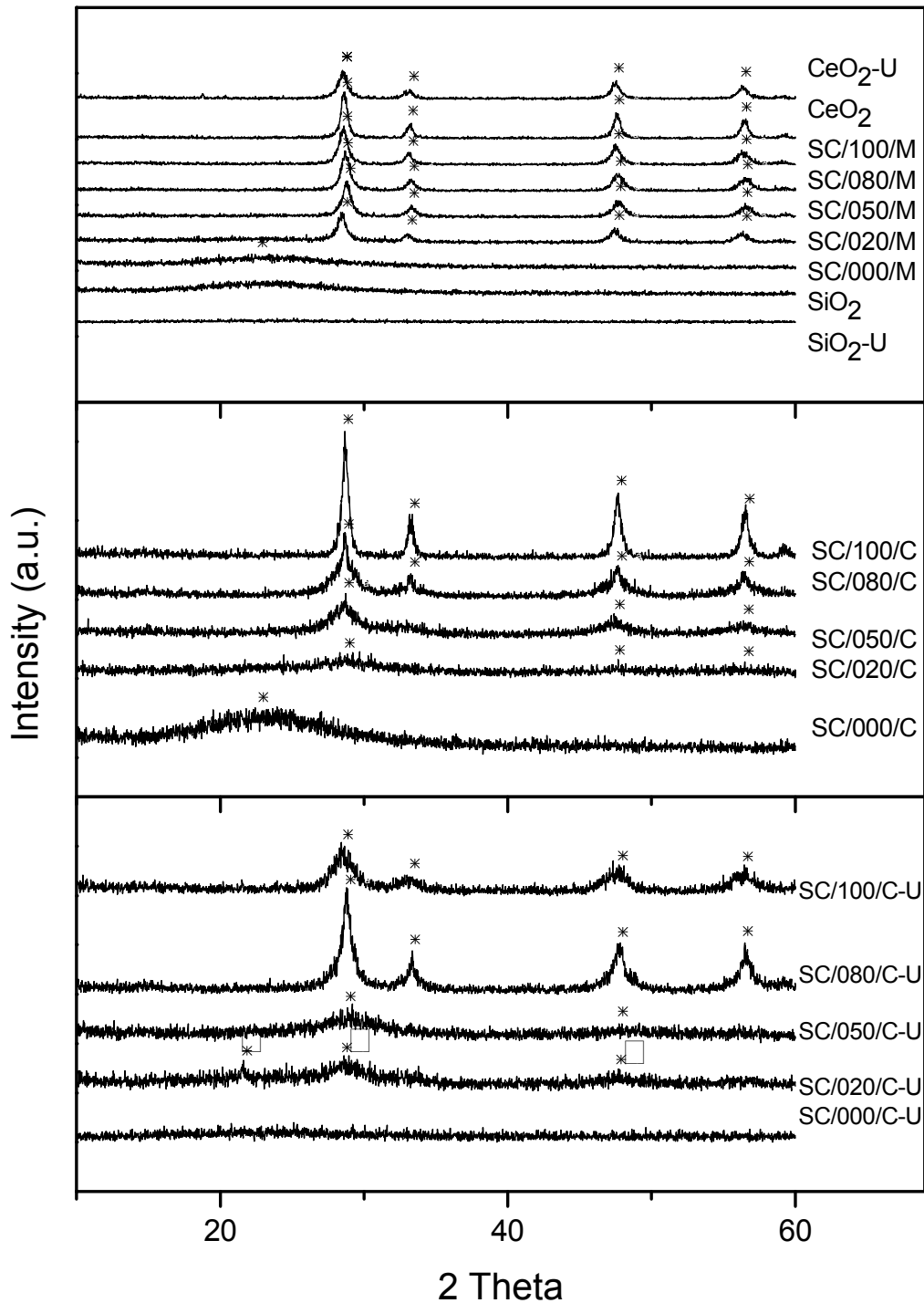
Τα μεγέθη των κρυστάλλων που υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης Sherrer και φαίνονται στον πίνακα 2.3 δείχνουν ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο αυξάνεται και το μέγεθος των κρυστάλλων. Βλέπουμε ακόμη ότι οι κρύσταλλοι των SC είναι μικρότεροι από αυτούς των ZC.

Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα υλικά AC. Διαπιστώνουμε ότι όλα τα δείγματα είναι κρυσταλλικά ανεξαρτήτως μεθόδου παρασκευής, είτε είναι πυρωμένα είτε όχι. Η κρυσταλλικότητα και εδώ βελτιώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο. Τα απύρωτα AC/000/C και AC/020/C εμφανίζουν δυο φάσεις. Η μία αντιστοιχεί σε Gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  με μονοκλινή δομή και η δεύτερη αντιστοιχεί σε σεριανίτη ( $\text{CeO}_2$ ) με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή. Όλα τα υπόλοιπα απύρωτα υλικά αυτής της ομάδας εμφανίζουν μια μόνο φάση του σεριανίτη.

Μετά την πύρωσή τους τα παραπάνω υλικά εμφανίζουν όλα μόνο μια φάση. Έτσι, το AC/000/C, που είναι καθαρό  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , αντιστοιχεί σε συνθετικό κορούνδιο με ρομβοεδρική δομή. Όλα τα άλλα, δηλαδή όλα τα υλικά που περιέχουν δημήτριο, αντιστοιχούν σε συνθετικό σεριανίτη με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή. Τα συμπεράσματα που βγάζουμε μελετώντας τα AC/M είναι ακριβώς τα ίδια με αυτά στα οποία οδηγηθήκαμε κατά την μελέτη των AC/C. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και τα διαγράμματα περίθλασης των πρόδρομων υλικών της μηχανοχημείας. Βλέπουμε ότι το απύρωτο οξειδίο του αργιλίου είναι κρυσταλλικό με μια μόνο φάση, την μονοκλινή, που αντιστοιχεί σε Gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Μετά από πύρωση βελτιώνεται η κρυσταλλικότητά του και εμφανίζει ρομβοεδρική δομή που αντιστοιχεί σε συνθετικό κορούνδιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το απύρωτο πρόδρομο οξειδίο του δημητρίου παρουσιάζει επίσης μόνο μια φάση που αντιστοιχεί σε συνθετικό σεριανίτη με ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική δομή, που διατηρείται και μετά την πύρωση.

Μετά από υπολογισμό των μεγεθών των κρυστάλλων μέσω της εξίσωσης Sherrer οι τιμές των οποίων φαίνονται στον πίνακα 2.3 παρατηρούμε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο αυξάνεται και το μέγεθος των κρυστάλλων. Βλέπουμε ακόμη ότι οι κρύσταλλοι  $\text{Al}_2\text{O}_3$  των AC είναι μικρότεροι από αυτούς των ZC, αλλά μεγαλύτεροι από αυτούς των SC. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι τα τέσσερα (4) ιόντα (πυριτίου, αργιλίου, ζirkονίου και δημητρίου) έχουν διαφορετικές ιοντικές ακτίνες. Το ιόν του πυριτίου έχει την μικρότερη ιοντική ακτίνα από όλα και το ιόν του δημητρίου την μεγαλύτερη, ενώ το ιόν του αργιλίου έχει μεν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από το ιόν του πυριτίου, αλλά μικρότερη από του ζirkονίου. Η εισαγωγή ιόντων

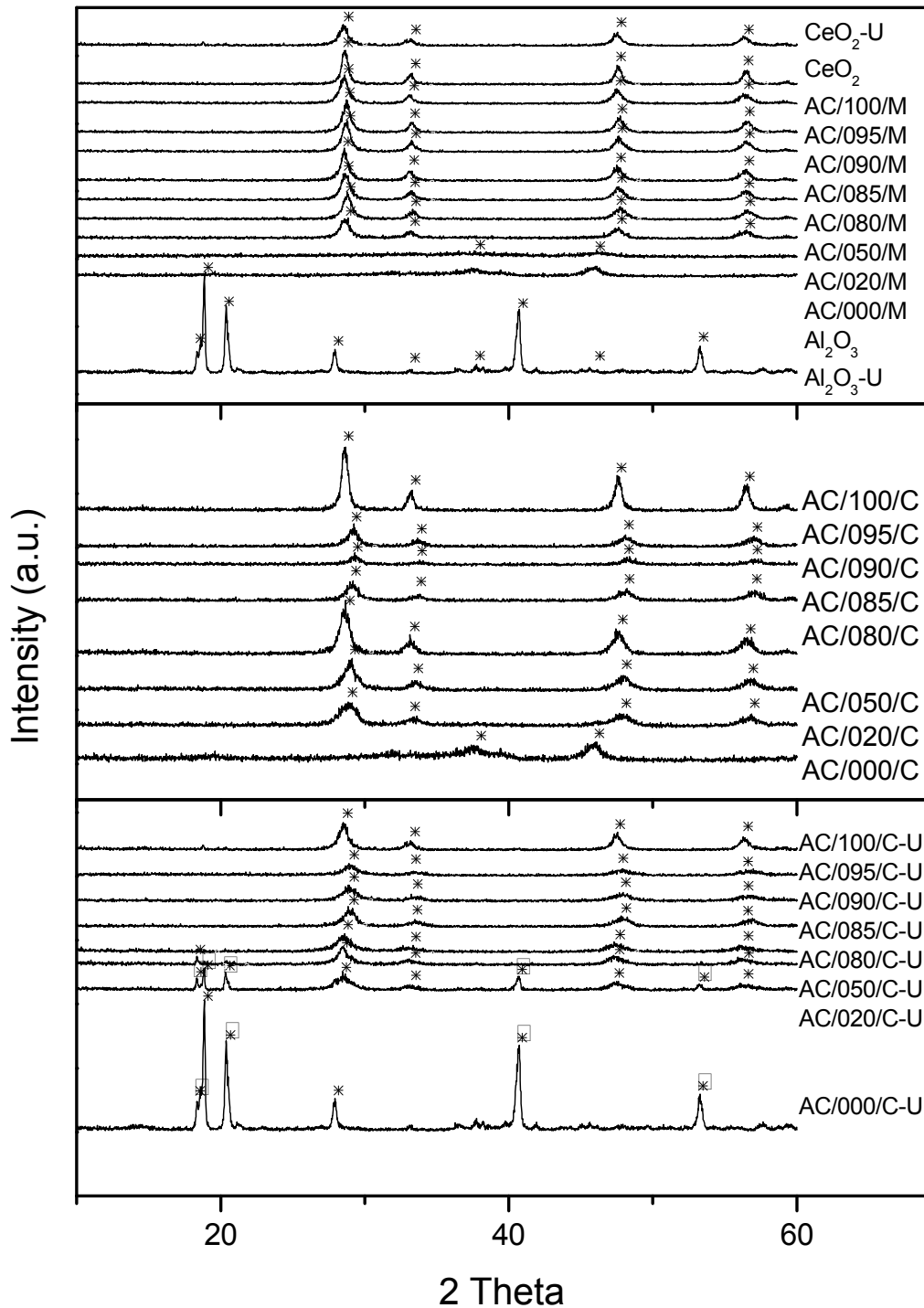
Ce στους κρυσταλλίσκους  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αυξάνει ραγδαία τον όγκο της κυψελίδας. Σε κάποιες από τις κορυφές έχουν τοποθετηθεί αστερίσκοι χωρίς να είναι εμφανείς οι αντίστοιχες κορυφές.



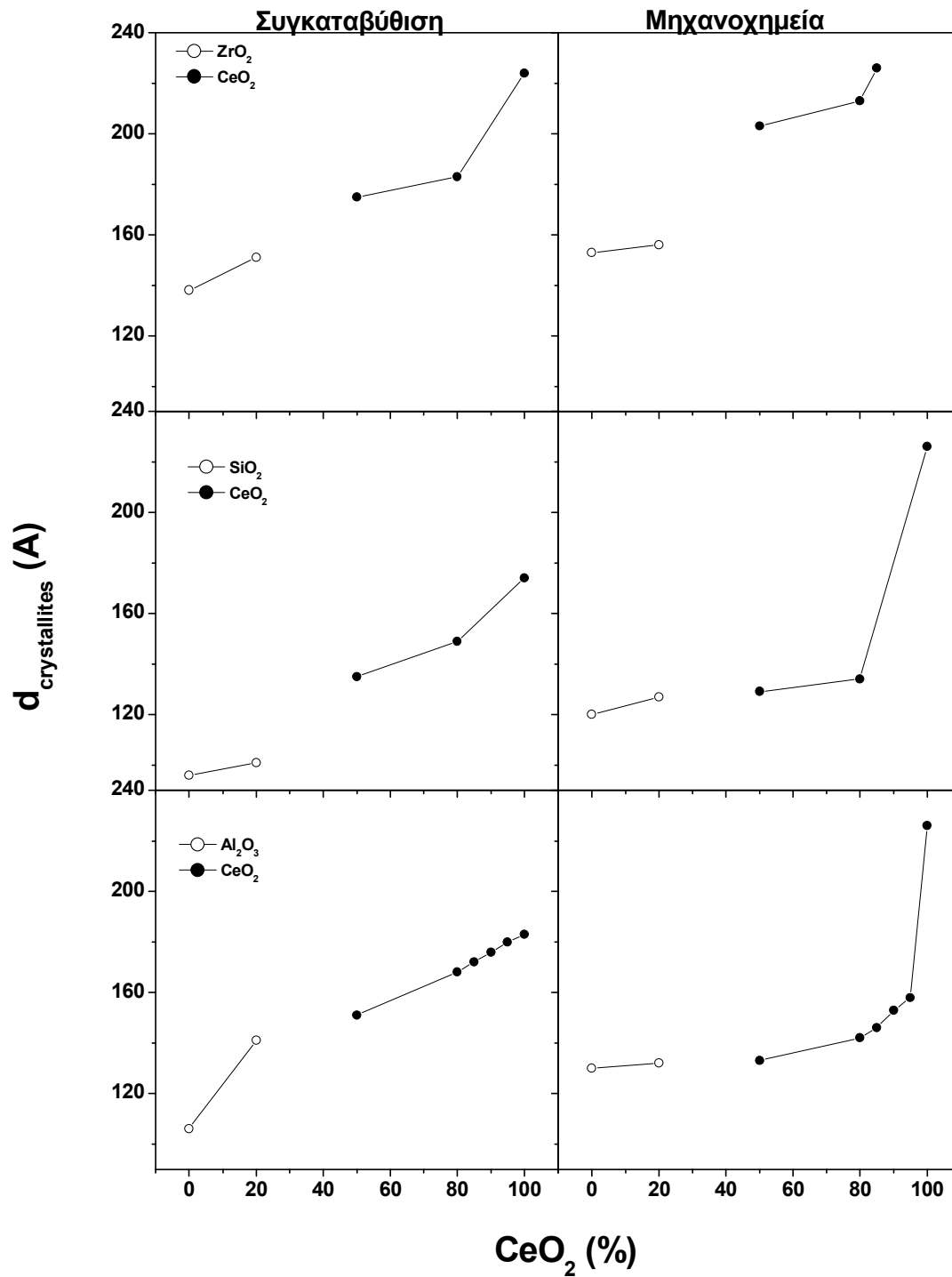
**Σχήμα 2.4.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων SC που παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη (M) και με συγκαταβύθιση (C). Τα δείγματα με την ένδειξη C-U είναι τα απύρωτα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση. Με ● σημειώνεται η δεύτερη φάση όπου αυτή υπάρχει.



Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, λόγω των πολλών υλικών της κάθε ομάδας και κατ' επέκταση των πολλών διαγραμμάτων, αυτά έχουν συμπιεστεί και ορισμένες κορυφές με μικρή ένταση σχεδόν εξαφανίστηκαν. Όλες οι δομές και τα στοιχεία αυτών που παρατηρούνται στα υπό μελέτη υλικά βρίσκονται συγκεντρωμένες στον πίνακα 2.2.

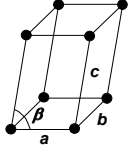
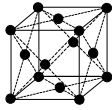
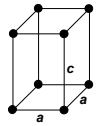

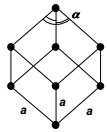
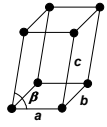


**Σχήμα 2.5.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων AC που παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη (M) και με συγκαταβύθιση (C). Τα δείγματα με την ένδειξη C-U είναι τα απύρωτα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση. Με ● σημειώνεται η δεύτερη φάση όπου αυτή υπάρχει.



Σχήμα 2.6. Διαγράμματα μεταβολής του μεγέθους των κρυσταλλίσκων των υλικών ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του μεικτού οξειδίου σε δημίτριο.

Πίνακας 2.2. Στοιχεία των δομών που παρατηρήθηκαν στα υπό μελέτη υλικά.

PDF#	Δομή	Συμμετρία	Space Group	a, b, c, $c/a, b$	Υλικό
24-1165	Μονοκλινής 	mP12	$P2_1/c$	a=5.145 b=5.207 c=5.311	Μπαντελεΰτης, ZrO <sub>2</sub>
43-1002	Ολοεδρικός κεντρωμένη Κυβική 	cF12	Fm3m	a=b=c=5.411	Σερριανίτης (συνθετικός), CeO <sub>2</sub>
24-1164	Τετραγωνική 	tP6	$P4_2/nm$ c	a=b=3.640 c=5.270 1.448	Οξειδίο του Ζιρκονίου, ZrO <sub>2</sub>
43-0131	Διεξαγωνική Διπυραμίδα 	hP72	$P6/mcc$	a=b=13.603 c=8.277 0.608	Ζεολιθικό SSZ-24 SiO <sub>2</sub>
43-1484	Ρομβοεδρική 	hR10	$R\bar{3}c$	a=b=4.759 c=12.992 2.730	Κορούνδιο (συνθετικό), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
29-0041	Μονοκλινής 	mP32	$P2_1/n$	a=8.684 b=5.078 c=9.736	Gibbsite, Al(OH) <sub>3</sub>

**Πίνακας 2.3.** Μέγεθος κρυσταλλίσκων σε Å υπολογισμένο από την κορυφή στις 28°.

%Ce	Συγκαταβύθιση			Μηχανοχημεία		
	Zr	Si	Al	Zr	Si	Al
0	138	96	106	153	120	130
20	151	101	141	156	127	132
50	175	135	152	203	129	133
80	183	149	168	213	134	142
85	X	X	172	X	X	146
90	X	X	176	X	X	153
95	X	X	180	X	X	158
100	224	174	183	226	226	226

## 2.4. Θερμική Ανάλυση (TG – DTG – DTA).

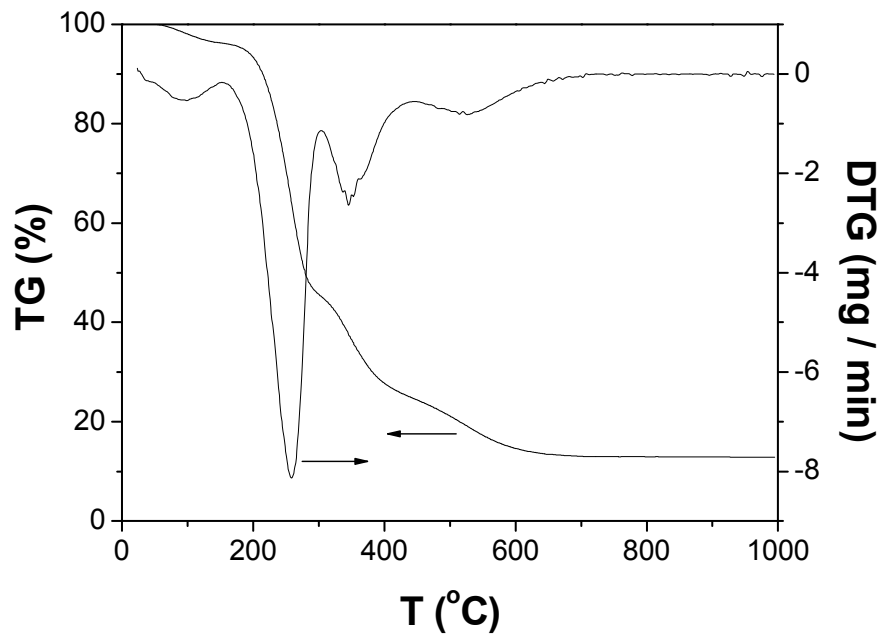
### 2.4.1. Αρχές Θερμικής Ανάλυσης (DTA – TG).

Στη θερμική ανάλυση μελετάται η διαφορά θερμοκρασίας καθώς και η μεταβολή μάζας, μεταξύ ενός υπό μελέτη δείγματος και ενός αδρανούς δείγματος αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έτσι, λαμβάνονται χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη θερμοδυναμική σταθερότητα της υπό μελέτη ουσίας, καθώς και πληροφορίες σχετικά με την κινητική της αντίδρασης θερμικής διάσπασης. Κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση (TG) μετράται η μεταβολή της μάζας μιας συμπτυκνωμένης φάσης, που προκαλείται από την διάσπαση και από την εκρόφιση προσροφημένων πτητικών ουσιών, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [Speyer R. F. 1994].

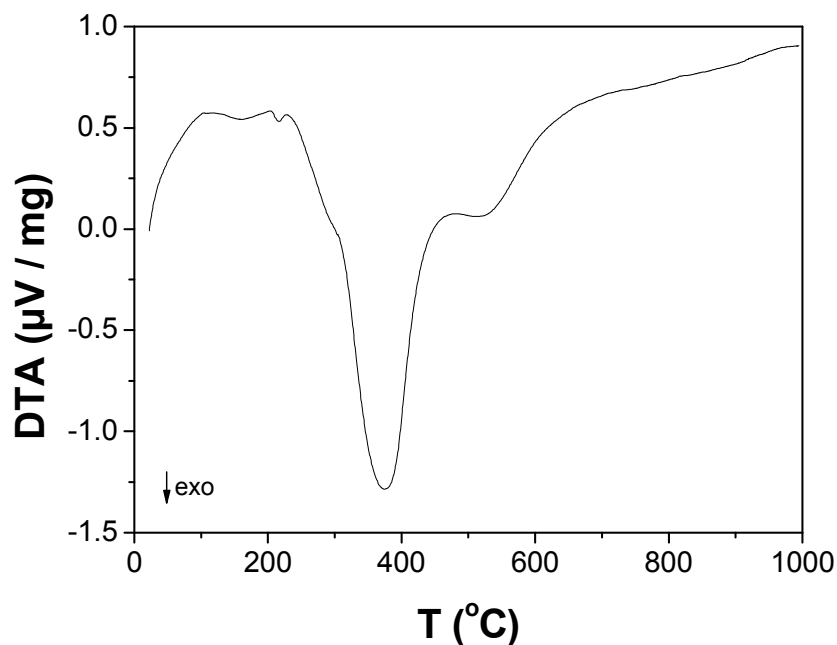
Στη θερμοσταθμική ανάλυση (TG) η μεταβολή της μάζας του δείγματος καταγράφεται υπό μορφή γραφήματος αντίστοιχου του σχήματος 2.7, το οποίο περιλαμβάνει τη συνάρτηση  $m = f(T)$  (TG), καθώς και την παράγωγο αυτής  $\frac{dm}{dT} = f(T)$  (DTG). Η καμπύλη DTG (Διαφορική Θερμική Ανάλυση) είναι η διαφορική καμπύλη της TG και δείχνει επακριβώς τις θερμοκρασίες στις οποίες η απώλεια μάζας εμφανίζει τον μέγιστο ρυθμό.

Στη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) μετράται η διαφορά της θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς, το οποίο έχει περίπου

την ίδια θερμοχωρητικότητα με το υπό μελέτη δείγμα. Το δείγμα αναφοράς δεν υφίσταται καμία μεταβολή στη μελετώμενη θερμοκρασιακή περιοχή. Η διαφορά θερμοκρασίας καταγράφεται ως διαφορά δυναμικού, με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται οποιαδήποτε απορρόφηση ή έκλυση θερμότητας και να λαμβάνουμε γραφήματα της μορφής του σχήματος 2.8.



Σχήμα 2.7. Τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής και διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG/DTG).



Σχήμα 2.8. Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTA.

#### 2.4.2. Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης.

Οι μετρήσεις στον θερμοζυγό έγιναν με ουσία αναφοράς αλούμινα και με καψάκια αλούμινας. Ως φέρον αέριο καθαρισμού χρησιμοποιήθηκε αέρας με ροή 40mL/min. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 20 – 1000 °C με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10°C/min.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης, όπως φαίνονται στα σχήματα 2.9 και 2.10, δείχνουν ότι τα δείγματα ZC/C-U, SC/C-U και AC/C-U αποβάλλουν όλες τις οργανικές, ανόργανες και πτητικές ουσίες που περιέχουν έως τους 600°C. Η μόνη πτητική ένωση είναι η αιθανόλη, το νερό πιθανόν να είναι προσροφημένο ή κρυσταλλικό, ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις, οργανικές ή ανόργανες, διασπώνται ή καίγονται. Αυτό σημαίνει ότι έχοντας πυρώσει τα υλικά στους 600°C παίρνουμε δείγματα πλήρως απαλλαγμένα από οποιαδήποτε πρόσμειξη. Επίσης, παρατηρούμε ότι τα δείγματα που είναι πλούσια σε δημήτριο εμφανίζουν μικρότερη απώλεια μάζας συγκρινόμενα με τα δείγματα που είναι πλούσια σε ζirkόνιο, πυρίτιο και αργίλιο, αντίστοιχα.

Τα δείγματα ZC/100/C-U, SC/100/C-U και AC/100/C-U, που παρασκευάστηκαν με διαφορετική διαδικασία, περιέχουν μόνο δημήτριο υπό μορφή  $\text{Ce(OH)}_3$ . Κατά την θερμική ανάλυση αυτό αποβάλλει αρχικά το προσροφημένο ή κρυσταλλικό νερό, στη συνέχεια διασπάται προς το ενδιάμεσο  $\text{CeOOH}$  και έπειτα αφυδροξυλιώνεται προς  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Αυτό, τέλος, οξειδώνεται προς  $\text{CeO}_2$ .

Στην ομάδα των υλικών που περιέχουν ζirkόνιο και δημήτριο παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας μάζας. Αυτά αντιστοιχούν στην απομάκρυνση της υγρασίας που έχει εγκλωβιστεί στους πόρους του στερεού, στη διάσπαση του  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  και την αφυδάτωση ή αφυδροξυλίωση του μείγματος  $[\text{Zr(OH)}_4]_{1-x}[\text{Ce(OH)}_4]_x$  προς  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ .

Επίσης, παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα που δεν περιέχουν καθόλου δημήτριο εμφανίζουν την μεγαλύτερη απώλεια μάζας κάτι που σημαίνει ότι η παρουσία του δημητρίου προσδίδει σταθερότητα στο πρόδρομο υλικό.

Η ομάδα υλικών με πυρίτιο εμφανίζει τρία στάδια απώλειας μάζας κατά τα οποία έχουμε απομάκρυνση της υγρασίας από τους πόρους, την καύση των οργανικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση και την αφυδρογόνωση ή αφυδροξυλίωση του μείγματος  $[\text{Si(OH)}_4]_{1-x}[\text{Ce(OH)}_4]_x$  προς  $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ .

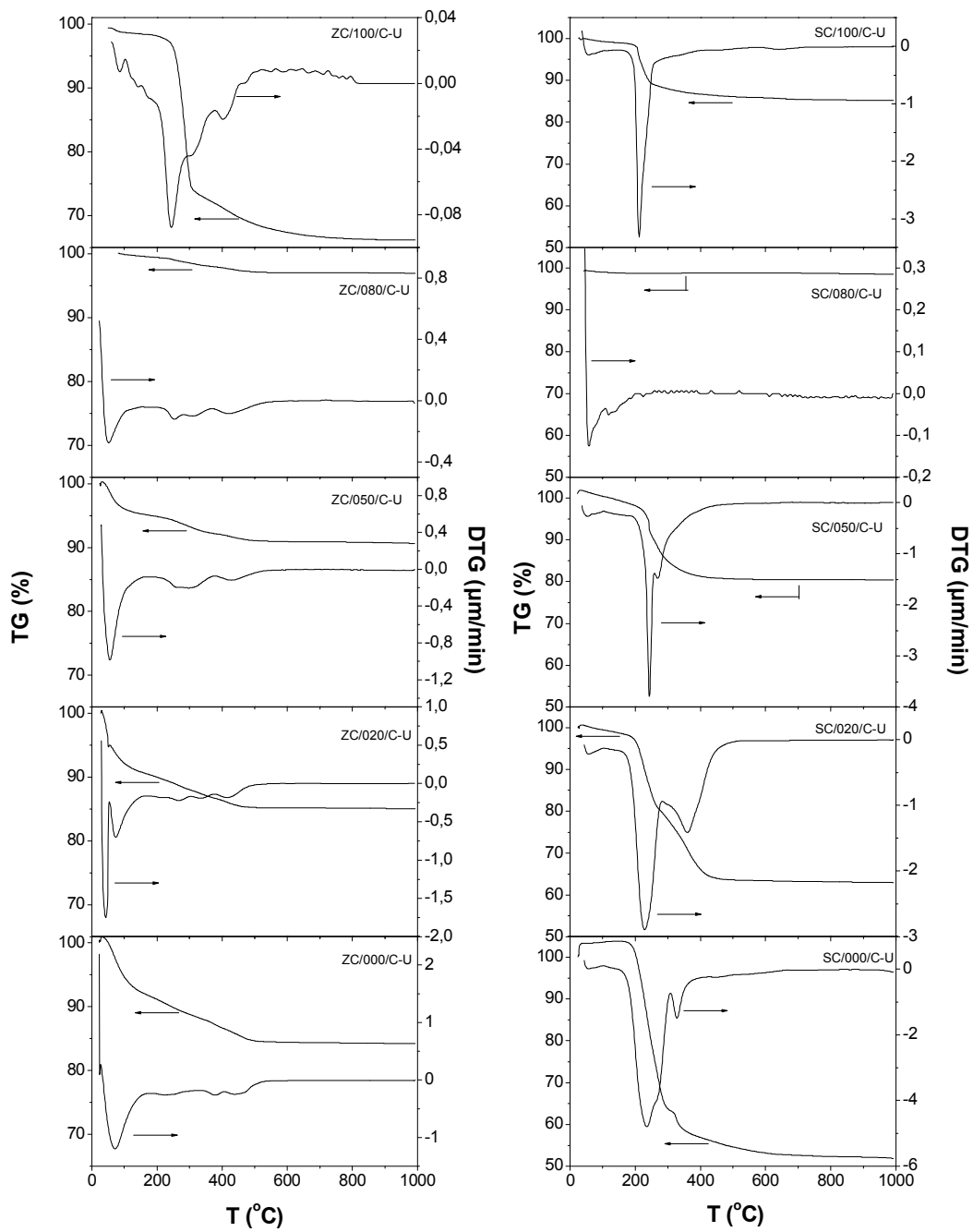
Τα υλικά της ομάδας AC δείχνουν τρία στάδια απώλειας μάζας όπου απομακρύνεται η υγρασία, διασπώνται οι ανόργανες ενώσεις που προκύπτουν από τα

αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση και αφυδατώνεται ή αφυδροξυλιώνεται το μείγμα  $[Al(OH)_3]_{1-x}[Ce(OH)_4]_x$  προς  $(Al_2O_3)_{1-x}(CeO_2)_x$ .

Τα διαγράμματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Σχ. 2.11) των υλικών με αργίλιο και δημήτριο δείχνουν ένα ενδόθερμο φαινόμενο το οποίο σταδιακά εξασθενεί με την αύξηση της περιεκτικότητας του μεικτού οξειδίου σε δημήτριο. Στα υλικά με ζirkόνιο και δημήτριο μόνο το ZC/000/C εμφανίζει ένα εξώθερμο φαινόμενο, το οποίο εξαφανίζεται με προσθήκη δημητρίου. Το αντίστοιχο σχήμα για τα υλικά με πυρίτιο και δημήτριο δείχνει ότι το SC/000, που δεν περιέχει δημήτριο, εμφανίζει δυο εξώθερμα φαινόμενα. Αυτό που εμφανίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία είναι πιο ισχυρό από αυτό σε χαμηλότερη θερμοκρασία και σταδιακά εξασθενεί με προσθήκη δημητρίου, ενώ αυτό σε χαμηλότερη θερμοκρασία έχει αντίθετη πορεία.

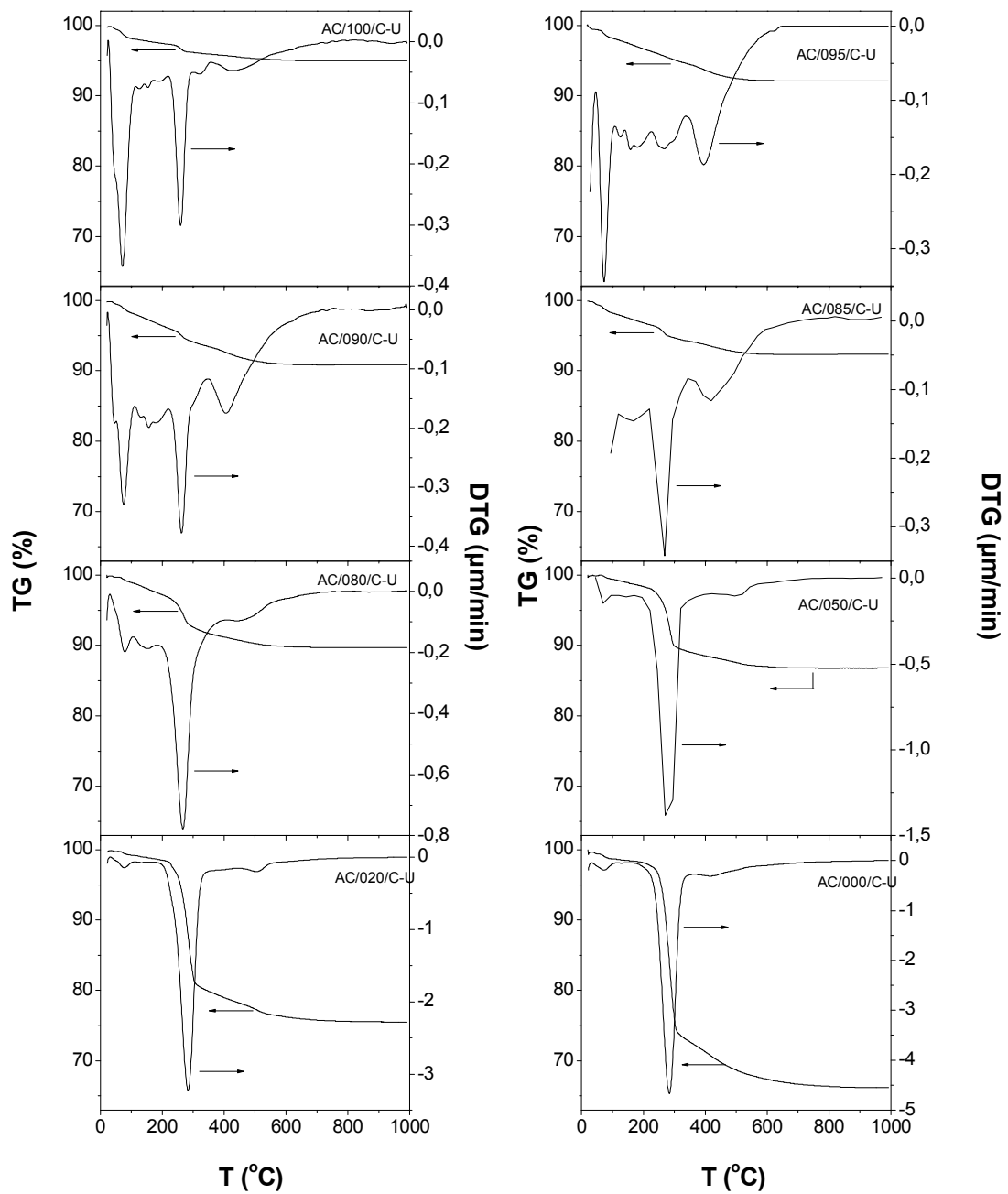
Το σχήμα 2.12 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των πρόδρομων οξειδίων που μετά την πύρωσή τους χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μηχανοχημικώς επεξεργασμένων μειγμάτων. Από τα διαγράμματα της θερμοσταθμικής βαρυμετρίας (TG) βλέπουμε ότι το σταθερότερο από τα τέσσερα υλικά είναι το οξείδιο του ζirkονίου, καθώς είναι αυτό που παρουσιάζει την μικρότερη απώλεια μάζας κατά την θέρμανσή του, και το λιγότερο σταθερό είναι αυτό του οξειδίου του αργιλίου χάνοντας σχεδόν το 90% της αρχικής του μάζας. Παρατηρούμε, δηλαδή, την ίδια συμπεριφορά με τα αντίστοιχα απύρωτα οξείδια που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση, όπου επίσης βλέπουμε την μεγαλύτερη απώλεια μάζας στο AC/000/C-U και την μικρότερη στο ZC/000/C-U.

Το σχήμα 2.13 δείχνει τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Το  $Al_2O_3$  έχει τρία ενδόθερμα φαινόμενα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, τα οποία οφείλονται στην διάσπαση νιτρικών ενώσεων, κυρίως του αμμωνίου, που σχηματίζονται κατά την διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου.

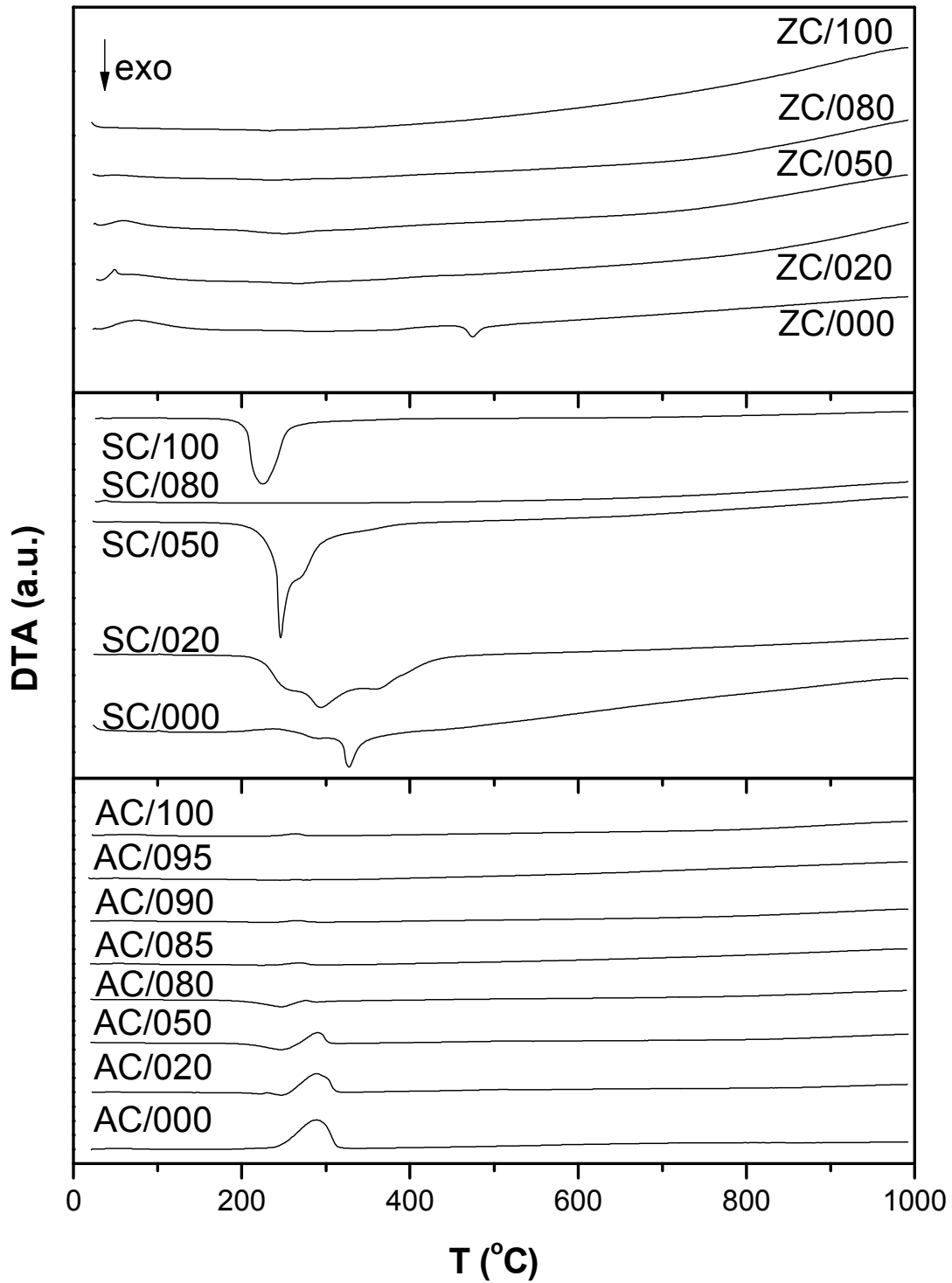


**Σχήμα 2.9.** Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (αριστερός άξονας) και διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (δεξιός άξονας) των απύρωτων δειγμάτων ZC και SC που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (C).

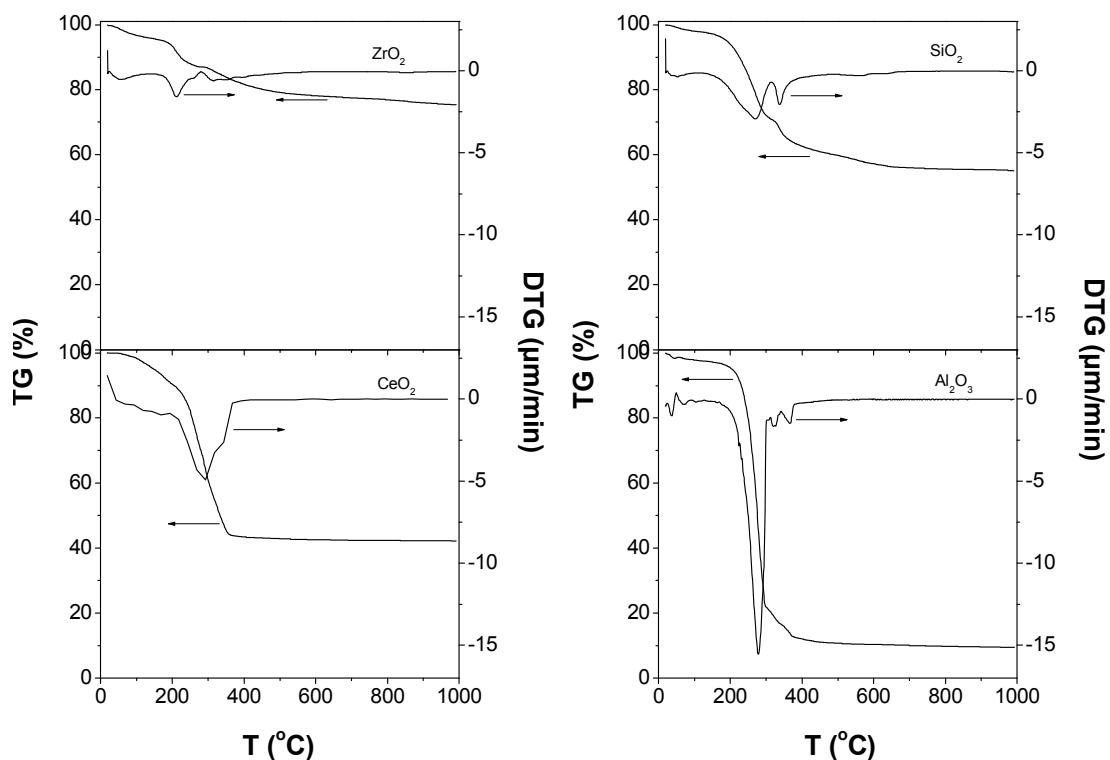




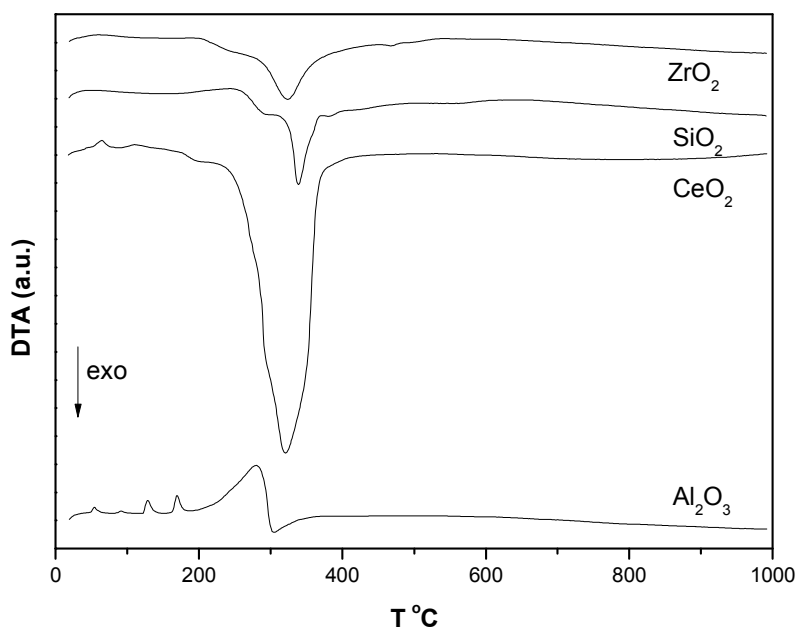
**Σχήμα 2.10.** Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (αριστερός άξονας) και διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (δεξιός άξονας) των απύρωτων δειγμάτων AC που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (C).



Σχήμα 2.11. Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης όλων των δειγμάτων.



**Σχήμα 2.12.** Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (αριστερός άξονας) και διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (δεξιός άξονας) των απύρωτων πρόδρομων δειγμάτων  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  και  $SiO_2$ , που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μηχανοχημικώς επεξεργασμένων οξειδίων.



**Σχήμα 2.13.** Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των απύρωτων πρόδρομων δειγμάτων  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  και  $SiO_2$ , που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μηχανοχημικώς επεξεργασμένων οξειδίων.

## 2.5. Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών και Πορώδους - Μέθοδοι BET και Μέθοδος-I.

### 2.5.1. Αρχές Προσρόφησης και Ποροσιμετρίας Αζώτου.

Κατά τη μέτρηση της ακανόνιστης επιφάνειας ενός στερεού σωματιδίου, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ως μέτρο μια αυθαίρετη μονάδα επιφάνειας, που ορίζεται ως μονάδα μέτρησης (ραβδί μέτρησης). Αν η μονάδα μέτρησης (ραβδί) έχει επιφάνεια  $l^2$ , θα χρειαστεί ένα πλήθος  $N$  αυτών, ώστε να καλυφθεί όλη η επιφάνεια, η οποία θα είναι  $N l^2$ . Αν το μέγεθος  $l^2$  είναι μικρό, θα χρειαστεί μεγάλος αριθμός  $N$  ραβδιών, ενώ αν το μέγεθος  $l^2$  είναι μεγάλο, θα χρειαστεί μικρός αριθμός ραβδιών.

Η ακρίβεια υπολογισμού της επιφάνειας εξαρτάται από το μέγεθος  $l^2$  του ραβδιού και βέβαια μικρές τιμές του  $l^2$  οδηγούν σε μεγάλη ακρίβεια. Με άλλα λόγια η ακρίβεια υπολογισμού της επιφάνειας εξαρτάται από το μέγεθος της επιλεγόμενης μονάδας μέτρησης. Όσο μικρότερη είναι η αυθαίρετη μονάδα μέτρησης, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ακρίβεια [Πομώνης Φ. Ι. 1996].

Στην περίπτωση που θέλουμε να μετρήσουμε την επιφάνεια ενός πορώδους στερεού χρησιμοποιούμε ως μονάδα μέτρησης κάποιο μόριο, το οποίο προσροφάται φυσικώς στην επιφάνεια και παίζει τον ρόλο της αυθαίρετης μονάδας μέτρησης. Αναλόγως με τη διατομή προσρόφησης του μορίου θα απαιτείται ένας διαφορετικός αριθμός μορίων, για να καλυφθεί όλη η επιφάνεια. Έτσι, αν η διατομή της μονάδας μέτρησης είναι μικρή, θα πετύχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό της επιφάνειας του σωματιδίου [Πομώνης Φ. Ι. 1996].

Στον επόμενο πίνακα 2.4 δίνονται οι επιφάνειες σε  $\text{\AA}^2/\text{μόριο}$  ορισμένων μορίων που χρησιμοποιούνται ως προσροφούμενα για τον προσδιορισμό των ειδικών επιφανειών στερεών. Συνήθως, όμως, το χρησιμοποιούμενο μόριο είναι το άζωτο, επειδή είναι χημικώς αδρανές, άφθονο και σχετικά φθηνό.

**Πίνακας 2.4.** Επιφάνεια προσροφούμενων μορίων (σε  $\text{\AA}^2$ ).

Πρ/φούμενο	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Xe	Ar	Kr	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Επιφάνεια	16.2	14.1	10.8	2.5	14.2	19.5	14.6	19.5	20.5	40.0

Η διαδικασία της προσρόφησης ενός ρευστού (αερίου ή υγρού) σε μια στερεή επιφάνεια, συνίσταται στη συσσώρευση της ρευστής φάσης στη στερεή επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται από την ενέργεια προσρόφησης ( $-\Delta H_{\text{ads}}$ ) ή  $q_{\text{ads}}$  μεταξύ του προσροφούμενου και του προσροφητικού. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανήκουν σε δυο γενικές κατηγορίες:

1. Όταν η ενέργεια προσρόφησης καθορίζεται από ασθενείς δυνάμεις *Van der Waals* που αντιστοιχούν στη θερμότητα υγροποίησης του προσροφούμενου, τότε μιλάμε για φυσική προσρόφηση.
2. Όταν η ενέργεια της προσρόφησης αντιστοιχεί στη θερμότητα αντίδρασης, τότε, έχουμε χημική προσρόφηση. Τόσο η χημική όσο και η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμα φαινόμενα.

Στο πρώτο στάδιο της φυσικής προσρόφησης σχηματίζεται ένα μονόστρωμα προσροφημένων μορίων με σχετική ευκολία. Στη συνέχεια, σχηματίζεται ένα δεύτερο στρώμα, μόνο που, λόγω της απώθησης από το πρώτο στρώμα, ο σχηματισμός αυτού είναι δυσκολότερος. Όσο αυξάνονται τα στρώματα, τόσο αυξάνεται και η δυσκολία σχηματισμού αυτών [Σδούκος Α. Θ. 2002].

Στην προσρόφηση επιτυγχάνεται πάντα ισορροπία και η προσροφημένη ποσότητα, υπό συνθήκες ισορροπίας, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και των ιδιοτήτων των προσροφητικών και προσροφημένων ειδών.

Όταν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές, η ένταση της προσρόφησης εξαρτάται μόνο από τη φύση του προσροφητικού και του προσροφούμενου. Για ένα συγκεκριμένο σύστημα αερίου-στερεού ο προσροφούμενος όγκος είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας

$$V_a = f(PT)$$

Εάν η πίεση P διατηρείται θα έχουμε ισοβαρή προσρόφηση

$$V_a = f(T)$$

η οποία είναι αξιοσημείωτη σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά μειώνεται ραγδαία με αύξηση της θερμοκρασίας. Εάν η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, έχουμε ισόθερμη προσρόφηση

$$V_a = f(P)$$

η οποία αυξάνεται με την πίεση και μειώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Η φύση της ειδικής επιφάνειας διαφέρει για τα πορώδη και τα μη πορώδη στερεά. Για ένα μη πορώδες στερεό αυτή αντιστοιχεί στην εξωτερική επιφάνεια. Για ένα πορώδες στερεό η εσωτερική επιφάνεια, η οποία σχηματίζεται από τους πόρους του υλικού, είναι συνήθως αισθητά μεγαλύτερη από την εξωτερική [Σδούκος Α. Θ. 2002].

Προκειμένου να υπολογίσουμε την επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού υλικού απαιτείται ο καθορισμός του όγκου του αερίου που αντιστοιχεί στο μονομοριακό στρώμα, καθώς και της τιμής της επιφάνειας προσρόφησης του προσροφημένου μορίου.

