**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΜΕ IN SITU ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ
RAMAN**

Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του
Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό

ΙΩΑΝΝΑΣ Δ. ΓΙΑΚΟΥΜΕΛΟΥ

Για την απόκτηση του τίτλου της Διδάκτορος του Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα Απρίλιος 2007

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετώνται καταλυτικά συστήματα δέσμευσης οξειδίων του αζώτου και διοξειδίου του θείου με σκοπό την απομάκρυνσή τους από εργοστασιακούς αέριους ρύπους. Πιο συγκεκριμένα η διατριβή χωρίζεται σε δύο μεγάλες ενότητες που καθορίζονται από το είδος των καταλυτών που περιλαμβάνουν και από την αντίδραση την οποία μελετούν. Έτσι το πρώτο μέρος περιλαμβάνει τη μελέτη της μοριακής δομής και καταλυτικών ιδιοτήτων καταλυτών V_2O_5/TiO_2 και CrO_x/TiO_2 με διαφορετική φόρτιση ενεργού οξειδίου, -και πιο συγκεκριμένα με επιφανειακή πυκνότητα οξειδίου που κυμαίνεται από 2.5 έως 18.7 V/nm^2 και 2.5 έως 10.2 Cr/nm^2 αντίστοιχα- για την απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου μέσω της γνωστής αντίδρασης της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO με χρήση NH_3 . Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η *in situ* φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της μοριακής δομής των καταλυτών σε διάφορες θερμοκρασίες και υπό διάφορες αέριες συνθήκες, ενώ οι φασματοσκοπίες XRD και ESR έδωσαν συμπληρωματικές πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση και δομή των καταλυτών σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες αντίστοιχα. Τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα συμπληρώθηκαν και από μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας για την συσχέτιση της μοριακής δομής με την καταλυτική ενεργότητα. Η πλήρως οξειδωμένη καταλυτική επιφάνεια περιέχει δύο τύπους καλά διεσπαρμένων βαναδικών ειδών: απομονωμένα μονομερή είδη και πολυβαναδικά είδη διαφορετικού μήκους, ο σχηματισμός των οποίων εξαρτάται από την επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου, n_s . Η μελέτη των εμφανιζόμενων Raman κορυφών, η σύσταση της καταλυτικής επιφάνειας και ο κανόνας διατήρησης της συνολικής τάξης των δεσμών, μας επέτρεψαν να προτείνουμε την ύπαρξη μικρών V-O-V πολυβαναδικών αλυσίδων. Σε χαμηλές φορτίσεις, η NH_3 δεν επηρεάζει τη μοριακή δομή των διεσπαρμένων βαναδικών ειδών, -προφανώς χημορροφάται εκλεκτικά στα ελεύθερα κέντρα του φορέα- ενώ καθώς αυξάνεται η φόρτιση ($n_s > 5$ v/nm^2) η παραμόρφωση και αναγωγή των βαναδικών ειδών ευνοείται από την παρουσία γειτονικών ατόμων βαναδίου. Η αναγωγιμότητα κατά την παρουσία H_2 ακολουθεί αντίστροφη συμπεριφορά, ευνοείται σε χαμηλές φορτίσεις. Η επίδραση των υδρατμών στη μοριακή δομή των καταλυτών είναι πολύ πιο έντονη – όπως είναι αναμενόμενο-σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η μελέτη των φασμάτων Raman έδειξε ότι

ευνοείται μιας μορφής “κατακλυσμός” της επιφάνειας των καταλυτών με μόρια H_2O που οδηγούν τελικά στη διαλυτοποίηση των βαναδικών ειδών με αποτέλεσμα η μοριακή δομή τους να προσομοιάζει αυτή των βαναδικών ειδών σε ενυδατωμένες επιφάνειες (δηλαδή δεκαβαναδικά είδη, $V_{10}O_{28}^{6-}$) εξαιτίας σχηματισμού υμενίου υγρασίας. Η παρουσία SO_2 έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση σε μεγαλύτερες συχνότητες της κορυφής $V=O$ και αύξηση της έντασης της ζώνης των $V-O-V$ δεσμών, παρατηρήσεις που υποδεικνύουν ότι η ρόφηση του SO_2 στα ενεργά κέντρα του φορέα δημιουργεί ένα περιβάλλον “εικονικού” συνωστισμού των βαναδικών κέντρων και παρέχει περισσότερα γειτονικά βαναδικά κέντρα για την ενεργοποίηση της αμμωνίας σε συνθήκες SCR αντίδρασης (παρουσία SO_2). Τέλος η μελέτη της συμπεριφοράς της συχνότητας αναστροφής (TOF) κατά τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, έδειξε ότι η αντίδραση επιταχύνεται (για φορτίσεις κάτω του μονοστρώματος) κατά την παρουσία γειτονικών κέντρων βαναδίου. Τέτοια κέντρα είναι είτε τα $V-O-V$ κέντρα, ή πιο πιθανόν γειτονικά $V-O-Ti$ κέντρα που υπάρχουν στην καταλυτική επιφάνεια όταν τα διεσπαρμένα βαναδικά είδη βρίσκονται σε κοντινή μεταξύ τους απόσταση.

Για τους καταλύτες χρωμίου τα συμπεράσματα κατά τη μελέτη της ίδιας αντίδρασης είναι παρόμοια. Σε οξειδωτικές συνθήκες σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια μονομερή δι-όξο χρωμικά είδη και πολυμερικά μονο-όξο χρωμικά είδη με μια ποικιλία στα μήκη και τις τάξεις των γεφυρωτικών $Cr-O-Cr$ δεσμών, ανάλογα πάλι με την επιφανειακή πυκνότητα χρωμίου, n_s . Η αμμωνία αλλά και το ισχυρό H_2 ανάγουν τα επιφανειακά χρωμικά είδη χωρίς διακρίσεις, Η αναγωγή αυτή όπως φαίνεται από την εξαφάνιση των $Cr^{6+}=O$ δεσμών ερμηνεύεται με απομάκρυνση οξυγόνου από τις χρωμικές ομάδες. Κατά την αντίδραση SCR παρατηρείται ότι τα πολυμερικά είδη, ενώ φαίνεται να ανάγονται εξίσου εύκολα με τα μονομερή, επανοξειδώνονται ευκολότερα από αυτά. Η επίδραση των υδρατμών στη μοριακή δομή των καταλυτών είναι σημαντική στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου ευνοείται η “παραμονή” μορίων H_2O στην καταλυτική επιφάνεια με αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση/ρόφηση του H_2O στα επιφανειακά χρωμικά είδη και ως εκ τούτου τη μείωση του πληθυσμού/έντασης των $Cr=O$ δεσμών. Μια μετατόπιση της ευρείας κορυφής των $Cr-O-Cr$ δεσμών όσο η θερμοκρασία μειώνεται, δείχνει ότι η ρόφηση μορίων H_2O επιφέρει μετατροπή κάποιων τελικών $Cr=O$ δεσμών σε $Cr-OH$ και ταυτόχρονη παραμόρφωση/επιμήκυνση των $Cr-O-Cr$ δεσμών. Τέλος, επίδραση SO_2 φαίνεται να είναι καταλυτική για τα επιφανειακά χρωμικά είδη που ανάγονται σχεδόν

ολοκληρωτικά, με μόνη εξαίρεση ένα μικρό μέρος των μονομερών. Όσο αφορά στην καταλυτική ενεργότητα, αυτή ευνοείται στους καταλύτες με μικρές φορτίσεις χρωμίου.

Το δεύτερο μέρος της διδακτορικής διατριβής ασχολείται με τους μοναδικούς στο είδος τους καταλύτες υποστηριγμένης υγρής φάσης κατά την μελέτη της αντίδρασης οξειδωσης του διοξειδίου του θείου. Οι καταλύτες είναι V_xO_y/SiO_2 και $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο (sol-gel). Ενώ λοιπόν οι V_xO_y/SiO_2 είναι καταλύτες στερεής φάσης, μετά την προσθήκη του αλκαλίου και σε συνθήκες αντίδρασης, η ενεργός φάση βρίσκεται υγρή ή διαλυμένη σε ένα μη πτητικό διάλυμα που “φιλοξενείται” στους πόρους του υποστρώματος και έτσι καταλύτες τέτοιου είδους ονομάζονται υγρής υποστηριγμένης φάσης. Η μελέτη της μοριακής δομής και αυτών των καταλυτών έγινε κυρίως με χρήση in situ φασματοσκοπίας Raman, ενώ η οξειδωτική τους κατάσταση μελετήθηκε με φασματοσκοπία XRD και τα αποτελέσματα της μελέτης της μοριακής τους δομής συσχετίστηκαν με αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας. Η μοριακή δομή των καταλυτών V_xO_y/SiO_2 σε οξειδωτικές συνθήκες περιγράφεται κυρίως με το σχηματισμό απομονωμένων τετραεδρικών βαναδικών $O=V-(O-Si)_3$ ειδών. Με τον εμποτισμό αυτών των καταλυτών με Cs_2SO_4 και πύρωση σε αέρα, τα άμορφα και κρυσταλλικά οξείδια του βαναδίου “εξορύσσονται” και διαλύονται μέσα σε ένα τήγμα θεικών αλάτων, το οποίο και είναι διεσπαρμένο πάνω στο φορέα του διοξειδίου του πυριτίου. Ο εμποτισμός έγινε με αναλογία $Cs:V=3$ και το κυρίαρχο είδος που δημιουργείται, είναι τήγμα που περιέχει τα σύμπλοκα του οξοθειικού βαναδίου $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ ενώ το επιπλέον θεικό καίσιο βρέθηκε μέσω Raman και XRD φασματοσκοπιών ότι είναι σε κρυσταλλική μορφή. Μετά την ενεργοποίηση του καταλύτη, δηλαδή την παροχή αέριου μίγματος SO_2/O_2 , η υγρή φάση καταναλώνει SO_3 προς σχηματισμό τήγματος που ο διαλύτης τώρα είναι πυροθειικά άλατα, και τα κυρίαρχα βαναδικά οξοθειικά σύμπλοκα έχουν τώρα τη μορφή $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$. Επισημάνθηκε επίσης μια καλή συσχέτιση της συχνότητας αναστροφής και της ολικής επιφάνειας του πρόδρομου καταλύτη.

“ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΜΕ IN SITU ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN”

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ – ΣΗΜΕΡΙΝΟ “STATE OF THE ART”

1.1 Σχηματισμός και έλεγχος των οξειδίων του αζώτου	2
1.2 Ανεπιθύμητες επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου και θείου στο οικοσύστημα και τον άνθρωπο	4
1.3 Θεσμοθετημένα όρια NO _x και SO ₂ εκπομπών	6
1.4 Τεχνολογίες μείωσης της συγκέντρωσης των αερίων ρύπων NO _x σε εργοστασιακά απαέρια	8
1.4.1 Εκλεκτική Μη Καταλυτική Αναγωγή (Selective Non-Catalytic Reduction – SNCR)	12
1.4.2 Μη Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Non-Selective Catalytic Reduction – NSCR)	12
1.4.3 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reduction – SCR)	13
1.4.4 Ακτινοβολήση (Electron Bean Process –EB)	15
1.5 Τεχνολογίες μείωσης της συγκέντρωσης των αερίων ρύπων SO ₂ σε εργοστασιακά απαέρια	16
1.6 Βιομηχανική εφαρμογή της Εκλεκτικής Καταλυτικής αναγωγής (SCR) σήμερα	20
1.6.1 Εργοστασιακοί καταλύτες	24
1.6.2 Μονάδα SCR – Καταλυτικός Αντιδραστήρας	27
1.7 Προβλήματα της υπάρχουσας τεχνολογίας. Σκοπός, ερευνητική προσέγγιση και αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής	28
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1	Χημεία του βαναδίου – χρήση του στην κατάλυση	37
2.1.1	Χημεία του βαναδίου – μοριακή δομή των οξειδίων του	37
2.1.2	Χρήση του βαναδίου στην κατάλυση	39
2.2	Χημεία του χρωμίου – χρήση του στην κατάλυση	43
2.2.1	Χημεία του χρωμίου – μοριακή δομή των οξειδίων του	43
2.2.2	Χρήση του χρωμίου στην κατάλυση	45
2.3	Αντίδραση SCR και ανταγωνιστικές αντιδράσεις.	
	Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας	47
2.4	Αντίδραση SCR, μηχανισμός και κινητικά δεδομένα.	
	Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας	51
2.5	Τρόποι ανίχνευσης της δομής των καταλυτών με	
	φασματοσκοπία δόνησης (Raman και IR(υπερύθρου))	60
2.6	Μοριακές δομές των επιφανειακών ειδών. Μονο-όξο,	
	πολυ-όξο, μονομερή και πολυμερή βαναδικά είδη	61
2.7	Υπολογισμός της απόστασης και της τάξης του δεσμού M-O	
	με φασματοσκοπία Raman	67
2.7.1	Καταλύτες V_2O_5/TiO_2	67
2.7.2	Καταλύτες CrO_x/TiO_2	71
2.8	Μοριακή δομή καταλυτών σε οξειδωτικές συνθήκες.	
	Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας	73
2.8.1	Καταλύτες βαναδίου	73
2.8.2	Καταλύτες χρωμίου	77
2.9	Μοριακή δομή καταλυτών σε συνθήκες αναγωγής.	
	Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας	79
2.9.1	Καταλύτες βαναδίου	79
2.9.2	Καταλύτες χρωμίου	81

2.10 Αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου.	
Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας	83
2.10.1 Γενικά βιομηχανικά χαρακτηριστικά των SLP καταλυτών	
με χρήση αλκαλίου ως προωθητή	83
2.10.2 Μηχανιστική προσέγγιση της αντίδρασης οξείδωσης	
του SO ₂ σε SLP καταλύτες βαναδίου	85
2.10.3. Φασματοσκοπία Raman υψηλών θερμοκρασιών	
σε συστήματα τηγμάτων – αερίων M ₂ S ₂ O ₇ – M ₂ SO ₄ – V ₂ O ₅ /SO ₂ – O ₂ – SO ₃ – N ₂ (M=Na, K, Cs)	90
 BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2	 97
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ	
 3.1 Εισαγωγή. Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης	 107
3.2 Η Φασματοσκοπία Raman	111
3.2.1 Προέλευση των μοριακών φασμάτων	111
3.2.2 Κανονικές Μορφές Δόνησης	114
3.2.3 Προέλευση του φαινομένου Raman	115
3.2.4 Κλασσική προσέγγιση του φαινομένου Raman	118
3.3 Η Φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin	124
3.3.1 Γενικές αρχές του φαινομένου	124
3.3.2 Υπέρλεπτη υφή. Αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου – πυρήνα	128
3.4 Η Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-χ (XRD)	130
3.4.1 Γενικές αρχές του φαινομένου	130
 BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3	 135

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Παρασκευή των καταλυτικών δειγμάτων	137
4.1.1 Γενικά στοιχεία που αφορούν στους τρόπους παρασκευής των ετερογενών καταλυτών	137
4.1.2 Παρασκευή V_2O_5/TiO_2 και CrO_x/TiO_2 καταλυτών	141
4.1.3 Παρασκευή V_xO_y/TiO_2 και $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ καταλυτών με την υδροθερμική μέθοδο (sol-gel)	148
4.2 Φασματοσκοπία <i>in situ</i> Raman – Πειραματική διάταξη και διαδικασία	151
4.2.1 Πειραματική διάταξη – οπτικός φούρνος	151
4.2.2 Πειραματική διάταξη Raman	154
4.2.3 Πειραματική διαδικασία πριν και κατά τη λήψη <i>in situ</i> φασμάτων Raman	157
4.3 Φασματοσκοπία XRD – Πειραματική διάταξη και διαδικασία	161
4.4 Φασματοσκοπία ESR – Πειραματική διάταξη και διαδικασία	163
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4	 169

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SCR – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Φασματοσκοπία XRD	173
5.1.1 Καταλύτες V_xO_y/TiO_2 και CrO_x/TiO_2	173
5.1.2 Καταλύτες V_xO_y/SiO_2	178
5.2. Φασματοσκοπία Raman	180
5.2.1 Το υπόστρωμα TiO_2	180
5.2.2 Καταλύτες V_2O_5/TiO_2	181
5.2.2.1 Φάσματα Raman σε συνθήκες περιβαλλοντικές (<i>ambient</i>)	182

5.2.2.2	Φάσματα Raman σε οξειδωτικές (<i>dehydrated</i>) συνθήκες	188
5.2.2.3	Φάσματα Raman σε αναγωγικές (NH ₃ /N ₂) vs (H ₂ /N ₂) συνθήκες	207
5.2.2.4	Φάσματα Raman σε συνθήκες SCR αντίδρασης (NH ₃ /NO/O ₂ /N ₂)	215
5.2.2.5	Επίδραση υδρατμών στη μοριακή δομή καταλυτών V ₂ O ₅ /TiO ₂ σε θερμοκρασίες 100-400 ⁰ C	218
5.2.2.6	Επίδραση διοξειδίου του θείου στη μοριακή δομή των καταλυτών V ₂ O ₅ /TiO ₂ . In situ φασματοσκοπία Raman υπό SO ₂ /O ₂ /N ₂	226
5.2.2.7	Καταλυτική ενεργότητα καταλυτών V ₂ O ₅ /TiO ₂ για την αντίδραση SCR του NO με NH ₃	232
5.2.2.8	Περί ενεργών βαναδικών κέντρων για την SCR αντίδραση του NO με NH ₃	235
5.2.3	Καταλύτες CrO _x /TiO ₂	238
5.2.3.1	Χημεία των χρωμικών ειδών και φάσματα Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος (<i>ambient</i>)	238
5.2.3.2	Φάσματα Raman σε οξειδωτικές (<i>dehydrated</i>) συνθήκες	243
5.2.3.3	Φάσματα Raman σε αναγωγικές (NH ₃ /N ₂) vs (H ₂ /N ₂) συνθήκες	251
5.2.3.4	Φάσματα Raman σε συνθήκες SCR αντίδρασης (NH ₃ /NO/O ₂ /N ₂)	255
5.2.3.5	Επίδραση υγρασίας στη μοριακή δομή καταλυτών CrO _x . Φασματοσκοπία Raman υπό 8% H ₂ O/O ₂ /N ₂	257
5.2.3.6	In situ φάσματα Raman καταλυτών CrO _x υπό SO ₂ /O ₂ /N ₂	263
5.2.3.7	Καταλυτική ενεργότητα καταλυτών CrO _x /TiO ₂ για την αντίδραση SCR του NO με NH ₃	268
5.3	Φασματοσκοπία ESR	273
5.3.1	Απόκτηση δομικών πληροφοριών μέσω της ESR φασματοσκοπίας για έναν καταλύτη βαναδίου	273

5.3.2 Καταλύτες βαναδίου	277
5.3.3 Καταλύτες χρωμίου	291
5.3.4 Μικτοί καταλύτες χρωμίου-βαναδίου	304

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5	310
--------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ SO₂: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Καταλύτες υποστηριγμένης υγρής φάσης	321
6.2 Καταλυτική οξείδωση του διοξειδίου του θείου	323
6.3 Καταλύτες V _x O _y /SiO ₂ και V _x O _y -Cs ₂ SO ₄ /SiO ₂ . Φασματοσκοπία XRD	328
6.4 Καταλύτες V _x O _y /SiO ₂ και V _x O _y -Cs ₂ SO ₄ /SiO ₂ . Φασματοσκοπία Raman	
6.4.1 Φασματοσκοπία Raman υπό οξειδωτικές συνθήκες	330
6.4.2 Φασματοσκοπία Raman υπό συνθήκες αντίδρασης – οξείδωσης του SO ₂	339
6.5 Καταλύτες V _x O _y /SiO ₂ και V _x O _y -Cs ₂ SO ₄ /SiO ₂ . Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση οξείδωσης του SO ₂ .	349
6.6 Μοριακή δομή και συσχετισμός αυτής με την καταλυτική ενεργότητα. Συμπεράσματα	352
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 6	355

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 Καταλύτες βαναδίου – SCR αντίδραση	359
7.2 Καταλύτες χρωμίου – SCR αντίδραση	361
7.3 Καταλύτες V_xO_y/SiO_2 και $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ – αντίδραση οξείδωσης του SO_2	363

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ - ΣΗΜΕΡΙΝΟ “STATE-OF-THE-ART”

1.1 Σχηματισμός και έλεγχος των οξειδίων του αζώτου.

Ένα από τα χαρακτηριστικά της σημερινής εποχής είναι η καύση μεγάλων ποσοτήτων πετρελαίου, υγραερίου ή λιθανθράκων/λιγνίτη, για την καθημερινή κάλυψη των αυξημένων ενεργειακών αναγκών στις αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες. Η καύση αυτή γίνεται μέσω διεργασιών χημικών βιομηχανιών, εργοστασίων παραγωγής ενέργειας και κινητήρων παντός είδους οχημάτων. Έτσι, τεράστιες ποσότητες ρυπογόνων ουσιών εκλύονται καθημερινά στην ατμόσφαιρα από τα παραγόμενα στερεά, υγρά και αέρια απόβλητα των παραπάνω διεργασιών. Εκτός από την αιωρούμενη τέφρα, εκπομπές οξειδίων του αζώτου και θείου, επιβαρύνουν σημαντικά το περιβάλλον. Οι εκπομπές αυτές προέρχονται σε μεγάλο βαθμό από την καύση λιγνίτη, πετρελαίου ή υγραερίου και ευθύνονται για την δημιουργία του φαινομένου της όξινης βροχής και άλλων περιβαλλοντικών προβλημάτων (π.χ. φωτοχημική ομίχλη). Έχει υπολογισθεί ότι το 80% των αποβλήτων εργοστασίων παραγωγής ενέργειας απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ως αέρια και το υπόλοιπο 20% είναι στερεά απόβλητα που καταλήγουν και “αποθηκεύονται” στο έδαφος.

Τα δημιουργούμενα προβλήματα εμφανίζονται τώρα πια παγκοσμίως και αφορούν όχι μόνο στη μόλυνση της ατμόσφαιρας, αλλά και του εδάφους και ως εκ τούτου και των υπογείων νερών (μείωση σε πληθυσμούς ψαριών, καταστροφή χλωρίδας κ.α.). Παρόλο που ο τρόπος αντιμετώπισης καθενός από αυτά είναι διαφορετικός, είναι φανερό ότι πρέπει να εξετασθούν υπό μια συνολική σκοπιά. Έτσι τα τελευταία χρόνια, οι κυβερνήσεις έχουν θεσπίσει νόμους για την προστασία του περιβάλλοντος, κυρίως από τους αέριους ρύπους των παραγόμενων οξειδίων του αζώτου και θείου.

Σήμερα, απελευθερώνονται περίπου 35-58 εκ. τόνοι NO_x και ~45 εκ. τόνοι SO_2 ανά τον κόσμο (απ'αυτούς, τα 20-25 εκ. τόνοι NO_x και ~14 εκ. τόνοι SO_2 εκπέμπονται μόνο στις Η.Π.Α), κάθε χρόνο. Τα στοιχεία προέρχονται από την Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA) [1]. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εταιρεία παραγωγής ενέργειας Cinergy Corp. η οποία προμηθεύει με ενέργεια περιοχές των Ohio, Kentucky και Indiana των Η.Π.Α. με εργοστάσια που καίνε 27 εκ. τόνους λιγνίτη το χρόνο, για να παράγουν 45.2 δις kWh. Το 1998, οι εκπομπές από τα εργοστάσια αυτά ήταν ~545 χιλ. τόνοι SO_2 και 142 χιλ. τόνοι NO_x !

Ο πίνακας που ακολουθεί δίνει τα % ποσοστά προέλευσης των παγκοσμίως παραγόμενων εκπομπών NO_x

Πηγές NO_x εκπομπών	Συνεισφορά στην ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω NO_x	
	$10^6 \text{ ton } \text{NO}_x / \text{έτος}$	% ποσοστό
Καύση λιγνίτη/πετρελαίου	10 - 22	28.5 - 44
Καύση βιομάζας	~20	40 - 57
Κεραυνοί	3 - 4	8 - 8.5
Στρατόσφαιρα	~1.6	3 - 4.5
Οξείδωση αμμωνίας	0.6 - 2.5	1,5 - 5
Έδαφος	0 - 8	-

Πίνακας 1.1: Πηγές NO_x εκπομπών και συνεισφορά αυτών στην ατμοσφαιρική ρύπανση [2].

Οι ρυπαντές αυτοί που περιέχονται στα απαέρια εργοστασίων παραγωγής ενέργειας, άλλων εργοστασιακών καυστήρων και γενικότερα “στάσιμων” κινητήρων, αποτελούνται κυρίως από αιωρούμενα σωματίδια, οξείδια του θείου και του αζώτου. Γνωστά είναι επτά οξείδια του αζώτου, τα NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 και N_2O_5 , όμως τα συγκεκριμένα απαέρια περιέχουν κυρίως τα NO και NO_2 , με το NO να αντιπροσωπεύει το 90-95% των ολικών NO_x .

1.2 Ανεπιθύμητες επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου και θείου στο οικοσύστημα και τον άνθρωπο

Τα οξείδια του αζώτου συνεισφέρουν σημαντικά στη φωτοχημεία της στρατόσφαιρας και της τροπόσφαιρας. Το 90% των εκπομπών είναι NO, το οποίο σταδιακά μετατρέπεται σε NO₂ μέσω φωτοχημικής οξείδωσης. Το NO ραγδαία οξειδώνεται από ατμοσφαιρικά οξειδωτικά μέσα όπως το όζον, ενώ το NO₂ είναι πρόδρομη ένωση του νιτρικού οξέος [3] το οποίο συνεισφέρει στη δημιουργία όξινης βροχής. Τα NO_x οξείδια συνεισφέρουν επίσης και στη δημιουργία φωτοχημικής ομίχλης συμμετέχοντας στο σχηματισμό όζοντος. Μπορούν επίσης να σχηματισθούν υπεροξείδια του νιτρικού ακετυλενίου (PAN's) σαν αποτέλεσμα αντίδρασης των οξειδίων του αζώτου με ενώσεις που περιέχουν ρίζες υδροξυλίου. Νιτρικό και νιτρώδες οξύ απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα και καταλήγουν στο έδαφος μέσω ξηρής ή υγρής εναπόθεσης.

Οι επιβλαβείς επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου δεν περιορίζονται όπως είναι φυσικό μόνο στο περιβάλλον, αλλά επεκτείνονται και στον άνθρωπο. Το νιτρικό οξύ μπορεί να εισχωρήσει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του αναπνευστικού συστήματος, να διαχυθεί μέσω των επιθυλίων των πνευμόνων και των κοντινών τριχοειδών αγγείων και να καταστρέψει τελικά τους πνεύμονες. Συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα σε ενδεικτικά ύψη των 300 μg NO₂/m³, (146ppb), είναι πολύ τοξικές και οδηγούν σε μόνιμη καταστροφή της ανθρώπινης υγείας. Η επιτρεπόμενη στην Αμερική αέρια συγκέντρωση για το NO₂ είναι μέχρι 240 μg NO₂/m³, (117ppb), με το όριο αυτό να ξεπερνάται κατά πολύ στις βιομηχανικές περιοχές. Συγκεντρώσεις κοντά στα 50 ppb θεωρούνται ότι μπορούν να προκαλέσουν παροδικές βλάβες στην υγεία. Τέλος, στην Ευρώπη το μέσο ετήσιο επίπεδο των ρύπων αυτών φτάνει τα 10-40 μg NO₂/m³ στις αγροτικές περιοχές και τα 40-200 μg/m³ στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές [4].

Το επόμενο σχήμα δείχνει τους χημικούς μετασχηματισμούς του ατμοσφαιρικού NO_x

Σχήμα 1.1: Χημικοί μετασχηματισμοί του ατμοσφαιρικού NO_x

$\longrightarrow$ Φωτοχημικές διεργασίες $\longrightarrow$ Θερμικές διεργασίες αέριας φάσης
 $\cdots \longrightarrow$ ετερογενείς αντιδράσεις $\cdots \longrightarrow$ εναπόθεση εν ξηρώ

*PAN peroxyacetylene nitrates [από αναφορά 5]

Τέλος, εξίσου καταστροφικά για το περιβάλλον είναι και τα οξείδια του θείου, αφού το διοξείδιο του θείου είναι το κύριο συστατικό αερίων ρύπων εργοστασίων παραγωγής ενέργειας. Το SO_2 συνεισφέρει και αυτό στη δημιουργία όξινης βροχής και ως εκ τούτου στην καταστροφή του εδάφους, από το σχηματιζόμενο θειικό οξύ. Το διοξείδιο του θείου μετατρέπεται σε τριοξείδιο στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας και αυτό με τη σειρά του σε θειικό ή θειώδες οξύ μέσω της ατμοσφαιρικής υγρασίας. Η όξινη βροχή έχει ως αποτέλεσμα την οξίνιση του εδάφους, την “έκπλυση” των θρεπτικών συστατικών του και επιπλέον βοηθά στην απελευθέρωση ιόντων χαλκού και αργιλίου, που καταστρέφουν τη χλωρίδα. Η όξινη βροχή καταστρέφει επίσης μνημεία πολιτισμού καθώς και σύγχρονα κτήρια, αντιδρώντας με το μάρμαρο και τον ασβεστόλιθο [6].

Από όλα τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι τα εκπεμπόμενα από ακίνητες πηγές οξείδια του αζώτου και θείου είναι πραγματικά καταστροφικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και οι προσπάθειες που έχουν ήδη ξεκινήσει για την μείωσή τους επιβάλλεται να έχουν σημαντικά αποτελέσματα.

1.3 Θεσμοθετημένα όρια NO_x και SO_2 εκπομπών.

Μετά την ανάλυση των επιβλαβών επιπτώσεων των παραπάνω αερίων ρύπων -που δεν είναι οι μοναδικοί, αλλά σχετίζονται με το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής,- είναι προφανές ότι πολλές χώρες έχουν ήδη θεσπίσει όρια που αφορούν στις εκπομπές αυτές. Τα όρια αυτά σε μερικές χώρες είναι απλώς επιθυμητά, ενώ σε άλλες η υπέρβασή τους επιφέρει κυρώσεις. Αυτό εξαρτάται από κοινωνικοπολιτικούς παράγοντες, από το ποσοστό εκβιομηχάνισης της κάθε χώρας, το κλίμα καθώς και την οικονομική της κατάσταση. Έτσι, σε λίγες σχετικά χώρες τα όρια εκπομπών NO_x και SO_2 έχουν θεσμοθετηθεί νομικά. Αυτές είναι οι Η.Π.Α., η Ιαπωνία, η Γερμανία, η Ολλανδία και η Σουηδία. Είναι επίσης σημαντικό να διευκρινιστεί ότι τα όρια αυτά ποικίλουν αφού οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι συνάρτηση της θέσης των εργοστασίων, της ποιότητας του πετρελαίου και των λιγνιτών που χρησιμοποιούνται σαν καύσιμο, καθώς και της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται.

Οι Η.Π.Α. [7] ήταν οι πρώτες που θεσμοθέτησαν όρια για τις εκπομπές NO_x το 1969 και αυτά ήταν 160mg/m^3 (78ppm) για ένα εργοστάσιο ενέργειας δυναμικότητας 400MW, κάτι που δεν ήταν εφικτό εκείνη την εποχή. Από το 1971, το όριο διαμορφώθηκε στα 275mg/m^3 (135 ppm) NO_x για μονάδες παραγωγής ενέργειας άνω των 73 MW. Η προοπτική ήταν να ελαττωθεί το όριο αυτό στα 100mg/m^3 (49 ppm) το 1985, αλλά αυτό δεν έγινε και πάλι εφικτό [8]. Η Ιαπωνία θέσπισε όρια το 1973 [9], ελαττώνοντάς τα σταδιακά μέχρι το 1979. Μετά τον Αύγουστο του 1979 τα εργοστάσια έπρεπε να ρυθμίσουν τις εκπομπές NO_x στα 60 ppm. Τέλος στην Ευρώπη [10], τα όρια δεν είναι τόσο αυστηρά όπως στις Η.Π.Α. ή την Ιαπωνία, με την Ολλανδία να καθορίζει όρια για εκπομπές NO_x και SO_2 σε νεόδμητα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας σε 400mg/m^3 (196 ppm).

Όσο αφορά στις εκπομπές SO₂, η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος θέσπισε πρωτεύοντα και δευτερεύοντα όρια, με τα πρώτα να ορίζουν τη μέση ετήσια συγκέντρωση SO₂ σε 0.030ppm (80μg/m³) και τη μέγιστη εικοσιτετράωρη συγκέντρωση σε 0.140ppm (365μg/m³) και τα δεύτερα να ορίζουν τη μέση τριώρη συγκέντρωση σε 0.500ppm (1300μg/m³) η οποία δεν πρέπει να ξεπεραστεί πάνω από μια φορά το χρόνο! [11]

Στον παρακάτω πίνακα (*Πίνακας 1.2*), φαίνονται οι εκπομπές NO_x σύμφωνα με καταγραφές για διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες [12]. Στις περισσότερες από αυτές οι εκπομπές είναι μέσα στα επιθυμητά όρια των 24-35 kg NO₂/κάτοικο/χρόνο και έτσι δικαιολογείται ο επικουρικός χαρακτήρας του ορίου σε μερικές από αυτές, αλλά και η μη ύπαρξη ορίου στις άλλες.

Χώρα	Εκπομπές NO_x ανά έτος		
	<i>Εκτιμητέα τιμή (10⁶ kg)</i>	<i>Ανά κάτοικο (kg/man)</i>	<i>Ανά επιφάνεια (10³ kg/km²)</i>
Αλβανία	9	6	0.3
Αυστρία	150	20	1.8
Βέλγιο	290	29	9.6
Βουλγαρία	200	25	2.0
Τσεχία/Σλοβακία	500	34	3.9
Δανία	180	35	4.2
Φινλανδία	150	31	0.4
Γαλλία	1300	24	2.4
Γερμανία	2200	35	8.8
Ελλάδα	160	17	1.1
Ουγγαρία	185	17	2.0
Ισλανδία	10	48	0.1
Ιρλανδία	60	19	0.9
Ιταλία	1000	18	3.2
Λουξεμβούργο	20	55	7.7
Ολλανδία	400	29	11.0
Νορβηγία	100	25	0.3
Πολωνία	840	24	2.7
Πορτογαλία	76	8	0.8
Ρουμανία	390	2	1.6
Ισπανία	560	16	1.1
Σουηδία	250	30	0.5
Ελβετία	125	19	3.0
Βρετανία	1900	33	7.7
Ρωσία	6800	49	0.4
Σύνολο (μέση τιμή)	17845	26	3.1

Πίνακας 1.2: Εκπομπές NO_x όπως αυτές καταγράφονται στατιστικά στις διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες [από αναφορά 12].

1.4 Τεχνολογίες μείωσης της συγκέντρωσης των αερίων ρύπων NO_x σε εργοστασιακά απαέρια

Οι προσπάθειες μείωσης της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου και θείου στα απαέρια μπορούν να επικεντρωθούν σε δύο κατηγορίες, όπου η πρώτη είναι αλλαγή της εγγενούς διεργασίας και η δεύτερη έλεγχος και μείωση της συγκέντρωσης με προσθήκη ενός ακόμα βήματος στην υπάρχουσα διεργασία, δηλαδή σε πρωτογενείς και δευτερογενείς ρυθμίσεις αντίστοιχα.

Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα φαίνονται αναλυτικά οι προς επιλογή διεργασίες.

Σχήμα 1.2: Τρόποι ελέγχου της συγκέντρωσης των NO_x σε απαέρια εργοστασίων παραγωγής ενέργειας. Η μέθοδος η οποία θα απασχολήσει τη διατριβή αυτή είναι η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή, που είναι ευρέως διαδεδομένη, μιας και χαρακτηρίζεται ως η πιο αποτελεσματική.

Οι πρωτογενείς ρυθμίσεις θα πρέπει να αφορούν κυρίως σε ελεγχόμενο ποσοστό αζώτου και θείου στο υπό χρήση καύσιμο, αλλαγές στους υπάρχοντες καυστήρες ή/και αντιδραστήρες, προτάσεις που τις περισσότερες φορές είναι υπερβολικά δαπανηρές για να ακολουθηθούν σε μια ενεργειακή μονάδα υπό λειτουργία. Επιπροσθέτως, δεν είναι τόσο αποτελεσματικές σε εργοστασιακές μονάδες που χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη λιγνίτη, ενώ φαίνονται πιο ελκυστικές σε μονάδες που η πρώτη ύλη είναι πετρέλαιο ή υγραέριο. Έτσι, γενικά προτιμήθηκαν και εφαρμόζονται κυρίως οι δευτερογενείς ρυθμίσεις για τον έλεγχο των απαερίων και αυτές διαιρούνται σε “ξηρές” και “υγρές” μεθόδους. Η πρώτη προτεινόμενη δευτερογενής μέθοδος μείωσης της συγκέντρωσης των NO_x , θα ήταν η απ’ευθείας καταλυτική διάσπαση του NO σε N_2 και O_2 . Οι πρώτες επιστημονικές μελέτες για την αντίδραση αυτή εμφανίστηκαν πριν 30 χρόνια, [13, 14] όπου εξετάστηκαν 40 υποστηριγμένα μεταλλικά οξείδια και το πιο ενεργό προτάθηκε ότι είναι το CuO . Το γεγονός όμως ότι αφενός το O_2 δρα παρεμποδιστικά καθώς ροφάται πάνω στα ενεργά κέντρα και με αυτό τον τρόπο συντελεί στην επιβράδυνση του ρυθμού της αντίδρασης και αφετέρου η ύπαρξη ατμών και διοξειδίου του θείου στην τροφοδοσία που επιφέρουν ακόμα μεγαλύτερα προβλήματα, δεν επέτρεψαν την βιομηχανική εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου.

