




# ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1. Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών
  2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών
- 

# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών

## Τεχνικές Εμποτισμού

- Ξηρός Εμποτισμός
  - Υγρός Εμποτισμός
- } Απλός Εμποτισμός
- Εναπόθεση - Καθίζηση
  - Ισορροπία Εναπόθεσης-Διήθηση
  - Ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών
  - Εμβολιασμός



# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών με Ξηρό Εμποτισμό

Οξειδικός Καταλύτης

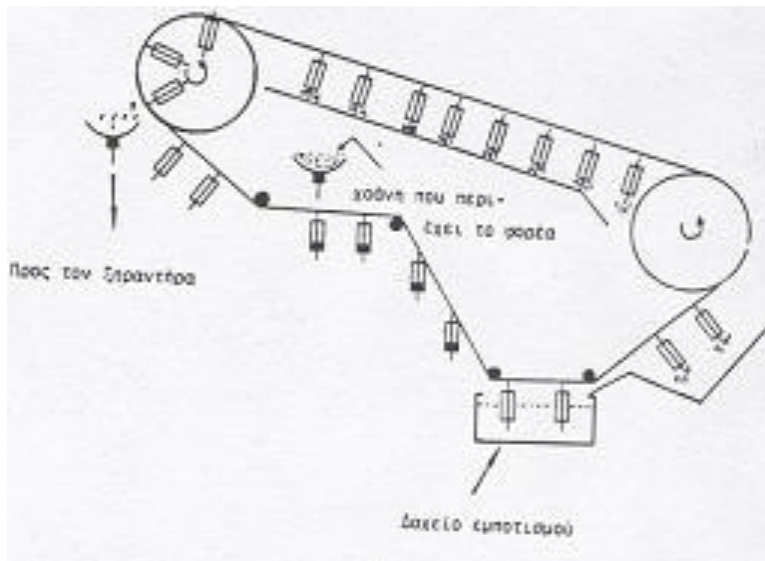
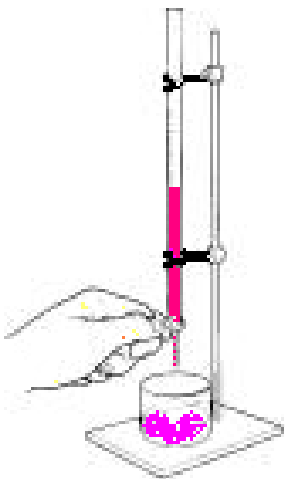
① Εμποτισμός → ② Ξήρανση → ③ Πύρωση στον Αέρα → ④ Ενεργοποίηση