Εάν λοιπόν ο όγκος του προσροφούμενου αερίου που απαιτείται για τον σχηματισμό μονομοριακού στρώματος είναι  $V_m$  και η τιμή της μοριακής επιφάνειας διατομής του προσροφούμενου μορίου είναι  $S_i$ , τότε μπορούμε να υπολογίσουμε την ειδική επιφάνεια σύμφωνα με την επόμενη σχέση, η οποία για χρήση N<sub>2</sub> ( $S_i = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$ ) δίνει:

$$S \left( \frac{m^2}{g} \right) = V_m (cm^3/g) \frac{N_A (\text{μόρια/mol}) * 16.2 (A^2/\text{μόριο } N_2) * 10^{-20} (m^2/A^2)}{22400 (cm^3/mol)} =$$

$$= \frac{10^{-20} * 16.2 * 6.022 * 10^{23}}{22400} V_m (m^2/g) = 4.355 V_m (m^2/g)$$

Είναι αναγκαίος, λοιπόν, ο υπολογισμός του απαιτούμενου όγκου  $V_m$  του προσροφητικού για σχηματισμό μονομοριακού στρώματος. Το 1938, οι *Brunauer, Emmett και Teller* ανέπτυξαν μια μέθοδο με την οποία είναι εφικτός ο υπολογισμός του  $V_m$  [Brunauer S. 1938]. Η μέθοδος αυτή, γνωστή ως BET, είναι η πλέον διαδεδομένη για τον υπολογισμό του  $V_m$ . Η αντίστοιχη εξίσωση BET έχει τη μορφή

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left[ 1 + (c-1) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right] \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (\text{Εξ. 2.3})$$

όπου  $V$  είναι ο όγκος του προσροφούμενου αερίου,  $V_m$  ο όγκος σχηματισμού μονοστρώματος,  $P/P_0$  η σχετική πίεση και  $C$  η σταθερά της σχέσης BET. Η σταθερά  $C$  δίνεται από τον τύπο [Gregg S. J. 1982]

$$C = \frac{\alpha_1 v_1}{\alpha_2 v_2} e^{(q_l - q_L)/RT} \quad (\text{Εξ. 2.4})$$

όπου  $\alpha_1, \alpha_2$  είναι οι συντελεστές συμπίκνωσης, δηλαδή το κλάσμα των μορίων που συμπυκνώνονται στο πρώτο και το δεύτερο στρώμα,  $v_1, v_2$  η συχνότητα ταλάντωσης των μορίων κάθετα προς την επιφάνεια στο πρώτο και το δεύτερο στρώμα, αντίστοιχα,  $q_L$  είναι η θερμότητα συμπίκνωσης, η οποία λαμβάνει την ίδια τιμή για όλα τα στρώματα εκτός του πρώτου, του οποίου το αντίστοιχο μέγεθος εκφράζεται με τον όρο  $q_l$ . Επειδή στην εξίσωση 2.4 η ποσότητα  $\alpha_1 v_1$  είναι περίπου ίση με τον παρονομαστή, η σχέση μετασχηματίζεται στην

$$C = e^{(q_l - q_L)/RT} \quad (\text{Εξ. 2.5})$$

όπου  $q_l - q_L$  είναι η διαφορά της θερμότητας προσρόφησης  $\Delta q$ . Από τη σχέση 2.5 προκύπτει

$$q_l - q_L = RT \ln C \quad (\text{Εξ. 2.6})$$

Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται ανάλογα με τον βαθμό κάλυψης της επιφάνειας. Αυτό σημαίνει πως η  $C$  έχει χαρακτηριστεί ως σταθερά, χωρίς όμως να είναι σταθερά στην πραγματικότητα. Την αδυναμία αυτής της παραδοχής της μεθόδου BET έχουν επισημάνει οι *Gregg και Sing* [Gregg S. J. 1982].

Από την εξίσωση BET (Εξ. 2.3) μπορεί να υπολογιστεί η τιμή του  $V_m$  μέσω της γραμμικώς μετασχηματισμένης σχέσης

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Εξ. 2.7})$$

Παριστάνοντας γραφικώς τη συνάρτηση  $\frac{\frac{P}{P_0}}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  λαμβάνουμε ευθεία για μικρές τιμές  $P/P_0$  ( $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.25$ ), της οποίας η κλίση είναι ίση προς  $\frac{C-1}{V_m C}$  και η τεταγμένη επί της αρχής ίση προς  $\frac{1}{V_m C}$ . Έτσι, μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές του  $V_m$  και της σταθεράς  $C$ .

Η μέθοδος BET παρουσιάζει την αδυναμία ότι θεωρεί πως η  $C$  είναι σταθερά, πράγμα που δεν είναι ακριβές. Η εξίσωση BET ισχύει, όπως προαναφέραμε, για τιμές σχετικής πίεσης στην περιοχή  $0.05 \leq \left(\frac{P}{P_0}\right) \leq 0.25$ . Στην περιοχή αυτή για το ίδιο υλικό ενίοτε είναι δυνατόν να ληφθούν διάφορες ευθείες, των οποίων οι κλίσεις και οι τεταγμένες επί της αρχής διαφέρουν, με αποτέλεσμα να διαφέρει και ο  $V_m$  και κατ' επέκταση να προκύπτουν διαφορετικές τιμές ειδικής επιφάνειας για το ίδιο δείγμα. Η τελευταία αυτή αδυναμία της μεθόδου BET δεν επηρεάζει τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας, μόνο στις περιπτώσεις που αυτές είναι μεγάλες. Στις περιπτώσεις που αυτές είναι μικρές, οι προκύπτουσες αποκλίσεις είναι σημαντικές. Τέλος, όπως ανέφεραν οι *Gregg και Sing* [Gregg S. J. 1982], η σχέση BET δεν ισχύει για διάφορα προσροφούμενα μόρια στο εύρος των τιμών των μερικών πιέσεων, που προτάθηκε από τους *Brunauer, Emmett και Teller* [Brunauer S. 1938].

Προκειμένου να ξεπεραστούν οι παραπάνω αδυναμίες απαιτείται ο διαχωρισμός της παραμέτρου  $C$  από τον  $V_m$ , που στη μέθοδο BET αλληλεξαρτώνται. Αυτό μπορεί να γίνει μετασχηματίζοντας την εξίσωση BET με βάση τη μέθοδο *Scatchard* [Scatchard G. 1949]. Έτσι, λαμβάνουμε τη σχέση [Pomonis P. J. 2004]

$$\frac{V\left[1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]}{\left(\frac{P}{P_0}\right)} = C V_m - (C-1)V\left[1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \quad (\text{Εξ. 2.8})$$



Τότε οι γραφικές παραστάσεις της μορφής  $\frac{V[1-(\frac{P}{P_0})]}{(\frac{P}{P_0})} = f \left\{ V \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_0} \right) \right] \right\}$  δίνουν ένα

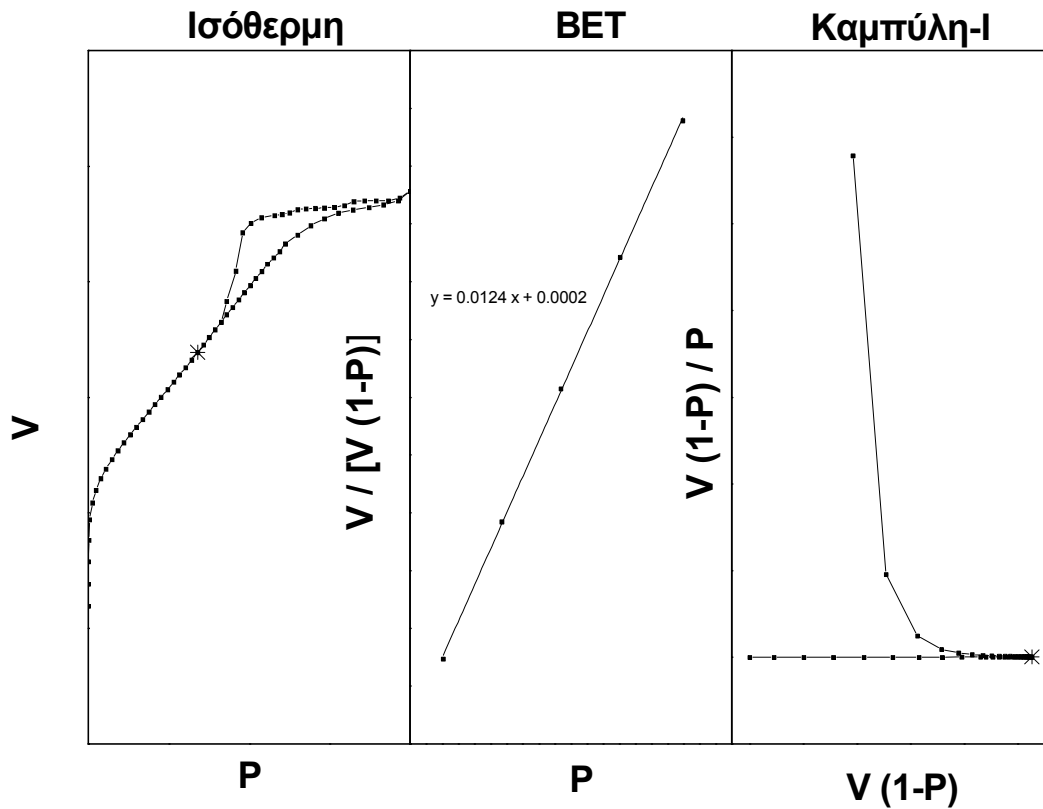
διάγραμμα κεκλιμένου-V, το οποίο εμφανίζει ένα σημείο αναστροφής. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο-I, από το *Inversion*, που σημαίνει αναστροφή. Η προβολή του σημείου-I στον οριζόντιο άξονα αποδεικνύεται [Pomonis P. J. 2004] ότι αντιστοιχεί στον  $V_m$ . Από την παραπάνω σχέση (Εξ. 2.8) είναι δυνατόν να υπολογιστεί η μεταβολή της C από την κλίση των διαγραμμάτων-I. Για τον υπολογισμό του  $V_m$  χρειάζεται ένα μόνο συγκεκριμένο σημείο αναστροφής. Χαρακτηριστικά διαγράμματα ισοθέρμου, BET και καμπύλης-I παρουσιάζονται στο σχήμα 2.14. Εντούτοις, η μέθοδος-I παρουσιάζει την αδυναμία ότι σε μικρές τιμές σχετικών πιέσεων και μέχρι το σημείο-I η C λαμβάνει θετικές τιμές, στο σημείο-I απειρίζεται και σε υψηλές σχετικές πιέσεις μετά το σημείο-I η C λαμβάνει αρνητικές τιμές. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί αν δεχτούμε ότι:

- ▣ Πριν το σημείο-I, δηλαδή σε μικρές σχετικές πιέσεις ισχύει  $q_I > q_L$  και
- ▣ Μετά το σημείο-I, δηλαδή σε μεγάλες σχετικές πιέσεις ισχύει  $q_I < q_L$ .

Η παραδοχή αυτή είναι ισοδύναμη με το να αποδεχτούμε ότι σε μεγάλες σχετικές πιέσεις οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των προσροφούμενων στρωμάτων είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των προσροφούμενων μορίων του πρώτου στρώματος και του προσροφητικού, με αποτέλεσμα την υγροποίηση του προσροφούμενου, πράγμα που ισχύει [Pomonis P. J. 2004, Pomonis P. J. 2005, Armatas G. S. 2005].

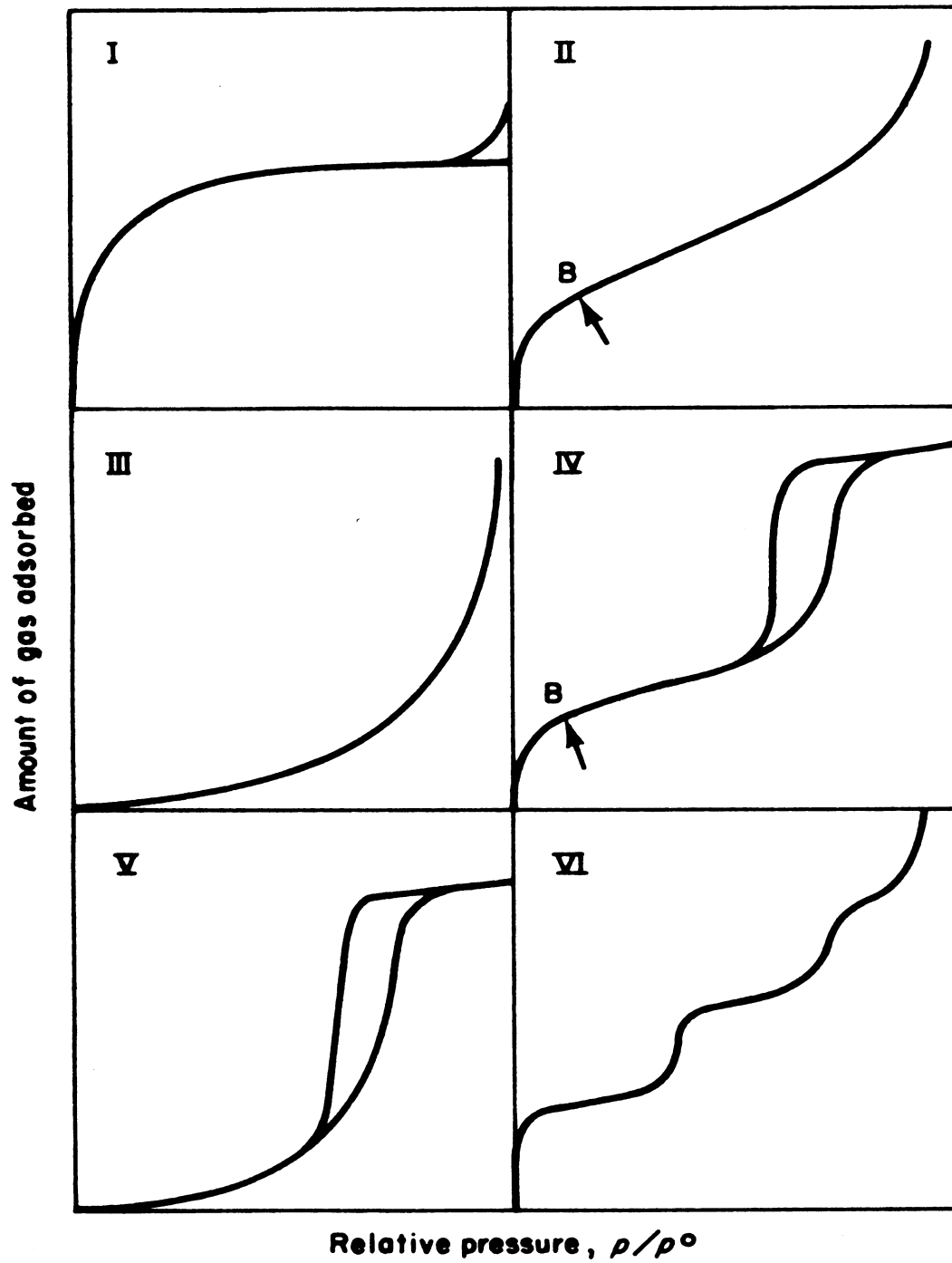
Η μορφή της ισοθέρμου προσρόφησης είναι χαρακτηριστική της πορώδους υφής του υλικού. Η IUPAC κατέταξε τις μορφές των ισοθέρμων σε έξι τύπους (Σχ. 2.15). Ο τύπος I αντιστοιχεί σε μικροπωρώδη υλικά και υποδηλώνει βαθμιαίο κορεσμό της επιφάνειας από το προσροφούμενο και αντιστοιχεί στην ισόθερμο *Langmuir*. Ο τύπος II αντιστοιχεί σε μη πορώδη υλικά και υποδηλώνει συμπύκνωση του αερίου στους πόρους του προσροφητικού και εμφανίζεται σε περιπτώσεις φυσικής προσρόφησης. Ο τύπος III αντιστοιχεί σε μη πορώδη υλικά και είναι σπάνιος ενώ εμφανίζεται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου-προσροφητικού που απαιτούνται για τον σχηματισμό μονοστρώματος. Ο τύπος IV αντιστοιχεί σε μεσοπορώδη υλικά και εμφανίζεται σε περιπτώσεις σχηματισμού δεύτερου στρώματος μετά τον σχηματισμό του μονοστρώματος. Ο τύπος V αντιστοιχεί σε μεσοπορώδη υλικά και δηλώνει ότι και ο III,

μόνο που τώρα το σύστημα τείνει σε κορεσμό. Τέλος, ο τύπος VI εμφανίζεται σε περιπτώσεις ομοιόμορφα μικροπορωδών και μεσοπορωδών υλικών, αλλά είναι σπάνιος, πρόκειται δε περί βηματικής προσρόφησης με τη σαφήνεια των βημάτων της να εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία [Σδούκος Α. Θ. 2000].

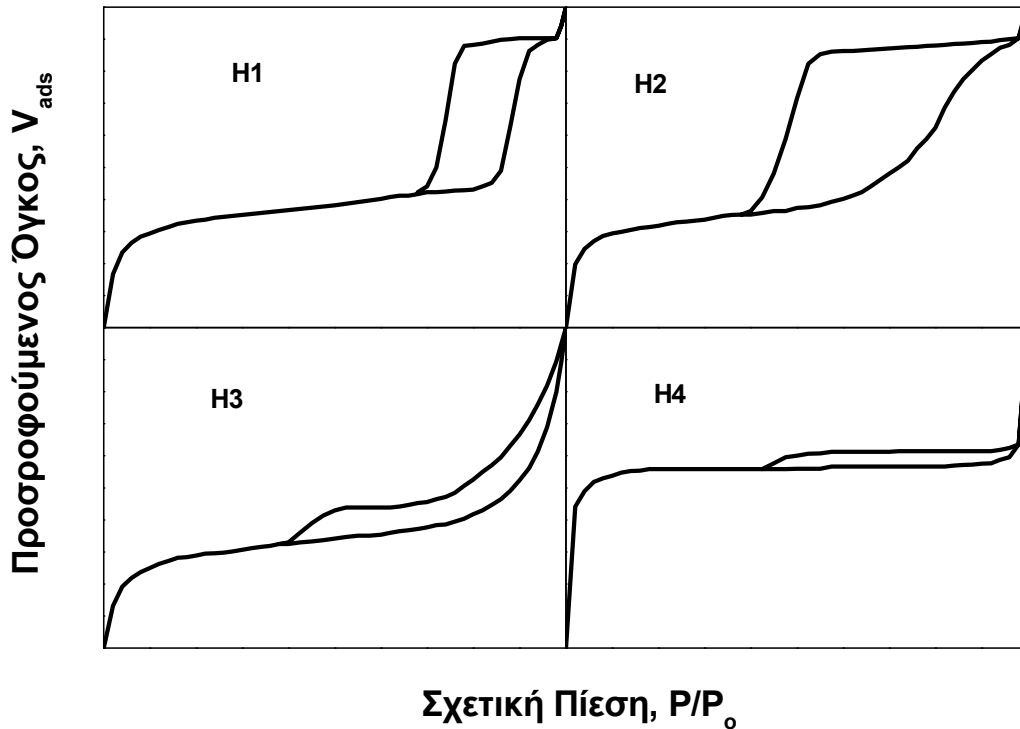


**Σχήμα 2.14.** Γραφική παράσταση ισόθερμης προσρόφησης ενός τυχαίου δείγματος, η BET και η καμπύλη-I του ίδιου δείγματος.

Σύμφωνα με την IUPAC οι βρόχοι της υστέρησης είναι τεσσάρων (4) τύπων. Οι τύποι υστέρησης που παρατηρούνται συνήθως στα υλικά φαίνονται στο σχήμα 2.16. Οι δυο πρώτοι βρόχοι συναντώνται σε υλικά, τα οποία αποτελούνται από συσσωματωμένα ή συμπαγή σφαιρικά σωματίδια με ομοιόμορφο (H1) ή μη (H2) μέγεθος και σχήμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις η υστέρηση αποδίδεται στη διαφορά διαμέτρου μεταξύ του στομίου και του κυρίως πόρου. Οι άλλοι δυο τύποι των βρόχων εμφανίζονται σε υλικά με πόρους με σχήμα σχισμής και με ομοιόμορφο (H3) ή μη (H4) μέγεθος και σχήμα. Η υστέρηση σε αυτές τις περιπτώσεις οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο πραγματοποίησης της προσρόφησης και της εκρόφησης.



Σχήμα 2.15. Τύποι ισοθέρμων προσρόφησης (I έως V) σύμφωνα με την κατάταξη των Brunauer, Deming, Deming και Teller (BDDT), καθώς και ο τύπος VI της βηματικής ισοθέρμου.



Σχήμα 2.16. Τύποι υστέρησης.

### 2.5.2. Πειραματικά Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας.

Στο σχήμα 2.17 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης και οι καμπύλες-I των ZC/iii/C. Από τις μορφές των ισοθέρμων διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για τύπου IV σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC. Επίσης, βλέπουμε ότι η μορφή του βρόχου υστέρησης είναι τύπου H2 κατά IUPAC, που σημαίνει ότι πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά κάτι που επαληθεύεται και από την μορφή της καμπύλης-I, της οποίας η αναστροφή είναι οξεία. Οι ειδικές επιφάνειες που υπολογίστηκαν είτε με την μέθοδο BET είτε με την μέθοδο-I φαίνονται στους πίνακες 2.5, 2.6, 2.7. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δημίτριο (σχήμα 2.24) η επιφάνεια μειώνεται. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην δημιουργία καλώς κρυσταλλωμένης φάσης του  $\text{CeO}_2$  οι κρύσταλλοι της οποίας δεν περιέχουν μεγάλο εσωτερικό πορώδες υπό μορφή μικροπόρων ή/και μεσοπόρων.

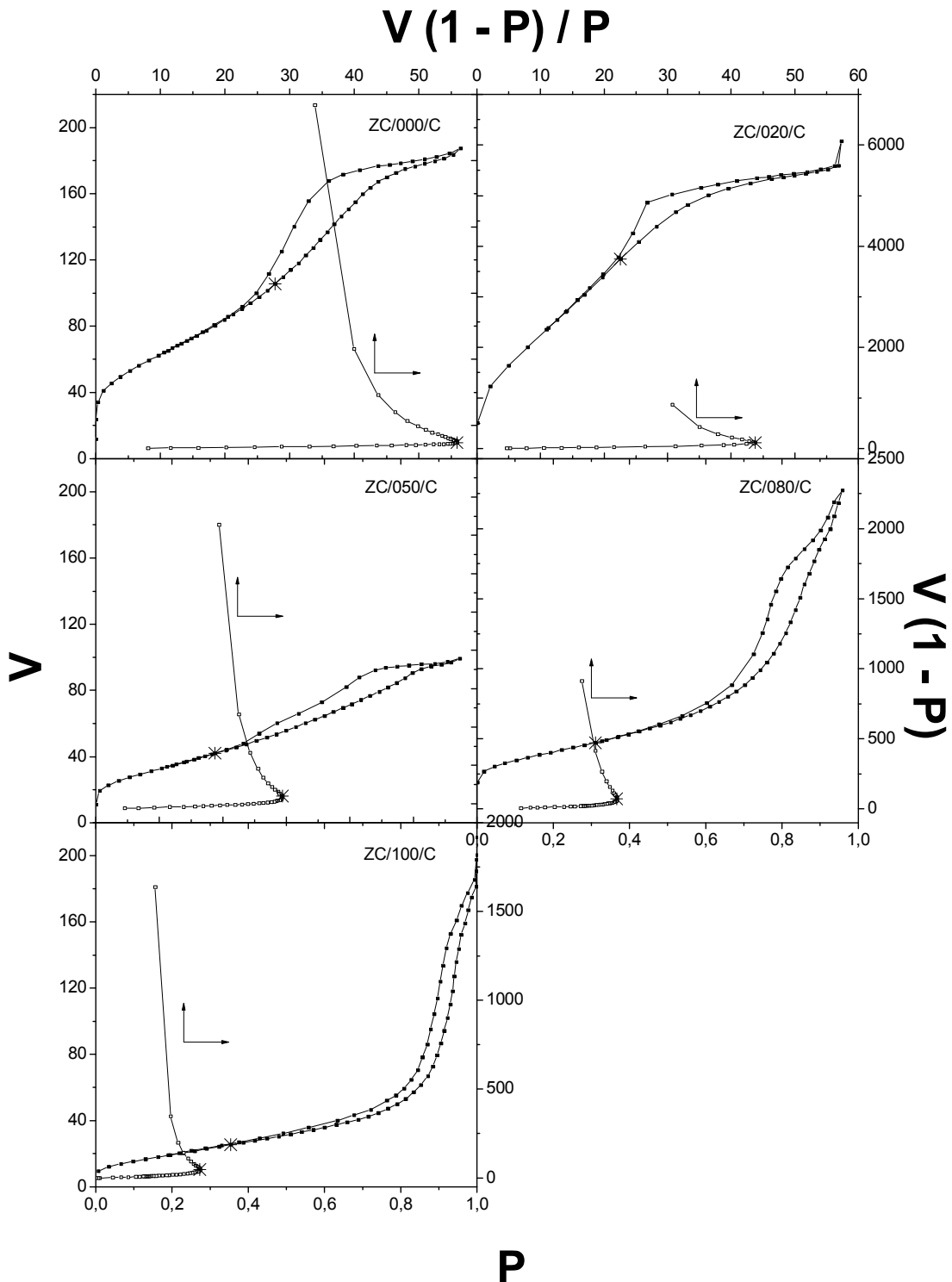
Στο σχήμα 2.18 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης και οι καμπύλες-I των ZC/iii/M. Από τις μορφές των ισοθέρμων διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για τύπου IV και η μορφή του βρόχου υστέρησης είναι τύπου H2 που σημαίνει ότι πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά, πράγμα που φαίνεται και από την μορφή της

καμπύλης-I στην οποία παρατηρείται οξεία αναστροφή. Οι ειδικές επιφάνειες, όπως παραδίδονται στους πίνακες 2.5, 2.6, 2.7, δείχνουν να μειώνονται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δημήτριο (σχήμα 2.24). Αυτό είναι αναμενόμενο από την στιγμή που το  $\text{CeO}_2$  έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια από το  $\text{ZrO}_2$  με αποτέλεσμα να μειώνεται η ειδική επιφάνεια των  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  όσο αυξάνεται το  $\text{CeO}_2$ . Εντοπίζουμε επίσης αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο με παράλληλη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Το πρόδρομο  $\text{CeO}_2$  έχει την μικρότερη επιφάνεια από όλα τα υλικά που προκύπτουν μετά από την μηχανοχημική επεξεργασία, αλλά και από τα δυο οξειδία του ζirkονίου –το πρόδρομο και το μηχανοχημικώς επεξεργασμένο- ενώ, αφού επεξεργαστεί μηχανοχημικώς, χάνει μέρος της επιφάνειάς του. Αυτό, σε συνδυασμό με την μεταβολή των επιφανειών, δείχνει ότι η μηχανοχημική επεξεργασία οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας.

Στο σχήμα 2.19 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης και οι καμπύλες-I των SC/iii/C. Από τις μορφές των ισοθέμων διαπιστώνουμε ότι τα υλικά με περιεκτικότητα δημητρίου  $\leq 20\%$  εμφανίζουν δομή καθαρού MCM. Για περιεκτικότητα δημητρίου μεγαλύτερη από 20% εμφανίζεται ο τύπος IV που συνοδεύεται από τον χαρακτηριστικό για μεσοπορώδη υλικά H2 βρόχο υστέρησης. Αυτό σημαίνει ότι με αύξηση του ποσοστού δημητρίου αποδομείται σταδιακά η MCM δομή του  $\text{SiO}_2$  και σχηματίζονται μεσοπορώδη υλικά. Τέλος, από την μορφή της καμπύλης-I μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά καθώς η αναστροφή είναι οξεία. Οι ειδικές επιφάνειες, όπως παρατίθενται στους πίνακες 2.5, 2.6, 2.7, μειώνονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο (σχήμα 2.24) λόγω σταδιακής αποδόμησης της MCM δομής που δίνει υψηλές ειδικές επιφάνειες.

Στο σχήμα 2.20 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης και οι καμπύλες-I των SC/iii/M. Από τις μορφές των ισοθέμων διαπιστώνουμε ότι ισχύει ό,τι και για τα υλικά του σχήματος 2.19 με την διαφορά ότι η MCM δομή διατηρείται μέχρι και το υλικό με περιεκτικότητα σε δημήτριο 80%. Οι ειδικές επιφάνειες, όπως παραδίδονται στους πίνακες 2.5, 2.6, 2.7, δείχνουν να μειώνονται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δημήτριο (σχήμα 2.24). Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί το  $\text{CeO}_2$  έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια από το  $\text{SiO}_2$  με αποτέλεσμα η αύξηση της περιεκτικότητάς του στα μεικτά οξειδία να οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο ενώ

παράλληλα μειώνεται η ειδική επιφάνεια. Το πρόδρομο  $\text{CeO}_2$  έχει την μικρότερη επιφάνεια από όλα τα μεικτά οξειδία που προκύπτουν μετά από την μηχανοχημική



**Σχήμα 2.17.** Γραφική παράσταση των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης (αριστερός κατακόρυφος και κάτω οριζόντιος άξονας) και των διαγραμμάτων-I (δεξιός κατακόρυφος και πάνω οριζόντιος άξονας) των δειγμάτων  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$  (συγκαταβύθιση).

επεξεργασία, αλλά και από τα δυο οξείδια του ζirkονίου –το πρόδρομο και το μηχανοχημικώς επεξεργασμένο- ενώ, αφού επεξεργαστεί μηχανοχημικώς, χάνει μέρος της επιφάνειάς του.

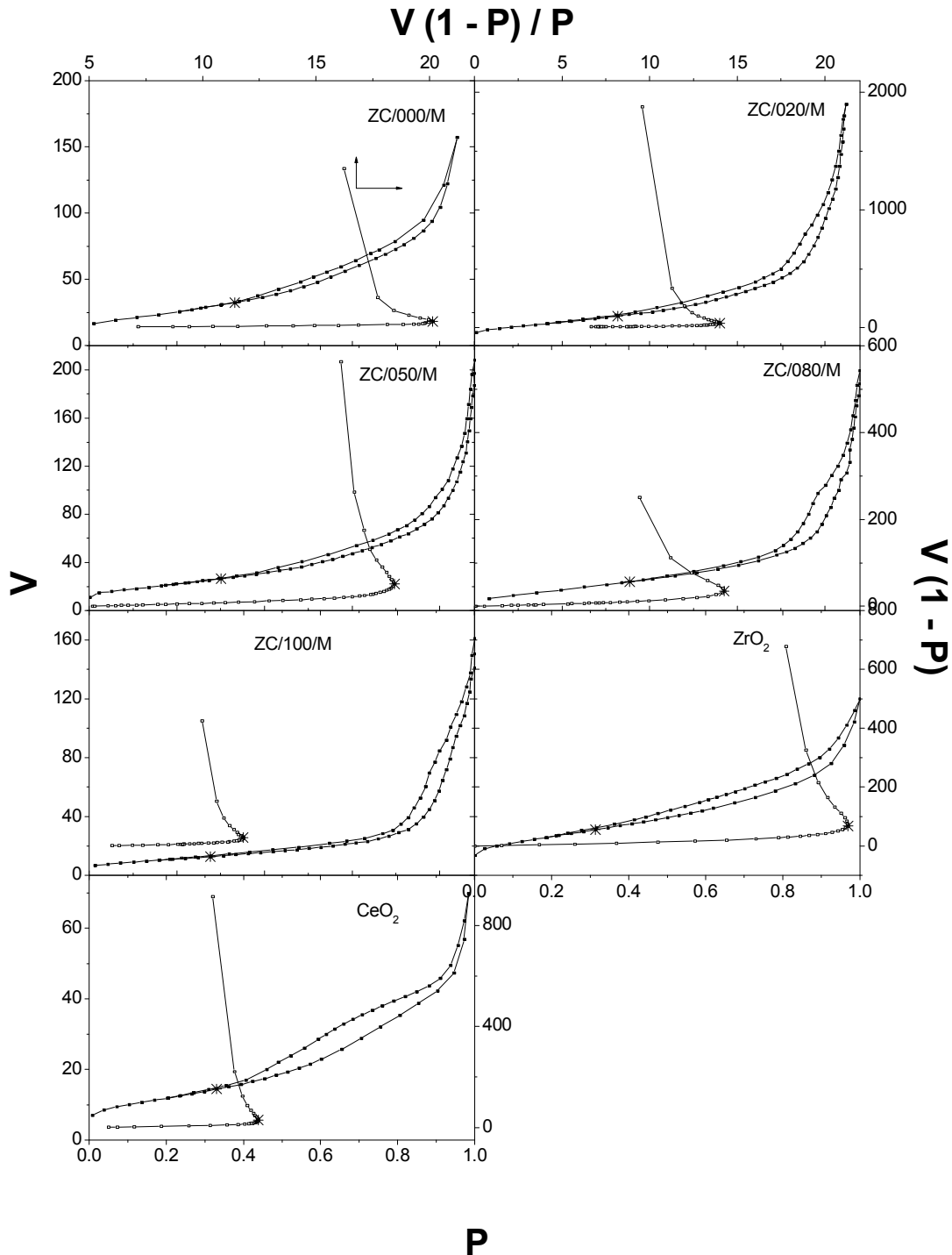
Στο σχήμα 2.21 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης και οι καμπύλες-I των AC/iii/C. Οι μορφές των ισοθέρμων δείχνουν ότι πρόκειται για υλικά που εμφανίζουν την ίδια ακριβώς συμπεριφορά με τα υλικά του σχήματος 2.17 καθώς εμφανίζεται ο τύπος IV με βρόχο υστέρησης H<sub>2</sub> αντιστοιχώντας σε μεσοπορώδη υλικά. Οι ειδικές επιφάνειες, όπως παρατίθενται στους πίνακες 2.5, 2.6, 2.7, μειώνονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο (σχήμα 2.24).

Στο σχήμα 2.22 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης και οι καμπύλες-I των AC/iii/M. Από τις μορφές των ισοθέρμων διαπιστώνουμε ότι όλα τα υλικά είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης H<sub>2</sub>. Πρόκειται, δηλαδή, για μεσοπορώδη υλικά, κάτι που επαληθεύεται από την μορφή της καμπύλης-I της οποίας η αναστροφή είναι οξεία. Οι ειδικές επιφάνειες, όπως παραδίδονται στους πίνακες 2.5, 2.6, 2.7, δείχνουν να μειώνονται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δημήτριο (σχήμα 2.24). Παρατηρούμε ακόμη ότι το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο ενώ παράλληλα μειώνεται η ειδική επιφάνεια. Το πρόδρομο CeO<sub>2</sub> έχει την μικρότερη επιφάνεια από όλα τα μεικτά οξείδια που προκύπτουν μετά από την μηχανοχημική επεξεργασία, αλλά και από τα δυο οξείδια του ζirkονίου –το πρόδρομο και το μηχανοχημικώς επεξεργασμένο- ενώ, αφού επεξεργαστεί μηχανοχημικώς, χάνει μέρος της επιφάνειάς του. Αυτό, σε συνδυασμό με την μεταβολή των επιφανειών, δείχνει ότι η μηχανοχημική επεξεργασία οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας.

Στους πίνακες 2.5, 2.6, 2.7 είναι συγκεντρωμένες οι ειδικές επιφάνειες, οι μοριακοί όγκοι που απαιτούνται για τον σχηματισμό μονοστρώματος και οι όγκοι των πόρων σε σχετική πίεση 0.96cm<sup>3</sup>/g.

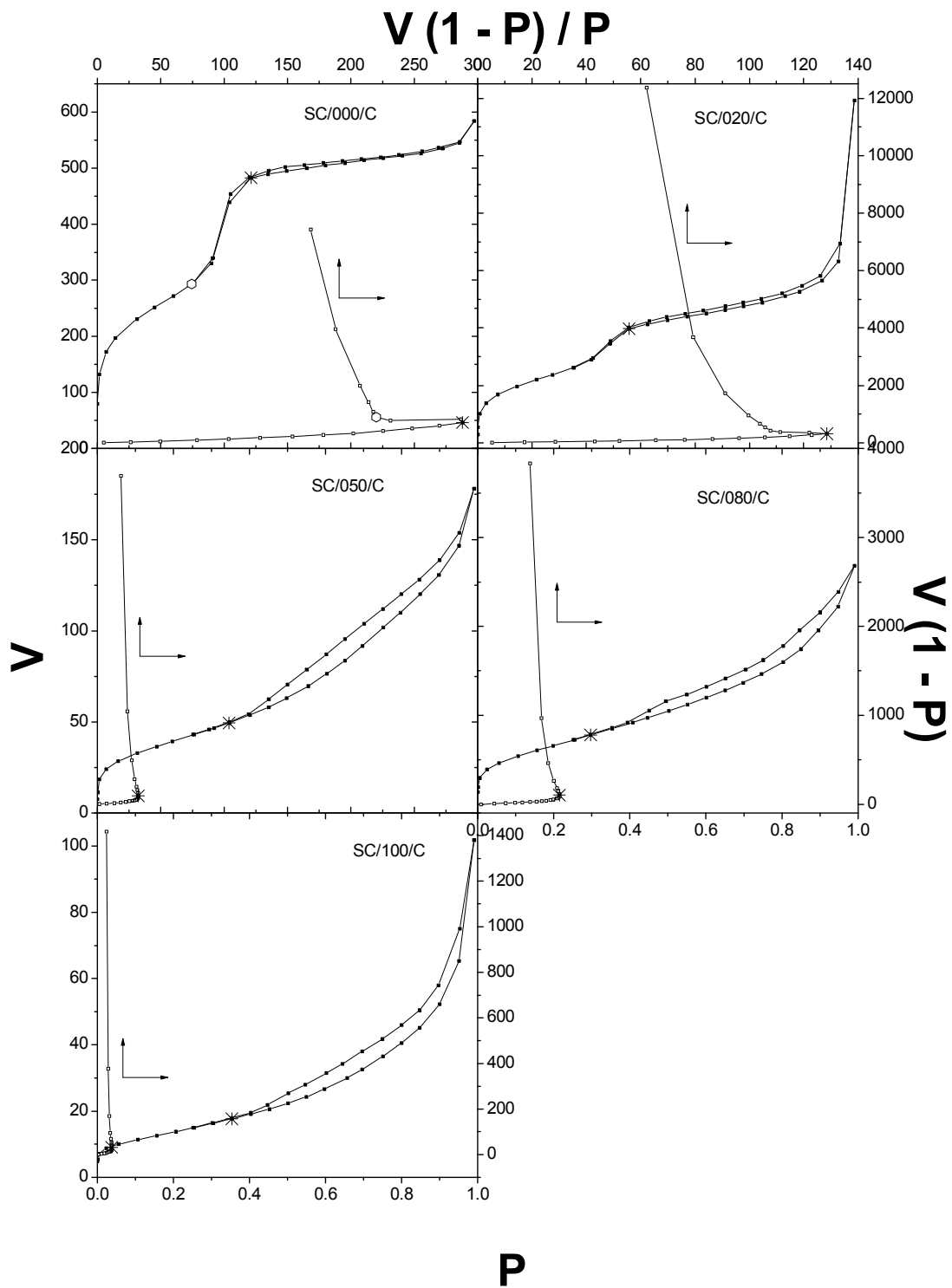
Προκειμένου να υπολογιστούν οι ειδικές επιφάνειες χρησιμοποιήθηκαν δυο μέθοδοι, BET και I-Point. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των δυο μεθόδων φαίνεται στο σχήμα 2.23. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι οι δυο μέθοδοι δίνουν τα ίδια αποτελέσματα, με πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Έτσι, λοιπόν, στα επόμενα διαγράμματα θα γίνει η σύγκριση για τις επιφάνειες των δειγμάτων, με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου-I.

Διαπιστώνουμε ότι οι ειδικές επιφάνειες όλων των δειγμάτων μειώνονται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δημήτριο και συγχρόνως το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυστάλλων αυξάνεται ανεξαρτήτως μεθόδου παρασκευής.

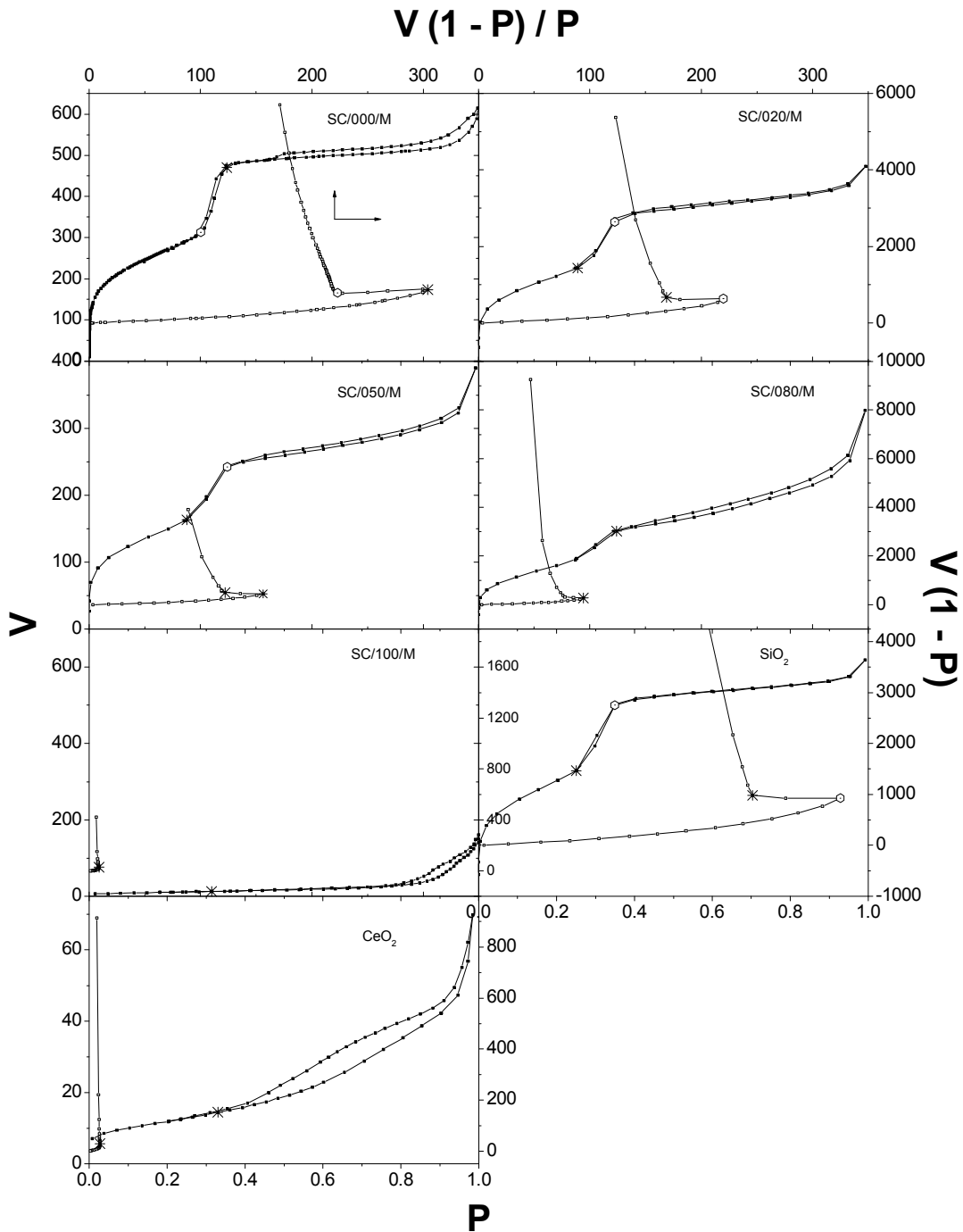


**Σχήμα 2.18.** Γραφική παράσταση των ισόθερων προσρόφησης-εκρόφησης (αριστερός κατακόρυφος και κάτω οριζόντιος άξονας) και των διαγραμμάτων-I (δεξιός κατακόρυφος και πάνω οριζόντιος άξονας) των δειγμάτων  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$  (μηχανοχημεία).

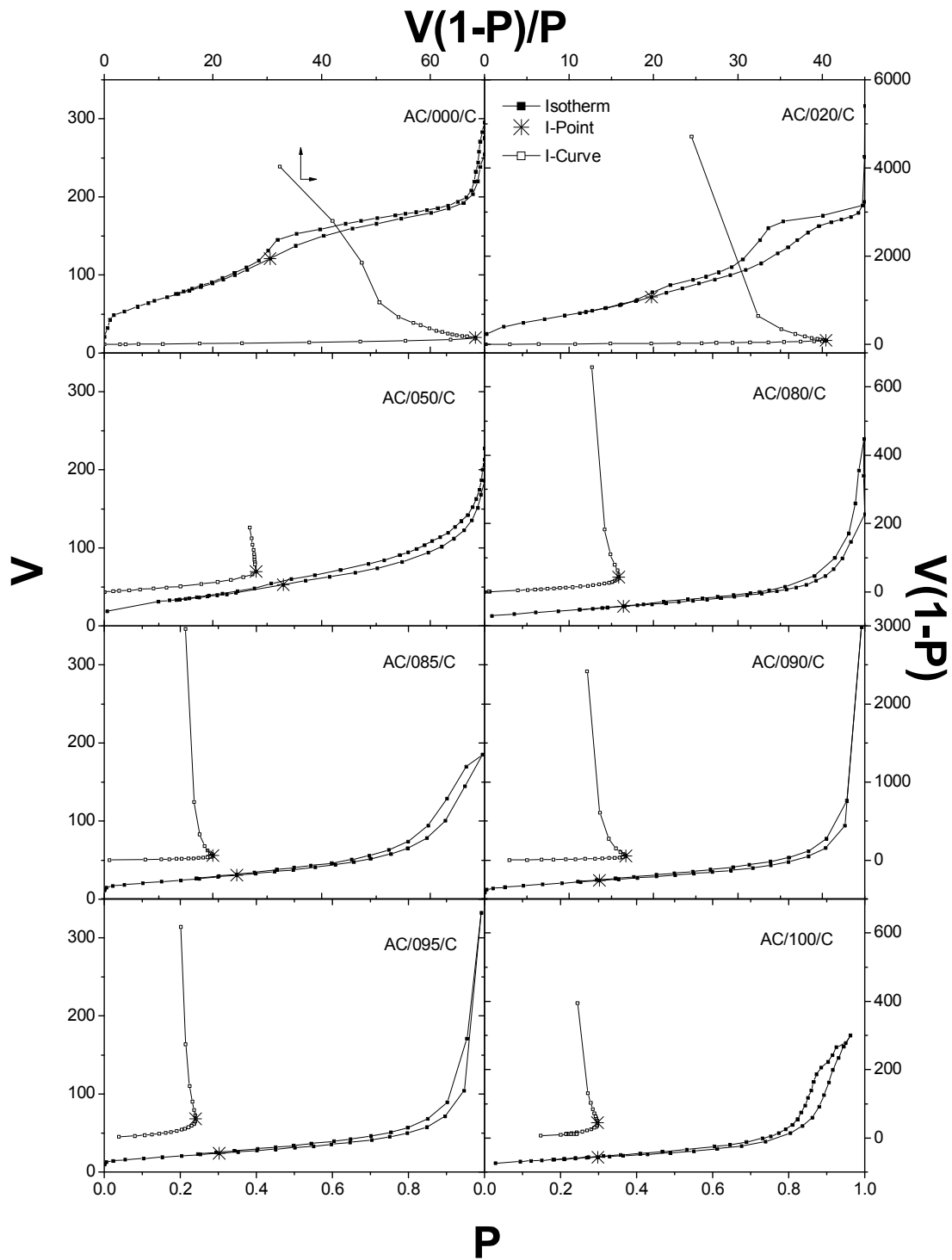




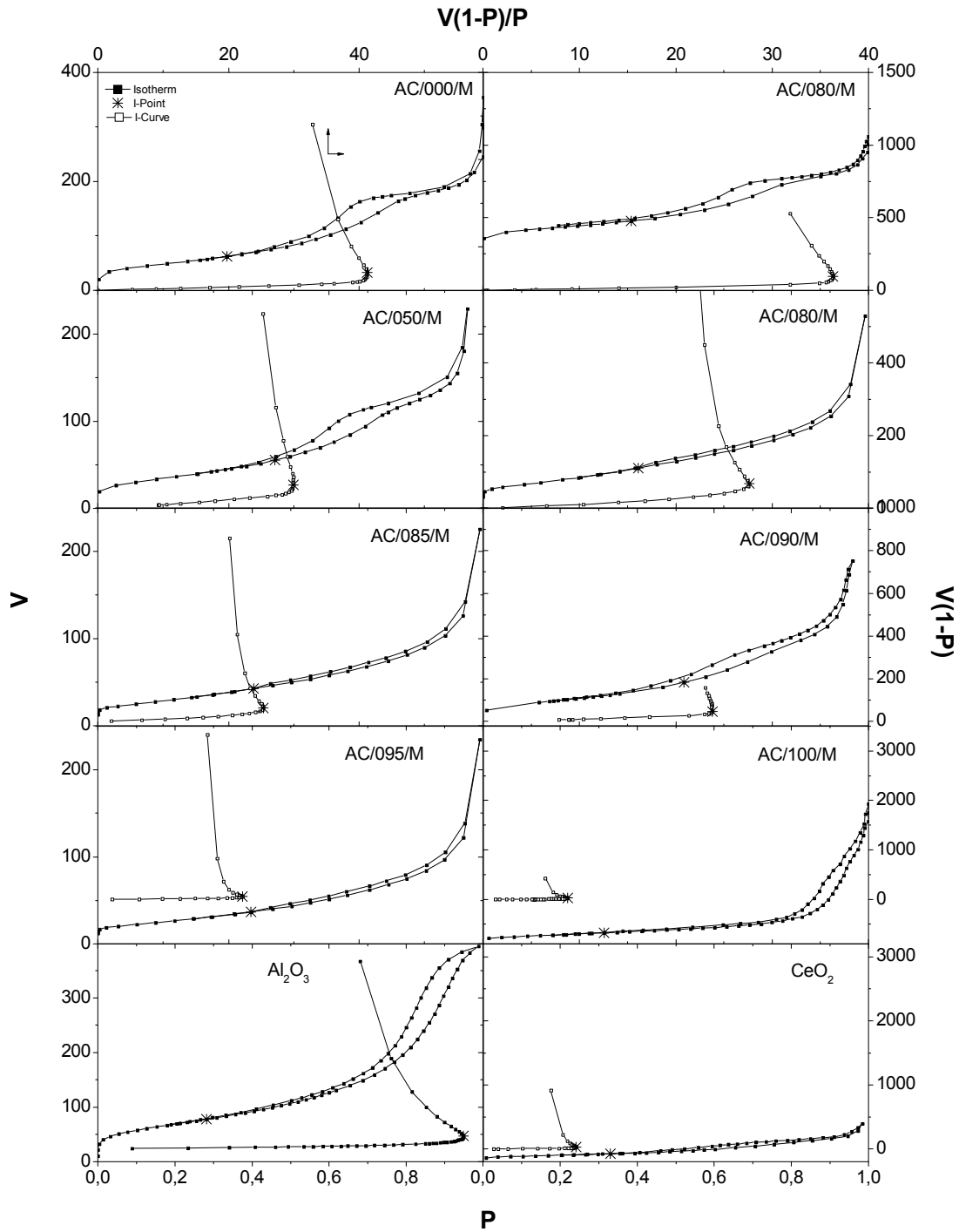
**Σχήμα 2.19.** Γραφική παράσταση των ισόθερων προσρόφησης-εκρόφησης (αριστερός κατακόρυφος και κάτω οριζόντιος άξονας) και των διαγραμμάτων-I (δεξιός κατακόρυφος και πάνω οριζόντιος άξονας) των δειγμάτων  $\text{Si}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$  (συγκαταβύθιση).



**Σχήμα 2.20.** Γραφική παράσταση των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης (αριστερός κατακόρυφος και κάτω οριζόντιος άξονας) και των διαγραμμάτων-I (δεξιός κατακόρυφος και πάνω οριζόντιος άξονας) των δειγμάτων  $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$  (μηχανοχημεία).