Όσο αφορά στα “υγρά” συστήματα, αυτά είναι μη καταλυτικές μέθοδοι που εφαρμόζονται κυρίως σε μικρές πηγές NO_x και γενικά περιγράφονται σαν “χημική έκπλυση” (chemical scrubbing) [15]. Το κύριο πλεονέκτημά τους είναι ότι απομακρύνουν ταυτόχρονα τα οξείδια του αζώτου και του θείου. Έχουν όμως σοβαρά μειονεκτήματα και αυτά συνοψίζονται στα: i) το NO είναι αδιάλυτο στο νερό, επομένως πρέπει πρώτα να οξειδωθεί σε NO_2 για να μπορέσει να προσροφηθεί μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα και αυτό έχει μεγάλο κόστος, ii) τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται περιλαμβάνουν νιτρικά και νιτρώδη οξέα που είναι δύσκολη και επικίνδυνη η περαιτέρω διάθεσή τους.

Προχωρώντας στα “ξηρά” συστήματα, αυτά είναι κυρίως καταλυτικές μέθοδοι αναγωγικού τύπου και χωρίζονται σε 6 κατηγορίες, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2. Αναλυτικότερα οι μέθοδοι που εφαρμόζονται συνοψίζονται στις:

1.4.1 *Εκλεκτική Μη Καταλυτική Αναγωγή (Selective Non-Catalytic Reduction-SNCR).*

Ονομάζεται αλλιώς και θερμική μέθοδος (thermal deNO_x), μέσω της οποίας τα NO_x ανάγονται εκλεκτικά σε N₂ και H₂O με χρήση NH₃, η οποία εισάγεται στο επάνω μέρος του καυστήρα. Η θερμοκρασία εδώ είναι 850-1050⁰C [16]. Επίπεδα αναγωγής μέχρι και 50% επιτυγχάνονται με την παρούσα μέθοδο η οποία και απαιτεί χαμηλό κόστος επένδυσης. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν το στενό θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας κατά το οποίο η διεργασία είναι αποτελεσματική και ο υψηλός λόγος NH₃/NO_x που χρησιμοποιείται και που δημιουργεί “διαρροή” αμμωνίας (περίπου 20 ppm) καθώς και σχηματισμό αμμωνιακών αλάτων τα οποία διαβρώνουν το βιομηχανικό εξοπλισμό (εναλλάκτες θερμότητας, δεξαμενές ηλεκτροστατικής καθίζησης) στα μετέπειτα στάδια. Επίσης η εφαρμογή της SNCR τεχνολογίας σε συστήματα που τα αέρια περιέχουν αυξημένες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων, δεν ενδείκνυται λόγω της απορρόφησης της αμμωνίας από τα σωματίδια αυτά [17].

1.4.2 *Μη Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Non-Selective Catalytic Reduction-NSCR).*

Τέτοιου είδους τεχνολογία έχει εφαρμοστεί στην Γερμανία. Ένα αναγωγικό μέσο, π.χ. μεθάνιο, τροφοδοτείται σε περίσσεια για να αντιδράσει με την περίσσεια του οξυγόνου του αέριου μίγματος. Στη συνέχεια το NO ανάγεται στους 450⁰C από το εναπομείναν μεθάνιο μέσω ενός καταλύτη ευγενούς μετάλλου [18]. Το SO₂ που τυχόν περιέχει το αέριο μίγμα, με τη σειρά του οξειδώνεται σε SO₃ μέσω ενός δεύτερου καταλύτη περίπου στους 400⁰C και απομακρύνεται σαν θειικό οξύ. Μειονεκτήματα της διεργασίας αυτής είναι το υψηλό κόστος λόγω των μεγάλων ποσοτήτων αναγωγικού μέσου που χρειάζεται και η ολοένα αυξανόμενη διάβρωση λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του αέριου μίγματος.

1.4.3 Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reduction-SCR).

Είναι η τεχνική που έχει λάβει το μεγαλύτερο επιστημονικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον, καθώς έχει αποδειχθεί σαν την πιο αποτελεσματική και εφαρμόσιμη μέθοδο μείωσης της συγκέντρωσης οξειδίων του αζώτου και θείου προερχομένων από στάσιμες πηγές. Με αυτή τη μέθοδο, τα οξείδια του αζώτου (NO_x) ανάγονται με χρήση NH_3 σε N_2 και H_2O , σε θερμοκρασίες από 150 έως 450⁰C με χρήση καταλύτη. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ διαδεδομένη στην Ιαπωνία όπου και έχει εφαρμοστεί εκτενώς, λόγω των αυστηρών ορίων για τις εκπομπές NO_x και SO_2 . Μέχρι το 1983 εργοστάσια παραγωγής ενέργειας συνολικής δυναμικότητας 26 000 MW είχαν ενταγμένες SCR μονάδες. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται μετατροπές των NO_x περισσότερο από 80%. Σαν αναγωγικά μέσα έχουν εξεταστεί η NH_3 , CO , H_2 , CH_4 και υδρογονάνθρακες, αλλά μόνο η αμμωνία είναι εκλεκτική καθώς τα υπόλοιπα αναγωγικά μέσα αντιδρούν με το οξυγόνο που είναι παρόν στα αερία. Οι αντιδράσεις που γενικά περιγράφουν την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή είναι οι ακόλουθες

με την αντίδραση 1 να κυριαρχεί καθώς τα περισσότερα από τα αέρια μίγματα που σχετίζονται με τη διεργασία αυτή περιέχουν 90-95% NO .

Η διεργασία SCR πρακτικά χρησιμοποιεί 0.6-0.9 mol NH_3 για κάθε mol NO_2 ενώ 1-5 ppm NH_3 δεν αντιδρούν και διαφεύγουν στην έξοδο του αντιδραστήρα, επιτυγχάνει δε μετατροπή του NO μεταξύ 60-85%. Χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων αναγωγικού μέσου αυξάνει την μετατροπή, αυξάνει όμως και το ποσό της αμμωνίας που δεν αντιδρά και διαφεύγει. Αρκετά καταλυτικά συστήματα έχουν δοκιμαστεί όπως ευγενή μέταλλα, υποστηριγμένα οξείδια και ζεόλιθοι. Από τα πιο αποτελεσματικά και αυτό που έχει λάβει την μεγαλύτερη βιομηχανική εφαρμογή, είναι αυτό του υποστηριγμένου πεντοξειδίου του βαναδίου (V_2O_5). Παρουσιάζει υψηλή μετατροπή σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [19, 20] και αρκετή αντίσταση σε δηλητηρίαση από το υπάρχον στα αερία SO_2 , ειδικά όταν ο φορέας είναι διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) [21, 22].

Τα κύρια μέρη μιας μονάδας SCR είναι: 1) καταλυτικός αντιδραστήρας, 2) ένα σύστημα τροφοδοσίας της αμμωνίας και 3) ένα σύστημα φύλαξης της προς χρήση αμμωνίας. Υπάρχουν τρεις δυνατότητες ένταξης της μονάδας SCR σε μια εργοστασιακή μονάδα:

1) μεταξύ της μονάδας αποθείωσης και της τελικής καπνοδόχου, έτσι ώστε τα αερία να εξέρχονται στην ατμόσφαιρα με ελάχιστους ρύπους.

2) μετά τον economizer του καυστήρα το αέριο μίγμα έχει θερμοκρασία 300-400°C, οπότε η SCR μονάδα μπορεί να τοποθετηθεί εκεί, πριν την απομάκρυνση της αιωρούμενης τέφρας, ως εκ τούτου το σύστημα αναφέρεται σαν “high dust”.

3) μετά την δεξαμενή ηλεκτροστατικής καθίζησης, όπου έχει απομακρυνθεί η αιωρούμενη τέφρα, οπότε το σύστημα αναφέρεται σαν “low dust”. Εργοστάσια παραγωγής ενέργειας με πρώτη ύλη λιγνίτη, χρησιμοποιούν συνήθως αυτή τη διάταξη.

1.4.4 Ακτινοβολήση (*electron beam process-EB*)

Μια νέα μέθοδος για την ταυτόχρονη απομάκρυνση οξειδίων του αζώτου και θείου αναπτύχθηκε κυρίως στην Ιαπωνία και είναι η ακτινοβολήση ηλεκτρονίων για έκπλυση εν ξηρώ (Electron-beam Dry Scrubber) [23, 24]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, αέριο μίγμα απαλλαγμένο από την αιωρούμενη τέφρα ($<5\text{mg/m}^3$) ψύχεται στους 70-120°C μέσω εναλλάκτη θερμότητας ή ψεκασμό νερού και κατόπιν αναμιγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα αμμωνίας για την αντίδραση με τα υπάρχοντα NO_x και SO_2 . Μέσα στον αντιδραστήρα, το μίγμα ακτινοβολείται με ηλεκτρόνια (1-3 Mrad). Από μελέτες των Suzuki et. al. [23] για την παραπάνω μέθοδο, βρέθηκε ότι η παρουσία του SO_2 επιταχύνει την αντίδραση των NO_x με την αμμωνία, ενώ τα στερεά απόβλητα της διεργασίας (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) απομακρύνονται μέσω μιας δεξαμενής καθίζησης και χρησιμοποιούνται σαν αποτελεσματικότατο λίπασμα. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι το υψηλό κόστος επένδυσης, καθώς και οι μετατροπές που επιτυγχάνονται φτάνουν το 70% για τα NO_x και 40% για το SO_2 , δεν είναι δηλαδή τόσο υψηλές όσο άλλες μέθοδοι.

Το παρακάτω σχήμα δείχνει τις εναλλακτικές μεθόδους για την απομάκρυνση των αερίων αυτών ρύπων, καθώς και την πιθανή θέση τους στην εργοστασιακή μονάδα.

Σχήμα 1.3: Πιθανές θέσεις για την τοποθέτηση των μονάδων απονίτρωσης ($deNO_x$) και αποθειώσης ($deSO_x$).

-----► αέριο μίγμα προς καθαρισμό —————► “καθαρό” αέριο ρεύμα

SNCR- Εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή, SCR- Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή, APH- προθερμαντήρας αέρα, CuO- ταυτόχρονη απομάκρυνση NO_x και SO_2 (διαδικασία Shell), GGH- θερμαντήρας αέρα-αέρα, FGD- αποθειώση αέριου μίγματος, H- πηγή θερμότητας, EB- ακτινοβολήση, AC- διεργασία ενεργοποιημένου άνθρακα, ESP- δεξαμενή ηλεκτροστατικής καθίζησης

Οι αριθμοί στο σχήμα δηλώνουν τις θερμοκρασίες σε $^{\circ}C$. [από αναφορά 25]

1.5 Τεχνολογίες μείωσης της συγκέντρωσης των αερίων ρύπων SO_2 σε εργοστασιακά απαέρια

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι εκπομπές διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα δεν είναι λιγότερες ούτε λιγότερο σημαντικές σε σχέση με αυτές των οξειδίων του αζώτου. Παρόλα αυτά φαίνεται πως αντιμετωπίζονται ως δευτερεύουσες, αν δει κανείς τον επόμενο πίνακα (Πίνακας 1.3) που δημοσιεύει η Αμερικανική Υπηρεσία

Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), [11] και που δείχνει την αύξηση (αντί τη μείωση) των εκπομπών SO₂ στην ατμόσφαιρα τα τελευταία χρόνια.

Στοιχεία για την ποιότητα του αέρα σχετιζόμενα με τις εκπομπές SO₂

Επιβαλλόμενη μείωση ορίων για τις εκπομπές SO₂

1987-1996	37% μείωση
1995-1996	καμία αλλαγή

Εκπομπές αερίων ρύπων SO₂

1987-1996	14% μείωση
1995-1996	3% αύξηση

Πίνακας 1.3: Αναφορά του 1996 της Αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος [11] σχετιζόμενη με τις εκπομπές διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα, που δείχνει την αύξησή τους παρά την μείωση των επιβαλλόμενων ορίων .

Οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται σήμερα για την απομάκρυνση των αερίων ρύπων SO₂ από τα απαέρια ποικίλουν και στηρίζονται σε διαφορετικές καταλυτικές ή και μη καταλυτικές διεργασίες. Τις περισσότερες φορές η εφαρμοζόμενη τεχνολογία συνδυάζει την απομάκρυνση τόσο των οξειδίων του θείου όσο και του αζώτου σε ταυτόχρονα ή σε διαδοχικά βήματα.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος ελέγχου των εκπομπών SO₂, είναι η αποθείωση των απαερίων, FGD (*flue gas desulfurization*) μέθοδος. Η βασική αρχή της μεθόδου αυτής έγκειται στην προσπάθεια μετατροπής του θείου σε ένωση διαφορετική του SO₂, έτσι ώστε να είναι ευκολότερος ο διαχωρισμός της από το αέριο μίγμα πριν την έξοδό του από την καμινάδα. Η FGD μέθοδος είναι λοιπόν μια διαδικασία υγρής ή ξηρής προσρόφησης, όπου μέσω υγρών ή στερεών ενώσεων, το SO₂ μετατρέπεται σε θεικές ή θειώδεις ενώσεις. Οι προσροφητές είναι συνήθως ενώσεις του ασβεστίου, (ασβεστόλθος ή CaO) με τη βοήθεια ή όχι ύλους, με δυνατότητα υψηλής απορρόφησης του SO₂. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η δημιουργία στερεών αποβλήτων κατά την ξηρή μέθοδο, όπου το πρόβλημα απλώς μετατοπίζεται από την αέρια στη στερεή φάση, ενώ το συμπυκνωμένο SO₂ που δημιουργείται κατά την υγρή διαδικασία, μπορεί να μετατραπεί σε υγροποιημένο SO₂, θεικό οξύ ή

στοιχειακό θείο. Η ξηρή μέθοδος είναι πιο “οικονομική” ενεργειακά, κοστίζουν όμως πιο πολύ οι πρώτες της ύλες. Η υγρή μέθοδος έχει αυξημένα προβλήματα από παράπλευρες αντιδράσεις που δύσκολα ελέγχονται, καθώς και κόστος διαχωρισμού του νερού από τα προϊόντα.

Μια από τις επίσης εφαρμοζόμενες τεχνολογίες είναι αυτή της Fuji Machinery Co. Ltd. υπό την ονομασία S-MagypTM Process [26]. Σύμφωνα με τη διεργασία αυτή, το SO₂ προσροφείται σε Mg(OH)₂ με αποτέλεσμα το σχηματισμό MgSO₄. Το σχηματιζόμενο MgSO₄ του πρώτου αυτού σταδίου, αντιδρά με Ca(OH)₂ σε ένα δεύτερο στάδιο οπότε και δεσμεύεται το SO₂ με τη μορφή γύψου (CaSO₄·2H₂O). Το επαναδημιουργούμενο Mg(OH)₂ ανατροφοδοτείται στο πρώτο βήμα της διεργασίας. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής είναι 95-99% και δεν απαιτούνται μεγάλες δαπάνες για την αγορά του προσροφητικού μέσου καθώς και μεγάλες διαστάσεις αντιδραστήρα για την εφαρμογή της. Το γεγονός όμως ότι είναι μια πολύ πρόσφατη τεχνική –εφαρμόστηκε το 1999- αφήνει πολλά ερωτηματικά για την βιωσιμότητά της.

Μια από τις τεχνολογίες που συνδυάζει την ταυτόχρονη απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου και θείου είναι αυτή της Ιαπωνικής εταιρίας Mitsui Mining Co. Ltd. [27]. Αυτή είναι μια διεργασία τριών σταδίων, προσρόφησης, εκρόφησης και ανάκτησης. Το αέριο μίγμα εισέρχεται στον αντιδραστήρα προσρόφησης όπου κατακρατείται από ένα στρώμα ενεργού άνθρακα. Εκεί το μίγμα οξειδώνεται με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο θειικό οξύ, να παραμένει προσροφημένο μέσα στον ενεργό άνθρακα σε θερμοκρασίες 100-200⁰C. Στη συνέχεια το απαλλαγμένο από SO₂ αέριο μίγμα εισάγεται σε μια δεύτερη ζώνη του αντιδραστήρα με ενεργό άνθρακα που αυτή τη φορά παίζει το ρόλο καταλύτη για την SCR αντίδραση, αφού ταυτόχρονα εισάγεται αμμωνία για τη μετατροπή των NO_x σε N₂ και H₂O. Και αυτή η αντίδραση γίνεται σε θερμοκρασίες 100-200⁰C. Η δυνατότητα όμως του ενεργού άνθρακα να προσροφά το SO₂ συνεχώς μειώνεται, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η μεταφορά του σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα όπου αναγεννάται σε θερμοκρασίες 400-500⁰C. Το σχηματιζόμενο θειικό αμμώνιο ((NH₄)₂SO₄) διασπάται σε άζωτο, SO₂ και H₂O. Τελικά το SO₂ που παράγεται από το δεύτερο αυτό στάδιο (20-25% κ.ο.), χρησιμοποιείται για την παραγωγή συμπυκνωμένου θειικού οξέος (98%), αφού πρώτα οξειδώνεται καταλυτικά σε SO₃. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας αυτής φαίνεται στο σχήμα 1.4.

Σχήμα 1.4: Ταυτόχρονη απομάκρυνση SO₂ και NO_x από εργοστασιακά απαέρια. Τεχνολογία Mitsui Mining Co.Ltd. [από αναφορά 27].

Η διεργασία αυτή είναι αρκετά πολύπλοκη και όπως αναφέρθηκε παράγει πάλι SO₂ προς απομάκρυνση. Η μετέπειτα λοιπόν οξείδωσή του σε SO₃ προς παραγωγή θεικού οξέος είναι ένα επιπλέον βήμα που συνήθως χρησιμοποιείται αυτούσιο κατά την αποθείωση απαερίων.

Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους στην Ευρώπη και Αμερική είναι η αυτή που εφαρμόστηκε από την Haldor Topsøe και είναι γνωστή ως διεργασία SNO_xTM [28, 29]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, τα απαέρια καθαρισμένα μέσω φίλτρου από τα αιωρούμενα σωματίδια, εισέρχονται στον πρώτο από τους δύο καταλυτικούς αντιδραστήρες όπου με ταυτόχρονη εισαγωγή αμμωνίας τα οξείδια του αζώτου μετατρέπονται σε άζωτο και υδρατμούς σε θερμοκρασία 350-400⁰C και κατόπιν εισέρχονται στο δεύτερο καταλυτικό αντιδραστήρα όπου το SO₂ οξειδώνεται σε SO₃ σε θερμοκρασία 420⁰C και τελικά συμπυκνώνεται σε θεικό οξύ σε κατάλληλο συμπυκνωτή. Επειδή η απονίτρωση προηγείται της αποθείωσης, όποια ποσότητα αμμωνίας δεν έχει αντιδράσει κατά την SCR αντίδραση, οξειδώνεται στο δεύτερο καταλυτικό αντιδραστήρα και έτσι η διεργασία απονίτρωσης γίνεται ακόμα

πιο αποδοτική. Γενικά επιτυγχάνονται μετατροπές πάνω από 90% για τα NO_x για συγκεντρώσεις εισόδου 500-700ppm και 95% για το SO_2 για συγκεντρώσεις εισόδου 2000ppm. Με τη μέθοδο αυτή δεν χρησιμοποιούνται προσροφητές, ελαχιστοποιείται η διάβρωση και η φραγή των επόμενων σταδίων της διεργασίας από ενώσεις του αζώτου με το θείο, δεν παράγονται παραπροϊόντα και γενικά εμφανίζονται βελτιωμένα χαρακτηριστικά σε σχέση με τις προηγούμενες διεργασίες. Το διάγραμμα ροής της μεθόδου SNO_x^{TM} φαίνεται στο σχήμα 1.5.

Σχήμα 1.5: Διάγραμμα ροής της διεργασίας SNO_x^{TM} της Haldor Topsøe a/s. [από αναφορά 28]

Επιπλέον, με τη διεργασία SNO_x^{TM} στο πρώτο φίλτρο κατακρατούνται εκτός από την αιωρούμενη τέφρα και τα τοξικά Se και Cd, ενώ στο δεύτερο καταλυτικό αντιδραστήρα οξειδώνονται μαζί με το SO_2 υδρογονάνθρακες και CO, με αποτέλεσμα το αέριο μίγμα στην τελική έξοδο, στην καπνοδόχο δηλαδή, να είναι απαλλαγμένο όχι μόνο από τα NO_x και SO_2 , αλλά και από άλλα επιβλαβή στοιχεία.

Παρόμοια μέθοδος είναι και αυτή που αναπτύχθηκε από τη Γερμανική εταιρεία Degussa με ονομασία διεργασία $\text{DeSONO}_x^{\text{TM}}$ [30]. Η κύρια μονάδα αποτελείται από ένα μόνο αντιδραστήρα, ο οποίος περιέχει και τον οξειδικό αλλά και τον αναγωγικό

καταλύτη. Το NO_x μετατρέπεται σε N_2 με τη διεργασία SCR και το SO_2 σε θειικό οξύ περιεκτικότητας 70%.

Μια επίσης διαδεδομένη μέθοδος αποθείωσης είναι η διαδικασία Claus (Claus process) [31]. Σύμφωνα με αυτή, το H_2S που παράγεται από την καύση του φυσικού αερίου ή από εργοστάσια επεξεργασίας προϊόντων πετρελαίου, θερμαίνεται σε ένα πρώτο στάδιο με οξυγόνο σε θερμοκρασίες $850\text{--}1350^\circ\text{C}$ όπου οξειδώνεται μερικώς σε διοξείδιο του θείου, το οποίο και αντιδρά σε ένα δεύτερο στάδιο με το εναπομείναν H_2S προς σχηματισμό στοιχειακού θείου σύμφωνα με την αντίδραση 3:

Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία $260\text{--}300^\circ\text{C}$ με τη χρήση καταλύτη βασισμένου σε Al_2O_3 ολικής επιφάνειας $200\text{--}300 \text{ m}^2/\text{g}$ σε τρεις καταλυτικές κλίνες όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα

Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Claus για την αποθείωση καυσαερίων

Η μετατροπή που συνήθως επιτυγχάνεται είναι 80-90% λόγω του ότι η αντίδραση βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία και παρεμποδίζεται από τη συγκέντρωση ατμών και ατμών στοιχειακού θείου αλλά και τα παραπροϊόντα που απομένουν ή δημιουργούνται κατά την διεργασία είναι αρκετά (π.χ. H_2S , SO_2 , CS_2), με αποτέλεσμα να χρειάζεται περαιτέρω καθαρισμός του αερίου εξόδου.

Τέλος, μια μέθοδος αποθείωσης απαερίων που αξίζει επίσης να αναφερθεί είναι η μέθοδος της εταιρίας Amoco Corp. USA, γνωστή ως Amoco DeSOx [32]. Χρησιμοποιεί καταλύτη $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ και διαδικασία παραπλήσια με αυτή

της διαδικασίας Claus, επιτυγχάνει δε υψηλότερες μετατροπές (μέχρι 99.5%). Είναι όμως μια κυκλική διαδικασία που απαιτεί χρήση βαλβίδων δύο δρόμων κάτω από υψηλές φορτίσεις ατμών θείου, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται προβλήματα χρήσης και επισκευής τους.

1.6 Βιομηχανική εφαρμογή της Εκλεκτικής Καταλυτικής Αναγωγής (SCR), σήμερα.

Η τεχνολογία SCR, βασίζεται στην καταλυτική αντίδραση της αμμωνίας (NH_3) με τα οξείδια του αζώτου, NO_x , προς παραγωγή μοριακού αζώτου (N_2) και ατμού νερού (H_2O). Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα μέσα στον SCR αντιδραστήρα [33]. Μια τυπική διάταξη της SCR μονάδας, είναι αυτή που φαίνεται στο σχήμα 1.7 [34].

Σχήμα 1.7: Εργοστασιακή διάταξη του αντιδραστήρα SCR, σε σύστημα “high dust”.

Ειδικότερα, θερμό αέριο μίγμα απομακρύνεται από το τμήμα economizer του καυστήρα και διοχετεύεται στον αντιδραστήρα SCR. Πριν την είσοδό του, η αμμωνία τροφοδοτείται μέσα στο αέριο μίγμα των NO_x σε απόσταση ικανή ώστε να επιτευχθεί καλή ανάμειξη της πριν τον αντιδραστήρα. Η ποσότητα που μπορεί κάθε φορά να προσαρμοσθεί είναι αυτή της αμμωνίας, η οποία κατόπιν αντιδρά με τα NO_x παρουσία καταλύτη, με σκοπό την απομάκρυνση τους από το αέριο μίγμα. Στη συνέχεια, το απαλλαγμένο από NO_x αέριο μίγμα εξέρχεται του καταλυτικού αντιδραστήρα και εισέρχεται στον προθερμαντήρα αέρα, όπου ανταλλάσσει θερμότητα με τον εισερχόμενο αέρα καύσης. Λαμβάνονται επίσης αναγκαία μέτρα για την απομάκρυνση της αιωρούμενης τέφρας που καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα και της οποίας η ύπαρξη είναι αναμενόμενη. Επίσης πρέπει να διαμορφωθούν κατάλληλοι βοηθητικοί αγωγοί/σωληνώσεις για την παράκαμψη μέρους του αέριου μίγματος όταν ο καυστήρας πρόκειται να λειτουργήσει με μειωμένο φορτίο. Αυτό είναι αναγκαίο ώστε η θερμοκρασία του αέριου μίγματος κατά την εισαγωγή του στον καταλυτικό SCR αντιδραστήρα να έχει την βέλτιστη θερμοκρασία, που είναι περίπου 370°C . Το αέριο μίγμα που απομακρύνεται από τον προθερμαντήρα αέρα, προωθείται προς την δεξαμενή ηλεκτροστατικής καθίζησης (electrostatic precipitator) όπου απομακρύνεται η αιωρούμενη τέφρα. Η δεξαμενή ηλεκτροστατικής καθίζησης είναι συνήθως ήδη μέρος του εργοστασίου και δεν επηρεάζεται από το σύστημα SCR εκτός των περιπτώσεων όπου το αέριο μίγμα εμφανίζει αυξημένη περιεκτικότητα σε SO_3 και αυτό έχει ως αποτέλεσμα είτε να σχηματίζονται άλατα όξινου θειικού αμμωνίου τα οποία καθιζάνουν μαζί με την αιωρούμενη τέφρα, είτε να επηρεάζεται η ηλεκτρική ειδική της αντίσταση. Οι υπάρχουσες διαμορφώσεις για τον καταλύτη της αντίδρασης SCR, είναι βασισμένες σε πατέντες Ιαπώνων επιστημόνων και συνήθως περιλαμβάνουν σαν ενεργό συστατικό το πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5) εναποτεθειμένο ή ενσωματωμένο σε ένα υπόστρωμα. Η συγκέντρωση του πεντοξειδίου του βαναδίου κυμαίνεται μεταξύ 1 και 5% κατά βάρος εξαρτώμενη από την περιεκτικότητα του αέριου μίγματος σε SO_2 . Τριοξείδιο του βολφραμίου (WO_3) προστίθεται συνήθως σαν συνκαταλύτης ή προωθητής όταν επιπλέον καταλυτική ενεργότητα είναι απαραίτητη. Όμως, η συγκέντρωση του πεντοξειδίου του βαναδίου δεν ξεπερνά το 2% κατά βάρος σε περιπτώσεις αυξημένης περιεκτικότητας του αέριου μίγματος σε θείο, λόγω της ανεπιθύμητης επικείμενης οξειδωσής του. Το καταλυτικό υπόστρωμα συνήθως είναι καθαρό διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), υπάρχουν όμως και κατασκευαστές

καταλυτών που χρησιμοποιούν τροποποιημένα συστατικά. Ο καταλύτης προσφέρεται σε Ευρώπη και Ιαπωνία, σε δύο γεωμετρικές μορφές, κηρήθρας και πλάκας. Όταν χρησιμοποιούνται τυπικές συνθήκες SCR, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας είναι απευθείας ανάλογη του λόγου αμμωνίας προς τα οξείδια του αζώτου και η απομάκρυνση των οξειδίων φτάνει τα επίπεδα του 80%. Παρουσία ατμού στο αέριο μίγμα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας λόγω παρεμποδιστικών φαινομένων. Όταν ο λόγος αμμωνίας προς οξείδια του αζώτου είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας, κάποια ποσότητα αμμωνίας παραμένει στο αέριο μίγμα χωρίς να έχει αντιδράσει (ammonia slip) και εξέρχεται του αντιδραστήρα δημιουργώντας πολλά προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά σχετίζονται με το σχηματισμό αλάτων όξινου θειικού αμμωνίου (NH_4HSO_4) το οποίο και συμπυκνώνεται σε επόμενα στάδια της διεργασίας. Τα άλατα αυτά είναι κολλώδη και διαβρωτικά και απαιτούν για την αντιμετώπιση τους υλικά με υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, κάτι που είναι ιδιαίτερα δαπανηρό. Παράγοντες που επιδρούν στο σχηματισμό NH_4HSO_4 είναι η θερμοκρασία, η σύσταση του καταλύτη και η συγκέντρωση NH_3 και NO_x στο αέριο μίγμα. Η θερμοκρασία και η σύσταση του καταλύτη είναι αλληλένδετοι παράγοντες. Η ποσότητα της εισερχόμενης αμμωνίας είναι ελεγχόμενη από τον χειριστή της μονάδας. Το ποσό του SO_3 στην έξοδο είναι συνάρτηση δύο παραγόντων: του ποσού που σχηματίζεται στον ίδιο τον καυστήρα και του ποσού που σχηματίζεται μέσω της καταλυτικής οξείδωσης του SO_2 σε SO_3 στην μονάδα SCR. Η καύση λιθανθράκων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο οδηγεί σε σχηματισμό μικρών ποσοτήτων SO_2 στον καυστήρα και ως αποτέλεσμα το αέριο μίγμα που εισάγεται στον αντιδραστήρα SCR είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε SO_2 και έτσι έχουμε χαμηλή μετατροπή σε SO_3 . Έτσι η “διαφυγή αμμωνίας” είναι μικρότερης σημασίας σε καύση λιθανθράκων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Σε κάθε περίπτωση όμως, ελαχιστοποίηση της “διαφυγής αμμωνίας” κατά το σχεδιασμό της διεργασίας είναι υψηλός και διαρκής στόχος.

Στο σχήμα 1.8 [από αναφορά 35] φαίνεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας που δείχνει τον τρόπο εφαρμογής της τεχνολογίας SCR σήμερα. Τα ζητούμενα κατηγοριοποιούνται ως χαρακτηριστικά αερίου μίγματος προς καθαρισμό, απαιτήσεις καταλύτη και χαρακτηριστικά σχεδιασμού SCR μονάδας.

Σχήμα 1.8: Συγκεντρωτικός πίνακας που δείχνει τον τρόπο εφαρμογής της SCR τεχνολογίας σήμερα. Χαρακτηριστικά αέριου μίγματος προς καθαρισμό, απαιτήσεις καταλύτη και χαρακτηριστικά σχεδιασμού SCR μονάδας.

1.6.1 Εργοστασιακοί καταλύτες

Υπάρχουν δύο κυρίως διαμορφώσεις καταλυτών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σήμερα και είναι όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι καταλύτες τύπου πλάκας και τύπου κηρήθρας. Οι διαμορφώσεις αυτές αφορούν στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και όχι στα ενεργά συστατικά του καταλύτη ή το υπόστρωμα. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά διοξείδιο του τιτανίου και σαν ενεργό καταλυτικό είδος πεντοξείδιο του βαναδίου. Χρήση προωθητών όπως οξείδιο του μολυβδαινίου ή του βολφραμίου είναι επίσης συχνή αλλά όχι απαραίτητη. Βέβαια, σε ειδικές περιπτώσεις όπου υπάρχουν απαιτήσεις για πολύ υψηλή ενεργότητα χρησιμοποιούνται και άλλα συστατικά, όπως διοξείδιο του πυριτίου σαν δεύτερο συστατικό του φορέα για μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, κ.α.

Οι καταλύτες τύπου πλάκας παρασκευάζονται κυρίως από την Hitachi [35] και χρησιμοποιούνται σε μονάδες deNO_x σε Ιαπωνικά και Ευρωπαϊκά (Γερμανία, Αυστρία, Σουηδία) εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9 (Α), ο κύβος αποτελείται από καταλυτικά στοιχεία σε μορφή πλάκας, πάχους περίπου 1mm, τοποθετημένα εν παραλλήλω. Τα στοιχεία αποτελούνται από μία κεντρική πλακέτα στην οποία είναι επιστρωμένος ο καταλύτης. Ο τύπος αυτός καταλύτη προσφέρει υψηλή ενεργότητα, μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και στη σκόνη και χαμηλή

Σχήμα 1.9: Εργοστασιακοί καταλύτες για χρήση στον SCR αντιδραστήρα. (Α.) τύπου πλάκας και (Β) τύπου κηρύθρας

πτώση πίεσης. Οι διαστάσεις ενός τέτοιου κύβου καταλύτη είναι περίπου 500x500x500 mm, καθιστώντας τον εύκολο στη φόρτωση στον αντιδραστήρα SCR καθώς και στη μεταφορά του.

Παρόμοιος τύπος καταλύτη είναι και αυτός τύπου κηρήθρας (σχήμα 1.9 -B), που κατασκευάζεται κυρίως στη Δανία για την Haldor Topsøe A/S [36]. Στο ένθετο είναι εμφανής η κυψελοειδής μορφή των καναλιών του τύπου αυτού. Το πλάτος των καναλιών κυμαίνεται μεταξύ 3 και 9mm με σκοπό να καλύπτει όλες τις περιπτώσεις αερίων μιγμάτων τα οποία εξέρχονται του καυστήρα και τα οποία μπορεί να είναι πλούσια ή όχι σε σκόνη συμπαρασυρόμενη από την καύση του λιγνίτη. Ο καταλύτης είναι τοποθετημένος μέσα σε ατσάλινους οδηγούς με διαστάσεις 460x460 mm περίπου. Οι οδηγοί αυτοί τοποθετούνται μαζί για τη δημιουργία “κύβων” το μέγεθος των οποίων καθορίζεται από τις διαστάσεις του SCR καταλυτικού αντιδραστήρα.

Σχήμα 1.10: Τρόπος δημιουργίας καταλυτικών “κύβων” και εκφόρτωσή τους.

Μέγιστο χρησιμοποιούμενο σήμερα μέγεθος είναι 16 οδηγοί σε οριζόντια ή κατακόρυφη διάταξη, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.10. Η διάρκεια ζωής ενός τυπικού καταλύτη είναι αρκετά χρόνια, εξαρτάται όμως αποκλειστικά από τις συνθήκες χρήσης του. Για τους καταλύτες της Hitachi η μεγαλύτερη περίοδος χρήσης χωρίς συμπλήρωση ή αντικατάσταση είναι 14 χρόνια. Η εικόνα ενός καταλύτη πριν, κατά και μετά τη χρήση του φαίνεται στο επόμενο σχήμα (σχήμα 1.11).

Σχήμα 1.11: SCR Καταλύτης, πριν, κατά και μετά τη χρήση του [από αναφορά 34].

1.6.2 Μονάδα SCR-Καταλυτικός αντιδραστήρας:

Σχήμα 1.12: Μονάδα SCR. Διακρίνονται η μονάδα φύλαξης της αμμωνίας, ο εξατμιστήρας της αμμωνίας, το σύστημα τροφοδοσίας της, καθώς και ο αντιδραστήρας SCR.

Όπως προαναφέρθηκε, η μονάδα SCR αποτελείται κυρίως από ένα καταλυτικό αντιδραστήρα και ένα σύστημα αποθήκευσης και τροφοδοσίας της αμμωνίας (σχήμα 1.12). Το αναγωγικό μέσο μπορεί να είναι υγρή μη ενυδατωμένη αμμωνία υπό πίεση, ή υδατικό διάλυμα αμμωνίας σε ατμοσφαιρική πίεση. Σαν αναγωγικό μέσο μπορεί επίσης να επιλεγθεί και ουρία, όχι με τόσο καλά όμως αποτελέσματα. Σε περίπτωση που επιλεγθεί υγρή αμμωνία, είναι απαραίτητο να εξατμιστεί και ακολούθως να διαλυθεί σε αέρα πριν την τροφοδοσία της στον αγωγό του αέριου μίγματος προς απονίτρωση. Ο καταλυτικός αντιδραστήρας είναι τύπου κατακόρυφης ροής, ενώ στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 1.13), φαίνεται η τοποθέτηση των καταλυτικών “κύβων” μέσα σε ειδικά διαμορφωμένα τρόλεϊ, ώστε να είναι δυνατόν να ελεγχθεί η κατάσταση του καταλύτη και να πραγματοποιηθεί η απαραίτητη συμπλήρωση ή και αντικατάστασή του.