Αναγωγή  
Θείωση

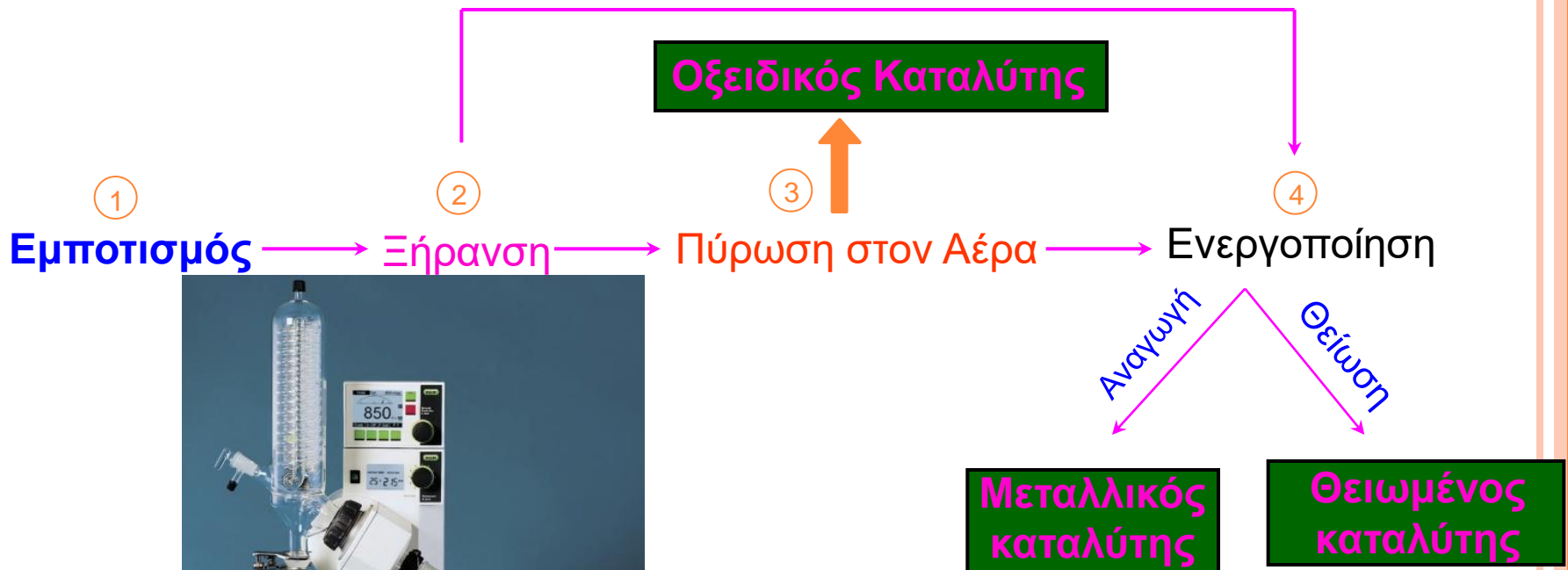
Μεταλλικός καταλύτης

Θειωμένος καταλύτης

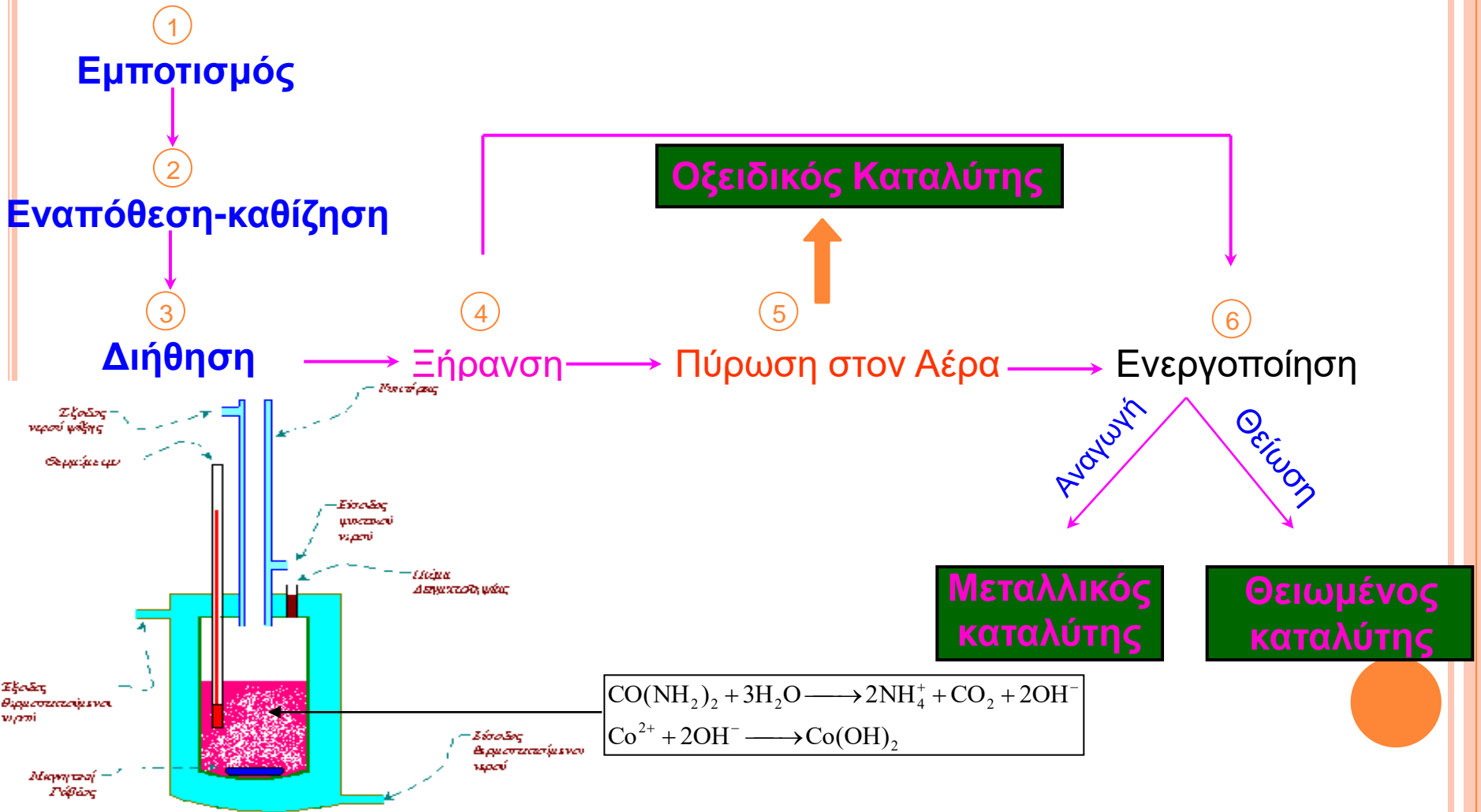
Ξηρός



# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών με Υγρό Εμποτισμό



# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών με Εναπόθεση - Καθίζηση

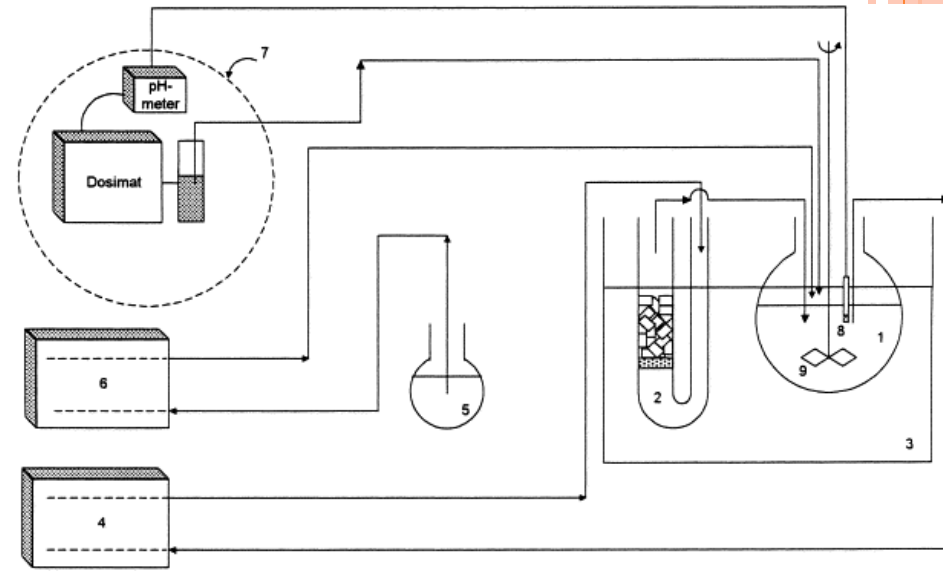
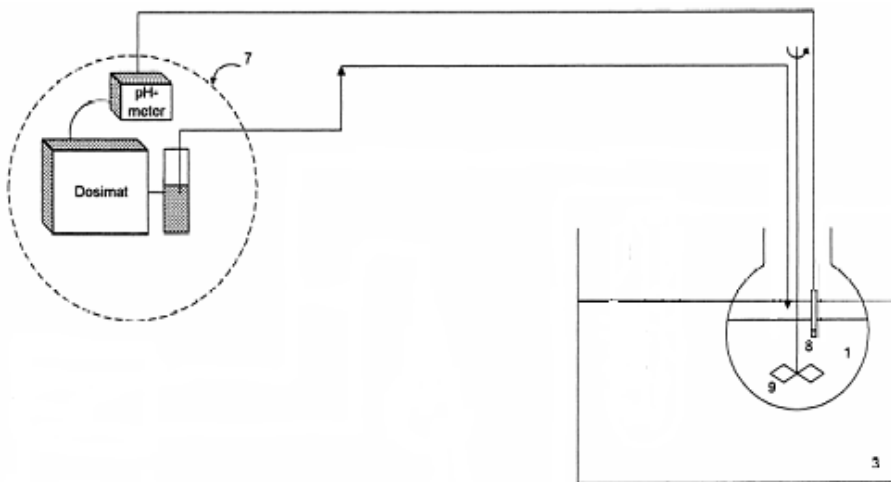


# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών με Ισορροπία Εναπόθεσης – Διήθηση (EDF)

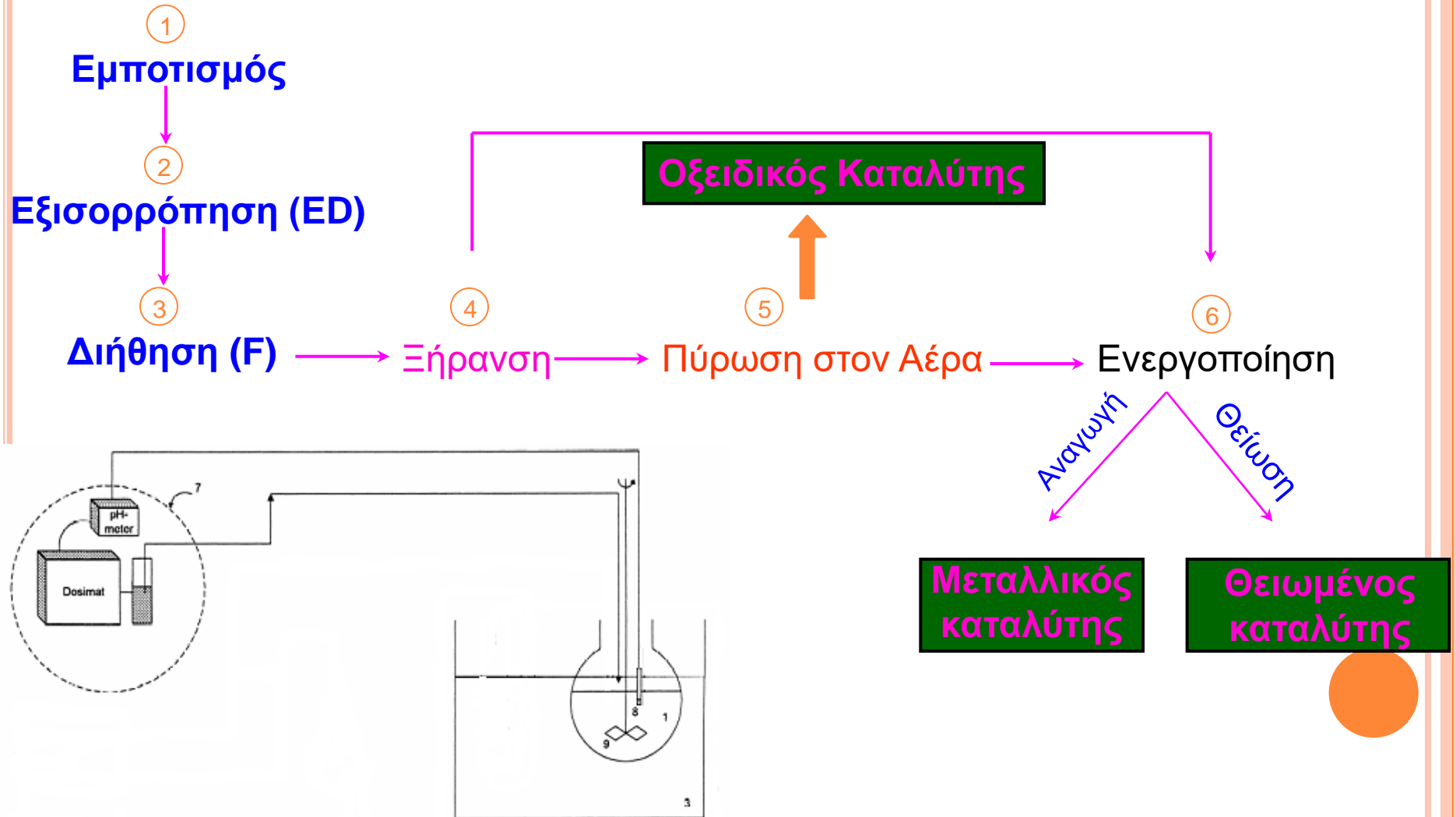
①  
Εμποτισμός

②  
Εξισορρόπηση (ED)