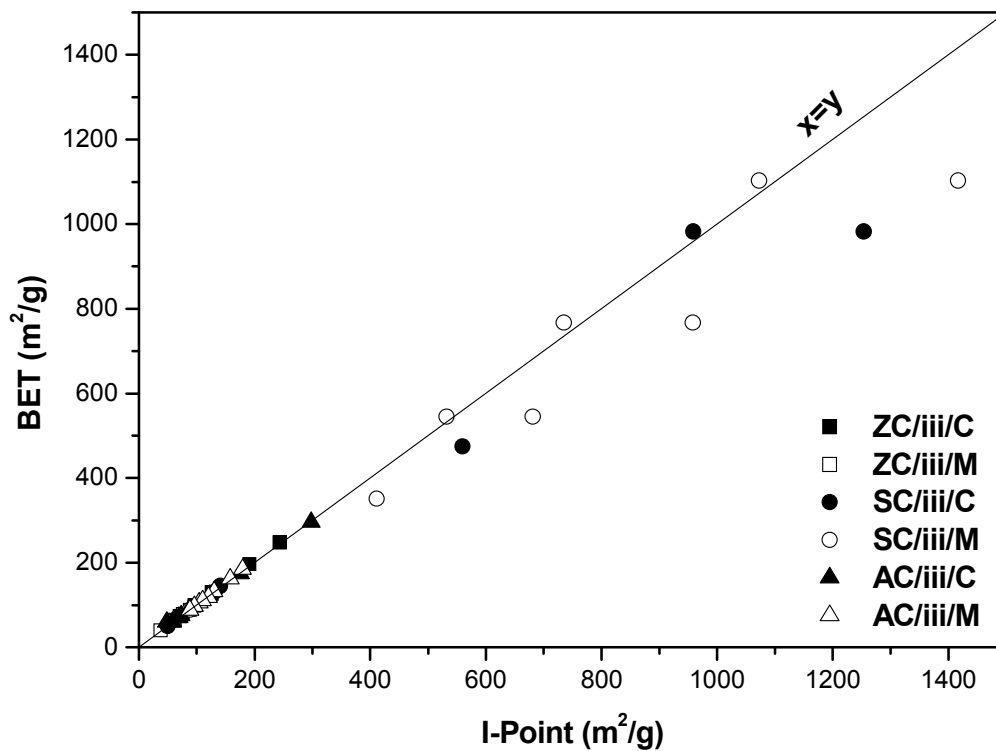
**Σχήμα 2.21.** Γραφική παράσταση των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης (αριστερός κατακόρυφος και κάτω οριζόντιος άξονας) και των διαγραμμάτων-I (δεξιός κατακόρυφος και πάνω οριζόντιος άξονας) των δειγμάτων  $Al_{1-x}Ce_xO_2$  (συγκαταβύθιση).



**Σχήμα 2.22.** Γραφική παράσταση των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης (αριστερός κατακόρυφος και κάτω οριζόντιος άξονας) και των διαγραμμάτων-I (δεξιός κατακόρυφος και πάνω οριζόντιος άξονας) των δειγμάτων  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$  (μηχανοχημεία).

Πίνακας 2.5. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας υλικών με ζιρκόνιο και δημήτριο.

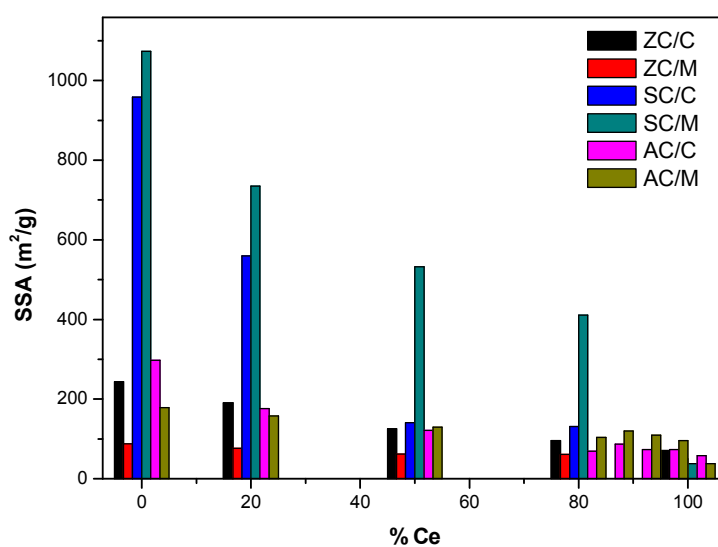
Δείγμα	SSA (m <sup>2</sup> /g)		V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)		V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g) P/P <sub>0</sub> =0.96
	BET	I-Point	BET	I-Point	
ZC/000/C	248	244	56.9	56.0	0.23
ZC/020/C	197	191	45.2	43.8	0.17
ZC/050/C	130	126	29.8	28.9	0.16
ZC/080/C	99	96	22.7	22.0	0.26
ZC/100/C	74	71	17.0	16.3	0.24
ZrO <sub>2</sub>	96	93	22.0	21.3	0.14
ZC/000/M	88	88	20.2	20.2	0.25
ZC/020/M	79	76	18.1	17.4	0.18
ZC/050/M	65	62	14.9	14.2	0.18
ZC/080/M	62	61	14.2	14.0	0.27
ZC/100/M	40	38	9.2	8.7	0.16
CeO <sub>2</sub>	43	42	9.9	9.6	0.09



Σχήμα 2.23. Σύγκριση των επιφανειών που υπολογίζονται με την μέθοδο BET και την μέθοδο-I. Η ευθεία  $x = y$  είναι οδηγός για το μάτι.

Πίνακας 2.6. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας υλικών με πυρίτιο και δημήτριο.

Δείγμα	SSA (m <sup>2</sup> /g)		V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)		V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g) P/P <sub>0</sub> =0.96
	BET	I-Point	BET	I-Point	
SC/000/C	983	959	225.7	220.1	0.86
		1254		287.9	
SC/020/C	475	560	109.0	128.6	0.53
SC/050/C	146	141	35.5	32.4	0.23
SC/080/C	131	131	30.1	30.1	0.18
SC/100/C	51	50	11.7	11.5	0.10
SiO <sub>2</sub>	1103	1073	253.2	246.3	0.41
		1417		325.3	
SC/000/M	979	972	224.7	223.1	0.83
		1325		304.2	
SC/020/M	767	735	176.1	168.7	0.67
		958		219.9	
SC/050/M	545	532	125.1	122.1	0.51
		681		156.3	
SC/080/M	351	411	80.6	94.4	0.40
SC/100/M	40	38	9.2	8.7	0.16
CeO <sub>2</sub>	43	42	9.9	9.6	0.09



Σχήμα 2.24. Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας όλων των υλικών ως συνάρτηση της περιεκτικότητας αυτών σε Ce.

Πίνακας 2.7. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας υλικών με αργίλιο και δημήτριο.

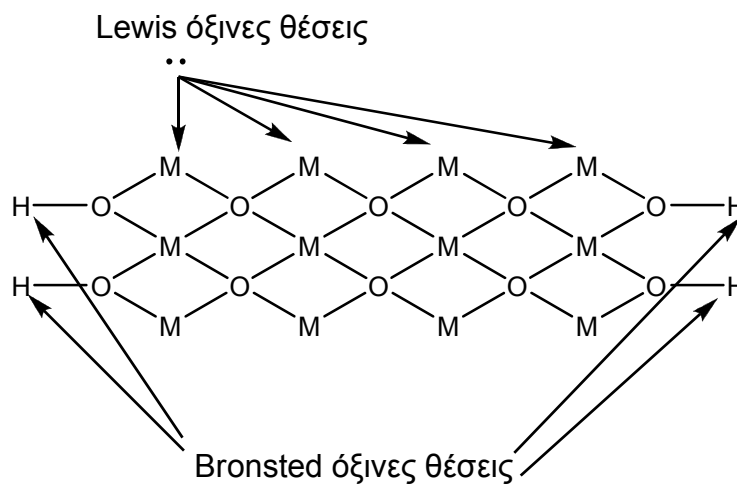
Δείγμα	SSA (m <sup>2</sup> /g)		V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)		V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g) P/P <sub>0</sub> =0.96
	BET	I-Point	BET	I-Point	
AC/000/C	296	298	68.0	68.4	0.32
AC/020/C	185	176	42.5	40.4	0.28
AC/050/C	162	122	37.2	28.0	0.21
AC/080/C	132	69	30.3	15.8	0.17
AC/085/C	106	87	24.3	20.0	0.23
AC/090/C	119	73	27.3	16.8	0.15
AC/095/C	111	73	25.5	16.8	0.17
AC/100/C	97	58	22.3	13.3	0.28
		48		11.0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	252	244	57.9	56.0	0.59
AC/000/M	88	179	43.2	41.1	0.32
AC/020/M	158	158	36.3	36.3	0.28
AC/050/M	130	130	29.8	29.8	0.36
AC/080/M	104	104	23.8	23.9	0.30
AC/085/M	120	120	27.5	27.5	0.20
AC/090/M	110	110	25.3	25.3	0.20
AC/095/M	96	96	22.0	22.0	0.19
AC/100/M	40	38	9.2	8.7	0.16
CeO <sub>2</sub>	43	42	9.9	9.6	0.09

## 2.6. Προσδιορισμός Επιφανειακής Οξύτητας με Θερμοπρογραμματισμένη Εκρόφηση Αμμωνίας.

### 2.6.1. Αρχές Μέτρησης Επιφανειακής Οξύτητας.

Σύμφωνα με τον ορισμό της οξύτητας κατά *Bronsted* και *Lewis* (σχ. 2.25) ένα οξύ παρουσιάζει την τάση να δώσει ένα πρωτόνιο ή να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Αντιθέτως, μια βάση τείνει να δεχθεί ένα πρωτόνιο ή να δώσει ένα ζεύγος

ηλεκτρονίων. Στις επιφάνειες των στερεών υπάρχουν κέντρα, τα οποία εμφανίζουν ακριβώς αυτές τις ιδιότητες και προσδίδουν σε αυτές όξινο ή βασικό χαρακτήρα. Τα κέντρα αυτά έχουν μεγάλη σημασία στην οξινοβασική κατάλυση. Επίσης, σημασία έχει τόσο το πλήθος όσο και η ισχύς των οξινοβασικών θέσεων. Η ισχύς ενός οξέος προσδιορίζεται ως η ικανότητα αυτού να συγκρατεί μια προσροφημένη βάση. Αντιστοίχως, η ισχύς μιας βάσης προσδιορίζεται ως η ικανότητα αυτής να συγκρατεί ένα προσροφημένο οξύ. Για τον προσδιορισμό της οξύτητας των στερεών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας [Tanabe K. 1989].



**Σχήμα 2.25.** Σχηματική αναπαράσταση των όξινων θέσεων σύμφωνα με τους ορισμούς των *Bronsted* και *Lewis*, όπου M είναι το άτομο του μετάλλου, O το άτομο οξυγόνου και H το άτομο του υδρογόνου.

### 2.6.2. Περιγραφή Συστήματος Θερμοπρογραμματισμένης Εκρόφησης Αμμωνίας.

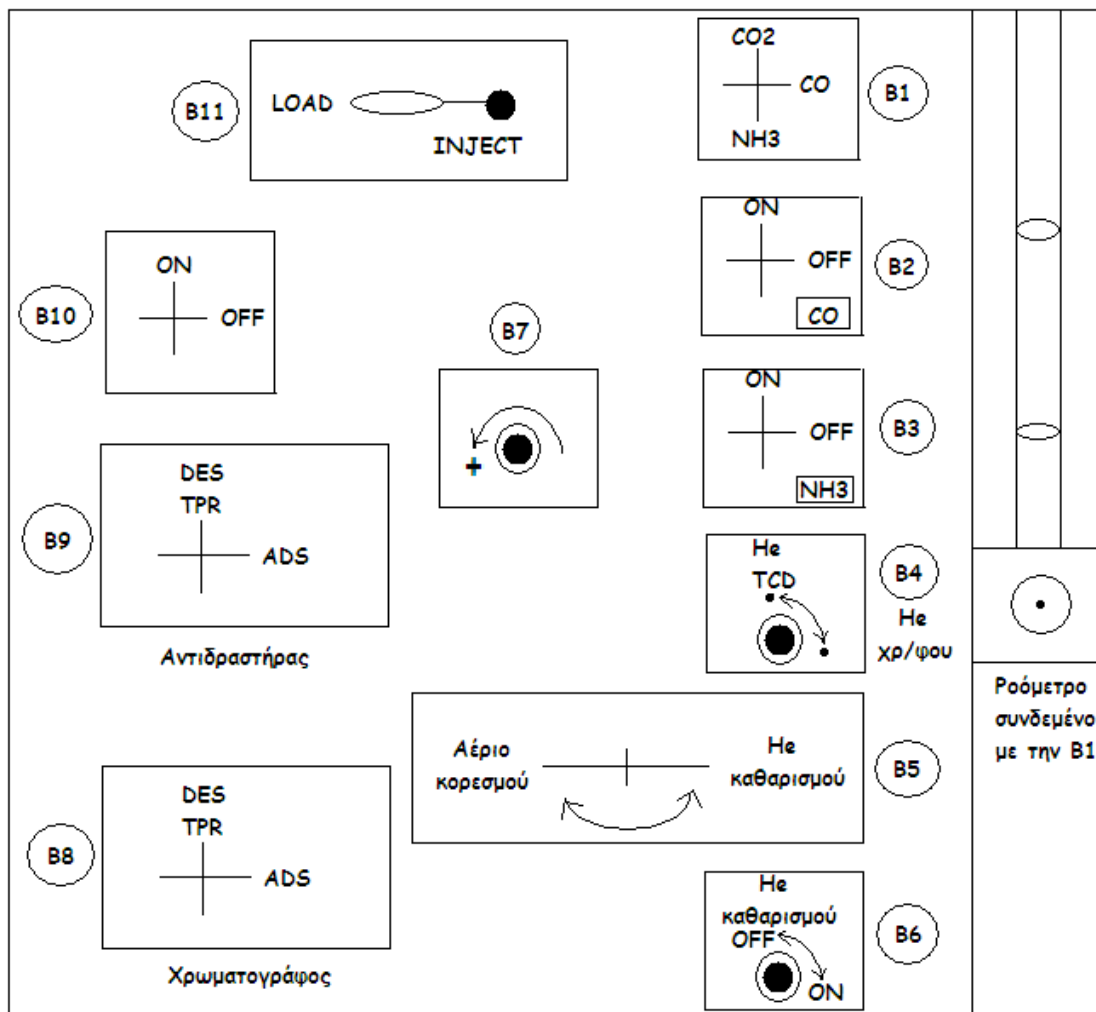
Η διάταξη του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των μετρήσεων φαίνεται στο σχήμα 2.26. Η βαλβίδα B1 μας επιτρέπει να επιλέξουμε το προσροφούμενο αέριο, στην συγκεκριμένη περίπτωση αμμωνία. Οι βαλβίδες B2 και B3 ανοίγουν ή κλείνουν την παροχή του αντίστοιχου αερίου. Η B4 ρυθμίζει την ροή του ηλίου που διέρχεται από τον χρωματογράφο. Η B5 μας επιτρέπει να διοχετεύσουμε στον αντιδραστήρα είτε το ήλιο που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του δείγματος από διάφορες προσροφημένες ουσίες, είτε το αέριο κορεσμού (αμμωνία). Η B6 ανοίγει ή κλείνει την παροχή του ηλίου που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό στον αντιδραστήρα. Η B7 ενεργοποιείται και ρυθμίζει την ροή του προεπιλεγμένου αερίου



κορεσμού για να στείλει μόνο μια ορισμένη δόση. Οι B8 και B9 όταν είναι γυρισμένες στο ADS βραχυκυκλώνουν τους δυο TCD ανιχνευτές του χρωματογράφου, ενώ όταν είναι γυρισμένες στο DES παρεμβάλουν τον αντιδραστήρα μεταξύ των δυο ανιχνευτών. Η B10 χρησιμοποιείται μόνο όταν οι B8 και B9 είναι στη θέση ADS και ανοίγει ή κλείνει την έξοδο του αντιδραστήρα. Χρησιμοποιείται σε θέση OFF όταν θέλουμε να αυξήσουμε την πίεση του αερίου κορεσμού μέσα στον αντιδραστήρα.

Για τη μέτρηση της οξύτητας εφαρμόστηκε η ακόλουθη διαδικασία πέντε (5) σταδίων:

- 1) Καθαρισμός. Το δείγμα θερμαίνεται υπό ροή ηλίου 20mL/min από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος έως τους 400°C με ρυθμό 10°C/min. Η θερμοκρασία διατηρείται εκεί επί 20 λεπτά και στη συνέχεια το δείγμα ψύχεται στους 100°C. Η διαδικασία του καθαρισμού είναι απαραίτητη για να απαλλαγθεί το υλικό από τυχόν προσροφημένες ουσίες και υγρασία.
- 2) Κορεσμός με αμμωνία. Γίνεται κορεσμός σε θερμοκρασία 100°C του στερεού με αέρια αμμωνία υπό πίεση 1.4bar για χρονικό διάστημα 30 λεπτών προκειμένου σε όλες τις όξινες θέσεις της επιφάνειας να προσροφηθούν μόρια αμμωνίας.
- 3) Καθαρισμός – έκλυση (stripping). Ακολουθεί καθαρισμός και έκλυση της φυσικώς προσροφημένης αμμωνίας στην ίδια θερμοκρασία των 100°C υπό ροή ηλίου 50mL/min, έως ότου το χρωματογράφημα επανέλθει στη βασική γραμμή προκειμένου να παραμείνει στο δείγμα μόνο η χημικώς προσροφημένη αμμωνία.
- 4) Εκρόφηση. Ακολουθεί εκρόφηση της χημικώς προσροφημένης αμμωνίας και συλλογή της σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Σε αυτό το στάδιο εφαρμόζουμε θέρμανση υπό ροή ηλίου 10°C/min από τους 100°C έως τους 500°C με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10°C/min. Η θερμοκρασία παραμένει στους 500°C για 20 λεπτά. Ακολούθως, το δείγμα ψύχεται στους 100°C σε διάστημα 20 λεπτών. Καθ' όλη τη διάρκεια της εκρόφησης η αμμωνία που ελευθερώνεται διέρχεται μέσω ενός ανιχνευτή TCD και συλλέγεται σε πρότυπο διάλυμα HCl γνωστής συγκέντρωσης και όγκου. Το σήμα στον ανιχνευτή TCD μας δίνει το προφίλ της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης της αμμωνίας.
- 5) Τιτλοδότηση. Γίνεται τιτλοδότηση του διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH και δείκτη ερυθρό του αιθυλίου και υπολογίζεται η ποσότητα του HCl που δεν εξουδετερώθηκε από την εκροφηθείσα αμμωνία. Ο αριθμός των όξινων θέσεων υπολογίζεται θεωρώντας ότι προσροφάται ένα μόριο αμμωνίας σε κάθε όξινη θέση.



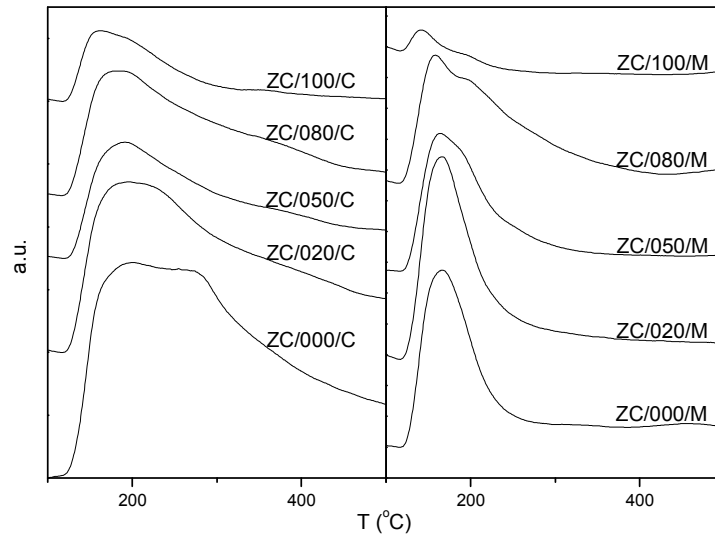
Σχήμα 2.26. Σχηματική αναπαράσταση του πίνακα ελέγχου του συστήματος θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης.

### 2.6.3. Πειραματικά Αποτελέσματα TPD/ $\text{NH}_3$ .

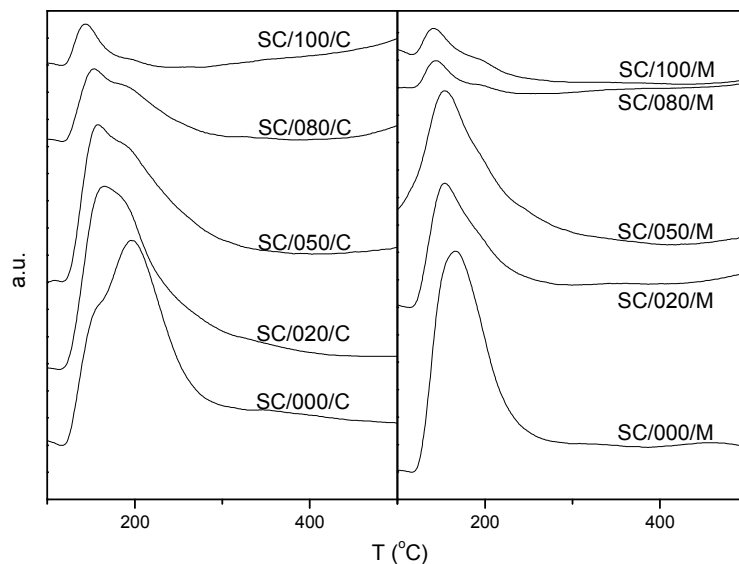
Στα σχήματα 2.27-2.29 φαίνονται τα προφίλ της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας για τα ZC, SC και AC, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι οι όξινες θέσεις είναι ασθενείς, καθώς η εκρόφηση της προσροφημένης αμμωνίας γίνεται σε θερμοκρασίες μέχρι τους  $300^\circ\text{C}$ . Επίσης, βλέπουμε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δημήτριο σταδιακά μειώνεται η θερμοκρασία στην οποία η κύρια κορυφή εκρόφησης εμφανίζει μέγιστο. Αυτό δηλώνει ότι η ισχύς των όξινων θέσεων μειώνεται με την περιεκτικότητα σε δημήτριο.

Οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές βρέθηκαν μετά από αποσυνέλιξη (deconvolution) και προσομοίωση αυτών με γκαουσιανές συναρτήσεις και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.8. Ο λόγος των επιφανειών των δυο κορυφών δίνει την

αναλογία των όξινων θέσεων στις δυο θερμοκρασίες (Πίνακας 2.9). Παρατηρούμε ότι μόνο ένα υλικό σε κάθε ομάδα δειγμάτων εμφανίζει δυο (2) κορυφές εκρόφησης με εξαίρεση την ομάδα SC/iii/C που δύο κορυφές εμφανίζουν δυο δείγματα. Η συμπεριφορά αυτή δεν μπορεί να συσχετιστεί με κάποια παράμετρο των υλικών, όπως η περιεκτικότητα σε κάποιο από τα μέταλλα, και δεν μπορούμε να βγάλουμε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.

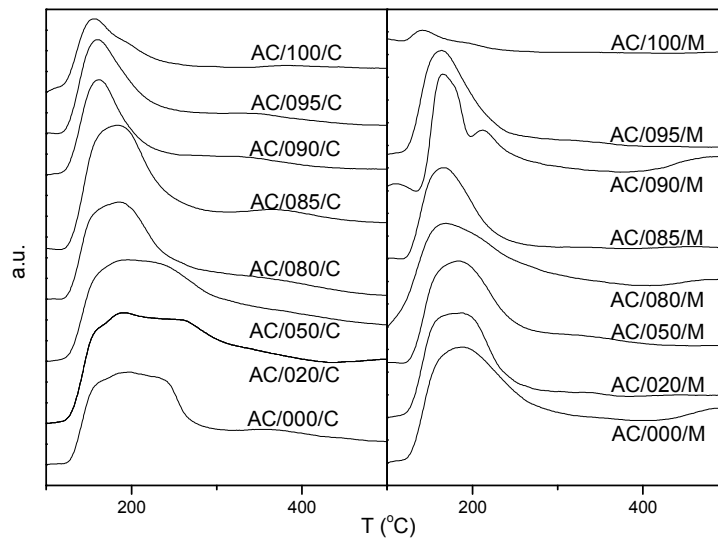


**Σχήμα 2.27.** Προφίλ θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας των δειγμάτων  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  ( $x= 1.0, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0$ ) που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (αριστερά) και μηχανοχημική ανάμειξη (δεξιά).

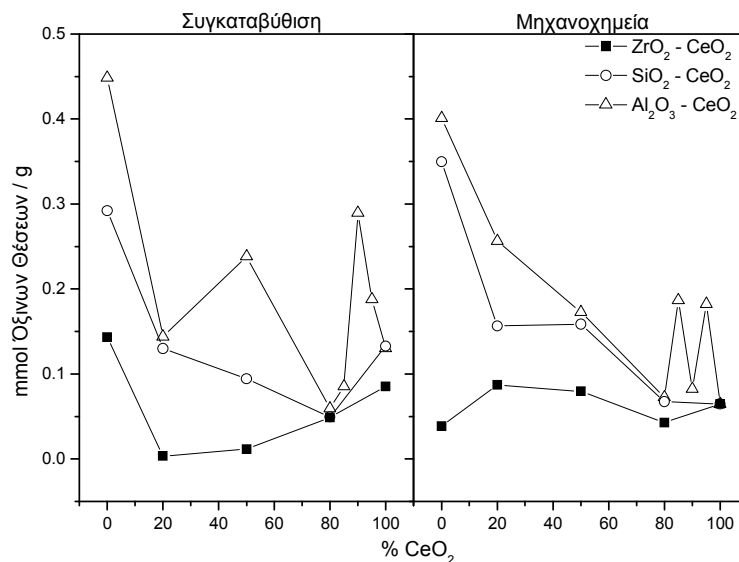


**Σχήμα 2.28.** Προφίλ θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας των δειγμάτων  $Si_{1-x}Ce_xO_2$  ( $x= 1.0, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0$ ) που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (αριστερά) και μηχανοχημική ανάμειξη (δεξιά).

Στο σχήμα 2.30 φαίνονται γραφικά οι όξινες θέσεις ανά μονάδα μάζας (g) και στο σχήμα 2.31 παρουσιάζονται γραφικά οι όξινες θέσεις ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{m}^2$ ). Παρατηρούμε ότι με όποιον από τους δυο τρόπους και αν εκφράσουμε την οξύτητα και ανεξαρτήτως της μεθόδου σύνθεσης τα υλικά που περιέχουν αργίλιο έχουν μεγαλύτερη οξύτητα σε όλο το εύρος περιεκτικότητας δημητρίου, ενώ αυτά που περιέχουν ζirkόνιο έχουν την μικρότερη οξύτητα.



**Σχήμα 2.29.** Προφίλ θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας των δειγμάτων  $\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$  ( $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0$ ) που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (αριστερά) και μηχανοχημική ανάμειξη (δεξιά).

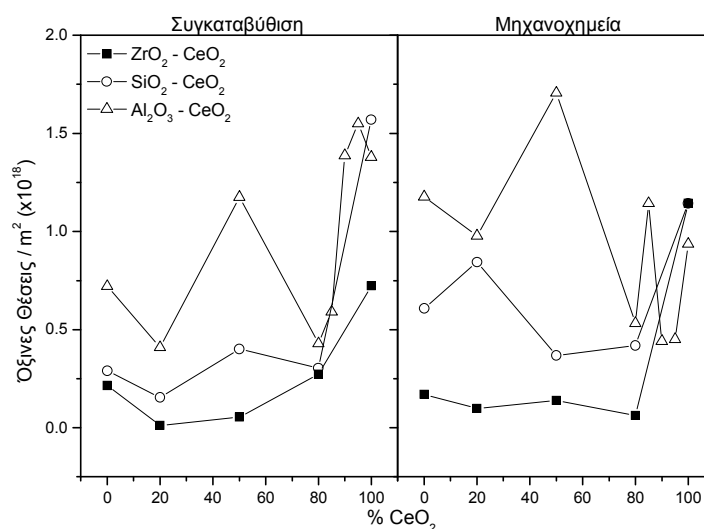


**Σχήμα 2.30.** Γραφική παράσταση των όξινων θέσεων ανά μονάδα μάζας (g) των υλικών που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (αριστερά) και με μηχανοχημική ανάμειξη (δεξιά).

Πίνακας 2.8. Θερμοκρασίες μεγίστων στα προφίλ εκρόφησης NH<sub>3</sub> (TPD/NH<sub>3</sub>) για όλα τα δείγματα.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)
ZC/100/C	162 / -	ZC/100/M*	142 / -
ZC/080/C	183 / -	ZC/080/M	158 / 200
ZC/050/C	191 / -	ZC/050/M	164 / -
ZC/020/C	196 / -	ZC/020/M	166 / -
ZC/000/C	201 / 257	ZC/000/M	167 / -
SC/100/C	143 / -	SC/100/M*	142 / -
SC/080/C	153 / 194	SC/080/M	143 / -
SC/050/C	158 / 210	SC/050/M	154 / -
SC/020/C	165 / -	SC/020/M	154 / -
SC/000/C	144 / 195	SC/000/M	166 / -
AC/100/C	156 / -	AC/100/M*	142 / -
AC/095/C	161 / -	AC/095/M	163 / -
AC/090/C	162 / -	AC/090/M	165 / 213
AC/085/C	184 / -	AC/085/M	166 / -
AC/080/C	185 / -	AC/080/M	169 / -
AC/050/C	191 / -	AC/050/M	184 / -
AC/020/C	193 / 253	AC/020/M	188 / -
AC/000/C	197 / -	AC/000/M	190 / -

\*Τα τρία (3) αυτά δείγματα συμβολίζονται διαφορετικά, αλλά πρόκειται για το ίδιο αρχικό δείγμα CeO<sub>2</sub>.



Σχήμα 2.31. Γραφική παράσταση των οξινων θέσεων ανά μονάδα επιφάνειας (m<sup>2</sup>) των υλικών που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση (αριστερά) και με μηχανοχημική ανάμειξη (δεξιά).

**Πίνακας 2.9.** Λόγος της επιφάνειας της 1<sup>ης</sup> κορυφής προς την 2<sup>η</sup> κορυφή εκρόφησης, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο.

%Ce	ZC/iii/C	ZC/iii/M	SC/iii/C	SC/iii/M	AC/iii/C	AC/iii/M
100	1:1	1:1*	1:1	1:1*	1:1	1:1*
95	-	-	-	-	1:1	1:1
90	-	-	-	-	1:1	1:0.9
85	-	-	-	-	1:1	1:1
80	1:1	1:2.3	1:2.6	1:1	1:1	1:1
50	1:1	1:1	1:2	1:1	1:6.3	1:1
20	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
0	1:0.07	1:1	1:15.7	1:1	1:1	1:1

\*Τα τρία (3) αυτά δείγματα συμβολίζονται διαφορετικά, αλλά πρόκειται για το ίδιο αρχικό δείγμα CeO<sub>2</sub>.

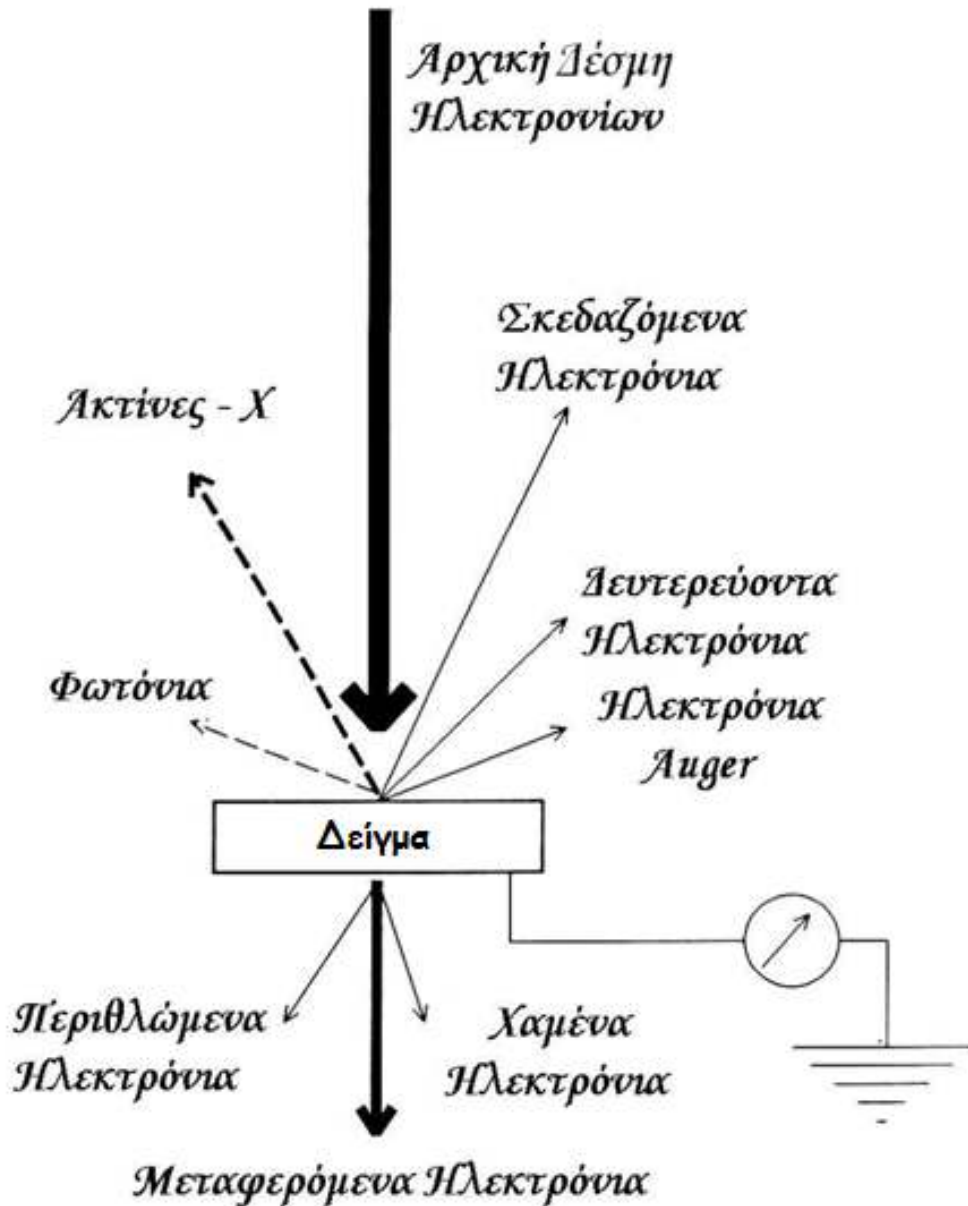
## 2.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

### 2.7.1. Αρχές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας.

Με τον όρο ηλεκτρονική μικροσκοπία εννοούμε την λήψη μικροφωτογραφιών κάποιου δείγματος υπό εξαιρετικά υψηλή μεγέθυνση με χρήση κατάλληλης δέσμης ηλεκτρονίων. Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης ηλεκτρονίων, αντί φωτός, έγκειται στη δυνατότητα πολύ υψηλής μεγέθυνσης, επιτρέποντάς μας να διακρίνουμε πολύ περισσότερες λεπτομέρειες, που δεν είναι διακριτές με την χρήση φωτός. Η διακριτική ικανότητα ενός σύγχρονου ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM (Scanning Electron Microscope: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης), είναι ~3nm και ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης, TEM (Transmission Electron Microscope: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης), είναι ~0.2nm [Flegler S. L. 1993].

Το πρώτο βήμα στην διαδικασία των απεικονίσεων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι η παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων από κατάλληλη πηγή. Η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων έλκεται από την άνοδο, συγκεντρώνεται από κατάλληλο φακό και κατόπιν εστιάζεται σε μια πολύ μικρή περιοχή του δείγματος από τον αντικειμενικό φακό. Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπήσει το δείγμα, αρχίζει μια πολύπλοκη σειρά αλληλεπιδράσεων, η οποία οδηγεί στην παραγωγή δευτερευόντων ηλεκτρονίων από το δείγμα, τα οποία

συλλέγονται από τον ανιχνευτή, μετατρέπονται σε ηλεκτρικό δυναμικό και ενισχύονται. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται στο σχήμα 2.32.



Σχήμα 2.32. Η αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα στην ηλεκτρονική μικροσκοπία παράγει μια πληθώρα ανιχνεύσιμων σημάτων [Moulijjn J. A. 1993].

### 2.7.2. Πειραματικά Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Στο σχήμα 2.33 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των υλικών ZC/iii/C και ZC/iii/M. Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα αποτελούνται από τραχείες και λείες επιφάνειες και δεν εμφανίζουν κάποια ιδιαίτερη μορφολογία είτε τα υλικά παρασκευαστούν με συγκαταβύθιση των δυο μετάλλων είτε με

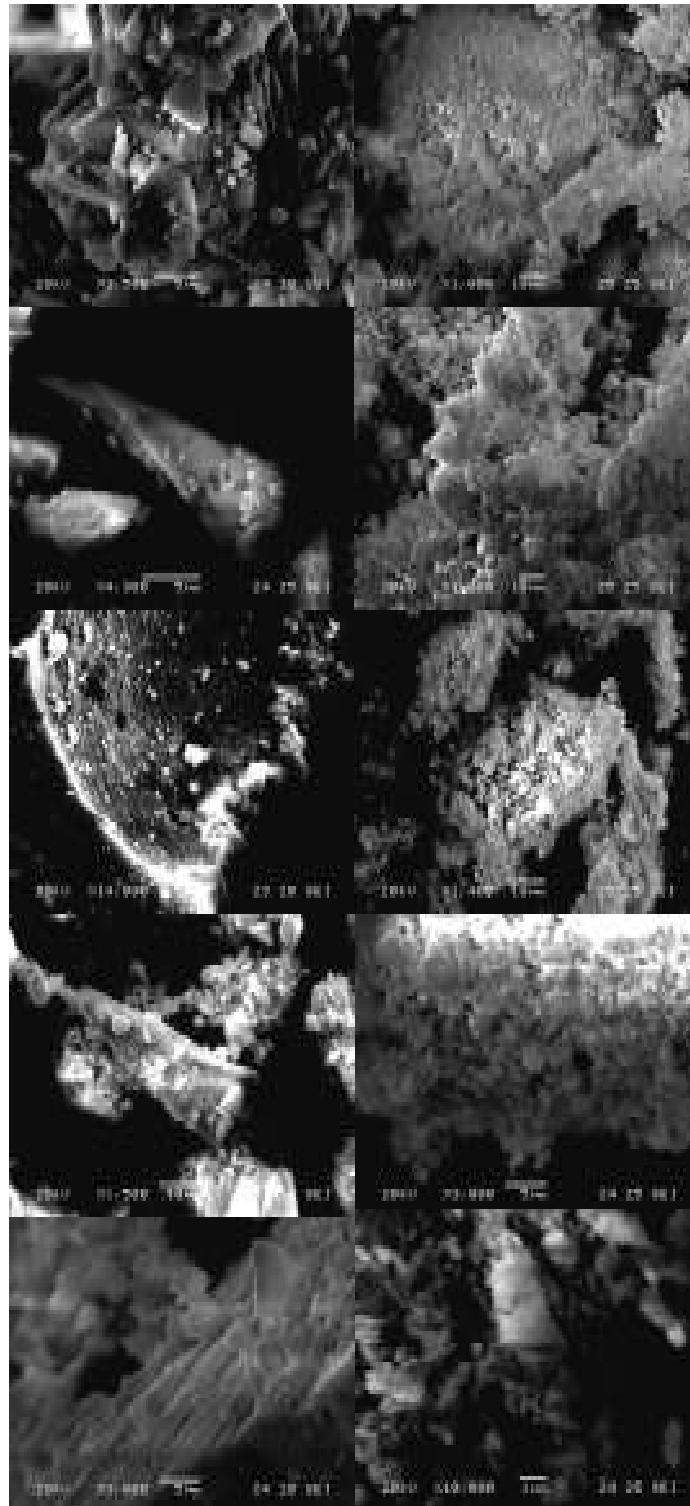
μηχανοχημική ανάμειξη των δυο αντίστοιχων οξειδίων. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις στις οποίες εμφανίζονται πιο σαφείς μορφές, όπως στην περίπτωση του ZC/020/C και του ZC/080/C, όπου βλέπουμε να εμφανίζονται σωματίδια με σχήμα δυο τριγώνων με την βάση του ενός να βρίσκεται κάτω από την κορυφή του άλλου.

Στο σχήμα 2.34 υπάρχουν τοποθετημένες με την ίδια διάταξη οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των υλικών SC/iii/C και SC/iii/M. Παρατηρούμε και εδώ ότι κυριαρχούν τραχείες και λείες επιφάνειες χωρίς κάποια γενική μορφολογία με εξαίρεση το SC/050/C, που δείχνει να είναι φυλλόμορφο, και το SC/050/M, στο οποίο εμφανίζονται σωματίδια με λείες βαθμιδωτές επιφάνειες.

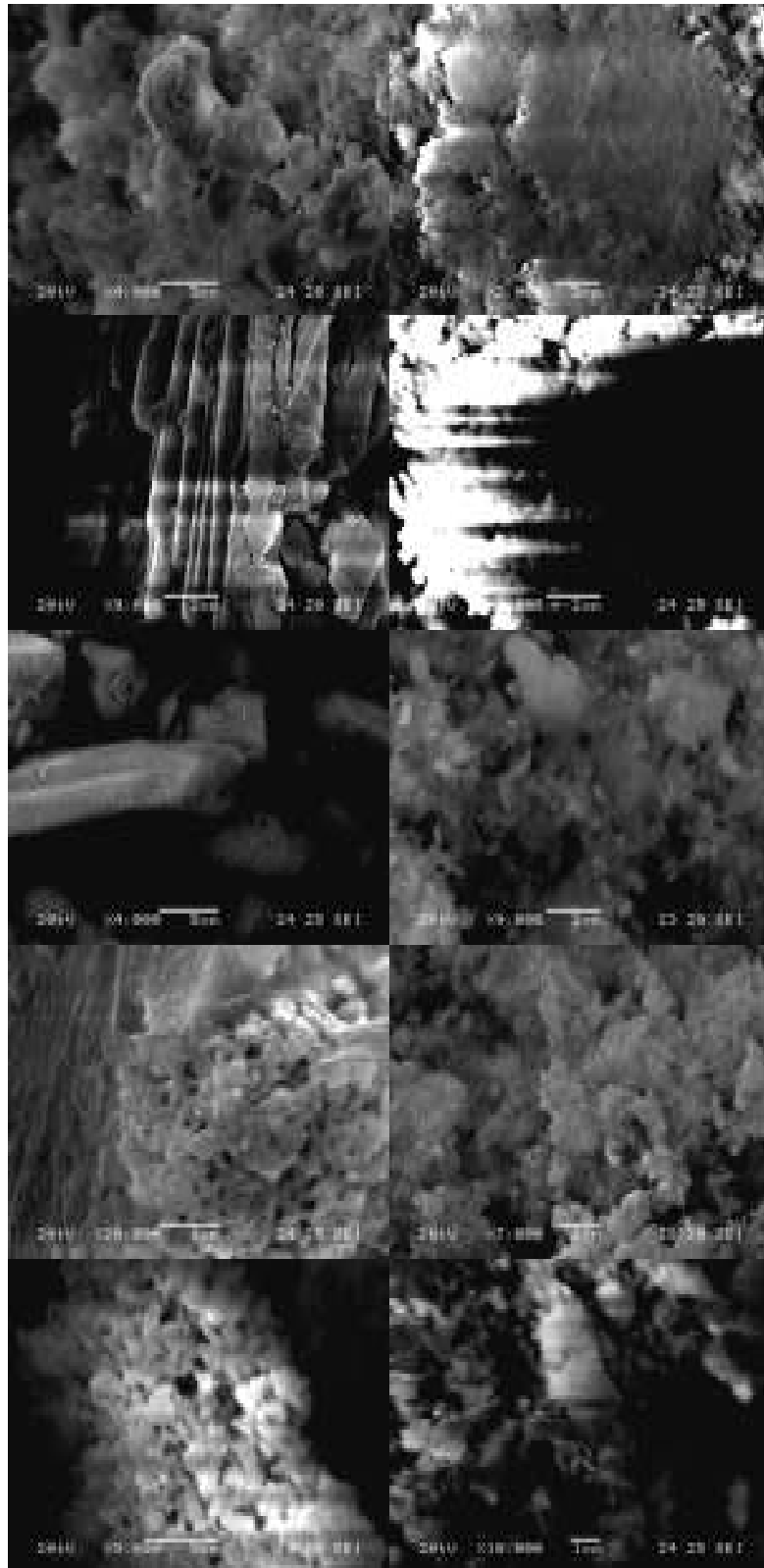
Το σχήμα 2.35 παρουσιάζει τις αντίστοιχες φωτογραφίες των υλικών AC/iii/C και AC/iii/M. Η μορφολογία τους είναι ίδια με τις άλλες τέσσερις ομάδες υλικών, δηλαδή τραχείες και λείες επιφάνειες. Εξαιρέσεις σε αυτές τις δυο ομάδες υλικών είναι το AC/020/C, που εμφανίζει ορισμένα κυλινδρικά σωματίδια με λείες επιφάνειες, και το AC/020/M, που παρουσιάζει σωματίδια σε σχήμα κώνου. Το υλικό AC/100/M είναι κοινό και στις τρεις ομάδες των μηχανοχημικώς επεξεργασμένων οξειδίων και βλέπουμε ότι εμφανίζει σωματίδια με μορφή διπλής πυραμίδας.

Κατά την λήψη των φωτογραφιών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έγινε και στοιχειακή ανάλυση, EDS (Energy Dispersive Spectrometer), με ακτίνες-X. Για όλα τα υλικά ελέγχθηκε το φάσμα EDS σε πέντε (5) σημεία. Στον πίνακα 2.10 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μέσων όρων των πέντε στοιχειακών αναλύσεων για το κάθε δείγμα. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι σε όλα τα υλικά, ανεξαρτήτως μεθόδου σύνθεσης και συνδυασμού μετάλλων, η επιφάνεια εμφανίζεται εμπλουτισμένη σε δημήτριο και ελλιπής σε οξυγόνο σε σύγκριση με το δεύτερο μέταλλο. Στα υλικά που δεν περιέχουν καθόλου δημήτριο, αλλά μόνο ζirkόνιο ή πυρίτιο ή αργίλιο, η αναλογία μετάλλου/οξυγόνου ταυτίζεται με την θεωρητική. Ίδια ταύτιση μεταξύ θεωρητικής και πειραματικής αναλογίας εμφανίζεται και για το δείγμα που αποτελείται μόνο από δημήτριο. Τα αποτελέσματα αυτά που δείχνουν τον ποσοτικό εμπλουτισμό της επιφάνειας σε Ce παριστάνονται γραφικά στο σχήμα 2.36. Ο εμπλουτισμός εκφράζεται ως ο λόγος της πειραματικής αναλογίας προς τη θεωρητική αναλογία του οξυγόνου ή του δημητρίου ως προς το ζirkόνιο, το πυρίτιο και το αργίλιο.

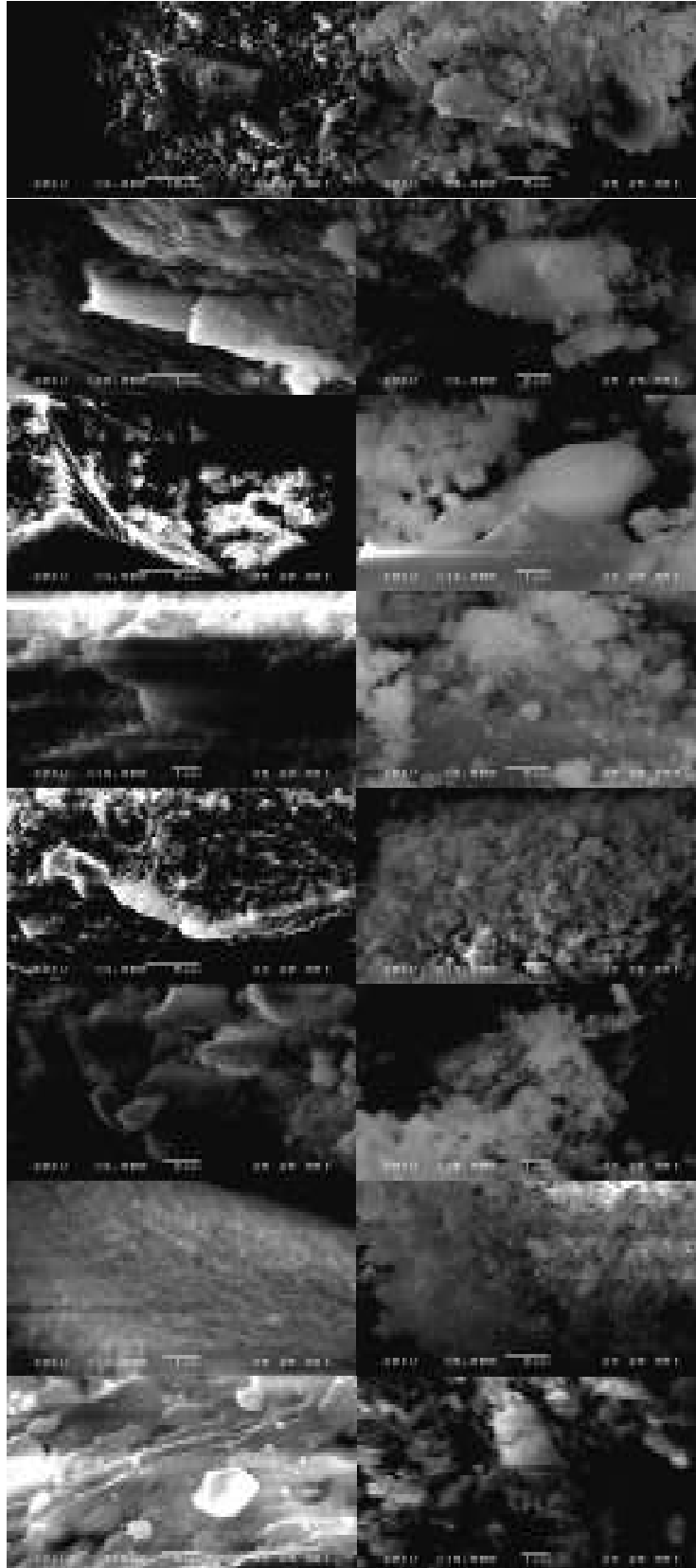




**Σχήμα 2.33.** Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υλικών ZC. Από επάνω προς τα κάτω έχουμε τα ZC/000, ZC/020, ZC/050, ZC/080 και ZC/100. Οι φωτογραφίες στα αριστερά αντιστοιχούν στα ZC/iii/C, ενώ αυτές στα δεξιά αντιστοιχούν στα ZC/iii/M.



**Σχήμα 2.34.** Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υλικών SC. Από επάνω προς τα κάτω έχουμε τα SC/000, SC/020, SC/050, SC/080 και SC/100. Οι φωτογραφίες στα αριστερά αντιστοιχούν στα SC/iii/C, ενώ αυτές στα δεξιά αντιστοιχούν στα SC/iii/M.