Πηγή: Southern Company 1995

Σχήμα 1.13: Μεγέθυνση SCR αντιδραστήρα τύπου κατακόρυφης ροής. Φαίνονται οι καταλυτικοί κύβοι φορτωμένοι στα διάφορα “πατώματα” του αντιδραστήρα [από αναφορά 34].

1.7 Προβλήματα της υπάρχουσας τεχνολογίας. Σκοπός, ερευνητική προσέγγιση και αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής.

A. Προβλήματα της υπάρχουσας τεχνολογίας

Όπως φάνηκε από την παραπάνω ανάλυση, οι τεχνολογίες deNO_x και deSO_x είναι ήδη εφαρμοσμένες σε πολλά εργοστάσια σε όλο τον κόσμο όπου η συνείδηση της προστασίας του περιβάλλοντος είναι ανεπτυγμένη. Παρά την ευρεία όμως εφαρμογή της υπάρχουσας τεχνολογίας, οι επιστημονικές ομάδες που ασχολούνται με την κατανόηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μοριακό επίπεδο, έχουν πολλά αδιευκρίνιστα σημεία και αρκετές αντικρουόμενες απόψεις. Επιπλέον, υπάρχει πάντα ενδιαφέρον για όλο και υψηλότερα ποσοστά καθαρισμού των αερίων, καθώς και τα όρια εκπομπών που επιβάλλουν παγκόσμιοι φορείς ολοένα και μειώνονται. Η Ευρωπαϊκή Ένωση στοχεύει σε μείωση του ορίου εκπομπών SO₂ σε 50 ppm μέχρι το 2005, ενώ η Γερμανία ήδη ρυθμίζει το όριο αυτό στα 10 ppm! [37]. Έτσι για την επίτευξη των προσδοκώμενων αυτών ορίων, δύο παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπ'όψιν: από τη μια είναι επιβεβλημένη η πλήρης κατανόηση και αποσαφήνιση του μηχανισμού των αντιδράσεων και από την άλλη η εύρεση νέων, πιο αποτελεσματικών καταλυτών για τις δύο διεργασίες.

Μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας όσο αφορά στις μηχανιστικές μελέτες και στις μελέτες μοριακής δομής, αποκαλύπτει ένα μεγάλο αριθμό σημείων που είτε είναι αδιευκρίνιστα, είτε οι διάφοροι μελετητές διαφωνούν μεταξύ τους. Επιγραμματικά, -μιας και η παρούσα εργασία θα ασχοληθεί αναλυτικά στη συνέχεια- τα σημεία αυτά συνοψίζονται στα:

Ποιος είναι τελικά ο μηχανισμός της SCR αντίδρασης; Ποιο το ρυθμορυθμιστικό βήμα; Οι Inomata et. al. [38] υποστηρίζουν ότι η αμμωνία ροφείται ισχυρά πάνω στην καταλυτική επιφάνεια ενώ το NO συμμετέχει από την αέρια φάση ή είναι ασθενώς ροφημένο. Έχουν προταθεί Eley-Rideal [38, 39], Langmuir-Hinselwood [40, 41] αλλά και Redox [42] μηχανισμοί. Επίσης, η μοριακή δομή και η γεωμετρία των επιφανειακών ειδών δεν είναι σαφής, μιας και προτείνονται διάφορες γεωμετρίες για τα ενεργά είδη. Ο σαφέστερος προσδιορισμός της δομής αυτής θα οδηγήσει σε μια λεπτομερέστερη ανάλυση και κατανόηση του μηχανισμού των υπό μελέτη αντιδράσεων. Η εισαγωγή ενός δεύτερου στοιχείου ως προωθητή της

αντίδρασης, πώς επιδρά στις καταλυτικές ιδιότητες; Ποια η δομή των επιφανειακών ειδών στην περίπτωση αυτή; Υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ειδών των δύο ενεργών στοιχείων και αν ναι ποια; Υπάρχει σχηματισμός N_2O ως παραπροϊόντος;

Τα περισσότερα από τα ερωτήματα αυτά προέρχονται και σχετίζονται με τις ασαφείς και πολλές φορές διαφορετικές πληροφορίες που πηγάζουν από τη μελέτη της μοριακής δομής των χρησιμοποιούμενων καταλυτών κατά την SCR αντίδραση. Η μελέτη αυτή κυρίως σχετίζεται με τη χρήση διάφορων φασματοσκοπικών τεχνικών, οι οποίες και είναι οι κατάλληλες να απαντήσουν στα ερωτήματα αυτά. Πολλές φορές όμως οι τεχνικές αυτές απαιτούν ιδιαίτερες συνθήκες κατά τη χρήση τους, (π.χ. συνθήκες υψηλού κενού, χαμηλές θερμοκρασίες ή θερμοκρασία περιβάλλοντος) ή η χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη δεν προσφέρεται για τη μελέτη αντιδράσεων (π.χ. φάσματα λαμβάνονται σε συνθήκες περιβάλλοντος). Σε αυτές τις μελέτες τα συμπεράσματα που αφορούν στην καταλυτική μοριακή δομή, όσο και αν έχουν θεωρητικό ενδιαφέρον, δεν σχετίζονται με την πραγματική δομή των καταλυτών *κατά τις συνθήκες* της εκάστοτε αντίδρασης, δίνουν λανθασμένες πληροφορίες για τη δομή των ενεργών ειδών κατά την αντίδραση και έχουν ως αποτέλεσμα να οδηγούν σε διαφορετικούς προτεινόμενους μηχανισμούς όταν σχετίζονται με τις ανάλογες κινητικές μελέτες.

Όσο αφορά στη μελέτη της καταλυτικής οξείδωσης του διοξειδίου θείου, οι πληροφορίες για τη δομή των ενεργών ειδών μέσα στο τήγμα όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση, είναι αρκετά λεπτομερείς [43-45], αλλά αφορούν φασματοσκοπικές μελέτες, όχι πάνω σε υποστηριγμένους καταλύτες με τους οποίους ασχολείται η παρούσα διατριβή, αλλά σε μοντέλα συστήματα τηγμάτων αλάτων-αερίων [43-46].

Από τα προηγούμενα είναι πλέον εμφανής η ανάγκη μελέτης και των δύο αντιδράσεων σε πραγματικές-ρεαλιστικές συνθήκες, για τη διασαφήνιση πρωτίστως της μοριακής δομής των καταλυτικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα. Αυτό σημαίνει τη μελέτη της μοριακής δομής καταλυτών σε θερμοκρασίες που πραγματοποιείται η αντίδραση SCR, ($\sim 400^\circ C$) υπό αέριες συνθήκες $NH_3/NO/O_2$. Επιπλέον έχει σημασία η μελέτη της επίδρασης της υγρασίας καθώς και του SO_2 (που συχνά είναι παρόντα στο αέριο τροφοδοσίας του καταλυτικού αντιδραστήρα SCR - άλλωστε το νερό είναι και προϊόν της αντίδρασης-), πάνω στη μοριακή δομή του καταλύτη. Όσο αφορά στην αντίδραση οξείδωσης του SO_2 , η μελέτη της μοριακής δομής των σχετικών καταλυτών *υποστηριγμένης υγρής φάσης*

γίνεται σε συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή σε ατμόσφαιρα $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3/\text{N}_2$, στους 350-500°C .

B. Σκοπός, ερευνητική προσέγγιση και αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τη φασματοσκοπική, (κυρίως Raman) μελέτη καταλυτών $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ με φορτίσεις 0-8% mol V_2O_5 που μπορούν να θεωρηθούν ως καταλύτες “αναφοράς” για την αντίδραση SCR, με σκοπό να μελετηθεί και να αποσαφηνιστεί η μοριακή δομή και η γεωμετρία των καταλυτικών ειδών, καθώς και των επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται κατά την αλληλεπίδραση των καταλυτών με το αέριο μίγμα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης SCR. Η φασματοσκοπική αυτή μελέτη έγινε σε διάφορες συνθήκες (O_2 , NH_3/N_2 , $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{N}_2$, $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$, SO_2/N_2 και $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$) και σε θερμοκρασίες 25-400°C, ώστε να διερευνηθούν οι μεταβολές της μοριακής δομής σε κάθε βήμα της υπό μελέτη αντίδρασης. Η πληθώρα των βιβλιογραφικών αναφορών που αφορά στη δομή των καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση SCR, όπως θα φανεί και στα επόμενα κεφάλαια, αφορά φασματοσκοπικές μελέτες σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα και θερμοκρασία περιβάλλοντος ή σε οξειδωτικές συνθήκες που τις περισσότερες φορές ακόμα και η οξείδωση έχει γίνει *ex situ*. Η μόνη εργασία στη βιβλιογραφία που αφορά στη φασματοσκοπική Raman μελέτη βαναδικών καταλυτών σε συνθήκες SCR αντίδρασης, είναι η εργασία των Went et. al. [40].

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman, συσχετίστηκαν με αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-χ (x-ray diffraction - XRD) για την ανίχνευση σχηματισμού κρυσταλλικών ειδών στους υπό μελέτη καταλύτες, με φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin (electron spin resonance – ESR) για τη μελέτη της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου (βαναδίου) κατά τις διάφορες αέριες συνθήκες και τέλος με μετρήσεις ενεργότητας των υπό μελέτη καταλυτών. Η συνδυασμένη αυτή χρήση κυρίως των τριών φασματοσκοπικών τεχνικών μας επιτρέπει να αναλύσουμε και να προτείνουμε τη μοριακή δομή των καταλυτών καθώς και να τη συσχετίσουμε με τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενεργότητας, με στόχο την κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης.

Σε μια προσπάθεια να προταθεί ένα επιπλέον οξείδιο ως προωθητής για την αντίδραση SCR, το οποίο να συνεισφέρει σε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και ενεργότητα καθώς και σε μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα, εξετάστηκε και η περίπτωση καταλυτών $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ ανάλογης φόρτισης με τους βαναδικούς καταλύτες (0-8% mol CrO_x). Η in situ φασματοσκοπική μελέτη Raman έγινε σε ανάλογες συνθήκες αερίων με τους βαναδικούς καταλύτες και σε ίδιες θερμοκρασίες και ανάλογα μελετήθηκε η μοριακή δομή των χρωμικών καταλυτών σε οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον και σε συνθήκες αντίδρασης. Κατ' ανάλογο επίσης τρόπο μελετήθηκε η επίδραση της υγρασίας και του SO_2 . Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα φασματοσκοπίας XRD και ESR, καθώς και μελέτη ενεργότητας των καταλυτών κατά την SCR αντίδραση.

Η μελέτη της αντίδρασης της καταλυτικής οξείδωσης του διοξειδίου του θείου που θα αποτελέσει και το δεύτερο μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, έγινε πάλι με χρήση φασματοσκοπίας Raman στους μοναδικούς στο είδος τους καταλύτες υποστηριγμένης υγρής φάσης $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (6.5% κ.β. V και αναλογία Cs:V =3:1) όπου τα ενεργά καταλυτικά είδη βρίσκονται σε τήγμα το οποίο συγκρατείται στους πόρους του υποστρώματος. Τέτοια φασματοσκοπική μελέτη καταλυτών υπό ροή SO_2 και μιγμάτων αυτού δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, ούτε σε αυτού του είδους τους καταλύτες ούτε όμως και στους “κλασσικούς” βαναδικούς καταλύτες στερεάς φάσης κατά την SCR αντίδραση, με τους οποίους ασχολήθηκε εκτενώς η παρούσα διατριβή.

Ο φασματοσκοπικός “in situ” χαρακτηρισμός των καταλυτών $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, θα μας επιτρέψει να επεκτείνουμε τη μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης οξείδωσης του διοξειδίου του θείου από τα συστήματα τηγμάτων αλάτων-αερίων [46], στους υποστηριγμένους καταλύτες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1

- [1]. www.epa.gov
- [2]. H. Bosch and F. Janssen, “Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A review on the Fundamentals and Technology”, *Catalysis Today*, **2**, (1988), 369-532
- [3]. T Okita, and S. Uta, “Measurements of Nitrogenous and other compounds in the atmosphere and in cloudwater. A study of the mechanism of formation of acid precipitation”, in *Nitrogenous Air Pollution: Chemical and Biological Implications* D. Grosjean Ed., Ann Arbor Sci., Michigan 1979, p. 279.
- [4]. A. R. Welburn, “The effects of NO_x on vegetation”, in: *Air Quality Guidelines*, Consultation on ecological effects of Air Pollutants, Neukirchen, Austria, June 1985.
- [5] R. A. Cox and S. A. Penkett, “Formation of Atmospheric Acidity”, in: *Acid Deposition* (S. Beilke and A.J. Elshout , Eds.), D. Reidel Publishing Co., Dordrecht 1983, p.56.
- [6] <http://hk.geocities.com/xavier114fch/03/03a.htm>
- [7] R.G.Rhoads, “United States NO_x Policy”, in: *Air Pollution by Nitrogen Oxides* (T. Schneider and L. Grant Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1982, p.989
- [8]. D. Pohl, “EPA’S program for establishing standards of performance for new stationary sources of air pollution” *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **33**, (1983), 468.
- [9] T.Nakazima, “Japan’s ambient Air Quality standards for NO₂ and its scientific database”, in: *Air Pollution by Nitrogen Oxides* (T. Schneider and L. Grant Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1982, p.951.
- [10]. J. Kolar, “Development and status of Nitrogen Oxide limit values in various countries”, (in German), GWF, *Gas/Erdgas*, **126**, (1985), 665.
- [11]. <http://www.epa.gov/oar/aqtrnd96/chapter2.pdf> p.32.
- [12]. A. Semb and E. Amble, “Emission of Nitrogen Oxides from fossil combustion in Europe”, *Norwegian Institute for Air Research*, Report 13/81, Lillestrom, Norway, November 1981.
- [13]. E.R.S. Winter, *J. Catalysis*, **22**, (1971), 158.
- [14]. A. Amirnazmi, J.E. Benson, and M. Boudart, *J. Catalysis*, **30**, (1973), 55.

- [15]. N. Suzuki, K. Nishimura, O. Tokunaga, "Radiation Treatment of Waste Gases, Part XII, Nitric Oxide Removal in Moist Nitric Oxide-Sulphur Dioxide-Oxygen-Nitrogen", *J. Nucl. Sci. Technol.* **17**, (1980), 167.
- [16]. R. X. Lyon, "The Ammonia-Nitric Oxide Reaction", *Int. J. Chem. Kinet.*, **3**, (1976), 315.
- [17]. R. X. Lyon A. R. Tenner, "Reducing Nitrogen Oxides Emissions by Ammonia Injection", 71st Annual Meeting, Huston Texas, 1978, *Proc. Annu. Meet. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **71**, (1978), 78
- [18]. P. Necker, "Survey on Measurements to Reduce NO_x in Europe", in: NO_x Symposium, *Internationale Betriebserfahrungen*, Karlsruhe, 1985, paper D.
- [19]. G. L. Bauerle, S. C. Wu, K. Nobe, "Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Vanadium Oxide and Iron-Chromium Oxide", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **14**, (1975), 268.
- [20]. J. G. L. Bauerle, S. C. Wu, K. Nobe, "Parametric and Durability Studies of NO Reduction with NH₃ on V₂O₅ Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **17**, (1978), 117.
- [21]. K. Abe, H. Rikimaru, T. Nakatsuji, S. Tamura, H. Hasegawa, I. Yamazaki, "Titania Treated Catalyst Support for Nitrogen Oxide Removal" Sakai Chem. Ind. Co. March 1977.
- [22]. L. Reh, "Fine Particles Gas/Solid Reactions in Environmental Engineering", Erdol, Kohle, *Erdgas PetroChem.*, **39**, (1986), 182.
- [23]. N. Suzuki, K. Nishimura, O. Tokunaga, "Radiation Treatment of Waste Gases, Part XI, Nitric Oxide Removal in Nitric Oxide-Water-Nitrogen Mixtures containing Sulfur Dioxide", *J. Nucl. Sci. Technol.* **17**, (1980), 390
- [24]. S. Matsuda, S. Koda, S. Tsuchiya, M. Taniguchi, O. Tokunaga, N. Suzuki, "Basic Research on Electron Beam Desulphurization and Denitirification Process", Final Report of Research Progress, 1981.
- [25]. M. Schrod, J. Semel, R. Steiner, "Processes for Lowering NO_x Emissions in Flue-Gas", *Chem.-Eng.-Tech.* **57**, (1985), 717.
- [26]. http://www.toyo-eng.co.jp/e/Technology/hoyu/hoyu_smag-e.html
- [27]. http://nett21.unep.or.jp/CTT_DATA/AIR/AIR_3/html/Air-135.html
- [28]. <http://www.lanl.gov/projects/cctc/factsheets/snox/snoxtmdemo.html>

- [29]. F.Kildsig, P. Schoubye, "The Haldor Topsoe SNO_x-Process for Catalytic Removal of SO_x and NO_x from Flue-Gas" VGB Handbuch, B, **301**, Part C, 3.3.1, September 1986.
- [30]. Blumrich, S., and Engler, B., "The DESOX REDOX-Process for Flue-Gas Cleaning –A Flue-Gas Purification Process for the Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ Resp CO and UHC," *Catal. Today*, **17**, (1993), 301-310
- [31]. <http://www.nelliott.demon.co.uk/company/claus.html> ; <http://www.Chere-sources.com/claus.shtml> ; <http://www.ortloff.com/sulfur/html/choosesulf.htm>
- [32] <http://www.ortloff.com/sulfur/html/cba.htm>
- [33]. http://www.wshinton.com/scr_geninfo.htm
- [34]. <http://www.lanl.gov/projects/cctc/resources/database/photos/photostr9.html>
- [35]. M. Hirano, Y. Kato, O. Ishiguro, A. Mori, "Operating Performance and Latest Technology of DeNO_x Plants for Coal-Fired Boilers", *Hitachi Review* **47**, (1988), 192
- [36]. <http://www.haldortopsoe.dk/site.nsf/all/BBNN-5PFGVB?OpenDocument>
- [37]. http://www.industry.siemens.com/oil-gas/processes/og_proc_gtp_02.htm
- [38]. M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, "Mechanism of the Reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalysts in the presence of Oxygen under Dilute Gas Conditions", *J. Catal.*, **62**, (1980), 140
- [39]. G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, and P. Forzatti, "Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide, and Ammonia on Vanadia-Titania and Mechanism of Selective Catalytic Reduction", *Appl. Catal.*, **64**, (1990), 259
- [40]. G. T. Went, L. Leu, R. R. Rosin, and Alexis T. Bell "The Effects of Structure on the Catalytic Activity and Selectivity of V₂O₅/TiO₂ for the Reduction of NO by NH₃", *J. Catalysis* **134**, (1992), 492
- [41]. J. Marangozis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, (1992), 987
- [42]. (a) N. Y. Topsøe, H. Topsøe, and J. A. Dumesic, "Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric Oxide by Ammonia I. Combined Temperature Programmed in-situ FTIR and on-line Mass Spectroscopy Studies" *J. Catalysis*, **151**, (1995), 226, (b) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, and J. A. Dumesic, "Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric

- Oxide by Ammonia II. Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles” *J. Catalysis*, **151**, (1995), 241
- [43]. S. Boghosian, F. Borup and A. Chrissanthopoulos, “Vanadium (V) complexes in molten salts of interest for the catalytic oxidation of sulphur dioxide”, *Catal. Lett.*, **48**, (1997), 145.
- [44]. S. Boghosian “Vibrational modes and structure of Vanadium(v) complexes in M_2SO_4 - V_2O_5 (M=K or Cs) molten salt mixtures”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, (1998), 3463.
- [45]. S. Boghosian, A. Chrissanthopoulos and R. Fehrmann, “Structure of Vanadium Oxosulfato Complexes in V_2O_5 - $M_2S_2O_7$ - M_2SO_4 (M = K, Cs) Melts. A High Temperature Spectroscopic Study”, *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 49.
- [46]. O. B. Lapina, B. S. Bal’zhinimaev, S. Boghosian, K. M. Eriksen and R. Fehrmann, “Progress on the mechanistic understanding of SO_2 oxidation catalysts”, *Catal. Today*, **51**, (1999), 469.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν όσα είναι γνωστά σήμερα στην ετερογενή κατάλυση σε σχέση με τις δύο υπό μελέτη αντιδράσεις, δηλαδή την εκλεκτική αναγωγή του NO με χρήση NH_3 , καθώς και τη οξείδωση του SO_2 . Θα αναλυθεί η βιβλιογραφία και θα αποτυπωθούν τα σημεία που συμφωνούν αλλά και διαφωνούν οι διάφορες ανά τον κόσμο ερευνητικές ομάδες και που δίνουν την αφορμή να ασχοληθεί η παρούσα εργασία. Επίσης θα δοθούν μερικές πληροφορίες για τη χημεία και τις καταλυτικές χρήσεις των κυριότερων χημικών στοιχείων που απασχολούν την παρούσα διατριβή.

2.1. Χημεία του βαναδίου- χρήση του στην κατάλυση.

2.1.1. Χημεία του βαναδίου-μοριακή δομή των οξειδίων του.

Το βανάδιο ανακαλύφθηκε το 1801 στο Μεξικό από έναν Ισπανό ορυκτολόγο, τον A. M. del Rio, ο οποίος θεώρησε ότι ένα νέο στοιχείο υπάρχει σε ένα ορυκτό του μολύβδου με παράξενο καφέ χρώμα [1, 2]. Ονόμασε έτσι το νέο στοιχείο αρχικά ως *πανχρώμιο*, εξαιτίας των πολύχρωμων ενώσεων του που παρασκεύασε, αλλά μετά το μετονόμασε σε *ερυθρόνιο* γιατί παρατήρησε ότι οι περισσότερες από αυτές γίνονται κόκκινες εάν θερμανθούν. Όμως ένας Γάλλος χημικός, ο H. V. Collet-Descotils, αμφισβήτησε την ανακάλυψη αυτή, υποστηρίζοντας ότι είναι απλώς ακάθαρμο χρώμιο. Αργότερα το 1830, ο Σουηδός χημικός N.G. Sefström ανακάλυψε πάλι το στοιχείο αυτό, το οποίο ονόμασε *βανάδιο*, από τη Νορβηγική θεά *Βαναδís* (προέρχεται από μια παλαιά Σκανδιναβική θεότητα, τη *Freyja*, θεά της ομορφιάς και της γονιμότητας) πάλι εξαιτίας των όμορφων πολύχρωμων ενώσεων που σχηματίζει.

Το 1831, το βανάδιο αναγνωρίσθηκε ως το στοιχείο που ανακάλυψε ο del Rio, - μέσω του ορυκτού που ήταν ο γνωστός σήμερα βαναδινίτης ($3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{PbCl}_2$)- από τον Γερμανό Friedrich Wöhler.

Το ενδιαφέρον της παρούσας μελέτης επικεντρώνεται στη χημεία και μοριακή δομή του πεντοξειδίου του βαναδίου (V_2O_5), ενός από τα σχηματιζόμενα οξείδια του βαναδίου με τα υπόλοιπα να είναι τα VO_2 , V_2O_3 και VO . Έτσι η οξειδωτική κατάστασή του είναι δυνατό να μεταβληθεί από +5 έως σε +2. Το V_2O_5 είναι ένα πορτοκαλοκόκκινο όξινο οξείδιο, στο οποίο τα ιόντα του βαναδίου έχουν διαμόρφωση παραμορφωμένου οκτάεδρου. Η δομή του συχνά παρομοιάζεται με κατά μήκος εκτείνουσες σειρές τετραγωνικών πυραμίδων VO_5 σε ζικ-ζακ διαμόρφωση. Το πεντοξείδιο του βαναδίου κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα και οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του είναι $a=11.510 \text{ \AA}$, $b=4.369 \text{ \AA}$ και $c=3.563 \text{ \AA}$ [3]. Υπάρχουν δύο μονάδες V_2O_5 ανά μοναδιαία κυψελίδα. Η τοπική δομή όπως προαναφέρθηκε, αποτελείται από παραμορφωμένες τετραγωνικές πυραμίδες VO_5 τις οποίες σχηματίζουν τέσσερα οξυγόνα γύρω από το βανάδιο. Οι πυραμίδες αυτές έχουν ένα ισχυρό δεσμό $\text{V}=\text{O}$ μήκους $1.59 \text{ \AA}$ [4] στην κορυφή και τέσσερις ασθενέστερους $\text{V}-\text{O}$ στους οποίους συμμετέχουν τα οξυγόνα που αποτελούν τη βάση της πυραμίδας, με αποστάσεις από 1.78 έως $2.02 \text{ \AA}$. Μονάδες VO_5 ενωμένες με ακμές, σχηματίζουν αλυσίδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω μονάδων με κοινές κορυφές. Το άτομο οξυγόνου στην κορυφή της πυραμίδας βρίσκεται σε θέση trans ως προς το αντίστοιχο μιας άλλης πυραμίδας κατά μήκος του άξονα $-\text{O}=\text{V}---\text{V}=\text{O}---$. Η απόσταση $=\text{V}---\text{O}=\text{}$ είναι $2.81 \text{ \AA}$. Στο σχήμα 2.1 παριστάνεται αρχικά η τοπική δομή του (τετραγωνική πυραμίδα), με ενδείξεις για τις αποστάσεις των ατόμων οξυγόνου, αλλά και πιο μακροσκοπικά, η σύνδεση των πυραμίδων εν σειρά και σε επίπεδα, για τη δημιουργία της κρυσταλλικής μοριακής δομής [4, 5].

Σχήμα 2.1: Α. Διαμόρφωση της VO_5 τετραγωνικής πυραμίδας με ένδειξη των τριών διαφορετικών αποστάσεων V-O. (1) 1.585 Å, (2) 1.78 έως 2.02 Å και (3) 2.81 Å. Β. Αναπαράσταση της δομής του V_2O_5 τοποθετώντας τις πυραμίδες σε ζικ-ζακ διαμόρφωση.

Το σημείο τήξης του κρυσταλλικού V_2O_5 είναι 690°C και έχει μεγάλη σημασία η τιμή του, γιατί σχετίζεται άμεσα με την κινητικότητα του μεταλλοξειδίου όταν αυτό διασπείρεται πάνω σε μια επιφάνεια.. Έτσι, στη θερμοκρασία Tammann που ισούται με $T_{\text{Tammann}} = T_{\text{σημείο τήξης}}/2$, τα επιφανειακά άτομα αρχίζουν να διαχέονται [6]. Η θερμοκρασία Tammann λοιπόν για το V_2O_5 είναι 209°C . Αυτό σημαίνει ότι για θερμοκρασίες τυπικού καταλυτικού ενδιαφέροντος ($200\text{--}600^\circ\text{C}$), τα επιφανειακά V^{5+} είδη είναι πολύ ευκίνητα και έχουν τη δυνατότητα να διασπαρούν εύκολα πάνω σε επιφάνειες που δημιουργούν άλλα οξείδια [7].

2.1.2. Χρήση του βαναδίου στην κατάλυση

Το βανάδιο είναι ένα από τα πιο άφθονα μέταλλα στη γη αφού απαντάται σε 152 ορυκτά, σε ορισμένα σιδηρούχα μεταλλεύματα, καθώς και σε μερικά ακατέργαστα έλαια υπό μορφή οργανικών συμπλόκων, π.χ. σύμπλοκα V-porphyrin [5, 8]. Οι μεγαλύτερες πηγές βαναδίου είναι σιδηρο-μαγνήσιο-τιτανιούχα μεταλλεύματα από την Αυστραλία, Κίνα, Ρωσία και Νότια Αφρική. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή του είναι 38 000 τόνοι. Από αυτούς, το 80% χρησιμοποιείται σαν προσθήκη σε ατσάλι, καθώς το καθιστά ανθεκτικότερο σε θερμικές καταπονήσεις και κραδασμούς. Χρησιμοποιείται επίσης στη διαστημική τεχνολογία

και βιομηχανία αεροπλάνων, καθώς και σε κεραμικά υλικά και στην ηλεκτρονική. Η κυριότερη μη μεταλλουργική χρήση του βαναδίου είναι στην κατάλυση, η οποία αντιπροσωπεύει το 5% της παγκόσμιας παραγωγής του. Ο πίνακας 2.1 που ακολουθεί δίνει μια συνοπτική εικόνα των εφαρμοσμένων βιομηχανικά καταλυτικών διεργασιών με καταλύτες βασισμένους στο βανάδιο.

Καταλυτικές διεργασίες	Καταλύτης (κύριο συστατικό)
Οξείδωση του SO_2 σε SO_3 κατά την παραγωγή θειικού οξέος	V_2O_5
Οξείδωση του βενζολίου σε μαλεϊκό ανυδρίτη	V_2O_5
Οξείδωση του ναφθαλενίου σε φθαλικό ανυδρίτη	Οξείδια του V και Mo
Οξείδωση του βουτενίου σε φθαλικό ανυδρίτη	Οξείδια του V και P
Οξείδωση του ο-ξυλενίου σε φθαλικό ανυδρίτη	Οξείδια του V και Ti
Εκλεκτική αναγωγή των NO_x με NH_3	$V_2O_5-WO_3/TiO_2$

Πίνακας 2.1: Παραδείγματα κλασσικών βιομηχανικών καταλυτικών διεργασιών με χρήση καταλυτών βασισμένων στο βανάδιο.

Η σημασία του βαναδίου στην κατάλυση υπογραμμίζεται και από το παρακάτω γράφημα, το οποίο συνοψίζει τη βιβλιογραφία που αφορά σε μεταλλοξειδικούς καταλύτες [5, 9]. Τα νούμερα στον κατακόρυφο άξονα εκφράζουν το ποσοστό στη βιβλιογραφία καταλυτών του εκάστοτε οξειδικού καταλύτη. Το αποτέλεσμα αυτό προέρχεται από μια εκτενή ανάγνωση της σχετικής βιβλιογραφίας για την περίοδο 1967-2000.

Σχήμα 2.2: Σκιαγράφιση της καταλυτικής χρησιμότητας του βαναδίου όπως αυτή αποτυπώνεται από τη συχνότητα που εμφανίζεται στη σχετική βιβλιογραφία.

Βέβαια, οι επιστημονικές μελέτες που αφορούν στην καταλυτική δράση του βαναδίου, περιλαμβάνουν πολλές περισσότερες αντιδράσεις από αυτές που έχουν εφαρμοστεί βιομηχανικά και περιλαμβάνονται στον επόμενο πίνακα, μαζί με τις βιβλιογραφικές αναφορές εν συντομία.

Καταλυτική αντίδραση			Βιβλιογραφική αναφορά
Εκλεκτική οξείδωση αλκανίων αλκενίων	-		J.M. Lopez Nieto et. al., J. Catal. 189 (2000), 147 K. Wada et. al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998), 1771
Εκλεκτική αναγωγή του NO με NH ₃			Z.P. Zhu et. al., Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999), 229. H. Bosch, et. al., Appl. Catal. 25 (1986), 239 M.D. Amiridis et. al., J. Catal. 161 (1996), 247

Καταλυτική αντίδραση	Βιβλιογραφική αναφορά
Εκλεκτική οξείδωση της μεθανόλης σε φορμαλδεύδη	L. J. Burcham et. al., <i>Top. Catal.</i> 11 (2000), 85
Οξείδωση του SO ₂	J. P. Dunn et. al., <i>Appl. Catal. B: Environ.</i> 19 (1998), 103, <i>Catal. Today</i> 51 (1999), 301, <i>J. Catal.</i> 181 (1999), 233 O. B. Lapina et. al., <i>Catal. Today</i> 51, (1999), 469
Διάσπαση ισοπροπυλαλκοόλης	G. C. Bond et. al., <i>Faraday Discuss. Chem. Soc.</i> 87 (1989), 65
Οξείδωση αλειφατικών και αρωματικών υδρογονανθράκων	J. Huuhtanen et. al., <i>Appl. Catal. A: Gen.</i> 98 (1993), 159 B. I. Whittington et. al., <i>J. Phys. Chem.</i> 97 (1993), p. 1032
Μερική οξείδωση του μεθανίου σε φορμαλδεύδη	M. A. Banares et. al., <i>Catal. Today</i> 33 (1997), 73 A. Parmaliana et. al., <i>J. Chem. Soc., Chem. Comm.</i> (1993) 751 R. G. Herman et. al., <i>Catal. Today</i> 37 (1997), 1
Οξείδωση του υδρόθειου	K. T. Li et. al., <i>Catal. Lett.</i> 57, (1999), 77 M. J. Bagajewicz et. al., <i>Environ. Sci. Technol.</i> 22, (1998), 467
Οξειδωτική αφυδρογόνωση αλκανίων	A. Khodakov et. al., <i>J. Catal.</i> 181 (1999), 205 A. Christodoulakis et. al., <i>J. Catal.</i> 222, (2004), 293 K. Chen et. al., <i>J. Catal.</i> 186 (1999), 325 P. Concepcion et. al., <i>J. Mol. Catal. A: Chem.</i> 99 (1995), 173
Ισομερισμός του n-ξυλενίου	P. R. H. P. Rao et. al., <i>J. Catal.</i> 137 (1992), 225

Ολική οξείδωση βενζολίου	M. Vassileva et. al., <i>Appl. Catal.</i> 69 (1991), 221
Πολυμερισμός ολεφινών	S. Ishida et. al., <i>React. Kinet. Catal. Lett.</i> 46 (1992), 199
Απ'ευθείας μετατροπή μεθανίου σε αρωματικές ενώσεις	B. M. Weckhuysen et. al., <i>J. Catal.</i> 175 (1998), 338, <i>J. Catal.</i> 175 (1998), 347

Πίνακας 2.2: Ανασκόπηση καταλυτικών αντιδράσεων με χρήση υποστηριγμένων V_2O_5 καταλυτών, συγκεντρωμένων από τη βιβλιογραφία.

2.2 Χημεία του χρωμίου. Χρήση του στην κατάλυση

2.2.1. Χημεία του χρωμίου-μοριακή δομή των οξειδίων του.

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1794 από ένα Γάλλο χημικό, τον Louis-Nicholas Vauquelin ο οποίος μελετούσε ένα ορυκτό από τη Σιβηρία, τον “κόκκινο μόλυβδο” (γνωστός σήμερα ως κροκοϊτης - $PbCrO_4$) [10]. Κατόπιν, αναλύοντας ένα ορυκτό πράσινο σμαράγδι από το Περού, αναγνώρισε το ίδιο στοιχείο το οποίο και ονόμασε *χρώμιο*, από την ελληνική λέξη χρώμα, εξαιτίας των διαφορετικών χρωμάτων που έχει στις ενώσεις του. Ένα ή δύο χρόνια μετά, ο Γερμανός χημικός Tassaert δουλεύοντας στο Παρίσι, εντόπισε το χρώμιο σε ένα μέταλλευμα, τον χρωμίτη, $Fe(CrO_2)_2$, ο οποίος και αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή του έως και σήμερα.

Ανάμεσα στα επαμφοτερίζοντα μέταλλα της 3d σειράς του περιοδικού πίνακα, το χρώμιο παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον εξαιτίας της ποικιλίας των οξειδωτικών του καταστάσεων, αριθμών συναρμογής και μοριακής του δομής. Η διασαφήνιση των χρωμικών ειδών σε ανόργανες οξειδικές επιφάνειες είναι ένας δύσκολος στόχος που κρίνεται όμως ως θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση της συμπεριφοράς του χρωμίου στο περιβάλλον, σε κολλοειδή και σε χρωμικούς καταλύτες. Το χρώμιο περιέχεται πολύ συχνά σε ορυκτά και γεωχημικές εναποθέσεις και εξαιτίας της διάβρωσης απαντάται σαν επιφανειακό είδος, ή απελευθερώνεται

στην ατμόσφαιρα.. Από την άλλη μεριά, ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες βυρσοδεψίας, επιμεταλλώσεις, παραγωγή χρωστικών ουσιών και ως εκ τούτου βρίσκονται σε στερεά και υγρά απόβλητα. Όλα αυτά τα οξείδια του χρωμίου είναι υδατοδιαλυτά και είναι δυνατό να συμμετάσχουν σε πληθώρα αντιδράσεων στη διεπιφάνεια εδάφους-νερών. Το διαλελυμένο και ευκίνητο Cr^{VI} είναι ισχυρά τοξικό, λιγότερο δε είναι το Cr^{III} . Το MnO_2 είναι το φυσικά διαθέσιμο οξειδωτικό μέσο του Cr^{III} , ενώ το Cr^{VI} ανάγεται στο λιγότερο ευκίνητο Cr^{III} μέσω οργανικών συστατικών του εδάφους (αμινοξέα) και Fe^{2+} [11].

