



ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ειδικές μέθοδοι Χαρακτηρισμού Καταλυτών



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



Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των καταλυτικών συστατικών

Φασματοσκοπίες Δόνησης

1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR και FTIR)

Διαπερατότητα – Απορρόφηση

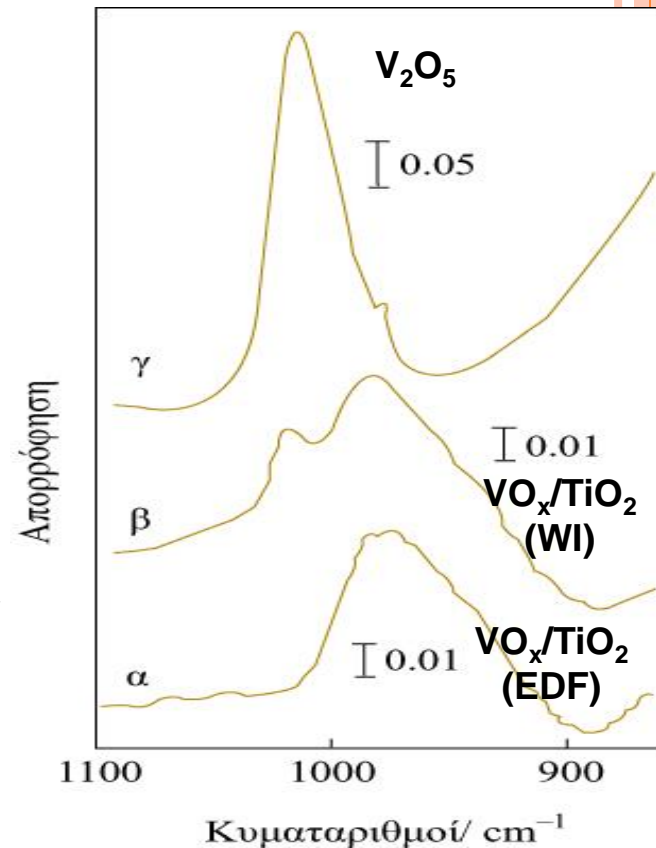
- όχι πολύ ισχυρή απορρόφηση
- μέγεθος σωματιδίων < λ