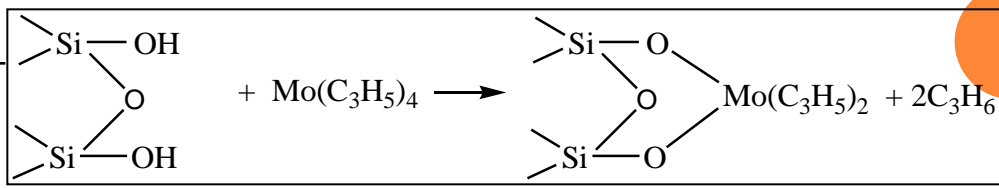
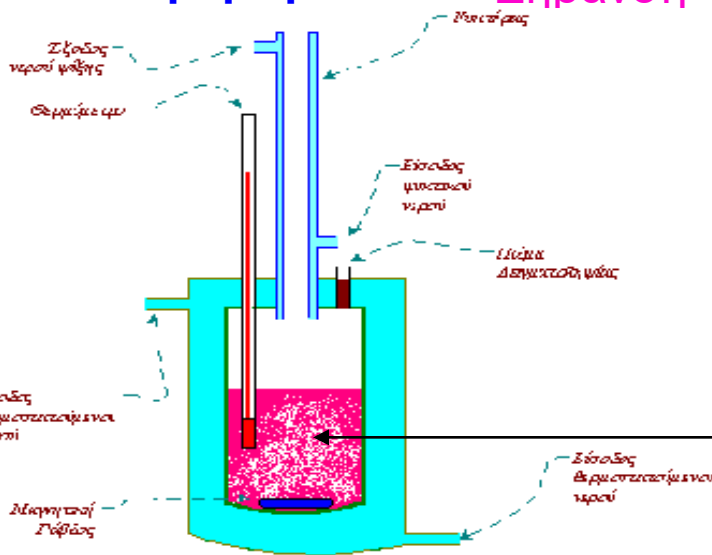
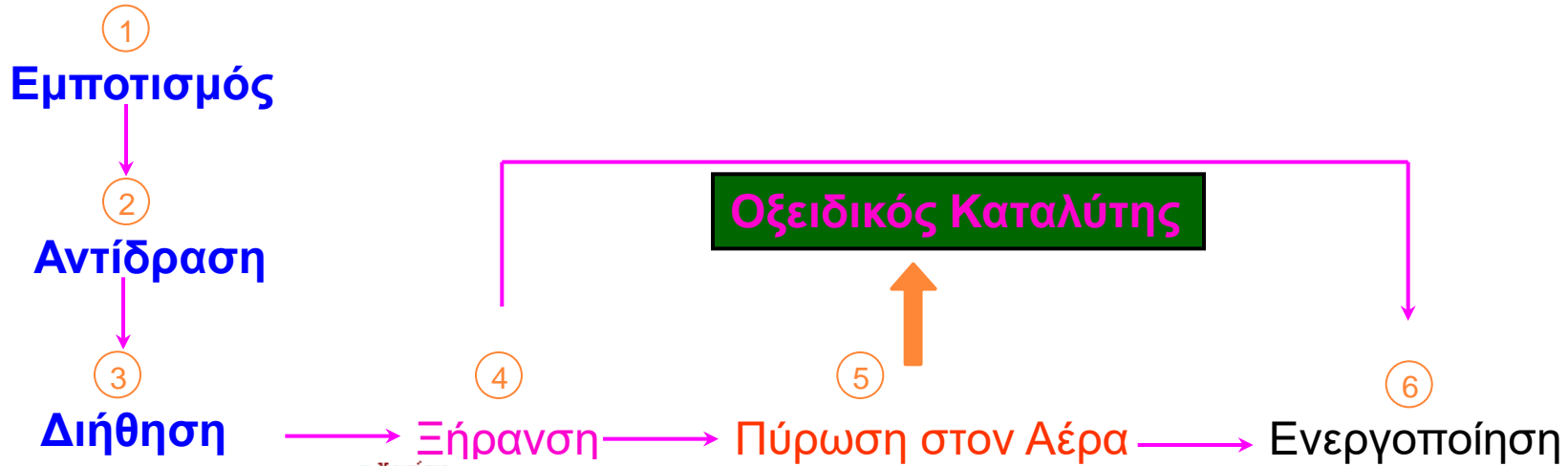
③  
Διήθηση (F)



# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών με Ισορροπία Εναπόθεσης – Διήθηση (EDF)



# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών με Εμβολιασμό



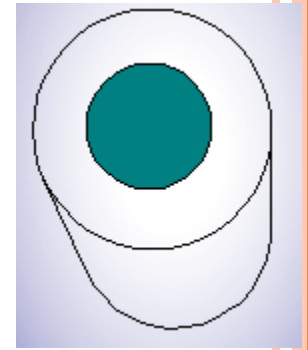
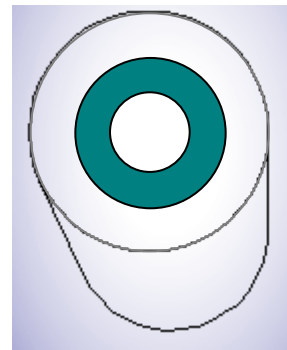
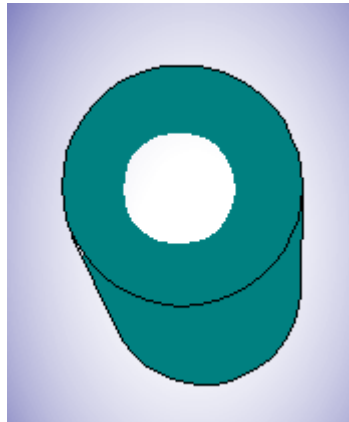
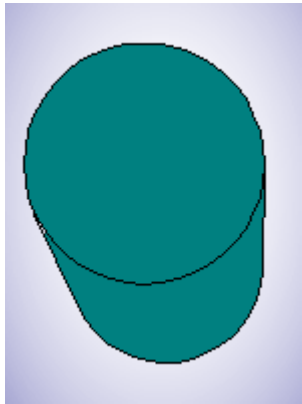
**Μεταλλικός καταλύτης**

**Θειωμένος καταλύτης**

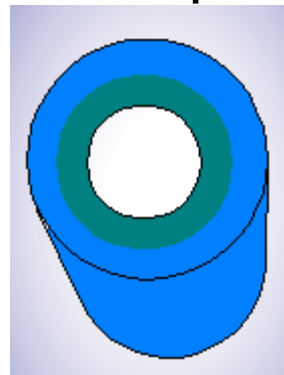
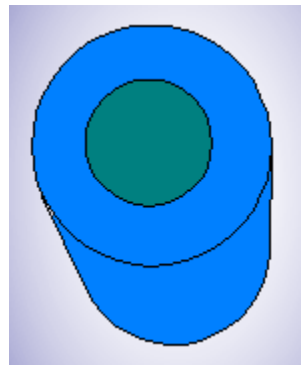


# Μακροκατανομές στηριγμένης φάσης

Ομοιόμορφη Περιφερειακή Ενδιάμεση περιφερειακή Κεντρική



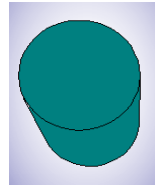
Κατανομές δύο στηριγμένων φάσεων



# Παρασκευή Στηριγμένων Καταλυτών με διάφορες μακροκατανομές στηριγμένης φάσης

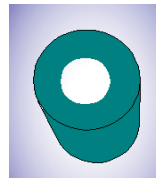
Πως επιτυγχάνονται

Ομοιόμορφη



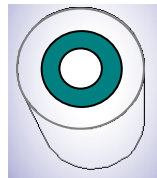
❖ Μεγάλος χρόνος εμποτισμού

Περιφερειακή



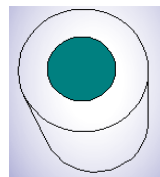
❖ Μικρός χρόνος εμποτισμού  
❖ Προεμποτισμός με καθαρό διαλύτη