Τα κυριότερα οξείδια του χρωμίου είναι τα CrO_2 , CrO_3 και Cr_2O_3 αλλά έχουν αναφερθεί και κάποια ενδιάμεσα, τα Cr_3O_8 , Cr_2O_5 και Cr_5O_{12} . Στο κόκκινο ορθορομβικό CrO_3 οι κρύσταλλοι αποτελούνται από αλυσίδες τετραεδρικών ομάδων CrO_4 που ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο κορυφών [4]. Οι ομάδες αυτές χάνουν εύκολα άτομα οξυγόνου καθώς θερμαίνονται και μετασχηματίζονται σε χαμηλότερα οξείδια μέχρι το πράσινο Cr_2O_3 , το οποίο είναι και το πιο σταθερό θερμοδυναμικά και έχει δομή κορουνδίου ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Τα άτομα οξυγόνου στο Cr_2O_3 σχηματίζουν μια εξαγωνική διάταξη με τα άτομα του μετάλλου να καταλαμβάνουν τα 2/3 των οκταεδρικών διάκενων μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων [12]. Είναι δυνατό επίσης να παρουσιαστεί η δομή αυτή σαν μονάδες Cr_2O_3 τριγωνικής διπυραμίδας, όπου τα τρία άτομα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις θέσεις της βάσης και τα δύο άτομα Cr τις κορυφές [12]. Το καφέ-μαύρο CrO_2 έχει δομή ρουτιλίου, (παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.1.2) με τα μήκη δύο δεσμών Cr-O να είναι 1.88 Å και των άλλων τεσσάρων να είναι 1.92 Å [4]. Οι απεικονίσεις των δομών και των τριών οξειδίων του χρωμίου παρουσιάζονται αναλυτικά στο σχήμα 2.3.

Σχήμα 2.3: Α, Β. Δομή Cr_2O_3 Διακρίνονται τα τρία πρώτα ατομικά επίπεδα της επιφάνειας $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. Γ. Δομή CrO_2 Δ. Δομή CrO_3 [από αναφορές 4, 10, 12].

2.2.2. Χρήση του χρωμίου στην κατάλυση

Καταλύτες βασισμένοι σε χρώμιο συνθέτονται από οξείδια του χρωμίου υποστηριζόμενα σε ανόργανα οξείδια όπως διοξείδιο του πυριτίου, του αλουμινίου, ή σε μοριακούς ηθμούς. Χρώμιο σε διοξείδιο του πυριτίου (Cr/SiO_2) είναι ο πολύ γνωστός καταλύτης Phillips που χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, για την παρασκευή του πιο ευρέως χρησιμοποιούμενου πολυμερούς, του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) [11]. Επίσης χρωμικοί καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία πετροχημικών σε πληθώρα εφαρμογών, όπως στην αναμόρφωση της νάφθας (βαρέων κλασμάτων πετρελαίου), παραγωγή βουταδιενίου, μετατροπή του όρθο- σε πάρα- υδρογόνο κατά την παραγωγή υγρού υδρογόνου, καθαρισμός απαερίων

μηχανοκινούμενων μέσων, καθώς και απονίτρωση απαερίων με χρήση της SCR αντίδρασης [11, 13, 14]. Αυτές οι εφαρμογές είναι το αποτέλεσμα της υψηλής ενεργότητας των υποστηριγμένων καταλυτών χρωμίου κατά τις αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης υδρογονανθράκων, κυκλικές αντιδράσεις αφυδρογόνωσης παραφινών και αντιδράσεις πολυμερισμού ολεφινών.

Όσο αφορά στην αντίδραση καταλυτικής αναγωγής του NO από NH₃ (αντίδραση SCR), αυτή πραγματοποιείται κυρίως με χρήση V₂O₅/TiO₂ καταλυτών σε θερμοκρασίες 350-400⁰C. Για να είναι οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες ενεργοί, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα SCR πρέπει να είναι υψηλή, αυτό όμως έρχεται σε αντίθεση με την απαίτηση για χαμηλή θερμοκρασία των ηλεκτροστατικών δεξαμενών καθίζησης που έπονται στη διαδικασία απονίτρωσης καθώς και της μονάδας αποθείωσης στη συνέχεια. Η τοποθέτηση του αντιδραστήρα SCR ενδιάμεσα στη μονάδα αποθείωσης δίνει μια εναλλακτική λύση. Μια επιλογή επίσης είναι να τροφοδοτηθεί ο αντιδραστήρας SCR με αέριο μίγμα πλούσιο σε αιωρούμενη τέφρα και SO₂ (*high dust system*, παράγραφος 1.4.3), που όμως αυτό μειώνει τον χρόνο ζωής του καταλύτη και ως εκ τούτου απαιτεί 40% περισσότερο καταλύτη στον αντιδραστήρα για να έχει αυτός μια λογική χρονική διάρκεια χρήσης πριν αντικατασταθεί. Η άλλη επιλογή είναι η τοποθέτηση της μονάδας SCR μετά τη δεξαμενή ηλεκτροστατικής καθίζησης και τη μονάδα αποθείωσης. Αυτό έχει σαν συνέπεια την ανάγκη τοποθέτησης ενός προθερμαντή για την SCR αντίδραση, που μειώνει την αποτελεσματικότητα της συνολικής διεργασίας καθαρισμού των απαερίων. Και οι δύο επιλογές αυξάνουν το κόστος της συνολικής επένδυσης, με την πρώτη να αυξάνει και το λειτουργικό κόστος λόγω της αυξημένης ποσότητας καταλύτη που απαιτεί, κόστος που αντιπροσωπεύει το 40% του συνολικού κεφαλαίου επένδυσης [15]. Για την επίλυση αυτών των προβλημάτων η έρευνα πρέπει να επικεντρωθεί στην εύρεση καταλυτών που να είναι εξίσου ενεργοί με τους βαναδικούς καταλύτες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς και φθηνότεροι κατά την παρασκευή τους. Σε αυτό το σημείο οι υποστηριγμένοι καταλύτες χρωμίου φαίνονται να αξίζει να μελετηθούν, κυρίως μετά τις πολύ καλές αρχικές μελέτες δομής και ενεργότητας των καταλυτών από τις ερευνητικές ομάδες των Baiker και Curry-Hyde [15-19].

2.3 Αντίδραση SCR και ανταγωνιστικές αντιδράσεις. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας .

Οι πρώτες επιστημονικές συζητήσεις γύρω από την αντίδραση SCR υπέθεταν ότι το κύριο αντιδρών είναι το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το οποίο σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση (2) κατά την εκπομπή οξειδίων του αζώτου από παραγωγικές διαδικασίες καύσης

Σήμερα όμως έχει διαπιστωθεί ότι τα εκπεμπόμενα NO_x συνίστανται κατά 95% από NO και 5% από NO_2 . Οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν ότι η αντίδραση εκλεκτικής αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου από αμμωνία έχει την εξής στοιχειομετρία:

Μετά από πειράματα με χρήση ισότοπων αντιδρώντων, έχει υποστηριχθεί ότι και για καταλύτες ευγενών μετάλλων αλλά και για καταλύτες υποστηριγμένων οξειδίων ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$), τα δύο άτομα αζώτου του παραγόμενου N_2 προέρχονται ένα από το μονοξείδιο και το άλλο από την αμμωνία [20]. Καταλύτες υποστηριγμένου βαναδίου καταλύουν επίσης και την αντίδραση αναγωγής του NO_2 παρουσία οξυγόνου:

Απουσία οξυγόνου τώρα, η στοιχειομετρία της αντίδρασης (3) μεταβάλλεται σε:

Αυτή η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως η αντίθετη της αντίδρασης (1) συν την αντίδραση (3). Στην περίπτωση αυτή, τα τέσσερα μόρια αζώτου προέρχονται από την αντίδραση μεταξύ μονοξειδίου και αμμωνίας (αντίδραση 3) και το τελευταίο προέρχεται από δύο μόρια NO [20].

Η αντίδραση όμως μεταξύ της αμμωνίας και του NO μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω διαφορετικού “δρόμου” οδηγώντας σε σχηματισμό ανεπιθύμητου υποξειδίου του αζώτου (N₂O):

Γενικά πιστεύεται ότι κάτω από τυπικές SCR συνθήκες, δηλαδή αναλογία NH₃/NO περίπου 1, 4% κ.ο. οξυγόνο και T<400⁰C, η αντίδραση (3) κυριαρχεί για τους πιο ενεργούς καταλύτες [20]. Συμπερασματικά, η αντίδραση SCR πραγματοποιείται για εκλεκτικότητες σε N₂ σχεδόν 100% και αναλογία μετατρεπόμενων μορίων NO και NH₃ ίσο με ένα.

Μη εκλεκτική συμπεριφορά συμβαίνει όταν παράγονται και άλλα προϊόντα αντί του αζώτου (π.χ. N₂O μέσω της αντίδρασης 6), ή η αναλογία NO και NH₃ είναι μικρότερη της μονάδας. Αυτό δίνει τη δυνατότητα στην αμμωνία να μετατραπεί όχι μέσω της αντίδρασης (3), αλλά μέσω άλλων αντιδράσεων χρησιμοποιώντας το οξυγόνο και όχι το NO ως οξειδωτικό μέσο:

Η αντίδραση (7) βρίσκεται υπό εξέταση γιατί επιτρέπει την απομάκρυνση αμμωνίας μετά τον αντιδραστήρα SCR εάν υπάρχει διαφυγή της λόγω ύπαρξης περίσσειας στην τροφοδοσία, χωρίς να εισαχθούν άλλα αντιδραστήρια και χωρίς το σχηματισμό νέων ρυπαντών. Οι αντιδράσεις (7-9) έχει αποδειχθεί ότι πραγματοποιούνται κατά τη χρήση καταλυτών βασισμένων στα περισσότερα οξείδια των στοιχείων μετάπτωσης [20]. Γενικά, η αντίδραση (7) ευνοείται σε σχέση με την αντίδραση (9) σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ λόγω του θερμοδυναμικά πιο σταθερού χαρακτήρα του N₂ σε σχέση με τα N₂O και NO, είναι φανερό ότι οι αντιδράσεις (8) και (9) είναι παράλληλες και όχι σε σειρά με την αντίδραση (7). Όλες συμβαίνουν επίσης σε σειρά με την κύρια αντίδραση (3), παρόλο που έχουν ίδια ενδιάμεσα προϊόντα. Καταλύτες ενεργοί για την SCR αντίδραση, καταλύουν επίσης και την αντίδραση διάσπασης του τυχόν σχηματιζόμενου N₂O:

Από όλα τα προηγούμενα είναι φανερό ότι οι καταλύτες που πρέπει να χρησιμοποιηθούν είναι αυτοί που προωθούν την αντίδραση SCR (3) γρηγορότερα από τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις (6-9). Σε τυπικές συνθήκες αντίδρασης, η μετατροπή του NO είναι σχεδόν ολική για αναλογία $\text{NH}_3/\text{NO}=1$ για ένα θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του αντιδραστήρα 650-700K [20].

Κατά την SCR αντίδραση, οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν ότι συμβαίνει ρόφηση αμμωνίας πάνω στα καταλυτικά ενεργά κέντρα κυρίως μέσω δύο διαφορετικών τρόπων:

α) μοριακά ροφημένη αμμωνία, μέσω αλληλεπίδρασης με όξινες θέσεις τύπου Lewis σε μη κορεσμένα κατιόντα και

β) αμμωνία ροφημένη σαν κατιόν αμμωνίου (NH_4^+), μέσω αλληλεπίδρασης με όξινες θέσεις τύπου Brønsted σε επιφανειακά υδροξύλια.

Γενικά μπορεί να αναφερθεί ότι η εναπόθεση του ενεργού οξειδίου πάνω στον φορέα επιφέρει το σχηματισμό άμορφων ειδών, απομονωμένων αρχικά και πολυμερικών όσο αυξάνει η ποσότητα του οξειδίου, των οποίων η μοριακή δομή σχετίζεται άμεσα με την καταλυτική τους ενεργότητα και που η αποσαφήνισή της αποτελεί ακόμα και σήμερα αντικείμενο έρευνας. Τα είδη αυτά έχουν ανιχνευθεί με φασματοσκοπία υπερύθρου σε καταλύτες V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ και $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ [20]. Μοριακά ροφημένη αμμωνία μπορεί να υπάρχει σε επιφανειακά κέντρα VO^{2+} αλλά και Ti^{4+} , ενώ ροφημένη αμμωνία μέσω ενός υδρογόνου της έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία, αλλά θεωρείται ότι ροφείται ασθενώς και δεν είναι ενεργή κατά την αντίδραση SCR.

Πειράματα ^{15}N -NMR έδειξαν ότι ρόφηση σε όξινες θέσεις τύπου Lewis είναι κυρίαρχη σε καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Μια θέση χαρακτηρίζεται ως όξινη θέση τύπου Lewis (Lewis acid site) όταν μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από ένα άλλο είδος, κατ' αναλογία με τα οξέα κατά Lewis, ενώ μια θέση χαρακτηρίζεται ως όξινη θέση τύπου Brønsted (Brønsted acid site), όταν μπορεί εύκολα να παραχωρήσει ένα πρωτόνιο. Ο φορέας διοξειδίου του τιτανίου έχει οξύτητα τύπου Lewis, ενώ ιόντα αμμωνίου σχηματίζονται μόνο σε όξινες θέσεις τύπου Brønsted, δηλαδή θέσεις V-

ΟΗ. Τα δεδομένα αυτά συνηγορούν στο ότι οι θέσεις βαναδυλίων είναι όξινες θέσεις τύπου Lewis και μπορούν να μετατραπούν σε όξινες θέσεις τύπου Brønsted με ρόφηση μορίων νερού. Το παρακάτω σχήμα αναπαριστά τα προηγούμενα, με την υπόθεση ότι τα πολυμερικά βαναδικά είδη δεν ροφούν την αμμωνία μιας και είναι συντακτικά κορεσμένα, όπως θα διαπιστωθεί αργότερα.

Σχήμα 2.4: Α. Προτεινόμενοι τρόποι ρόφησης αμμωνίας σε καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$: a. ροφημένη NH_3 σε θέσεις Lewis Ti b. ροφημένη NH_3 μέσω ενός H σε οξειδικές θέσεις c. ροφημένη NH_3 σε θέσεις Lewis VO_2^{2+} d. ιόντα NH_4^+ σε βαναδικές θέσεις τύπου Brønsted **Β.** μετατροπή Lewis σε Brønsted θέσεις μέσω ρόφησης μορίων ύδατος.

Αυτή η παρατήρηση είναι σε συμφωνία με τα *in situ* Raman αποτελέσματα των Went et. al. [31, 32], που υποστηρίζουν ότι ρόφηση της αμμωνίας συμβαίνει σε θέσεις Ti^{4+} και V^{5+} των μονομερών βαναδικών ειδών (όπως φαίνεται από τη μετατόπιση της κορυφής *μόνο* των μονομερών) ενώ ενεργοποίηση της ροφημένης αμμωνίας και αναγωγή του βαναδίου συμβαίνει αντίθετα κυρίως στα πολυμερή $\text{V}_m\text{O}_{2.5m}$ είδη (m είναι ο αριθμός ατόμων βαναδίου στα είδη και είναι $m = 1-3$) τα

οποία και εμφανίζουν 10 φορές μεγαλύτερη ενεργότητα από τα μονομερή στους 500K.

2.4 Αντίδραση SCR, μηχανισμός και κινητικά δεδομένα. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας .

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις φαίνεται πως ο προσδιορισμός των ενεργών ειδών για την αντίδραση SCR είναι μια μάλλον πολύπλοκη υπόθεση. Έχουν γίνει λοιπόν προσπάθειες να διαλευκανθεί το αν τα ενεργά είδη είναι η μοριακά ροφημένη αμμωνία ή το ιόν αμμωνίου, αν το NO ροφείται τελικά στην καταλυτική επιφάνεια ή συμμετέχει από την αέρια φάση, αν σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα και ποια είναι αυτά και τελικά ποιες είναι οι ενεργές θέσεις του καταλύτη, τα V=O ή τα V-OH.

Εκτενείς λοιπόν φασματοσκοπικές και κινητικές μελέτες έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και αξίζει να αναφερθούμε σε μερικές από αυτές. Οι Ramis et. al. [20, 21] με φασματοσκοπία FTIR σε καταλύτες V_2O_5/TiO_2 και $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ παρατήρησαν ότι η κορυφή που αποδίδεται στη μοριακά ροφημένη αμμωνία ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) εξαφανίζεται γρηγορότερα από αυτή του ιόντος αμμωνίου ($\sim 1450\text{ cm}^{-1}$) κατά την προσθήκη NO στο αέριο μίγμα της αντίδρασης, ενώ παρατήρησαν ταυτόχρονο σχηματισμό νερού ($\sim 1630\text{ cm}^{-1}$). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με προγενέστερα πειράματα ρόφησης αμμωνίας που έδειξαν ότι η μοριακά ροφημένη αμμωνία είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή από το ιόν αμμωνίου. Επιπλέον, η κορυφή που αποδόθηκε κατά τη ρόφηση αμμωνίας σε είδη NH_2 , δεν σχηματίζεται κατά τη αντίδραση NH_3+NO . Έτσι ο Ramis θεωρεί ότι η αντίδραση προχωρεί μέσω της αλληλεπίδρασης μοριακά ροφημένης αμμωνίας μέσω των ειδών NH_2 , με NO, σχηματίζοντας H_2O και N_2 (δεν ανιχνεύεται με το IR). Μια νέα κορυφή αποδόθηκε στο σχηματισμό ενός ενδιάμεσου προϊόντος που προτάθηκε ότι είναι το NH_2NO . Αφού δεν υπήρξαν ενδείξεις για ρόφηση του NO στην καταλυτική επιφάνεια, η αντίδραση θεωρήθηκε ότι ακολουθεί μηχανισμό Eley-Rideal. Οι παρακάτω αντιδράσεις περιγράφουν τον προτεινόμενο μηχανισμό:

Συνοπτικά λοιπόν κατά τους Ramis et. al., η αμμωνία ροφείται σε ένα όξινο κέντρο τύπου Lewis ($\text{V}=\text{O}$) το οποίο ενεργοποιεί την αμμωνία και σχηματίζει ένα αμιδικό είδος NH_2 (11), ανάγοντας ταυτόχρονα το ενεργό κέντρο. Το ενεργοποιημένο αυτό αμιδικό είδος αντιδρά με αέριο NO , σχηματίζοντας ένα μικτό είδος NH_2NO (12), το οποίο διασπάται προς άζωτο και νερό (13). Στη συνέχεια, τα ανηγμένα ενεργά κέντρα του καταλύτη επανοξειδώνονται με αέριο οξυγόνο (14).

Μια απεικόνιση του μηχανισμού αυτού φαίνεται στο σχήμα 2.5 που ακολουθεί:

Σχήμα 2.5: Μηχανισμός αντίδρασης $\text{NH}_3\text{-NO}$ παρουσία οξυγόνου σε υποστηριγμένους βαναδικούς καταλύτες προτεινόμενος από τους Ramis et. al. [20, 21]

Παρόμοια πειράματα FTIR έχουν πραγματοποιήσει και οι Topsøe et. al. [22, 23] οι οποίοι έκαναν τις εξής παρατηρήσεις: Η αμμωνία ροφείται και ως μοριακά ροφημένη σε όξινες θέσεις Lewis, αλλά και ως ιόν αμμωνίου σε όξινες Brønsted θέσεις και ισχυρότερα ροφείται στις πρώτες. Η κάλυψη των Brønsted όξινων θέσεων κατά τη ρόφηση αμμωνίας σε περιβάλλον $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ είναι σχεδόν ίδια σε έκταση με την κάλυψη τους υπό το μίγμα της αντίδρασης, γεγονός που υποδεικνύει ότι η ρόφηση της αμμωνίας στα ενεργά κέντρα του καταλύτη δηλαδή στις Brønsted όξινες θέσεις (V-OH), μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα γρήγορο βήμα σε ισορροπία.

Η ρόφηση της αμμωνίας έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής του V=O δεσμού σε χαμηλότερες συχνότητες, δηλαδή την εξασθένιση του δεσμού. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι τα κέντρα V=O έχουν αναχθεί, πιθανότερα μέσω μεταφοράς (ή μερικής μεταφοράς), ενός ατόμου υδρογόνου από την αμμωνία στην καταλυτική επιφάνεια. Επιπλέον φάνηκε ότι κυρίως οι δεσμοί V=O των μονομερών ειδών (μέσω της κορυφής τους στα $\sim 2045 \text{ cm}^{-1}$) είναι αυτοί που μετασχηματίζουν τη ροφημένη αμμωνία σύμφωνα με την αντίδραση (17):

Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ σημαίνει ότι το ^{15}NO αρχικά δεν διασπάται και αλληλεπιδρά με το άζωτο της ροφημένης αμμωνίας, μέσω του ατόμου αζώτου του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι στο σχηματιζόμενο N_2 ένα άτομο αζώτου προέρχεται από την αμμωνία και το άλλο από το NO. Δεν παρατηρήθηκαν επίσης σημαντικά ποσά ροφημένου NO στην καταλυτική επιφάνεια, έτσι προτείνεται πάλι Eley-Rideal μηχανισμός

Συνοπτικά λοιπόν, η αμμωνία αρχικά ροφείται στα όξινα κέντρα V-OH και κατόπιν ενεργοποιείται από τα κέντρα V=O. Η αντίδραση της ενεργοποιημένης αμμωνίας με το NO οδηγεί στα προϊόντα της αντίδρασης και σε σχηματισμό νέων

όξινων κέντρων V-OH. Έτσι είναι επιτακτική η επανοξείδωση του καταλύτη. Συγκεντρώσεις αέριου οξυγόνου μεγαλύτερες από 1% κ.ο. είναι αρκετές για να φέρουν τον καταλύτη στην οξειδωμένη κατάσταση, συμβάλλοντας σε αύξηση της ενεργότητας.

Τέλος, το νερό ανταγωνίζεται την αμμωνία για ρόφηση σε όξινες θέσεις σύμφωνα με την αντίδραση (21):

Τα βήματα 16 και 21 λαμβάνουν χώρα στα όξινα κέντρα, (V^{5+} -OH), τα βήματα 18-20 στα οξειδοαναγωγικά (redox) ($V^{5+}=O$) επιφανειακά κέντρα του καταλύτη, ενώ το βήμα 17 συνδυάζει και τους δύο τύπους ενεργών κέντρων. Τα βήματα 16 και 21 βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία για τις όξινες θέσεις, ενώ στις οξειδοαναγωγικές θέσεις οι αντιδράσεις είναι είτε μονόδρομες (βήματα 18 και 20) είτε αντιστρεπτές (βήμα 19) αλλά δεν είναι εν γένει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η απεικόνιση του μηχανισμού αυτού φαίνεται στο σχήμα 2.6 που ακολουθεί:

Σχήμα 2.6: Μηχανισμός SCR αντίδρασης με παρουσία οξυγόνου σε V_2O_5/TiO_2 καταλύτες, μέσω δύο καταλυτικών κύκλων προτεινόμενος από τους Topsøe et. al. [22, 23]

Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί, εκτός από τους δύο προηγούμενους μηχανισμούς και άλλοι μηχανισμοί από διάφορες ερευνητικές ομάδες [24-36], μερικοί από τους οποίους συνοψίζονται στον πίνακα 2.3. Αξίζει επίσης να επισημανθεί ο μηχανισμός που προτάθηκε από τους U. Ozkan et. al. [36] και υποστήριξαν εν μέρει και οι A. Efstathiou και X. Verykios [35], σύμφωνα με τον οποίο τα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται πάνω στον καταλύτη βαναδίου κατά την αντίδραση είναι $V-OH_x$ ($x=1-3$) είδη, τα οποία είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης των $V=O$ και $V-OH$ επιφανειακών κέντρων με την NH_3 . Τα κριτήρια όμως που πρέπει να πληρούν οι προτεινόμενοι μηχανισμοί συνοψίζονται στα εξής:

1. η στοιχειομετρία της SCR αντίδρασης είναι αυτή που αποδίδεται από την εξίσωση (3)
2. Κατά το σχηματισμό του N_2 το ένα άτομο προέρχεται από την NH_3 και το άλλο από το NO
3. Δεν σχηματίζεται N_2O ως ενδιάμεσο προϊόν
4. Ο μηχανισμός είναι οξειδοαναγωγικού τύπου, γιατί το αέριο O_2 οξειδώνει την επιφάνεια που έχει αναχθεί από τα υπόλοιπα αντιδρώντα.

Κάτω από αυτούς τους αποδεκτούς γενικούς περιορισμούς, ο μηχανισμός που προτάθηκε από τον Marangozis et. al. [24] είναι αντίθετος με τα σημεία 2 και 3 και έτσι δεν θεωρείται πιθανός. Στα πλαίσια επίσης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, το μεγαλύτερο ποσοστό των προτεινόμενων μηχανισμών δεν μπορεί να γίνει αποδεκτό. Η αντίδραση (3) είναι όντως μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, όπου το αναγωγικό μέσο NH_3 (με το άζωτο σε οξειδωτική κατάσταση -3) και τα δύο οξειδωτικά μέσα NO και O_2 (με το άζωτο σε οξειδωτική κατάσταση $+2$ και το οξυγόνο μηδέν αντίστοιχα), αντιδρούν προς σχηματισμό N_2 και H_2O (με το άζωτο σε οξειδωτική κατάσταση μηδέν και το οξυγόνο σε οξειδωτική κατάσταση -2 αντίστοιχα). Ο πιο εύκολος λοιπόν τρόπος για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, είναι να αναχθούν τα δύο οξειδωτικά μέσα (NO και O_2 , ή καλύτερα NO και το οξειδωμένο καταλυτικό κέντρο) από το αναγωγικό μέσο. Μια απλή υπόθεση είναι η αμμωνία να πάρει πρώτα ένα ηλεκτρόνιο από το οξειδωμένο καταλυτικό κέντρο και να δημιουργηθεί έτσι ένα ενεργοποιημένο είδος και κατόπιν δύο ηλεκτρόνια από το NO [20]. Αυτές οι προτάσεις ακολουθούνται μόνο από τους μηχανισμούς των Ramis και Topsøe et. al.

Αντιδρών είδος		Ενδιάμεσο είδος	Καταλύτης	Προτεινόμενο ενεργό είδος	Αναφορά
Από NH ₃	Από NO				
NH ₄ ⁺	O-N-O 	Σύμπλοκο συνδεδεμένο μέσω H	V ₂ O ₅		Takagi et. al. [25]
NH ₄ ⁺	NO (g)		V ₂ O ₅	$\begin{array}{cc} \text{O} & \text{OH} \\ & \\ \text{-O-V-O-V-O-} \end{array}$	Inomata et. al. [26]
$\begin{array}{c} \text{O-NH}_2 \\ \\ \text{V} \end{array}$	NO (g)		V ₂ O ₅ /υποστ.	$\begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{-O-V-O-V-O-} \end{array}$	Janssen et. al. [27]
NH ₄ ⁺	NO (g)		V ₂ O ₅	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{V} \end{array} + \text{V-O-V}$	Gasior et. al. [28]
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{V} \end{array}$	NO (g)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{NO} \\ \\ \text{V} \end{array}$	V ₂ O ₅ /TiO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{V} \end{array}$	Ramis et. al. [29]
NH ₃ ads	N ₂ O ads		V ₂ O ₅ /υποστ.		Marangozis et. al. [24]
NH ₂	NO ads		V ₂ O ₅ /TiO ₂	Lewis θέσεις	Went et. al. [30, 31, 32]
$\begin{array}{cc} \text{O}^- & \text{H}_3\text{N}^+ & \text{HO} \\ & & \\ \text{V} & & \text{V} \end{array}$	NO(g)	$\begin{array}{cc} \text{O}^- & \text{H}_3\text{N-N=O} & \text{HO} \\ & & \\ \text{V} & & \text{V} \end{array}$	V ₂ O ₅ /TiO ₂	$\begin{array}{cc} \text{O} & \text{HO} \\ & \\ \text{-V-} & \text{-V-} \end{array}$	Topsøe et. al. [22, 23]
NH ₄ ⁺	$\begin{array}{c} \text{O-NO}_2 \\ \\ \text{V}^{4+} \end{array}$	NH ₄ NO ₂	V ₂ O ₅ /TiO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{V}^{5+} \end{array}$	Kantcheva et. al. [33]
NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻		V ₂ O ₅ /ZrO ₂		Indovina et. al. [34]

Πίνακας 2.3: Προτεινόμενοι στη βιβλιογραφία μηχανισμοί για την SCR αντίδραση σε βαναδικούς καταλύτες.

Ένας άλλος πιθανός “δρόμος” για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση είναι να οξειδωθεί το ένα οξειδωτικό μέσο (NO) από το άλλο, (O₂ ή το οξειδωμένο καταλυτικό κέντρο) προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου είδους. Το είδος αυτό θα φέρει το άζωτο σε οξειδωτική κατάσταση +3 (π.χ. NO₂⁻, ή NO⁺) και αργότερα θα οξειδώσει την αμμωνία σε ½ N₂, κρατώντας το υπόλοιπο ½ N₂ για τον εαυτό του. Με γνώμονα όμως την ασθενή ρόφηση του NO στην καταλυτική επιφάνεια των βαναδικών καταλυτών, όπως προκύπτει από τις σχετικές φασματοσκοπικές μελέτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και την παρούσα εργασία, μηχανισμοί που υποδηλώνουν οξείδωση του NO μάλλον δεν είναι πιθανοί κατά την SCR αντίδραση σε βαναδικούς καταλύτες. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι πιο πιθανοί σε καταλύτες με βάση Cu, όπως προτείνουν οι Centi et. al. [35].

Τέλος, όσο και αν οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν ότι η αντίδραση SCR προχωρεί μέσω ισχυρά ροφημένης αμμωνίας και αερίου (ή ασθενώς ροφημένου) NO, το θέμα αν οι όξινες θέσεις τύπου Lewis ή αν οι όξινες θέσεις τύπου Brønsted είναι οι ενεργές θέσεις του καταλύτη, είναι ακόμα ανοιχτό μιας και τα αποτελέσματα των Ramis et. al. και Topsøe et. al. είναι αντίθετα. Μια άλλη ερώτηση που ίσως να βοηθήσει στην αποσαφήνιση του μηχανισμού, είναι αν η αντίδραση SCR χρειάζεται ένα ή περισσότερα ενεργά κέντρα για να πραγματοποιηθεί. Οι Wachs et. al. [38] σε V₂O₅-WO₃/TiO₂ καταλύτες, θεωρούν απαραίτητη την ύπαρξη δύο γειτονικών κέντρων, ενός βαναδικού οξειδοαναγωγικού κέντρου και ενός γειτονικού όξινου, μη αναγόμενου μεταλλικού κέντρου, αποτέλεσμα που συμφωνεί περισσότερο με τον μηχανισμό του Topsøe.

Όσο αφορά στις κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν την αντίδραση SCR, έχουν προταθεί επίσης διάφορες, βασιζόμενες είτε σε εμπειρικές εκφράσεις, είτε σχετίζονται με τους προηγούμενως αναφερθέντες μηχανισμούς και γενικά περιλαμβάνουν τα εξής:

Η μετατροπή του NO έχει υποτεθεί ότι εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων C_{NO}, C_{NH₃} και C_{O₂} αλλά και από τη συγκέντρωση του νερού C_{H₂O}, το οποίο είναι προϊόν της αντίδρασης αλλά και πολλές φορές συμμετέχει στα αντιδρώντα υπό μορφή υγρασίας. Έτσι η παρακάτω εμπειρική κινητική εξίσωση χρησιμοποιήθηκε για να επαληθεύσει τα κινητικά δεδομένα

$$r_{\text{NO}} = k_c C_{\text{NO}}^a C_{\text{NH}_3}^b C_{\text{O}_2}^c C_{\text{H}_2\text{O}}^d \quad (2-1)$$

Η τάξη της αντίδρασης σε σχέση με το NO, α, έχει μετρηθεί από πολλούς ερευνητές και κάποιοι υποστηρίζουν ότι είναι ίση με τη μονάδα για καταλύτες βασισμένους σε οξειδίο του βαναδίου [24, 26, 39] ενώ άλλοι υποστηρίζουν ότι είναι μικρότερη από τη μονάδα συγκεκριμένα μεταξύ 0.5-0.8 [40]. Σε περίσσεια οξυγόνου και εν απουσία υγρασίας από τη τροφοδοσία ή με παρουσία υγρασίας που ξεπερνά το 5%, η εξάρτηση του ρυθμού από το οξυγόνο και το νερό μπορεί να παραβλεφθεί. Έτσι σύμφωνα με τους Inomata et. al [26] και τους Wong και Nobe [41] έχοντας αναλογία $\text{NH}_3/\text{NO} \geq 1$, η εξίσωση 2-1 καταλήγει στην

$$r_{\text{NO}} = k_c C_{\text{NO}} \quad (2-2)$$

που σημαίνει ότι η τάξη της αντίδρασης σε σχέση με την αμμωνία είναι ίση με το μηδέν. Αντικρουόμενα αποτελέσματα προκύπτουν από τη μελέτη επίδρασης του οξυγόνου στον ρυθμό της αντίδρασης, με τιμές που κυμαίνονται από 0-0.5 [20, 24, 42], όμως η πλειοψηφία των ερευνητών το εξαιρούν λόγω της μεγάλης του περίσσειας κατά την αντίδραση SCR. Σε κάθε περίπτωση, όλοι συμφωνούν ότι το οξυγόνο συμμετέχει στην επανοξείδωση του καταλύτη μέσω ενός μηχανισμού τύπου Mars-van-Krevelen, δηλαδή ενός τύπου οξειδοαναγωγής (redox). Εάν αυτό ισχύει, τότε το οξυγόνο δεν αντιδρά ούτε με την αμμωνία ούτε με το NO και αυτό αποτελεί μια σημαντική πληροφορία για την εξαγωγή του μηχανισμού της αντίδρασης. Από την άλλη μεριά, το νερό είναι προϊόν της αντίδρασης και αλληλεπιδρά έντονα με την καταλυτική επιφάνεια μεταβάλλοντας τη δομή των επιφανειακών ειδών [20, 43] και δρα παρεμποδιστικά κατά την αντίδραση SCR (τιμές δ αρνητικές), επίδραση που δεν είναι τόσο έντονη κατά τις εργοστασιακές συνθήκες λειτουργίας όπου η συγκέντρωση της υγρασίας στη τροφοδοσία ξεπερνά το 5% κ.ο. [20]. Η παρεμποδιστική δράση του έχει ερμηνευθεί ως αποτέλεσμα της ανταγωνιστικής του ρόφησης με την αμμωνία στα ίδια καταλυτικά κέντρα. Επίσης, οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν ότι το νερό βελτιώνει την εκλεκτικότητα του καταλύτη σε $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ καταλύτες, π.χ. εμποδίζει το σχηματισμό N_2O [20].

Όσο αφορά στους καταλύτες χρωμίου, έχουν και αυτοί αποδειχθεί εξίσου ενεργοί κατά την αντίδραση SCR [15-19, 44]. Έχει αποδειχθεί ότι η συγκεκριμένη χρωμική οξειδική φάση παίζει μεγάλο ρόλο στις καταλυτικές ιδιότητες. CrOOH , CrO_2 και Cr_2O_3 υποστηριγμένα σε TiO_2 επέδειξαν διαφορετική καταλυτική

ενεργότητα και εκλεκτικότητα κατά την αντίδραση αναγωγής του NO από NH₃, με το άμορφο Cr₂O₃/TiO₂ να εμφανίσει τις καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες [44]. Ακόμα και μη υποστηριγμένοι χρωμικοί καταλύτες αποδείχθηκαν ενεργοί για την SCR αντίδραση, με το άμορφο οξείδιο του χρωμίου να επιδεικνύει ολική μετατροπή του NO και σχεδόν 100% εκλεκτικότητα σε N₂ σε θερμοκρασία 155⁰C, ενώ το ανάλογο κρυσταλλικό οξείδιο εμφάνισε μετατροπή μόνο 15% στην ίδια θερμοκρασία και ~33% εκλεκτικότητα σε N₂, με το υπόλοιπο να μετατρέπεται σε N₂O [16]. Επιπροσθέτως, υποστηρίχθηκε ότι η ύπαρξη αμμωνίας ροφημένης σε όξινης θέσεις τύπου Brønsted, είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την αναγωγή του NO από NH₃ σε CrO_x/TiO₂ καταλύτες [19]. Οι Duffy et. al. [45] με πειράματα ανταλλαγής ισοτόπων, πρότειναν το ακόλουθο μοντέλο για το σχηματισμό N₂ και N₂O σε άμορφο και κρυσταλλικό οξείδιο του χρωμίου:

όπου τα NH είδη σχηματίζονται μετά από διάσπαση των NH₂ ειδών και Cr^I αντιπροσωπεύει ένα ανηγμένο χρωμικό κέντρο. Ο μηχανισμός αυτός θεωρείται όμως αρκετά υποθετικός αφού δεν έχει συνδυαστεί με κανενός είδους φασματοσκοπικά δεδομένα μοριακής δομής.

2.5 Τρόποι ανίχνευσης της δομής των καταλυτών με φασματοσκοπία δόνησης (Raman και IR (υπερύθρου)).