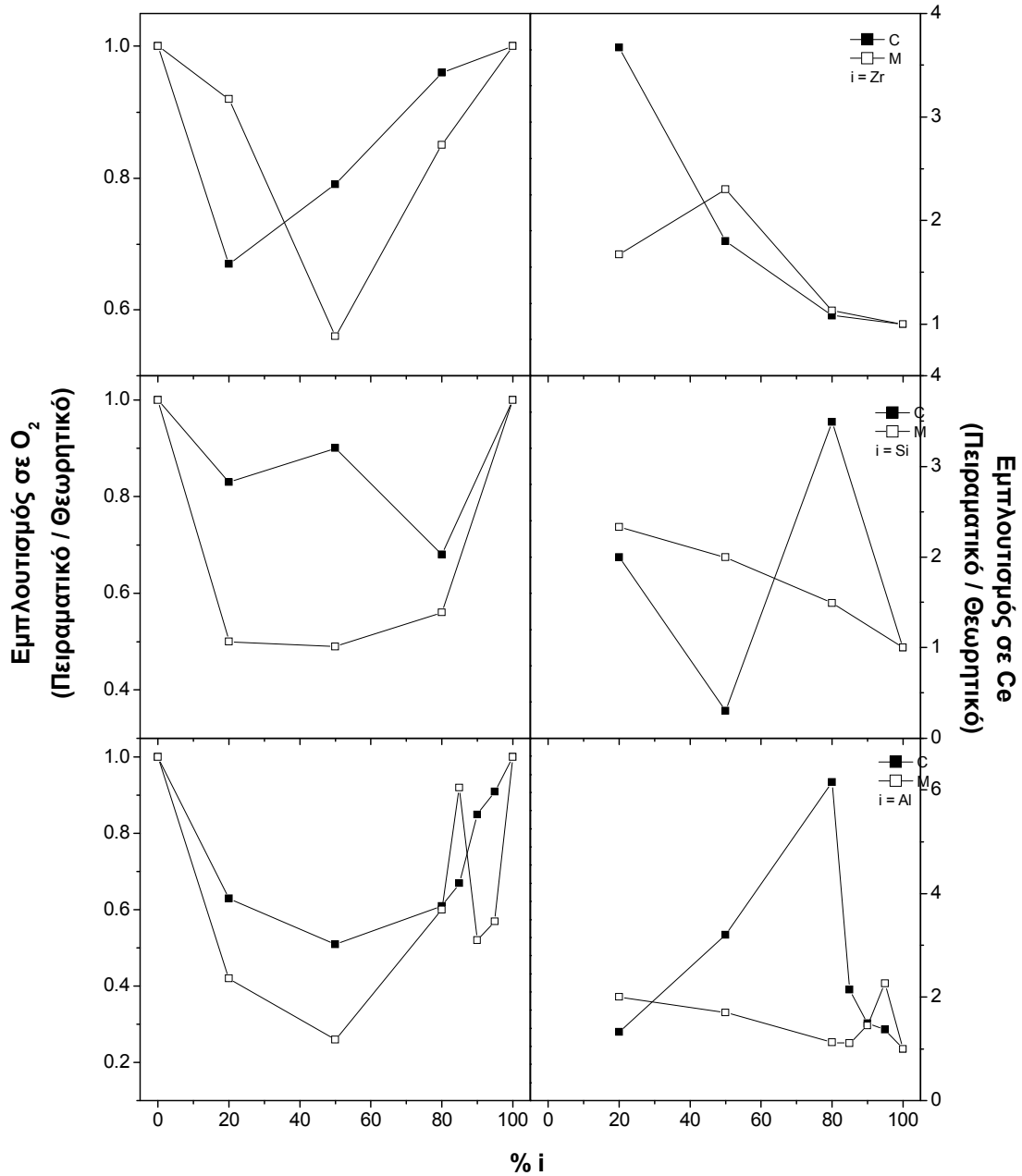
**Σχήμα 2.35.** Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υλικών AC. Από επάνω προς τα κάτω έχουμε τα AC/000, AC/020, AC/050, AC/080 και AC/100. Οι φωτογραφίες στα αριστερά αντιστοιχούν στα AC/iii/C, ενώ αυτές στα δεξιά αντιστοιχούν στα AC/iii/M.

Πίνακας 2.10. Στοιχειακή αναλογία M:Ce:O, όπου M είναι Zr, Si, Al, στα υλικά μετά από ανάλυση EDS.

	Θεωρητική			EDS					
	Zr	Ce	O	Συγκαταβύθιση			Μηχανοχημεία		
	Zr	Ce	O	Zr	Ce	O	Zr	Ce	O
<b>ZC/000</b>	1	0	2.0	1	0	2.0	1	0	2.0
<b>ZC/020</b>	1	0.3	2.5	1	1.1	1.6	1	0.5	2.2
<b>ZC/050</b>	1	1.0	4.0	1	1.8	3.1	1	2.3	2.2
<b>ZC/080</b>	1	4.0	10.0	1	4.2	9.1	1	4.4	8.0
<b>ZC/100</b>	0	1.0	2.0	0	1.0	2.0	*0	*1.0	*2.0
	Si	Ce	O	Si	Ce	O	Si	Ce	O
<b>SC/000</b>	1	0	2.0	1	0	2.0	1	0	2.0
<b>SC/020</b>	1	0.3	2.5	1	0.6	2.0	1	0.7	1.2
<b>SC/050</b>	1	1.0	4.0	1	1.3	3.5	1	2.0	1.9
<b>SC/080</b>	1	4.0	10.0	1	13.6	6.4	1	5.8	5.3
<b>SC/100</b>	0	1.0	2.0	0	1.0	2.0	*0	*1.0	*2.0
	Al	Ce	O	Al	Ce	O	Al	Ce	O
<b>AC/000</b>	1	0	1.5	1	0	1.5	1	0	1.5
<b>AC/020</b>	1	0.3	2.5	1	0.4	1.5	1	0.6	1.0
<b>AC/050</b>	1	1.0	4.0	1	3.2	2.0	1	1.7	1.0
<b>AC/080</b>	1	4.0	10.0	1	24.0	5.7	1	4.4	5.6
<b>AC/085</b>	1	5.7	13.3	1	12.0	9.0	1	6.2	12.3
<b>AC/090</b>	1	9.0	20.0	1	14.9	18.9	1	14.5	11.5
<b>AC/095</b>	1	19.0	40.0	1	21.9	29.9	1	36.1	18.8
<b>AC/100</b>	0	1.0	2.0	0	1.0	2.0	*0	*1.0	*2.0

\* Πρόκειται για το ίδιο δείγμα που, αναλόγως της ομάδας καταλυτών, συμβολίζεται με διαφορετικό τρόπο.

Πρόκειται για το ίδιο αρχικό δείγμα  $CeO_2$ .



**Σχήμα 2.36.** Γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης EDS. Αριστερά: Εμπλουτισμός της επιφάνειας σε οξυγόνο. Δεξιά: Εμπλουτισμός σε δημήτριο. Ο οριζόντιος άξονας παριστάνει την ποσοστιαία περιεκτικότητα του μεικτού οξειδίου σε ζirkόνιο, πυρίτιο και αργίλιο, αντίστοιχα από επάνω προς τα κάτω. Με το σύμβολο C αναφέρονται τα υλικά που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση και με το σύμβολο M τα υλικά που παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη.









## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

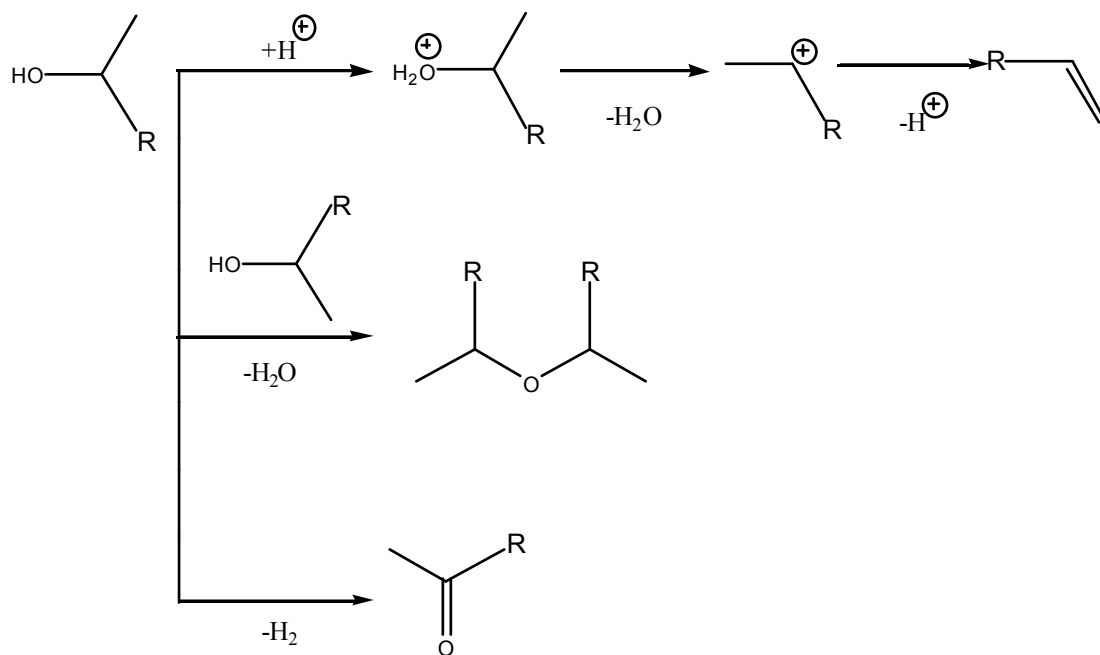
## Καταλυτική Δραστηκότητα

### 3.1. Καταλυτική Διάσπαση Αλκοολών.

Επιλέξαμε αυτή την αντίδραση γιατί σε παλαιότερα πειράματα διαπιστώθηκε η εμφάνιση φαινομένων ανώμαλης διάχυσης κατά την διάσπαση αλκοολών από καταλύτες που περιέχουν ζιρκόνιο και δημήτριο. Οι αλκοόλες, υπό την επίδραση διαφόρων καταλυτών μπορούν είτε να αφυδατωθούν προς αλκένια είτε να αφυδρογονωθούν προς κετόνες ή αλδεΐδες. Υπό συνθήκες δε χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης είναι δυνατό δυο μόρια αλκοόλης να αντιδράσουν με απώλεια ενός μορίου ύδατος προς τον αντίστοιχο αιθέρα. Η αφυδάτωση καταλύεται από όξινους καταλύτες, ενώ η αφυδρογόνωση από βασικούς ή οξειδοαναγωγικούς καταλύτες.

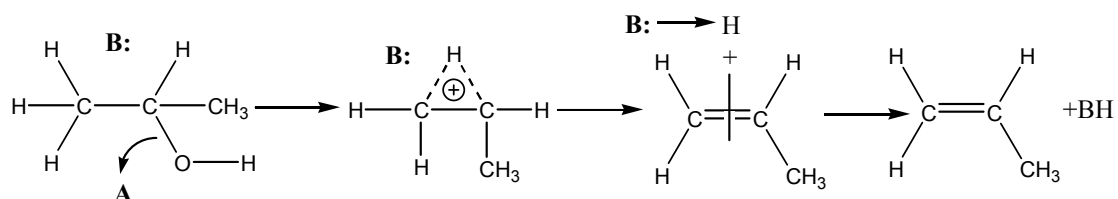
Ειδικά η ισοπροπανόλη, που αποτελεί και αντικείμενο της παρούσας μελέτης, μετά από αφυδάτωση ενός μορίου, καταλήγει σε προπένιο, ενώ μέσω αφυδάτωσης μεταξύ δυο μορίων δίνει δισοπροπυλαιθέρα. Εάν δε προκληθεί αφυδρογόνωση, το προϊόν είναι ακετόνη. Σε εξαιρετικά σπάνιες περιπτώσεις μπορούν να ανιχνευθούν και άλλα προϊόντα [Hasan M. A. 2002, Zaki M. I. 2000, Tomczak D. C. 1994]. Το ίδιο ισχύει και για την ισοβουτανόλη, που επίσης μελετήθηκε και η οποία, μετά από αφυδάτωση

ενός μορίου, καταλήγει σε βουτένιο, ενώ μέσω αφυδρογόνωσης, το προϊόν είναι βουτανόνη. Συνήθως δεν παρατηρείται αφυδάτωση μεταξύ δυο μορίων προς αιθέρα. Οι μηχανισμοί με τους οποίους γίνονται αυτές οι χημικές μετατροπές φαίνονται στο σχήμα 3.1. Έχουν γίνει προσπάθειες να συσχετιστεί η οξύτητα, καθώς και η βασικότητα των καταλυτών με τα προϊόντα αφυδάτωσης ή/και αφυδρογόνωσης. Έχει βρεθεί ότι η αναλογία της παραγόμενης ακετόνης σε σχέση με το προπένιο εξαρτάται από τη βασικότητα του καταλύτη. Αντιθέτως, η ταχύτητα σχηματισμού του προπενίου οφείλεται στην οξύτητα του καταλύτη [Abello M. C. 2001].

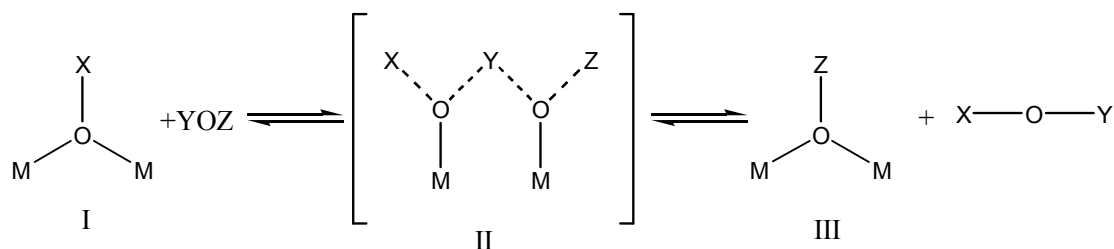


**Σχήμα 3.1.** Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάσπαση δευτεροταγών αλκοολών.

Έχουν προταθεί δυο γενικοί μηχανισμοί για τον τρόπο με τον οποίο ένας μεικτός οξειδωτικός καταλύτης δρα κατά την αφυδάτωση των αλκοολών. Το 1966, οι *Pinens* και *Manassen* [Pines A. 1966] ανέφεραν ότι λαμβάνει χώρα μια trans απόσπαση ατόμου υδρογόνου από το β-άτομο άνθρακα σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό



ο οποίος απαιτεί την παρουσία ζεύγους όξινης (A) και βασικής (B) θέσης. Αργότερα, το 1984, οι *Moravek* και *Kraus* [Moravek V. 1984] πρότειναν πως τα δραστικά κέντρα είναι οι επιφανειακές όξινες ομάδες. Σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές, οι αλληλεπιδράσεις αλκοολών, αιθέρων και νερού με την επιφάνεια του οξειδίου μπορούν να εξηγηθούν με την παραδοχή του σχηματισμού μιας σταθερής επιφανειακής ομάδας, όπως είναι τα επιφανειακά αλκοξείδια ή τα επιφανειακά υδροξύλια. Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να περιγραφούν με τον ακόλουθο μηχανισμό:



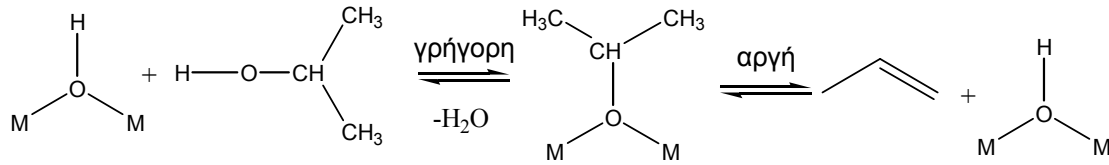
Το II αποτελεί ασταθές ενδιάμεσο, τα σύμβολα X, Y, Z αντιστοιχούν σε άτομα υδρογόνου ή ομάδες αλκυλίων και το M αντιστοιχεί στο μέταλλο. Διάφορες αντιδράσεις που ακολουθούν το παραπάνω σχήμα δίνονται στον πίνακα 3.1. Στον μηχανισμό αυτό παρά την παρουσία της όξινης θέσης Bronsted (όταν το X είναι H), το ένα από τα δυο άτομα του μετάλλου δρα ως όξινη θέση Lewis. Έτσι, δεν είναι απαραίτητη η διάκριση των όξινων θέσεων σε Bronsted και Lewis όσον αφορά την αφυδάτωση [Moravek V. 1984].

**Πίνακας 3.1.** Αντιδράσεις που περιγράφονται από το παραπάνω γενικό σχήμα.

X	Y	Z	Τύπος Αντίδρασης
H	H	H	(α) Ανταλλαγή οξυγόνου σε νερό
H	R	H	(β) Ανταλλαγή οξυγόνου σε αλκοόλη
H	H	R	(γ) Εκτόπιση νερού από αλκοόλη
R	H	H	(δ) Εκτόπιση αλκοόλης από νερό
R <sup>1</sup>	H	R <sup>2</sup>	(ε) Εκτόπιση αλκοόλης από άλλη αλκοόλη
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	H	(ς) Σχηματισμός αιθέρα
H	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(ζ) Μετατροπή αιθέρα σε αλκοόλη
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	(η) Ανταλλαγή αλκυλίου (transalkylation)

Η αλκοόλη προσροφάται στο οξείδιο με υποκατάσταση των επιφανειακών υδροξυλίων και απομάκρυνση νερού, που περιέχει το άτομο οξυγόνου και ένα

τουλάχιστον άτομο υδρογόνου από την επιφάνεια του οξειδίου, σχηματίζοντας επιφανειακό αλκοξείδιο ως ενδιάμεσο προϊόν. Τέλος, από το επιφανειακό αυτό αλκοξείδιο απομακρύνεται το αλκένιο, δημιουργώντας ξανά την επιφανειακή υδροξυλομάδα.



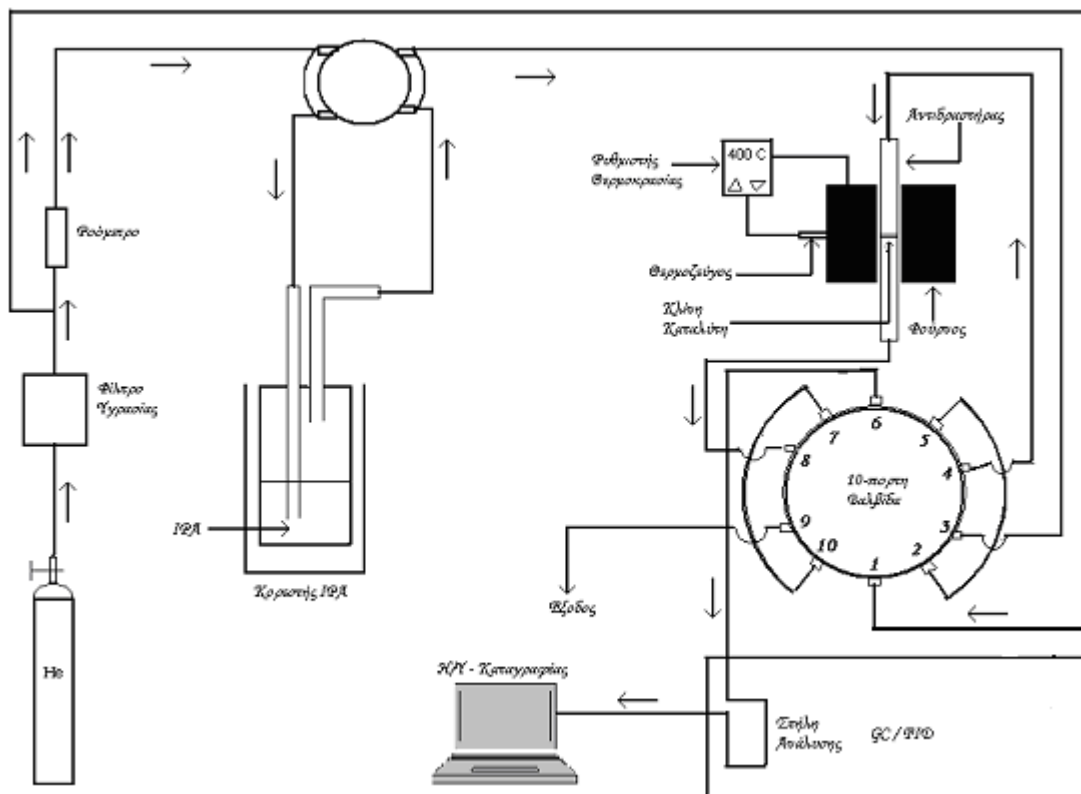
Η αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η αέρια χρωματογραφία. Γνωρίζοντας τους χρόνους απόκρισης του κάθε προϊόντος της αντίδρασης και μετρώντας τις επιφάνειες των κορυφών του χρωματογραφήματος μπορούμε να υπολογίσουμε την απόδοση του καταλύτη ως προς το κάθε ένα από τα προϊόντα ξεχωριστά, αλλά και την συνολική μετατροπή.

### 3.2. Πειραματικά Αποτελέσματα Καταλυτικής Διάσπασης Ισοπροπανόλης και Ισοβουτανόλης.

#### 3.2.1. Περιγραφή του Καταλυτικού Συστήματος.

Για την μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας εμβολικής ροής με σταθερή κλίνη καταλύτη. Το σύστημα φαίνεται στο σχήμα 3.2. Ως αδρανές αέριο χρησιμοποιήθηκε το He, το οποίο, αφού διέλθει από μια υγροσκοπική στήλη για τη συγκράτηση της υγρασίας, ακολουθεί δυο πορείες. Η πρώτη πορεία διέρχεται από τον χρωματογράφο ως φέρον αέριο και στη συνέχεια εισέρχεται σε μια δεκάπορτη βαλβίδα μέσω της θέσης 1 αυτής συμπαρασύροντας είτε τα μόρια που βρίσκονται μεταξύ των θέσεων 2 και 5, δηλαδή τα αντιδρώντα, είτε τα μόρια που βρίσκονται μεταξύ των θέσεων 7 και 10, δηλαδή τα προϊόντα. Ο παγιδευμένος όγκος είναι ίσος με  $1\text{cm}^3$ . Η δεύτερη πορεία διέρχεται από ροόμετρο για τη ρύθμιση της ροής και στη συνέχεια από κορεστή αλκοόλης, ο οποίος διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$  για την ισοπροπανόλη και  $42^\circ\text{C}$  για την ισοβουτανόλη, συμπαρασύροντας ατμούς της αντίστοιχης αλκοόλης. Οι θερμοκρασίες αυτές προκύπτουν από εφαρμογή της σχέσης Antoine. Ακολούθως, μέσω των θέσεων 3 και 4 κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα όπου συμβαίνουν οι αντιδράσεις αφυδάτωσης ή/και αφυδρογόνωσης.

Ο αντιδραστήρας είναι αυλωτός από πυριτικό γυαλί (quartz) με εσωτερική διάμετρο 1cm και τοποθετείται στο κέντρο φούρνου, του οποίου η θερμοκρασία ρυθμίζεται από θερμοστάτη με ακρίβεια  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Στην κλίνη του αντιδραστήρα τοποθετείται τέτοια ποσότητα καταλύτη, ώστε, αναλόγως με την πυκνότητα του κάθε υλικού, να σχηματίζεται κλίνη ύψους 0.5cm. Η θερμοκρασία του καταλύτη ελέγχεται με θερμοζεύγος τύπου AlNi/AICr σε επαφή με την κλίνη του αντιδραστήρα. Για την ανάλυση τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος FISONS GC-9130 εφοδιασμένος με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID) και στήλη ανάλυσης DB-WAX.



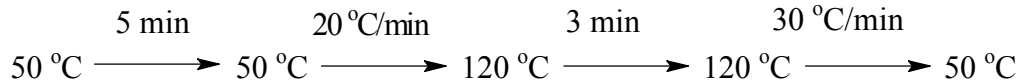
Σχήμα 3.2. Αναπαράσταση του καταλυτικού συστήματος ισοπροπανόλης.

### 3.2.2. Συνθήκες Εκτέλεσης των Πειραμάτων.

Η ροή του φέροντος αερίου (He) μέσω της χρωματογραφικής στήλης ήταν σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης στα 60 mL/min. Ο όγκος του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στην κλίνη ήταν  $0.4\text{cm}^3$ . Επειδή οι καταλύτες δεν είχαν την ίδια πυκνότητα επιλέξαμε να κάνουμε τις καταλυτικές δοκιμές με σταθερή κλίνη και όχι με σταθερή μάζα καταλύτη. Αυτή η επιλογή αντιστοιχεί σε σταθερή ταχύτητα χώρου ( $\text{h}^{-1}$ )

που είναι ίση με το αντίστροφο του χρόνου παραμονής και υπολογίζεται από τον λόγο της ροής προς τον όγκο του δείγματος. Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία η ταχύτητα χώρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 9000h<sup>-1</sup>.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του χρωματογράφου ρυθμίστηκε ως εξής:



για την ισοπροπανόλη και με αρχική θερμοκρασία τους 40°C για την ισοβουτανόλη. Μετά την ολοκλήρωση της κάθε ανάλυσης, αφού σταθεροποιηθεί ο φούρνος στην επόμενη επιθυμητή θερμοκρασία, επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία.

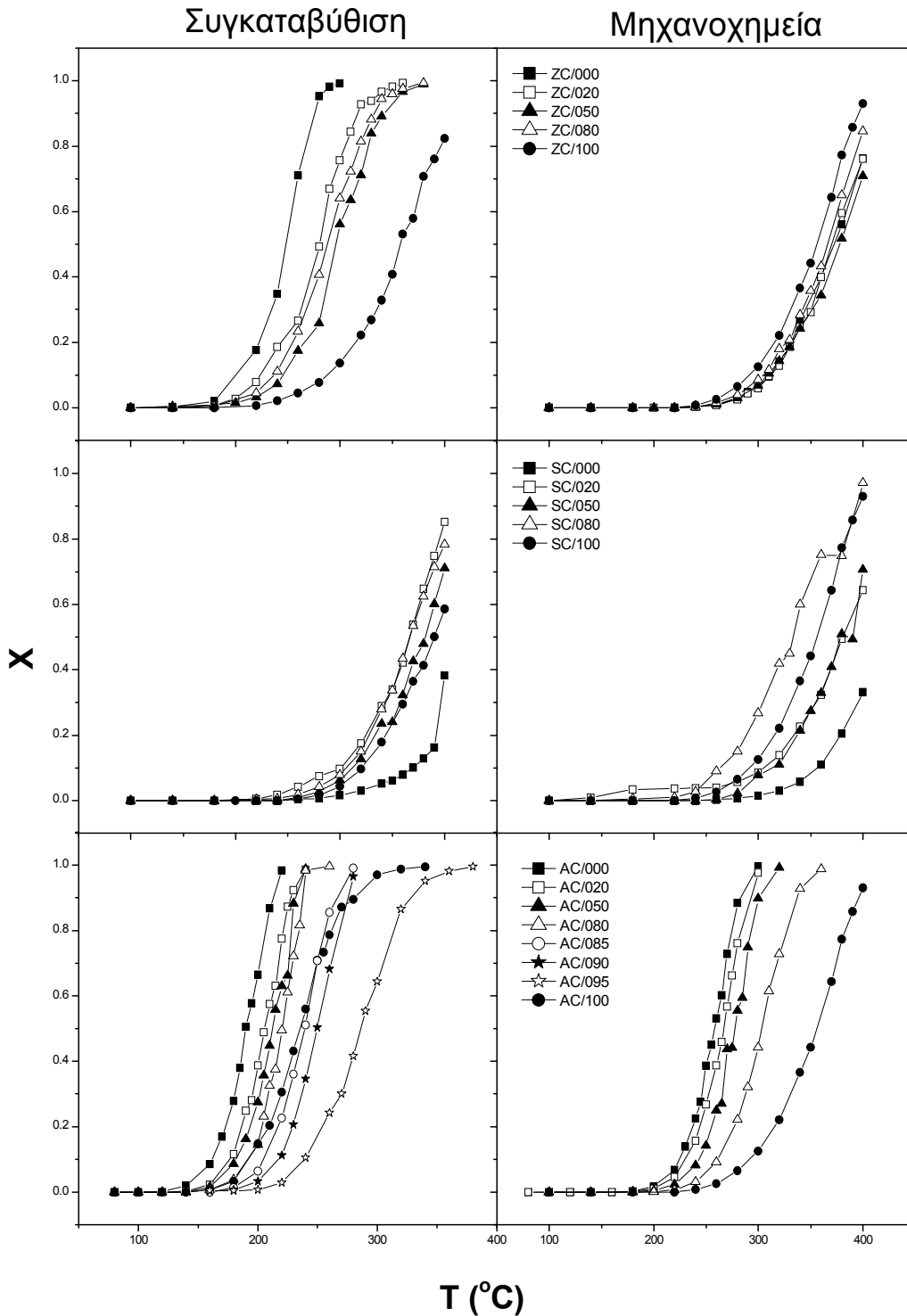
### 3.2.3. Καταλυτική Δραστικότητα και Εκλεκτικότητα.

Στα σχήματα 3.3 - 3.8 φαίνονται τα διαγράμματα καταλυτικής διάσπασης της ισοπροπανόλης και της ισοβουτανόλης υπό την μορφή *βαθμός μετατροπής*  $x = f(T)$ . Συγκρίνοντας τα διαγράμματα της ολικής μετατροπής και της μετατροπής σε προπένιο για την ισοπροπανόλη ή της μετατροπής σε βουτένιο για την ισοβουτανόλη, βλέπουμε πως η καταλυτική συμπεριφορά των υπό μελέτη υλικών είναι ίδια, είτε αναφερόμαστε στην ολική μετατροπή είτε στην μετατροπή στο αντίστοιχο αλκένιο. Συνεπώς, όλα τα υλικά παράγουν πολύ περισσότερο αλκένιο παρά κετόνη κατά την διάσπαση των δυο υπό μελέτη αλκοολών. Αυτό σημαίνει ότι οι όξινες θέσεις είναι πολύ περισσότερες από τις βασικές, κάτι που επαληθεύει τα συμπεράσματά μας από την θερμοπρογραμματισμένη εκρόφιση αμμωνίας. Παρατηρούμε ότι η μετατροπή αρχίζει σε διαφορετική θερμοκρασία ανάλογα με το δεύτερο μέταλλο (Zr, Si, Al) και την μέθοδο σύνθεσης (συγκαταβύθιση ή μηχανοχημεία) και για αυτόν τον λόγο δεν μπορούμε να συγκρίνουμε την δραστικότητα στις ίδιες ακριβώς θερμοκρασίες, αλλά η σύγκριση θα γίνει σε δυο (2) επιλεγμένες θερμοκρασίες κοινές για κάθε ομάδα υλικών.

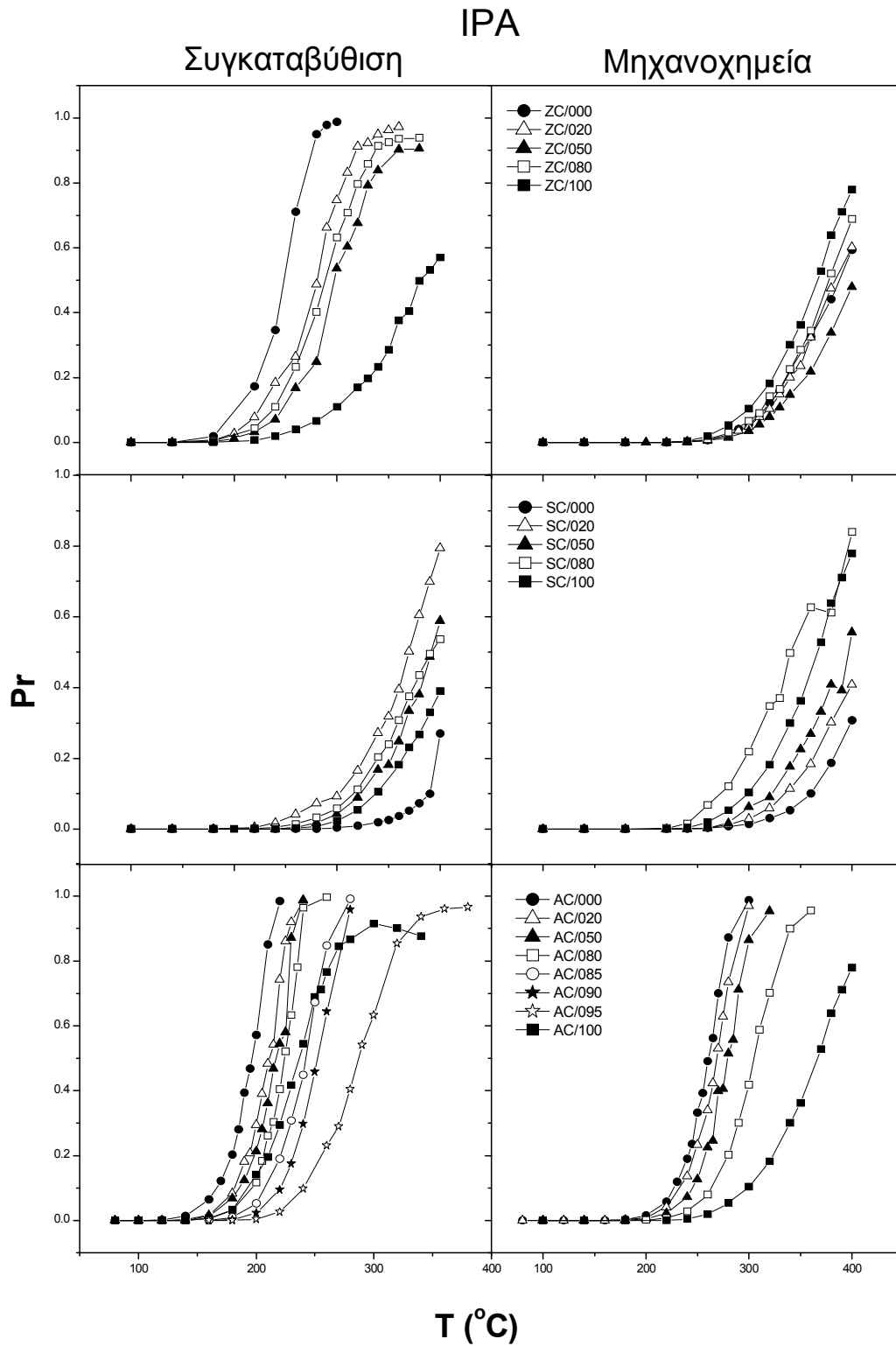
Οι καταλύτες ZC/iii/C δίνουν πλήρη μετατροπή της ισοπροπανόλης ως τους 400°C εκτός αυτού που περιέχει 0% ζιρκόνιο. Τα δείγματα SC/iii/C δεν δίνουν πλήρη μετατροπή της ισοπροπανόλης. Πλήρη μετατροπή της αλκοόλης παρουσιάζουν και όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη και από τα AC/iii/C αυτά με 100%, 80%, 50%, 15% και 10% αργίλιο. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι η παρουσία του αργιλίου αυξάνει την δραστικότητα των καταλυτών ως προς την διάσπαση της

ισοπροπανόλης. Ως προς την διάσπαση της ισοβουτανόλης παρατηρούμε ότι μόνο το AC/085/M και το AC/020/M δίνουν πλήρη μετατροπή.

## IPA

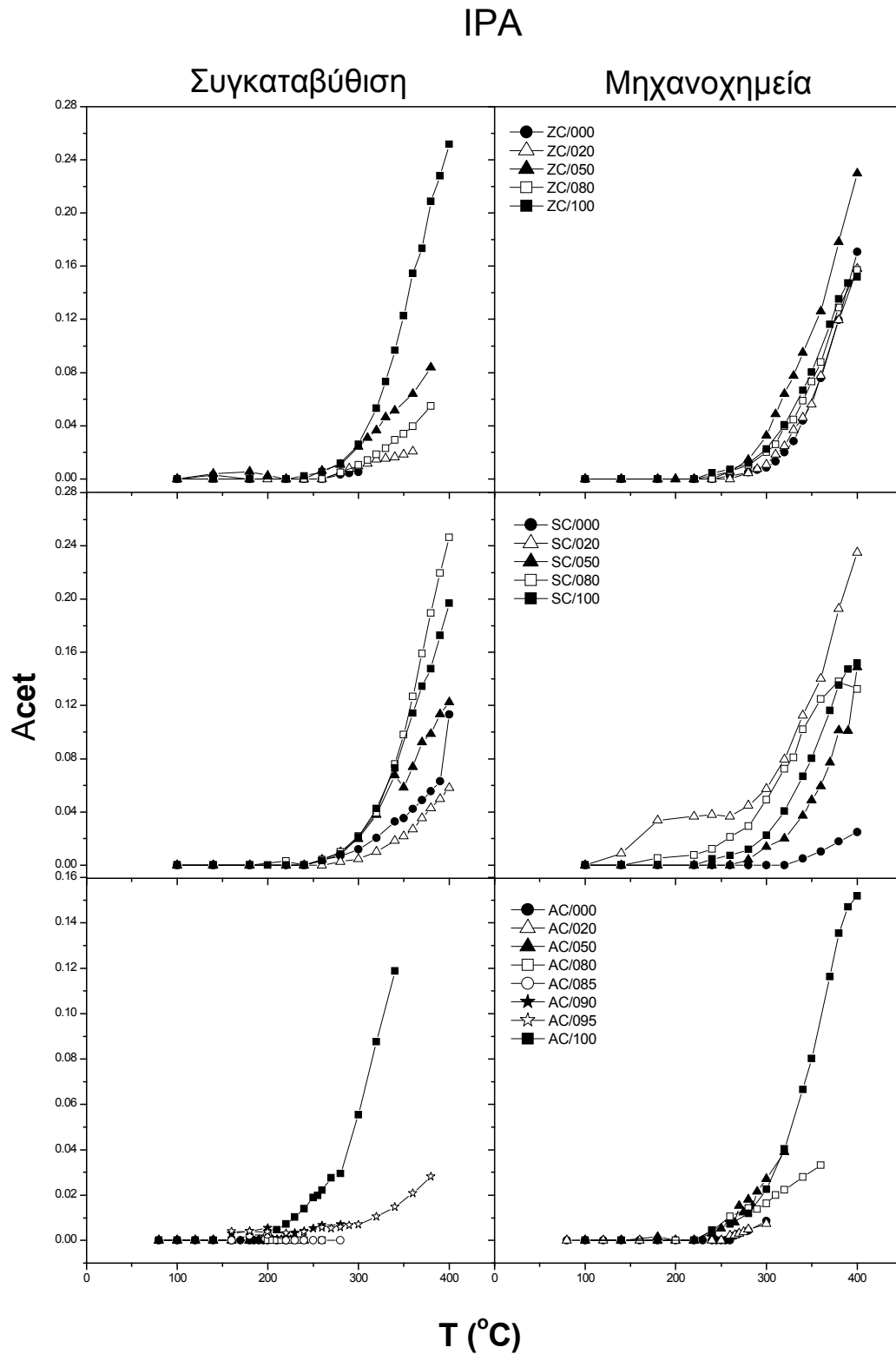


**Σχήμα 3.3.** Μεταβολή του ολικού βαθμού μετατροπής,  $x$ , της ισοπροπανόλης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τα υλικά ZC/iii/C, ZC/iii/M, SC/iii/C, SC/iii/M, AC/iii/C και AC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 085, 090, 095, 100.



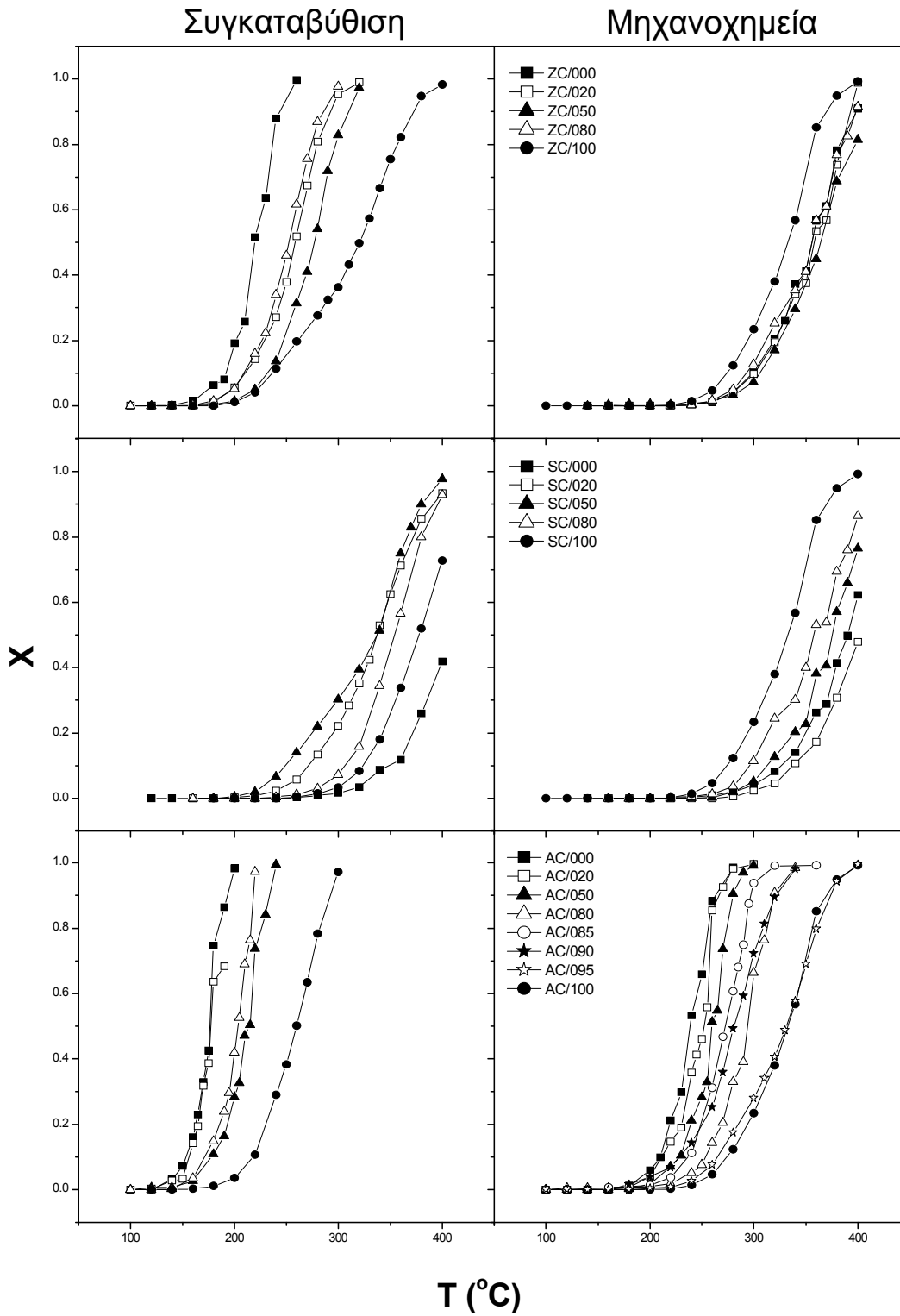
**Σχήμα 3.4.** Μεταβολή του βαθμού μετατροπής της ισοπροπανόλης για την παραγωγή προπενίου,  $x_{Pr}$ , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τα υλικά ZC/iii/C, ZC/iii/M, SC/iii/C, SC/iii/M, AC/iii/C και AC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 085, 090, 095, 100.



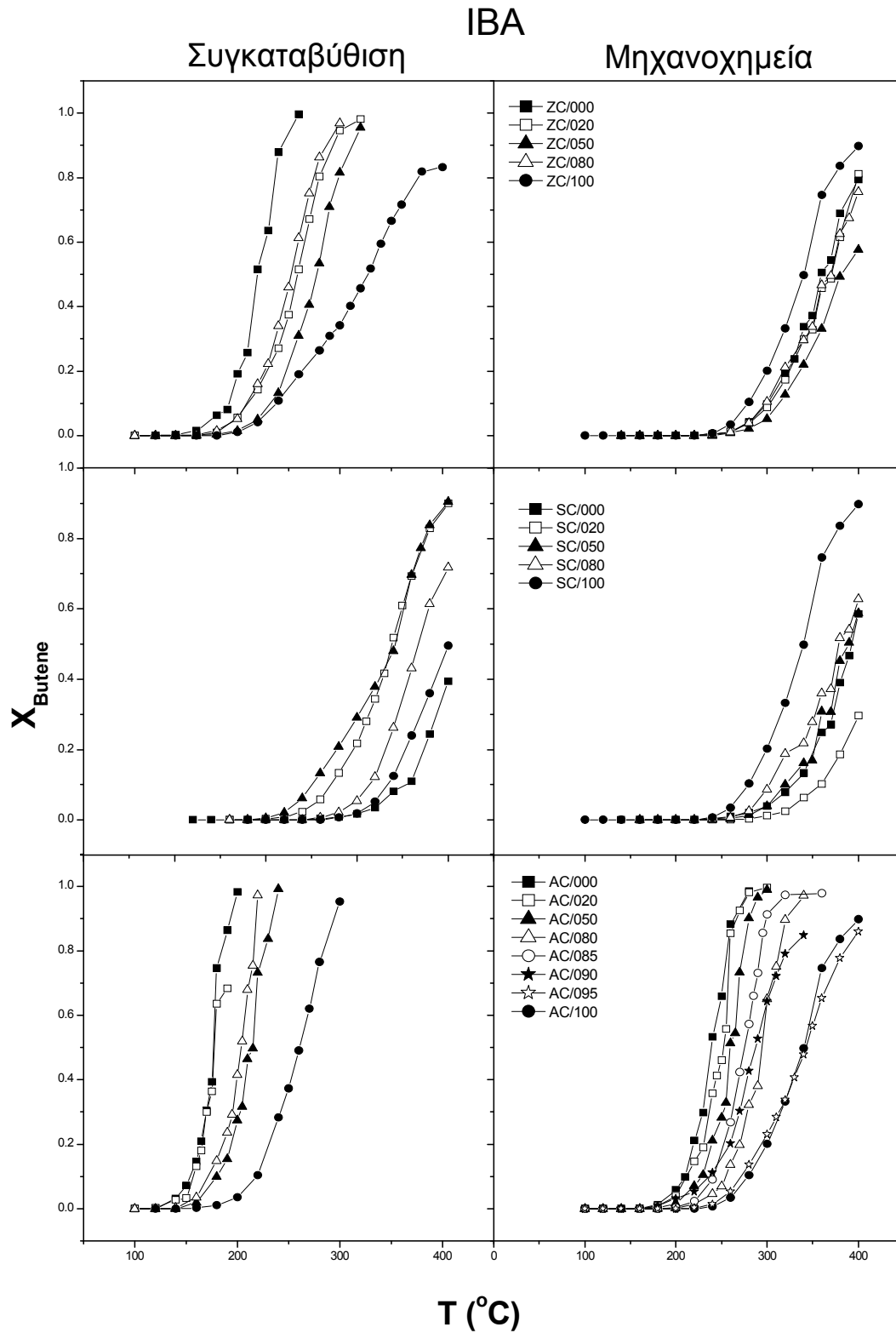


**Σχήμα 3.5.** Μεταβολή του βαθμού μετατροπής της ισοπροπανόλης για την παραγωγή ακετόνης,  $x_{Acet}$ , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τα υλικά ZC/iii/C, ZC/iii/M, SC/iii/C, SC/iii/M, AC/iii/C και AC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 085, 090, 095, 100.

IBA

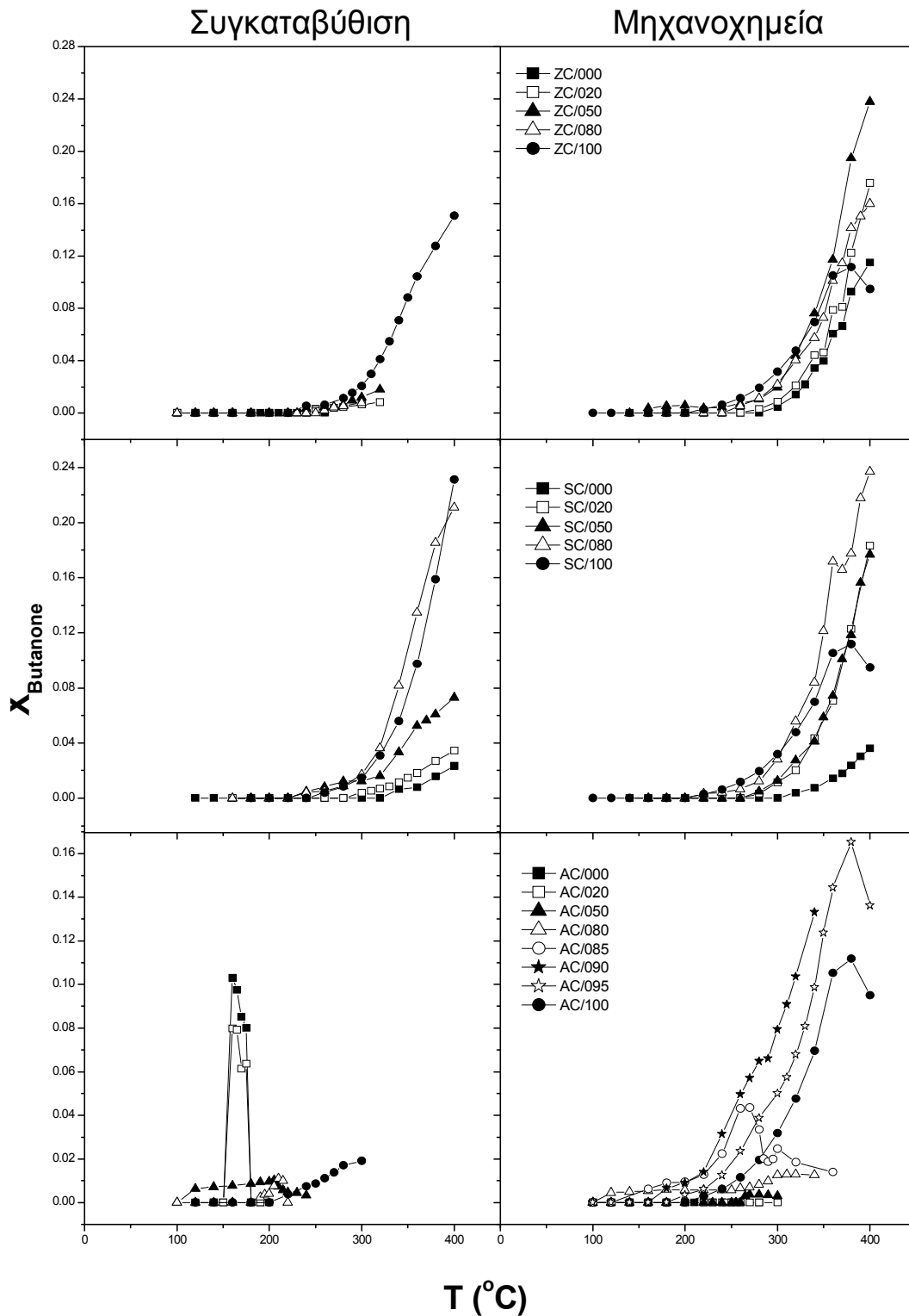


**Σχήμα 3.6.** Μεταβολή του ολικού βαθμού μετατροπής,  $x$ , της ισοβουτανόλης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τα υλικά  $\text{ZC}/\text{iii}/\text{C}$ ,  $\text{ZC}/\text{iii}/\text{M}$ ,  $\text{SC}/\text{iii}/\text{C}$ ,  $\text{SC}/\text{iii}/\text{M}$ ,  $\text{AC}/\text{iii}/\text{C}$  και  $\text{AC}/\text{iii}/\text{M}$ , όπου  $\text{iii} = 000, 020, 050, 080, 100$ .