Ενδιάμεση  
περιφερειακή



❖ Χρήση ανταγωνιστών

Κεντρική

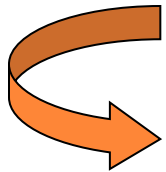


❖ Μεγάλη συγκέντρωση ανταγωνιστή  
ή ομοιόμορφη κατανομή και κατόπιν  
εκρόφιση δραστικής φάσης από το  
εξωτερικό του τεμαχιδίου

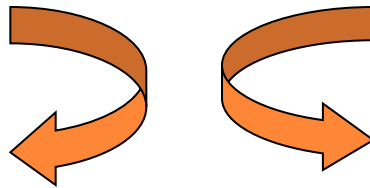
# Χαρακτηρισμός Καταλυτών

Ποσοτικός προσδιορισμός των **Φυσικών** και **Χημικών** ιδιοτήτων των στερεών καταλυτών που θεωρούνται υπεύθυνες για την καταλυτική τους συμπεριφορά

Έλεγχος παρασκευής



Σχεδιασμός και παρασκευή βελτιωμένων καταλυτών



Διευκρίνιση μηχανισμού απενεργοποίησης



# Χαρακτηρισμός Καταλυτών

ex-situ

in-situ

operando

## Φυσικές ιδιότητες

Γεωμετρικά χαρακτηριστικά

Πάχος επιστρώματος

Αντοχή σε τριβές και πιέσεις

**Μέγεθος επιφάνειας**

**Μέγεθος πόρων & κατανομή**

## Χημικές ιδιότητες

Σύσταση (επι-)υποστρώματος

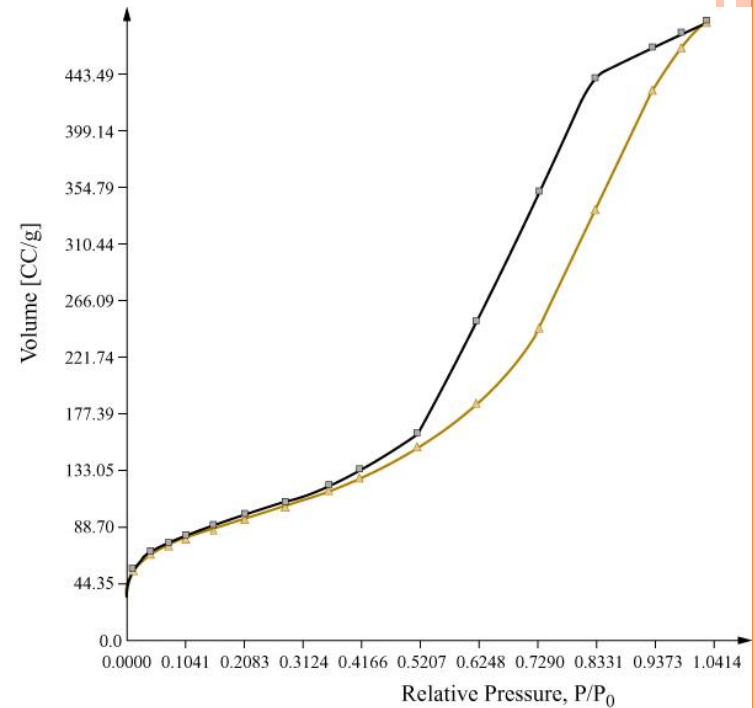
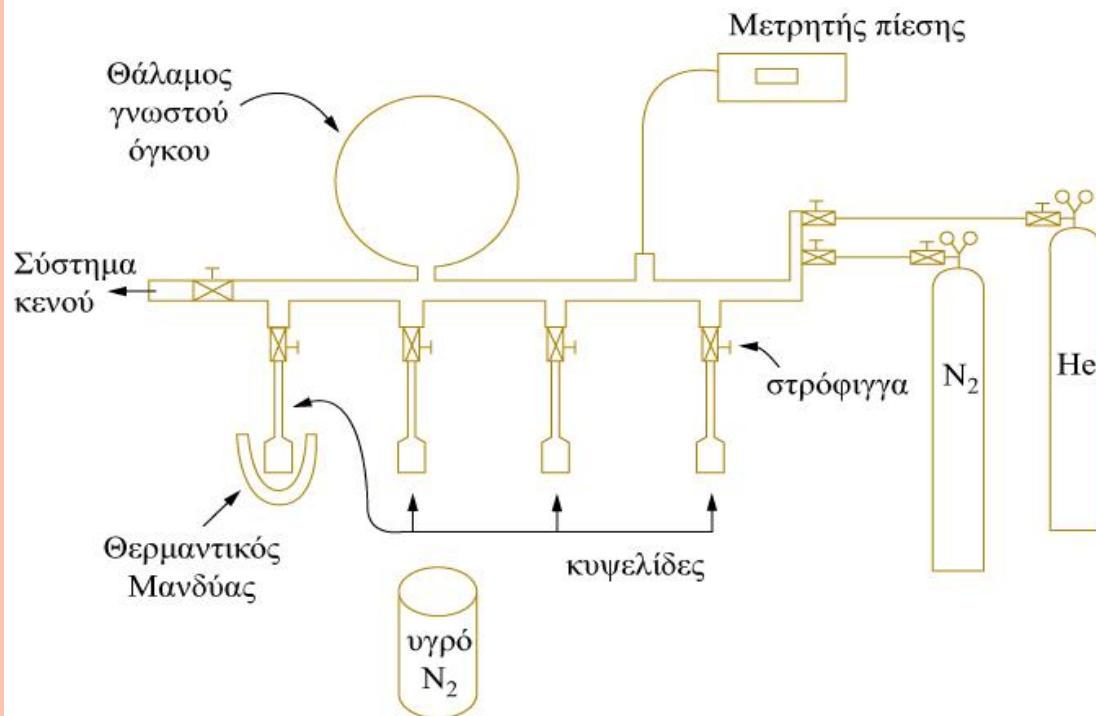
Κρυσταλλική Δομή

Δομή δραστικών ειδών



# Μέτρηση επιφάνειας και κατανομής μεγέθους πόρων

✓ Ρόφηση-Εκρόφηση  $N_2$  σε θερμοκρασία υγρού  $N_2$



# Προσδιορισμός μεγέθους των τεμαχιδίων και των μικροτεμαχιδίων των στερεών καταλυτών

Κοσκίνισμα



# Πάχος επιστρώματος

- ✓ Οπτικό μικροσκόπιο

## Μηχανική αντοχή μονόλιθου

- ✓ Μέτρηση κατά τον άξονα και την ακτίνα, της δύναμης που απαιτείται για τη θραύση

## Ποιότητα πρόσφυσης επιστρώματος

- ✓ Μέτρηση απώλειας βάρους υπό την επίδραση ρεύματος αέρα
- ✓ Η μέτρηση γίνεται με εφαρμογή μεταβλητής θερμοκρασίας



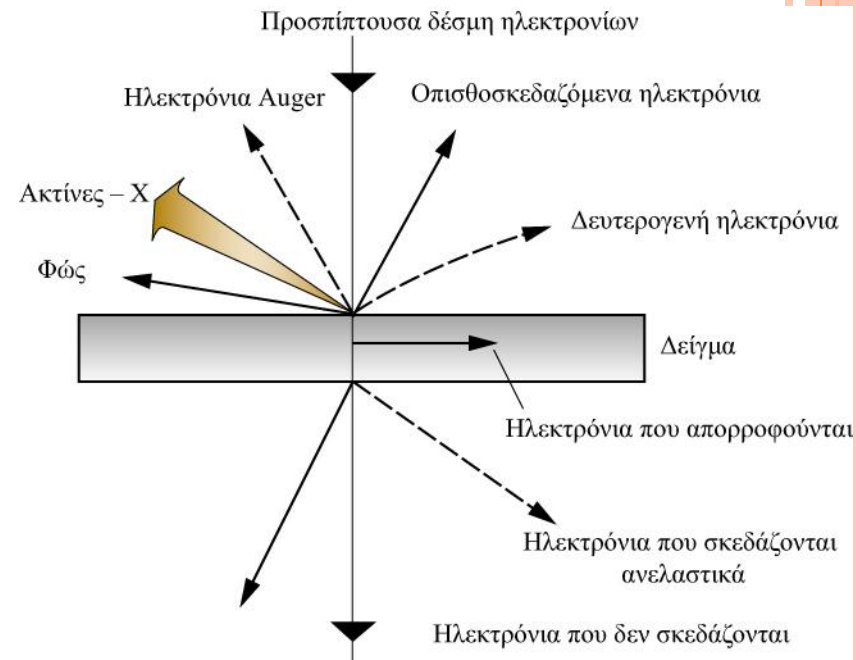
# Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