Από τις διάφορες πειραματικές φασματοσκοπικές μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της δομής καταλυτικών συστημάτων όπου ένα μεταλλοξείδιο διασπείρεται πάνω σε ένα πορώδη φορέα [46], οι φασματοσκοπίες Raman και IR είναι οι πιο ευρεία χρησιμοποιούμενες αλλά και αλληλοσυμπληρούμενες [46, 47]. Οι εντάσεις των κορυφών σε ένα φάσμα IR εξαρτώνται από τη μεταβολή της διπολικής ροπής η οποία πηγάζει από τη μεταβολή της μοριακής γεωμετρίας κατά τη διάρκεια της υπό μελέτη δόνησης, ενώ οι εντάσεις των κορυφών Raman εξαρτώνται από τη μεταβολή της πολωσιμότητας κατά την υπό μελέτη δόνηση. (βλ. Κεφάλαιο 3). Έτσι, δεσμοί που έχουν ιονικό χαρακτήρα τείνουν να δίνουν υψηλές κορυφές στο IR ενώ δεσμοί που έχουν ομοιοπολικό χαρακτήρα δίνουν υψηλής έντασης κορυφές Raman. Τα φάσματα IR ($700\text{-}1100\text{cm}^{-1}$) και Raman ($100\text{-}1100\text{cm}^{-1}$) μερικών οξειδικών φορέων παρουσιάζονται στο σχήμα 2.7 Α. και Β. αντίστοιχα [47].

Σχήμα 2.7: Φάσματα οξειδικών φορέων ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 και Al_2O_3 σε οξειδωτικές συνθήκες καταγεγραμμένα στους 500°C . Α. φάσματα IR Β. φάσματα Raman

Τα οξείδια του αλουμινίου, τιτανίου και ζirkονίου έχουν πολύ ισχυρά σήματα στα φάσματα IR στην περιοχή κάτω από τα 1000, 950 και 800 cm^{-1} αντίστοιχα, εξαιτίας του ισχυρά ιονικού χαρακτήρα των δεσμών M-O. Το οξείδιο του πυριτίου εμφανίζει μια υψηλή κορυφή στο φάσμα IR στα 800 cm^{-1} και επάνω από 1000 cm^{-1}

καθώς και κάτω από 700cm^{-1} , επίσης λόγω του ιονικού χαρακτήρα του δεσμού Si-O. Σε αντίθεση, τα φάσματα Raman των εν λόγω οξειδίων δίνουν πολύ ασθενή σήματα στην περιοχή των $700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ γεγονός που καθιστά τη φασματοσκοπία Raman ιδανική για την ανίχνευση της δομής των ενεργών επιφανειακών ειδών που εναποτίθενται πάνω στους φορείς αυτούς. Επιπροσθέτως, τα οξείδια του πυριτίου και αλουμινίου δεν δίνουν ισχυρές Raman κορυφές σε όλη την περιοχή των $100\text{-}1100$ κυματαριθμών λόγω του ισχυρά ιονικού χαρακτήρα τους, ενώ τα οξείδια του τιτανίου και του ζirkονίου εμφανίζουν ισχυρές Raman κορυφές κάτω από τους 700 κυματαριθμούς επειδή οι δεσμοί M-O σε αυτά έχουν μερικώς ομοιοπολικό χαρακτήρα. Σε κάθε περίπτωση όμως, η φασματοσκοπία Raman κρίνεται η καταλληλότερη για την ανίχνευση της μοριακής δομής των επιφανειακών ειδών του βαναδίου (ή χρωμίου) της παρούσας εργασίας, λόγω του ασθενούς σήματος Raman του φορέα στην περιοχή $100\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ όπου ανιχνεύονται οι δονήσεις των σχηματιζόμενων δεσμών (M=O, M-O, M-O-M, με M=V ή Cr).

2.6 Μοριακές δομές των επιφανειακών ειδών. Μονο-όξο, πολυ-όξο, μονομερή και πολυμερή βαναδικά είδη.

Η δομή των επιφανειακών ειδών στα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα είναι δυνατό να βασισθεί σε συμπεράσματα -μέσω φασματοσκοπιών Raman και IR- που έχουν προκύψει από τη μελέτη σχετικών ομογενών (bulk) ενώσεων. Τα ορθοβαναδικά άλατα με κατιόντα αλκάλια ή αλκαλικές γαίες π.χ., κυρίως αποτελούνται από σχεδόν τέλεια τετραεδρικά οξοανιόντα $[\text{MO}_4]^{n-}$ με τέσσερις ίσους M-O δεσμούς (σχήμα 2.8-A.). Ένα τέτοιο ανιόν ανήκει στην συμμετρική ομάδα T_d και η θεωρία ομάδων προβλέπει από τα εννέα “εσωτερικά” και έξι “εξωτερικά” είδη δονήσεων, η συμμετρική δόνηση τάσης (ν_1) και η συμμετρική δόνηση παραμόρφωσης (ν_2) να είναι Raman ενεργές με την τελευταία να είναι διπλά εκφυλισμένη, ενώ οι αντίστοιχες αντισυμμετρικές δονήσεις (ν_3 και ν_4) να είναι Raman και IR ενεργές και τριπλά εκφυλισμένες [48]. Έτσι λόγω του μήκους των V-O δεσμών καθώς και τις συζεύξεις μεταξύ των τεσσάρων ειδών δονήσεων, τα φάσματα Raman των τετραεδρικών οξοανιόντων αναμένεται να δίνουν τέσσερις

κορυφές στην περιοχή των $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ με πιο ισχυρή την συμμετρική δόνηση τάσης.

Μια τέτοια γεωμετρική διάταξη είναι δύσκολο να υπάρχει πάνω στην επιφάνεια ενός φορέα, όπου κάποια ασυμμετρία είναι αναπόφευκτη. Γι' αυτό τον λόγο, αναμένεται πως κάποια άτομα οξυγόνου θα βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του φορέα και τα υπόλοιπα θα βρίσκονται πιο πάνω από αυτόν. Η απόσταση βαναδίου–οξυγόνου σε αυτούς τους δεσμούς κατά συνέπεια θα είναι μικρότερη. Έτσι, εάν δύο οξυγόνα είναι ενωμένα με τον φορέα, τότε η διάταξη χαμηλώνει σε συμμετρία και γίνεται C_{2v} , με τα οξοανιόντα να ονομάζονται “δυ-όξο” μιας και δύο θα είναι οι δεσμοί που θα εκτείνονται πάνω από την επιφάνεια του φορέα (σχήμα 2.8-B), ενώ εάν διατηρηθεί η τετραεδρική διάταξη με τρία οξυγόνα πάνω στην επιφάνεια του φορέα και ένα διπλό δεσμό να εκτείνεται πάνω από αυτή (σχήμα 2.8-Γ), η συμμετρία χαμηλώνει σε C_{3v} και έχουμε σχηματισμό “μονο-όξο” βαναδικών ειδών.

Σχήμα 2.8: Α. μονομερή τετραεδρικά βαναδικά είδη. Οι τέσσερις V-O δεσμοί είναι ίσοι και η O-V-O γωνία είναι περίπου 109° . Ομάδα συμμετρίας T_d Β. παραμορφωμένα τετραπλά συναρμοσμένα βαναδικά είδη, δι-όξο είδη, με ομάδα συμμετρίας C_{2v} . Γ. παραμορφωμένα τετραπλά συναρμοσμένα βαναδικά είδη, μονο-όξο είδη, με ομάδα συμμετρίας C_{3v} .

Άλατα που τα τετραεδρικά οξοανιόντα συμπυκνώνονται μέσω ενός ατόμου οξυγόνου παίρνουν το πρόθεμα πυρο- (για διμερή) και μέτα- (για πολυμερή είδη). Έτσι τα οξοανιόντα -όταν δεν εμφανίζονται άλλα φαινόμενα συμπύκνωσης- εμφανίζουν τελικούς V-O δεσμούς (έξι συνολικά για τα διμερή πυρο-βαναδικά και δύο ανά άτομο βαναδίου για τα πολυμερή μετα-βαναδικά είδη) αλλά και γεφυρωτικούς V-O-V δεσμούς. Αυτές οι γέφυρες είναι συνήθως κεκαμμένες αλλά υπάρχει και περίπτωση να είναι ευθείες, όπως στο $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Οι δονήσεις των

γεφυρωτικών οξυγόνων είναι δυνατόν να διαχωριστούν από αυτές των μονομερών ειδών, αφού στο φάσμα Raman εμφανίζονται σε διαφορετική περιοχή κυματαριθμών. Συγκεκριμένα, η αντισυμμετρική δόνηση τάσης των γεφυρωτικών οξυγόνων στους V-O-V δεσμούς εμφανίζεται γενικά στην περιοχή των $700\text{--}850\text{cm}^{-1}$ ενώ οι συμμετρικές δονήσεις τάσης και κάμψης εμφανίζονται στην περιοχή $700\text{--}500\text{cm}^{-1}$. Όμως οι αντισυμμετρικές δονήσεις των γεφυρωτικών οξυγόνων είναι δυνατό να συμπίσουν σε ένα φάσμα Raman με τις συμμετρικές δονήσεις τελικών δεσμών V-O σε σχεδόν τέλεια τετραεδρικά είδη, πχ. το πυροβαναδικό $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ και αντίστοιχα το ορθοβαναδικό $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$. Στην περίπτωση αυτή σαφής διαχωρισμός γίνεται στο φάσμα IR όπου στην περιοχή των 550cm^{-1} δεν ανιχνεύεται καμία κορυφή για τα ορθοβαναδικά είδη, ενώ τα πυροβαναδικά εμφανίζουν κορυφή λόγω της συμμετρικής παραμόρφωσης της γέφυρας V-O-V. Τέλος, τα πυροβαναδικά και τα μεταβαναδικά είδη είναι δυνατό να διαχωριστούν και να ανιχνευθούν μελετώντας ένα φάσμα Raman, γιατί κάποιος ή και όλοι από τους τελικούς δεσμούς βαναδίου-οξυγόνου είναι γενικά σημαντικά μικρότεροι από τους γεφυρωτικούς δεσμούς βαναδίου-οξυγόνου-βαναδίου. Έτσι τα πυροβαναδικά ανιόντα στο $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ μπορούν να θεωρηθούν διμερή μονο-όξο είδη, ενώ τα μεταβαναδικά ανιόντα στα KVO_3 , NH_4VO_3 και $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ μπορούν να θεωρηθούν πολυμερή δυ-όξο είδη.

Το πεντασθενές βανάδιο, όπως και τα εξασθενή μολυβδαίνιο και βολφράμιο, (αλλά και το τετρασθενές βανάδιο και πεντασθενές μολυβδαίνιο) μπορούν να συμμετάσχουν σε άλατα ως αμέταλλα (ανιόντα), όπου π.χ. βαναδικό οξύ ενώνεται με υδροξείδια μετάλλων, αλλά και ως μέταλλα, όπου τα δικά τους “υδροξείδια” ενώνονται με οξέα. Σ’ αυτή την περίπτωση τα περισσότερα σχηματιζόμενα άλατα, περιέχουν το μέταλλο (εδώ βανάδιο) συνδεδεμένο με ένα άτομο οξυγόνου μέσω ενός ισχυρού V=O διπλού δεσμού (κατιόντα βαναδυλίου). Έτσι, εκτός του διπλού V=O δεσμού, σχηματίζονται άλλοι τέσσερις ισότιμοι δεσμοί οι ονομαζόμενοι ισημερινοί (equatorial) δεσμοί, που έχουν ενδιάμεσο μήκος και ένας μεγάλου μήκους έκτος δεσμός (σχήμα 2.9-B). Η διάταξη αυτή συχνά αναφέρεται ως οκταεδρική, πιο σωστά όμως πρέπει να αναφέρεται ως τετραγωνικά παραμορφωμένη οκταεδρική. Καθαρά οκτάεδρα (σχήμα 2.9-A) είναι δύσκολο να σχηματιστούν πάνω σε μια καταλυτική επιφάνεια, έχουν όμως παρατηρηθεί σε περοβσκίτες τύπου M_2MgWO_6 (M=Sr, Ba), ενώ στο φάσμα Raman δεν παρατηρούνται κορυφές πάνω από τα 900cm^{-1} , συνηγορώντας στην απουσία διπλών M=O δεσμών.

Σχήμα 2.9: Τυπικές διαμορφώσεις πενταπλά και εξαπλά συναρμοσμένων ειδών M (M=V, Mo, W). Α. συμμετρική οκταεδρική διάταξη, με ομάδα συμμετρίας O_h (αριθμός συναρμογής 6). Β. παραμορφωμένη “οκταεδρική” διάταξη σε ένα άτομο μεταλλυλίου, ομάδα συμμετρίας C_{4v} (αριθμός συναρμογής 6). Γ. τετραγωνική πυραμιδική διάταξη σε ένα άτομο μεταλλυλίου, ομάδα συμμετρίας C_{4v} (αριθμός συναρμογής 5). Στα Β. και Γ. οι ισημερινοί δεσμοί είναι ίσοι.

Σε κάθε περίπτωση, η συμμετρική δόνηση του διπλού V=O δεσμού είναι Raman αλλά και IR ενεργή και εμφανίζεται στο φάσμα Raman ως μια ισχυρή κορυφή σε υψηλούς κυματαριθμούς. Η έντασή της είναι ισχυρή και στο Raman και στο IR και εμφανίζεται στους ίδιους κυματαριθμούς και στους δύο τύπους φασμάτων. Έτσι για τα επιφανειακά είδη ένας τρόπος χαρακτηρισμού τους ως μονομερών μονο-όξο ειδών, είναι η εμφάνιση μιας ισχυρής κορυφής στους ίδιους κυματαριθμούς στο Raman και στο IR. Για τα ομογενή είδη, δεν είναι τόσο εύκολος ο διαχωρισμός λόγω συζεύξεων των δονήσεων τάσης διαφορετικών μοριακών μονάδων που απαρτίζουν την μοναδιαία κυψελίδα. Η συμμετρία αυτή (σχήμα 2.9-B) υιοθετείται σε πολλές βαναδυλικές ενώσεις, π.χ. vanadyl acetylacetonate, όπου ο V=O δεσμός εμφανίζεται στα $1000-950\text{ cm}^{-1}$ και η θέση του εξαρτάται από το πόσο βασικός είναι ο έκτος συναρμοστής. Διάταξη τετραγωνικής πυραμίδας (σχήμα 2.9-Γ), υιοθετείται από ενώσεις του Mo π.χ. φθορίδια του μολυβδενυλίου ($F_4\text{-Mo=O}$). Παρόμοια, στο χλωριούχο βαναδύλιο (VOCl_3) σχηματίζεται ένας ισχυρός διπλός V=O δεσμός και τρεις δεσμοί V-Cl μεγαλύτερο μήκους. Αυτή η διάταξη (σχήμα 2.8-Γ) ονομάζεται παραμορφωμένη τετραεδρική διάταξη, όμως ακριβέστερα έπρεπε να αναφέρεται ως τριγωνική πυραμιδική διάταξη, ομάδας συμμετρίας C_{3v} . Εδώ ο δεσμός V=O εμφανίζεται στο φάσμα Raman στα 1035 cm^{-1} . Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η διάταξη είναι συντακτικά ακόρεστη, γιατί το βανάδιο στα βαναδυλικά είδη “προτιμά” να είναι πενταπλά ή εξαπλά συναρμοσμένο. Γι’ αυτό

στις καταλυτικές επιφάνειες τα βαναδικά είδη θεωρούνται ότι έχουν διάταξη τριγωνική πυραμιδική, μιας και έχουν τη δυνατότητα συναρμογής - ρόφησης μορίων αερίων.

Μονομερή δι-όξο βαναδικά είδη είναι δύσκολο να σχηματισθούν. Αναφέρονται μόνο τα ιόντα $[\text{O}_2\text{VCl}_2]^-$, $[\text{O}_2\text{VF}_2]^-$ και το μόριο O_2MoCl_2 . Στην περίπτωση αυτή, έχουν διάταξη παραμορφωμένη τετραεδρική και ανήκουν στην ομάδα συμμετρίας C_{2v} . Οι δονήσεις των δύο διπλών $\text{V}=\text{O}$ δεσμών εμφανίζουν σύζευξη, έτσι η συμμετρική δόνηση τάσης είναι Raman και IR ενεργή, αλλά είναι ισχυρή σε ένταση μόνο στο Raman και η αντισυμμετρική δόνηση τάσης είναι και αυτή Raman και IR ενεργή, αλλά είναι ισχυρή σε ένταση μόνο στο IR. Η απόσταση των δύο κορυφών είναι περίπου 10 cm^{-1} .

Από την άλλη μεριά, διμερή μονο-όξο είδη έχουν καλά χαρακτηριστεί. Από τις ενώσεις του βαναδίου, η ένωση $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ που χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την οξείδωση του βουτανίου, αποτελείται από δύο παραμορφωμένα οκτάεδρα με κοινές πλευρές (σχήμα 2.10-A). Η δόνηση τάσης του $\text{V}=\text{O}$ δεσμού δίνει μια έντονη κορυφή στο φάσμα Raman στα 930 cm^{-1} και στο IR περίπου στα 970 cm^{-1} δηλαδή με μια διαφορά 40 cm^{-1} . Επίσης η ένωση $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα άλλο παράδειγμα διμερούς δι-όξο βαναδικού είδους (σχήμα 2.10-B). Γενικά τα πυροβαναδικά είδη διατηρούν λίγο-πολύ την τετραεδρική διάταξη και εμφανίζουν τους δύο διπλούς $\text{V}=\text{O}$ δεσμούς στην ίδια πλευρά οι οποίοι είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους. Στο φάσμα Raman εμφανίζουν δύο έντονες και οξείες κορυφές στην περιοχή $900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή στους υψηλότερους κυματαριθμούς είναι πιο έντονη στο IR ενώ η δεύτερη είναι πιο έντονη στο Raman. Και πάλι ο διαχωρισμός τους είναι $45\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$.

Σχήμα 2.10: Διμερή μονο-όξο βαναδικά είδη. Α. παραμορφωμένη οκταεδρική trans διάταξη, Β. παραμορφωμένη τετραεδρική διάταξη.

Πολυμερικά μονο-όξο είδη χαρακτηρίζονται από μια πολυπλοκότητα των δονήσεων τάσης των $M=O$ δεσμών, τα μέγιστα των κορυφών των οποίων δεν συμπίπτουν στο Raman και στο IR και επίσης είναι πολύπλοκες οι κορυφές στην περιοχή των αρμονικών (overtones). Επιπρόσθετα, η δόνηση τάσης των γεφυρωτικών $M-O-M$ δεσμών εμφανίζεται με μεγάλη ένταση στο IR. Σαν πολυμερικά μονο-όξο είδη μπορούν να θεωρηθούν τα V_2O_5 και MoO_3 , η παρουσία των οποίων μπορεί να αποσαφηνιστεί μελετώντας την περιοχή των αρμονικών.

Τέλος, πολύ συχνά αλυσίδες οξοανιόντων συμπυκνώνονται σχηματίζοντας αλυσίδες οκταέδρων. Αυτό συμβαίνει σε πολλά μεταβανadικά είδη όπου σχηματίζονται διπλές αλυσίδες $[(V_2O_6)^{2-}]_n$ όπως στο μεταβανadικό Mg. Στα φάσματα δόνησης εμφανίζονται κορυφές λόγω των τριπλά γεφυρωτικών οξυγόνων και των δύο διπλών δεσμών των διβανadυλίων VO_2 [49].

Σε αντιδιαστολή με τα προηγούμενα παραδείγματα που αφορούν σε ομογενείς ενώσεις του βανadίου των οποίων η δομή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν βάση σύγκρισης, οι οξειδικοί καταλύτες του βανadίου, του μολυβδαινίου και του βολφραμίου που “στηρίζονται” σε ένα φορέα που συνηθέστερα είναι οξείδιο του τιτανίου, αλουμινίου ή ζirkονίου, δηλαδή φορείς-οξείδια των οποίων οι δεσμοί εμφανίζουν υψηλό ιοντικό χαρακτήρα και κυρίως οξύτητα κατά Lewis [50], σχηματίζουν επιφανειακά είδη διαφορετικά από το ομογενές υπόστρωμα. Τα είδη αυτά απαρτίζονται από διάφορες μοριακές διαμορφώσεις του ενεργού οξειδίου, που σε χαμηλή συγκέντρωση/φόρτιση και σε συνθήκες που έχει εκροφηθεί η φυσικά ροφούμενη υγρασία, είναι δυνατό να χαρακτηριστούν φασματοσκοπικά και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στα παρακάτω σημεία:

1. στα φάσματα Raman και IR εμφανίζεται μια μεγάλης έντασης κορυφή σε υψηλές συχνότητες ανάλογη αυτής των αερίων μονο-όξο βανadικών ειδών.
2. η κορυφή αυτή συμπίπτει στα φάσματα Raman και IR και δεν εμφανίζει πολυπλοκότητα στην ανίχνευσή της.
3. στο φάσμα IR εμφανίζεται μόνο μια αρμονική κορυφή.
4. πειράματα ανταλλαγής ισοτόπων $^{18}O/^{16}O$ σε καταλύτες V_2O_5/TiO_2 , έδειξαν μόνο ένα διαχωρισμό της κορυφής των μονο-όξο ειδών.

Όλες αυτές οι παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα σχηματιζόμενα βαναδικά επιφανειακά είδη σε χαμηλές φορτίσεις βαναδίου είναι απομονωμένα μονο-όξο είδη των οποίων η ακριβής γεωμετρία έχει τελικά αποδοθεί μονοσήμαντα. Έτσι κατά τους G. Busca et. al. [48, 51] στο φάσμα Raman εμφανίζεται μια έντονη κορυφή στα 1035 cm^{-1} . Στο IR επίσης εμφανίζεται μια κορυφή στα 1035 cm^{-1} καθώς και μια στα 2045 cm^{-1} (πρώτη αρμονική κορυφή). Μετά δε από πειράματα ανταλλαγής με ισότοπο ^{18}O οι κορυφές διαχωρίζονται, εμφανίζοντας δύο καινούριες στα 1000 cm^{-1} και 1965 cm^{-1} αντίστοιχα, για την κύρια κορυφή και την αρμονική κορυφή. Μια μονο-όξο δομή θα εμφανίσει δύο κορυφές στα πειράματα ανταλλαγής ισοτόπων, μια $^{16}\text{O}=\text{M}$ και άλλη μια $^{18}\text{O}=\text{M}$. Εάν η δομή ήταν δι-όξο, αναμένονται τρεις Raman κορυφές $^{16}\text{O}=\text{M}=\text{O}$, $^{16}\text{O}=\text{M}=\text{O}$ και $^{18}\text{O}=\text{M}=\text{O}$ κάτι που δεν παρατηρείται στα φάσματα Raman [52]. Όσο αφορά στα πολυμερικά είδη που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια κατά την αύξηση της φόρτισης σε ενεργό μεταλλοξείδιο, αυτά χαρακτηρίζονται από τις δονήσεις των γεφυρωτικών M-O-M δεσμών. Αυτές οι δονήσεις αναμένεται να είναι πολύ έντονες στο IR, αλλά δυστυχώς η περιοχή σάρωσής τους δεν είναι εφικτό να ληφθεί σε υποστρώματα οξειδίων του τιτανίου και αλουμινίου, λόγω της σκοτεινότητας και αδιαφάνειας των δισκίων του IR στην περιοχή εμφάνισής τους. Έτσι η κορυφή αυτή μπορεί να ανιχνευθεί μόνο μέσω φασματοσκοπίας Raman (όταν ο φορέας δεν εμφανίζει κορυφές στην περιοχή χαμηλών κυματαριθμών) όμως η ένταση αυτής της κορυφής είναι γενικά ασθενής. Ως εκ τούτου ο ακριβής προσδιορισμός της δομής τους είναι γενικά δύσκολος και γι' αυτό το λόγο υπάρχουν πολλές διαφορετικές απόψεις στη βιβλιογραφία.

2.7 Υπολογισμός της απόστασης και της τάξης του δεσμού M-O με φασματοσκοπία Raman.

2.7.1 Καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Ο συσχετισμός κρυσταλλογραφικών δεδομένων που αφορούν στα μήκη δεσμών με παρατηρούμενες κορυφές στο φάσμα Raman για διατομικά –αρχικά– μόρια, ήταν μια προοπτική που γοήτευε τους επιστήμονες επί σειρά ετών. Ο συσχετισμός αυτός φαίνεται να είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για την εύρεση της

δομής βαναδικών ειδών, γιατί έτσι το φάσμα Raman μιας ένωσης του βαναδίου μπορεί να “μεταφραστεί” σε μήκη δεσμών V-O [53].

Η μετάφραση αυτή γίνεται μέσω κάποιων θεωριών, οι πιο συνηθισμένες είναι αυτή της προσέγγισης της τοπικής συμμετρίας, (*site symmetry approximation*) και αυτή της διατομικής προσέγγισης (*diatomic approximation*). Γενικά ισχύει η θεώρηση ότι οι εσωτερικοί και οι εξωτερικοί τρόποι δόνησης ενός κρυστάλλου είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Για μια δομική μονάδα, οι εσωτερικοί τρόποι δόνησης ανιχνεύονται σε υψηλές συχνότητες, ενώ οι εξωτερικοί σε χαμηλές και αντιστοιχούν σε μεταφορές (*translations*) και περιστροφές (*librations*) των μοριακών μονάδων μέσα στον κρύσταλλο. Αυτός ο διαχωρισμός των εσωτερικών τρόπων δόνησης της δομικής μονάδας μέσα στον κρύσταλλο από τους εξωτερικούς τρόπους δόνησης όλου του κρυσταλλικού πλέγματος, είναι η προσέγγιση της τοπικής συμμετρίας. Σύμφωνα με αυτή, αποδίδεται αρχικά μια υψηλή συμμετρία σε κάθε βασική χημική μονάδα μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα, -συνήθως η πραγματική συμμετρία είναι χαμηλότερη- και τελικά υπολογίζεται ο συνολικός αριθμός των Raman και IR ενεργών δονήσεων. Αν και η προσέγγιση αυτή οδηγεί σε συσχέτιση των κορυφών δόνησης που ανιχνεύονται με στοιχεία συμμετρίας, δεν οδηγεί σε απ’ ευθείας εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τα δομικά είδη που απαρτίζουν τον κρύσταλλο, γιατί θα πρέπει να είναι εκ τω προτέρων γνωστή η δομή του.

Σε αντιδιαστολή με την προσέγγιση της τοπικής συμμετρίας, η διατομική προσέγγιση θεωρεί ότι κάθε διακριτός δεσμός μετάλλου-οξυγόνου δονείται ανεξάρτητα μέσα στο πλέγμα και το φάσμα Raman είναι μια υπέρθεση (*superposition*) των συχνοτήτων δόνησης τάσης των διατομικών ταλαντωτών μετάλλου-οξυγόνου. Κάθε ταλαντωτής έχει συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων και συγκεκριμένο σθένος δεσμού (*bond valence*). Αν λοιπόν θεωρηθεί ότι ο δεσμός μετάλλου-οξυγόνου συμπεριφέρεται ως αρμονικός ταλαντωτής, τότε η σταθερά ισχύος του δεσμού μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση που την συνδέει με τη συχνότητα δόνησης. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η διατομική προσέγγιση μπορεί να συσχετίσει –μέσα στα όρια της πειραματικής ακρίβειας- το φάσμα Raman με κρυσταλλογραφικώς υπολογισμένα μήκη δεσμών βαναδίου-οξυγόνου, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

Μια γενική σχέση αναπτύχθηκε από τους Brown και Wu [54] που συσχετίζει σθένος s του δεσμού V-O με την απόσταση R μεταξύ των δύο ατόμων:

$$s(V - O) \approx \left(R / 1.791 \right)^{-5.1} \quad (2-3)$$

όπου 1.791 Å είναι το προβλεπόμενο μήκος δεσμού V-O με σθένος ίσο με τη μονάδα. Οι εμπειρικές παράμετροι στην παραπάνω εξίσωση προσδιορίστηκαν με βάση δεδομένα από 43 ενώσεις του V^{5+} . Το άθροισμα των επί μέρους υπολογιζόμενων μονάδων σθένους, με βάση τη σχέση 2-3, για κάθε V-O δεσμό σύμφωνα με τους Brown και Wu, είναι πολύ χρήσιμο για τον υπολογισμό του συνολικού σθένους του κατιόντος του βαναδίου στις διάφορες βαναδικές ενώσεις, η ταύτιση του οποίου με τον αναμενόμενο αριθμό οξείδωσης του βαναδίου αποτελεί το κριτήριο της ορθής εφαρμογής του μοντέλου. Κάθε απόκλιση του υπολογιζόμενου ολικού σθένους του βαναδίου μέσω της σχέσης 2-3 είναι εκτός του ορίου 5.0 ± 0.2 μονάδων σθένους, οδηγεί σε λάθος υπολογισμό μηκών δεσμού βαναδίου-οξυγόνου, πηγάζει δε ή από λανθασμένη εκάστοτε υπόθεση της δομής, ή από λάθος υπόθεση του αριθμού οξείδωσης του βαναδίου.

Από την άλλη μεριά, οι Hardcastle και Wachs [53], προτείνουν την παρακάτω σχέση της παρατηρούμενης στο φάσμα Raman συχνότητας τάσης ν , με το μήκος R του δεσμού V-O

$$\nu = 21349 \cdot \exp(-1.9176 \cdot R) \quad (2-4)$$

Η σχέση αυτή προέκυψε από προσαρμογή με μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τα μήκη των δεσμών V-O και αντίστοιχων συχνοτήτων δονήσεων τάσης από φάσματα Raman βαναδικών ενώσεων όπου το βανάδιο έχει αριθμό συναρμογής 4, 5 και 6, στην απλή σχέση $\nu = A \exp(BR)$. Η ακρίβεια των υπολογιζόμενων μηκών δεσμών από μια συχνότητα δόνησης είναι $\pm 0.019 \text{ Å}$. Αντίστροφα, η τυπική απόκλιση στην εκτίμηση της θέσης μιας Raman κορυφής είναι $\pm 23 \text{ cm}^{-1}$.

Σε συνδυασμό με την εμπειρική εξίσωση των Brown και Wu, οι Hardcastle και Wachs [53] πρότειναν και μια σχέση της παρατηρούμενης συχνότητας δόνησης τάσης ν με το σθένος του δεσμού V-O κατά Pauling $s(V-O)$:

$$s(V - O) = \left\{ 0.2912 \cdot \ln(21349 / \nu)^{-5.1} \right\} \quad (2-5)$$

Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 2.11), φαίνονται τα διαγράμματα συσχέτισης του σθένους του δεσμού V-O με τις συχνότητες δόνησης τάσης του δεσμού, καθώς και της συσχέτισης του μήκους του εν λόγω δεσμού με τις συχνότητες δόνησης τάσεως.

Σχήμα 2.11: Α. Διάγραμμα συσχέτισης του μήκους δεσμού βαναδίου-οξυγόνου με τις συχνότητες δόνησης τάσεως, σύμφωνα με τη σχέση 2-5. Β. Διάγραμμα συσχέτισης του σθένους του δεσμού βαναδίου-οξυγόνου με τις συχνότητες δόνησης τάσεως, σύμφωνα με τη σχέση 2-4.

Μια εφαρμογή των παραπάνω σχέσεων είναι η πρόβλεψη του φάσματος Raman για το τετραεδρικό VO_4 που είναι μια μονάδα υψηλής συμμετρίας (T_d). Εδώ, αν και υπάρχουν αρκετά ισχυρές αλληλεπιδράσεις κατά τις δονήσεις τάσεως των γειτονικών δεσμών, η απόκλιση που αυτές επιφέρουν είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος υπολογισμού των αποστάσεων με κρυσταλλογραφικές μεθόδους. Το πρώτο λοιπόν βήμα είναι να διαιρέσουμε το σθένος του βαναδίου 5, με τον αριθμό των δεσμών, που είναι 4. Έτσι το σθένος κάθε ισοδύναμου δεσμού, είναι 1.25 v.u. (valence units δηλ. μονάδες σθένους). Χρησιμοποιώντας τη σχέση 2-1 μετατρέπουμε το σθένος σε διατομική απόσταση, η οποία ισούται εδώ με 1.715 Å. Η απόσταση αυτή με χρήση της σχέσης 2-2 αντιστοιχεί σε συχνότητα δόνησης τάσης στα 796 cm^{-1} . Πειραματικά έχει μετρηθεί συχνότητα 790 cm^{-1} για το τετράεδρο VO_4 , που είναι πολύ κοντά σε αυτή που υπολογίστηκε μέσω των παραπάνω σχέσεων.

2.7.2 Καταλύτες CrO_x/TiO₂

Η μέθοδος της διατομικής προσέγγισης χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη συσχέτιση του μήκους δεσμού Cr-O πρότυπων ενώσεων οξειδίων του χρωμίου στη στερεά, αέρια και υγρή κατάσταση, με τη συχνότητα δόνησης τάσης του δεσμού στο φάσμα Raman από τους Weckhuysen και Wachs [55]. Η γενική εμπειρική εξίσωση των Brown και Wu [54] που σχετίζει την ισχύ του δεσμού s κατιόντος-οξυγόνου με την ενδοατομική απόσταση R , γίνεται στην περίπτωση του χρωμίου

$$s(Cr - O) \approx \left(\frac{R}{1.787} \right)^{-5.0} \quad (2-6)$$

όπου 1.787 Å είναι το μήκος ενός δεσμού Cr-O με σθένος s ίσο με τη μονάδα. Οι εμπειρικές παράμετροι 1.787 και -5.0 προέρχονται από τη μελέτη 23 ενώσεων του Cr⁶⁺. Το άθροισμα από τα υπολογιζόμενα σθένη κάθε δεσμού χρωμίου-οξυγόνου μέσω της εξίσωσης (2-6) είναι ένας χρήσιμος κανόνας για την επαλήθευση του σθένους του κατιόντος Cr στις διάφορες χρωμικές ενώσεις. Κάθε υπολογισμός που δίνει σθένος για το Cr με μεγαλύτερη απόκλιση από 6.0 ± 0.2 εισάγει ένα σφάλμα στους υπολογιζόμενους δεσμούς και τα μήκη τους. Πιο συνηθισμένες πηγές λάθους είναι λανθασμένη θεώρηση της οξειδωτικής κατάστασης του Cr ή λάθος υπολογισμένα μήκη δεσμών. Η διαδικασία συσχετισμού των Raman κορυφών με τα μήκη των δεσμών Cr-O των πρότυπων χρωμικών ενώσεων, όπως αυτοί υπολογίστηκαν από κρυσταλλογραφικά δεδομένα, είναι μάλλον απλή. Οι κοντύτεροι δεσμοί Cr-O των πρότυπων ενώσεων συσχετίστηκαν με τις συμμετρικές δονήσεις ($\nu_s(\text{CrO}_2)$, $\nu_s(\text{CrO}_3)$ ή $\nu_s(\text{CrO}_4)$) που απαντώνται στους υψηλότερους κυματαριθμούς και σχετίζονται με τους τελικούς Cr=O δεσμούς των δομών αυτών. Τα αποτελέσματα αυτών των συσχετισμών εμφανίζονται στο σχήμα 2.12 (Α), το οποίο και δείχνει τη σχέση μεταξύ των κρυσταλλογραφικά υπολογισμένων μηκών δεσμών Cr-O και των αντίστοιχων Raman κορυφών. Με υπολογισμούς ελαχίστων τετραγώνων από το σχήμα αυτό και τη σχέση (2-6) εξάγεται η σχέση (2-7) που δίνει τη συσχέτιση συχνότητας Raman και μήκους δεσμού:

$$\nu = 13055 \cdot \exp(-1.6419 \cdot R) \quad (2-7)$$

όπου ν είναι σε cm^{-1} και R είναι σε $\text{\AA}$. Η ακρίβεια του υπολογισμού ενός μήκους δεσμού Cr-O από τη συχνότητα της Raman κορυφής είναι $0.030 \text{ \AA}$, ενώ η τυπική απόκλιση υπολογισμού της συχνότητας μιας αναμενόμενης Raman κορυφής από ένα γνωστό δεσμό συγκεκριμένου μήκους είναι 46 cm^{-1} .

Τέτοιοι υπολογισμοί είναι επίσης χρήσιμοι για τον προσδιορισμό της δομής χρωμικών ειδών, γιατί η τάξη ενός Cr-O δεσμού είναι αντιπροσωπευτική της ισχύος του. Έτσι συνδυασμένη χρήση των εξισώσεων (2-6) και (2-7) μας δίνει τη σχέση της ισχύος κατά Pauling του δεσμού Cr-O και της συχνότητας Raman:

$$s(\text{Cr} - \text{O}) = \{0.3408 \cdot \ln(13055 / \nu)\}^{-5.0} \quad (2-8)$$

Η συσχέτιση αυτή φαίνεται στο σχήμα 2.12 (B).

Σχήμα 2.12: (A) Διάγραμμα συσχέτισης μήκος δεσμού Cr-O ($\text{\AA}$) με τη συχνότητα της Raman δόνησης τάσης (cm^{-1}). (B) Διάγραμμα συσχέτισης της ισχύος του δεσμού Cr-O (εκφρασμένης σε μονάδες σθένους) με τη συχνότητα της Raman δόνησης τάσης (cm^{-1}).

Μέσω λοιπόν των σχέσεων που αναπτύχθηκαν εδώ, μπορεί κανείς να υπολογίσει μήκη δεσμών σε περιπτώσεις όπου οι κλασσικές τεχνικές περίθλασης δεν μπορούν να εντοπίσουν θέσεις ατόμων οξυγόνου λόγω της μη ύπαρξης μακροσκοπικής κανονικότητας της δομής, όπως στα επιφανειακά άμορφα οξείδια.