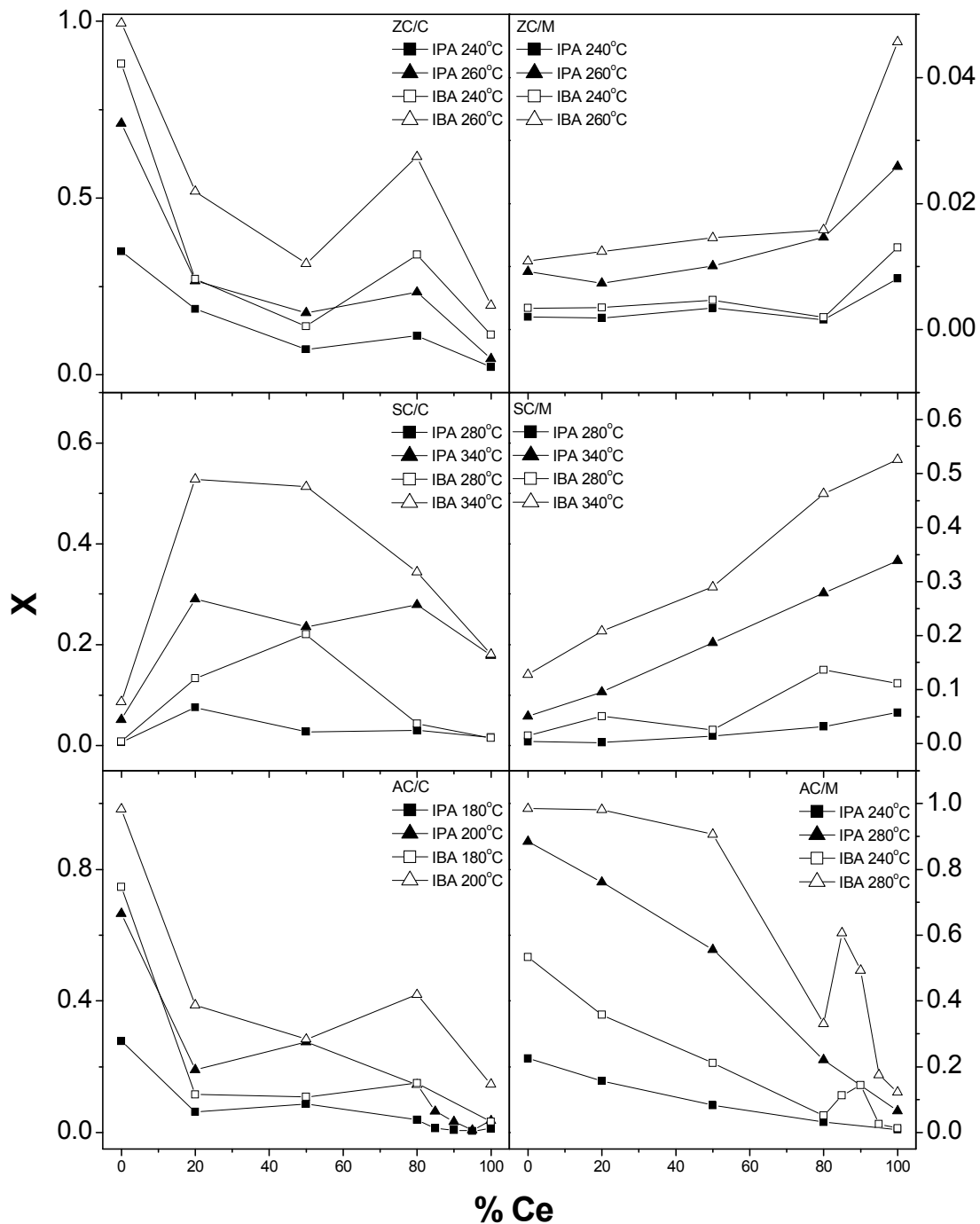


**Σχήμα 3.7.** Μεταβολή του βαθμού μετατροπής της ισοβουτανόλης για την παραγωγή βουτενίου,  $x_{\text{Butene}}$ , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τα υλικά ZC/iii/C, ZC/iii/M, SC/iii/C, SC/iii/M, AC/iii/C και AC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

IBA



**Σχήμα 3.8.** Μεταβολή του βαθμού μετατροπής της ισοβουτανόλης για την παραγωγή βουτανόνης,  $x_{Butanone}$ , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τα υλικά ZC/iii/C, ZC/iii/M, SC/iii/C, SC/iii/M, AC/iii/C και AC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.



Σχήμα 3.9. Μεταβολή του ολικού βαθμού μετατροπής ως συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών σε δημήτριο.

Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζονται γραφικώς οι βαθμοί μετατροπής σε δυο (2) θερμοκρασίες για κάθε ομάδα καταλυτών. Παρατηρούμε ότι στην ίδια θερμοκρασία σχεδόν όλοι οι καταλύτες είναι δραστηκότεροι ως προς τη διάσπαση της ισοβουτανόλης και λιγότερο δραστηκότεροι ως προς τη διάσπαση της ισοπροπανόλης.

### 3.2.4. Διαγράμματα Arrhenius και Περιορισμοί Διάχυσης - Ενέργεια Ενεργοποίησης των Καταλυτών.

#### Υπολογισμός E<sub>a</sub>:

Στα σχήματα 3.10–3.21 φαίνονται τα διαγράμματα Arrhenius από τα οποία μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης των καταλυτών. Τα διαγράμματα αυτά υπολογίζονται ως ακολούθως:

Αν F (mol/min) είναι η τροφοδοσία του συστήματος και dx ο στοιχειώδης βαθμός μετατροπής, τότε από το ισοζύγιο μάζας για τον αυλωτό αντιδραστήρα οδηγούμαστε στην εξίσωση  $Fdx = RdW$ , όπου R (mol/(min.g)) είναι ο ρυθμός της αντίδρασης και W (g) η μάζα του καταλύτη. Η σχέση αυτή ονομάζεται σχέση σχεδιασμού του αυλωτού αντιδραστήρα.

Η ταχύτητα, R, της αντίδρασης θεωρείται πρώτης τάξης ως προς τη μερική πίεση της ισοπροπανόλης και της ισοβουτανόλης. Η μερική πίεση της κάθε αλκοόλης στον αντιδραστήρα είναι ίση προς το γινόμενο του γραμμομοριακού κλάσματος αυτής επί την ολική πίεση. Το γραμμομοριακό κλάσμα της αλκοόλης είναι ίσο με το πηλίκο των moles αυτής προς το άθροισμα των moles που συμμετέχουν στην αντίδραση. Αντικαθιστώντας τα παραπάνω στη σχέση σχεδιασμού και ολοκληρώνοντας αυτήν ως προς x οδηγούμαστε στη σχέση 3.1

$$\ln \left[ -(x_{Alcene} + x_{Cetone}) - \left( \frac{x_{Alcene}}{x} + \frac{x_{Cetone}}{x} + \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \ln(1-x) \right] = \ln \left[ \frac{k \cdot W \cdot P_{O_2}}{F} \right] \quad (\text{Εξ. 3.1})$$

η οποία με αντικατάσταση της σταθεράς του Arrhenius, k, μετατρέπεται στη σχέση 3.2

$$\ln \left[ -(x_{Alcene} + x_{Cetone}) - \left( \frac{x_{Alcene}}{x} + \frac{x_{Cetone}}{x} + \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \ln(1-x) \right] = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln \left[ \frac{A \cdot W \cdot P_{O_2}}{F} \right] (\text{Εξ. 3.2})$$

Καταλήγουμε, δηλαδή, σε μια σχέση της μορφής  $\ln[f(x)] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$ , όπου

$$f(x) = -(x_{Alcene} + x_{Cetone}) - \left( \frac{x_{Alcene}}{x} + \frac{x_{Cetone}}{x} + 21.94 \right) * \ln(1-x) \quad (\text{Εξ. 3.3})$$

Στην εξίσωση αυτή x είναι ο ολικός βαθμός μετατροπής, x<sub>Alcene</sub> ο βαθμός μετατροπής ως προς το αλκένιο, x<sub>Cetone</sub> ο βαθμός μετατροπής ως προς την κετόνη και

21.94 το πηλίκο της ολικής πίεσης στον αντιδραστήρα, ίση με την ατμοσφαιρική, προς την  $P_0$  της αλκοόλης.

Η  $P_0$  υπολογίζεται μέσω της σχέσης *Antoine*,

$$\ln P_0 = A - \frac{B}{T + C}$$

όπου  $A = 8.87829$ ,  $B = 2010.320$  και  $C = 252.636$  στους  $T = 20^\circ\text{C}$  και ισούται με 32mmHg για την ισοπροπανόλη, ενώ  $A = 7.32707$ ,  $B = 1248.479$  και  $C = 172.850$  στους  $T = 42^\circ\text{C}$  και ισούται με 32 mmHg για την ισοβουτανόλη. Γραφική παράσταση του φυσικού λογαρίθμου της εξίσωσης 3.3, ως συνάρτηση του  $1000/T$ , δίνει ευθείες με κλίση  $-E/R$ , από τις οποίες υπολογίζονται οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης  $E_a$ .

Στον πίνακα 3.2 δίνονται οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης των καταλυτών σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και ο λόγος  $\frac{E_a(\text{χαμ.θερμ.})}{E_a(\text{υψ.θερμ.})}$  για την διάσπαση της ισοπροπανόλης και της ισοβουτανόλης. Ευθείες γραμμές *Arrhenius* σε χαμηλές θερμοκρασίες δείχνουν ότι το κυρίαρχο και ρυθμιστικό βήμα της καταλυτικής διάσπασης είναι η χημική αντίδραση. Εάν οι γραμμές *Arrhenius* εμφανίζουν αλλαγή κλίσης σε υψηλές θερμοκρασίες η ταχύτητα της διάσπασης εξαρτάται από την διάχυση των μορίων της αλκοόλης είτε εξωτερικά είτε στους πόρους του καταλύτη. Εάν η κλίση σε υψηλή θερμοκρασία είναι ίση με το μισό της κλίσης σε χαμηλή θερμοκρασία, τότε αυτό οφείλεται αποκλειστικά σε φαινόμενα εσωτερικής διάχυσης στους πόρους.

### Φαινόμενα Διάχυσης.

Η εσωτερική δομή των πορωδών υλικών έχει μεγάλη σημασία στην ανάπτυξη αποδοτικών και εκλεκτικών καταλυτών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι πολλές βιομηχανικές ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην εσωτερική επιφάνεια των στερεών και η διάχυση των αντιδρώντων στον ακανόνιστο όγκο των πόρων μπορεί να είναι συχνά το βραδύ και καθοριστικό βήμα σε σχέση με την χημική αντίδραση [Satterfield C. N. 1970, Levenspiel O. 1999, Thomas J.M. 1967, Thomas J. M. 1996]. Σε αυτές τις περιπτώσεις η μέτρηση της συγκέντρωσης  $C$  ενός βασικού αντιδραστήριου σύμφωνα με το χρόνο  $t$  περιγράφεται από την εξίσωση

$$-\frac{dC}{dt} = k_{eff}f(C) + D_{eff}\nabla^2 C \quad (\text{Εξ. 3.4})$$

Όπου  $D_{eff}$  είναι ο ενεργός συντελεστής διάχυσης στους πόρους,  $k_{eff}$  είναι η ενεργή σταθερά ταχύτητας της χημικής αντίδρασης και η συνάρτηση  $f(C)$  περιγράφει την εξάρτηση της ταχύτητας της χημικής αντίδρασης από την συγκέντρωση του αντιδρώντος. Λύσεις της εξίσωσης 3.4 είναι γνωστές από τις δεκαετίες του '30 και του '40 για διάφορους καταλύτες και διάφορες μορφές της σχέσης  $f(C)$ . Για κυλινδρικούς πόρους και τυχαία κινητική αντίδρασης  $n$  τάξης, η παρατηρούμενη σταθερά της ταχύτητας  $k_{obs}$  παίρνει τη μορφή

$$k_{obs} = \left[ \frac{2}{n+1} \right]^{0.5} \left[ \frac{k_{eff}D_{eff}}{L^2} \right]^{0.5} \quad (\text{Εξ. 3.5})$$

όπου  $L$  είναι το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη. Καθώς οι παράμετροι  $n$  και  $L$  δεν εξαρτώνται από την θερμοκρασία αλλά η  $k_{eff}$  –και σε μικρότερο βαθμό η  $D_{eff}$ – εξαρτώνται από την θερμοκρασία, ακολουθώντας λογαρίθμιση, διαφορίση ως προς την θερμοκρασία και εφαρμόζοντας τελικά τα διαγράμματα *Arrhenius* προκύπτει το ακόλουθο αποτέλεσμα

$$E_{obs} = \frac{E_c + E_d}{2} \quad (\text{Εξ. 3.6})$$

Όπου  $E_c$  και  $E_D$  είναι οι ενέργειες ενεργοποίησης της χημικής αντίδρασης και της διάχυσης στους κυλινδρικούς πόρους αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις που η διάχυση αναφέρεται στην αέρια φάση η εξάρτηση από την θερμοκρασία είναι αμελητέα συγκρινόμενη με την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης και  $E_c \gg E_D$ . Αυτή είναι η κλασσική περίπτωση όπου

$$E_{obs} = E_d = \frac{E_c}{2} \quad (\text{Εξ. 3.7})$$

Στην σχέση αυτή  $E_d$  είναι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης στην περιοχή της εσωτερικής διάχυσης. Έτσι, το σημείο μετάβασης από την χημική αντίδραση στην



εσωτερική διάχυση είναι η απότομη αλλαγή κλίσης των γραμμών *Arrhenius* από  $E_c$  σε  $E_c/2$  όπως φαίνεται από την εξίσωση 3.7.

Ωστόσο, υπάρχουν συχνά πειραματικά καταλυτικά αποτελέσματα σε πορώδη στερεά όπου η παραπάνω εξίσωση (3.7) δεν επαληθεύεται και ο παρονομαστής παίρνει τιμές  $1 < \gamma < 2$  [Strizhak P. E. 2004, Tripoliskii A. I. 2006]. Η ερμηνεία τέτοιων δεδομένων σχετίζεται με την λεγόμενη ανώμαλη διάχυση, της οποίας ο ρυθμός είναι διαφορετικός από αυτόν της συνηθισμένης διάχυσης [Lacasta A. M. 2004, Kimmich R. 2002, Dentz M. A. 2004, Min W. 2005, Ramos-Fernandez G. 2004, Sancho J. M. 2004, Metzler R. 2004, Sokolov I. M. 2002, Klafter J. 2005]. Δηλαδή η μέση τετραγωνική μετατόπιση  $\langle x^2 \rangle$  των διαχεόμενων ειδών σχετίζεται με τον χρόνο  $t$  που έχει παρέλθει μέσω του νόμου του Αϊνστάιν

$$\langle x^2 \rangle \approx t^{\gamma'} \quad (\text{Εξ. 3.8})$$

Για την συνήθη διάχυση ισχύει  $\gamma' = 1$ . Έχουμε την λεγόμενη ανώμαλη υποδιάχυση για  $\gamma' < 1$  και αυτή η περίπτωση συνήθως παρατηρείται κατά την καταλυτική αλληλεπίδραση ρευστών με μορφοκλασματικά και μη ομογενή καταλυτικά μέσα [Bunde A. 1991, Avnir D. 1990, Sheintuch M. 2001, Gutfraind R. 1992 (2787), Gutfraind R. 1992 (4425), Henry B. I. 2006, Giona M. 1991, Giona M. 1992, Giona M. 1996 (2273), Giona M. 1996 (4717)]. Για  $\gamma' > 1$  μιλάμε για ανώμαλη υπερ-διάχυση. Η περίπτωση αυτή παρατηρείται σε μη ομογενή μέσα, αλλά και σε τυρβώδη ρευστά και στην κίνηση πολλών ζωντανών ειδών [Ramos-Fernandez G. 2004, Sancho J. M. 2004]. Η φυσική αιτία για εμφάνιση ανώμαλης υπο-διάχυσης είναι η ύπαρξη εμποδίων με αποτέλεσμα παρεμποδίσεις κατά μήκος της διαδρομής των διαχεόμενων ειδών. Για την ανώμαλη υπερ-διάχυση τα φαινόμενα παρεμπόδισης είναι μειωμένα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την τυχαία απότομη μετατόπιση των μετακινούμενων σωματιδίων σχηματίζοντας μακριές τροχιές τύπου Levy [Lacasta A. M. 2004, Metzler R. 2004, Klafter J. 2005]. Θα πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου η διάχυση μέσω χωρικών μη ομοιόμορφων μέσων, με ή χωρίς παγίδες, δεν οδηγεί απαραίτητα σε ανώμαλη διάχυση καθώς το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από την πυκνότητα και την ικανότητα δέσμευσης των παγίδων και από την συνδυαστική παρεμπόδιση που παρουσιάζεται στα κινούμενα σωματίδια.

Αν και η ανώμαλη διάχυση λαμβάνει χώρα αρκετά συχνά σε διάφορα φαινόμενα στη φύση, στις περισσότερες περιπτώσεις διάχυσης σε πορώδη μέσα, ισχύει ο νόμος του

Αϊνστάιν. Ο λόγος είναι ότι ένα ευρύ φάσμα γεωμετρικών χαρακτηριστικών του καταλύτη απαιτείται ώστε η διάχυση να είναι πραγματικά ανώμαλη. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου [Strizhak P. E. 2004, Tripoliskii A. I. 2006]

$$E_d = \frac{E_c}{\gamma} \quad (\text{Εξ. 3.9})$$

με το  $\gamma$  να παίρνει τιμές στην περιοχή  $1 < \gamma < 2$ . Τέτοια φαινόμενα έχουν συσχετιστεί με την επίδραση της μορφοκλασματικής δομής του καταλύτη στον ρυθμό μεταφοράς μάζας. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση 3.4 μπορεί να γραφεί στη μορφή

$$-\frac{dc}{dt} = kf(C) + D\nabla^{\gamma}C \quad (\text{Εξ. 3.10})$$

όπου  $\gamma$  είναι μια κλασματική παράγωγος. Η παράμετρος  $\gamma$  στις εξισώσεις 3.9 και 3.10 και η  $\gamma'$  στην 3.8 σχετίζονται μέσω της εξίσωσης  $\gamma=2/\gamma'$ .

- ❖ Η περίπτωση όπου  $\gamma=2$  και  $\gamma'=1$  αντιστοιχεί στην κλασσική περίπτωση εσωτερικής διάχυσης σε πόρους που περιγράφεται παραπάνω.
- ❖ Η περίπτωση όπου  $\gamma < 2$  και  $\gamma' > 1$  αντιστοιχεί στην ανώμαλη υπερ-διάχυση.
- ❖ Η περίπτωση όπου  $\gamma > 2$  και  $\gamma' < 1$  αντιστοιχεί στην ανώμαλη υπο-διάχυση.

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η σταδιακή εισαγωγή παραγόντων που ενισχύουν την υπερ-διάχυση σε ένα σύστημα με φαινόμενα διάχυσης θα οδηγούσε ουσιαστικά στην κατάργηση των περιορισμών διάχυσης από αυτό-και αντιστρόφως: βαθμιαία μείωση των φαινομένων υπερ-διάχυσης σε ένα σύστημα με υψηλή διάχυση θα οδηγούσε ουσιαστικά σε ένα νέο σύστημα που θα περιγραφόταν από τον νόμο του Αϊνστάιν. Αντιθέτως, η σταδιακή αύξηση της υπο-διάχυσης στο ίδιο σύστημα οδηγεί σε όλο και μεγαλύτερο περιορισμό των παραγόντων διάχυσης μέχρι τον ολικό τους εγκλωβισμό.

Η αποκαλούμενη εξίσωση Fokker-Planck (3.10) περιλαμβάνει κλασματικές παραγώγους. Η κλασματική παραγωγή μιας τυχαίας εξίσωσης  $f(x)$  είναι εξαιρετικά απαιτητική διαδικασία και ορίζεται από τον εξής γενικό τύπο

$$\frac{d^{\gamma}f(x)}{dx^{\gamma}} = \frac{1}{\Gamma(n-\gamma)} \left(\frac{d}{dx}\right)^n \int_a^n \frac{f(z)}{(x-z)^{\gamma-n+1}} dz \quad (\text{Εξ. 3.10α})$$

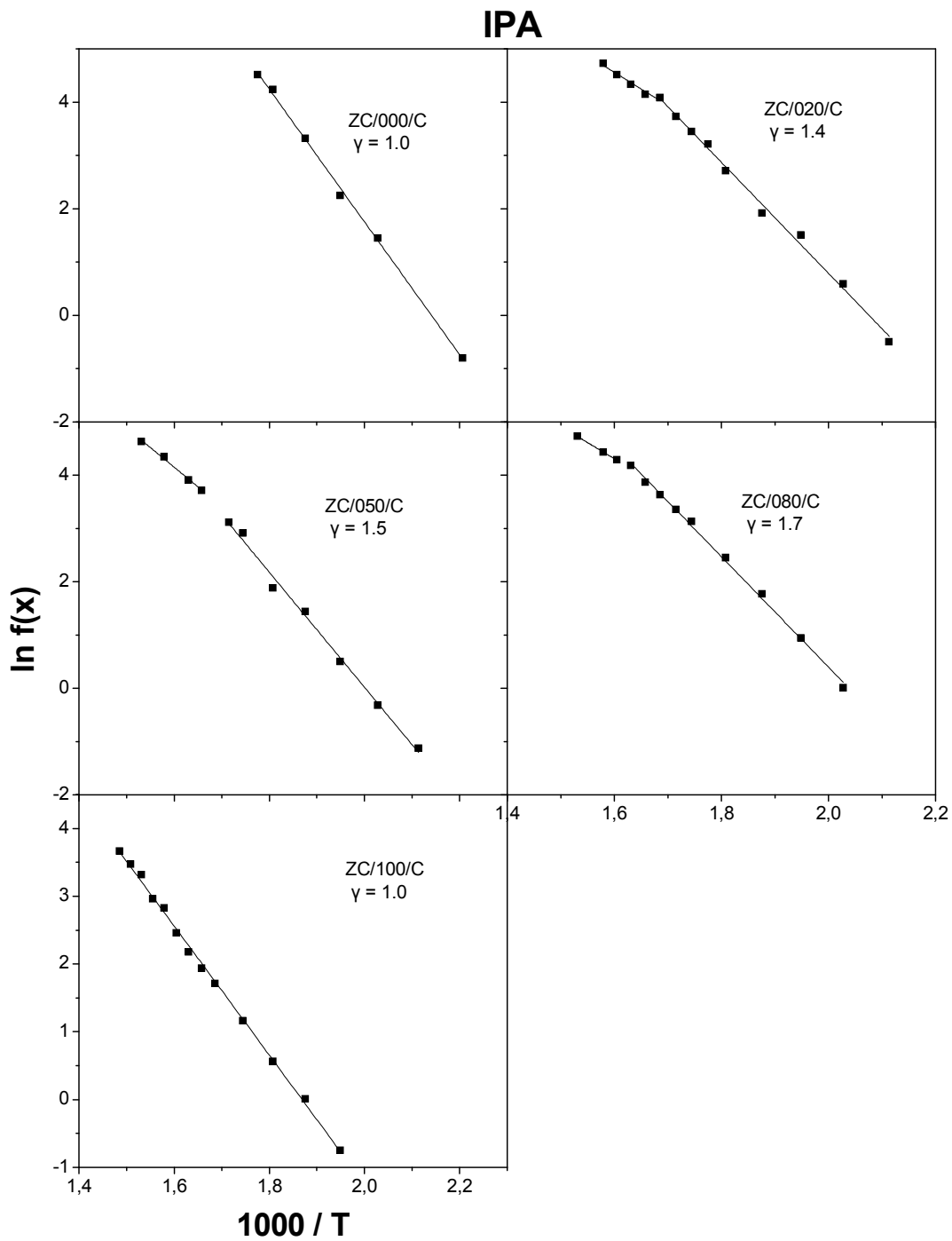
όπου  $n=[\gamma]+1$ ,  $[\gamma]$  είναι το ακέραιο μέρος του  $\gamma$  και  $\Gamma(n)$  είναι η συνάρτηση γάμμα [Strizhak P. E. 2004]. Η λύση τέτοιων εξισώσεων, ειδικά σε περίπλοκα κλασματικά μέσα, είναι ένα αρκετά απαιτητικό πρόβλημα, αλλά έχουν επεξεργαστεί γενικές λύσεις από τον Giona και τους συνεργάτες του [Giona M. 1991, Giona M. 1992, Giona M. 1996 (2273), Giona M. 1996 (4717)]. Ωστόσο, οι προκύπτουσες λύσεις δεν μπορούν να εφαρμοστούν με ευκολία για τον προσδιορισμό μεταβολής των ενεργειών ενεργοποίησης στην σχέση 3.9 όπως έγινε στην περίπτωση της κλασσικής σχέσης 3.7.

### Ανώμαλη Διάχυση Κατά την Αφυδάτωση Αλκοολών.

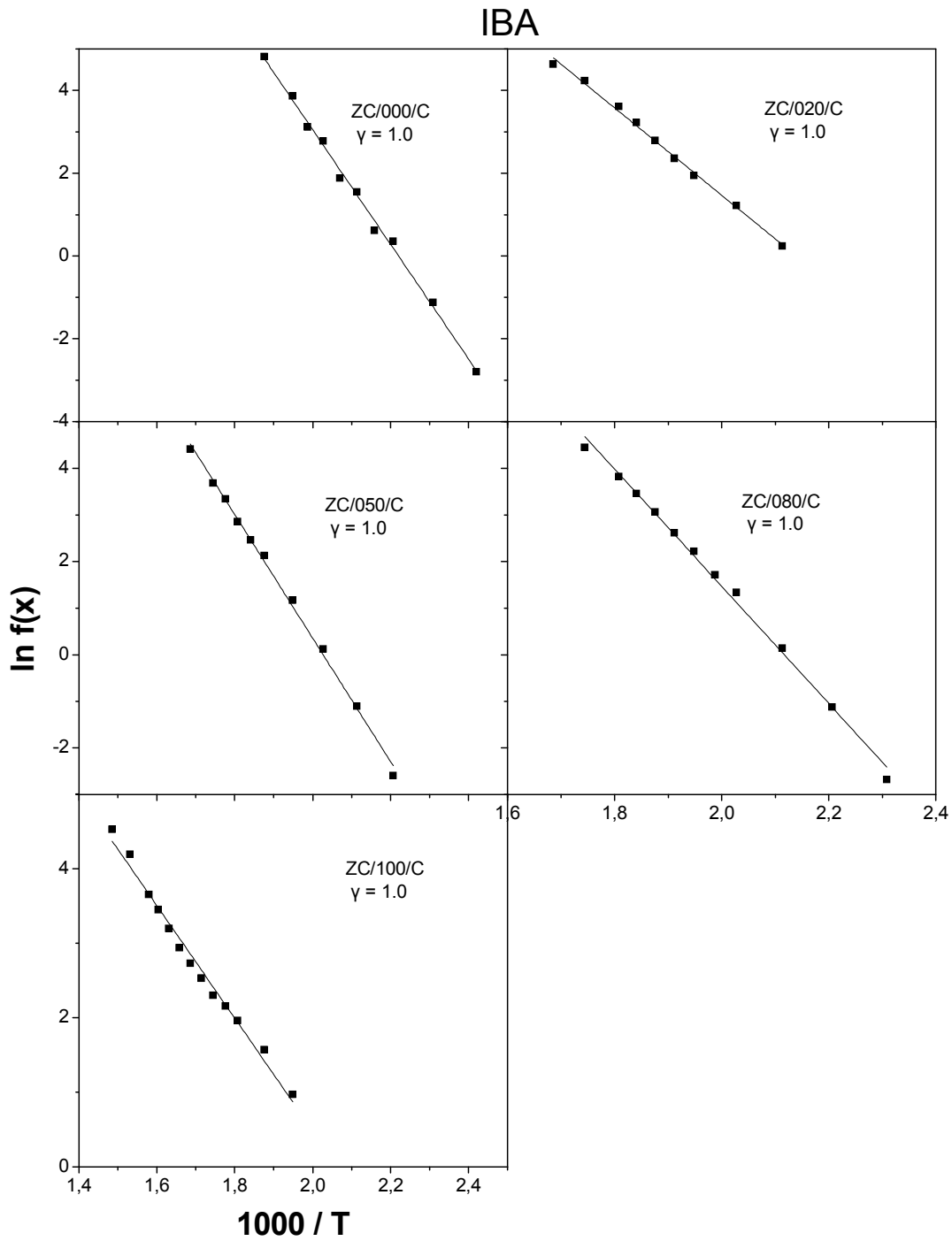
Από τις τιμές του πίνακα 3.2 για τις τιμές της παραμέτρου  $1<\gamma<2$  διαπιστώνουμε ότι κατά την αφυδάτωση της ισοπροπανόλης στους καταλύτες ZC/C εμφανίζονται φαινόμενα διάχυσης. Εξάιρεση αποτελούν τα δυο καθαρά οξειδία όπου  $\gamma=1$  και η διάσπαση της ισοπροπανόλης γίνεται χωρίς εσωτερικούς περιορισμούς διάχυσης ενώ το αργό και καθοριστικό βήμα είναι η χημική αντίδραση. Τα υλικά με  $1<\gamma<2$  εμφανίζουν φαινόμενα ανώμαλης διάχυσης κατά την πορεία των μορίων της ισοπροπανόλης προς τον τελικό τους προορισμό που είναι οι όξινες θέσεις των καταλυτών. Τα ίδια υλικά ως προς την ισοβουτανόλη δείχνουν ότι η διάσπαση γίνεται χωρίς εσωτερικούς περιορισμούς διάχυσης. Εδώ, το βραδύ και ρυθμιστικό βήμα είναι η χημική αντίδραση.

Τα υλικά ZC/M ως προς την ισοπροπανόλη παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με τα ZC/C, μόνο που σε αυτά το δείγμα ZC/050/M δίνει  $\gamma=2$ , πράγμα που σημαίνει ότι έχουμε κλασσικούς περιορισμούς εσωτερικής διάχυσης στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, όπου  $E_d=E_c/2$ . Το συγκεκριμένο υλικό, όταν χρησιμοποιείται στη διάσπαση της ισοβουτανόλης, εμφανίζει την ακριβώς αντίστροφη συμπεριφορά, καθώς η τιμή  $\gamma=1$  δείχνει ότι η διάσπαση της αλκοόλης γίνεται χωρίς εσωτερικούς περιορισμούς διάχυσης και το αργό-ρυθμιστικό βήμα είναι η χημική αντίδραση. Τα υπόλοιπα ZC/M εμφανίζουν  $1<\gamma<2$  και συνεπώς μιλάμε ξεκάθαρα για ανώμαλη διάχυση των μορίων της ισοβουτανόλης προς τον τελικό τους προορισμό, δηλαδή τις όξινες θέσεις του καταλύτη.

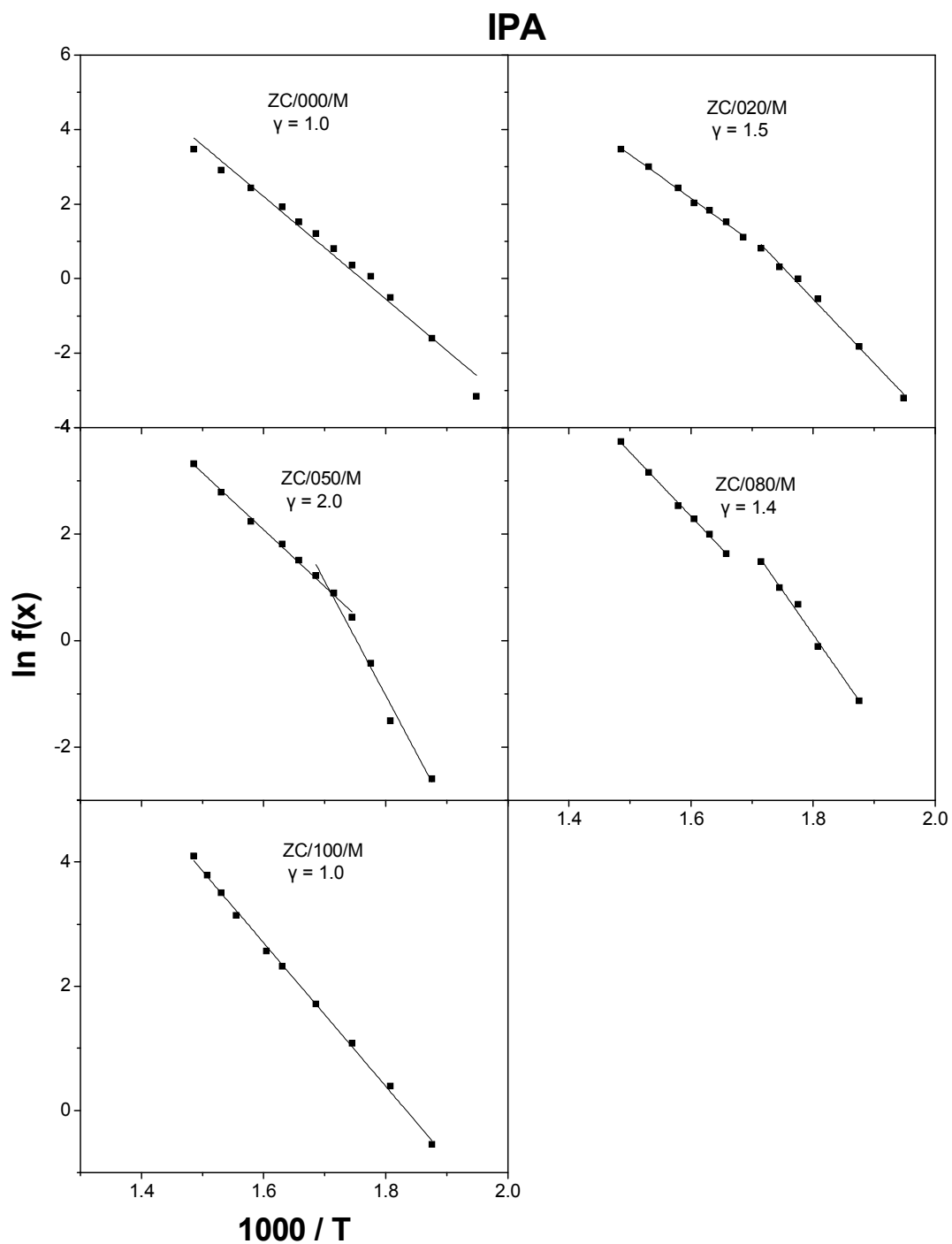
Τα υλικά SC/C διασπούν την ισοπροπανόλη χωρίς εσωτερικούς περιορισμούς διάχυσης και το αργό και καθοριστικό βήμα είναι η χημική αντίδραση ανεξαρτήτως σύστασης, καθώς  $\gamma=1$ . Τα ίδια υλικά, όταν διασπούν την ισοβουτανόλη, παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με εξάιρεση το SC/050/C το οποίο, με  $1<\gamma<2$ , προκαλεί ανώμαλη διάχυση των μορίων της ισοβουτανόλης έως ότου αυτά φτάσουν στον στόχο τους που είναι οι όξινες θέσεις του SC/050/C.



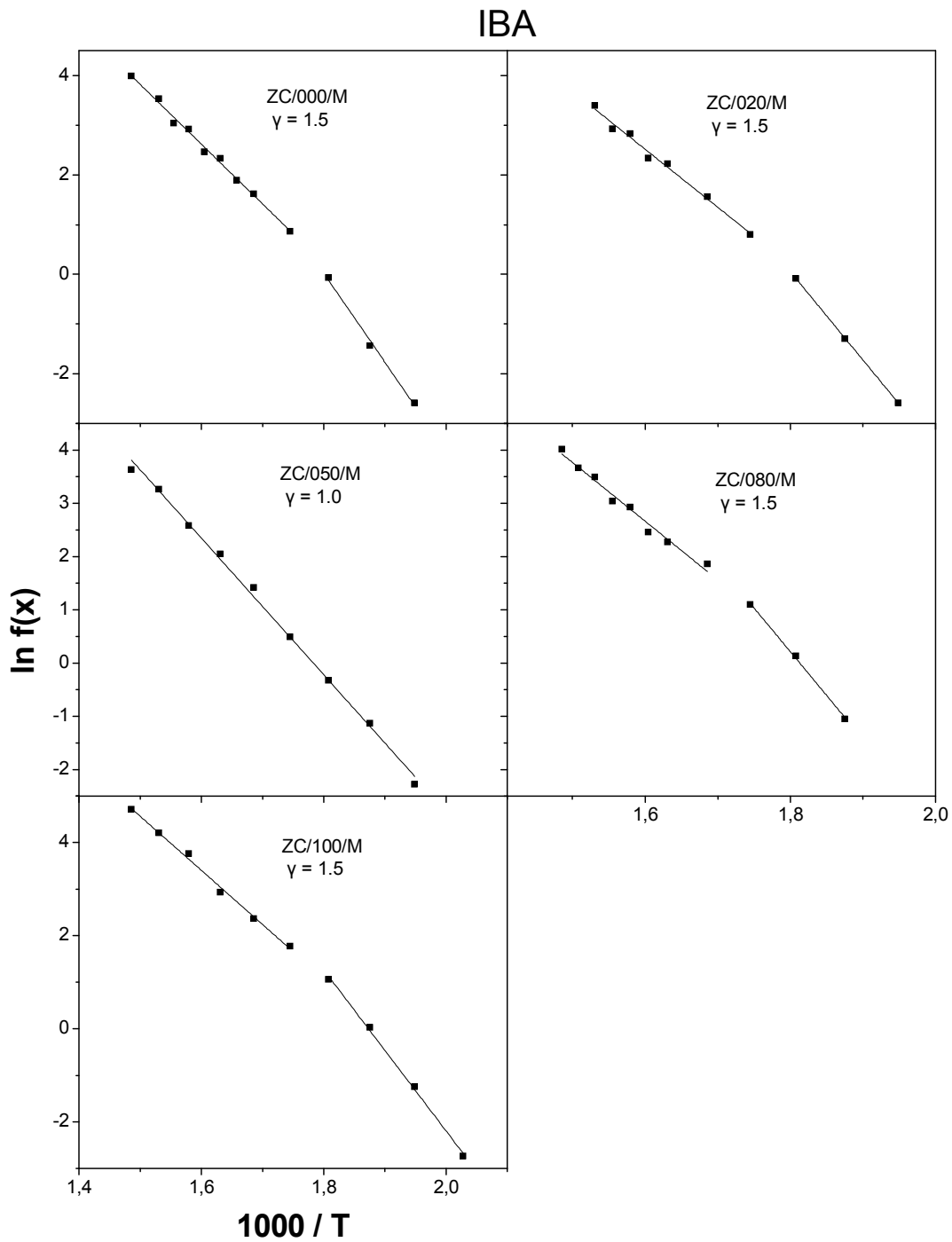
**Σχήμα 3.10.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοπροπανόλης των υλικών ZC/iii/C, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.



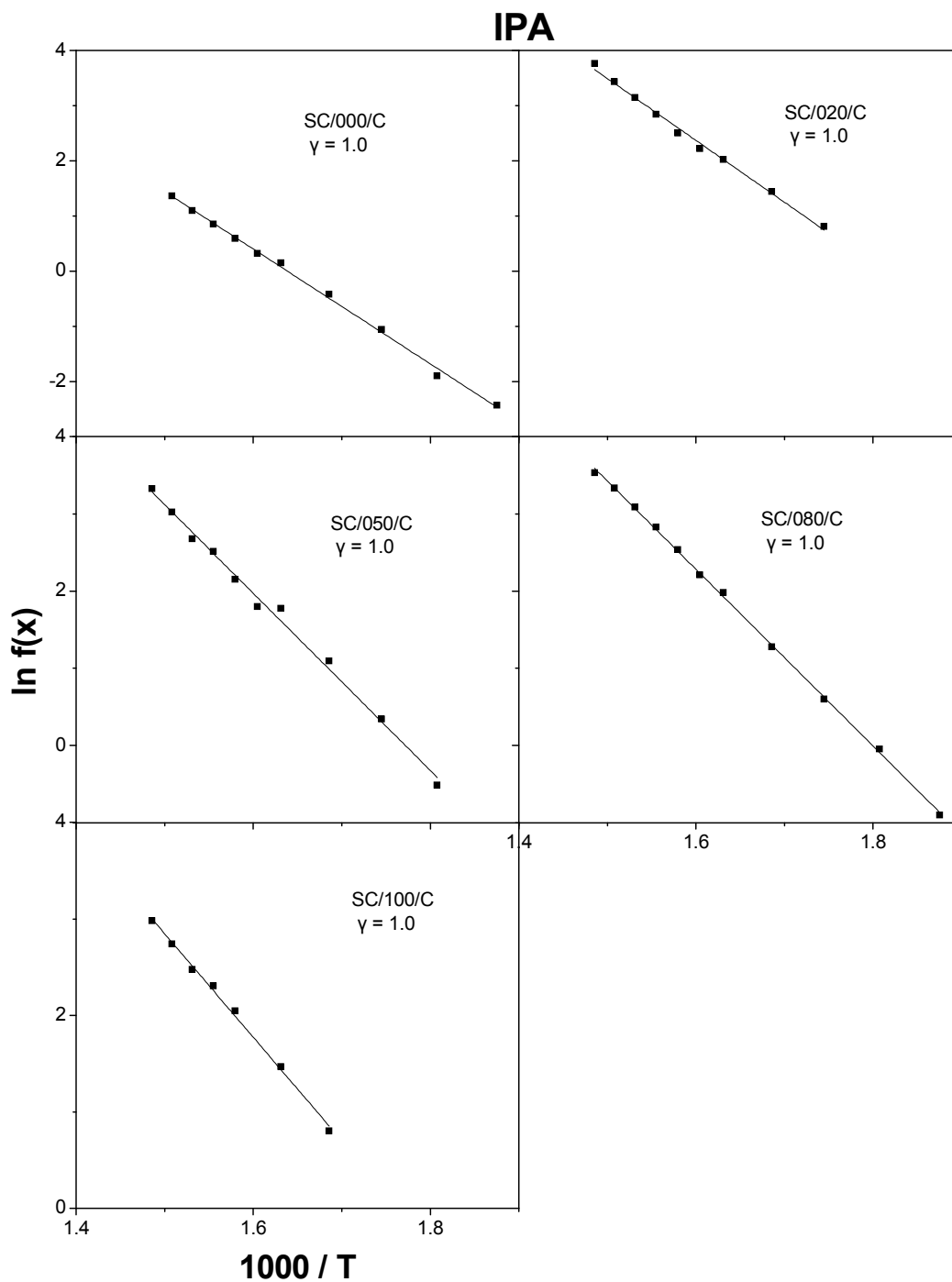
**Σχήμα 3.11.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοβουτανόλης των υλικών ZC/iii/C, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.



Σχήμα 3.12. Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοπροπανόλης των υλικών ZC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

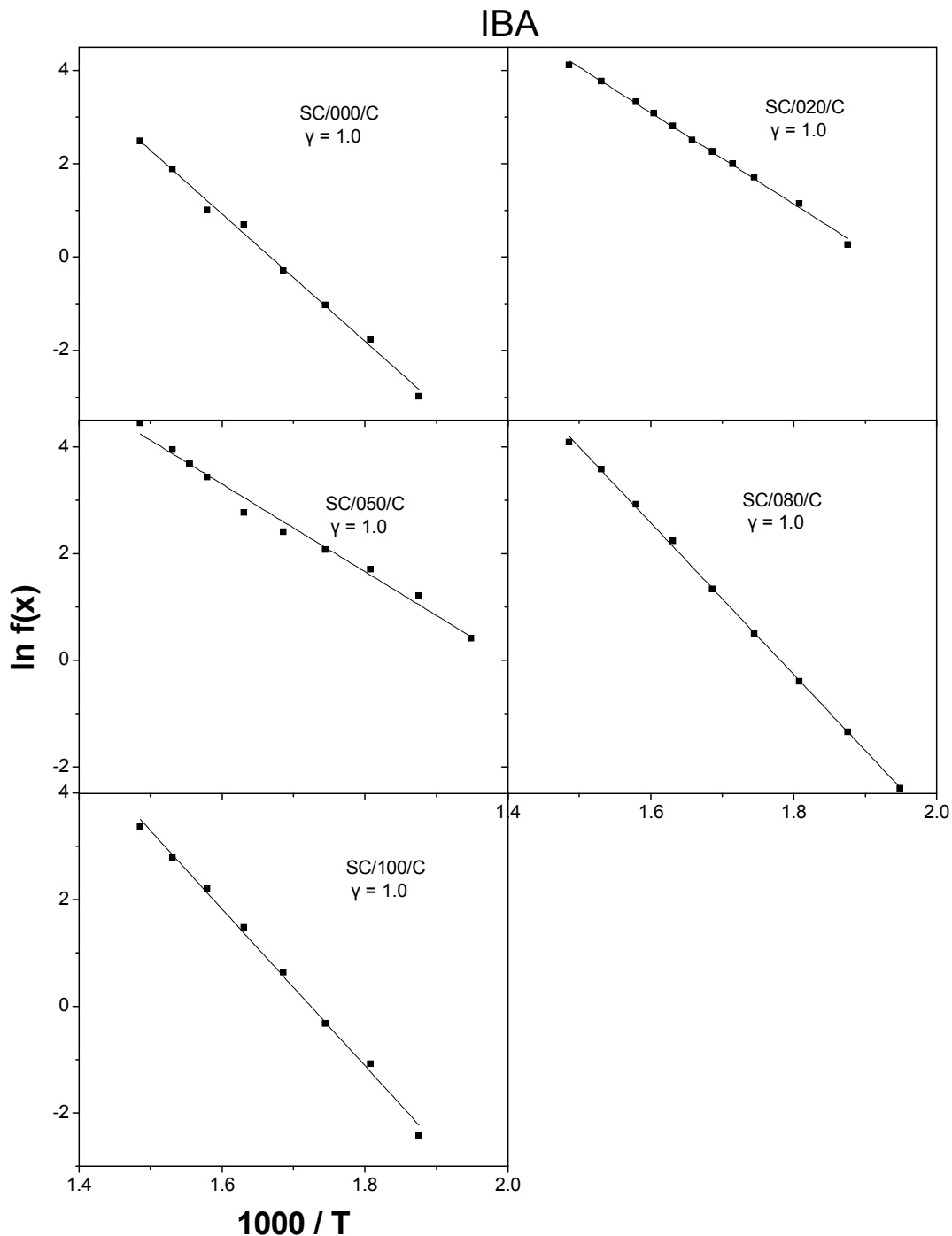


**Σχήμα 3.13.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοβουτανόλης των υλικών ZC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.



**Σχήμα 3.14.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοπροπανόλης των υλικών SC/iii/C, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

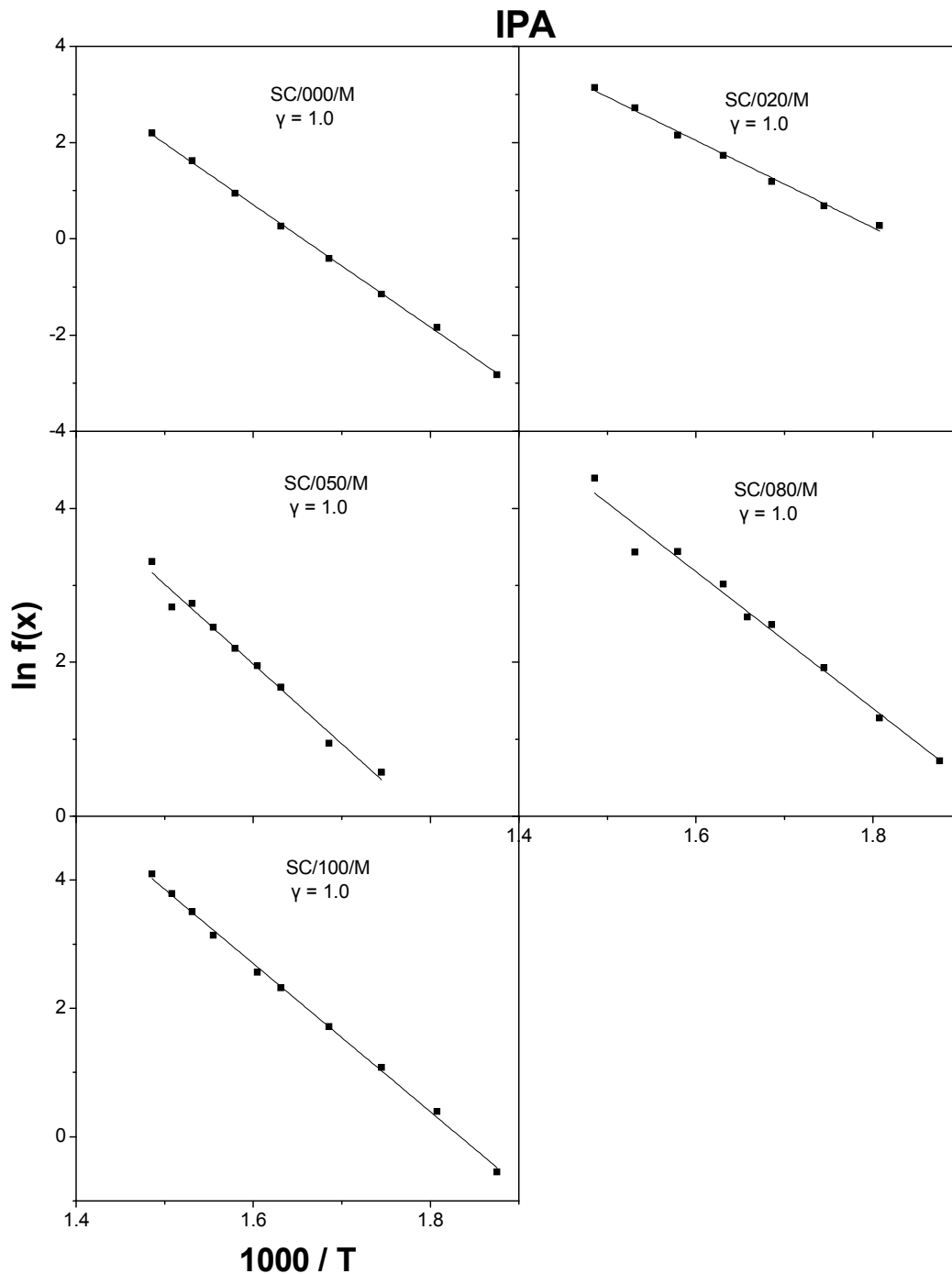




**Σχήμα 3.15.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοβουτανόλης των υλικών SC/iii/C, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

Τα υλικά SC/M εμφανίζουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά με τα SC/C όταν διασπούν την ισοπροπανόλη καθώς  $\gamma=1$ . Όταν, όμως, χρησιμοποιούνται για να διασπάσουν την ισοβουτανόλη η συμπεριφορά τους διαφοροποιείται. Ναι μεν οι καταλύτες SC/000/M και SC/020/M δίνουν και πάλι  $\gamma=1$ , που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν εσωτερικοί περιορισμοί διάχυσης, αλλά για περιεκτικότητα σε δημήτριο από 50% και

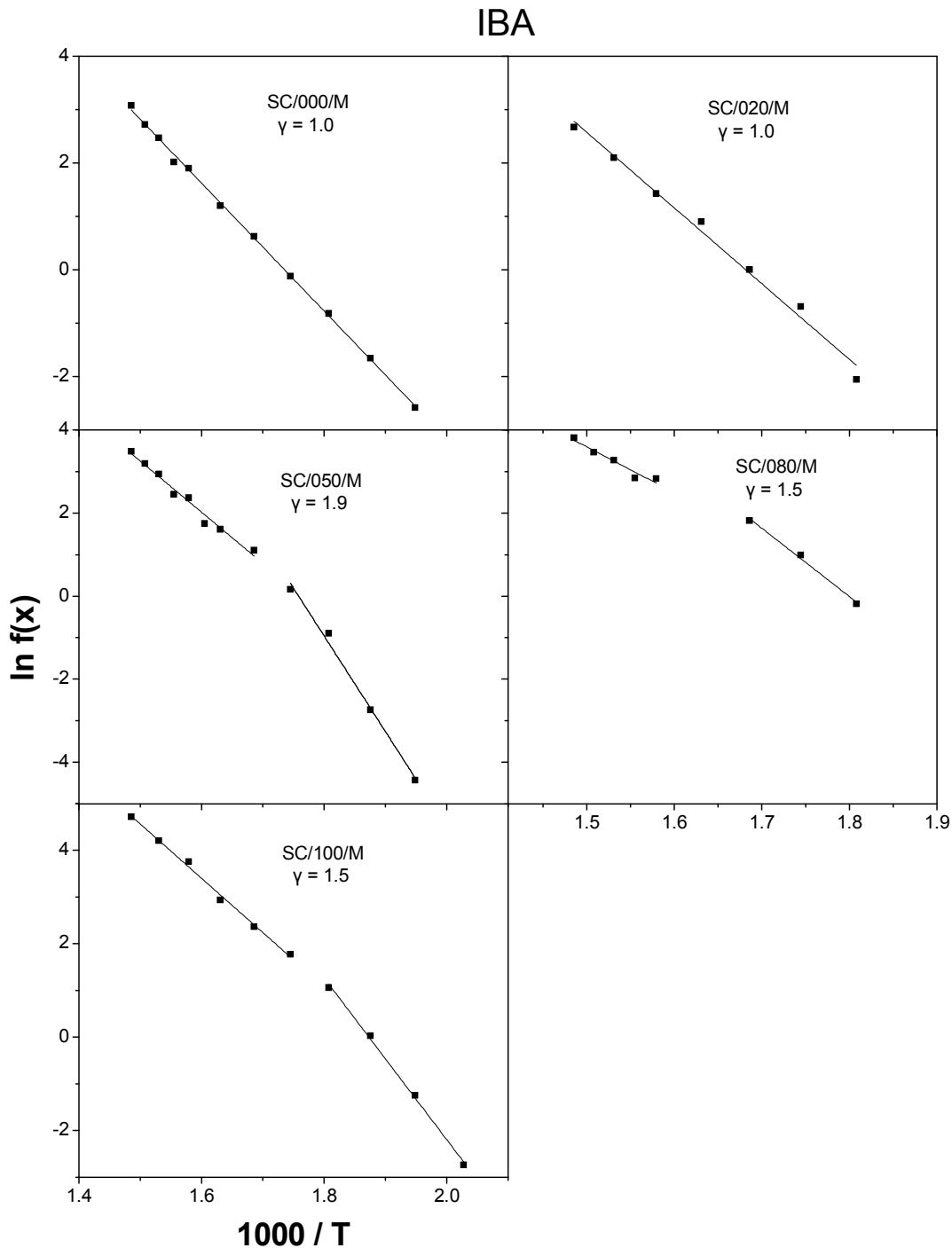
πάνω έχουμε  $1 < \gamma < 2$  που δείχνει καθαρά την εμφάνιση ανώμαλης διάχυσης των μορίων της ισοπροπανόλης προς τις όξινες θέσεις των καταλυτών.