✓ Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM):  
Καταγραφή ειδώλου επιφάνειας

EDX ή WDS: προσδιορισμός σύστασης

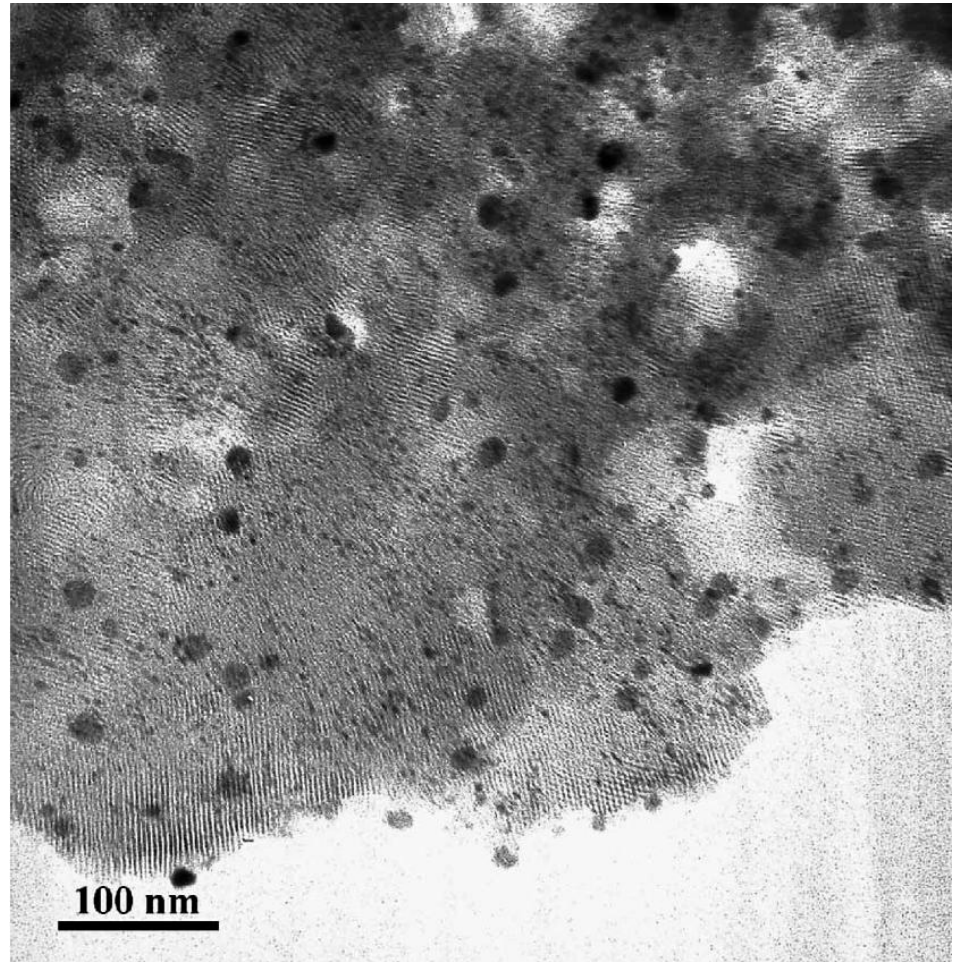
✓ Μικροανάλυση (EPMA)  
Ποσοτική μελέτη

✓ Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM)





✓ Ηλεκτρονική μικροσκοπία  
διαπερατότητας (TEM)

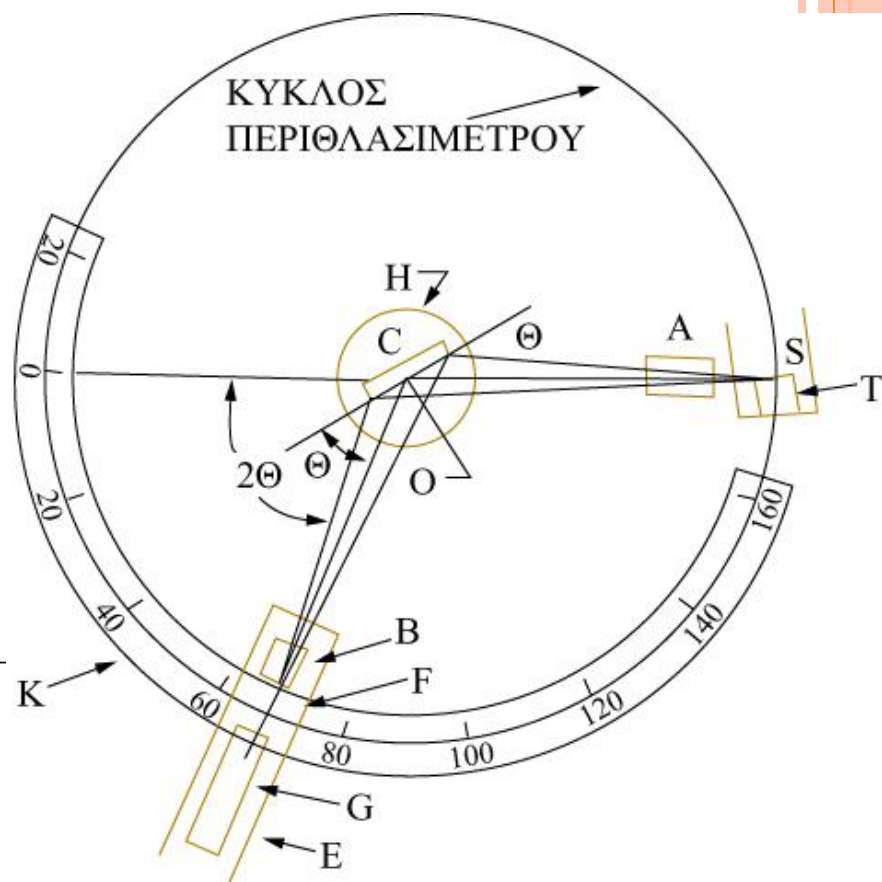
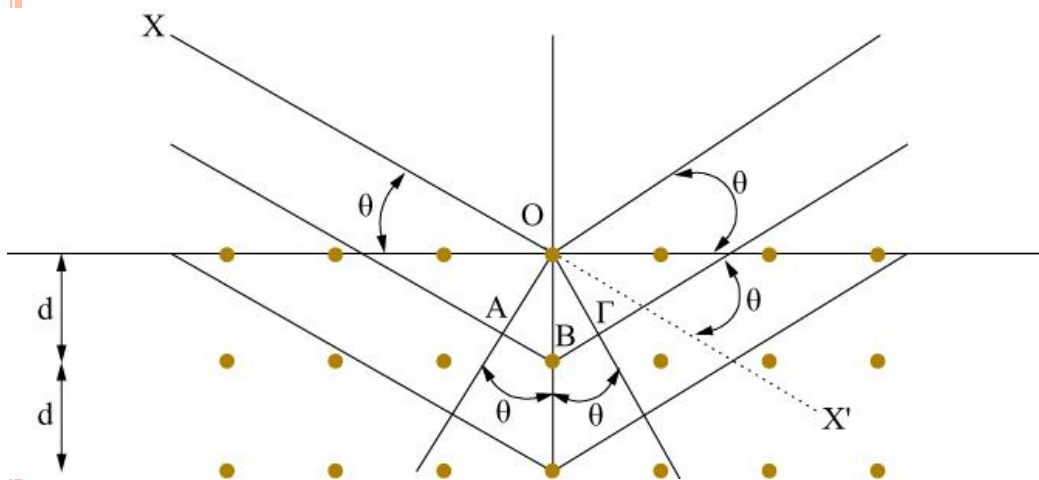