2.8 Μοριακή δομή καταλυτών σε οξειδωτικές συνθήκες. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας .

2.8.1 Καταλύτες βαναδίου

Ένα σημείο για το οποίο η μελέτη της βιβλιογραφίας αποκάλυψε πολλές διαφορετικές απόψεις, ήταν η μοριακή δομή των βαναδικών ειδών σε υποστηριγμένους καταλύτες, καθώς αυξάνει η επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου. Η βάση για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων διαφόρων επιστημονικών ομάδων, προϋποθέτει τη σύγκριση φασμάτων (εάν πρόκειται για φασματοσκοπική μέθοδο) καταγεγραμμένων υπό οξειδωτικές (dehydrated) συνθήκες, αφού γνωρίζουμε ότι η δομή των επιφανειακών ειδών διαφέρει από τις αντίστοιχες δομές σε συνθήκες περιβάλλοντος (ambient). Εν γένει μπορεί να ειπωθεί ότι σε χαμηλές τιμές της επιφανειακής πυκνότητας ατόμων βαναδίου πάνω στο φορέα, σχηματίζονται παραμορφωμένα τετραεδρικά βαναδικά είδη, των οποίων η δομή συγκλίνει για τους περισσότερους ερευνητές. Τα φάσματα Raman καταλυτών V_2O_5 υποστηριγμένων σε διάφορους φορείς (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) εμφανίζουν μια έντονη κορυφή στα $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του ελεύθερου, τελικού δεσμού $V=O$ απομονωμένων μονο-όξο (ένας διπλός δεσμός) επιφανειακών ειδών που σχηματίζουν επίσης τρεις γεφυρωτικούς δεσμούς $V-O-Ti$ με το υπόστρωμα [56-59]. Η γεωμετρία αυτή έχει προταθεί από τους περισσότερους ερευνητές, χωρίς όμως να μπορεί να παραβλεφθεί η πρόταση για την δομή των μονομερών βαναδικών ειδών από τους Went et. al. [30]. Οι συγγραφείς, σε μια εργασία η οποία αποτελεί και την μοναδική βιβλιογραφική αναφορά που αφορά σε *in situ* φασματοσκοπία Raman κατά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από NH_3 [30, 31], προτείνουν μια C_{4v} συμμετρία για τα μονομερή είδη με ένα διπλό δεσμό $V=O$ και τέσσερις γεφυρωτικούς δεσμούς με το υπόστρωμα $V-O-Ti$. Η πρόταση αυτή βασίζεται στην πεποίθηση ότι η (001) επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου που κυρίως παρέχεται από τον φορέα, περιέχει δύο διακριτές διαμορφώσεις οξυγόνου με αριθμό συναρμογής τέσσερα, οι οποίες σχηματίζονται από γεφυρωτικά οξυγόνα των αλυσίδων $Ti-O-Ti$, καθώς και άτομα οξυγόνου που συμμετέχουν σε τελικούς $Ti-O$ δεσμούς. Η δομή αυτή της ανατάξης θεωρείται ότι ευνοεί το σχηματισμό τεσσάρων όμοιων δεσμών $V-O$ με τον φορέα. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ατόμων O

στην παραπάνω διαμόρφωση (3.78 Å) είναι παρόμοια με αυτή δύο Cl-Cl σε ένα μόριο VOCl_3 (3.54 Å). Οι γεφυρωτικοί δεσμοί με το υπόστρωμα (V-O-M, $M=\text{Si, Al, Ti, Zr}$), έχουν αρκετά ομοιοπολικό χαρακτήρα για να είναι Raman ενεργοί, η ένταση όμως των αναμενόμενων κορυφών είναι πολύ μικρή, έως μη ανιχνεύσιμη. Η ένταση των Raman κορυφών εξαρτάται από το πόσο ομοιοπολικός είναι ο V-O-M δεσμός και άρα σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτραρνητικότητα του σχετικού κατιόντος του φορέα ($\text{Si}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Zr}^{4+}$). Έτσι σε μια σειρά από καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ και $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$, η πολικότητα των V-O-M δεσμών αυξάνει, το ίδιο και η ένταση των αναμενόμενων Raman κορυφών [52]. Έτσι δεν έχουν ανιχνευθεί κορυφές που αποδίδονται στους V-O-M δεσμούς σε φορείς SiO_2 και Al_2O_3 . Για καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ αναμένονται ασθενείς κορυφές στα περίπου 638 και 248 cm^{-1} , οι οποίοι όμως δεν μπορούν να ανιχνευθούν λόγω των ισχυρών κορυφών του φορέα [52]. Όμως, ανιχνεύθηκαν σε συστήματα όπου το V_2O_5 ήταν υποστηριγμένο σε φορέα όπου TiO_2 ήταν καλά διεσπαρμένο πάνω σε SiO_2 [58].

Τα φάσματα Raman των οξειδωμένων βαναδικών καταλυτών εμφανίζουν επίσης μια πλατιά ζώνη χαμηλής έντασης στα $920\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, καθώς αυξάνει η επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου. Τα τελευταία χρόνια, διάφορες ερευνητικές ομάδες υπό τον I. E. Wachs, [52, 59, 60-62] αποδίδουν την κορυφή αυτή στη δόνηση τάσης του γεφυρωτικού δεσμού V-O-V. Γενικά αναφέρεται [52] ότι τα οξειδωμένα (*dehydrated*) πολυμερικά βαναδικά είδη είναι μονο-όξο δομής (ένας διπλός V=O δεσμός) και δημιουργούν γεφυρωτικούς V-O-V δεσμούς που η αντισυμμετρική δόνηση τάσης τους ανιχνεύεται στα $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, η συμμετρική δόνηση τάσης τους στα $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ και η δόνηση κάμψης στα $\sim 200\text{ cm}^{-1}$. Επιπλέον υποστηρίζεται πως στα φάσματα Raman των καταλυτών με υψηλές φορτίσεις, όπου ο σχηματισμός διμερών και πολυμερών ειδών είναι αναμενόμενος, η κορυφή στα $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται και στη δόνηση τάσης του ελεύθερου διπλού δεσμού V=O στα είδη αυτά και πως δεν είναι δυνατό να διαχωριστεί από την κορυφή αυτή η ύπαρξη ή η αναλογία των πολυμερικών ειδών από τα μονομερή βαναδικά είδη [52]. Όσο αναφορά στη διάταξη των ειδών αυτών, από πειράματα XANES βρέθηκε ότι ο αριθμός συναρμογής του μεταλλοκατιόντος είναι 5 και η δομή μπορεί να προσομοιαστεί με παραμορφωμένη οκταεδρική [52, 59]. Αντίθετα, ο G. Busca [48], αναφέρει ότι Raman φάσματα διμερών, μονο-όξο ειδών, με οκταεδρική διαμόρφωση (π.χ. $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ αλλά και α -, β - $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ και CdMoPO_6) εμφανίζουν έντονες κορυφές που αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση τάσης του M=O δεσμού, στα

$\sim 925\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ ενώ η αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού εμφανίζει μια ασθενή κορυφή στο φάσμα Raman με διαχωρισμό περίπου $\geq 10\text{ cm}^{-1}$. Ειδικότερα για το $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ το φάσμα Raman εμφανίζει κορυφή στα $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται στη δόνηση του διπλού $\text{V}=\text{O}$ δεσμού. Επίσης, όσο αφορά σε πολυμερικά μονοόξο είδη, π.χ. $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, αυτά εμφανίζουν στο φάσμα Raman μια ζώνη με τρεις τουλάχιστον συνεισφορές στα $983, 969$ και 958 cm^{-1} και ασθενείς κορυφές στα $878, 818$ και 775 cm^{-1} . Γενικά εμφανίζουν μια πολυπλοκότητα στο φάσμα Raman όσο αφορά στη δόνηση του $\text{M}=\text{O}$ δεσμού, με τον γεφυρωτικό $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ δεσμό να εμφανίζεται πολύ ασθενής [48]. Αντίθετα, δι-όξο πολυμερικά είδη κατά τους G. Busca et. al. [48, 49], π.χ. $[\text{V}_2\text{O}_6]^{2-}$ είδη, εμφανίζουν αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού $\text{V}=\text{O}$ ισχυρή στο IR (835 cm^{-1}) και ασθενή στο Raman (770 cm^{-1}) και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού $\text{V}=\text{O}$ ασθενή στο IR (884 cm^{-1}) και ισχυρή στο Raman (896 cm^{-1}), ενώ οι δονήσεις των τριπλά γεφυρωτικών $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ δεσμών εμφανίζονται στην περιοχή $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ και στο Raman αλλά και στο IR.

Επιπροσθέτως, οι G. Went et. al. [57, 30, 31] μετά από σύγκριση των φασμάτων Raman $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ καταλυτών με φάσματα διαφόρων βαναδικών ενώσεων, ($[\text{HV}_2\text{O}_7]^{3-}$, $[(\text{VO}_3)_n]^{n-}$, $\text{K}_3[\text{VO}_2\text{F}_2]$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$), αναφέρουν πως η Raman κορυφή που εμφανίζεται από $1028\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στη δόνηση του $\text{V}=\text{O}$ δεσμού απομονωμένων, μονο-όξο βαναδικών ειδών. Επιπροσθέτως μια πλατιά ζώνη που εμφανίζεται στα $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ στους καταλύτες βαναδίου σε φορέα TiO_2 και Al_2O_3 , είναι παρόμοια σε πλάτος και θέση με αυτή που σχετίζεται με τη δόνηση του τελικού $\text{V}=\text{O}$ δεσμού σε μονο- και δι-διάστατα βαναδικά πολυανιόντα. Έτσι η ζώνη στα $920\text{-}945\text{ cm}^{-1}$ για καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ αποδίδεται στη δόνηση του τελικού $\text{V}=\text{O}$ δεσμού, που όσο ο αριθμός των ατόμων του βαναδίου αυξάνει στα πολυμερή αυτά είδη, ο αριθμός των δεσμών $\text{V}=\text{O}$ ανά βανάδιο μειώνεται και η συχνότητα της αντίστοιχης κορυφής Raman αυξάνεται. Έτσι κατά τους Went et. al. τα πολυμερικά βαναδικά είδη έχουν δι-όξο δομή και η πλατιά ζώνη στα $920\text{-}945\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται και σε συμμετρικές αλλά και αντισυμμετρικές δονήσεις, ενώ ο αριθμός συναρμογής του βαναδίου αυξάνει από 4 σε 6 με αύξηση της φόρτισης. Η δε δόνηση κάμψης του γεφυρωτικού $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ δεσμού στα είδη αυτά αναφέρεται στα 840 cm^{-1} , ερμηνεία που απέχει πολύ από τους Bañares et. al. [52] που αναφέρουν ότι η δόνηση κάμψης των γεφυρωτικών $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ δεσμών αναμένεται στα $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ για μονο-όξο είδη. Επιπροσθέτως, οι Khodakov et. al. [63] δίνουν τη δόνηση τάσης των $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ δεσμών όχι πάνω από 800 cm^{-1} (ειδικότερα $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) ενώ οι Bañares et. al. [52] τη

δίνουν στα $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ και τη δόνηση τάσης του V=O δεσμού των πολυμερών στα $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$! Η μετατόπιση της παρατηρούμενης ζώνης στα $920\text{-}945\text{ cm}^{-1}$ σε υψηλότερες συχνότητες καθώς αυξάνεται η φόρτιση σε βανάδιο, αποδίδεται κατά τους Went et. al. σε αύξηση του μέσου μήκους των πολυμερών αλυσίδων. Επειδή τα φάσματα Raman των πολυμερικών ειδών όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι αρκετά πολύπλοκα, οι Went et. al. πρότειναν τις συχνότητες που αναφέρθηκαν και παρατίθενται με λεπτομέρεια στον παρακάτω πίνακα, μετά από αποσυνέλιξη (deconvolution) των σχετικών φασμάτων Raman

Φόρτιση %κ.β. V_2O_5	Μονομερή (cm^{-1}) $\nu(\text{V=O})^a$	$\nu(\text{V-O-V})$	Πολυμερή (cm^{-1})	
			$\nu(\text{V=O})^b$	$\nu(\text{V=O})^c$
1.3	1030	-	915	-
2.5	1030	840	920	-
3.0	1032	850	930	-
6.1	1032	850	940	960
9.8	1028	830	955	960

^a δόνηση τάσης V=O μονομερών βαναδυλικών ειδών

^b δόνηση τάσης V=O δεσμών δι-όξο ειδών στα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων

^c δόνηση τάσης V=O δεσμών δι-όξο ειδών μέσα στις πολυμερικές αλυσίδες

Πίνακας 2.4: Συγκεντρωτικός πίνακας Raman κορυφών σε οξειδωτικές συνθήκες από καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ μετά από αποσυνέλιξη. Από αναφορά [30].

Επιπλέον, οι Went et. al. αλλά και οι Besselmann et. al. [56], αναφέρουν την ύπαρξη μιας ακόμη κορυφής σε λίγο χαμηλότερες συχνότητες από τα 1030 cm^{-1} , που αποδίδουν στη δόνηση V=O δεσμού ειδών που βρίσκονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο μα παραμένουν απομονωμένα. Τέλος, για πρώτη φορά και η ερευνητική ομάδα του Wachs, μετά από πειράματα Raman, IR και UV-Vis DRS [64, 65] διακρίνει μια νέα κορυφή στα $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδει στη δόνηση του τελικού δεσμού V=O των πολυμερικών ειδών!

Ακόμα από πειράματα σε καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ μέσω φασματοσκοπίας EXAFS οι Kozlowski et. al. [66] πρότεινουν τον σχηματισμό κυρίως διμερών VO_4 ειδών με δύο διπλούς δεσμούς ($1.67\text{ \AA}$) και δύο μονούς ($1.82\text{ \AA}$).

Από όλα τα παραπάνω είναι σαφές ότι η μοριακή δομή οξειδωμένων βαναδικών καταλυτών και κυρίως η ερμηνεία των φασματικών δεδομένων Raman για τους καταλύτες αυτούς αποτελεί ένα σημείο στο οποίο υπάρχει μεγάλη διάσταση απόψεων στη βιβλιογραφία.

2.8.2 Καταλύτες χρωμίου

Κατά ανάλογο τρόπο με τους καταλύτες βαναδίου, η μοριακή δομή των καταλυτών χρωμίου σε οξειδωτικές συνθήκες είναι ένα σημείο που οι απόψεις της βιβλιογραφίας δίστανται [11]. Σε μια αναλυτική φασματοσκοπική Raman και IR μελέτη οι M. A. Vuurman et. al. [67] υποστηρίζουν ότι σε άνυδρες συνθήκες, δύο διαφορετικά χρωμικά είδη σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια σε φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 και TiO_2 τα οποία έχουν ένα τελικό διπλό δεσμό $\text{Cr}=\text{O}$. Τα φάσματα Raman έδωσαν κορυφές στα 1030 και 1010 cm^{-1} που αποδόθηκαν σε μονομερή και πολυμερικά αντίστοιχα είδη, καθώς και μια πλατιά ζώνη στα $880\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ που αποδόθηκε σε πολυμερικά χρωμικά είδη. Οι σχετικές εντάσεις των παραπάνω κορυφών δεν φαίνεται να αλλάζουν με την αύξηση της φόρτισης σε χρώμιο, έτσι η αναλογία των σχηματιζόμενων ειδών δεν φαίνεται να αλλάζει με την αύξηση της φόρτισης. Αντίθετη συμπεριφορά φαίνεται να παρατηρείται ως προς τη μοριακή δομή των χρωμικών ειδών, όταν ο φορέας είναι SiO_2 . Τα φάσματα Raman έδειξαν μια μόνο κορυφή στα $\sim 983\text{ cm}^{-1}$ που αποδόθηκε στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Cr}=\text{O}$ διόξο μονομερών χρωμικών ειδών, ενώ μια IR κορυφή στα 905 cm^{-1} αποδόθηκε στη συμμετρική δόνηση τάσης CrO_3 ειδών απομονωμένων ή συμμετεχόντων σε αλυσίδες. Τα πολυμερικά αυτά είδη πάντως θεωρούνται να καταλαμβάνουν ένα μικρό ποσοστό της καταλυτικής επιφάνειας. Τις ίδιες δομές, βασισμένες σε παρόμοια φάσματα Raman, προτείνουν και οι J.M. Jehng et. al. [68] και M. Cherian et. al. [69]. Αντίθετα, οι D.S. Kim et. al. [70], μετά από καταγραφή φασμάτων Raman σε οξειδωτικές συνθήκες (400°C , υπό ροή O_2), παρατήρησαν δύο κορυφές στα 1010 και 875 cm^{-1} σε καταλύτη $1\% \text{CrO}_3/\text{TiO}_2$ τις οποίες και απέδωσαν στις συμμετρικές δονήσεις τελικών $\text{Cr}=\text{O}$ και γεφυρωτικών $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ δεσμών αντίστοιχα, πολυμερικών δι-όξο χρωμικών ειδών. Σε καταλύτη $1\% \text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ παρατήρησαν μία μόνο κορυφή στα 986 cm^{-1} που απέδωσαν και αυτοί στη συμμετρική δόνηση τελικού

Cr=O δεσμού, μονομερών χρωμικών ειδών δι-όξο μορφής. Επίσης, οι Iannibello et. al. [71] μέσω UV-Vis και Raman φασματοσκοπιών σε καταλύτες Cr/Al₂O₃ προτείνουν δι-όξο δομή για τα χρωμικά είδη σε οξειδωτικές συνθήκες και επίσης τα θεωρούν απομονωμένα για όλες τις φορτίσεις, επειδή το Cr⁶⁺ θεωρείται ότι έχει μηδαμινή τάση για σχηματισμό πολυμερικών ειδών σε περιβάλλοντα ελαφρώς όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά [71]. Κάποιες μετατοπίσεις των παρατηρούμενων Raman κορυφών στα 856-875 cm⁻¹ σε υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με την αύξηση της φόρτισης χρωμίου, αποδόθηκαν στην ύπαρξη ενός αρνητικού φορτίου -2 που όμως είναι διασκορπισμένο σε όλο το χρωμικό είδος σε χαμηλές φορτίσεις, ενώ αυξανόμενης της φόρτισης εντοπίζεται στα δύο οξυγόνα και το χρωμικό είδος αποκτά ομοιοπολικό χαρακτήρα.

Τέλος, οι B. M. Weckhuysen et. al. σε μια βιβλιογραφική ανασκόπηση [11] καθώς και μετά από δική τους έρευνα με χρήση πολλών φασματοσκοπικών μεθόδων (DRS, RS, EXAFS, XANES,) [72], θεωρούν τα χρωμικά είδη να έχουν δι-όξο μορφή, (αν και αναφέρονται σε διαφορές στην απόδοση της δομής τους μεταξύ των διάφορων ερευνητών) ενώ αργότερα σε μια μελέτη με χρήση ισότοπου ¹⁸O σε χρωμικούς καταλύτες υποστηριγμένους σε ZrO₂, καταλήγουν ότι η δομή είναι μονο-όξο O=Cr(-O)₃ και για τα μονομερή αλλά και για τα πολυμερικά είδη [73]. Τα φάσματα Raman που ανάλυσαν ήταν παρόμοια με αυτά των M. A. Vuurman [67], J. M. Jehng [68] και M. Cherian [69] et. al. με μια κορυφή για τη δόνηση τάσης του Cr=O δεσμού στα ~1030 cm⁻¹ μονομερών ειδών και άλλες δύο κορυφές στα ~1010 και ~880 cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις των Cr=O και Cr-O-Cr δεσμών αντίστοιχα, πολυμερικών χρωμικών ειδών. Η φασματοσκοπική μελέτη αυτή με χρήση ισότοπου οξυγόνου, όπως και στους καταλύτες βαναδίου, βασίζεται στην ύπαρξη δύο μόνο Raman κορυφών Cr=¹⁶O και Cr=¹⁸O μετά την ανταλλαγή με το ισότοπο οξυγόνο, γεγονός που υποδηλώνει μονο-όξο μορφή, ενώ για δι-όξο μορφή θα αναμένονταν τρεις κορυφές Raman, των ¹⁶O =Cr=¹⁶O, ¹⁸O =Cr=¹⁸O αλλά και ¹⁸O =Cr=¹⁶O δεσμών, με την τελευταία να είναι η κυρίαρχη. Επιπροσθέτως, ταυτόχρονη μελέτη με φασματοσκοπία IR [67, 73], έδειξε ότι οι σχετικές εντάσεις των 1030 και 1010 cm⁻¹ Raman και IR κορυφών είναι ίδιες, γεγονός που πάλι υποστηρίζει τη μονο-όξο δομή. Μια δι-όξο δομή θα έδινε ισχυρότερη κορυφή στο Raman για τη συμμετρική δόνηση του Cr=O δεσμού και ισχυρότερη κορυφή στο IR για την αντισυμμετρική δόνησή του. Επιπροσθέτως, η περιοχή των αρμονικών στο IR εμφανίζει μόνο δύο κορυφές για τις δονήσεις του δεσμού Cr=O, στα 1986-1995 και

2010-2015 cm^{-1} που συνηγορούν πάλι στη μονο-όξο δομή, αφού δι-όξο δομή θα εμφάνιζε τρεις κορυφές (συμμετρική, αντισυμμετρική και συνδυασμός αυτών).

Τέλος, σε μια πολύ πρόσφατη δημοσίευσή τους, οι B. M. Weckhuysen et. al [59] προχωρούν περισσότερο στη διασαφήνιση της μοριακής δομής των χρωμικών καταλυτών και λαμβάνοντας υπ' όψιν τον ομοιοπολικό χαρακτήρα των δεσμών Cr-O (όπως πρότειναν και οι Iannibello et. al. [71]) καθώς και ότι τα είδη πρέπει να είναι ηλεκτρονικά ουδέτερα, κατέληξαν ότι κάθε διπλός δεσμός φέρει αρνητικό φορτίο ίσο με δύο. Έτσι μένουν τέσσερις δεσμοί με το υπόστρωμα για να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο του Cr^{6+} . Αυτό σημαίνει ότι για τα μονομερή χρωμικά είδη προτείνεται για πρώτη φορά μια δομή $\text{O}=\text{Cr}(\text{-O})_4$, δομή που αίρει την τετραεδρική διάταξη.

2.9 Μοριακή δομή καταλυτών σε συνθήκες αναγωγής. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας .

2.9.1 Καταλύτες βαναδίου

Η αναγωγή των υποστηριγμένων καταλυτών βαναδίου συμβαίνει κάτω από ποικίλες αναγωγικές συνθήκες π.χ. CO , NH_3 , H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ και μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό πληθώρας οξειδωτικών βαθμίδων, όπως V^{5+} , V^{4+} και V^{3+} , αλλά και γεωμετρίες, όπως VO_4 , VO_5 και VO_6 [5]. Πολλοί ερευνητές έχουν υπολογίσει τη μέση οξειδωτική κατάσταση του βαναδίου σε συνθήκες αναγωγής, κυρίως μέσω πειραμάτων θερμοκρασιακά προγραμματιζόμενης αναγωγής με χρήση υδρογόνου (H_2 -TPR) [74, 75]. Όμως δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες για το ποσοστό κάθε οξειδωτικής βαθμίδας ($\%\text{V}^{5+}$, $\%\text{V}^{4+}$ και $\%\text{V}^{3+}$), για τον αριθμό συναρμογής του βαναδίου στα επιφανειακά είδη κατά την αναγωγή, καθώς και γενικά για τους παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό αναγωγής. Μια πιθανή μέθοδος ανίχνευσης των ανηγμένων ειδών είναι η μέθοδος XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). Φάσματα XPS ανηγμένου καταλύτη 5% κ.β. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ στους 580°C για 30 min σε CO , H_2 και CH_4 έδειξαν, -μετά από αποσυνέλιξη- ότι τα ποσοστά των V^{5+} , V^{4+} και V^{3+} ειδών ήταν ελαφρώς διαφορετικά κατά τις τρεις

αναγωγικές συνθήκες, με μέση οξειδωτική κατάσταση για το βανάδιο 4.1 για αναγωγή με CH_4 , 4.0 για αναγωγή με CO και 3.8 για αναγωγή με H_2 [5]. Άλλοι ερευνητές ανίχνευσαν μόνο V^{5+} και V^{3+} κατά την αναγωγή με H_2 [30], αλλά και η παρουσία V^{4+} έχει υποστηριχθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες, κυρίως μετά από πειράματα φασματοσκοπίας ESR [76, 77]. Τα φάσματα ESR [77], έδειξαν ότι η ποσότητα του V^{4+} αυξάνει με την κάτωθι σειρά: οξειδωμένος καταλύτης (8%) < ανηγμένος με CO καταλύτης (13%) < ανηγμένος με H_2 καταλύτης (35%) για τα απομονωμένα τετραεδρικά βαναδικά είδη.

Σε κάθε περίπτωση βρέθηκε ότι το υπόστρωμα (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 και SiO_2) δεν ανάγεται με μόνη εξαίρεση το CeO_2 , παίζει όμως σημαντικό ρόλο στην ικανότητα αναγωγής του βαναδίου και συγκεκριμένα αυτή αυξάνει κατά τη σειρά $\text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ για αναγωγή με υδρογόνο [78]. Τα πειράματα H_2 -TPR γενικά δεν μπόρεσαν να διαχωρίσουν την ικανότητα αναγωγής των διαφορετικών βαναδικών ειδών (μονομερή vs πολυμερικά είδη), μιας και εμφανιζόταν μόνο μια κορυφή στο φάσμα TPR [74].

Η φασματοσκοπία Raman αποδείχθηκε πολύ χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη της δομής καταλυτών υπό διάφορες αναγωγικές συνθήκες. Κατά την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου, επίδραση μόνο του αναγωγικού μεθανίου στον βαναδικό καταλύτη (απουσία δηλαδή οξυγόνου), παρατηρήθηκε μόνο μια μικρής έκτασης αναγωγή σε καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ και $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ ενώ σχεδόν καθόλου δεν ανάχθηκαν καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. Κατά την αντίδραση οξείδωσης του βουτανίου προς μαλεϊκό ανυδρίτη, η ένταση των Raman κορυφών μίκρυνε κατά ~10-35% ενώ όταν σαν αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε βουτάνιο, (πάλι απουσία οξυγόνου), τα επιφανειακά βαναδικά είδη σε φορέα Al_2O_3 ανάχθηκαν πλήρως, καθιστώντας έτσι φανερή τη διαφορετική ισχύ του βουτανίου από το μεθάνιο ως μέσο αναγωγής. Για την αντίδραση οξείδωσης του βουτανίου, η σχετική έκταση αναγωγής των βαναδικών ειδών για καταλύτες υψηλής επιφανειακής πυκνότητας, ακολουθεί το παρακάτω σχήμα όσο αφορά στα χρησιμοποιούμενα υποστρώματα: $\text{TiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$. Αυτό όμως που φάνηκε πως παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα αναγωγής, είναι η επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου στον καταλύτη, μιας και τα πολυμερικά είδη φαίνεται να ανάγονται ευκολότερα από τα μονομερή [31, 78]. Κατά την αντίδραση της οξείδωσης της μεθανόλης σε φορμαλδεύδη, η αναγωγή του V^{5+} των επιφανειακών βαναδικών ειδών ήταν πιο εκτενής, σημειώθηκε μείωση της έντασης των κορυφών Raman κατά 30-60% για

όλους τους βαναδικούς καταλύτες, εκτός των V_2O_5/SiO_2 . Πάλι όμως, η χρήση μόνο της μεθανόλης ως αναγωγικού μέσου, (απουσία οξυγόνου), οδήγησε σε σχεδόν ολοκληρωτική αναγωγή των επιφανειακών βαναδικών ειδών. Έτσι, για τις περιπτώσεις όπου το αναγωγικό μέσο ήταν υδρογονάνθρακας, η έκταση της αναγωγής των βαναδικών ειδών εξαρτάται από την αναγωγική ισχύ του υδρογονάνθρακα και είναι μεθανόλη>βουτένιο>βουτάνιο>μεθάνιο. Για την περίπτωση που το αναγωγικό μέσο είναι η αμμωνία (κατά την SCR αντίδραση) [31], ισχύουν ανάλογες παρατηρήσεις με αυτές για το βουτάνιο και η αμμωνία φαίνεται να ανάγει πρώτα τα πολυμερή βαναδικά είδη, ενώ τα μονομερή φαίνονται περισσότερο “ανθεκτικά”. Η διαφορά μεταξύ της αμμωνίας/βουτανίου και του υδρογόνου -το οποίο φαίνεται να ανάγει και τα δύο βαναδικά είδη- σαν αναγωγικά μέσα, έγκειται πιθανότερα στη διαφορετική αναγωγική ισχύ τους με το υδρογόνο, το οποίο δεν “διακρίνει” τα διαφορετικής γεωμετρίας βαναδικά κέντρα [78].

2.9.2 Καταλύτες χρωμίου

Η αναγωγή του Cr^{6+} και ο προσδιορισμός της μοριακής δομής των ανηγμένων χρωμικών ειδών που είναι κυρίως Cr^{5+} , Cr^{3+} και Cr^{2+} είδη, έχει αποτελέσει αντικείμενο αρκετών μελετών με διάφορες φασματοσκοπικές και χημικές μεθόδους όπως DRS, IR, ESR, XANES-EXAFS, XRS και TPR. Ενώ η φασματοσκοπία Raman ανιχνεύει τα οξειδωμένα είδη του Cr^{6+} και μάλιστα είναι μια ευαίσθητη τεχνική για τον προσδιορισμό του βαθμού πολυμερισμού των χρωμικών ειδών και τη μοριακή δομή τους, δεν είναι το ίδιο ευαίσθητη για την ανίχνευση των ανηγμένων ειδών του Cr^{3+} και Cr^{2+} , τα οποία θεωρητικά θα μπορούσαν να ανιχνευθούν. Έτσι, λόγω της μικρής, μη ανιχνεύσιμης πειραματικά έντασης των αναμενόμενων Raman κορυφών, η αναγωγή των χρωμικών ειδών προσδιορίζεται από τη μείωση της έντασης των κορυφών του Cr^{6+} .

Ανηγμένα χρωμικά είδη ανιχνεύθηκαν επίσης μέσω φασματοσκοπίας DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) και προτάθηκε ότι ήταν ψευδο-οκταεδρικά Cr^{2+} , ψευδο-τετραεδρικά Cr^{2+} και ψευδο-οκταεδρικά Cr^{3+} είδη, η αναλογία των οποίων εξαρτάται από την αέρια επεξεργασία και τον τύπο του φορέα [11]. Θεωρητικά και το Cr^{5+} θα μπορούσε να ανιχνευθεί μέσω φασματοσκοπίας DRS αλλά, η ποσότητα

που σχηματίζεται είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης. Ο κύριος τρόπος προσδιορισμού του Cr^{5+} αλλά και του Cr^{3+} είναι με φασματοσκοπία ESR [11, 79-81]. Τα αποτελέσματα έδειξαν το σχηματισμό απομονωμένων Cr^{5+} ειδών ψευδο-τετραεδρικής διάταξης, που σε φορέα Al_2O_3 έχουν δομή τετραγωνικής πυραμίδας ενώ σε φορέα SiO_2 έχουν δομή παραμορφωμένου τετράεδρου. Αυτό είναι το λεγόμενο γ-signal στο φάσμα ESR. Επιπλέον, σχηματίζεται Cr_2O_3 , (β-signal) καθώς και διεσπαρμένα Cr^{3+} είδη (δ-signal).

Αυτό που σχεδόν όλοι οι ερευνητές συμφωνούν [79, 80, 82], είναι ότι και σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες ανιχνεύεται μέσω ESR φασματοσκοπίας η ύπαρξη χρωμίου στην οξειδωτική κατάσταση +5 αντί για +6, υποδεικνύοντας ότι δεν είναι δυνατή η πλήρης οξείδωση του καταλύτη. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό κρυσταλλικού Cr_2O_3 και CrO_3 που μέσα στα οποία πιθανώς υπάρχουν περιοχές μικτών οξειδωτικών καταστάσεων (Cr^{6+} - O^{2-} - Cr^{3+} - O^{2-} - Cr^{6+}) στις οποίες μετατοπίζονται τα φορτία προς σχηματισμό (Cr^{5+} - O^{2-} - Cr^{5+} - O^{2-} - Cr^{5+}) ειδών [82].

Σύμφωνα με τους D. Cordischi et. al. [80], αναγωγή χρωμικών καταλυτών υποστηριγμένων σε διάφορους φορείς, (ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2) με αμμωνία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχει ως αποτέλεσμα τα τετραγωνικής πυραμίδας χρωμικά είδη Cr^{5+}_{5c} (A), να αλλάζουν τον αριθμό συναρμογής τους από 5 σε 6. Ενώ δηλαδή αρχικά είναι συντακτικά ακόρεστα, κατά την επίδραση αμμωνίας, αυτή ροφείται σαν ένας έκτος συναρμοστής και κατόπιν αντιδρά με το χρωμικό είδος μετατρέποντάς το σε Cr^{5+}_{5c} (B), όπου ένα ισημερινό O^{2-} αντικαθίσταται από ένα αζωτούχο είδος, πιθανώς το ιόν NH_2^- . Ταυτόχρονα, ένα ποσοστό του Cr^{5+}_{5c} (A) είδους μετατρέπεται σε Cr^{3+} . Αντίθετα, αν ο φορέας είναι SiO_2 , κατά την οξείδωση όλο το Cr^{5+} έχει δομή τετραεδρική Cr^{5+}_{4c} (A), με ένα ελάχιστο ποσοστό να είναι Cr^{5+}_{5c} (A) και κατά την επίδραση αμμωνίας μετατρέπεται κατ'ευθείαν σε Cr^{5+}_{5c} (B). Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των αποτελεσμάτων της ESR φασματοσκοπίας, θα παρουσιαστεί σε επόμενο κεφάλαιο.

2.10 Αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας

Στις επόμενες παραγράφους θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα φασματοσκοπικών κυρίως τεχνικών που αφορούν στην εύρεση της δομής μη-υποστηριγμένων τηγμάτων αλάτων-αερίων V_2O_5 - $M_2S_2O_7$ - M_2SO_4/SO_2 - SO_3 - O_2 - N_2 , όπου ($M=K, Cs$) που μελετήθηκαν γιατί προσομοιάζουν την ενεργή φάση καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την καταλυτική οξείδωση του διοξειδίου του θείου, προς παραγωγή θειικού οξέος.

2.10.1 Γενικά βιομηχανικά χαρακτηριστικά των SLP βαναδικών καταλυτών με χρήση αλκαλίου ως προωθητή.

Οι καταλύτες βαναδίου - αλκαλίων για την οξείδωση του διοξειδίου του θείου, θεωρούνται χωρίς αμφιβολία από τα πιο σημαντικά μέσα της χημικής βιομηχανίας σήμερα. Τεράστιες ποσότητες θειικού οξέος παράγονται παγκοσμίως κάθε χρόνο, όχι μόνο σαν κύριο προϊόν για τη χρήση του σε λιπάσματα, αλλά και σαν κύριο και απαραίτητο παραπροϊόν κατά την επεξεργασία ορυκτών μεταλλευμάτων.

Με εισαγωγή 7-10% κ.ο. SO_2 και μετατροπή 99.7%, χρειάζονται περίπου 0.2 m^3 καταλύτη ανά τόνο SO_2 ανά ημέρα και έτσι είναι πολύ μεγάλες οι ποσότητες καταλυτών βαναδίου που δεσμεύονται στην παραγωγή θειικού οξέος [83]. Επειδή όμως ο βιομηχανικός σχεδιασμός του καταλύτη είναι πολύ καλός, η διάρκεια ζωής του είναι πολύ μεγάλη και για τα δύο πρώτα καταλυτικά στρώματα είναι 5-8 χρόνια, ενώ για τα δύο επόμενα φτάνει περισσότερο από 10 χρόνια. Όπως αναφέρθηκε, συνήθως χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας τεσσάρων καταλυτικών κλινών οι οποίοι λειτουργούν αδιαβατικά σε κάθε πέρασμα του αερίου από την καταλυτική κλίνη, με ψύξη με αέρα ανάμεσα στις κλίνες [84]. Το θερμοκρασιακό προφίλ ενός κοινού, τεσσάρων περασμάτων μετατροπέα, είναι 420-610⁰C για το πρώτο πέρασμα του αερίου από τον καταλύτη, ενώ ακολουθείται από μια σταδιακή πτώση της θερμοκρασίας εισόδου από 440 σε 420 ⁰C για τα επόμενα τρία περάσματα του αερίου από τον καταλύτη. Το 20% της ολικής ποσότητας καταλύτη βρίσκεται στην πρώτη καταλυτική κλίνη όπου και επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό

μετατροπής (60-70%). Η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου κυμαίνεται από 7% κ.ο. κατά την καύση σιδηροπυρίτη (ορυκτός διθειούχος σίδηρος), μέχρι 10.5% κ.ο. σε εργοστάσιο καύσης θείου, ενώ η μετατροπή του SO_2 είναι σχεδόν 100%.