**Σχήμα 3.16.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοπροπανόλης των υλικών SC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

Τα υλικά AC/C που περιέχουν δημήτριο σε ποσοστό  $\leq 90\%$  όταν διασπούν την ισοπροπανόλη δίνουν  $\gamma=1$  και συνεπώς η διάσπαση γίνεται χωρίς εσωτερικούς

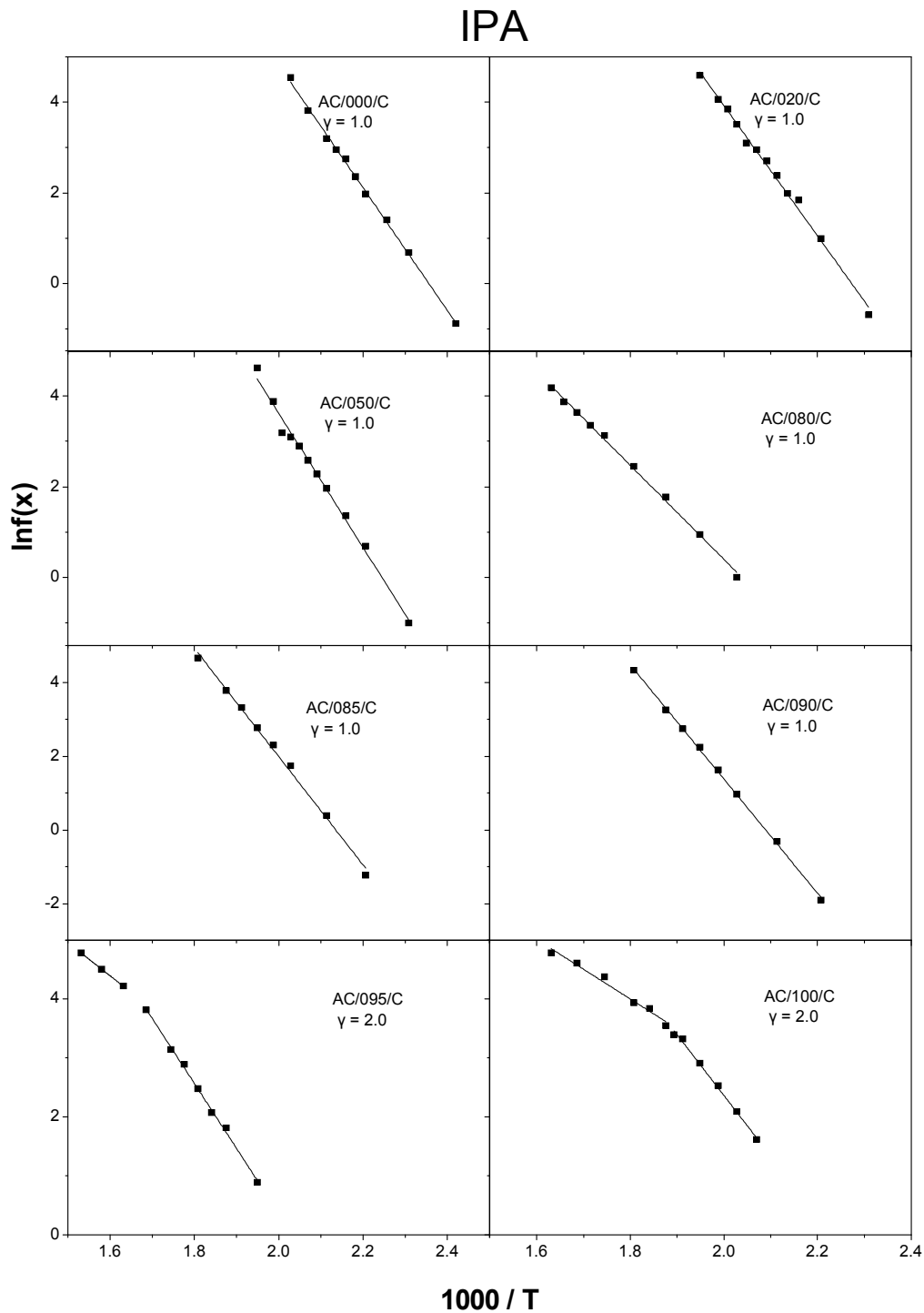
περιορισμούς διάχυσης με το καθοριστικό βήμα να είναι η χημική αντίδραση.



**Σχήμα 3.17.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοβουτανόλης των υλικών SC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

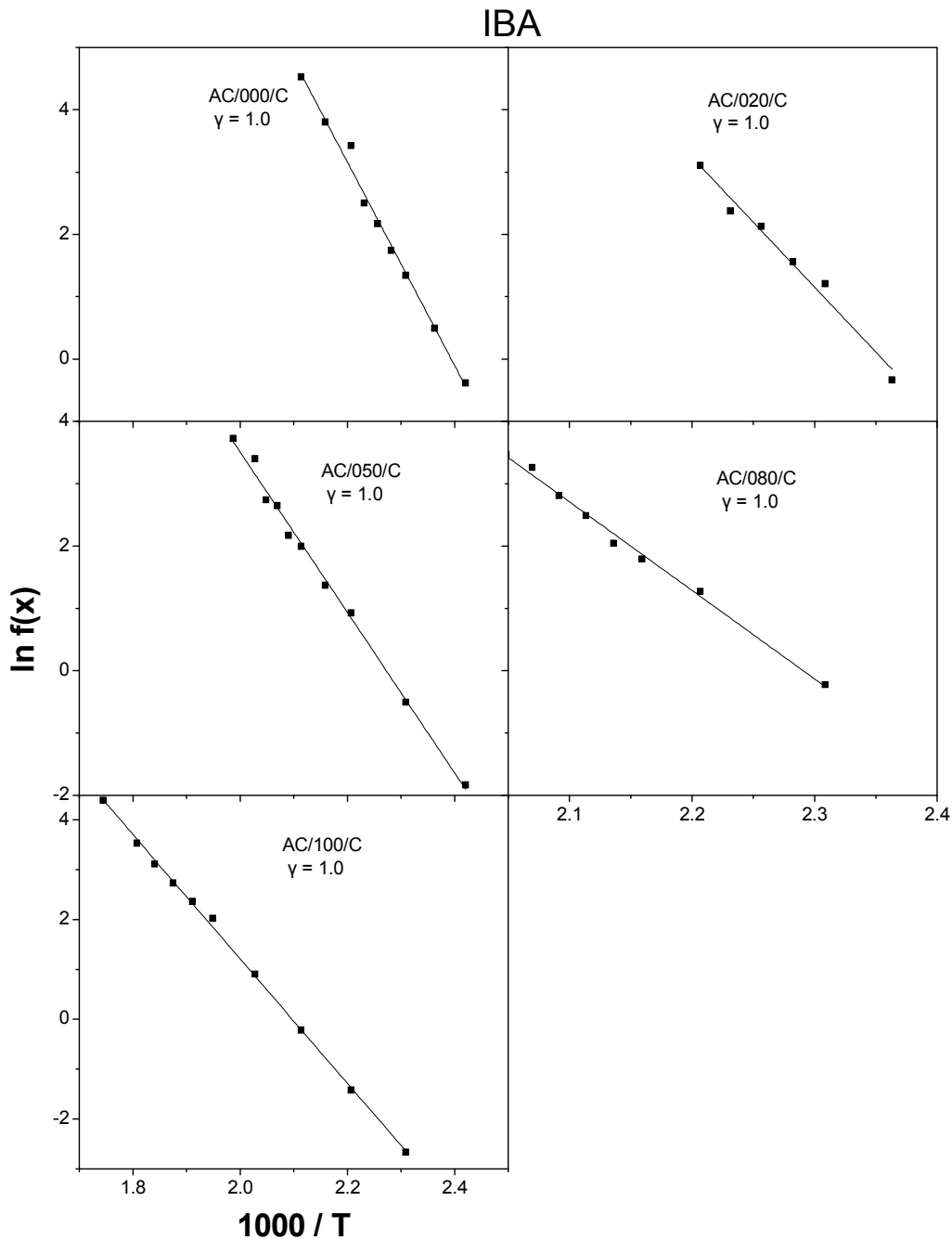
Για 100% δημήτριο έχουμε  $\gamma=2$  που σημαίνει ότι έχουμε κλασσικούς περιορισμούς εσωτερικής διάχυσης στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, όπου  $E_d=E_c/2$ . Για 95% δημήτριο έχουμε  $1<\gamma<2$ . Αυτό σημαίνει ανώμαλη διάχυση των μορίων της ισοπροπανόλης προς τις όξινες θέσεις του, όπου θα λάβει χώρα η διάσπασή τους. Όλα τα

υλικά της ομάδας αυτής κατά την διάσπαση της ισοβουτανόλης δίνουν  $\gamma=1$  και συνεπώς το ρυθμιστικό βήμα της διεργασίας είναι η χημική αντίδραση.

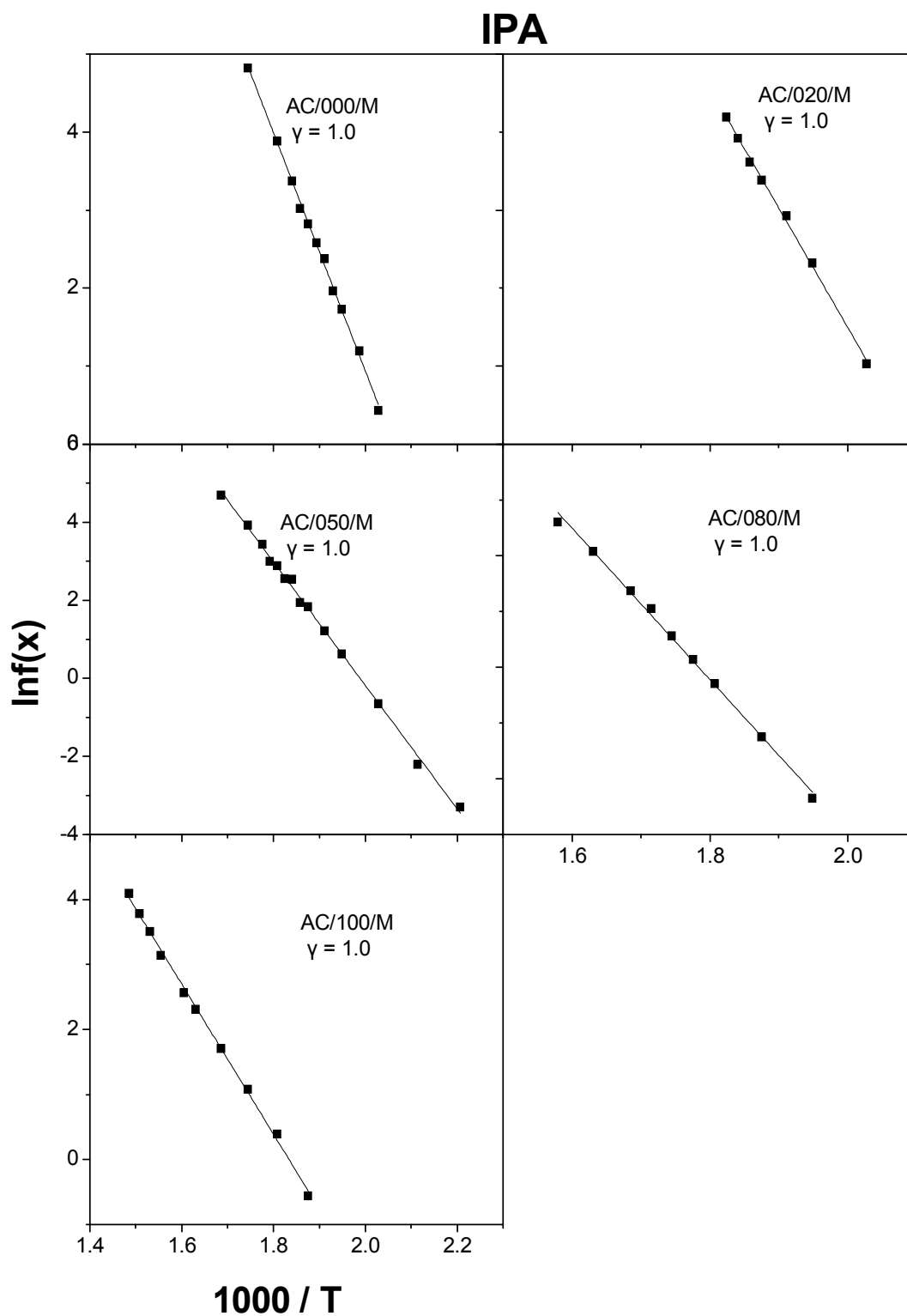


**Σχήμα 3.18.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοπροπανόλης των υλικών AC/iii/C, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

Τα υλικά AC/M δίνουν  $\gamma=1$  στην καταλυτική διάσπαση της ισοπροπανόλης, οπότε αυτή καθορίζεται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης και δεν παρουσιάζονται περιορισμοί εσωτερικής διάχυσης. Την ίδια συμπεριφορά έχουν και στις καταλυτικές δοκιμές διάσπασης της ισοβουτανόλης με εξαίρεση το καθαρό  $\text{CeO}_2$  (AC/100/M) που δίνει  $1 < \gamma = 1.49 < 2$ , τιμή που δείχνει πως παρουσιάζονται φαινόμενα ανώμαλης διάχυσης των μορίων της αλκοόλης μέχρι αυτά να φτάσουν στις δραστικές όξινες θέσεις του  $\text{CeO}_2$  και να διασπαστούν.

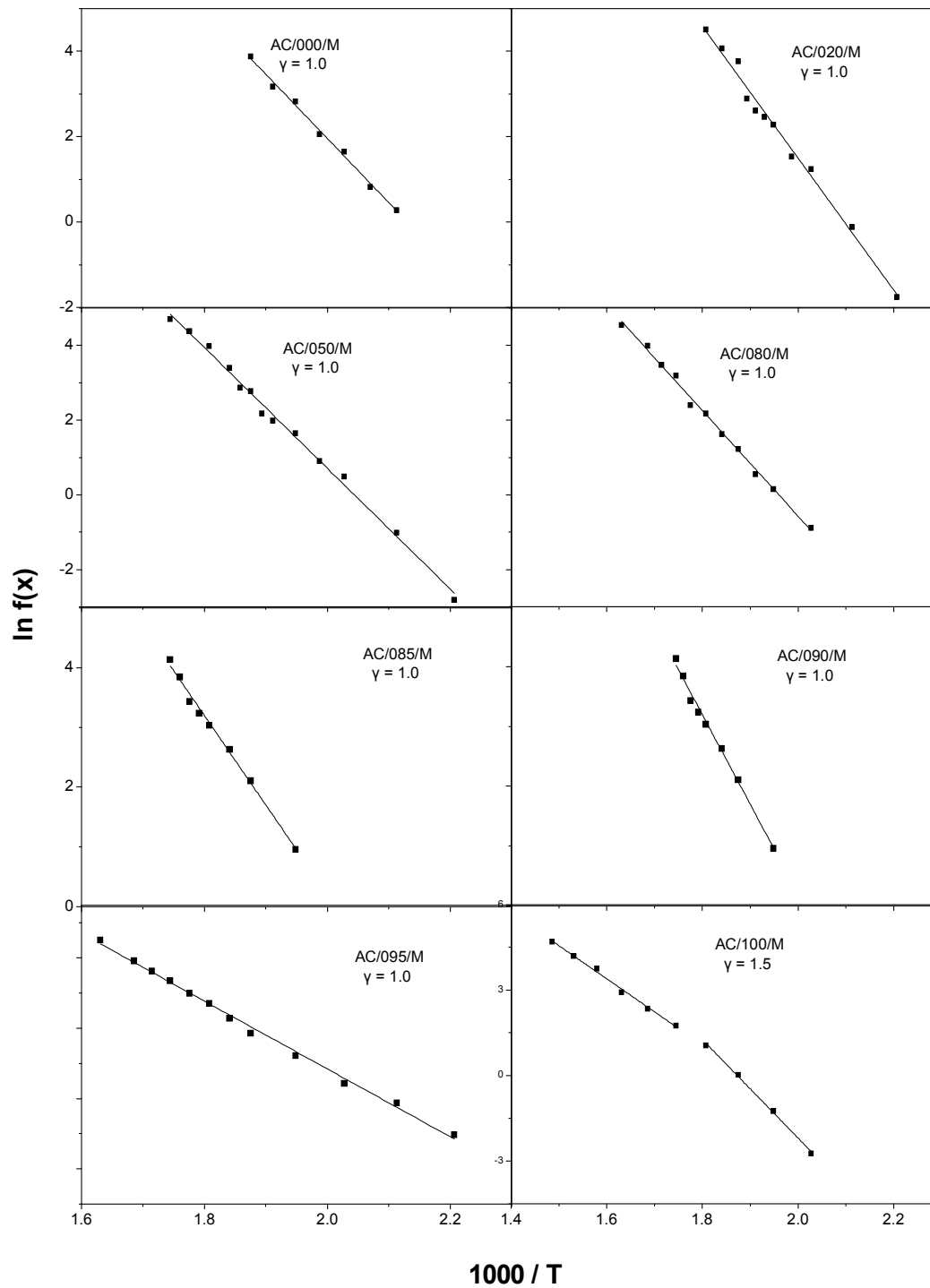


**Σχήμα 3.19.** Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοβουτανόλης των υλικών AC/iii/C, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.



Σχήμα 3.20. Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοπροπανόλης των υλικών AC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

## IBA



Σχήμα 3.21. Διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από την καταλυτική διάσπαση της ισοβουτανόλης των υλικών AC/iii/M, όπου iii= 000, 020, 050, 080, 100.

**Πίνακας 3.2.** Ενέργειες ενεργοποίησης σε χαμηλή (E<sub>χαμ</sub>) και υψηλή (E<sub>υψ</sub>) θερμοκρασία και ο λόγος τους  $\gamma = E_{\text{χαμ}}/E_{\text{υψ}}$ .

Δείγμα	E <sub>χαμ</sub> . (kJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )		E <sub>υψ</sub> . (kJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )		$\gamma = E_{\text{χαμ}}/E_{\text{υψ}}$	
	IPA	IBA	IPA	IBA	IPA	IBA
ZC/000/C	103.6	115.0	103.6	115.0	1.00	1.00
ZC/020/C	86.5	87.6	60.9	87.6	1.42	1.00
ZC/050/C	89.7	110.2	61.3	110.2	1.46	1.00
ZC/080/C	80.0	104.6	50.1	104.6	1.72	1.00
ZC/100/C	79.1	62.8	79.1	62.8	1.00	1.00
ZC/000/M	98.2	148.5	98.2	100.0	1.00	1.49
ZC/020/M	143.0	147.5	97.6	97.0	1.46	1.52
ZC/050/M	178.8	106.6	88.7	106.6	2.00	1.00
ZC/080/M	136.9	136.5	100.1	91.6	1.37	1.49
SC/000/C	86.5	113.4	86.5	113.4	1.00	1.00
SC/020/C	93.2	62.8	93.2	62.8	1.00	1.00
SC/050/C	95.4	120.6	95.4	71.5	1.00	1.69
SC/080/C	95.0	118.3	95.0	118.3	1.00	1.00
SC/100/C	89.1	122.2	89.1	122.2	1.00	1.00
SC/000/M	105.7	99.6	105.7	99.6	1.00	1.00
SC/020/M	75.3	117.9	75.3	117.9	1.00	1.00
SC/050/M	86.1	191.5	86.1	102.2	1.00	1.87
SC/080/M	74.0	136.8	74.0	91.3	1.00	1.50
AC/000/C	112.4	135.8	112.4	135.8	1.00	1.00
AC/020/C	119.5	173.3	119.5	173.3	1.00	1.00
AC/050/C	122.9	107.0	122.9	107.0	1.00	1.00
AC/080/C	134.3	118.2	134.3	118.2	1.00	1.00
AC/085/C	122.0	-----	122.0	-----	1.00	-----
AC/090/C	128.9	-----	128.9	-----	1.00	-----
AC/095/C	91.5	-----	46.6	-----	1.96	-----
AC/100/C	85.5	103.8	42.0	103.8	2.00	1.00
AC/000/M	126.9	124.8	126.9	124.8	1.00	1.00
AC/020/M	127.1	128.5	127.1	128.5	1.00	1.00
AC/050/M	131.5	134.3	131.5	134.3	1.00	1.00
AC/080/M	112.7	117.3	112.7	117.3	1.00	1.00
AC/085/M	-----	124.6	-----	124.6	-----	1.00
AC/090/M	-----	80.1	-----	80.1	-----	1.00
AC/095/M	-----	86.0	-----	86.0	-----	1.00
AC/100/M	96.0	143.8	96.0	96.6	1.00	1.49



Διαπιστώνουμε, λοιπόν, ότι αρκετά από τα υλικά που δοκιμάσαμε παρουσιάζουν φαινόμενα ανώμαλης διάχυσης. Πρέπει, όμως, να διερευνήσουμε αν πρόκειται για υπο-διάχυση ή υπερ-διάχυση. Η φυσική αιτία της ανώμαλης υπο-διάχυσης είναι η παρουσία ισχυρών παγίδων κατά μήκος της διαδρομής που ακολουθεί το μόριο της εκάστοτε διαχεόμενης αλκοόλης, που το κρατάνε στην περιοχή τους εμποδίζοντάς το να μετακινηθεί με ευκολία προς άλλες γειτονικές θέσεις. Τότε, όπως περιγράψαμε σε προηγούμενη παράγραφο, θα έπρεπε να έχουμε  $\gamma' < 1$  και  $\gamma > 2$  και ο λόγος  $E_c/E_d > 2$  κάτι που δεν ανταποκρίνεται στην παρούσα περίπτωση.

Η δεύτερη πιθανότητα είναι η παρουσία ανώμαλης υπερ-διάχυσης. Η φυσική αιτία αυτού του φαινομένου είναι η μικρή παρεμπόδιση των διαχεόμενων ειδών λόγω της παρουσίας ασθενών παγίδων κατά μήκος της διαδρομής τους που επιτρέπει την εύκολη μετακίνησή τους από θέση σε θέση. Τότε θα έπρεπε να έχουμε  $\gamma' > 1$  και  $\gamma \leq 2$  και ο λόγος  $E_c/E_d \leq 2$ . Αυτές είναι πράγματι οι τιμές που μας δίνει η μελέτη των καταλυτών μας. Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι τα μόρια των δυο αλκοολών (ισοπροπανόλης και ισοβουτανόλης) υφίστανται ανώμαλη υπερ-διάχυση στην επιφάνεια των νανοδομημένων καταλυτών. Αυτά τα φαινόμενα είναι πλήρως αναπτυγμένα στις περιπτώσεις που  $\gamma=2$ , αλλά καταστέλλονται στις περιπτώσεις που  $\gamma=1$ .

Με την βοήθεια του απλοποιημένου μοντέλου που φαίνεται στο σχήμα 3.22 μπορούμε να προτείνουμε το ακόλουθο πιθανό σενάριο ως το πιθανότερο να λαμβάνει χώρα κατά την προσρόφηση των μορίων των αλκοολών στην επιφάνεια των καταλυτών.

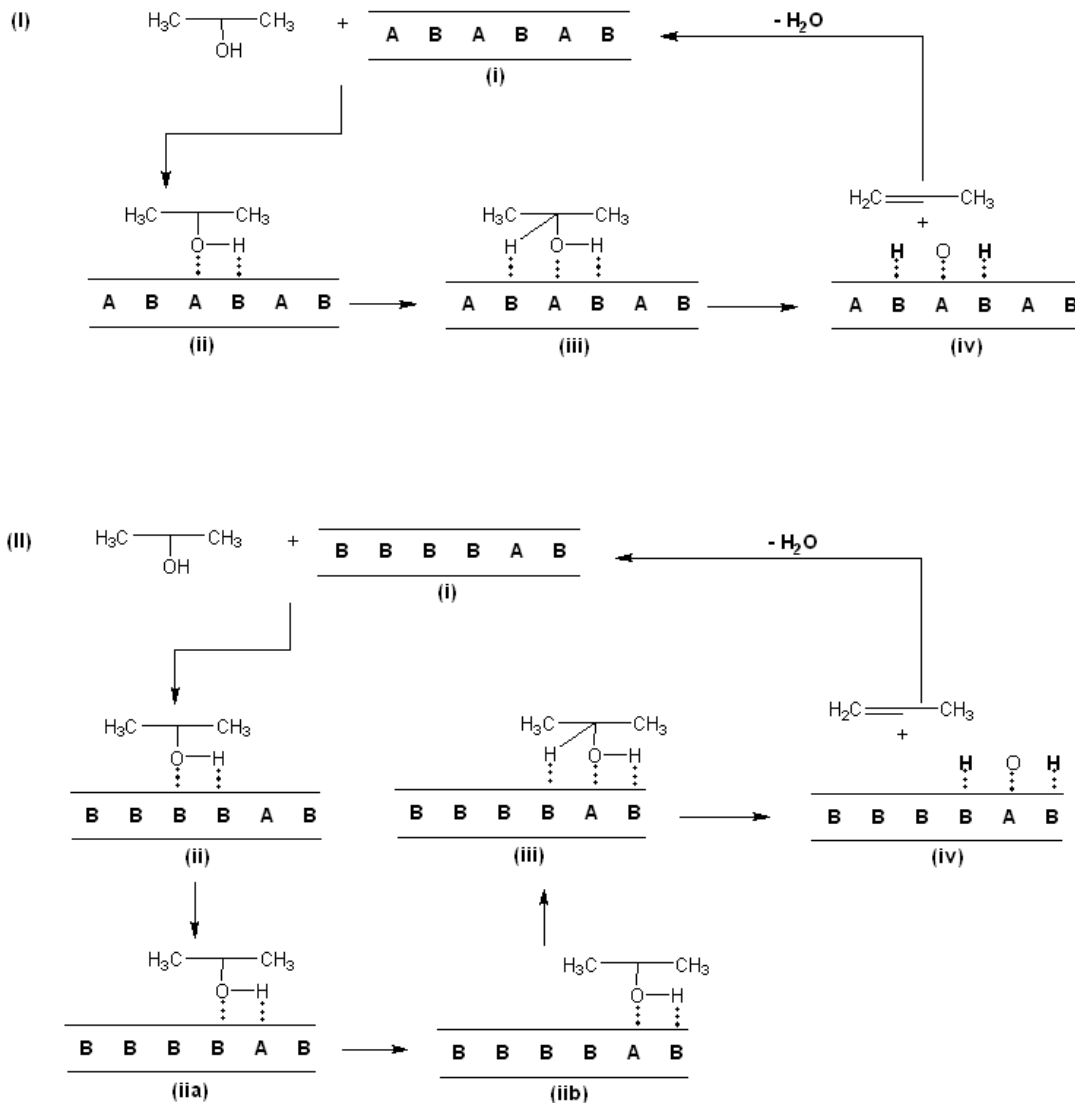
Τα μόρια της αλκοόλης έχουν μια αρχική θερμική ενέργεια που περιγράφεται από την κατανομή Maxwell-Boltzmann και προσκρούουν με τυχαίο τρόπο στην επιφάνεια, κάποια από αυτά στις ενεργές θέσεις και κάποια στις μη ενεργές. Τα πρώτα προσροφώνται ισχυρώς και παγιδεύονται στις πολλές και ισχυρές όξινες θέσεις με μια μεγάλη ενθαλπία προσρόφησης. Οι θερμικές διακυμάνσεις δεν είναι ικανές να προκαλέσουν εκρόφηση και τα μόρια αντιδρούν επί τόπου σύμφωνα με τον μηχανισμό που περιγράφεται παρακάτω και φαίνεται στο σχήμα 3.23. Τα μόρια της δεύτερης περίπτωσης, φτάνοντας στις μη ενεργές θέσεις προσροφώνται ασθενώς στις ασθενείς και λιγότερο όξινες θέσεις. Η ενθαλπία προσρόφησης είναι χαμηλή και πολλά μόρια έχουν επαρκή ενέργεια και εκροφώνται λόγω των θερμικών διακυμάνσεων, ξεπερνώντας εύκολα το δυναμικό προσρόφησης, αλλά αμέσως παγιδεύονται και πάλι σε κάποια από τις γειτονικές θέσεις. Άλλα μόρια, με μεγαλύτερη ταχύτητα σύμφωνα με την κατανομή Maxwell-Boltzmann, μπορεί να διαφύγουν και να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις μέχρι



Ένας χημικός μηχανισμός, συμβατός με τον παραπάνω τοπολογικό μηχανισμό, φαίνεται στο σχήμα 3.23. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα είναι κοινώς αποδεκτό ότι οι ισχυρές όξινες θέσεις ευθύνονται για την αφυδρογόνωση της ισοπροπανόλης, και γενικώς των αλκοολών, σε προπένιο [Ladavos A. K. 1996, Trikalitis P. N. 1995, Petrakis D. E. 1989 (3173), Petrakis D. E. 1991 (1439), Kolonia K. M. 2002, Manriquez M. E. 2004, Carriazo D. 2007, Kulkarni D. 2002, Luis G. 2006]. Έχει επίσης προταθεί ότι ο μηχανισμός αφυδρογόνωσης εμπεριέχει και ισχυρές όξινες θέσεις και ασθενείς βασικές θέσεις [Manriquez M. E. 2004, Carriazo D. 2007]. Ένας τέτοιος μηχανισμός, παρόμοιος με αυτόν που έχει προταθεί στην βιβλιογραφία [Manriquez M. E. 2004, Carriazo D. 2007], αλλά τροποποιημένος σύμφωνα με τα πειραματικά μας δεδομένα, φαίνεται στο σχήμα 3.23.

Οι ισχυρές όξινες θέσεις συμβολίζονται στο σχήμα 3.23 ως A και προφανώς αντιστοιχούν σε M-OH ομάδες της οξειδικής επιφάνειας. Η φύση των ασθενών θέσεων B δεν είναι ξεκάθαρη αλλά πιθανόν να αντιστοιχούν σε =O ομάδες της επιφάνειας. Για να λάβει χώρα η αντίδραση απαιτούνται και η θέση A και η θέση B. Αν οι όξινες θέσεις B δεν είναι αρκετά ισχυρές, τότε το προσροφούμενο μόριο της αλκοόλης δεν διασπάται αλλά προσωρινά παγιδεύεται σε αυτές και αναγκάζεται να μεταπηδήσει, πιθανόν αρκετές φορές, σε γειτονικές θέσεις. Αν κατά τον τυχαίο περίπατό του το μόριο συναντήσει μια ισχυρή όξινη θέση A, τότε αντιδρά. Ένας τέτοιος μηχανισμός συνάδει με την αναπαράσταση του σχήματος 3.22.

Η μελέτη των καταλυτικών αντιδράσεων που ελέγχονται από ανώμαλη διάχυση έχει γίνει αντικείμενο έρευνας από πολλές γνωστές ερευνητικές ομάδες [Strizhak P. E. 2004, Tripoliskii A. I. 2006, Sheintuch M. 2001, Gutfraind R. 1992 (2787), Gutfraind R. 1992 (4425), Giona M. 1991, Giona M. 1992, Giona M. 1996 (2273), Giona M. 1996 (4717), Coppens O. M. 1999, Coppens O. M. 2001, Malek K. 2001, Malek K. 2002, Coppens O. M. 1994, Coppens O. M. 1995, Coppens O. M. 1996]. Σε αυτές τις μελέτες οι ερευνητές χρησιμοποιούν συχνά την έννοια της μορφοκλασματικής γεωμετρίας [Mandelbrot B. 1982, Schroeder M. 1991] προκειμένου να περιγράψουν τις λεπτομέρειες της στερεάς επιφάνειας.



**Σχήμα 3.23.** Μηχανισμός αφυδρογόνωσης της ισοπροπανόλης: i) Χωρίς διάχυση, ii) Χωρίς περιορισμούς διάχυσης. Οι ισχυρές όξινες θέσεις αντιστοιχούν στο A και οι ασθενείς βασικές θέσεις στο B. (i) Για να λάβει χώρα η αντίδραση απαιτούνται μαζί η θέση A και η θέση B. (ii) Αν οι όξινες θέσεις B δεν είναι αρκετά ισχυρές, τότε το προσροφούμενο μόριο της αλκοόλης δεν αποσυντίθεται αλλά παγιδεύεται προσωρινά σε αυτές και περιφέρεται στις γύρω γειτονικές θέσεις. Όταν κατά τον τυχαίο περίπατο το μόριο συναντήσει μια ισχυρή όξινη θέση A, τότε αντιδρά. Αυτό συμβαίνει μετά από δυο μεταπηδήσεις (βήματα iia και iib). Αν η μια από τις δυο μεθυλομάδες αντικατασταθεί από μακρύτερης αλυσίδας αλκυλομάδα τότε ο μηχανισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες δευτεροταγείς αλκοόλες.

Έτσι, στην σχετική βιβλιογραφία [Coppens O. M. 1999, Coppens O. M. 2001, Malek K. 2001, Malek K. 2002, Coppens O. M. 1994, Coppens O. M. 1995, Coppens O. M. 1996] ο Coppens και οι συνεργάτες του τροποποίησαν τις παραδοσιακές διαφορικές εξισώσεις για να συμπεριλάβουν την τραχύτητα της επιφάνειας μοντελοποιώντας την μέσω της μορφοκλασματικής γεωμετρίας. Στις παραπομπές [Giona M. 1991, Giona M.

1992, Giona M. 1996 (2273), Giona M. 1996 (4717)] ο Giona και οι συνεργάτες του έλυσαν την σχετική μορφοκλασματική διαφορική εξίσωση και έδωσαν συγκεντρωτικά προφίλ σχετικά με τους παράγοντες δραστικότητας της αντίδρασης. Μόνο σε λίγες περιπτώσεις μελετώνται οι ενέργειες ενεργοποίησης. Στις [Strizhak P. E. 2004, Tripolisiskii A. I. 2006] ο Strizhak και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι ο λόγος  $E_c/E_d = \gamma$  για την εκλεκτική αναγωγή του οξειδίου του άνθρακα σε αλκοόλες με χρήση του καταλύτη  $ZnO/ZnCr_2O_4$  μεταβάλλεται με την μορφοκλασματική διάσταση των στερεών. Η ίδια παράμετρος  $\gamma$  για την οξείδωση του CO με διάφορους καταλύτες [Strizhak P. E. 2004, Tripolisiskii A. I. 2006] μεταβάλλεται με την μορφοκλασματική διάσταση των στερεών  $D_f$  σύμφωνα με την σχέση

$$\gamma = D_f - 1 \quad (\text{Εξ. 3.11})$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι οι περιορισμοί διάχυσης αυξάνονται καθώς η μορφοκλασματική διάσταση του στερεού μεταβάλλεται από 2 σε 3 αφού όλο και περισσότερα εμπόδια προστίθενται στα πιθανά μονοπάτια διάχυσης των αντιδρώντων ειδών.

Ο Steintuch [Sheintuch M. 2001, Gutfraind R. 1992 (2787), Gutfraind R. 1992 (4425)] ανέπτυξε εκτενώς το θέμα της μεταβολής της ενέργειας ενεργοποίησης κατά την ανώμαλη διάχυση στην μορφοκλασματική επιφάνεια στερεών καταλυτών. Αν και η μορφοκλασματική φύση των παρόντων καταλυτών δεν έχει εξακριβωθεί, ωστόσο τα κύρια σημεία αυτού του μοντέλου είναι πιθανόν όμοια με αυτά που περιγράφονται στο σχήμα 3.22: Θεωρούμε έναν καταλύτη, στον οποίο τα μόρια διαχέονται και αντιδρούν με αντίδραση πρώτης τάξης, σε μια μορφοκλασματική επιφάνεια εκτεθειμένη σε μια σταθερή συγκέντρωση αντιδρώντων. Για γρήγορες αντιδράσεις, ο ρυθμός είναι ανάλογος εκείνων των τμημάτων της συνολικής επιφάνειας στα οποία βρίσκονται οι ενεργές θέσεις που απαιτούνται για την αντίδραση. Υποτίθεται ότι τα αντιδρώντα μόρια προσροφώνται αρχικώς και σε ενεργές και σε μη ενεργές θέσεις της μορφοκλασματικής επιφάνειας. Αυτά που προσροφώνται στις ενεργές θέσεις αντιδρούν άμεσα, ενώ αυτά που προσροφώνται στις μη ενεργές θέσεις υφίστανται επιφανειακή διάχυση προς ενεργές θέσεις πριν αντιδράσουν. Η αντίσταση στη διάχυση υποτίθεται ότι υπάρχει μόνο στο στερεό και κατά μήκος της μορφοκλασματικής επιφάνειας αυτού. Βασισμένος σε αυτό το μοντέλο ο Sheintuch συσχέτισε τον συνολικό ρυθμό αντίδρασης με την ποσότητα  $(D/k)^{1/2}$ , όπου  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης και  $k$  είναι η σταθερά πρώτης τάξης της

αντίδρασης [Sheintuch M. 2001, Gutfraind R. 1992 (2787), Gutfraind R. 1992 (4425)]. Το χρονικό διάστημα για ένα μόριο από την πρώτη του επαφή με το στερεό μέχρι την εξαφάνισή του, λόγω χημικής αντίδρασης, είναι  $1/k$  που αντιστοιχεί στον μέσο χρόνο αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας το νόμο του Αϊνστάϊν για την διάχυση  $\langle x \rangle = (Dt)^{1/2}$ , και με αντικατάσταση  $t=1/k$  ο χρόνος διείσδυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να μας δώσει το λεγόμενο μήκος διείσδυσης  $\langle x \rangle = (D/k)^{1/2}$ .

Αυτή η παράμετρος του μήκους διείσδυσης  $\langle x \rangle$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της εξάρτησης του ρυθμού της αντίδρασης από το μέγεθος των σωματιδίων των λιγότερο δραστικών τμημάτων του καταλύτη. Θεωρώντας ότι  $\langle x \rangle \sim d$  και ότι  $R \sim k$ , μπορεί να χρησιμοποιηθεί η σχέση  $d^2 \sim D/R$  υπό τη μορφή  $\log R = f(\log d)$ . Αυτό γίνεται στα σχήματα 3.24-3.26, όπου παρουσιάζεται γραφικώς η σχέση  $\log R = f(\log d)$ . Οι τιμές των  $d$  προέρχονται από τον πίνακα 2.3 και οι ρυθμοί της αντίδρασης αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες που φαίνονται στα σχήματα για κάθε ομάδα δειγμάτων.

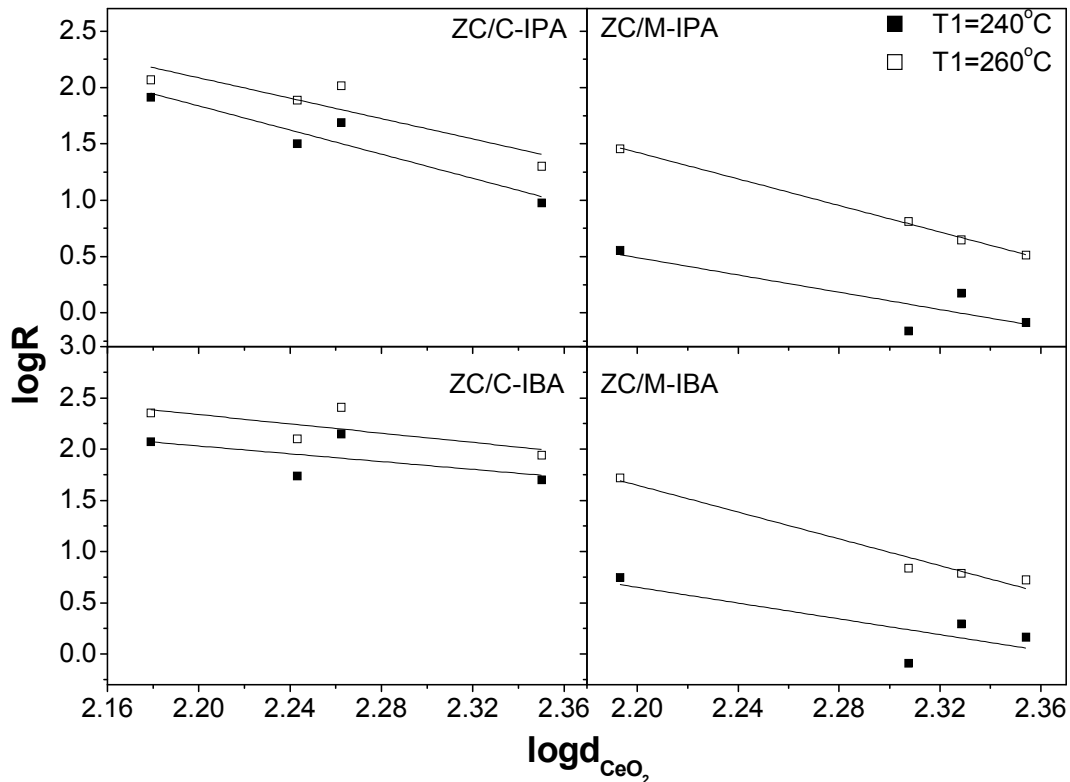
Τα πειραματικά σημεία στα σχήματα αυτά περιγράφονται από ευθείες γραμμές με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$ZC/C - IPA \quad \rightarrow \quad R_{240} = \frac{10^{13.6}}{d^{5.35}} \quad R_{260} = \frac{10^{12.0}}{d^{4.52}}$$

$$ZC/M - IPA \quad \rightarrow \quad R_{240} = \frac{10^{8.93}}{d^{3.83}} \quad R_{260} = \frac{10^{14.37}}{d^{5.89}}$$

$$ZC/C - IBA \quad \rightarrow \quad R_{240} = \frac{10^{6.20}}{d^{1.90}} \quad R_{260} = \frac{10^{7.30}}{d^{2.23}}$$

$$ZC/M - IBA \quad \rightarrow \quad R_{240} = \frac{10^{9.13}}{d^{3.05}} \quad R_{260} = \frac{10^{16.03}}{d^{6.54}}$$



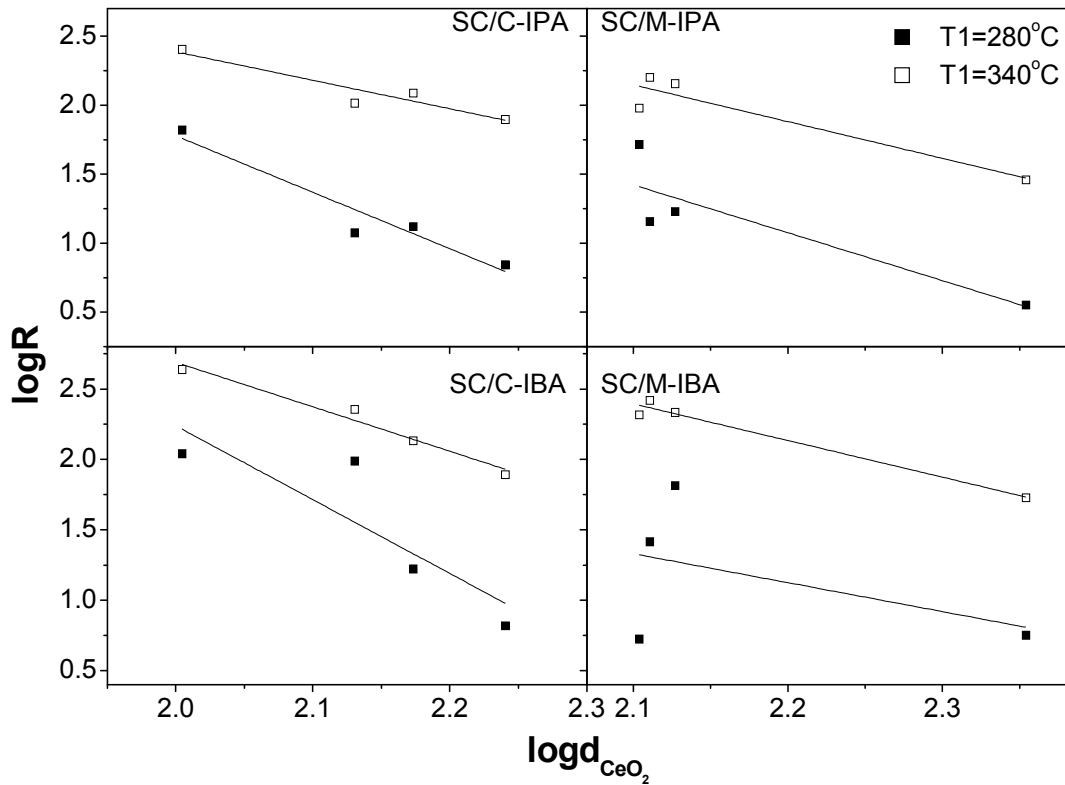
**Σχήμα 3.24.** Γραφικές παραστάσεις της σχέσης  $\log R = f(\log d)$  για τις ομάδες υλικών που περιέχουν ζιρκόνιο. IPA/C: Στους 240°C,  $\log R_{240} = 13.6-5.35 \log d$ , στους 260°C,  $\log R_{260} = 12.0-4.52 \log d$ . IPA/M: Στους 240°C,  $\log R_{240} = 8.93-3.83 \log d$ , στους 260°C,  $\log R_{260} = 14.37-5.89 \log d$ . IBA/C: Στους 240°C,  $\log R_{240} = 6.2-1.90 \log d$ , στους 260°C,  $\log R_{260} = 7.3-2.26 \log d$ . IBA/M: Στους 240°C,  $\log R_{240} = 9.13-3.85 \log d$ , στους 260°C,  $\log R_{260} = 16.03-6.54 \log d$ .

$$\text{SC/C} - \text{IPA} \quad \rightarrow \quad R_{280} = \frac{10^{9.95}}{d^{4.09}} \quad R_{340} = \frac{10^{6.51}}{d^{2.06}}$$

$$\text{SC/M} - \text{IPA} \quad \rightarrow \quad R_{280} = \frac{10^{8.71}}{d^{3.47}} \quad R_{340} = \frac{10^{7.74}}{d^{2.66}}$$

$$\text{SC/C} - \text{IBA} \quad \rightarrow \quad R_{280} = \frac{10^{12.72}}{d^{5.24}} \quad R_{340} = \frac{10^{9.00}}{d^{3.15}}$$

$$\text{SC/M} - \text{IBA} \quad \rightarrow \quad R_{280} = \frac{10^{5.65}}{d^{2.06}} \quad R_{340} = \frac{10^{7.86}}{d^{2.60}}$$



**Σχήμα 3.25.** Γραφικές παραστάσεις της σχέσης  $\log R = f(\log d)$  για τις ομάδες υλικών που περιέχουν πυρίτιο. IPA/C: Στους 280°C,  $\log R_{280} = 9.95 - 4.09 \log d$ , στους 340°C,  $\log R_{340} = 6.51 - 2.06 \log d$ . IPA/M: Στους 280°C,  $\log R_{280} = 8.71 - 3.47 \log d$ , στους 340°C,  $\log R_{340} = 7.74 - 2.66 \log d$ . IBA/C: Στους 280°C,  $\log R_{280} = 12.72 - 5.24 \log d$ , στους 340°C,  $\log R_{340} = 9.00 - 3.15 \log d$ . IBA/M: Στους 280°C,  $\log R_{280} = 5.65 - 2.06 \log d$ , στους 340°C,  $\log R_{340} = 7.86 - 2.60 \log d$ .

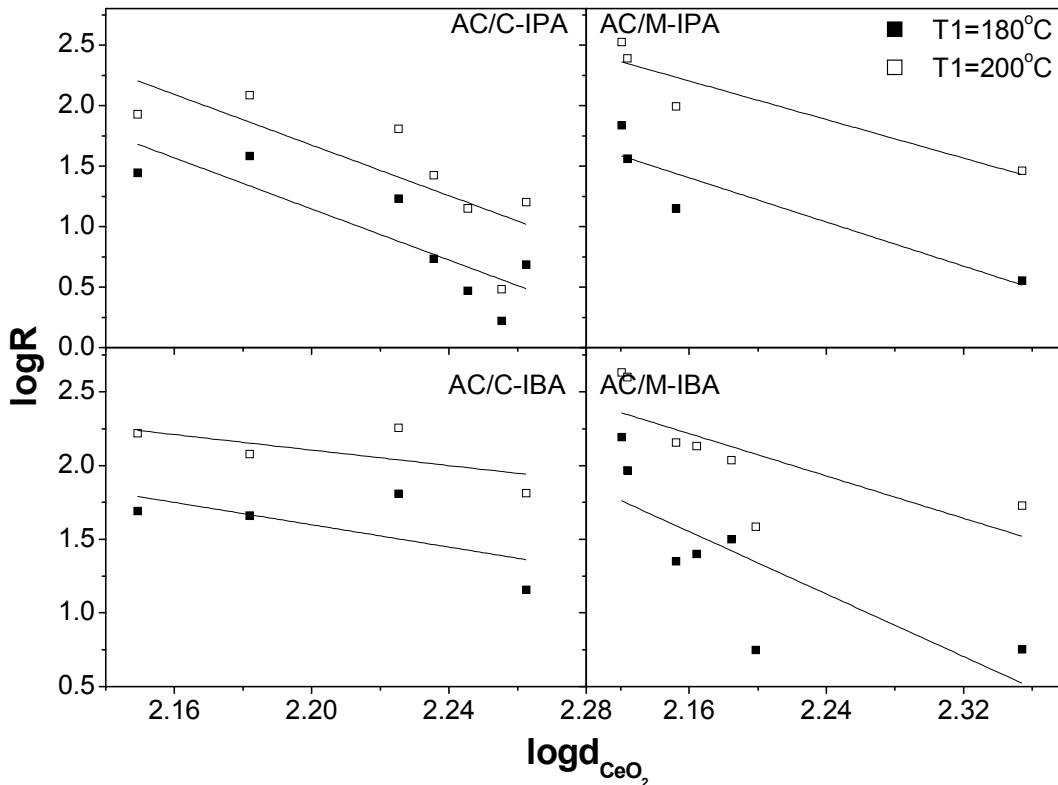
$$AC/C - IPA \quad \rightarrow \quad R_{180} = \frac{10^{24.35}}{d^{10.55}} \quad R_{200} = \frac{10^{24.68}}{d^{10.46}}$$

$$AC/M - IPA \quad \rightarrow \quad R_{180} = \frac{10^{11.26}}{d^{4.56}} \quad R_{200} = \frac{10^{10.82}}{d^{3.99}}$$

$$AC/C - IBA \quad \rightarrow \quad R_{180} = \frac{10^{9.93}}{d^{3.78}} \quad R_{200} = \frac{10^{7.89}}{d^{2.63}}$$

$$AC/M - IBA \quad \rightarrow \quad R_{180} = \frac{10^{13.00}}{d^{5.30}} \quad R_{200} = \frac{10^{9.97}}{d^{3.59}}$$





**Σχήμα 3.26.** Γραφικές παραστάσεις της σχέσης  $\log R = f(\log d)$  για τις ομάδες υλικών που περιέχουν αργίλιο. IPA/C: Στους 180°C,  $\log R_{180} = 24.35 - 10.55 \log d$ , στους 200°C,  $\log R_{200} = 24.68 - 10.46 \log d$ . IPA/M: Στους 180°C,  $\log R_{180} = 11.26 - 4.56 \log d$ , στους 200°C,  $\log R_{200} = 10.82 - 3.99 \log d$ . IBA/C: Στους 180°C,  $\log R_{180} = 9.93 - 3.78 \log d$ , στους 200°C,  $\log R_{200} = 7.89 - 2.63 \log d$ . IBA/M: Στους 180°C,  $\log R_{180} = 13.00 - 5.30 \log d$ , στους 200°C,  $\log R_{200} = 9.97 - 3.59 \log d$ .

Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του  $\text{CeO}_2$ , καθώς αυτά είναι που δίνουν πρόσφορο έδαφος για την εμφάνιση φαινομένων ανώμαλης διάχυσης. Οι αριθμητές στις εξισώσεις αυτές είναι στην κλίμακα  $10^{5.65} - 10^{24.68}$  ( $\text{nm}^2/\text{s}$ ) που αντιστοιχούν σε τυπικές τιμές συντελεστών διάχυσης. Μπορούμε, λοιπόν, να ξαναγράψουμε τις εξισώσεις αυτές στη μορφή  $\langle x \rangle^2 \sim d^2 \approx (D/R)^{\gamma'} \approx (D/k)^{\gamma'} \approx (Dt)^{\gamma'}$ .

$$\text{ZC/C - IPA} \rightarrow \langle x \rangle_{240}^2 \sim d^2 = 10^{13.6} t^{5.35}, \quad \langle x \rangle_{260}^2 \sim d^2 = 10^{12.0} t^{4.52}$$

$$\text{ZC/M - IPA} \rightarrow \langle x \rangle_{240}^2 \sim d^2 = 10^{8.93} t^{3.83}, \quad \langle x \rangle_{260}^2 \sim d^2 = 10^{14.37} t^{5.89}$$

$$\text{ZC/C - IBA} \rightarrow \langle x \rangle_{240}^2 \sim d^2 = 10^{6.20} t^{1.90}, \quad \langle x \rangle_{260}^2 \sim d^2 = 10^{7.30} t^{2.23}$$

$$\text{ZC/M - IBA} \rightarrow \langle x \rangle_{240}^2 \sim d^2 = 10^{9.13} t^{3.05}, \quad \langle x \rangle_{260}^2 \sim d^2 = 10^{16.03} t^{6.54}$$

$$\text{SC/C - IPA} \rightarrow \langle x \rangle_{280}^2 \sim d^2 = 10^{9.95} t^{4.09}, \quad \langle x \rangle_{340}^2 \sim d^2 = 10^{6.51} t^{2.06}$$

$$\text{SC/M - IPA} \rightarrow \langle x \rangle_{280}^2 \sim d^2 = 10^{8.71} t^{3.47}, \quad \langle x \rangle_{340}^2 \sim d^2 = 10^{7.74} t^{2.66}$$

$$\text{SC/C - IBA} \rightarrow \langle x \rangle_{280}^2 \sim d^2 = 10^{12.72} t^{5.24}, \quad \langle x \rangle_{340}^2 \sim d^2 = 10^{9.00} t^{3.15}$$

$$\text{SC/M - IBA} \rightarrow \langle x \rangle_{280}^2 \sim d^2 = 10^{5.65} t^{2.06}, \quad \langle x \rangle_{340}^2 \sim d^2 = 10^{7.86} t^{2.60}$$

$$\text{AC/C - IPA} \rightarrow \langle x \rangle_{180}^2 \sim d^2 = 10^{24.35} t^{10.55}, \quad \langle x \rangle_{200}^2 \sim d^2 = 10^{24.68} t^{10.46}$$

$$\text{AC/M - IPA} \rightarrow \langle x \rangle_{180}^2 \sim d^2 = 10^{11.26} t^{4.56}, \quad \langle x \rangle_{200}^2 \sim d^2 = 10^{10.82} t^{3.99}$$

$$\text{AC/C - IBA} \rightarrow \langle x \rangle_{180}^2 \sim d^2 = 10^{9.93} t^{3.78}, \quad \langle x \rangle_{200}^2 \sim d^2 = 10^{7.89} t^{2.63}$$

$$\text{AC/M - IBA} \rightarrow \langle x \rangle_{180}^2 \sim d^2 = 10^{13.00} t^{5.30}, \quad \langle x \rangle_{200}^2 \sim d^2 = 10^{9.97} t^{3.59}$$

Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι  $\gamma' > 1$  και ότι, συνεπώς, η παρατηρούμενη ανώμαλη διάχυση είναι υπερ-διάχυση.

Η παραπάνω συζήτηση περιγράφει τα πειραματικά αποτελέσματα με έναν μηχανιστικό τρόπο και από μακροσκοπική άποψη, σύμφωνα με τις πρότυπες θεωρίες της κανονικής και ανώμαλης διάχυσης. Ο λόγος για την παρατήρηση αυτών των φαινομένων στην προκειμένη περίπτωση ήταν η χρήση των κατακερματισμένων στερεών που περιέχουν τόσο ενεργά όσο και μη ενεργά μέρη. Δεν είναι σαφές αν αυτό αποτελεί τη μοναδική προϋπόθεση για την δημιουργία του φαινομένου ανώμαλης διάχυσης στις ετερογενείς καταλυτικές μελέτες. Διάφορα άλλα ζητήματα παραμένουν ανοικτά, όπως ο τρόπος προσρόφησης των ενδιάμεσων αλκοξειδίων στα όξινα καταλυτικά κέντρα και το

όριο της επιφανειακής οξύτητας/βασικότητας που προκαλεί αντίδραση ή οδηγεί σε μακριές πτήσεις διάχυσης. Απαντήσεις στα ερωτήματα αυτά σε μοριακό επίπεδο απαιτούν φασματοσκοπικές μελέτες επιφάνειας.







#### **4.1 Συμπεράσματα.**

Σκοπό της παρούσας διδακτορικής διατριβής απετέλεσε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μεικτών οξειδικών συστημάτων  $ZrO_2 - CeO_2$ ,  $SiO_2 - CeO_2$  και  $Al_2O_3 - CeO_2$ . Για τη μελέτη αυτή παρασκευάστηκαν έξι (6) ομάδες δειγμάτων από τις οποίες οι τέσσερις (4) αποτελούνται από πέντε (5) δείγματα και οι άλλες δυο (2) από οκτώ (8) δείγματα. Οι τρεις (3) από τις έξι (6) ομάδες υλικών αποτελούνται από δείγματα της μορφής  $M_{1-x}Ce_xO_2$  ( $M = Zr, Si$  με  $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0$  και  $M = Al$  με  $x = 1.0, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0$ ) τα οποία παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση. Οι υπόλοιπες τρεις (3) ομάδες δειγμάτων αποτελούνται από δείγματα της μορφής  $(MO)_{1-x}(CeO)_x$  ( $M = Zr, Si$  με  $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0$  και  $M = Al$  με  $x = 1.0, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.5, 0.2, 0.0$ ) τα οποία παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική ανάμειξη κατάλληλων ποσοτήτων των αντίστοιχων οξειδίων.

Τα τριάντα τέσσερα (34) συνολικά δείγματα μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές προκειμένου να ταυτοποιηθεί η δομή τους: (i) Περίθλαση ακτίνων – X (XRD) για τη διαμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. (ii) Θερμική ανάλυση για τον σχηματισμό

του τελικού, απαλλαγμένου από προσμείξεις, οξειδίου. (iii) Προσρόφηση αζώτου για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής των πόρων. (iv) Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση αμμωνίας (TPD) για τον προσδιορισμό της οξύτητας των δειγμάτων και της πυκνότητας των όξινων θέσεων στην επιφάνειά τους. (v) Στοιχειακή ανάλυση (EDS) για να διαπιστωθεί η επιφανειακή σύσταση των καταλυτών. (vi) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τον έλεγχο της μορφολογίας των καταλυτών. Τέλος, ελέγχθηκε η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών μέσω της διάσπασης της ισοπροπανόλης και της ισοβουτανόλης.

Με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων – X (XRD) παρατηρήθηκε ότι η κρυσταλλικότητα όλων των υλικών βελτιώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο. Η δομή που εμφανίζεται κυρίως είναι η ολοεδρικός κεντρωμένη κυβική του συνθετικού σεριανίτη. Για την εμφάνισή της αρκεί και η ελάχιστη ποσότητα δημητρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του μεικτού οξειδίου. Δομές που επίσης εμφανίζονται, αλλά μόνο για οξειδία με 0% και 20% δημήτριο, είναι η μονοκλινής του μπαντελεύτη και η τετραγωνική του οξειδίου του ζirkονίου για τα υλικά που περιέχουν ζirkόνιο, η διεξαγωνική διπυραμίδα του συνθετικού ζεόλιθου SSZ-24 για τα οξειδία που περιέχουν πυρίτιο, ενώ για τα οξειδία με αργίλιο εμφανίζονται η μονοκλινής του Gibbsite και η ρομβοεδρική του κορούνδιου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Η εφαρμογή της εξίσωσης Sherrer δείχνει πως το μέγεθος των κρυσταλλίσκων αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο. Αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων σημαίνει ότι προκαλείται πυροσυσσώματωση και σχηματισμός μεγαλύτερων σωματιδίων. Επίσης παρατηρείται ότι το μέγεθος αυτών που περιέχουν πυρίτιο είναι μικρότερο από το μέγεθος αυτών που περιέχουν αργίλιο και ακόμη μικρότερο από το μέγεθος αυτών που περιέχουν ζirkόνιο. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην ικανότητα του SiO<sub>2</sub> να σχηματίζει μικροκρυσταλλικά υλικά με αντίστοιχα μεγάλες ειδικές επιφάνειες, στην τάση του ZrO<sub>2</sub> να σχηματίζει μεγάλους κρυσταλλίσκους με μικρή επιφάνεια αντίστοιχα, ενώ το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζει ενδιάμεση συμπεριφορά ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής.

Η θερμική ανάλυση των πρόδρομων δειγμάτων έδειξε πως απαιτείται πύρωση τουλάχιστον στους 600°C προκειμένου να ληφθεί το τελικό οξείδιο ή το μείγμα οξειδίων. Τα δείγματα που είναι πλούσια σε δημήτριο εμφανίζουν μικρότερη απώλεια μάζας συγκρινόμενα με τα δείγματα που είναι πλούσια σε ζirkόνιο, πυρίτιο και αργίλιο, αντίστοιχα.



Τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και η χρήση διαγραμμάτων-I οδηγούν στην διαπίστωση ότι όλα τα δείγματα είναι μεσοπορώδη. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δημήτριο μειώνεται η ειδική επιφάνεια. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία καλώς κρυσταλλωμένης φάσης οξειδίου του δημητρίου, οι κρύσταλλοι του οποίου δεν περιέχουν μεγάλο εσωτερικό πορώδες υπό μορφή μικρο ή/και μεσοπόρων. Ένας ακόμη λόγος για την μείωση της επιφάνειας με αύξηση της περιεκτικότητας του δημητρίου είναι η παράλληλη αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων καθώς δημιουργούνται συσσωματώματα. Συγκρίνοντας τις ειδικές επιφάνειες σύμφωνα με την μέθοδο σύνθεσης βλέπουμε ότι η μηχανοχημική ανάμειξη οδηγεί σε μικρότερες ειδικές επιφάνειες σε σχέση με τη συγκαταβύθιση.

Μελετώντας τις μορφές των ισοθέρμων συμπεραίνουμε ότι όλα τα υλικά έχουν πόρους με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα. Παρατηρούμε ακόμη ότι τα υλικά που περιέχουν ζirkόνιο ή αργίλιο, είτε παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση είτε με μηχανοχημική ανάμειξη, παρουσιάζουν ομοιόμορφες φυσικές ιδιότητες σε όλο το εύρος των συστάσεων. Έτσι, στην περίπτωση που παρασκευάζονται με συγκαταβύθιση παρατηρείται βρόχος συμπίκνωσης του προσροφούμενου αερίου στους πόρους. Αντίστοιχα, οι καταλύτες που περιέχουν πυρίτιο, παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση και το δημήτριο συμμετέχει στη δομή μέχρι και 20% εμφανίζουν καθαρή δομή MCM ενώ για μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε δημήτριο εμφανίζεται ο τύπος IV με βρόχο υστέρησης H<sub>2</sub> που δηλώνει μεσοπορώδες υλικό. Την ίδια ακριβώς συμπεριφορά παρατηρούμε στην ίδια κατηγορία των υλικών που περιέχουν πυρίτιο και παρασκευάστηκαν με μηχανοχημική επεξεργασία μόνο που τώρα η MCM δομή διατηρείται μέχρι και 80% δημητρίου.

Από τα προφίλ της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας συμπεραίνουμε ότι όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν στην επιφάνειά τους ασθενείς όξινες θέσεις, καθώς η εκρόφηση της NH<sub>3</sub> ολοκληρώνεται μέχρι τους 300°C. Η ισχύς των θέσεων αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε δημήτριο, κάτι που γίνεται αντιληπτό από τη μείωση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η εκρόφηση. Η γραφική παράσταση των όξινων θέσεων είτε ως προς τη μάζα του καταλύτη είτε ως προς την ειδική του επιφάνεια δείχνει ότι, ανεξαρτήτως της μεθόδου σύνθεσης, τα υλικά που περιέχουν αργίλιο είναι τα πιο όξινα, τα υλικά που περιέχουν ζirkόνιο είναι τα λιγότερο όξινα, ενώ αυτά που περιέχουν πυρίτιο εμφανίζουν ενδιάμεση οξύτητα.

Οι φωτογραφίες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έδειξαν ότι οι καταλύτες δεν εμφανίζουν κάποια συγκεκριμένη μορφολογία εκτός από κάποιες, ίσως τυχαίες, περιπτώσεις. Η στοιχειακή ανάλυση, που έγινε παράλληλα με τη λήψη φωτογραφιών, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιφάνεια των υλικών είναι εμπλουτισμένη σε δημήτριο και φτωχή σε οξυγόνο. Αυτό σημαίνει ότι το εκάστοτε δεύτερο μέταλλο (Al, Zr, Si) βρίσκεται συγκεντρωμένο στο εσωτερικό του καταλύτη με αποτέλεσμα οι οξινοβασικές και καταλυτικές ιδιότητές του να οφείλονται κυρίως στο δημήτριο.

Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών έδειξε πως η ολική μετατροπή τόσο της ισοπροπανόλης όσο και της ισοβουτανόλης, είναι πρακτικά ταυτόσημη με την μετατροπή σε αλκένιο, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι οι όξινες θέσεις είναι πολύ περισσότερες από τις βασικές, όπως διαπιστώθηκε και μέσω της θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης αμμωνίας. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι η παρουσία του αργιλίου αυξάνει την δραστικότητα ως προς την διάσπαση της ισοπροπανόλης. Σε γενικές γραμμές η δραστικότητα του ίδιου καταλύτη ως προς την διάσπαση της ισοβουτανόλης είναι μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτή ως προς την διάσπαση της ισοπροπανόλης.

Η παράμετρος  $\gamma = \frac{E_c}{E_d}$  (όπου  $E_c$  και  $E_d$  οι ενέργειες ενεργοποίησης της διεργασίας στην περιοχή όπου η ταχύτητα ρυθμίζεται από την χημική αντίδραση και την διάχυση αντίστοιχα) χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστεί ποιο είναι το βραδύ και ρυθμιστικό βήμα της καταλυτικής διεργασίας. Για  $\gamma=1$  έχουμε ως αργό στάδιο αυτό της χημικής αντίδρασης, για  $\gamma=2$  εμφανίζονται κλασσικοί περιορισμοί εσωτερικής διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ για  $1<\gamma<2$  εμφανίζονται φαινόμενα ανώμαλης εσωτερικής διάχυσης που καθορίζουν την ταχύτητα της διεργασίας. Στη μελέτη μας ελήφθησαν συνολικά 66 τιμές της παραμέτρου  $\gamma$ , από τις οποίες οι 49 αντιστοιχούν σε  $\gamma=1$ , οι 15 σε  $1<\gamma<2$  και μόλις 2 σε  $\gamma=2$ . Οι περιπτώσεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι αυτές για  $1<\gamma<2$ , οι οποίες χαρακτηρίζουν την ανώμαλη διάχυση. Δεδομένου ότι  $\gamma \leq 2$  συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για ανώμαλη υπερδιάχυση. Η φυσική αιτία του φαινομένου αυτού είναι η μικρή παρεμπόδιση των διαχεόμενων ειδών λόγω της παρουσίας ασθενών παγίδων κατά μήκος της διαδρομής τους, πράγμα που επιτρέπει την εύκολη μετακίνησή τους στην επιφάνεια των στερεών έως ότου συναντήσουν κάποια δραστική θέση του καταλύτη οπότε θα προσροφηθούν και θα αντιδράσουν προς προϊόντα. Το φαινόμενο είναι πλήρως αναπτυγμένο για  $\gamma=2$ , αλλά καταστέλλεται σε περίπτωση που  $\gamma=1$ .

#### 4.2. Προοπτικές.

- ☞ Η παρούσα μελέτη θα μπορούσε να επεκταθεί περαιτέρω μέσω της καταλυτικής δοκιμής των συγκεκριμένων καταλυτών στη διάσπαση επιπλέον αλκοολών με μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες, διαφορετική στερεοχημική διάταξη και με διαφορετικό αριθμό υδροξυλομάδων.
- ☞ Επίσης, θα μπορούσε να δοκιμαστεί η μελέτη των ίδιων καταλυτικών αντιδράσεων με καταλύτες διαφορετικής ειδικής επιφάνειας και πορώδους.
- ☞ Μια εξίσου καλή εφαρμογή θα ήταν η περιβαλλοντική τους χρήση στη διάσπαση των καυσαερίων των αυτοκινήτων, όπως για παράδειγμα η αντίδραση  $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{προϊόντα}$  ή την μετατροπή του μεθανίου ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{προϊόντα και CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{προϊόντα}$ ).







# BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## A

---

- Abello M. C.**, Gomez M. F., Ferretti O., *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 421.
- Armatas G. S.**, Petrakis D. E., Pomonis P. J., *Microporous and Mesoporous Materials* 83 (2005) 251.
- Auroux A.**, Artizzu P., Ferino I., Solinas V., Leofanti G., Padovan M., Messina G., Mansani R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 3263.
- Auroux A.**, Artizzu P., Ferino I., Monaci R., Rombi E., Solinas V., Petrini G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 2619.
- Auroux A.**, Artizzu P., Ferino I., Monaci R., Rombi E., Solinas V., *Micropor. Mater.* 11 (1997) 117.
- Avnir D.**, *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, (1990).

## B

---

- Bahamonde A.**, Mohino F., Rebollar M., Yates M., Avila P., Mendioroz S., *Catalysis Today* 69 (2001) 233.
- Baldinozi G.**, Simeone D., Gosset D., Dutheil M., *Physical Review Letters* 90(21) (2003) 216103-1.
- Balducci G.**, Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M., Saiful Islam M., *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 1750.
- Balducci G.**, Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M., Saiful Islam M., *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 557.
- Boaro M.**, De Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A., *Journal of Catalysis* 193 (2000) 338.

**Bozo C.**, Guillaume N., Hermann J.-M., *Journal of Catalysis* 203 (2001) 393.

**Brunauer S.**, Emmett P., Teller E., *Journal of American Chemical Society* 60 (1938) 309.

**Bunde A.** and Havlin S. (eds.), *Fractals and Disordered Systems*, Springer-Verlag, New York, (1991).

## C

---

**Calderon-Moreno J. M.**, Yoshimura M., *Solid State Ionics* 154–155 (2002) 125.

**Carriazo D.**, Martin C. and Rives V., *Catalysis Today*, 126 (2007) 153.

**Cassir. M.**, Goubin F., Bernay C., Vernoux P., Lincot D., *Applied Surface Science* 193 (2002) 120.

**Chuah G. K.**, Liu S. H., Jaenicke S., Li J., *Microporous and Mesoporous Materials* 39 (2000) 381.

**Coppens M.O** and Froment G.F., *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 4897; *ibid.* 50, (1995) 1013; *ibid.* 50 (1995) 1027; *ibid.* 51, (1996) 2283.

**Coppens O.M.**, *Catalysis Today*, 53, (1999) 225; *ibid. Colloids and Surfaces A*, 187–188 (2001) 257.

**Cutrufello M. G.**, Ferino I., Solinas V., Primavera A., Trovarelli A., Auroux A., Picciau C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3369.

**Cutrufello M. G.**, Ferino I., Monaci R., Rombi E., Solinas V., *Top. Catal.* 19 (2002) 225.

## D

---

**Daturi M.**, Finocchio E., Binet C., Lavalley J. C., Fally F., Perrichon V., Vidal H., Hickey N., Kašpar J., *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 9186.

**Davis B. H.**, Keogh R. A., Srinivasan R., *Catalysis Today* 20 (1994) 219.

**De Coralis S.**, Pascual J. S., Pettersson L. G. M., Baudin M., Wojcik M., Hermansson K., Palmqvist A. E. C., Muhammed M., *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 7627.

**De Leitenburg C.**, Trovarelli A., Zamar F., Maschio S. Dolcetti G., Llorca J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2181.



**Dell' Agli G.**, Mascolo G., *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3009.

**Dentz M.A.**, Cortis M.,A., Scher H. and Berkowitz B., *Adv. Water Resour.*, 27 (2004) 155.

**Duh J. G.**, Lee M. Y., *Journal of Materials Science* 24 (1989) 4467.

---

**E**

---

**F**

**Fernandez-Garcia M.**, Martinez-Arias A., Hanson J. C., Rodriguez J. A., *Chemical Review* 104 (2004) 4063.

**Flegler S. L.**, Heckman J. W. Jr., Klomparens K. L., *Scanning And Transmission Electron Microscopy An Introduction*, Oxford University Press (1993).

**Fornasiero P.**, Balducci G., Di Monte R., Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M., *Journal of Catalysis* 164 (1996) 173.

**Fornasiero P.**, Di Monte R., Rao G. R., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M., *Journal of Catalysis* 151 (1995) 168.

---

**G**

**Gao L.**, Qiao H. C., Qiu H. B., Yan D. S., *Journal of European Ceramic Society* 16 (1996) 437.

**Garcia-Hipolito M.**, Falcony C., Aguilar-Frutis M. A., Azorin-Nieto J., *Applied Physical Letters* 79 (2001) 4369.

**Giona M.**, *AIChE Journal*, 37 (1991) 1249.

**Giona M.**, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1503.

**Giona M.**, Schwalm W.A., Adrover A. and Schwalm M.K., *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2273.

**Giona M.**, Schwalm W.A., Schwalm M.K. and Adrover A., *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 4717.

**Garvie R. C.**, *Journal of Physical Chemistry* 69(4) (1965) 1238.

**Gregg S. J.**, Sing K. S. W., *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1982).

**Gutfraind R.** and Sheintuch M., *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 2787.

**Gutfraind R.** and Sheintuch M., *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 4425.

## **H**

---

**Hasan M. A.**, Zaki M. I., Pasupulety L., *Journal. Of Molecular Catalysis A: Chem.* 178 (2002) 125.

**Henry B. I.**, Langlands T. A. M. and Wearne S. L., *Physical Review E*, **74** (2006) 031116.

**Heuer A. H.**, Claussen N., Kriven W. M., Ruhle M. J., *Journal of American Ceramic Society* 65 (1982) 642.

**Huang W.**, Shuk P., Greenblatt M., *Chemistry of Materials* 9 (1997) 2240.

**Hudson M. J.**, Knowles J. A., *Journal of Materials Chemistry* 6(1) (1996) 89.

## **I**

---

## **J**

---

**K**

---

**Kaspar J.**, Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Hickey N., Sergio V., *Inorganica Chimica Acta* 349 (2003) 217.

**Kaspar J.**, Fornasiero P., Graziani M., *Catalysis Today* 50 (1999) 285.

**Kimmich R.**, *Chem. Phys.*, 2849 (2002) 253

**Klafter J.** and Sokolov I. M., *Physics World*, August (2005), pp29.

**Kolonia K. M.**, Petrakis D. E. and Ladavos A. K., *PCCP*, 5 (2002) 217.

**Kulkarni D.** and Wachs I.E., *Applied Catalysis A; General*, 237(2002) 121.

**L**

---

**Lacasta A. M.**, Sancho J. M., Romero A. H., Sokolov I. M. and Lindenberg K., *Phys. Rev. E* 70 (2004) 051104.

**Ladavos A.K.**, Trikalitis P.N. and Pomonis P.J., *J. of Mol. Catalysis A: Chemical* 106 (1996) 241.

**Lee J.-H.**, Kim J., Kim S.-W., Lee H.-W., Song H. S., *Solid State Ionics* 166 (2004) 45.

**Lee J.-H.**, Yoon S. M., Kim B.-K., Kim J., Lee H.-W., Song H.-S., *Solid State Ionics* 144 (2001) 175.

**Levenspiel O.**, *Chemical Reaction Engineering*, J.Wiley and Sons, New York, (1999).

**Li P.**, Chen I., Penner-Hahn J. E., *Journal of American Ceramic Society* 77(1) (1994) 118.

**Li P.**, Chen I., Penner-Hahn J. E., *Journal of American Ceramic Society* 77 (1) (1994) 1289.

**Li P.**, Chen I., Penner-Hahn J. E., *Journal of American Ceramic Society* 77 (5) (1994) 1281.

**Li Y.**, He D., Zhu Q., Zhang X., Xu B., *Journal of Catalysis* 221 (2004) 584.

**Luis G.**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 247 (2006) 31.

**Lundeen A. J.**, Van Hoozer R., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2180.

**Lundeen A. J.**, Van Hoozer R., *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3386.

**M**

---

**Malek K.** and Coppens M.O., *Physical Review Letters*, 87 (2001) 125505: *ibid. Colloids and Surfaces A*, 206 (2002) 335–348

**Mandelbrot B.**, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, (1982).

**Manriquez M.E.**, López T., Gómez R. and Navarrete J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 229.

**Martinez-Arias A.**, Fernandez-Garcia M., Hungria A.-B., Conesa J. C., G. Munuera, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (2003) 2667.

**Metzler R.** and Klafter J., *J. Phys. A: Math. Gen.*, 37 (2004)1505.

**Min W.**, Luo G., Cherayil B. J., Kou S. C. and Sunney Xie X., *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 198302.

**Mondal P.**, Klein A., Jaegermann W., Hahn H., *Solid State Ionics* 118 (1999) 331.

**Moravek V.**, Kraus M., *J. Cat.* 87 (1984) 452.

**Moulijn J. A.**, Van Leeuwen P. W. N. M., Van Santen R. A., *Studies in Surface Science and Catalysis 79, Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier 1993.

**Murota T.**, Hasegawa T., Aozasa S., *Journal of Alloys and Compounds* 193 (1993) 298.

**N**

---

**O**

---

**Ozawa M.**, Kimura M., Isogai A., *Journal of Alloys and Compounds* 193 (1993) 73.

**P**

---

**Petrakis D.E.**, Pomonis P.J. and Sdoukos A.T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85 (1989) 3173

**Petrakis D.E.**, Pomonis P.J. and Sdoukos A.T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 1439

**Pines H.**, Manassen J., *Adv. Cat.* 16 (1966) 49.

**Pines H.**, Pillai C. N., *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2401.

**Pomonis P. J.**, Petrakis D. E, Ladavos A. K., Kolonia K. M., Pantazis C. C., Giannakas A. E., Leontiou A. A., *Catalysis Communications* 6 (2005) 93.

**Pomonis P. J.**, Petrakis D. E, Ladavos A. K., Kolonia K. M., Armatas G. S., Sklari S. D., Dragani P. C., Zarlaha A., Stathopoulos V. N., Sdoukos A. T., *Microporous and Mesoporous Materials* 69 (2004) 97.

**Πομόνης Φ. Ι.**, *Βαθμωτή Διάσταση-Fractal Δομών Διεπιφανειών και Φαινομένων*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (1996).

**Q**

---

**R**

---

**Ramos-Fernandez G.**, Mateos J. L., Miramontes O., Cocho G., Larralde H. and Ayala-Orozco B., *Behav. Ecol. Sociol.*, 55 (2004) 223.

**Reddy B. M.**, Lakshamanan P., Bharali P., Saikia P., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 258 (2006) 355

**Reddy B. M.**, Thrimurthulu G., Bharali P., Saikia P., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 275 (2007) 166.

**Reidy R. F.**, G. Simkovich, *Solid State Ionics* 62 (1993) 85.

**Rodriguez J. A.**, *Catalysis Today* 85 (2003) 177.

**Rodriguez J. A.**, Hanson J. C., Kim J.-Y., Liu C., Iglesias-Juez A., Fernández-García M., *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 3535.

**Rodriguez J. A.**, Wang X., Hanson J. C., Liu G., *Journal of Chemical Physics* 119(11) (2003) 5659.

## **S**

---

**Sancho J.M.**, Lacasta A.M., Lindenberg K., Sokolov I.M. and Romero A. H., *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004) 250601.

**Sato T.**, Shimida M., *American Ceramic Society. Bulletin* 64 (1985) 1382.

**Satterfield C.N.**, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, *M.I.T. Press, Cambridge, MA*, (1970).

**Scatchard G.**, *Ann. New York Acad. Sci.* 51 (1949) 660.

**Schmitz P. J.**, Usmen R. K., Peters C. T., Graham G. W., McCabe R. W., *Applied Surface Science* 72 (1993) 181.

**Schroeder M.**, Fractals, Chaos and Power Laws, Freeman, New York, (1991).

**Σδούκος Α. Θ.**, *Φαινόμενα και Διεργασίες Μεταφοράς Θερμότητας και Μάζας*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2000).

**Σδούκος Α. Θ.**, Πομόνης Φ. Ι., *Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2002).

**Sheintuch M.**, *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 233 and references therein.

**Shelef M.**, Graham G. W., *Catalysis Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 433.

**Sickafus K. E.**, Matzke H., Hartmann T., Yasuda K., Valdez J. A., Chodak P. III, Nastasi M., Verall R. A., *Journal of Nuclear Materials* 274 (1999) 66.

**Sohlberg K.**, Pantelides S. T., Pennycook S. J., *Journal of American Chemical Society* 123 (2001) 6609.

**Sohn Y.H.**, Biederman R.R., Sisson R.D., *Thin Solid Films* 250 (1994) 1.

**Sokolov I. M.**, Klafter J. and Blumen A., *Physics Today*, November (2002), pp 48.

**Speyer R. F.**, *Marcel Dekker Inc.*, (1994).

**Steele B. C. H.**, Heinzl A., *Nature* 414 (2001) 345.

**Stichert W.**, Schuth F., *Chemistry of Materials* 10 (1998) 2020.

**Strizhak P. E.**, *Theor. and Exper. Chem.*, 40 (2004) 203.

---

**T**

---

- Tanabe K.**, *Materials Chemical Physics* 13 (1985) 347.
- Tanabe K.**, Misomo M., Ono Y., Hattori H., *Studies in Surface Science and Catalysis, New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties*, Elsevier Tokyo (1989).
- Tanabe K.**, Yamaguchi T., *Catalysis Today* 20 (1994) 185.
- Teterych H.**, Klimkiewicz R., Laniecki M., *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 313.
- Thomas J.M.** and Thomas W.J., *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London, (1967).
- Thomas J.M.** and Thomas W.J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, (1996).
- Tomczak D.C.**, Allen J. L., Poepelmeir K. R., *Journal of Catalysis* 146 (1994) 155.
- Trens P.**, Hudson M. J., Denoyel R., *Journal of Materials Chemistry* 8(9) (1998) 2147.
- Trikalitis P.N.** and Pomonis P.J., *Appl. Catal., A* 1995, 131 (1995) 309.
- Tripoliskii A. I.**, Kosmambetova G. R., Strizhak P. E., and Gritsenko V. I., *Theor. and Exper. Chem.*, 42 (2006) 245.
- Trovarelli A.**, *Catalysis Reviews Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- Trovarelli A.**, Zamar F., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G., Kiss J. T., *Journal of Catalysis* 169 (1997) 490.
- Trovarelli A.**, *Catalysis by Ceria and Related Materials – Catalytic Science Series Vol.2*, Imperial College Press, (2005).
- Tsukuma K.**, *American Ceramic Society Bulletin* 65 (1986) 1386.
- Tsukuma K.**, Shimada M., *Journal of Materials Science* 20 (1985) 1178.
- Tsunekawa S.**, Ito S., Kawazoe Y., Wang J.-T., *Nanoletters* 3(7) (2003) 871.

---

**U**

---

**V**

---

**Vidal H.**, Kaspar J., Poijolat M., Colon G., Bernal S., Cordon A., Perrichon V., Fally F., *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 49.

**Vlaic G.**, Fornasiero P., Geremia S., Kaspar J., Graziani M., *Journal of Catalysis* 168 (1997) 386.

**Vlaic G.**, Di Monte R., Fornasiero P., Fonda E., Kaspar J., Graziani M., *Journal of Catalysis* 182 (1999) 378.

**W**

---

**Wang S. F.**, Gu F., Lu M. K., Zou W. G., Liu S. W., Zhou G. J., Yuan D. R., *Optical Materials* 27 (2004) 269.

**Weller M. T.**, *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, (1996).

**Winterbottom J. M.**, *Catalysis* 4 (1981) 141.

**X**

---

**Xu B. Q.**, Yamaguchi T., Tanabe K., *Chemical Letters* (1988) 1663.

**Y**

---

**Yamaguchi T.**, *Catalysis Today* 20 (1994) 199.

**Z**

---

**Zaki M. I.**, Hasan M. A., Al-Sagheer F. A., Pasupulety L., *Langmuir* 16 (2000) 430.



*Μέρος 3<sup>ο</sup>*

*Παράρτημα*



## Παράρτημα

### A. Αντιδραστήρια.

1. Ένυδρο οξυνιτρικό ζιρκόνιο.

Μοριακός τύπος:  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .

M.B.= 231.23 g/mol.

Καθαρότητα= 99%.

2. Εξαένυδρο νιτρικό δημήτριο.

Μοριακός τύπος:  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

M.B.= 434.23 g/mol.

Καθαρότητα= 99.99%.

3. Εννεαένυδρο νιτρικό αργίλιο.

Μοριακός τύπος:  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

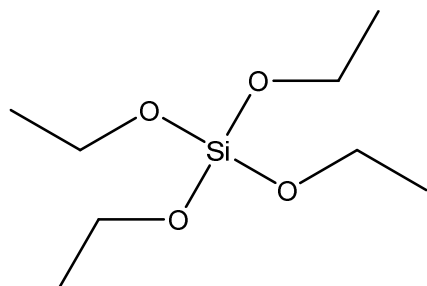
M.B.= 375.13 g/mol.

Καθαρότητα = 99.99%.

4. **Τετρα-αιθυλ-ορθοσιλάνιο (TEOS).**

Μοριακός τύπος: Si(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

Συντακτικός τύπος:



M.B.= 208.33 g/mol.

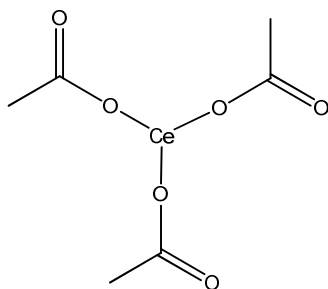
Καθαρότητα = 99.0%.

d = 0.93 g/ml.

5. **Ένυδρο οξικό δημήτριο.**

Μοριακός τύπος: Ce(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O.

Συντακτικός τύπος:



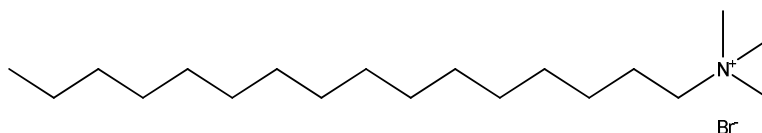
M.B.= g/mol.

Καθαρότητα= .

6. **Δεκαεξάκυλ-τριμέθυλ-αμμώνιο βρωμίδιο.**

Μοριακός τύπος: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(Br)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Συντακτικός τύπος:



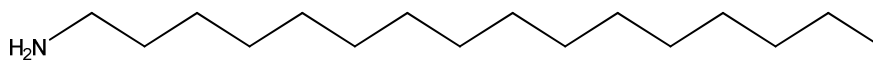
M.B.= 364.15 g/mol.

Καθαρότητα = 98%.

**7. Δεκαεξακυλαμίνη.**

Μοριακός τύπος:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Συντακτικός τύπος:



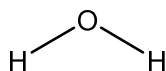
M.B.= 241.46 g/mol.

Καθαρότητα = 90%.

**8. Αποσταγμένο ύδωρ.**

Μοριακός τύπος:  $\text{H}_2\text{O}$ .

Συντακτικός τύπος:



M.B.= 18.02 g/mol.

d = 1.000 g/mL.

**9. Αμμονία.**

Μοριακός τύπος:  $\text{NH}_3$ .

Συντακτικός τύπος:



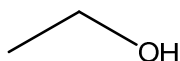
M.B.= 17.03 g/mol.

Περιεκτικότητα = 25% v/v.

**10. Αιθανόλη.**

Μοριακός τύπος:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Συντακτικός τύπος:



M.B.= 46.07 g/mol.

Καθαρότητα  $\geq 99.8\%$  (απόλυτη).

**11. Καυστική σόδα.**

Μοριακός τύπος:  $\text{NaOH}$ .

M.B.= 40.00 g/mol.

Κανονικότητα = 1N και 0.1N.

**12. Υδρογλωρικό οξύ.**

Μοριακός τύπος: HCl.

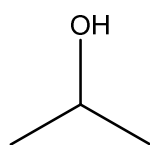
M.B.= 36.46 g/mol.

Κανονικότητα = 1N και 0.1N.

**13. Ισοπροπανόλη.**

Μοριακός τύπος: CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>.

Συντακτικός τύπος:



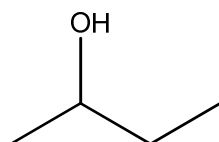
M.B.= 60.10 g/mol.

Καθαρότητα ≥ 99.5%.

**14. Ισοβουτανόλη.**

Μοριακός τύπος: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>.

Συντακτικός τύπος:



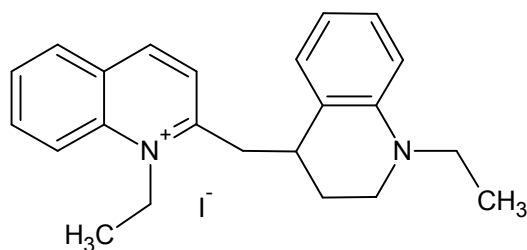
M.B.= 74.12 g/mol.

Καθαρότητα = 99%.

**15. Ερυθρό του Αιθυλίου, 1,1'-Διαίθυλ-2,4'-κυανο Ιωδίδιο.**

Μοριακός τύπος: C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>IH<sub>2</sub>.

Συντακτικός τύπος:



M.B.= 454.35 g/mol.

Περιεκτικότητα = 2% w/v.

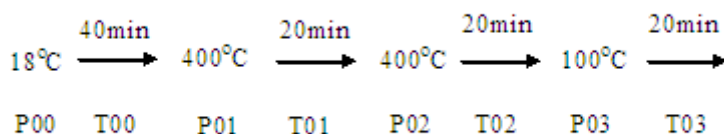
## B. Υπολογισμοί Οξύτητας Μέσω Θερμοπρογραμματισμένης Εκρόφησης Αμμωνίας (TPD).

Η ανάλυση γίνεται σε πέντε (5) βήματα:

1. Καθαρισμός του δείγματος.
2. Κορεσμός με  $\text{NH}_3$  επί 20 – 30 min.
3. Καθαρισμός της γραμμής και  
Απομάκρυνση της φυσικώς προσροφημένης  $\text{NH}_3$ .
4. Εκρόφηση της χημικώς προσροφημένης  $\text{NH}_3$  και  
Συλλογή της σε πρότυπο διάλυμα HCl.
5. Τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα NaOH.

### Καθαρισμός του Δείγματος

- ☞ Αφήνουμε το κάτω μέρος του αντιδραστήρα ανοιχτό για να φύγει η υγρασία κατά τον καθαρισμό και να μην περάσει στην γραμμή.
- ☞ Ελέγχουμε ότι οι B8 και B9 είναι γυρισμένες στο “ADS”.
- ☞ Ανοίγουμε την φιάλη του He(TPD).
- ☞ Ανοίγουμε την B6.
- ☞ Γυρίζουμε την B5 στο “He καθαρισμού”.
- ☞ Ρυθμίζουμε την ροή του He ~20mL/min.
- ☞ Ρυθμίζουμε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ως εξής:



Σημ.: Η διάρκεια του θερμοκρασιακού προγράμματος είναι 100min, όμως για να πέσει η θερμοκρασία από τους 150°C στους 100°C χρειάζεται μεγαλύτερο πραγματικό χρόνο (συνολικά χρειάζεται περίπου 2h).

- ☞ Πατάμε τον λευκό διακόπτη στο “ON” για να ξεκινήσει ο καθαρισμός.
- ☞ Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία ΔΕΝ πατάμε τον λευκό διακόπτη στο “OFF” προκειμένου να διατηρήσει σταθερή την τελική θερμοκρασία.

Σημ.: Περίπου 5min πριν τελειώσει ο καθαρισμός ανοίγουμε τον χρωματογράφο και ρυθμίζουμε τις θερμοκρασίες του ανιχνευτή (detector) στους 200°C και της στήλης (column) στους 100°C. 30min μετά ανοίγουμε τον υπολογιστή, ανοίγουμε το πρόγραμμα της Simadzu, ρυθμίζουμε το ρεύμα στα 60 – 70 mA και με το “Fine – Col – Coarse” ρυθμίζουμε την BaseLine.

### Κορεσμός με NH<sub>3</sub>

- ☞ Κλείνουμε το κάτω μέρος του αντιδραστήρα.
- ☞ Ελέγχουμε ότι η B10 είναι ανοιχτή.
- ☞ Κλείνουμε την B6.
- ☞ Ανοίγουμε την φιάλη της NH<sub>3</sub> και ρυθμίζουμε την πίεση ~1.2 – 1.4 bar.
- ☞ Γυρίζουμε την B3 στο “ON”.
- ☞ Γυρίζουμε την B5 στο “Αέριο Κορεσμού”.
- ☞ Κλείνουμε την B10 για περίπου 20 – 30min.

Σημ.: 1 – 2 φορές, στιγμιαία, ανοίγουμε την B10 και την ξανακλείνουμε για να εκτονωθεί η γραμμή (αντ/ρας) από το He.

Τα 20 – 30 min ξεκινάμε μετά από αυτό.

### Καθαρισμός της Γραμμής

Όταν τελειώσει ο κορεσμός:

- ☞ Κλείνουμε την φιάλη της NH<sub>3</sub>.



- ☞ Γυρίζουμε την B10 στο “ON”.
- ☞ Κλείνουμε τον διακόπτη του τροφοδοτικού.

*Σημ.: Η εκρόφηση είναι ενδόθερμη με αποτέλεσμα ο controller να καταγράψει μια πλασματική, χαμηλότερη θερμοκρασία και κατ' επέκταση το τροφοδοτικό θα δώσει ρεύμα για να την αυξήσει. Όταν τελειώσει η εκρόφηση η θερμοκρασία θα είναι πολύ πάνω από τους 100°C και επειδή η θερμοχωρητικότητα του φούρνου είναι μεγάλη θα αργήσει πολύ να πέσει πάλι στους 100°C. Συγχρόνως, θα έχουμε χάσει τις ασθενείς θέσεις, οι οποίες φαίνονται γύρω στους 130 – 140°C.*

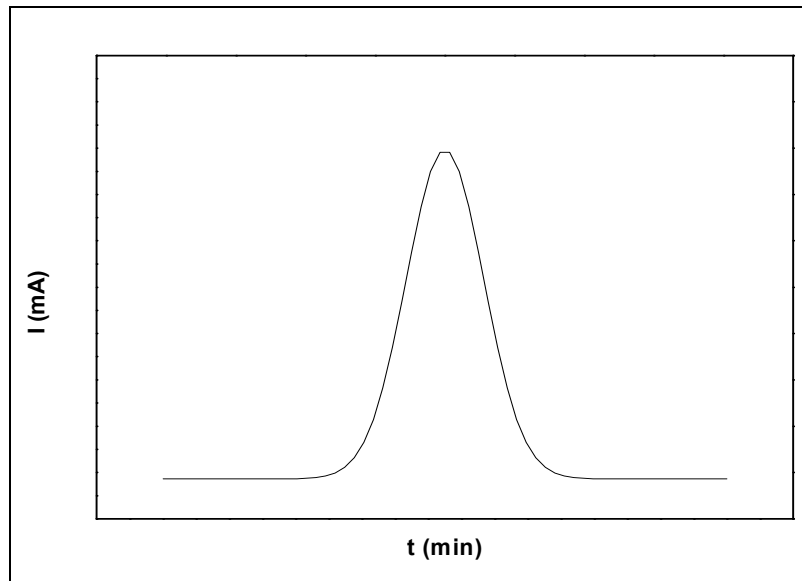
- ☞ Γυρίζουμε συγχρόνως τις B8 και B9 στο ‘DES’.

*Προκειμένου να μην ξεφύγει πολύ η θερμοκρασία όταν ανοίξουμε και πάλι τον διακόπτη του τροφοδοτικού μπορούμε να ακολουθήσουμε την εξής διαδικασία: Κλείνοντας τον διακόπτη η θερμοκρασία θα ανεβεί περίπου 5 °C. Μόλις πέσει στους 102 °C ανοίγουμε τον διακόπτη για 10s και τον ξανακλείνουμε. Κάθε 1min ανοίγουμε τον διακόπτη για 10s και τον κλείνουμε πάλι. Μετά από 10 – 15 min η θερμοκρασία θα έχει σταθεροποιηθεί στους 100 °C και μπορούμε να ανοίξουμε τον διακόπτη μόνιμα.*

*Σημαντική Σημείωση: Ελέγχουμε αν περνάει He από το σύστημα. Θα πρέπει να σχηματίζονται φυσαλίδες στο διάλυμα (στην περίπτωση μας αποσταγμένο νερό) που περιέχει η κωνική φιάλη.*

- ☞ Γυρίζουμε την B5 στο “He Καθαρισμού”.
- ☞ Γυρίζουμε την B6 στο “ON”.
- ☞ Γυρίζουμε την B3 στο “OFF”.

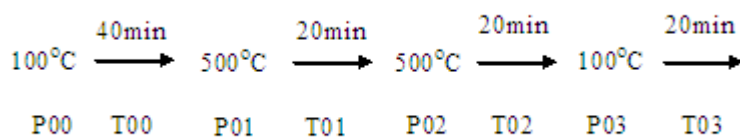
*Σημ.: Από την στιγμή που γυρίζουμε τις B8 και B9 στο “DES” μέχρι να πιάσει πάλι την BaseLine χρειάζονται περίπου 1.5 – 2 ώρες.*



Σχήμα 1

### Χημειο-εκρόφηση της $\text{NH}_3$ και Συλλογή της σε Διάλυμα $\text{HCl}$

- ☞ Όταν ολοκληρωθεί το στάδιο καθαρισμού της γραμμής βγαίνουμε από την κατάσταση “**Preview**” στον H/Y.
- ☞ Επιλέγουμε “**single**”
- ☞ Στο “**method**” βρίσκουμε την μέθοδο από τον φάκελο στον οποίο την έχουμε αποθηκεύσει.
- ☞ Στο “**Save Run As:**” δηλώνουμε τον φάκελο στον οποίο θα σωθεί το αρχείο και το όνομά του.
- ☞ Πατάμε “**Start**” και **ΔΕΝ ΠΡΟΧΩΡΑΜΕ**.
- ☞ Αλλάζουμε την κωνική φιάλη βάζοντας στην θέση της την κωνική με το διάλυμα **HCl**.
- ☞ Πατάμε τον λευκό διακόπτη στο “**OFF**” και ρυθμίζουμε το νέο θερμοκρασιακό πρόγραμμα:



- ☞ Πατάμε συγχρόνως τον λευκό διακόπτη του controller στο “ON” και το “OK” στο παράθυρο “Start Acquisition” του H/Y.
- ☞ Όταν το θερμοκρασιακό πρόγραμμα βρεθεί στο στάδιο της T02 (~70min) σταματάμε την ανάλυση στον H/Y.

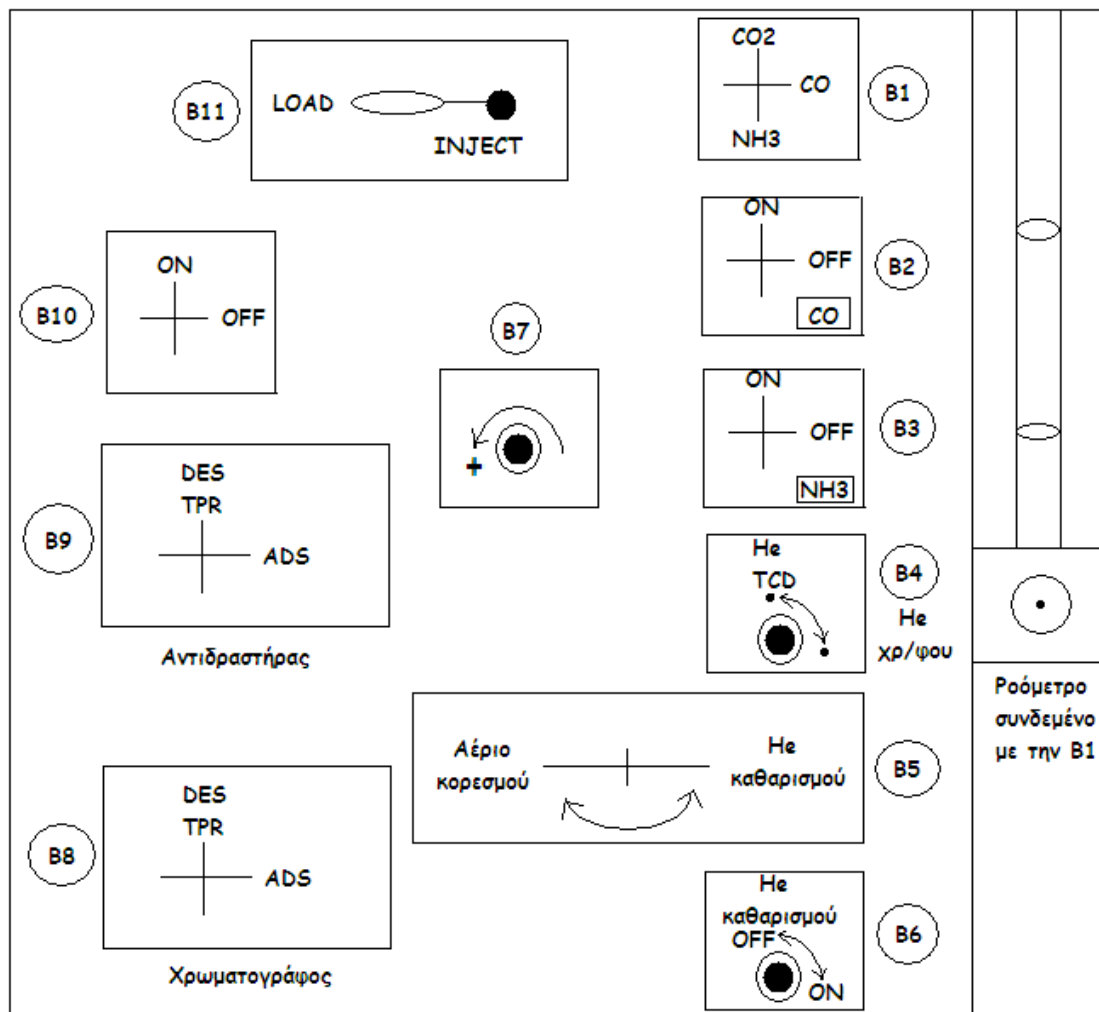
### **Κλείσιμο του Συστήματος**

- ☞ Κατεβάζουμε το ρεύμα στα 0mA.
- ☞ Κλείνουμε τον : λευκό διακόπτη,  
πίσω διακόπτη,  
διακόπτη τροφοδοτικού.
- ☞ 5min μετά κλείνουμε τον χρωματογράφο.
- ☞ Κλείνουμε το “He Καθαρισμού” (B6).
- ☞ Γυρίζουμε τις B8 και B9 στο “ADS” για να μην τις ξεχάσουμε στην επόμενη ανάλυση.
- ☞ Δεν αφήνουμε το σωληνάκι μέσα σε διάλυμα για να αποφύγουμε τον κίνδυνο να γίνει αναρρόφηση και να προκληθεί βλάβη στον χρωματογράφο.
- ☞ 1 ώρα μετά κλείνουμε το He(TPD).