# Μέθοδοι προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής των καταλυτικών συστατικών

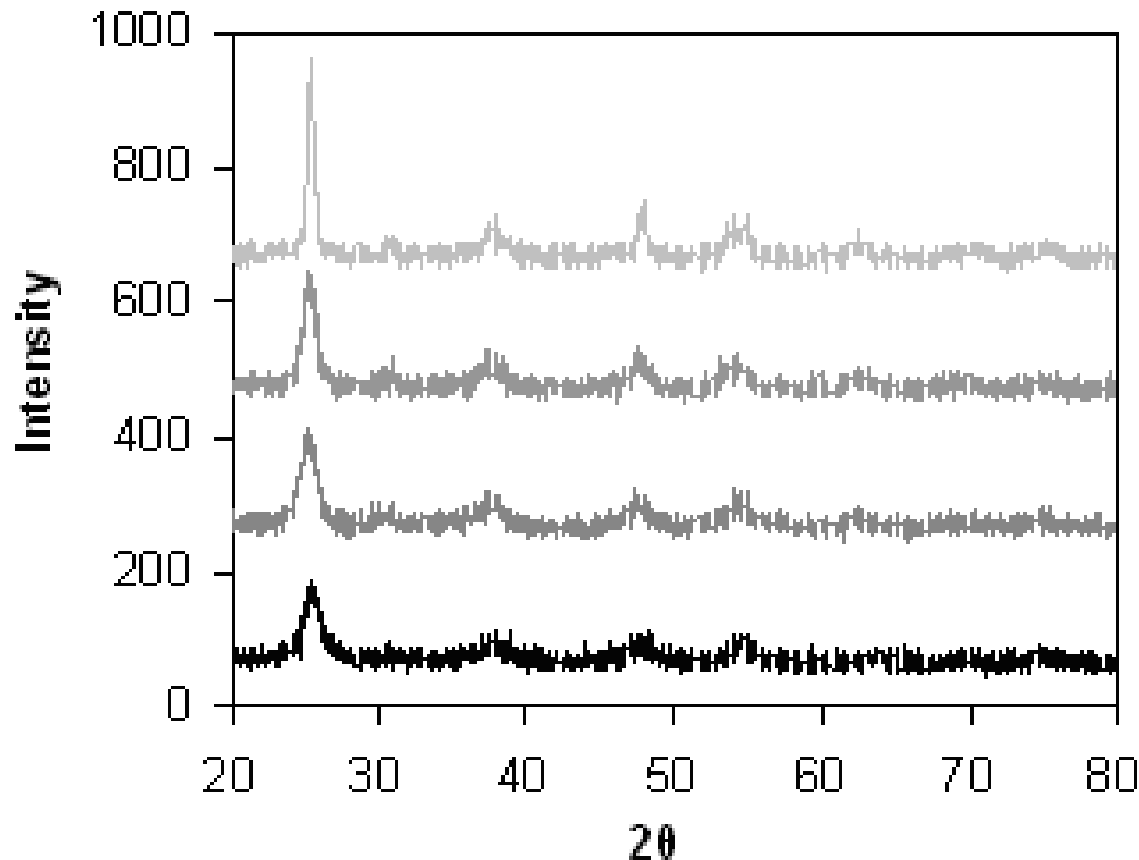
## Περίθλαση Ακτίνων – X από σκόνη

σύσταση, μέγεθος και δομή

$$m\lambda = 2d \sin\theta, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$



# Περίθλαση ακτίνων Χ



Scherrer equation:

$$d = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

όπου:

δ

$\kappa \approx 1$

λ: (ΚαCu=1.5418Å)

γ

B: (degree · 2π/360 = rad)

θ/degree

β

d/Å

α

Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ οξειδίου του τιτανίου που έχει πυρωθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες: (α)200°C, (β)300 °C, (γ)400 °C και 500 °C.

# Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των καταλυτικών συστατικών

## Φασματοσκοπίες Δόνησης

### 1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR και FTIR)

#### Διαπερατότητα – Απορρόφηση

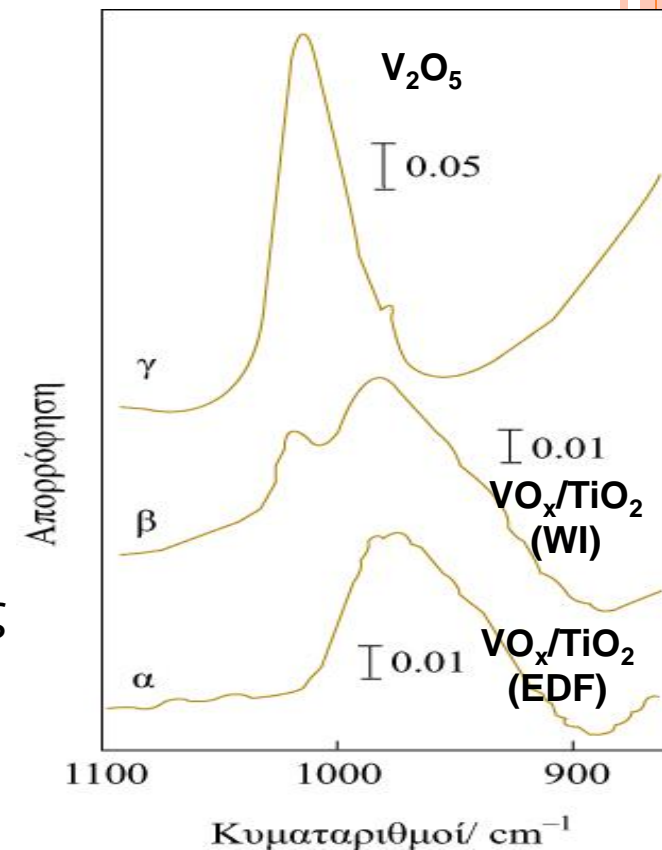
- όχι πολύ ισχυρή απορρόφηση
- μέγεθος σωματιδίων  $< \lambda$

#### Διάχυτη ανάκλαση

- όχι πολύ ισχυρή απορρόφηση

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

$R$ : ανακλαστικότητα  
 $K$ : συντελεστής απορρόφησης  
 $S$ : συντελεστής σκέδασης



# Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των καταλυτικών συστατικών

## Φασματοσκοπίες Δόνησης

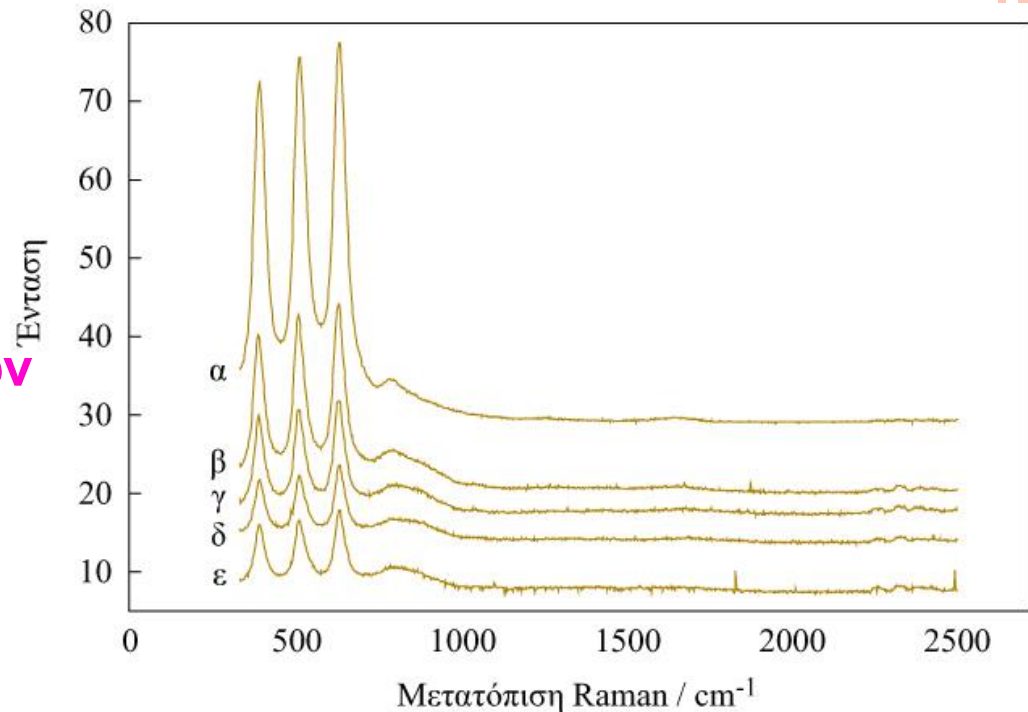
### 2. Φασματοσκοπία Laser Raman

#### Πλεονεκτήματα

- Αμελητέες παρεμβολές
- Απλές κυψελίδες
- Αμελητέα συνεισφορά φορέων

#### Προβλήματα

- Υπερθέρμανση από τη δέσμη
- Χαμηλή ευαισθησία
- Ανύψωση γραμμής βάσης λόγω φθορισμού



CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>,

% mol Cr: α=0, β=2, γ=4, δ=6, ε=8

# Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των καταλυτικών συστατικών

Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού και εγγύς υπερύθρου

200-400 nm

400-800 nm

800-2500 nm

Έλεγχος όλης της πορείας σύνθεσης και λειτουργίας του καταλύτη

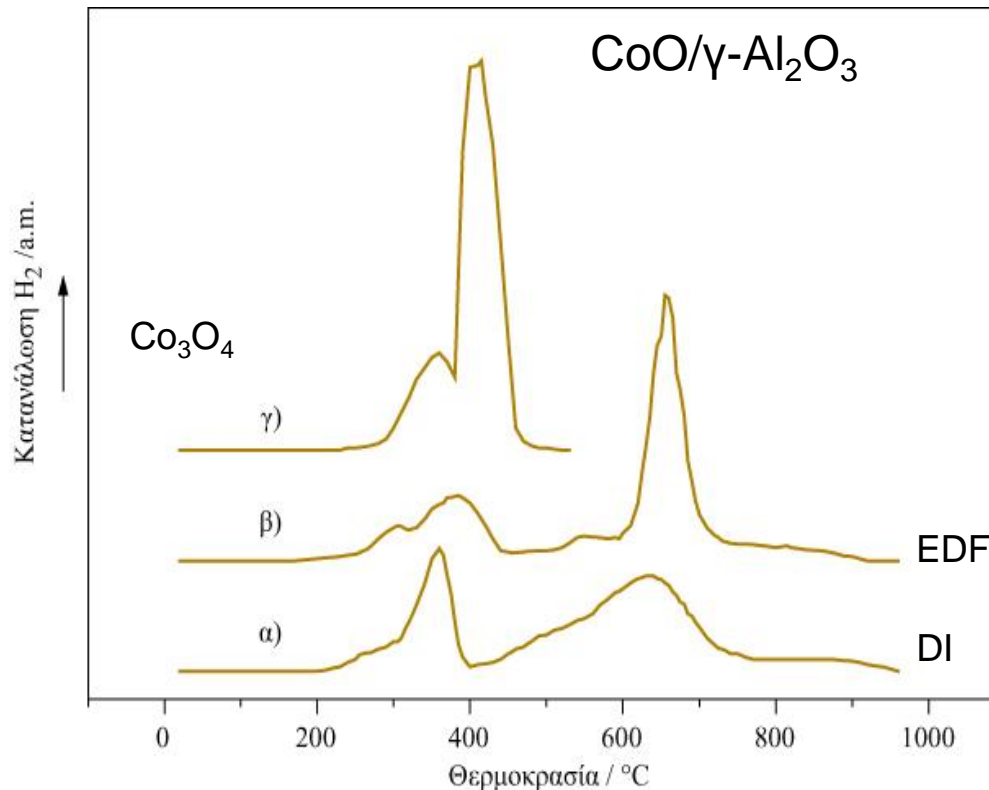
- Διαλύματα πρόδρομων ενώσεων
- Αλληλεπίδραση πρόδρομων ενώσεων με φορέα
- Χημικές αλλαγές πρόδρομων καταλυτικών φάσεων μετά από κάθε στάδιο κατεργασίας
- Τροποποίηση των παραπάνω μετά την επαφή με αντιδρώντα ή/και δηλητήρια
- Φύση προσροφημένων μορίων κατά την αντίδραση



# Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των καταλυτικών συστατικών

## Μέθοδοι θερμικής ανάλυσης

### Θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (TPR)



# Μέθοδοι επιφανειακής ανάλυσης

**Επιφάνεια**: μια απειροελάχιστα λεπτή στοιβάδα που διαχωρίζει δύο φάσεις

**Ανάλυση**: μελέτη της απόκρισης της επιφάνειας μετά από ακτινοβολία

**Διακριτική ικανότητα**: ανάλυση μικρότερης δυνατής επιφάνειας

- εξαρτάται από τη φύση και τα χαρακτηριστικά προσπίπτουσας δέσμης

**Βάθος ανάλυσης**: βάθος απόκρισης επιφάνειας μετά την ακτινοβολία

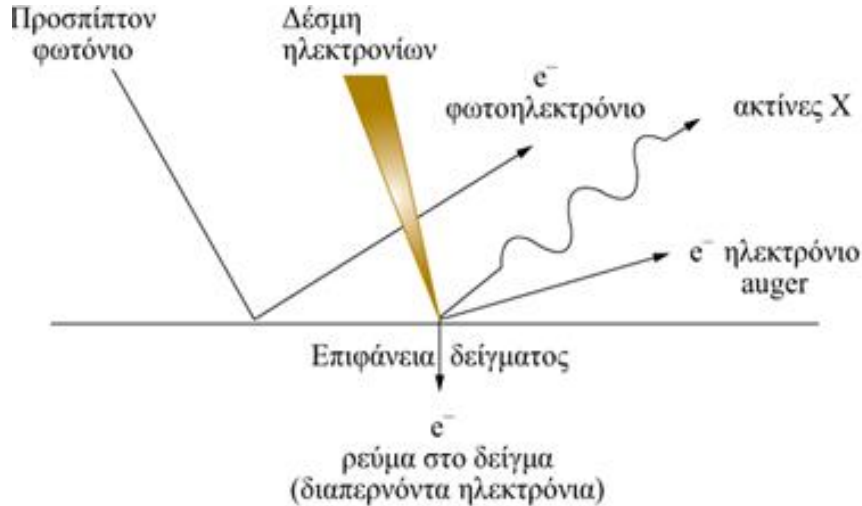
- εξαρτάται από το είδος της απόκρισης & τα χαρακτηριστικά της προσπίπτουσας δέσμης
- για ηλεκτρόνια καθορίζεται από τη μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή



# Μέθοδοι επιφανειακής ανάλυσης

Διακριτική  
ικανότητα

XPS < AES  
100 nm



Βάθος  
ανάλυσης

XPS  $\approx$  AES  
(40 Å)

XPS ή ESCA

Προσπ. δέσμη: Ακτίνες-X

Απόκρ. επιφάνειας:  
Ηλεκτρόνια

AES ή SAM

Προσπ. δέσμη:  
Ηλεκτρόνια (1-5 keV)