Παρά τις ευρείες βιομηχανικές συνθήκες χρήσης των καταλυτών βαναδίου στη βιομηχανία, ένας τύπος καταλύτη πέτυχε να καλύψει όλες τις ανάγκες και αυτός είναι ο 6% κ.β. V_2O_5 με προσθήκη K_2SO_4 εμποτισμένου πάνω σε δισκία γης διατόμων. Παρότι η χρήση ενός τύπου καταλύτη που να καλύπτει όλες τις ανάγκες της βιομηχανίας θεωρήθηκε σαν ένα μεγάλο επίτευγμα της χημικής μηχανικής, μεγάλα τεχνικά προβλήματα παραμένουν ακόμα άλυτα. Το μεγαλύτερο από αυτά είναι η ξαφνική πτώση της καταλυτικής ενεργότητας όταν η θερμοκρασία του καταλυτικού στρώματος πέσει κάτω από τους $440\text{-}430^\circ\text{C}$. Για την αποφυγή λοιπόν προβλημάτων κατά την καταλυτική διεργασία, η θερμοκρασία λειτουργίας του καταλυτικού αντιδραστήρα παραμένει 50°C υψηλότερη από τη θερμοκρασία που θερμοδυναμικά απαιτείται για 99.8% μετατροπή του SO_2 και για την αποφυγή μεγάλων συγκεντρώσεων SO_2 στα καπναέρια, είναι απαραίτητο ένα ενδιάμεσο στάδιο απορρόφησης του παραγόμενου SO_3 , στάδιο που έχει υψηλό κόστος λειτουργίας. Η διεργασία που περιγράφηκε ονομάζεται διεργασία διπλής απορρόφησης, μιας και το ένα (ενδιάμεσο) στάδιο απορρόφησης τοποθετείται μετά την τρίτη καταλυτική κλίνη, ενώ πραγματοποιείται και η τελική απορρόφηση σε ειδικό πύργο με κυκλοφορία ρεύματος H_2SO_4 περιεκτικότητας 98-99% που ψύχεται στους $70\text{-}80^\circ\text{C}$.

Η δραστική μείωση της καταλυτικής ενεργότητας οφείλεται στην καταβύθιση κρυσταλλικών ενώσεων του τετρασθενούς και τρισθενούς βαναδίου [84] και οι πληροφορίες για τη δομή τους καθώς και για την δομή των ενώσεων του πεντασθενούς βαναδίου θα παρατεθούν στις επόμενες παραγράφους.

2.10.2 Μηχανιστική προσέγγιση της αντίδρασης οξείδωσης του SO₂ σε SLP καταλύτες βαναδίου

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στην παραγωγή θειικού οξέος καταλύοντας την αντίδραση

είναι καταλύτης υγρής υποστηριγμένης φάσης που σχηματίζεται μετά την πύρωση γης διατόμων, πεντοξειδίου του βαναδίου (ή άλλων αλάτων του βαναδίου) και αλάτων αλκαλίων σαν προωθητές (συνήθως υπό μορφή θεικών αλάτων) με αναλογία mol αλκαλίου προς βανάδιο να κυμαίνεται από 2 έως 5. Κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης του καταλύτη, μεγάλες ποσότητες οξειδίων του θείου δεσμεύονται από τον καταλύτη, σχηματίζοντας τήγματα πυροθεικών αλκαλίων, τα οποία και διαλυτοποιούν τα άλατα βαναδίου [85].

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες SLP, αρχικά περιέχουν πληθώρα ενώσεων του βαναδίου αφού πιθανότερα προέρχονται από διαφορετικούς τρόπους παρασκευής [85]. Όμως, μετά την αντίδρασή τους με το αέριο μίγμα της αντίδρασης, σχηματίζονται μόνο δύο ενώσεις του βαναδίου. Μία από τις ενώσεις αυτές περιέχει τα άτομα του βαναδίου σε ελαφρά παραμορφωμένη τετραεδρική διάταξη και μπορεί να παρασταθεί σαν βανάδιο προσδεδεμένο στο φορέα, ενώ η άλλη περιέχει τα άτομα του βαναδίου σε παραμορφωμένη οκταεδρική διάταξη, τυπική διάταξη ενώσεων του οξοθειικού βαναδίου, οι οποίες σχηματίζονται μετά από την αντίδραση του V₂O₅ και M₂S₂O₇ [85].

Μετρήσεις της καταλυτικής ενεργότητας έχουν δείξει ότι οι ενώσεις του βαναδίου τετραεδρικής διάταξης είναι ανενεργές κατά την οξείδωση του διοξειδίου του θείου [85]. Για τη διερεύνηση του ποιες ενώσεις του βαναδίου είναι ενεργές, συνδυάστηκαν μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας καθώς και φασματοσκοπικές NMR μετρήσεις και στα τήγματα αλλά και στους καταλύτες. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ⁵¹V, ²³Na, ³⁹K, ¹³³Cs και ¹⁷O NMR σε συστήματα V₂O₅-M₂S₂O₇ (M=K, Na, Cs) σε θερμοκρασίες μεταξύ 25-500⁰C [86]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο τύπος των συμπλόκων του βαναδίου στα τήγματα εξαρτάται από την ολική συγκέντρωση του βαναδίου, αλλά είναι ανεξάρτητος του κατιόντος αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί. Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις

βαναδίου σχηματίζονται πιθανότερα VO_2SO_4^- μονομερή σύμπλοκα. Με αύξηση της συγκέντρωσης του βαναδίου πάνω από $x_{\text{V}_2\text{O}_5} = 0.1$ επέρχεται αλληλεπίδραση των μονομερών συμπλόκων προς το σχηματισμό του διμερούς $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ και κατόπιν πολυμερών $(\text{VO}_2\text{SO}_4)_n^{n-}$ ειδών. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης βαναδίου μειώνει τον αριθμό των SO_4 συναρμοστών ανά άτομο βαναδίου. Εν κατακλείδι, για καθαρό πεντοξείδιο του βαναδίου, σχηματίζονται στο τήγμα αλυσίδες από τετράεδρα VO_4 γεφυρωμένα μέσω ατόμων οξυγόνου.

Μετά από μελέτες Raman υψηλών θερμοκρασιών σε συστήματα $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{O}_2\text{-SO}_2$ [87-89], μελέτες των διαγραμμάτων φάσης των συστημάτων $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-V}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) [90-92], μελέτες XRD σε απομονωμένες ενώσεις του V(V) [93], καθώς και μελέτες NMR σε τήγματα [86], έχει πλέον διασαφηνιστεί ότι τα καταλυτικά ενεργά είδη είναι τα διμερή $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ είδη, των οποίων η μοριακή διαμόρφωση φαίνεται στο σχήμα 2.13:

Σχήμα 2.13: Δομή του διμερούς $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ ιόντος.

Η επαλήθευση του μοριακού τύπου αυτού του διμερούς, βασίστηκε σε μια μελέτη συσχετισμού των σχετικών εντάσεων των Raman κορυφών με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές, για τον καθορισμό της στοιχειομετρίας της αντίδρασης διάλυσης οξειδίων M_xO_y μέσα σε διαλύτη $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (αντίδραση 28) [94].

Για τη διασαφήνιση της δομής των συμπλόκων του βαναδίου, οι μελέτες φασματοσκοπίας Raman υψηλών θερμοκρασιών πραγματοποιήθηκαν σε συστήματα τηγμάτων – αερίων $M_2S_2O_7$ - M_2SO_4 - V_2O_5 / SO_2 - O_2 - SO_3 - N_2 ($M=Na, K, Cs$) στους $450^\circ C$ και σε εύρος συγκεντρώσεων $x_{V_2O_5} = 0 - 0.25$ (μέχρι 6 mol V dm^{-3}), έτσι ώστε να καλύπτεται όλο το εύρος των καταλυτικά σημαντικών συγκεντρώσεων που είναι $x_{V_2O_5} = 0.18 - 0.22$ (μέχρι 5 mol V dm^{-3}) [87-89].

Επιπλέον, μετρήσεις του ρυθμού της αντίδρασης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας έχουν πραγματοποιηθεί σε εργοστασιακούς καταλύτες της Haldor Topsøe A/S. Denmark [95, 96], καθώς και σε πρότυπα τήγματα $M_2S_2O_7$ - V_2O_5 [97, 98]. Κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία, μειώνεται η καταλυτική ενεργότητα και ταυτόχρονα καθιζάνουν ενώσεις του βαναδίου, όπου αυτό βρίσκεται σε χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση από +5. Τα διαγράμματα Arrhenius έδειξαν ένα ευκρινές σημείο καμπής, T_b , το οποίο και αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία στην οποία απενεργοποιείται ο καταλύτης. Οι τιμές T_b κυμαίνονται από $400-475^\circ C$ ανάλογα με το αλκάλιο που χρησιμοποιήθηκε καθώς και την αναλογία $M:V$, ενώ κάτω από αυτή τη θερμοκρασία η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αυξάνεται δραστικά [84, 95-98]. Ο τύπος του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί σαν προωθητής της αντίδρασης φαίνεται να παίζει ρόλο στη θέση της οξειδοαναγωγικής ισορροπίας

Είναι γνωστό ότι αυξάνοντας την ατομική ακτίνα του κατιόντος αλκαλίου, δηλαδή στη σειρά Li, K, Na, Rb και Cs , αυξάνεται η ικανότητα των θεικών ενώσεων τους να ροφήσουν μόρια SO_3 προς δημιουργία πυροθεικών ενώσεων, ενώ επίσης σταθεροποιούν το βανάδιο στην +5 οξειδωτική κατάσταση. Στους υποστηριγμένους καταλύτες φαίνεται να παίζει επίσης ρόλο στον καθορισμό της θερμοκρασίας απενεργοποίησης, η κατανομή του μεγέθους των πόρων του φορέα [96].

Κατά τη μελέτη απενεργοποίησης του καταλύτη, εκτός από *in situ* φασματοσκοπία Raman [95], χρησιμοποιήθηκε και φασματοσκοπία ESR [97], η οποία και έδειξε ότι:

- i) Πάνω από τους $\sim 400^0\text{C}$ τα φάσματα εμφάνισαν μια ευρεία ιστροπική ζώνη χωρίς υπέρλεπτη υφή με $g \sim 2$, η οποία πιθανότερα οφείλεται στην παρουσία διμερών ή πολυμερών V(IV) ειδών σε τήγμα, σύμφωνα με την ισορροπία

Η ισορροπία αυτή μετατοπίζεται προς τα μονομερή σε χαμηλές μερικές πιέσεις διοξειδίου του θείου, αφού το ποσοστό αναγωγής του V(V) σε V(IV) μειώνεται όταν αυξάνει ο λόγος $P_{\text{SO}_3} / P_{\text{SO}_2}$ [97].

- ii) Σε υψηλές θερμοκρασίες και μετατροπές, φαίνεται να υπάρχει μια μάλλον ασθενής 8-γραμμών ζώνη με $g=1.978$ υποδηλώνοντας την ύπαρξη μονομερών V(IV) ειδών, πιθανά $\text{VO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$.
- iii) Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, (π.χ. κάτω από τους 400^0C) , κυριαρχεί στο φάσμα μια οξεία ανισοτροπική κορυφή, με χαρακτηριστικά ομοιάζοντα με αυτά του $\beta\text{-VOSO}_4$, δηλαδή έχει $g_{\perp} = 1.973$ και $g_{\parallel} = 1.920$.

Κατά συνέπεια, καταβύθιση του ενώσεων του V(IV) και V(III) ή και ενώσεων V(IV)-V(III) (το βανάδιο εμφανίζει μικτούς αριθμούς οξειδωσης) φαίνεται να “ξεπλένουν” το τήγμα από τα ενεργά σύμπλοκα του βαναδίου, οδηγώντας σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Ο πίνακας 2.5 συνοψίζει τις ενώσεις του V(IV) και V(III) που έχουν ταυτοποιηθεί σαν προϊόντα απενεργοποίησης των καταλυτών

V(IV)	V(III)
$\text{Na}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2$	$\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$
$\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_4^a$	$\text{Na}_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$
$\text{K}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5$	$\text{KV}(\text{SO}_4)_2$
$\text{K}_3(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_4^a$	-
$\text{Cs}_2(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{CsV}(\text{SO}_4)_2$
$\beta\text{-VOSO}_4$	-
$\text{VOSO}_4(\text{SO}_2\text{SO}_3)_x^b$	-

^a μικτή ένωση του V(IV)-V(III)

^b δομή VOSO_4 με ενσωμάτωση μορίων SO_2 ή/και SO_3

Πίνακας 2.5: Πιθανές ενώσεις του βαναδίου με θειικούς συναρμοστές, υπεύθυνες για την απενεργοποίηση των καταλυτών [από αναφορά 97].

Αυξάνοντας την αναλογία P_{SO_3} / P_{SO_2} οδηγούμαστε σε σχηματισμό ενώσεων με λιγότερες ομάδες SO_4^{2-} ανά ιόν VO^{2+} , π.χ. σχηματίζεται β -VOSO₄ αντί για το $K_4(VO)_3(SO_4)_5$. Αυτό οφείλεται στη μειωμένη ενεργότητα του SO_4^{2-} σε υψηλό P_{SO_3} γεγονός που συνάδει με τη μετατόπιση της ακόλουθης αντίδρασης προς τα δεξιά

Μια θερμική επεξεργασία των καταλυτών στους 460-500⁰C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα είναι ικανή να ενεργοποιήσει πάλι τους καταλύτες, αν και η καταλυτική ενεργότητα εμφανίζει αυξημένη υστέρηση μέχρι να επανέλθει στα πρότερα επίπεδά της [97]. Η υστέρηση αυτή πιθανότερα οφείλεται στην αργή επαναδιάλυση των προϊόντων απενεργοποίησης τα οποία και βρίσκονται μέσα στους πόρους του καταλυτικού φορέα και πιθανότερα δεν βρίσκονται σε καλή επαφή με το εναπομείναν τήγμα.

2.10.3. Φασματοσκοπία Raman υψηλών θερμοκρασιών σε συστήματα τηγμάτων – αερίων $M_2S_2O_7$ - M_2SO_4 - V_2O_5 / SO_2 - O_2 - SO_3 - N_2 (M=Na, K, Cs)

Κατά την προσπάθεια διερεύνησης των μοριακών δομών των ενώσεων του βαναδίου κατά την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 σε SLP καταλύτες μέσω *in situ* φασματοσκοπίας Raman υψηλών θερμοκρασιών, πραγματοποιήθηκαν δύο κατηγορίες πειραμάτων, η μία σε πρότυπα μίγματα τηγμένων αλάτων M_2SO_4 - V_2O_5 (M=Cs, K) [89] και άλλη σε πρότυπα μίγματα τηγμένων αλάτων $M_2S_2O_7$ - M_2SO_4 - V_2O_5 (M=Cs, K) [87, 88] υπό διάφορες αέριες συνθήκες (O_2 , SO_2 , SO_3) και θερμοκρασίες. Τα πρότυπα αυτά μίγματα τηγμένων αλάτων θεωρούνται ότι εκφράζουν ένα ρεαλιστικό μοντέλο της ενεργής φάσης των SLP καταλυτών.

Έτσι σε μια πρώτη προσέγγιση, φάσματα Raman καταγράφηκαν για τα μίγματα M_2SO_4 - V_2O_5 (M=Cs, K) σε θερμοκρασίες 250-570°C και $x_{V_2O_5} = 0.25, 0.33, 0.40, 0.45$ και 0.50 που αντιπροσωπεύουν αναλογίες K/V=1-3 [89]. Στη σύσταση 2:1 M_2SO_4 - V_2O_5 βρέθηκε ότι σχηματίζονται σύμπλοκα $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ καθώς και ιόντα VO_3^- , σύμφωνα με την αντίδραση

Σε συγκεντρώσεις $x_{V_2O_5} < 0.33$ ήταν ευδιάκριτο ένα άσπρο ίζημα, το οποίο και ήταν περισσότερο όσο ήταν χαμηλότερη η συγκέντρωση οξειδίου του βαναδίου στα δείγματα. Το φάσμα Raman της υγρής φάσης στα δείγματα με $x_{V_2O_5} < 0.33$ ήταν ίδιο με το φάσμα σε $x_{V_2O_5} = 0.33$, ενώ αν η εστίαση του laser γινόταν στη μικτή περιοχή με το ίζημα, το φάσμα που λαμβανόταν ήταν άθροισμα των χαρακτηριστικών του τήγματος, συν τεσσάρων ευδιάκριτων κορυφών που ανήκουν σε σχηματισμό κρυσταλλικού Cs_2SO_4 (κορυφές στα 960, 442, 1075, και 611 cm^{-1} αντίστοιχα για τις ν_1 - ν_4 κορυφές) [89].

Αυξάνοντας το γραμμομοριακό κλάσμα του οξειδίου του βαναδίου από 0.33 σε 0.40, δεν επέρχονται δραστικές αλλαγές στο φάσμα Raman, αυξάνοντας όμως περαιτέρω σε 0.45 και 0.50 συμβαίνουν μετατοπίσεις και αλλαγές στις εντάσεις των

παρατηρούμενων κορυφών. Οι αλλαγές αυτές οδηγούν στη θεώρηση ότι στα τήγματα με αυξημένη συγκέντρωση V_2O_5 σχηματίζεται $VO_2SO_4^-$ αντί του $VO_2(SO_4)_2^{3-}$, και η στοιχειομετρικά ευνοούμενη αντίδραση είναι η παρακάτω:

Γενικά λοιπόν, τα φάσματα των τηγμάτων $M_2SO_4-V_2O_5$ υποδεικνύουν το σχηματισμό το λιγότερο τριών διαφορετικών ενώσεων του βαναδίου, με κυρίαρχα τα $VO_2(SO_4)_2^{3-}$, VO_3^- ενώ το $VO_2SO_4^-$ επίσης σχηματίζεται στα τήγματα με αυξημένη συγκέντρωση V_2O_5 (π.χ. με $x_{V_2O_5} > 0.40$). Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι τα $VO_2(SO_4)_2^{3-}$, VO_3^- και $VO_2SO_4^-$, είναι δομικές μονάδες που έχουν φορτίο, επειδή πιθανώς συμμετέχουν στο σχηματισμό μεγαλύτερων συμπλόκων με δομή δικτύου και δεν είναι “ελεύθερα” ιόντα.

Από άποψη δομής, τα τήγματα των βαναδικών αλκαλιμετάλλων σχηματίζονται - όπως και στην κρυσταλλική κατάσταση-, από κατιόντα αλκαλιμετάλλων και ατέρμονες αλυσίδες από τετραεδρικές VO_4 μονάδες που συνδέονται μέσω γωνιών, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.14(α). Προσθέτοντας θειικά ανιόντα στο τήγμα βαναδίου, δεν φαίνεται να επηρεάζεται η δομή των $(VO_3)_n^{n-}$ αλυσίδων, αλλά αυτά διαλύονται στο τήγμα σαν μη συναρμοσμένο SO_4^{2-} . Αυτό προκύπτει μετά από σύγκριση των φασμάτων Raman των τηγμάτων $M_2SO_4-V_2O_5$ με αυτό του τήγματος $NaVO_3-Na_2SO_4$, όπου δεν εμφανίζονται κορυφές που να αποδίδονται σε θεικές ομάδες, υποδεικνύοντας ότι δεν σχηματίζεται κάποιο σύμπλοκο μεταξύ των VO_3^- και SO_4^{2-} [89].

Το σύμπλοκο $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ επίσης σχηματίζει πολυμερικές αλυσίδες στις οποίες μονάδες $VO_2SO_4^-$ ενώνονται μεταξύ τους μέσω γεφυρωτικών θεικών ομάδων και το V(V) έχει αριθμό συναρμογής έξι και ως εκ τούτου έχει παραμορφωμένη οκταεδρική δομή. Μια απλή αναπαράσταση της δομής του $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ φαίνεται στο σχήμα 2.14 (β).

Σχήμα 2.14: Πιθανά δομικά μοντέλα για (α) τήγμα βαναδικού αλκαλιμετάλλου, (β) συμπλόκου $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ σε μονομερή και πολυμερική μορφή και (γ) συμπλόκου VO_2SO_4^- σε μονομερή και πολυμερική μορφή

Τέλος, το VO_2SO_4^- μπορεί με τον ίδιο τρόπο να σχηματίσει πολυμερικές αλυσίδες στις οποίες οι μονάδες VO_2^- ενώνονται μέσω γεφυρωτικών θεικών ομάδων και έχουν παραμορφωμένη τετραεδρική δομή με το V(V) να έχει αριθμό συναρμογής τέσσερα, όπως αποδείχθηκε μέσω φασματοσκοπίας NMR σε τήγμα CsVO_2SO_4 . Μια απλή αναπαράσταση της δομής αυτής φαίνεται στο σχήμα 2.14 (γ).

Οι σχετικές θέσεις των κορυφών που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού $\text{V}=\text{O}$ των τριών σχηματιζόμενων συμπλόκων, είναι 1040 , 980 και 950 cm^{-1} για τα $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$, VO_2SO_4^- και VO_3^- αντίστοιχα και συμφωνούν με τη θεώρηση ότι το βανάδιο σε αυτές τις ενώσεις έχει αριθμό συναρμογής 6, 4 και 4. Είναι γνωστό ότι γενικά το μήκος του $\text{V}=\text{O}$ δεσμού είναι σημαντικά μικρότερο σε διάταξη VO_6 αντί για VO_4 . Έτσι η συχνότητα εμφάνισης της Raman κορυφής αναμένεται υψηλότερη για την πρώτη διάταξη. Τέλος, είναι δυνατό να σχηματίζονται μικτές πολυμερικές αλυσίδες αποτελούμενες από δύο ή και τρία σύμπλοκα είδη [89].

Από την άλλη μεριά, καταγράφηκαν φάσματα Raman για τα τήγματα $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-V}_2\text{O}_5$ [88] με $x_{\text{V}_2\text{O}_5} = 0\text{-}0.33$ υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου ($P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$) με σκοπό τη

σταθεροποίηση του βαναδίου στην +5 οξειδωτική βαθμίδα. Μετά από αντιστοίχιση των σχετικών εντάσεων των παρατηρούμενων Raman κορυφών (μέσω μιας νέας μεθόδου [94, 88]) με το στοιχειομετρικό συντελεστή της αντίδρασης πεντοξειδίου του βαναδίου και n πυροθεικών ανιόντων, βρέθηκε ότι $n=2$, δηλαδή αυτά αντιδρούν προς το σχηματισμό του διμερούς $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ σύμφωνα με την αντίδραση (34):

Εκτενής αναφορά των παρατηρούμενων Raman κορυφών του συμπλόκου $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ παρατίθεται στην αναφορά [88].

Προσθήκη M_2SO_4 στο τήγμα V_2O_5 - $M_2S_2O_7$ υπό ατμόσφαιρα πάλι οξυγόνου, επιφέρει –όπως αποδεικνύεται από τα φάσματα Raman- διαφοροποιήσεις στον τύπο της συναρμογής των θεικών ανιόντων και κατά συνέπεια στη δομή των συμπλόκων του V(V). Για την παρακολούθηση της αντίδρασης, καταγράφηκαν τα φάσματα Raman σε μια σειρά από δείγματα, όπου ολοένα και αυξανόμενη ποσότητα Cs_2SO_4 προστίθεται σε μίγμα V_2O_5 - $Cs_2S_2O_7$ σταθερού γραμμομοριακού κλάσματος V_2O_5 [88]. Τα φάσματα έδειξαν, ότι το διμερές σύμπλοκο του V(V), δηλαδή το $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$, αντιδρά με το προστιθέμενο θεικό ανιόν, μέχρι ο λόγος $Y=SO_4^{2-}/V(V)$ (λόγος των προστιθέμενων mol SO_4 προς τα άτομα του V(V)) να γίνει ίσος με τη μονάδα. Στην πραγματικότητα, τα φάσματα Raman παρέμειναν ίδια μέχρι ο λόγος Y να γίνει 1.4, τα επιπλέον όμως 0.4 mol SO_4 ανά βανάδιο αντιστοιχούν στη διαλυτότητα του Cs_2SO_4 σε τήγμα $Cs_2S_2O_7$. Επιπλέον Cs_2SO_4 πέραν του $Y=1.40$ παραμένει σαν ίζημα. Οι παρατηρούμενες διαφορές στα φάσματα Raman των V_2O_5 - M_2SO_4 μιγμάτων κατά την αυξανόμενη προσθήκη Cs_2SO_4 , έδειξαν ότι οι γεφυρωτικοί V-O-V δεσμοί διασπώνται κατά την προσθήκη θεικών και σχηματίζονται σύμπλοκα του V(V) των οποίων οι θεικοί συναρμοστές παρουσιάζουν λιγότερη παραμόρφωση.

Για τη διερεύνηση της αντίδρασης του διμερούς $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ με το Cs_2SO_4 πραγματοποιήθηκε μια διαφορετική σειρά πειραμάτων. Μίγματα V_2O_5 - $Cs_2S_2O_7$ διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης βαναδίου $x_{V_2O_5} = 0.03-0.50$, έχουν κορεσθεί με Cs_2SO_4 . Ειδικότερα, το μοριακό κλάσμα $x_{V_2O_5} = 0.33$ αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία του διμερούς $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ συμπλόκου. Όταν το σύμπλοκο αφέθηκε να αντιδράσει με περίσσεια Cs_2SO_4 και καταγράφηκε το φάσμα Raman του παραγόμενου

τήγματος, αυτό έδειξε κορυφές που αποδίδονται σε σχηματισμό $S_2O_7^{2-}$. Οι παρατηρήσεις αυτές, δηλαδή της 1:1 αναλογίας $SO_4^{2-}/V(V)$ των θεικών που προστέθηκαν προς τα άτομα βαναδίου, καθώς και της διάσπασης των V-O-V δεσμών και σχηματισμού $S_2O_7^{2-}$ με την προσθήκη θεικών, μπορούν να παρασταθούν μόνο με την παρακάτω αντίδραση:

Οι αντιδράσεις (34) και (35) αφήνουν να εννοηθεί ότι τα συστατικά του μίγματος $V_2O_5 \cdot M_2S_2O_7 \cdot 2M_2SO_4$ πρέπει να αντιδρούν στοιχειομετρικά στους 450°C και να σχηματίζουν $M_3VO_2(SO_4)_2$ χωρίς να υπολείπεται καθόλου SO_4 ή S_2O_7 . Αυτό πραγματικά συμβαίνει όπως αποδεικνύεται από τα φάσματα Raman και για το σύστημα του καισίου σχηματίζεται τηγμένο $Cs_3VO_2(SO_4)_2$ σύμφωνα με την αντίδραση:

η οποία και είναι το άθροισμα των αντιδράσεων (34) και (35).

Για τη μελέτη της αναγωγής του βαναδίου κατά την επίδραση αέριου SO_2 καθώς και την εύρεση της μοριακής δομής των ανηγμένων συμπλόκων του βαναδίου κατά την απενεργοποίηση του καταλύτη, χρησιμοποιήθηκαν μεταξύ άλλων, φασματοσκοπίες Raman και VIS/NIR [88]. Έτσι φάσματα VIS/NIR καθώς και φάσματα Raman καταγράφηκαν στους 450°C κατά την προσθήκη αέριου SO_2 στα τήγματα V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ σε 20 διαφορετικές μερικές πιέσεις που κυμαίνονται στην περιοχή $0 < P_{SO_2} < 1.5$ atm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το SO_2 δεν συναρμόζεται στα σύμπλοκα του V(V), (τα οποία και ανάγονται σε V(IV) ακόμα και σε πολύ χαμηλές $P_{SO_2}^{eq}$) αλλά μόνο σε αυτά του V(IV), και σε μερικές πιέσεις $P_{SO_2}^{eq} > 0.4$ atm. Η συναρμογή αυτή αυξάνει όσο αυξάνει η μερική πίεση του SO_2 και φθάνει σε αριθμό συναρμογής 1 όταν γίνει $P_{SO_2}^{eq} \sim 1.2$ atm. Τέλος, σε $P_{SO_2}^{eq} > 1.2$ atm παρατηρήθηκε καθίζηση μιας κρυσταλλικής ένωσης, η οποία και προτάθηκε ότι είναι η $KV(SO_4)_2$. Μέσω μιας υπολογιστικής τακτικής, από τις διάφορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που μπορούσαν να λαμβάνουν χώρα, επιλέχθηκε [88] η παρακάτω

$$P_{\text{SO}_3} / K = 29.3 \text{ L mol}^{-1} \text{atm}^{-1}$$

Τα αποτελέσματα της UV/VIS φασματοσκοπίας συνδυάστηκαν με ανάλογα αποτελέσματα ποτενσιομετρίας και φασματοσκοπίας ESR -που έδειξε την ύπαρξη μονομερών V(IV) ειδών- κατά τη μελέτη της απενεργοποίησης των καταλυτών [97] για να προκύψουν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο τήγμα καθώς και η μοριακή δομή των ανηγμένων συμπλόκων του V(IV).

Τέλος, η συναρμογή μορίων SO₂ στο σύμπλοκο του V^{IV}, υποθέτοντας ότι ο αριθμός συναρμογής μορίων SO₂ είναι ένα, μπορεί να παρασταθεί από την αντίδραση:

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε εν παραλλήλω για την εύρεση της μοριακής δομής των ανηγμένων συμπλόκων του βαναδίου [88]. Φάσματα Raman καταγράφηκαν στους 450°C σε τήγματα V₂O₅-K₂S₂O₇ σε ισορροπία με αέριο SO₂ υπό διάφορες μερικές πιέσεις [88], και τα συμπεράσματα για τη δομή μεταξύ άλλων, επιβεβαιώνουν τον μονομερή χαρακτήρα των ενώσεων του V(IV). Μια σχηματική αναπαράσταση των μοριακών δομών των συμπλόκων ενώσεων του V^V και V^{IV} όπως προέκυψε από τη φασματοσκοπική μελέτη των τηγμάτων M₂S₂O₇-M₂SO₄-V₂O₅ υπό ατμόσφαιρες O₂ και SO₂, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.15:

Σχήμα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση των πιθανότερων μοριακών δομών των συμπλόκων βαναδίου με θειικούς συναρμοστές, σε τήγματα V_2O_5 - $M_2S_2O_7$ - M_2SO_4 . (a) $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$, (b) μονομερές και πολυμερές $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ και (c) ανηγμένα $V^{IV}O(SO_4)_2^{2-}$ και $V^{IV}O(SO_4)_2SO_2^{2-}$

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

- [1]. N. N. Greenwood, “*Vanadium to Dubnium: from confusion through clarity to complexity*” *Catalysis Today*, 78, (2003), 5-11
- [2]. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/V/hist.html>
- [3]. M. Witko, R. Tokarz, J. Haber, “*Vanadium Pentoxide. II Quantum Mechanical modeling*”, *Applied Catalysis A: Gen.* 157, (1997), 23-44
- [4]. A. F. Wells, “*Structural Inorganic Chemistry*” 4th ed. Oxford University Press, 1975
- [5]. B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, “*Chemistry, Spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis*”, *Catalysis Today*, 78, (2003), 25-46
- [6]. C. B. Wang, Y. Cai, I. E. Wachs, “*Reaction-Induced Spreading of Metal Oxides onto Surfaces of Oxide Supports during Alcohol Oxidation: Phenomenon, Nature, and Mechanisms*” *Langmuir* 15, (1999), 1223
- [7]. Y. Chen, J.-M. Jehng, L. Briand, T. Tanaka, “*Molecular Structure and Reactivity of the Group V Metal Oxides*”, *Catalysis Today*, 78, (2003), 13-24
- [8]. R. G. Burns, “*Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*”, 2nd ed., Cambridge University Press, 1993.
- [9]. B. M. Weckhuysen, P. Van der Voort, “*Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*”, Leuven University Press, 2000
- [10] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cr/hist.html>
- [11]. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, “*Surface chemistry and spectroscopy of Chromium in organic oxides*” *Chem. Reviews* 96, (1996), 3327-3349
- [12]. T. Bredow, “*Embedded cluster study of water adsorption at Cr₂O₃ (0001)*” *Surface Science* 401, (1998), 82-95
- [13]. F. D. Hardcastle, and I. E. Wachs, “*Raman Spectroscopy of Chromium Oxide Supported on Al₂O₃, TiO₂, and SiO₂: A Comparative Study*”, *Journal of Molecular Catalysis* 46 (1988) 173-186

- [14]. Ch. Fountzoula, H.K. Matralis, Ch.Papadopoulou, G.A. Voyiatzis and Ch. Kordulis “*The Influence of the Chromium Content on the Physicochemical Properties and the Catalytic Behavior of CrO_x/TiO₂ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia at Relatively High Temperatures*” Journal of Catalysis 172, (1997), 391-405
- [15]. E. Curry-Hyde and A. Baiker, “*Amorphous Chromia for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide*”, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1985-1989
- [16]. M. Schraml-Marth, A. Wokaun, H. E. Cyrry-Hyde, and A. Baiker “*Surface Structure of Crystalline and Amorphous Chromia Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide II. Diffuse Reflectance FTIR Study of Thermal Treatment and Oxygen Adsorption, III. Diffuse Reflectance FTIR Study of Ammonia Desorption from Bronsted and Lewis Acid Sites*” Journal of Catalysis 133 (1992) 415-430; Journal of Catalysis 133 (1992) 431-444
- [17]. J. Engweiler, J. Nickl, A. Baiker, K. Kohler, C.W. Schlapfer, and A. von Zelewski “*Chromia Supported on Titania. II. Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*” Journal of Catalysis 145 (1994) 141-150
- [18]. U. Scharf, H. Schneider, A. Baiker, and A. Wokaun, “*Chromia Supported on Titania. III. Structure and Spectroscopic Properties*” Journal of Catalysis 145 (1994) 464-478
- [19]. H. Schneider, U. Scharf, A. Wokaun, and A. Baiker, “*Chromia Supported on Titania. IV. Nature of Active Sites for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃*” Journal of Catalysis 147 (1994) 545-556
- [20]. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, “*Chemical and Mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review*” Applied Catalysis B: Envir. 18, (1998), 1-36
- [21]. L. Lietti, J. Svachula, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, “*Surface and Catalytic Properties of Vanadia-Titania and Tungsta-Titania systems in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides*”, Catalysis Today 17 (1993) 131-140
- [22]. N.-Y. Topsoe, H. Topsoe, and J. A. Dumesic, “*Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric Oxide by Ammonia. I. Combined Temperature Programmed in-situ FTIR and on-line Mass Spectroscopy Studies*” Journal of Catalysis 151 (1995) 226-240

- [23]. N.-Y. Topsoe, H. Topsoe, and J. A. Dumesic, "*Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric Oxide by Ammonia. II. Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles*" *Journal of Catalysis* 151 (1995) 241-252
- [24]. J. Marangozis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, (1992), 987
- [25]. M. Takagi, T. Kowai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Journal of Catalysis* 50, (1977), 441
- [26]. M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, "*Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide catalysts in the presence of oxygen under dilute gas conditions*" *Journal of Catalysis* 62, (1980), 140-148
- [27]. F. J. J. G Janssen, F. M. G. van den Kerkof, Hans Bosch, and J. R. H. Ross "*Mechanism of the Reaction of Nitric Oxide, Ammonia, and Oxygen over Vanadia Catalysts. I. The Role of Oxygen Studied by Way of Isotopic Transients under Dilute Conditions*", *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5921-5927
- [28]. M. G. Gasior, J. Haber, T. Machej, T. Czeppe, *Journal of Molecular Catalysis* 43, (1988), 359
- [29]. G. Ramis, G. Busca, V. Loranelli, and P. Forzatti, "*Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide, and Ammonia on TiO₂ Anatase*", *Applied Catalysis* 64, (1990), 243-257
- [30]. G. T. Went, L. J. Leu, A. T. Bell, "*Quantitative structural analysis of dispersed vanadia species in TiO₂ (anatase)-supported V₂O₅*" *Journal of Catalysis* 134, (1992), 479-491
- [31]. G. T. Went, L. J. Leu, R. R. Rosin, A. T. Bell, "*The effects of structure on the catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ for the reduction of NO by NH₃*", *Journal of Catalysis* 134, (1992), 492-505
- [32]. G. T. Went, L. J. Leu, S. J. Lombardo, A. T. Bell, "*Raman spectroscopy and thermal desorption of NH₃ adsorbed on TiO₂ (anatase)-supported V₂O₅*", *J. Physical Chemistry* 96, (1992), 2235-2241
- [33]. M. Kantcheva, V. Bushev, and D. Klissurski, "*Study of the NO₂-NH₃ Interaction on a Titania (anatase) Supported Vanadia Catalyst*", *Journal of Catalysis* 145, (1994), 96-106
- [34]. V. Indovina, M. Occhiuzzi, P. Ciambelli, D. Sannino, G. Ghiotti, F. Prinetto, *Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis*, 1996, 691