### **Εξαγωγή του Αποτελέσματος**

**Method** → **Export Options...** → Δηλώνουμε τον φάκελο στον οποίο θα γίνει η εξαγωγή → **OK** → **OK**.

**Analysis** → **Analyze** : Φτιάχνει αμέσως και το αρχείο *ASC* και το αποθηκεύει στον προεπιλεγμένο φάκελο.

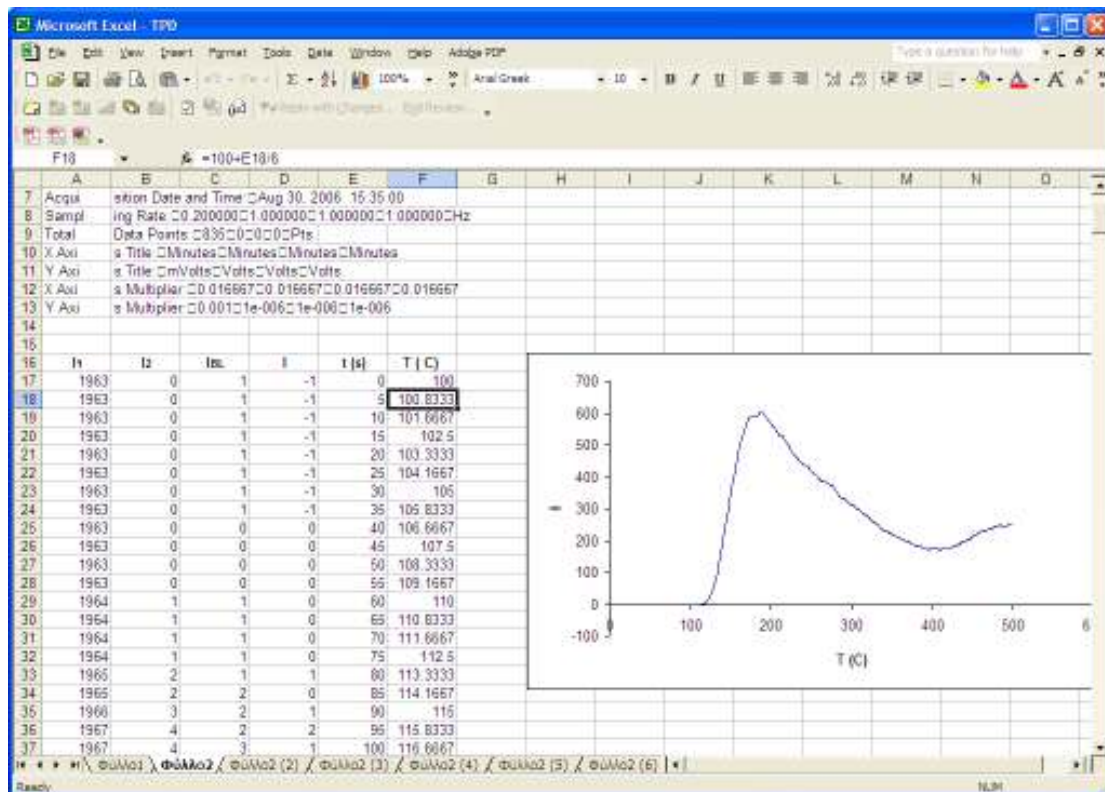


Σχήμα 2

### Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Ανοίγουμε το αρχείο \*.ASC με τα αποτελέσματα χρησιμοποιώντας το excel. Αυτό περιέχει μόνο μία στήλη με τις εντάσεις. Βρίσκουμε την μικρότερη τιμή και την αφαιρούμε από όλες τις άλλες. Το ίδιο κάνουμε και για το τυφλό, το οποίο τρέξαμε με το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα χωρίς όμως κορεσμό με αμμωνία προκειμένου να έχουμε ένα πρότυπο για την Base Line. Στην συνέχεια, από τις εντάσεις του δείγματος αφαιρούμε τις εντάσεις του τυφλού. Στις ρυθμίσεις της ανάλυσης δώσαμε κάποια τιμή για την συχνότητα λήψης σημείων (*Method* → *Acquisition Setup...* → *Sampling Frequency (Hz)*). Αν έχουμε δώσει τιμή *Frequency* = 0.2, τότε το αρχείο περιέχει 0.2 σημεία για κάθε δευτερόλεπτο ανάλυσης, δηλαδή γινόταν λήψη ενός (1) σημείου κάθε πέντε (5) δευτερόλεπτα. Έχοντας το πρώτο σημείο σε χρόνο μηδέν δευτερόλεπτα, το

δεύτερο σημείο θα καταγραφεί στα πέντε δευτερόλεπτα, το τρίτο στα δέκα κ.ο.κ. Σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της χημειοεκρόφησης μεταβαίνουμε από τους 100 °C στους 500 °C σε 40 min, δηλαδή η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά 400 °C σε 40 min και συνεπώς έχουμε μια κλίση ανόδου της θερμοκρασίας 1 °C κάθε 6 s. Το πρώτο σημείο αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 100 °C, οπότε το δεύτερο θα αντιστοιχεί σε  $100 + t \text{κλίση} = 100 + t(1 / 6) \text{ } ^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 3

Τυπικό παράδειγμα δίνεται στο σχήμα 3, όπου στην 1<sup>η</sup> στήλη υπάρχουν οι εντάσεις του δείγματος, στην 2<sup>η</sup> οι εντάσεις μετά την αφαίρεση της μικρότερης τιμής από αυτές, στην 3<sup>η</sup> έχουμε τις διορθωμένες εντάσεις της BaseLine, στην 4<sup>η</sup> το αποτέλεσμα μετά την αφαίρεση της έντασης της BaseLine από την ένταση του δείγματος, στην 5<sup>η</sup> ο χρόνος στον οποίο ελήφθη το κάθε σημείο και στην 6<sup>η</sup> η θερμοκρασία του κάθε σημείου σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την χημειοεκρόφηση.

### Ογκομέτρηση

Αναλόγως με την οξύτητα του δείγματος επιλέγουμε και την αντίστοιχη ποσότητα HCl που θα χρησιμοποιήσουμε για την σύλληψη της αμμωνίας. Δημιουργούμε ένα πρότυπο διάλυμα HCl 0.1N και από αυτό με αραιώση δημιουργούμε ένα άλλο διάλυμα HCl 0.01N. Επίσης, δημιουργούμε ένα πρότυπο διάλυμα NaOH 0.1N και από αυτό με αραιώση ένα άλλο 0.02N (διπλάσιο του HCl για να χρειαστούμε λιγότερο όγκο αλκαλικού διαλύματος στην εξουδετέρωση). Ο δείκτης που χρησιμοποιούμε είναι το ερυθρό του μεθυλίου ή του αιθυλίου.

Έστω ότι χρησιμοποιούμε 25 mL HCl 0.01N για την σύλληψη της χημειοροφημένης αμμωνίας. Τότε θα χρειαστούμε περίπου 12.5 mL NaOH 0.02N (τυφλό). Μπορούμε να αραιώσουμε το διάλυμα HCl πριν την ογκομέτρηση καθώς γνωρίζουμε ότι περιέχει  $25 \text{ mL} \cdot 0.01 \text{ mmol} / \text{mL} = 0.25 \text{ mmol HCl}$ .

Η οξύτητα σε mmol NH<sub>3</sub> / g δείγματος υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\frac{V_{\text{HCl}}(\text{mL}) * N_{\text{HCl}} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right) - V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) * N_{\text{NaOH}} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right)}{W(\text{g})}$$

από την οποία είναι γνωστά τα V<sub>HCl</sub>, N<sub>HCl</sub>, N<sub>NaOH</sub> και W, ενώ ο V<sub>NaOH</sub> γίνεται γνωστός μετά την ογκομέτρηση. Προκειμένου να υπολογίσουμε περίπου πόσο όγκο NaOH θα χρειαστούμε κάνουμε μια τυφλή ογκομέτρηση με 25 mL HCl χωρίς δείγμα.

Οι όξινες θέσεις ανά μονάδα επιφάνειας υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$\frac{\text{Οξύτητα} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) * N_A \left( \frac{\text{άτομα}}{\text{mol}} \right)}{1000 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{mol}} \right) * \text{SSA} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right)}$$

όπου N<sub>A</sub> είναι ο αριθμός του Avogadro και SSA η ειδική επιφάνεια του οξειδίου.

## Γ. Υπολογισμοί Κατάλυσης.

### ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗΣ - ΙΣΟΒΟΥΤΑΝΟΛΗΣ

#### Ετερογενής Κατάλυση.

Τόσο στην κατάλυση από οξέα, όσο και στην κατάλυση από ένζυμα, τα αντιδρώντα, τα προϊόντα και ο καταλύτης βρίσκονται σε **μία και μόνη** φάση (υγρή). Για αυτό και οι περιπτώσεις αυτές αναφέρονται ως ομογενής κατάλυση. Στην ετερογενή κατάλυση τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι **υγρά ή αέρια**, αλλά ο καταλύτης βρίσκεται σε μια **χωριστή στερεά φάση**, η οποία απλώς είναι σε επαφή με τις αντιδρώσες ουσίες και τα προϊόντα. Η καταλυόμενη χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη και συνεπώς η επιφάνεια αυτή πρέπει να έχει μεγάλο εμβαδόν ανά μονάδα μάζας του στερεού (ειδική επιφάνεια  $m^2 / g$ ), αλλά και ειδική μορφή για να είναι καταλυτικώς αποτελεσματική. Πρέπει π.χ. η επιφάνεια του καταλύτη να είναι εύκολα προσιτή στα αέρια ή υγρά αντιδρώντα διαμέσου πόρων και ανοιγμάτων του στερεού, να είναι όμως και καταλυτικώς ενεργή, διαθέτουσα σημεία που να επιταχύνουν την χημική αντίδραση, τα οποία λέγονται **ενεργά κέντρα**. Η καταλυτική ενεργότητα είναι ανάλογη προς τον αριθμό των ενεργών κέντρων ανά μονάδα επιφάνειας. Ο αριθμός αυτός είναι συνήθως μικρός, όπως φαίνεται από το γεγονός ότι εξαιρετικά μικρές ποσότητες «δηλητηρίων» αρκούν για να καταστρέψουν πλήρως την ενεργότητα του καταλύτη. Η φύση των ενεργών κέντρων αποτελεί ακόμη και σήμερα αντικείμενο εκτεταμένων και λεπτομερών καταλυτικών ερευνών, χωρίς να έχει ακόμη διευκρινιστεί πλήρως.

Στους **μη υποστηριζόμενους καταλύτες**, τα στερεά σωματίδιά τους (υπό μορφή λεπτής σκόνης ή μικροσκοπικών κυλίνδρων με πορώδη-σπογγώδη δομή) αποτελούνται εξ ολοκλήρου από καταλυτικό υλικό, π.χ. πορώδες οξείδιο του αργιλίου. Αντιθέτως, οι **υποστηριζόμενοι καταλύτες** αποτελούνται από έναν φορέα με κατάλληλη μορφή και μεγάλη ειδική επιφάνεια, επάνω στην οποία αποτίθεται ο καταλύτης. Ουσίες όπως το διοξείδιο του πυριτίου, ενεργοποιημένο οξείδιο του αργιλίου, ο πορώδης άνθρακας και η γη διατόμων, χρησιμοποιούνται ευρέως ως φορείς καταλυτών, όπως ο λευκόχρυσος, το νικέλιο, το παλλάδιο κ.ά.

### Μηχανισμός των Αντιδράσεων που Καταλύονται Από Στερεά.

Η Χημική Αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη ακολουθεί τα εξής επτά βήματα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων από την κύρια μάζα του ρευστού (υγρού ή αερίου) προς την επιφάνεια του καταλύτη.
2. Εσωτερική μεταφορά μάζας στους πόρους του καταλύτη.
3. Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη.
4. Χημική αντίδραση των προσροφημένων αντιδρώντων και σχηματισμός προσροφημένων προϊόντων.
5. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη.
6. Εσωτερική μεταφορά μάζας από τους πόρους του καταλύτη.
7. Διάχυση των εκροφηθέντων προϊόντων προς την κύρια μάζα του ρευστού.

Αν ένα από τα ανωτέρω βήματα είναι πολύ βραδύτερο από τα άλλα, αυτό είναι **το καθορίζον την ταχύτητα βήμα**. Τα βήματα διάχυσης (1) και (7) πολύ σπάνια καθορίζουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Τα βήματα της προσρόφησης-εκρόφησης (3) και (5) μπορεί να είναι πολύ βραδέα και συνεπώς καθοριστικά της όλης ταχύτητας. Επειδή όμως τα βήματα αυτά δύσκολα διαχωρίζονται από εκείνο της χημικής αντίδρασης (4), θεωρούνται όλα μαζί ως ένα βήμα, κατά το οποίο αέρια ή υγρά αντιδρώντα δίνουν τελικώς αέρια ή υγρά προϊόντα. Με άλλες λέξεις, τα προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντα και προϊόντα θεωρούνται ότι βρίσκονται σε *ισορροπία* με εκείνα του ρευστού στην άμεση γειτονία με το στερεό.

### Λειτουργία Συστήματος

**Σημείωση:** Τα αέρια έρχονται από επάνω, οπότε το σταθερό σημείο είναι το επάνω και πρέπει οι αντιδραστήρες να έχουν την ίδια απόσταση από επάνω μέχρι την κλίνη.

### Προετοιμασία και Καθαρισμός του Δείγματος.

1. Βάζουμε στον αντιδραστήρα υαλοβάμβακα, τον οποίο πιέζουμε μέχρι να σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα.
2. Ζυγίζουμε σε ριζόχαρτο το υλικό και με χωνί το βάζουμε στον αντιδραστήρα.



3. Βάζουμε βαζελίνη κενού στους κώνους του αντιδραστήρα.
4. Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στον φούρνο του συστήματος και τον σταθεροποιούμε στο επάνω μέρος και έπειτα στο κάτω.
5. Ανοίγουμε το He.
6. Ανοίγουμε το He στο ταμπλό και ρυθμίζουμε ροή 40 mL/min για τον καθαρισμό.
7. Ελέγχουμε την ροή με το ροόμετρο. (14 – 15 s τα 10 mL).
8. Ρυθμίζουμε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα [**Πατάμε μαζί και συνεχώς τα κουμπιά με τα βέλη μέχρι να αρχίσει να αναβοσβήνει το κόκκινο φωτάκι κάτω από το “set” και αμέσως πατάμε το “FUNC” μέχρι να μείνει σταθερά αναμμένο το κόκκινο φωτάκι. Πηγαίνουμε στο “rP” και ρυθμίζουμε μια μεγάλη τιμή (όταν θέλουμε να πάμε σε μεγάλη θερμοκρασία). Περιμένουμε να σβήσει το κόκκινο φωτάκι και πηγαίνουμε στο “SP”. Ρυθμίζουμε την θερμοκρασία και σιγά-σιγά ανεβάζουμε μέχρι να φτάσουμε στην θερμοκρασία καθαρισμού του δείγματος.**]

Από την στιγμή που πιάνει ο φούρνος την επιθυμητή θερμοκρασία ξεκινάει ο καθαρισμός για το απαιτούμενο χρονικό διάστημα. Όταν τελειώσει ο καθαρισμός:

1. Βγάζουμε τα αλουμινόχαρτα από τα δυο άκρα του φούρνου.
2. Ρυθμίζουμε την θερμοκρασία πολύ χαμηλά (“SP” = 30 – 40°C).
3. Ρυθμίζουμε το “rP” χαμηλά (50 – 60).
4. Κλείνουμε τον ρυθμιστή της θερμοκρασίας.
5. Περιμένουμε να ψυχθεί ο φούρνος ή τον ψύχουμε εμείς με το σεσουάρ.
6. Αν η ανάλυση γίνει την επόμενη μέρα κλείνουμε όλο το σύστημα εκτός από την ροή του He, την οποία απλώς μειώνουμε.

### Εκκίνηση των Μετρήσεων και της Ανάλυσης.

1. Ανοίγουμε το ψυκτικό σύστημα και περιμένουμε να πιάσει το θερμόμετρο τους 20°C για την ισοπροπανόλη και τους 42°C για την ισοβουτανόλη.
2. Ρυθμίζουμε την θερμοκρασία σε αυτήν της πρώτης μέτρησης.
3. Ρυθμίζουμε την ροή του He στα 60 mL / min.
4. Ελέγχουμε την ροή με το ροόμετρο (~10s τα 10 mL).

5. Γυρνάμε την κάτω βαλβίδα από την επάνω θέση στην κάτω για να συμπαράσχει το He και την αλκοόλη.

**Υπολογισμός της θερμοκρασίας του κορεστή για κάθε αλκοόλη.**

Σύμφωνα με την εξίσωση Antoine η μερική πίεση των ατμών της αλκοόλης σχετίζεται με την θερμοκρασία στην οποία αυτή βρίσκεται.

$$\log P = A - \frac{B}{C + T}$$

όπου η πίεση P δίνεται σε mmHg, οι A, B και C είναι σταθερές που έχουν διαφορετική τιμή για κάθε πτητική ουσία και T είναι η θερμοκρασία στην οποία υπολογίζουμε την πίεση σε °C. Θέτοντας ως θερμοκρασία του κορεστή τους 20°C για την ισοπροπανόλη, υπολογίζουμε την πίεση των ατμών της ισοπροπανόλης.

$$\log P = 8.87829 - \frac{2010.320}{252.636 + 20} = 1.5046 \Rightarrow P = 31.96 \text{ mmHg}$$

Προκειμένου να κρατήσουμε την πίεση των ατμών της αλκοόλης ίδια και για την ισοβουτανόλη έχουμε

$$\log P = 7.32707 - \frac{1248.479}{172.850 + T} \Rightarrow 1.5046 = 7.32707 - \frac{1248.479}{172.850 + T} \Rightarrow T \approx 42^\circ C$$

**Χρωματογράφος.**

1. Ανοίγουμε τον χρωματογράφο.
2. Ανοίγουμε την φιάλη του αέρα (O<sub>2</sub>) και του H<sub>2</sub>.
3. Ρυθμίζουμε την πίεση της στήλης στα 75 kPa.
4. Ρυθμίζουμε την πίεση του O<sub>2</sub> στα 100 kPa.
5. Ρυθμίζουμε την πίεση του H<sub>2</sub> στα 80 kPa.
6. Πατάμε συνεχόμενα στον χρωματογράφο το κουμπί που έχει σχεδιασμένη την φλόγα μέχρι να ακουστεί ο ήχος της ανάφλεξης.

7. Με μια μεταλλική επιφάνεια ελέγχουμε αν έχει ανάψει η φλόγα φέρνοντας την επιφάνεια αυτή κοντά σε μια από τις τρύπες του ανιχνευτή (θα υγροποιηθούν οι υδρατμοί).
8. Κατεβάζουμε την πίεση του H<sub>2</sub> στα 50 kPa.
9. Ρυθμίζουμε την ευαισθησία του ανιχνευτή δίνοντας “Range 10<sup>n</sup>” = 2 και “Attenuation 2<sup>n</sup>” = 4.
10. Πατάμε και κρατάμε πατημένο το κουμπί “Page” για να δούμε σε ποια λειτουργία βρίσκεται ο χρωματογράφος. Επιλέγουμε “Page0” όταν θέλουμε να κοντισιονάρουμε την στήλη και “Page1” ή “Page9” όταν θέλουμε να ξεκινήσουμε την ανάλυση διάσπασης της ισοπροπανόλης ή της ισοβουτανόλης.

### Πώς Επιλέγουμε το Επιθυμητό “Page”;

Πατάμε και κρατάμε πατημένο το “Page” και επιλέγουμε 0 ή 1. Έχοντας ακόμη πατημένο το “Page” πατάμε “ENTER” και μετά αφήνουμε το “Page”. Ελέγχουμε αν έχει ενεργοποιηθεί η νέα ρύθμιση πατώντας το “Page”.

### Page0

TEMP1	30°C	Ξεκινάει από τους 30°C.
TIME1	2min	Μένει εκεί για 2min.
RATE1	2.0°C/min	Ανεβαίνει η θερμοκρασία με ρυθμό 2.0°C/min.
TEMP2	120°C	Φτάνει μέχρι τους 120°C.
TIME2	10min	Μένει εκεί για 10min.
RATE2	2.0°C/min	Ανεβαίνει η θερμοκρασία με ρυθμό 2.0°C/min.
TEMP3	220°C	Φτάνει μέχρι τους 220°C.
TIME3	5min	Μένει εκεί για 5min.
COOLING RATE	30.0°C/min	Πέφτει η θερμοκρασία με ρυθμό 30.0°C/min.

[Συνολικός Χρόνος ≈ 2h]

**Page1 για IPA και Page9 για IBA**

TEMP1	50 ή 40°C	Ξεκινάει από τους 50°C για την IPA και τους 40 °C για την IBA.
TIME1	5min	Μένει εκεί για 5min.
RATE1	20.0°C/min	Ανεβαίνει η θερμοκρασία με ρυθμό 20.0°C/min.
TEMP2	120°C	Φτάνει μέχρι τους 120°C.
TIME2	3min	Μένει εκεί για 3min.
COOLING RATE	30.0°C/min	Πέφτει η θερμοκρασία με ρυθμό 30.0°C/min.

**[Συνολικός Χρόνος ≈ 14 – 15 min]**

**Άνοιγμα του Υπολογιστή και Ρυθμίσεις.**

1. Όταν εμφανιστεί το “C:\” γράφουμε “win” και πατάμε “enter” για να μπούμε στα windows.
2. Δημιουργούμε φάκελο για να αποθηκευτούν οι μετρήσεις μας.
3. Βρίσκουμε σε κάποιον άλλο φάκελο το αρχείο “ipa.mth” ή το “iba.mth” και το αντιγράφουμε στον φάκελο που δημιουργήσαμε εμείς.
4. Βγαίνουμε από τα windows.
5. Στο “C:\” γράφουμε “cc” και πατάμε “enter” για να τρέξουμε το πρόγραμμα του χρωματογράφου.
6. Επιλέγουμε “channel#2”.
7. Επιλέγουμε “Load Method”, κατεβάζουμε από τον φάκελο που δημιουργήσαμε εμείς το αρχείο “ipa.mth” ή το “iba.mth” και βγαίνουμε από το “Load Method”.
8. Επιλέγουμε “Sample Sequence”, δίνουμε ονόματα στα αρχεία που θα δημιουργηθούν για τις μετρήσεις μας και βγαίνουμε από το “Sample Sequence”.
9. Επιλέγουμε “Run” → “Monitor Detector”.
10. Επιλέγουμε “View” → “Show Level” και πατάμε “Autozero” στον χρωματογράφο για να πέσει η ένδειξη των Volts στην μονάδα.
11. Επιλέγουμε “View” → “Show Runtime”.

**Ανάλυση.**

Όταν όλα τα παραπάνω έχουν γίνει και η θερμοκρασία έχει σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή γυρνάμε τον διακόπτη στο “INJECTION”. Το σύστημα είναι αυτοματοποιημένο και συγχρόνως με το γύρισμα του διακόπτη στο “INJECTION” ξεκινάει και η καταγραφή της μέτρησης στην οθόνη και στο αντίστοιχο αρχείο. Σε περίπτωση που δεν ξεκινήσει συγχρόνως και η καταγραφή είναι πιθανό να κάναμε την ένεση πριν ολοκληρωθεί το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του χρωματογράφου “Page1”, οπότε πρέπει να ακυρώσουμε την μέτρηση.

Μετά την διέλευση των προϊόντων γυρνάμε τον διακόπτη στο “LOAD” κάνοντας έτσι ένεση των αντιδρώντων. Μετά την διέλευση και των αντιδρώντων επιλέγουμε “Run” → “Stop Analysis”.

**Περιμένουμε να ολοκληρωθεί το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον χρωματογράφο και μετά κάνουμε την επόμενη ένεση.**

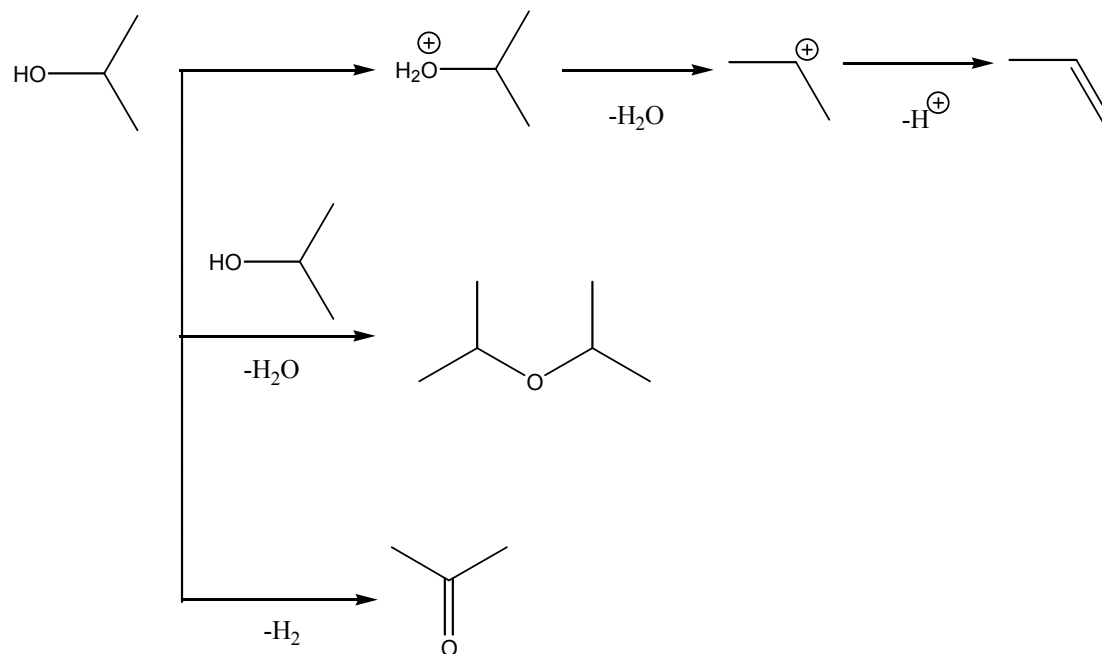
**Χρωματογράφημα.**

Προϊόντα IPA:	1.60 min	Προπένιο
	1.87 min	Αιθέρας
	2.47 min	Ακετόνη
	3.68 min	Ισοπροπανόλη που δεν αντέδρασε
Αντιδρώντα IPA:	3.68 min	Ισοπροπανόλη.

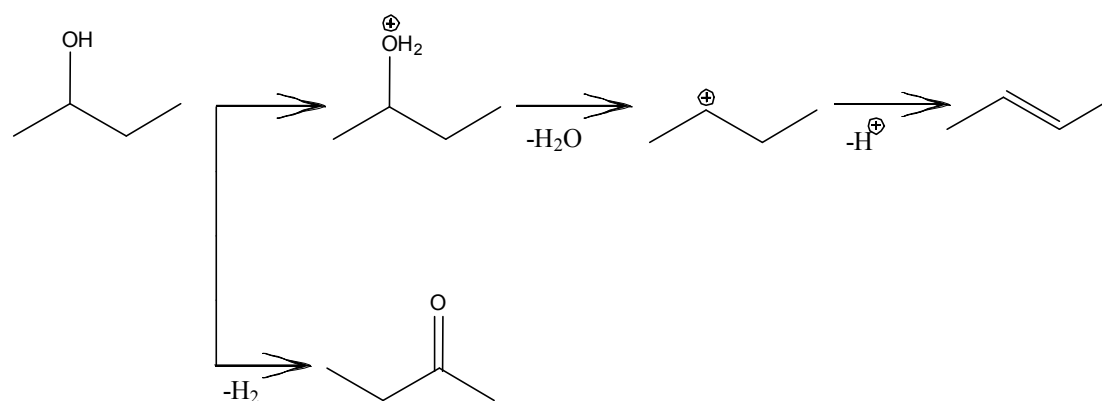
Προϊόντα IBA:	1.74 min	2-Βουτένιο
	1.80 min	Βουτανόνη
	4.37 min	Ισοβουτανόλη που δεν αντέδρασε
Αντιδρώντα IBA:	4.37 min	Ισοβουτανόλη.

**Αντίδραση που Λαμβάνει Χώρα.**

**IPA**



**IBA**



**Κλείσιμο του Συστήματος.**

1. Γυρνάμε την κάτω βαλβίδα στην επάνω θέση για να μην περνάει το  $\text{He}$  από την ισοπροπανόλη.
2. Κλείνουμε το  $\text{H}_2$ .
3. Κλείνουμε το  $\text{O}_2$  (**Πρώτα Πρέπει Να Αδειάσει Το  $\text{H}_2$** ).

4. Κλείνουμε τον χρωματογράφο.
5. 1h μετά κλείνουμε το He του χρωματογράφου.
6. Κλείνουμε τον υπολογιστή.

### Κινητικές Εξισώσεις σε Ρέοντα Συστήματα.

Το σύστημα είναι κλειστό, δηλαδή δεν ανταλλάσσει ύλη με το περιβάλλον. Αυτά τα συστήματα λέγονται επίσης και **ρέοντα**, επειδή το μείγμα της αντίδρασης δεν παραμένει μέσα σε κλειστό δοχείο, αλλά ρέει συνεχώς διαμέσου του δοχείου, στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Το δοχείο αυτό αναφέρεται συνήθως ως **αντιδραστήρας**.

Ρέοντα συστήματα χρησιμοποιούνται, όταν η αντίδραση επιτελείται με πολύ μικρές συγκεντρώσεις ή μικρές πιέσεις. Για να παραχθεί ικανή ποσότητα προϊόντος απαιτείται βεβαίως ροή των αντιδρώντων μέσα από τον αντιδραστήρα επί μακρό σχετικά χρονικό διάστημα. Τα ρέοντα συστήματα χρησιμοποιούνται επίσης συχνά για την μελέτη ταχέων αντιδράσεων. Ακόμη, η βιομηχανική σημασία των συστημάτων αυτών είναι μεγάλη, επειδή μεγάλες ποσότητες αντιδρώντων κατεργάζονται σε περιορισμένου όγκου αντιδραστήρες και μάλιστα κατά τρόπο συνεχή. Το τελευταίο έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που ο αντιδραστήρας είναι γεμάτος με στερεό καταλύτη, επειδή αλλιώς απαιτούνται εργασίες εκκενώσεως και επαναπληρώσεως του δοχείου της αντίδρασης και η ενεργότητα των καταλυτών μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά λόγω τέτοιων εργασιών.

Διακρίνουμε δυο ακραίες περιπτώσεις ρεόντων συστημάτων. Στην πρώτη, καμία ανάμειξη λόγω διαχύσεως ή αναδεύσεως δεν λαμβάνει χώρα μεταξύ των διαφόρων μερών του ρεόντος μείγματος κατά μήκος του αντιδραστήρα. Στην δεύτερη περίπτωση λαμβάνει πλήρης ανάμειξη μέσα στον αντιδραστήρα, που επιτυγχάνεται με ισχυρή ανάδευση. Εμάς μας ενδιαφέρει η πρώτη περίπτωση.

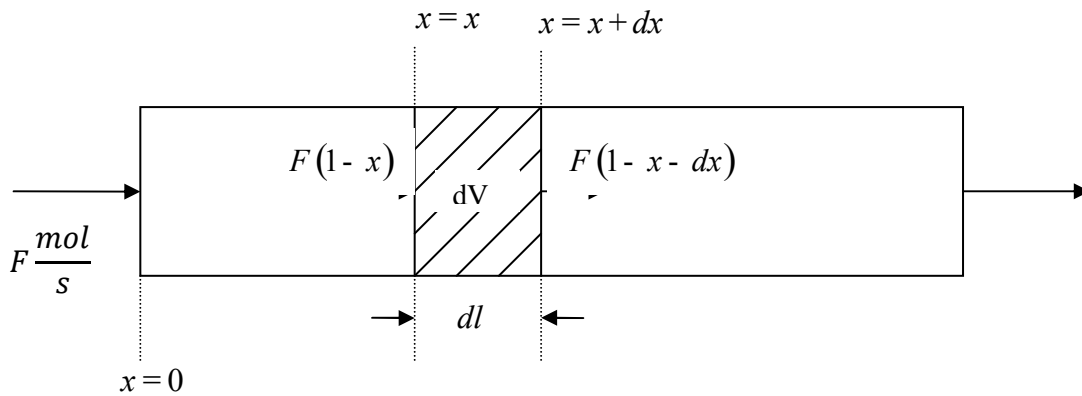
### **Αυλωτοί Αντιδραστήρες Εμβολικής Ροής.**

Αν  $F$  είναι η τροφοδοσία του συστήματος,  $x$  η απόσταση από το σημείο εισόδου των ρευστών,  $dx$  η στοιχειώδης μετατόπιση των ρευστών, τότε:

*Ισοζύγιο μάζας:*

$$Μάζα που εισέρχεται - Μάζα που εξέρχεται = Μάζα που αντέδρασε \Leftrightarrow \Leftrightarrow$$

$$F(1-x) - F(1-x-dx) = RdV \quad \text{ή} \quad Fdx = RdV \quad \text{Σχέση Σχεδιασμού}$$



$\bar{\tau} (s) = \frac{V}{Q} \left( \frac{m^3}{\frac{m^3}{s}} \right)$ , όπου  $\bar{\tau}$  είναι ο μέσος χρόνος παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα.

Αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης:  $-\ln(1-x) = k\bar{\tau}$  , οπότε  $\chi = 1 - e^{-k\bar{\tau}}$

Αντίδραση 2<sup>ης</sup> τάξης:  $\frac{1}{1-x} = kC_0\bar{\tau}$ , οπότε  $x = 1 - \frac{1}{kC_0\bar{\tau}}$

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

**Υπολογισμός των Αποδόσεων (IPA).**

Θέλοντας να μελετήσουμε την μετατροπή του αντιδρώντος στα προϊόντα συμπληρώνουμε τον παρακάτω πίνακα:

(mol)				
Αρχικά	n	-----	-----	-----
Αντ./Παρ.	-xn	+xn	+xn	+xn/2
Τελικά	n(1-x)	xn	xn	xn/2



$$X = X_{Pr} + X_{DIPE} + X_{Acet}, \text{ όπου}$$

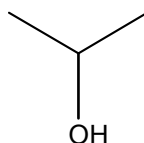
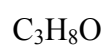
Pr: Propene (Προπένιο)

DIPE: Diisopropylether (Δισοπροπυλαιθέρας)

Acet: Acetone (Ακετόνη).

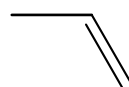
Ο F.I.D. δίνει αποτελέσματα σε %κ.β., οπότε θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας και τα μοριακά βάρη των ενώσεων:

- IPA (Ισοπροπανόλη)



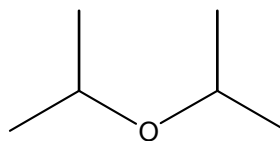
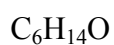
$$3 \cdot 12.011 + 8 \cdot 1.0079 + 15.9994 = 60.0956 \text{ g/mol.}$$

- Pr (Προπένιο)



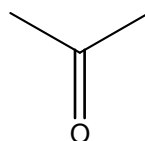
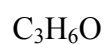
$$3 \cdot 12.011 + 6 \cdot 1.0079 = 42.0804 \text{ g/mol.}$$

- DIPE (Δισοπροπυλαιθέρας)



$$6 \cdot 12.011 + 14 \cdot 1.0079 + 15.9994 = 102.1760 \text{ g/mol.}$$

- Acet (Ακετόνη)



$$3 \cdot 12.011 + 6 \cdot 1.0079 + 15.9994 = 58.0798 \text{ g/mol.}$$

Ισχύει ότι

$$\frac{\frac{A_i}{r_{f_i}}}{\sum \frac{A_l}{r_{f_l}}} = \%κ.β. i$$

Οπότε,

$$\frac{\frac{\frac{A_i}{r_{f_i}}}{\sum \frac{A_l}{r_{f_l}}}}{\frac{A_{IPA}}{r_{f_{IPA}}}} = \frac{\%κ.β. i}{\%κ.β. IPA} \Rightarrow \frac{\frac{A_i}{r_{f_i}}}{\frac{A_{IPA}}{r_{f_{IPA}}}} = \frac{\%κ.β. i}{\%κ.β. IPA} \Rightarrow \frac{A_i r_{f_{IPA}}}{A_{IPA} \cdot r_{f_i}} = \frac{\%κ.β. i}{\%κ.β. IPA} \quad (1)$$

Έχουμε τους συντελεστές απόκρισης:

$$r_f(\text{IPA}) = 0.53 \quad r_f(\text{Pr}) = 0.99 \quad r_f(\text{DIPE}) = 0.64 \quad r_f(\text{Ac}) = 0.49$$

Το δεύτερο μέλος της (1) γράφεται:

$$\frac{\%κ.β. i}{\%κ.β. IPA} = \frac{\frac{m_i}{\sum m_i} 100}{\frac{m_{IPA}}{\sum m_i} 100} = \frac{m_i}{m_{IPA}} = \frac{n_i MW_i}{n_{IPA} MW_{IPA}} \quad (2)$$

όπου  $m_i$  είναι η μάζα του  $i$  σε g,  $n_i$  είναι τα mol του  $i$  και  $MW_i$  είναι το μοριακό βάρος του  $i$  σε g/mol.

$$(1), (2) \quad \eta \quad \frac{A_i \cdot r_{f_{IPA}}}{A_{IPA} \cdot r_{f_i}} = \frac{n_i \cdot MW_i}{n_{IPA} \cdot MW_{IPA}} \quad (3)$$

Η σχέση (3) για το προπένιο (Pr) γράφεται:

$$\frac{A_{Pr} r_{f_{IPA}}}{A_{IPA} r_{f_{Pr}}} = \frac{n_{Pr} MW_{Pr}}{n_{IPA} MW_{IPA}} = \frac{x n \cdot MW_{Pr}}{n(1-x) MW_{IPA}} = \frac{x \cdot MW_{Pr}}{(1-x) MW_{IPA}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x}{1-x} = \frac{A_{Pr} r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{A_{IPA} r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{Pr} = (1-x) \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] \quad (4)$$

Κατ' αντιστοιχία με το προπένιο έχουμε για τον Διςοπροπυλαιθέρα:

$$\frac{A_{DIPE} r_{f_{IPA}}}{A_{IPA} r_{f_{DIPE}}} = \frac{n_{DIPE} MW_{DIPE}}{n_{IPA} MW_{IPA}} = \frac{\frac{xn}{2} MW_{DIPE}}{n(1-x) MW_{IPA}} = \frac{\frac{x}{2} MW_{DIPE}}{(1-x) MW_{IPA}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x}{1-x} = 2 \frac{A_{DIPE} r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{A_{IPA} r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{DIPE} = (1-x) \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] \quad (5)$$

Όπως με τις άλλες δυο ενώσεις, έτσι και για την ακετόνη, έχουμε:

$$\frac{A_{Acet} r_{f_{IPA}}}{A_{IPA} r_{f_{Acet}}} = \frac{n_{Acet} MW_{Acet}}{n_{IPA} MW_{IPA}} = \frac{xn * MW_{Acet}}{n(1-x) MW_{IPA}} = \frac{x * MW_{Acet}}{(1-x) MW_{IPA}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x}{1-x} = \frac{A_{Acet} r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{A_{IPA} r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{Acet} = (1-x) \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right] \quad (6)$$

Ξέρουμε πως  $x = x_{Pr} + x_{DIPE} + x_{Acet} \Leftrightarrow$

$$\eta \ x = (1 - x) \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] + (1 - x) \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] + (1 - x) \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = (1 - x) \left[ \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right] \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = (1 - x)Z \Rightarrow x = Z - Zx \Rightarrow x + Zx = Z \Rightarrow x(1 + Z) = Z \Rightarrow x = \frac{Z}{1 + Z} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{\frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right]}{1 + \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right]} \quad (7)$$

$$R_{Pr} = \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} = \frac{0.53 * 60.0956}{0.99 * 42.0804} = 0.7645$$

$$R_{DIPE} = \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} = 2 \frac{0.53 * 60.0956}{0.64 * 102.1760} = 0.9741$$

$$R_{Acet} = \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} = \frac{0.53 * 60.0956}{0.49 * 58.0798} = 1.1192$$

Έτσι, έχουμε:

$$(4) \Rightarrow x_{Pr} = (1 - x) \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] = (1 - x) \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} R_{Pr} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{Pr} = (1 - x) \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} 0.7645 \quad (8)$$

$$(5) \Rightarrow x_{DIPE} = (1 - x) \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] = (1 - x) \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} R_{DIPE} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{DIPE} = (1 - x) \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} 0.9741 \quad (9)$$

$$(6) \Rightarrow x_{Acet} = (1 - x) \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right] = (1 - x) \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} R_{Acet} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{Acet} = (1 - x) \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} 1.1192 \quad (10)$$

$$(7) \Rightarrow x = \frac{\frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right]}{1 + \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Pr}} MW_{Pr}} \right] + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} \left[ 2 \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{DIPE}} MW_{DIPE}} \right] + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} \left[ \frac{r_{f_{IPA}} MW_{IPA}}{r_{f_{Acet}} MW_{Acet}} \right]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{\frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} R_{Pr} + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} R_{DIPE} + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} R_{Acet}}{1 + \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} R_{Pr} + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} R_{DIPE} + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} R_{Acet}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{\frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} 0.7645 + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} 0.9741 + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} 1.1192}{1 + \frac{A_{Pr}}{A_{IPA}} 0.7645 + \frac{A_{DIPE}}{A_{IPA}} 0.9741 + \frac{A_{Acet}}{A_{IPA}} 1.1192} \quad (11)$$

**Υπολογισμός των Αποδόσεων (IBA).**

Θέλοντας να μελετήσουμε την μετατροπή του αντιδρώντος στα προϊόντα συμπληρώνουμε τον παρακάτω πίνακα:

(mol)			
Αρχικά	n	-----	-----
Αντ./Παρ.	-xn	+xn	+xn
Τελικά	n(1-x)	xn	xn

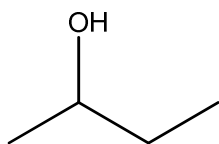
$$x = x_{\text{ene}} + x_{\text{one}}, \text{ όπου}$$

ene: Butene (Βουτένιο)

one: Butanone (Βουτανόνη).

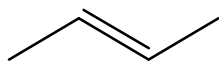
Ο F.I.D. δίνει αποτελέσματα σε %κ.β., οπότε θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας και τα μοριακά βάρη των ενώσεων:

- IBA (Ισοβουτανόλη)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$



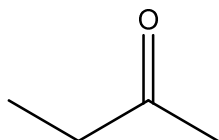
$$4 \cdot 12.011 + 10 \cdot 1.0079 + 15.9994 = 74.1224 \text{ g/mol.}$$

- ene (Βουτένιο)  $\text{C}_4\text{H}_8$



$$4 \cdot 12.011 + 8 \cdot 1.0079 = 56.1072 \text{ g/mol.}$$

- one (Βουτανόνη)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$



$$4 \cdot 12.011 + 8 \cdot 1.0079 + 15.9994 = 72.1066 \text{ g/mol.}$$

Ισχύει ότι

$$\frac{\frac{A_i}{r_{f_i}}}{\sum \frac{A_l}{r_{f_i}}} = \%κ.β. i$$

Οπότε,

$$\frac{\frac{\frac{A_i}{r_{f_i}}}{\sum \frac{A_l}{r_{f_i}}}}{\frac{\frac{A_{IBA}}{r_{f_{IBA}}}}{\sum \frac{A_l}{r_{f_i}}}} = \frac{\%κ.β.i}{\%κ.β.IBA} \Rightarrow \frac{\frac{A_i}{r_{f_i}}}{\frac{A_{IBA}}{r_{f_{IBA}}}} = \frac{\%κ.β.i}{\%κ.β.IBA} \Rightarrow \frac{A_i r_{f_{IBA}}}{A_{IBA} \cdot r_{f_i}} = \frac{\%κ.β.i}{\%κ.β.IBA} \quad (12)$$

Έχουμε τους συντελεστές απόκρισης:

$$r_f(IBA) = 0.68 \quad r_f(ene) = 1.00 \quad r_f(ene) = 0.61$$

Το δεύτερο μέλος της (1) γράφεται:

$$\frac{\%κ.β.i}{\%κ.β.IBA} = \frac{\frac{m_i}{\sum m_i} 100}{\frac{m_{IBA}}{\sum m_i} 100} = \frac{m_i}{m_{IBA}} = \frac{n_i MW_i}{n_{IBA} MW_{IBA}} \quad (13)$$

όπου  $m_i$  είναι η μάζα του  $i$  σε g,  $n_i$  είναι τα mol του  $i$  και  $MW_i$  είναι το μοριακό βάρος του  $i$  σε g/mol.

$$(12), (13) \quad \frac{A_i r_{f_{IBA}}}{A_{IBA} r_{f_i}} = \frac{n_i MW_i}{n_{IBA} MW_{IBA}} \quad (14)$$

Η σχέση (14) για το βουτένιο (ene) γράφεται:

$$\frac{A_{ene} r_{f_{IBA}}}{A_{IBA} r_{f_{ene}}} = \frac{n_{ene} MW_{ene}}{n_{IBA} MW_{IBA}} = \frac{x n * MW_{ene}}{n(1-x) MW_{IBA}} = \frac{x * MW_{ene}}{(1-x) MW_{IBA}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x}{1-x} = \frac{A_{ene} r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{A_{IBA} r_{f_{ene}} MW_{ene}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{ene} = (1 - x) \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] \quad (15)$$

Για την βουτανόνη, έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{A_{one} r_{f_{IBA}}}{A_{IBA} r_{f_{ene}}} &= \frac{n_{ene} MW_{ene}}{n_{IBA} MW_{IBA}} = \frac{xn * MW_{ene}}{n(1-x) MW_{IBA}} = \frac{x * MW_{ene}}{(1-x) MW_{IBA}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{x}{1-x} = \frac{A_{ene} r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{A_{IBA} r_{f_{ene}} MW_{ene}} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Rightarrow x_{ene} = (1 - x) \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] \quad (16)$$

Ξέρουμε πως  $x = x_{ene} + x_{one} \Leftrightarrow$

$$\text{ή } x = (1 - x) \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] + (1 - x) \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = (1 - x) \left[ \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} \right] \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = (1 - x)Z \Rightarrow x = Z - Zx \Rightarrow x + Zx = Z \Rightarrow x(1 + Z) = Z \Rightarrow x = \frac{Z}{1 + Z} \Rightarrow$$



$$\Rightarrow x = \frac{\frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} \right]}{1 + \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} \right]} \quad (17)$$

$$R_{ene} = \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} = \frac{0.68 * 74.1224}{1.00 * 56.1072} = 0.8983$$

$$R_{one} = \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} = \frac{0.68 * 74.1224}{0.61 * 72.1066} = 1.1459$$

Έτσι, έχουμε:

$$(4) \Rightarrow x_{ene} = (1 - x) \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] = (1 - x) \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} R_{ene} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{ene} = (1 - x) \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \mathbf{0.8983} \quad (18)$$

$$(6) \Rightarrow x_{one} = (1 - x) \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} \right] = (1 - x) \frac{A_{one}}{A_{IBA}} R_{one} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{one} = (1 - x) \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \mathbf{1.1459} \quad (19)$$

$$(17) \Rightarrow x = \frac{\frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} \right]}{1 + \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{ene}} MW_{ene}} \right] + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} \left[ \frac{r_{f_{IBA}} MW_{IBA}}{r_{f_{one}} MW_{one}} \right]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{\frac{A_{ene}}{A_{IBA}} R_{ene} + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} R_{one}}{1 + \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} R_{ene} + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} R_{one}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{\frac{A_{ene}}{A_{IBA}} 0.8983 + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} 1.1459}{1 + \frac{A_{ene}}{A_{IBA}} 0.8983 + \frac{A_{one}}{A_{IBA}} 1.1459} \quad (20)$$

### Εξίσωση ARRHENIUS.

Είναι γνωστό από πολλά έτη ότι ανερχομένης της θερμοκρασίας η  $k$ , συνεπώς και η ταχύτητα της αντίδρασης, *αυξάνεται*. Για αντιδράσεις σε διαλύματα είναι πολύ χρήσιμος ο εμπειρικός κανόνας ότι για αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $10^\circ\text{C}$  η ταχύτητα γίνεται 2 – 4 φορές μεγαλύτερη. Ακριβέστερη σχέση μεταξύ της σταθεράς  $k$  και της θερμοκρασίας βρέθηκε εμπειρικά από τον **J. J. Hood** το 1878:

$$\ln k = B - \frac{C}{T} \quad (21)$$

Τα  $B$  και  $C$  είναι σταθερές. Το 1884 ο *Van't Hoff* έδωσε την πρώτη θεωρητική ερμηνεία της σχέσης αυτής με βάση την μεταβολή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας με την θερμοκρασία. Οι ιδέες του *Van't Hoff* επεκτάθηκαν από τον *S. Arrhenius* το 1889 και εφαρμόστηκαν στα δεδομένα ορισμένων αντιδράσεων.

Η θεωρητική επεξεργασία των *Van't Hoff* και *Arrhenius* συνοψίζεται στα εξής. Η μεταβολή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας  $K_C$  με την θερμοκρασία δίνεται από την σχέση

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (22)$$

Επειδή  $K_C = \frac{k_1}{k_{-1}}$ , η παραπάνω εξίσωση γράφεται και ως

$$\frac{d}{dT} \left[ \ln \frac{k_1}{k_{-1}} \right] = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (23)$$

Αυτή μπορεί να διαχωριστεί σε δυο εξισώσεις:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + I \quad (24\alpha)$$

και 
$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{RT^2} + I \quad (24\beta)$$

όπου  $E_1 - E_{-1} = \Delta U$ .

Πειραματικώς βρέθηκε ότι η σταθερά  $I$  μπορεί να τεθεί ίση με μηδέν, οπότε οι Εξ. (24α) και (24β) γράφονται υπό την ενιαία μορφή

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (25)$$

Η εξίσωση αυτή όταν ολοκληρωθεί δίνει

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + I'$$

ή 
$$k = e^{I'} e^{-E_a/RT}$$

Θέτοντας  $e^{I'} = A$ , έχουμε την **Εξίσωση Arrhenius**:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (26)$$

Υπό λογαριθμική μορφή η εξίσωση αυτή είναι

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (27)$$

Δηλαδή έχει την ίδια μορφή με την εμπειρική εξίσωση **21**. Αντί της σταθεράς  $B$  έχουμε εδώ  $\ln A$  και αντί της  $C$  έχουμε  $E_a/R$ .

Οι παράμετροι  $A$  και  $E_a$  της Εξίσωσης του *Arrhenius* λέγονται η μεν πρώτη **παράγοντας συχνότητας** ή **προεκθετικός παράγοντας**, η δε δεύτερη **ενέργεια ενεργοποίησης**.

Η Εξ. 27 επαληθεύεται πειραματικώς με προσδιορισμό της σταθεράς  $k$  σε διάφορες θερμοκρασίες και γραφική παράσταση του  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Από την εξίσωση προβλέπεται ότι η γραφική παράσταση πρέπει να είναι **ευθεία**. Αυτό πράγματι παρατηρείται σε όλα τα είδη των χημικών αντιδράσεων και μάλιστα με μεγάλη ακρίβεια. Η τεταγμένη επί τη αρχή δίνει τον  $\ln A$ , η δε κλίση ισούται προς  $-E_a/R$ . Επομένως από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίζονται εύκολα οι τιμές των  $A$  και  $E_a$ . Στο σημείο αυτό πρέπει να παρατηρήσουμε ότι: α) Ο παράγοντας συχνότητας έχει τις ίδιες διαστάσεις με την σταθερά της ταχύτητας και β) η κλίση της ευθείας του *Arrhenius* είναι πάντοτε αρνητική, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι η  $E_a$  έχει μόνο θετικές τιμές.

Αν και έγινε δυνατή η εξαγωγή της Εξ. 21 με βάση την θερμοδυναμική εξίσωση 22, η φυσική σημασία των παραμέτρων  $A$  και  $E_a$  παραμένει άγνωστη. Η πρώτη ποιοτική ερμηνεία της  $E_a$  δόθηκε και πάλι από τον *Arrhenius*. Εντούτοις, προς την κατεύθυνση αυτή, κυρίως σε ό,τι αφορά την ερμηνεία του παράγοντα συχνότητας, σημαντική πρόοδο έχουν επιτελέσει δυο νεότερες θεωρίες, η **Θεωρία των Συγκρούσεων** και η **Θεωρία του Ενεργοποιημένου Συμπλόκου**.



*IQANNINA*

*2012*