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

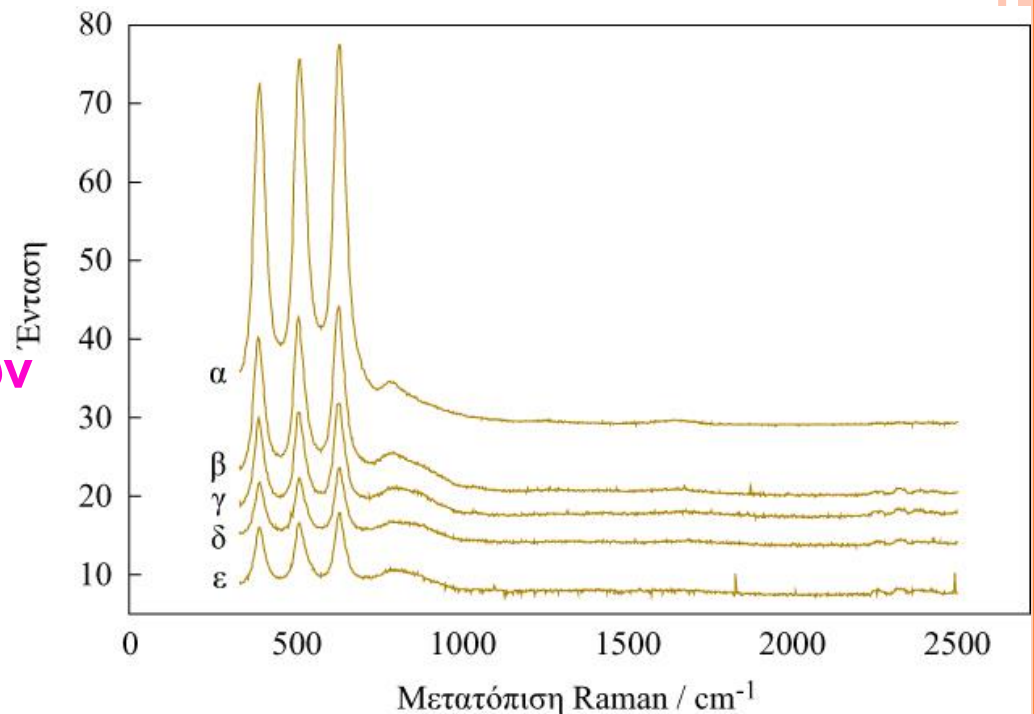
2. Φασματοσκοπία Laser Raman

Πλεονεκτήματα

- Αμελητέες παρεμβολές
- Απλές κυψελίδες
- Αμελητέα συνεισφορά φορέων

Προβλήματα

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



CrO_x/TiO₂,

% 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

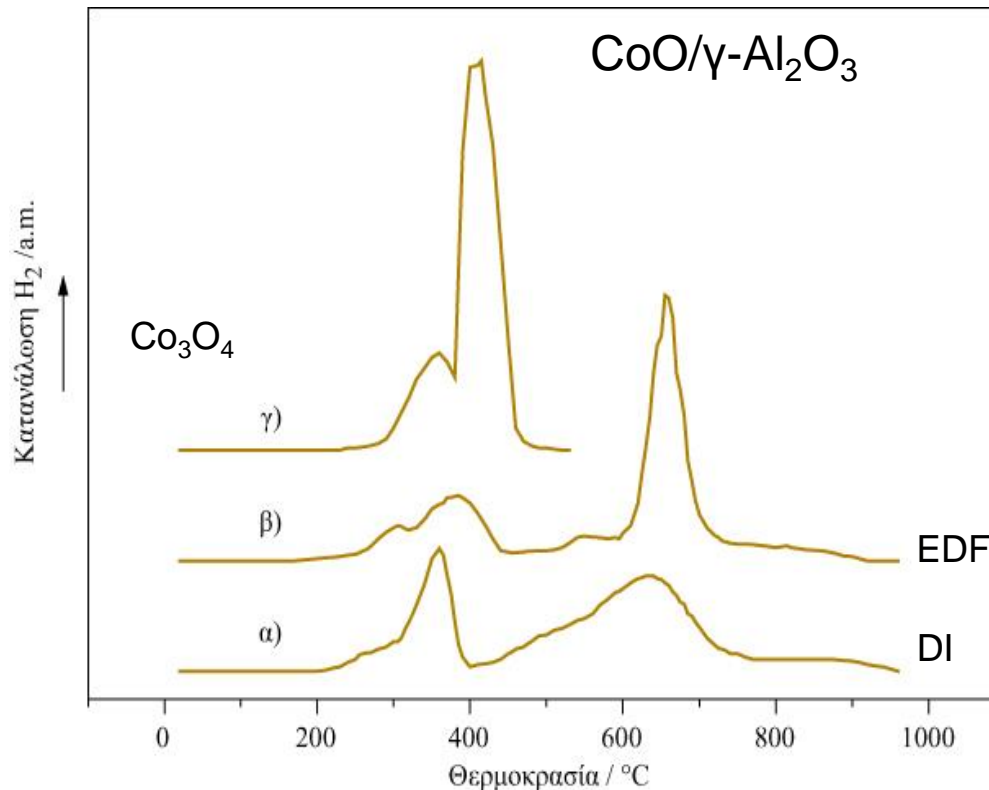
- Διαλύματα πρόδρομων ενώσεων
- Αλληλεπίδραση πρόδρομων ενώσεων με φορέα
- Χημικές αλλαγές πρόδρομων καταλυτικών φάσεων μετά από κάθε στάδιο κατεργασίας
- Τροποποίηση των παραπάνω μετά την επαφή με αντιδρώντα ή/και δηλητήρια
- Φύση προσροφημένων μορίων κατά την αντίδραση



Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των καταλυτικών συστατικών

Μέθοδοι θερμικής ανάλυσης

Θερμοπρογραμματισμένη αναγωγή (TPR)



Προσδιορισμός της Οξεο-βασικής Συμπεριφοράς των Επιφανειών

Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση αμμωνίας (NH_3 - TPD)

125°C:

φυσικά προσροφημένη NH_3

200°C: Όξινες θέσεις Bronsted

280°C: Όξινες θέσεις Lewis

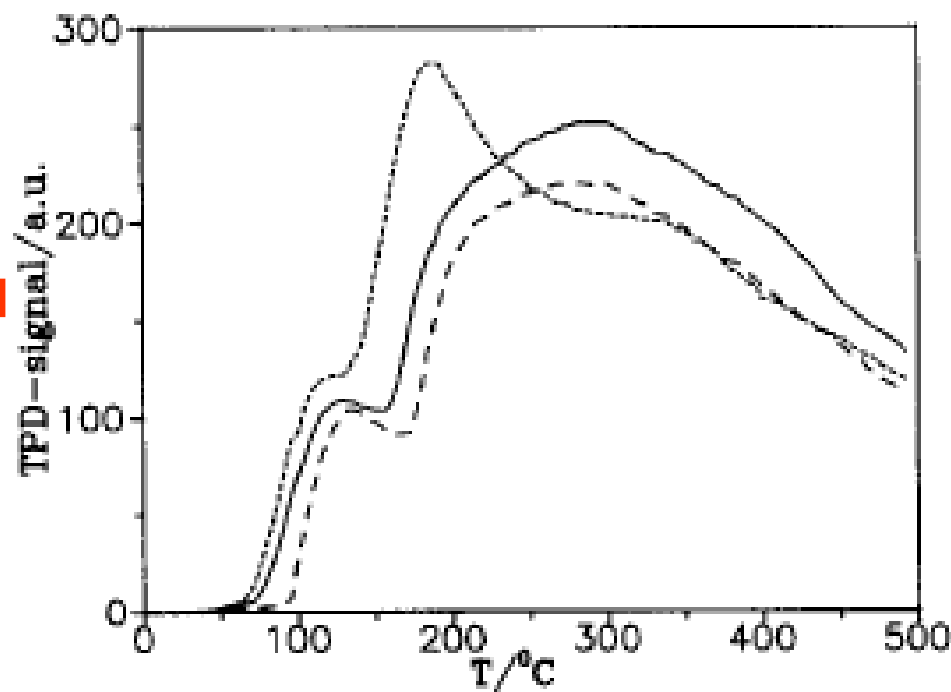


Fig. 4. TPD of ammonia from the surface of the anatases studied. ···, TS; —, TI; ---, TC.

Προσδιορισμός της Οξεο-βασικής Συμπεριφοράς των Επιφανειών των Στερεών Καταλυτών & Φορέων

Άσκηση 2

Typical TPD spectra obtained from TiO_2 and $\text{TiO}_2(0.45\% \text{W}^{6+})$ carriers following ammonia adsorption at 25°C are as shown in Fig. 3. It is observed that ammonia desorbs from the undoped TiO_2 carrier exhibiting three TPD peaks of almost equal intensity, with their maxima located at ca. 110, 210 and 325°C (trace a), indicating that adsorption occurs at sites of different strength. It should be noted that no other products, such as H_2 or N_2 , were detected during adsorption/desorption experiments presented here.

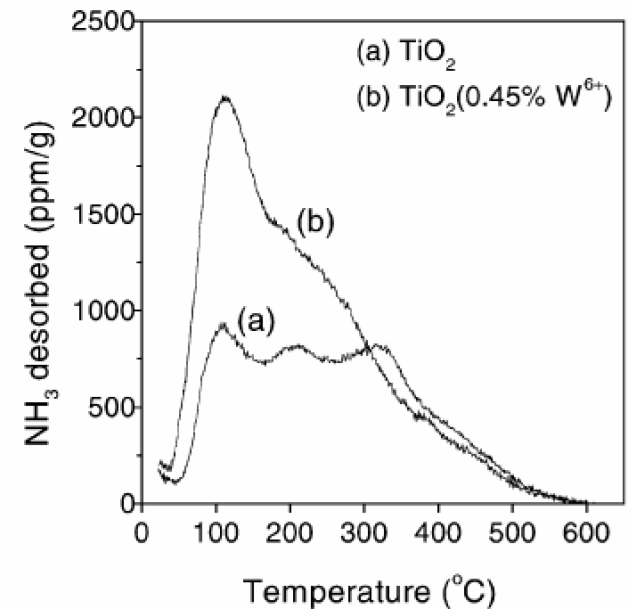


Fig. 3. TPD spectra obtained from (a) TiO_2 , calcined at 700°C and (b) $\text{TiO}_2(0.45 \text{ at.} \% \text{W}^{6+})$ calcined at 900°C following adsorption of NH_3 (5200 ppm in He) at 25°C for 30 min and purging in flowing He for 10 min; $\beta = 30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Με βάση το παραπάνω κείμενο αλλά και το σχήμα να προσδιορίσετε:

1. το είδος του ανιχνευτή που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα
2. το κατά πόσον η αμμωνία προσροφήθηκε διασπαστικά ή όχι στην επιφάνεια των φορέων που μελετήθηκαν
3. την επίδραση της τροποποίησης της τιτάνιας με ιόντα βολφραμίου στην οξεοβασική της συμπεριφορά.

Προσδιορισμός της Οξεο-βασικής Συμπεριφοράς των Επιφανειών των Στερεών Καταλυτών & Φορέων

Καταλυτικές Μέθοδοι

Στα προϊόντα της καταλυτικής μετατροπής της ισοπροπανόλης περιλαμβάνονται **προπένιο**, **προπανόνη** και **δισοπροπυλαιθέρας**.

Η εκλεκτικότητα προς **προπένιο** είναι ένδειξη ισχυρών όξινων επιφανειακών θέσεων **Bronsted**, ενώ ο σχηματισμός προπανόνης οφείλεται σε ζεύγη θέσεων, όξινων και βασικών. Η εκλεκτικότητα προς **δισοπροπυλαιθέρα** δείχνει την παρουσία όξινων επιφανειακών θέσεων **Lewis**.

Προσδιορισμός της Οξεο-βασικής Συμπεριφοράς των Επιφανειών των Στερεών Καταλυτών & Φορέων

Φασματοσκοπικές Μέθοδοι

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

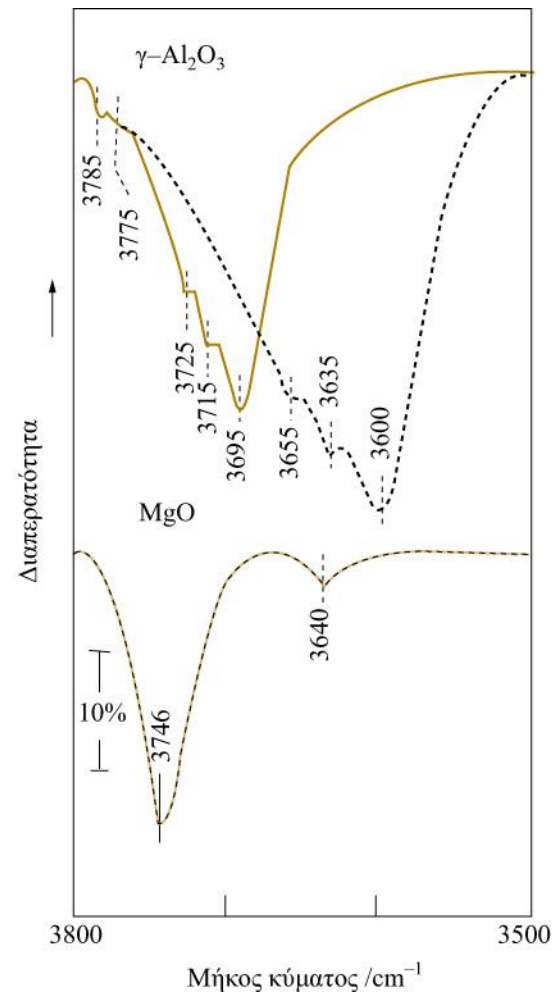
- Μελέτη της αλληλεπίδρασης προτύπων μορίων με την καταλυτική επιφάνεια σε μοριακό επίπεδο
- Προσοχή στην επιλογή των προτύπων μορίων – Ικανοποίηση κριτηρίων
- Διάκριση διαφόρων ειδών θέσεων
- Προσδιορισμός επιφανειακής πυκνότητας κάθε είδους
- Εκτίμηση ισχύος όξινων ή βασικών θέσεων

Προσδιορισμός της Οξεο-βασικής Συμπεριφοράς των Επιφανειών των Στερεών Καταλυτών & Φορέων

Φασματοσκοπικές Μέθοδοι

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Φάσματα IR των επιφανειακών υδροξυλομάδων της $\gamma - Al_2O_3$ και της MgO , που έχουν ληφθεί πριν (συνεχής γραμμή) και μετά (διακεκομμένη γραμμή) την προσρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα.