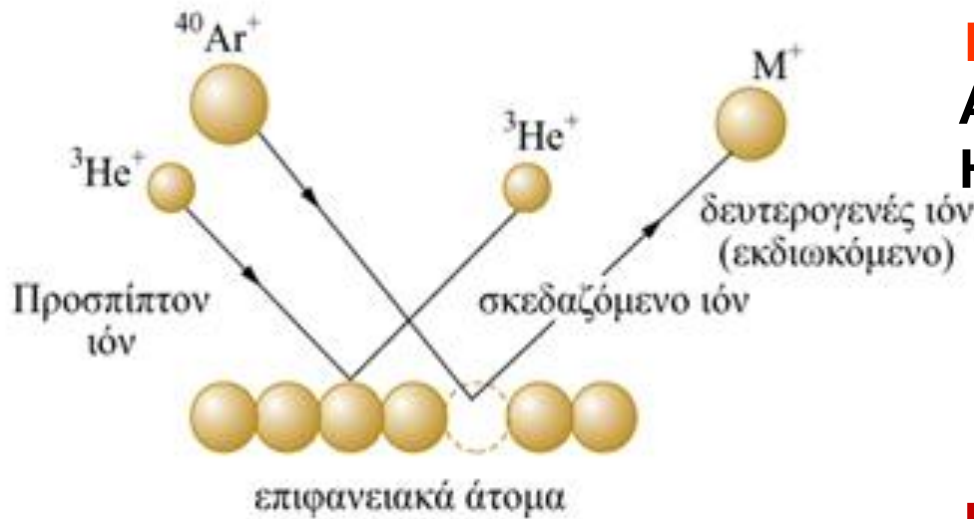
Απόκρ. επιφάνειας:  
Ηλεκτρόνια



# Μέθοδοι επιφανειακής ανάλυσης

Διακριτική  
ικανότητα  
ISS < SIMS

Βάθος  
ανάλυσης  
ISS < SIMS



## ISS

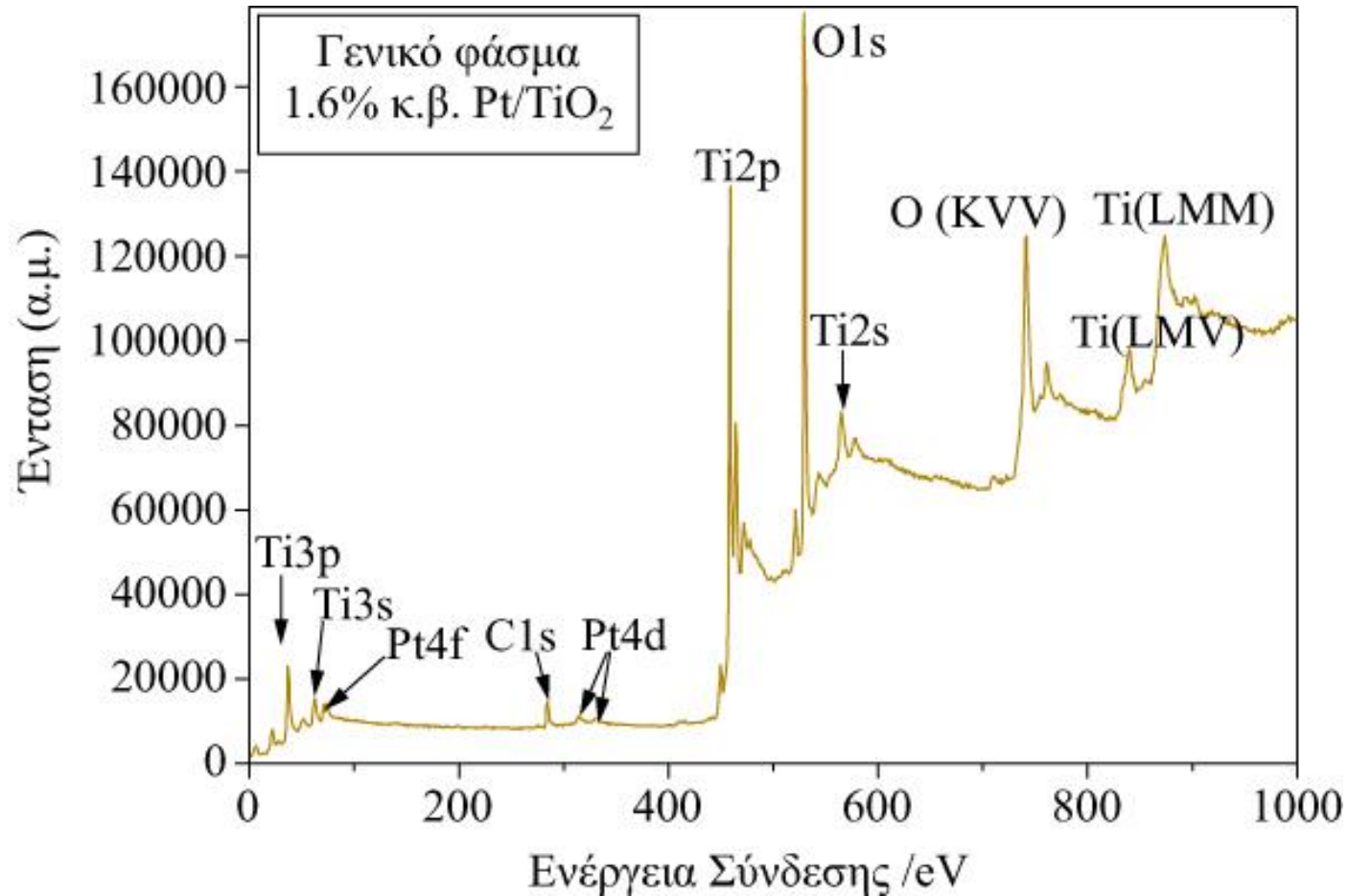
Προσπ. δέσμη:  
 $\text{He}^+$  ή  $\text{Ar}^+$  (0,5-5 keV)  
Απόκρ. επιφάνειας:  
 $\text{He}^+$  ή  $\text{Ar}^+$

## SIMS

Προσπ. δέσμη:  
 $\text{He}^+$  ή  $\text{Ar}^+$  (1-10 keV)  
Απόκρ. επιφάνειας:  
Ιονισμένα είδη



# Φάσμα φωτοηλεκτρονίων των ακτίνων-Χ



# Προσδιορισμός της Οξεο-βασικής Συμπεριφοράς των Επιφανειών

Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ - TPD)

- 125°C: φυσικά προσροφημένη  $\text{NH}_3$
- 200°C: Όξιμες θέσεις Bronsted
- 280°C: Όξιμες θέσεις Lewis

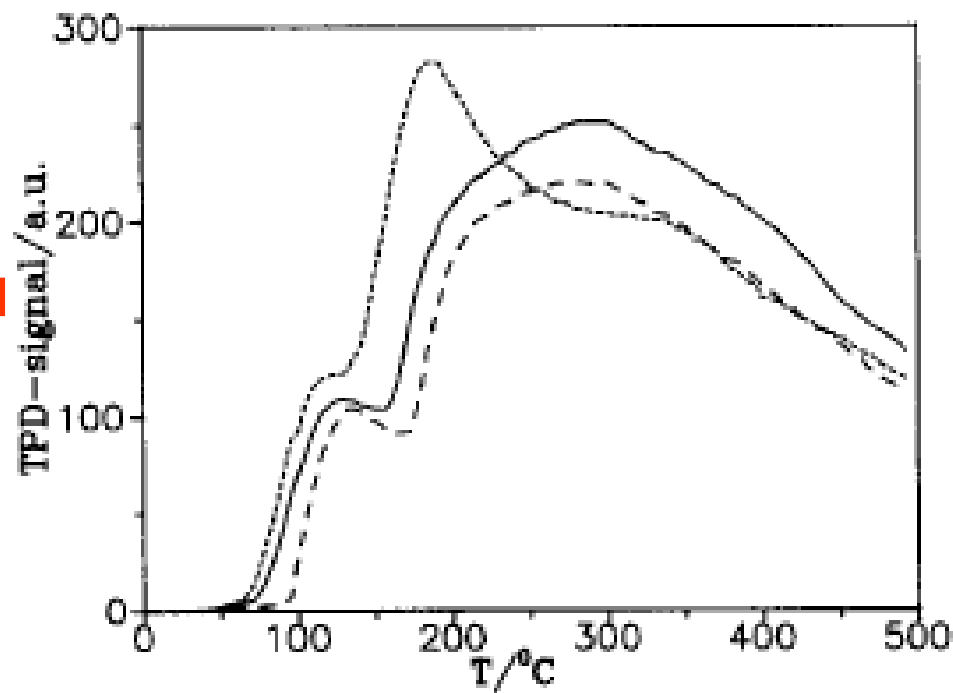


Fig. 4. TPD of ammonia from the surface of the anatases studied. ···, TS; —, TI; ---, TC.

Ευχαριστώ για τη  
συμμετοχή σας

Σας εύχομαι καλή  
επιτυχία στις Εξετάσεις