Προσδιορισμός της Οξεο-βασικής Συμπεριφοράς των Επιφανειών των Στερεών Καταλυτών & Φορέων

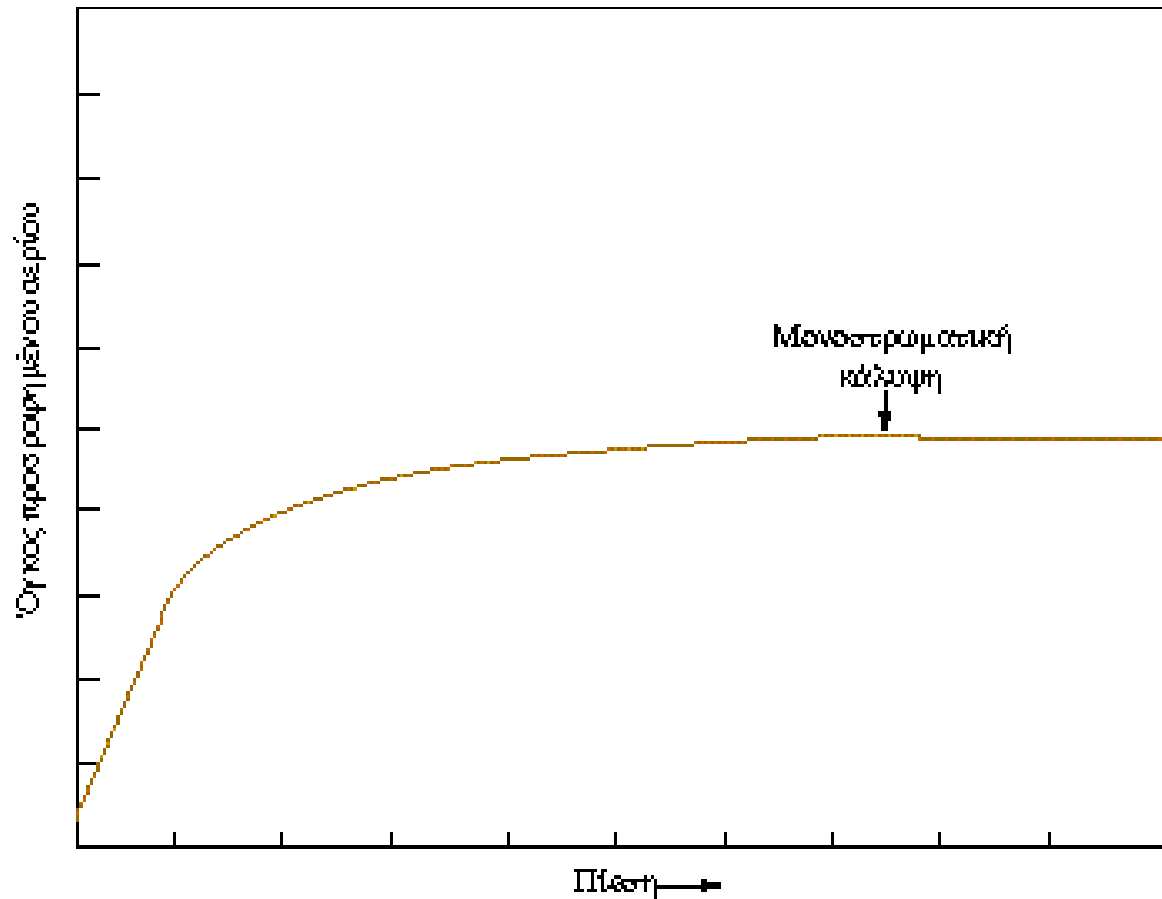
Φασματοσκοπικές Μέθοδοι

Φασματοσκοπία NMR

- Ταυτοποίηση διαφόρων ειδών υδροξυλομάδων της καταλυτικής επιφάνειας
- Προσδιορισμός επιφανειακής πυκνότητας κάθε είδους υδροξυλομάδων (θέσεις Bronsted)

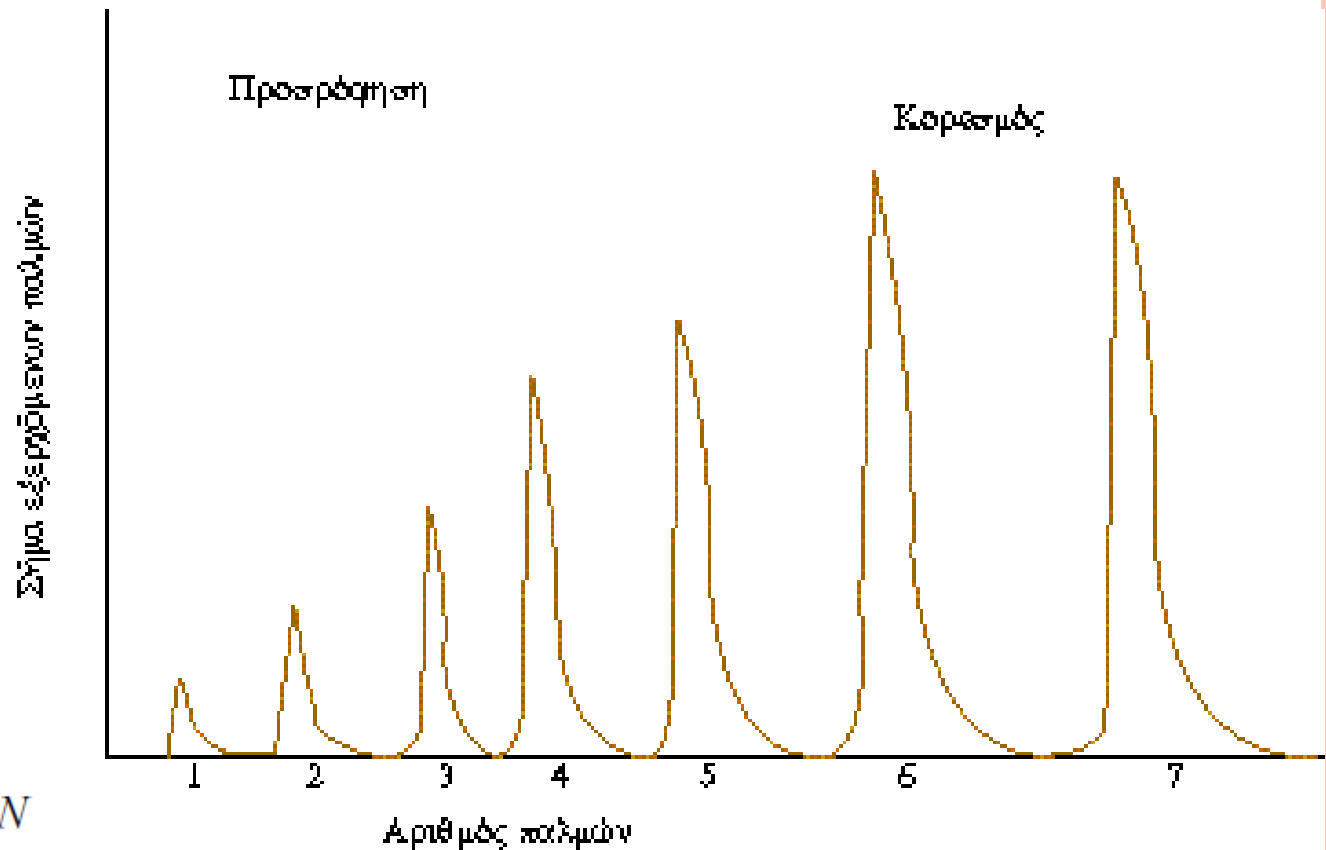
Προσδιορισμός Μεταλλικής Επιφάνειας

Στατική μέθοδος με ειδικό αέριο



Προσδιορισμός Μεταλλικής Επιφάνειας

Δυναμική παλμική μέθοδος με ειδικό αέριο



$$G_A = \frac{(n \cdot E_s - \sum_i^n E_i) \cdot N}{E_s}$$