- [35]. A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, “*Transient methods in heterogeneous catalysis: Experimental features and application to study mechanistic aspects of the CH_4/O_2 (OCM), NH_3/O_2 and NO/He reactions*”, Appl. Catal. A: Gen. 151 (1997) 109-166
- [36]. U. Ozkan, Y. Cai, and M. Kumthekar, “*Investigation of the mechanism of Ammonia Oxidation and Oxygen Exchange over Vanadia Catalysts Using N-15 and O-18 Tracer Studies*” J. Catal. 149, (1994), 375-389 ; “*Investigation of the Reaction Pathways in Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 over V_2O_5 Catalysts: Isotopic Labeling Studies Using $^{18}\text{O}_2$, $^{15}\text{NH}_3$, ^{15}NO , and $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$* ” J. Catal. 149, (1994), 390-403
- [37]. G. Centi, S. Perathoner, Applied Catalysis A. 132, (1995), 179
- [38]. I. E. Wachs, G. Deo, B. M. Weckhuysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. de Boer, and M. Amiridis “*Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 over Supported Vanadia Catalysts*”, Journal of Catalysis 161 (1996) 211-221
- [39]. J. Svachula, L. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, and E. Troconi, “*Oxidation of SO_2 to SO_3 over Honeycomb DeNoxing Catalysts*”, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), 826-834
- [40]. H. Kamata, K. Takahashi, and C. U. Odenbrand, “*Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH_3 over a $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ Commercial SCR Catalyst*”, Journal of Catalysis 185 (1999) 106-113
- [41]. W. C. Wong and K. Nobe, “*Kinetics of NO Reduction with NH_3 on “Chemical Mixed” and Impregnated $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ Catalysts*”, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23 (1984) 564-568
- [42]. L. J. Pinoy, L. H. Hosten, Catalysis Today 17, (1993), 151
- [43]. M. Amiridis, I. E. Wachs, G. Deo, J. Jehng, and D. S. Kim “*Reactivity of V_2O_5 catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 : Influence of Vanadia Loading, H_2O , and SO_2* ”, Journal of Catalysis 161 (1996) 247-253
- [44]. H. Schneider, M. Maciejewski, K. Kohler, A. Wokaun and A. Baiker “*Chromia Supported on Titania. VI. Properties of Different Chromium Oxide Phases in the Catalytic Reduction of NO by NH_3 Studied by in-situ Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy*” Journal of Catalysis 157 (1995) 312-320

- [45]. B. L. Duffy, E. Curry-Hyde, N. W. Cant, and P. F. Nelson, “*¹⁵N Labeling Studies of the Effect of Water on the Reduction of NO with NH₃ over Chromia SCR Catalysts in the Absence and Presence of O₂*”, Journal of Catalysis 154 (1995) 107-114
- [46]. G. Busca, “*The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction*” Catalysis Today 27, (1996), 323-352
- [47]. I. E. Wachs, “*Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts*” Catalysis Today 27, (1996), 437-455
- [48]. G. Busca, “*Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman spectroscopy*” Journal of Raman Spectroscopy 33, (2002), 348-358
- [49]. G. Busca, G. Ricchiardi, D. Siew Hew Sam, J-C. Volta, “*Spectroscopic characterization of Magnesium Vanadate Catalysts P.1 –Vibrational characterization of Mg₃(VO₄)₂, Mg₂V₂O₇ and Mg₂V₂O₆ powders*” J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, (1994), 1161-1170
- [50]. Busca G. “*The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization*” Physical Chemistry Chemical Physics 1, (1999), 723-736
- [51]. Christiani C., Forzatti P., Busca G., “*On the surface structure of Vanadia-Titania catalysts: Combined Laser-Raman and Fourier Transform-Infrared Investigation*” Journal of Catalysis 116, (1989), 586-589
- [52]. Bañares M. A., Wachs I. E., “*Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments*”, Journal of Raman Spectroscopy, 33, (2002), 359-380.
- [53]. F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, “*Determination of Vanadium-Oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy*”, J. Phys. Chemistry, 95, (1991), 5031-5041
- [54]. I. D. Brown and K. K. Wu, Acta Crystallographica B 32, (1976), 1957
- [55]. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, “*Raman spectroscopy of supported chromium oxide catalysts. Determination of chromium-oxygen bond distances and bond orders*”, J. Chem. Soc. Faraday Transactions 92, (1996), 1969-1973

- [56]. S. Besselmann, E. Löffler, M. Muhler, "On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on V_2O_5/TiO_2 catalysts: A Raman and in situ DRIFTS study" *Journal of Molecular Catalysis A: chemical* 162, (2000), 401-411
- [57]. G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, "Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts", *Journal of Physical Chemistry* 94, (1990), 4240-4246
- [58]. X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, "Structural characteristics and reactivity/reducibility properties of dispersed bilayered $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ catalysts" *J. Phys. Chemistry B*, 103, (1999), 618-629
- [59]. B. M. Weckhuysen, J. Jehng, and I. E. Wachs, "In-Situ Raman Spectroscopy of Supported Transition Metal Oxide Catalysts: $^{18}O_2 - ^{16}O_2$ Isotopic Labeling Studies", *J. Phys. Chem. B* 104, (2000), 7382-7387
- [60]. J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger, and I. E. Wachs, "Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts", *Applied Catalysis B: Env.* 19, (1998), 103-117
- [61]. M. Amiridis, R. Duevel, and I. E. Wachs, "The effect of metal oxide additives on the activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia" *Applied Catalysis B: Env.* 20 (1999) 111-122
- [62]. M. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, and I. E. Wachs "Combined Raman and IR Study of $MO_x-V_2O_5/Al_2O_3$ ($MO_x = MoO_3, WO_3, NiO, CoO$) catalysts under Dehydrated Conditions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, (1996), 3259-3265
- [63]. A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, and E. Iglesia, "Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions" *Journal of Catalysis* 181, (1999), 205-216
- [64]. X. Gao, J-M. Jehng and I.E. Wachs "In situ UV-vis-NIR Diffuse Reflectance and Raman Spectroscopic Studies of Propane Oxidation over ZrO_2 -Supported Vanadium Oxide catalysts" *Journal of Catal.* 209, (2002), 43-50
- [65]. L.J. Burcham, G. Deo, X. Gao and I.E. Wachs, "In situ IR, Raman, and UV_Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxides during methanol oxidation" *Topics in Catalysis* 11/12 (2000), 85-100
- [66]. R. Kozlowski, R. F. Pettifer, J. M. Thomas, "X-ray Absorption Fine Structure investigation of $V_2O_5-TiO_2$ catalysts. 2. The vanadium oxide active phase" *Journal of Physical Chemistry* 87, (1983), 5176-5181

- [67]. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens, A. Ozkam, “*Characterization of chromium oxide supported on Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , and SiO_2 under dehydrated conditions*” *Journal of Molecular Catalysis* 80, (1993), 209-227
- [68]. J-M. Jehng I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, “*Surface Chemistry of Silica-Titania supported Chromium oxide catalysts*” *J. Chem. Society Faraday Trans.* 91, (1995), 953-961
- [69]. M. Cherian, M. S. Rao, A.M. Hirt, I. E. Wachs, G. Deo, “*Oxidative dehydrogenation of Propane over supported Chromia catalysts: Influence of oxide supports and chromia loading*”, *Journal of Catalysis* 211, (2002), 482-495
- [70]. D. S. Kim, and I. E. Wachs, “*Surface Chemistry of Supported Chromium Oxide Catalysts*” *Journal of Catalysis* 142 (1993) 166-171
- [71]. A. Iannibello, S. Marengo, and P. Tittarelli, “*Spectroscopic Study of the Structure of Chromium(VI), Molybdenum(VI), and Tungsten(VI) Oxospecies Anchored on Aluminium Oxide*” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80 (1984) 2209-2223
- [72]. B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, J-M. Jehng, I. E. Wachs, S. J. Cho, R. Ryoo, S. Kijistra and E. Poels, “*Combined DRS-RS-EXAFS-XANES-TPR study of supported chromium catalysts*” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 91 (1995) 3245-3253
- [73]. B. M. Weckhuysen, and I. E. Wachs, “*In-situ Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: $^{18}O_2$ – $^{16}O_2$ Isotopic Labeling Studies*”, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2793-2796
- [74]. J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, “*The structure and redox properties of Vanadium Oxide surface compounds*” *Journal of Catalysis* 102 (1986), 52
- [75]. M. A. Bañares, M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, “*Dynamic behavior of supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane. In situ Raman, UV-Vis DRS and reactivity studies*”, *Catalysis Today* 61, (2000), 295-301
- [76]. M. C. Paganini, L. Dall’Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, and G. Busca, “*An EPR study of the surface chemistry of the V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst: Redox behavior and state of $V(IV)$* ”, *J. Catalysis* 166, (1997), 195-205
- [77]. M. E. Harlin, V.M. Niemi, A. O. I. Krause, B. M. Weckhuysen, *J. Catalysis* 203, (2003), 242

- [78]. I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, “*Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports*”, Applied Catalysis A: General 157 (1997) 67-90
- [79]. B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, F. E. Mabbs, and D. Collison, “*Electron paramagnetic resonance of heterogeneous chromium catalysts*” J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92(13), 2431-2436
- [80]. D. Cordischi, M. C. Campa, V. Indovina, and M. Occhiuzzi, “*Structure of Cr^{VI} species on the surface of various oxides: Reactivity with NH₃ and H₂O, as investigated by EPR spectroscopy*”, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90(1), (1994), 207-212
- [81]. A. Cimino, D. Cordischi, S. Febbraro, D. Gazzoli, V. Indovina, M. Occhiuzzi, M. Valigi, “*The nature of surface chromium species on CrO_x/ZrO₂ catalysts*”, J. Molec. Catal. 55, (1989), 23-33
- [82]. S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, C. Naccache, “*EPR and UV-visible spectroscopic studies of alumina-supported chromium oxide catalysts*”, J. Molec. Catal. A: Chemical 150, (1999), 223-231
- [83]. J. Villadsen and H. Livberg, “*Supported Liquid Phase Catalysts*” Catal. Rev. Sci. Eng. 17, (1978), 203-272
- [84]. Σ. Μπογοσιάν, “*Καταλυτική Οξείδωση του Διοξειδίου του θείου σε Τήγματα Αλάτων. Σχηματισμός κρυσταλλικών ενώσεων και Απενεργοποίηση των καταλυτών*” Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, 1990.
- [85]. O. B. Lapina, B. S. Bal'zhinimaev, S. Boghosian, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, “*Progress on the mechanistic understanding of SO₂ oxidation catalysts*”, Catalysis Today, 51, (1999), 469-479
- [86]. O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, K. M. Eriksen and R. Fehrmann, “*Multinuclear NMR studies of V₂O₅---Cs₂S₂O₇ melts*” J. Molec. Catal. A, Gen. 99, (1995), 123-130
- [87]. S. Boghosian, F. Borup, A. Chrissanthopoulos, “*Vanadium (v) complexes in molten salts of interest for the catalytic oxidation of sulphur dioxide*”, Catalysis Letters 48, (1997), 145-150
- [88]. S. Boghosian, A. Chrissanthopoulos, R. Fehrmann, “*Structure of Vanadium Oxosulfato Complexes in V₂O₅-M₂S₂O₇-M₂SO₄ (M=K, Cs) Melts. A High Temperature Spectroscopic Study*” J. Phys. Chem. B, 106, (2002), 49-56

- [89]. S. Boghosian, "Vibrational modes and structure of vanadium (v) complexes in M_2SO_4 - V_2O_5 ($M=Cs, K$) molten salt mixtures" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, (1998), 3463-3469
- [90]. D. A. Karydis, S. Boghosian, R. Fehrmann, "Conductivity and Phase-Diagram of the SO_2 Oxidation Catalyst Model System: $M_2S_2O_7$ - V_2O_5 ($M=80\% K + 20\% Na$)" Journal of Catalysis 145, (1994), 312-317
- [91]. G. E. Folkmann, G. Hatén, R. Fehrmann, M. Gaune-Escard, N. J. Bjerrum, "Conductivity, thermal analysis, and phase diagram of the system cesium pyrosulfate-vanadium pentoxide. Spectroscopic characterization of cesium vanadyl sulfate disulfate $Cs_4(VO_2)_2(SO_4)_2S_2O_7$ " Inorganic Chemistry 30, (1991), 4057-4061
- [92]. G. E. Folkmann, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, G. Hatén, M. Gaune-Escard, O. B. Lapina, V. Terskikh, "Conductivity, NMR Measurements, and Phase Diagram of the $K_2S_2O_7$ - V_2O_5 System,, J. Physical Chemistry B, 102, (1998), 24-28
- [93]. K. Nielsen, R. Fehrmann, K. M. Eriksen, "Crystal structure of cesium (.mu.-oxo)bis(oxodisulfatovanadate) $Cs_4(VO)_2O(SO_4)_4$,, Inorganic Chemistry 32, (1993), 4825-4828
- [94]. S. Boghosian, R. W. Berg, "Determination of Stoichiometry of Solutes in Molten Salt Solvents by Correlations of Relative Raman Band Intensities" Appl. Spectroscopy 53, (1999), 565-570
- [95]. A. Christodoulakis and S. Boghosian, "Molecular structure of supported molten salt catalysts for SO_2 oxidation", J. Catal. 215, (2003), 139-150
- [96]. S. G. Masters, A. Chrissanthopoulos, K. M. Eriksen, S. Boghosian, R. Fehrmann, "Catalytic Activity and Deactivation of SO_2 Oxidation Catalysts in Simulated Power Plant Flue Gases", J. Catal. 166, (1997), 16
- [97]. K. M. Eriksen, D. A. Karydis, S. Boghosian, R. Fehrmann, "Deactivation and compound Formation in Sulfuric Acid Catalysts and Model Systems" J. Catal. 155, (1995), 32-42
- [98]. S. Boghosian, R. Fehrmann, N. J. Bjerrum, G. N. Papatheodorou, "Formation of crystalline compounds and catalyst deactivation during SO_2 oxidation in V_2O_5 --- $M_2S_2O_7$ ($M = Na, K, Cs$) melts", J. Catal. 119, (1989), 121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι βασικές θεωρητικές αρχές των φασματοσκοπικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, καθώς και οι πληροφορίες που αυτές παρέχουν για την κατανόηση της μοριακής δομής των υπό μελέτη καταλυτικών συστημάτων.

3.1. Εισαγωγή. Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης

Εάν φως, έστω και στιγμιαία, προσκρούσει-“αλληλεπιδράσει” με την ύλη, τότε μεταφέρει μαζί του πολύτιμες πληροφορίες υπό μορφή κώδικα, για τη δομή της. Το γεγονός αυτό εκμεταλλεύεται η φασματοσκοπία και έχει σήμερα εξελιχθεί σε ισχυρό “όπλο” των επιστημόνων στην προσπάθεια τους να αναλύσουν τη δομή της ύλης.

Γενικά η φασματοσκοπία είναι μια πειραματική τεχνική η οποία μελετά φαινόμενα απορρόφησης, εκπομπής ή σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατά την αλληλεπίδρασή της με άτομα, μόρια ή ομάδες αυτών, με σκοπό την ποιοτική ή ακόμα και ποσοτική μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών τους. Αυτή η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στον αριθμό, την διεύθυνση και τη συχνότητα των αλληλεπιδρώντων φωτονίων. Η ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα άθροισμα από συνεισφορές διαφορετικών ειδών κίνησης, όπως περιστροφή αυτού γύρω από το κέντρο μάζας του, περιοδικές μετατοπίσεις (δονήσεις) των ατόμων του γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, κίνηση των ηλεκτρονίων στο μόριο και μεταφορά αυτού στον χώρο.

ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ

Σχήμα 3.1 Οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και τα φαινόμενα που εξετάζονται σε αυτές.

*προσανατολισμοί spin πυρήνων και ηλεκτρονίων, για άτομα τοποθετημένα μέσα σε μαγνητικό πεδίο.

Η επιλογή της χρησιμοποιούμενης φασματοσκοπικής μεθόδου καθορίζεται από την περιοχή ενέργειας του υπό μελέτη φαινομένου. Στο σχήμα 3.1 αναφέρονται οι ενεργειακές περιοχές που ενδιαφέρουν στη μοριακή φασματοσκοπία, καθώς και τα φαινόμενα που εξετάζονται αντίστοιχα σε κάθε μια από αυτές [1].

Αναλυτικότερα, κατά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης μπορούν να συμβούν τα ακόλουθα:

1. Απορρόφηση ακτινοβολίας. Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει μετάβαση ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, δεσμεύοντας ενέργεια από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Για να είναι δυνατή η διέγερση αυτή θα πρέπει η διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ των δύο ενεργειακών επιπέδων που σχετίζονται με την διέγερση των ηλεκτρονίων να είναι ίση με το κβάντο της ενέργειας της ακτινοβολίας $h\nu$. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους/ορατού (UV-Vis), υπερύθρου (IR) και μικροκυμάτων, παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τα ηλεκτρονιακά, δονητικά και περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα των μορίων αντίστοιχα.

2. Εκπομπή ακτινοβολίας (ή φθορισμός). Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει μετάβαση ηλεκτρονίων από διεγερμένη, υψηλής ενέργειας στάθμη, σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη ή στη θεμελιώδη, απελευθερώνοντας ενέργεια. Επειδή τα ενεργειακά διαγράμματα των μορίων είναι πολύπλοκα, η επιστροφή των ηλεκτρονίων σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη μπορεί να συμβεί με πολλούς τρόπους. Ο απλούστερος είναι αυτός του φθορισμού συντονισμού, όπου συμβαίνει εκπομπή φωτονίου ίδιας ενέργειας. Αν το διεγερμένο μόριο είναι σε διάλυμα, τότε το πιο πιθανό είναι να χάσει λίγη ενέργεια λόγω των συγκρούσεών του με γειτονικά άτομα και να μεταπέσει σε χαμηλότερη, στάθμη δόνησης. Τότε μπορεί να γυρίσει στη θεμελιώδη κατάσταση με άλλες συγκρούσεις καταναλίσκοντας την ενέργεια σε μη ακτινοβολούμενη θερμότητα, ή να εκπέμψει ένα φωτόνιο (κανονικός φθορισμός).

3. Σκέδαση ακτινοβολίας. Μπορεί να θεωρηθεί ως η αλλαγή της διεύθυνσης της ακτινοβολίας εξ' αιτίας της σύγκρουσής της με την ύλη. Αν μια δέσμη ακτινοβολίας συναντήσει ένα σωματίδιο με διαστάσεις περίπου το 10% του μήκους κύματός της, τότε το σωματίδιο εκτίθεται στο παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Εφόσον το σωματίδιο

μπορεί να πολωθεί, τότε η προσπίπτουσα ακτινοβολία δημιουργεί ένα δίπολο, το οποίο δρα το ίδιο σαν πηγή ακτινοβολίας. Αυτή η ακτινοβολία σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Έτσι, μόνο το 0.1% των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται τελικά. Από αυτό, το μεγαλύτερο μέρος διατηρεί την ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης (ελαστική σκέδαση Rayleigh), ενώ, ένα μικρό μέρος αλλάζει κατά λίγο τη συχνότητά του, ($\nu_0 \pm \nu$, $\nu > 1 \text{ cm}^{-1}$) και υφίσταται ανελαστική σκέδαση Raman. Η σκέδαση Rayleigh παρέχει πληροφορίες για τις δυναμικές ιδιότητες των μορίων, ενώ η σκέδαση Raman παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα δονητικά, περιστροφικά, καθώς και ηλεκτρονιακά επίπεδα των μορίων. Χρησιμοποιείται κυρίως ως δονητική φασματοσκοπία, δρώντας συμπληρωματικά με τη φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου (IR) και παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των εξεταζόμενων χημικών ειδών.

Στα φαινόμενα απορρόφησης, εκπομπής και σκέδασης, ισχύουν οι αρχές διατήρησης της ενέργειας και της ορμής. Οι ισχύοντες κανόνες επιλογής καθορίζουν τις επιτρεπτές μεταπτώσεις και χρησιμοποιούν θεωρήσεις γεωμετρίας των εξεταζόμενων μορίων. Το μέγεθος της πιθανότητας είναι ανάλογο στοιχείων μήτρας της μορφής $\langle f|H|i \rangle$ όπου i και f οι κυματοσυναρτήσεις αρχικής και τελικής ενεργειακής κατάστασης και H ο κατάλληλος τελεστής. Στην οπτική απορρόφηση ο τελεστής αυτός έχει τη μορφή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής, ενώ στη σκέδαση έχει τη μορφή του τανυστή της πολωσιμότητας.

3.2 Η Φασματοσκοπία Raman

3.2.1. Προέλευση των μοριακών φασμάτων

Εάν ένα μόριο τοποθετηθεί μέσα σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (π.χ. φως) συμβαίνει μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο μόνο εάν ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr [2]:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (3-1)$$

όπου ΔE είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων καταστάσεων, h είναι η σταθερά του Planck και ν είναι η συχνότητα του φωτός. Εάν πάλι

$$\Delta E = E'' - E' \quad (3-2)$$

όπου E'' είναι μια κατάσταση μεγαλύτερης ενέργειας από την E' , το μόριο απορροφά ακτινοβολία όταν διεγείρεται από την E' στην E'' και εκπέμπει ακτινοβολία ίδιας συχνότητας όταν αποδιεγείρεται από την E'' στην E' .

Επειδή τα περιστροφικά επίπεδα είναι σχετικά κοντά το ένα στο άλλο, η μετάβαση από ένα περιστροφικό επίπεδο σε ένα γειτονικό, συμβαίνει σε χαμηλούς κυματαριθμούς (υψηλά μήκη κύματος). Έτσι, καθαρά φάσματα περιστροφής, εμφανίζονται μεταξύ 1 cm^{-1} ($10^4 \mu$) και 10^2 cm^{-1} ($10^2 \mu$). Ο διαχωρισμός των δονητικών επιπέδων είναι μεγαλύτερος και οι μεταβάσεις που συμβαίνουν μεταξύ δύο δονητικών επιπέδων, εμφανίζονται σε υψηλότερους κυματαριθμούς (μικρότερα μήκη κύματος). Σαν αποτέλεσμα, αμιγώς δονητικά φάσματα εμφανίζονται μεταξύ 10^2 cm^{-1} ($10^2 \mu$) και 10^4 cm^{-1} (1μ). Τέλος, τα ηλεκτρονιακά ενεργειακά επίπεδα είναι αρκετά απομακρυσμένα μεταξύ τους και ηλεκτρονιακά φάσματα εμφανίζονται μεταξύ 10^4 cm^{-1} (1μ) και 10^5 cm^{-1} ($10^{-1} \mu$). Έτσι, περιστροφικά, δονητικά και ηλεκτρονιακά φάσματα εμφανίζονται στην περιοχή μικροκυμάτων και μακρινού υπέρυθρου, υπέρυθρου και ορατού, και υπεριώδους, αντίστοιχα. Το σχήμα 3.2 αναπαριστά τις μεταπτώσεις από ένα ενεργειακό επίπεδο σε ένα άλλο, για ένα διατομικό μόριο. Οι αποστάσεις μεταξύ δύο διαδοχικών περιστροφικών επιπέδων τείνουν να αυξάνουν καθώς αυξάνει ο κβαντικός αριθμός περιστροφής J , ενώ οι αποστάσεις μεταξύ δύο διαδοχικών δονητικών επιπέδων μικραίνουν καθώς ο κύριος

κβαντικός αριθμός δόνησης v αυξάνει. Η διακεκομμένη γραμμή που εμφανίζεται κάτω από κάθε ηλεκτρονιακό επίπεδο είναι το επίπεδο μηδενικής ενέργειας και υπάρχει ακόμα και στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός [3].

Σχήμα 3.2: Μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων για ένα διατομικό μόριο.

Οι μεταπτώσεις αυτές μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου δεν είναι όλες επιτρεπτές. Το αν είναι μια μετάπτωση επιτρεπτή ή όχι καθορίζεται από ορισμένους κανόνες επιλογής. Για να είναι π.χ. μια δονητική μετάπτωση επιτρεπτή πρέπει η μεταβολή του κύριου κβαντικού αριθμού δόνησης μεταξύ δύο δονητικών επιπέδων να είναι 1 ($\Delta v = \pm 1$)

Αν και τα φάσματα δόνησης παρατηρούνται πειραματικά με χρήση των φασματοσκοπιών υπέρυθρου (IR) και Raman, η θεωρητική εξήγηση των δύο αυτών τεχνικών είναι διαφορετική.

Φάσματα υπέρυθρου πηγάζουν από μεταπτώσεις μεταξύ δύο δονητικών επιπέδων που βρίσκονται στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση και παρατηρούνται ως φάσματα απορρόφησης στην περιοχή υπέρυθρου.

Φάσματα Raman πηγάζουν από μεταβολές στην πολωσιμότητα ενός μορίου εξαιτίας της επίδρασης ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας. Εάν ένα μόριο διεγερθεί από μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας ν , τότε λόγω του ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία προκαλεί μεταβολές στην πολωσιμότητα του μορίου, σκεδάζεται ακτινοβολία από το μόριο συχνότητας ν (σκέδαση Rayleigh), αλλά και συχνότητας $\nu \pm \nu_i$ (σκέδαση Raman). Έτσι οι συχνότητες δόνησης Raman εμφανίζονται ως μετατοπίσεις από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους ή του ορατού.

Οι μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου συνήθως δεν είναι απλές, αλλά αποτελούνται από υπέρθεση των διαφορετικών ειδών μεταπτώσεων που προαναφέρθηκαν. Έτσι, μια δονητική μετάπτωση συνοδεύεται από μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών περιστροφής οι οποίες προκαλούν την εμφάνιση μεγάλου αριθμού κορυφών με διαφορετικές, πολύ κοντινές συχνότητες στη συχνότητα της δονητικής κορυφής. Τα δονητικά-περιστροφικά φάσματα (IR ή Raman) χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση τριών ομάδων κορυφών που ονομάζονται κλάδοι P, Q, R, (ή O, Q, S αντίστοιχα) [3, 4] και αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις μεταξύ επιπέδων με τον ίδιο κβαντικό αριθμό δόνησης v αλλά διαφορετικούς κβαντικούς αριθμούς περιστροφής J . Στα στερεά με τα οποία ασχολείται η παρούσα μελέτη, οι ελεύθερες περιστροφές των πυρήνων παρεμποδίζονται, οπότε τα φάσματα που συλλέχθηκαν είναι αμιγώς φάσματα δόνησης.

3.2.2 Κανονικές Μορφές Δόνησης

Ένα πολυατομικό μόριο ή ιόν που αποτελείται από N άτομα, μπορεί να περιγραφεί από ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (x,y,z) και η κίνηση κάθε ατόμου του προσδιορίζεται από την αλλαγή με το χρόνο των τριών αυτών χωρικών συντεταγμένων [5]. Οι βαθμοί ελευθερίας ενός μορίου είναι συνολικά $3N$, η ταξινόμησή τους δε είναι απόλυτα λογική. Τρεις συντεταγμένες χρειάζονται για τον καθορισμό της θέσης του κέντρου μάζας του μορίου και άρα αυτές οι τρεις αντιστοιχούν στην μεταφορική κίνηση του μορίου ως σύνολου. Για τα μη γραμμικά μόρια άλλες τρεις χρειάζονται για να καθοριστεί ο προσανατολισμός τους στο χώρο (για τα γραμμικά χρειάζονται μόνο δύο), επομένως τρεις (δύο για τα γραμμικά μόρια) βαθμοί ελευθερίας καθορίζουν την περιστροφική κίνηση. Άρα απομένουν $3N-6$ ($3N-5$ για τα γραμμικά μόρια) βαθμοί ελευθερίας για τις σχετικές κινήσεις των ατόμων μεταξύ τους. Αυτοί είναι οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας. Συμπερασματικά λοιπόν ένα μη-γραμμικό N -ατομικό μόριο έχει $3N-6$ κανονικές μορφές δόνησης, ενώ αντίστοιχα ένα γραμμικό έχει $3N-5$ κανονικές μορφές δόνησης.

Γενικά ως κανονική μορφή κίνησης χαρακτηρίζεται η ανεξάρτητη κίνηση ενός ατόμου ή μιας ομάδας ατόμων κανονικών συντεταγμένων Q , που μπορεί να διεγερθεί χωρίς να προκαλέσει διέγερση κάποιας άλλης κανονικής μορφής. Κάθε κανονική μορφή δόνησης μπορεί να προσομοιωθεί με ένα αρμονικό ταλαντωτή και έτσι μπορεί να διεγερθεί σε μια ενέργεια

$$E_v = h \cdot c \cdot \nu_{\delta\omega}^Q (v+1) \quad (3-3)$$

όπου h είναι η σταθερά του Plank, c η ταχύτητα του φωτός, $\nu_{\delta\omega}^Q$ η συχνότητα δόνησης κανονικών συντεταγμένων Q (σε cm^{-1}) και v ο κβαντικός αριθμός δόνησης. Η συχνότητα $\nu_{\delta\omega}$ εξαρτάται από τη σταθερά δύναμης του δεσμού k και την ανηγμένη μάζα μ σύμφωνα με τον τύπο

$$\nu_{\delta\omega}^Q = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3-4)$$

Το αν μια δόνηση είναι ενεργή στο Raman (μεταβολή πολωσιμότητας) ή στο IR (μεταβολή διπολικής ροπής) καθορίζεται βάσει μιας σειράς θεωρήσεων

συμμετρίας με τη βοήθεια της θεωρίας ομάδων [6]. Η ανάλυση αυτής της θεωρίας είναι έξω από τα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αξίζει όμως να αναφερθεί ότι αν εάν μόριο έχει κέντρο συμμετρίας, δονήσεις που είναι ενεργές στο Raman δεν είναι ενεργές στο IR και αντίστροφα (*exclusion rule*).

3.2.3. Προέλευση του φαινομένου Raman

Η φασματοσκοπία Raman διερευνά τα ενεργειακά επίπεδα, εξετάζοντας τις συχνότητες που υπάρχουν στη σκεδαζόμενη από τα μόρια ή τα πολυατομικά ιόντα ακτινοβολία. Μια μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας συνίσταται από μια πληθώρα φωτονίων ίδιας ενέργειας. Αν μια τέτοια δέσμη προσπέσει σε ένα δείγμα, (σχήμα 3.3), το 10⁻¹% των φωτονίων σκεδάζονται κατά τη σύγκρουσή τους με τα μόρια του δείγματος. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων παραμένει ενεργειακά αμετάβλητο (ν_0 , σκέδαση Rayleigh), ενώ μόνο το 10⁻²% των σκεδαζόμενων ή το 10⁻⁷% των προσπιπτόντων μεταβάλλει την ενέργειά του. Έτσι κάποια από τα φωτόνια χάνουν λίγη από την ενέργειά τους με συνέπεια να σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια και άρα σε μικρότερη συχνότητα ($\nu_0 - \nu_{\text{δον}}$, σκέδαση Stokes), ενώ ακόμη λιγότερα κερδίζουν ενέργεια (εάν τα μόρια του δείγματος ήταν ήδη διεγερμένα) με συνέπεια να σκεδάζονται με μεγαλύτερη ενέργεια και άρα σε μεγαλύτερη συχνότητα ($\nu_0 + \nu_{\text{δον}}$, σκέδαση anti-Stokes).

Σχήμα 3.3: Σκέδαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα δείγμα. Γραμμές Rayleigh, Stokes και anti-Stokes.

Οι μετατοπίσεις αυτές της συχνότητας $\nu_{\text{δov}}$ από αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ν_0 , αντιπροσωπεύουν την ενεργειακή διαφορά μεταξύ προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, ισοδυναμούν δε με τη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης του μορίου. Η φασματοσκοπία Raman μετράει αυτές ακριβώς τις ενεργειακές διαφορές, κάθε μια από τις οποίες προέρχεται από τη διέγερση μιας ορισμένης κανονικής μορφής δόνησης του συγκεκριμένου μορίου. Έτσι οι κανονικές μορφές δόνησης που προκαλούν μεταβολή στην πολωσιμότητα του υπό μελέτη χημικού είδους ονομάζονται Raman ενεργές και είναι αυτές που δίνουν το φάσμα Raman. Επειδή κατά τη σκέδαση anti-Stokes τα μόρια βρίσκονται αρχικά σε διεγερμένο δονητικό επίπεδο που ο πληθυσμός του είναι πάντα μικρότερος από αυτόν του θεμελιώδους σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann [6], η ένταση των γραμμών anti-Stokes είναι μικρότερη από αυτή των Stokes και κατά συνέπεια τα φάσματα Raman μελετώνται πειραματικά στην περιοχή Stokes.

Το φαινόμενο Raman διαρκεί μόνο 10^{-14} sec γιατί η διέγερση του μορίου στην ενδιάμεση “φαινόμενη” κατάσταση δεν σχετίζεται με πραγματική απορρόφηση της ακτινοβολίας από το μόριο, όπως στην περίπτωση του φθορισμού ο οποίος διαρκεί περισσότερο από 10^{-9} sec. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται ο μηχανισμός του φαινομένου Raman ανάλογα με τη θέση της ενδιάμεσης “φαινόμενης” διεγερμένης δονητικής κατάστασης σε σχέση με τη θέση μιας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης του μορίου. Στις περιπτώσεις α και β, η ενδιάμεση κατάσταση έχει ενέργεια πολύ μικρότερη από αυτήν της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, βρίσκεται δηλαδή μακριά από κάθε συντονισμό. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις γ, δ και ε, η ενδιάμεση κατάσταση βρίσκεται πολύ κοντά, (γ), ή μέσα (δ, ε) στην περιοχή ενεργειών μιας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης και έτσι λαμβάνονται φάσματα προσυντονισμού, συντονισμού και συντονισμένου φθορισμού αντίστοιχα. Οι ακριβείς μηχανισμοί των παραπάνω φαινομένων είναι έξω από τα πλαίσια της παρούσας διατριβής, γενικά όμως μπορεί να ειπωθεί ότι το φαινόμενο του συντονισμού είναι ιδιαίτερα σημαντικό μιας και ενισχύει πολύ την ένταση των κορυφών Raman έως και 10^4 φορές.

Σχήμα 3.4: α: σκέδαση Rayleigh β: Raman – Stokes β': Raman – anti-Stokes γ: Raman προσυντονισμού δ: Raman συντονισμού και ε: φθορισμός συντονισμού

3.2.4. Κλασσική προσέγγιση του φαινομένου Raman

Για ένα εξεταζόμενο σύστημα που η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δεν προσεγγίζει τη συχνότητα ηλεκτρονικής μετάπτωσης, όπως στα οξείδια των μετάλλων με τα οποία ασχολείται η παρούσα διατριβή, η ερμηνεία της σκέδασης μπορεί να γίνει με χρήση της κλασσικής θεωρίας του φαινομένου Raman και δεν είναι αναγκαία η πολύ ακριβέστερη κβαντομηχανική θεώρηση. Σύμφωνα λοιπόν με την κλασσική ερμηνεία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η σκέδαση εξηγείται ως εκπομπή ακτινοβολίας από ταλαντούμενα ηλεκτρικά δίπολα. Μόρια με μη συμμετρική ηλεκτρονική κατανομή εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή. Αν η κατανομή όμως των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο είναι συμμετρική, τότε αυτό στη γεωμετρία ισορροπίας δεν έχει μόνιμη διπολική ροπή, είναι όμως δυνατό για μη συμμετρικές δονήσεις να διαταραχθεί η ηλεκτρονική αυτή συμμετρία.

Ας φανταστούμε την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ένα ομοατομικό διατομικό μόριο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5. Ας αγνοήσουμε προς στιγμή τη δόνηση και περιστροφή του μορίου και ας εστιάσουμε στα εξωτερικά

Σχήμα 3.5: Περιοδική παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους διατομικού μορίου υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια σθένους) που περιβάλλουν τους δύο όμοιους πυρήνες. Το ηλεκτρονιακό νέφος που περιβάλλει τους δύο όμοιους πυρήνες του μορίου, έλκεται από το θετικό πόλο του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ οι δύο πυρήνες έλκονται από τον αρνητικό πόλο του πεδίου. Αυτή η παραμόρφωση του θετικού και αρνητικού φορτίου στο διατομικό μόριο είναι περιοδική και μεταβάλλεται με συχνότητα ίση με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το φαινόμενο της μετατόπισης των φορτίων κατά την αλληλεπίδραση του μορίου με την ακτινοβολία, ονομάζεται πόλωση εξ επαγωγής και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας επαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής, της οποίας το μέγεθος δίνεται από τη σχέση

$$\vec{P} = \vec{a} \cdot \vec{E} \quad (3-5)$$

όπου E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου συχνότητας ν_0 που δίνεται από τη σχέση

$$E = E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3-6)$$

Η παράμετρος $\vec{a}$ είναι ο τανυστής της πολωσιμότητας και είναι μια σταθερά αναλογίας που εκφράζει την επιδεκτικότητα του μορίου ή πολυατομικού ιόντος στην επαγόμενη πόλωση. Επειδή το άνυσμα της επαγόμενης διπολικής ροπής P δεν είναι

γενικά παράλληλο με το άνυσμα του εφαρμοζόμενου πεδίου E, οι τιμές των δύο αυτών μεγεθών περιγράφονται από το παρακάτω σύστημα εξισώσεων:

$$P_x = (\alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z) \quad (3-7)$$

$$P_y = (\alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z) \quad (3-8)$$

$$P_z = (\alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z) \quad (3-9)$$

Τα στοιχεία α_{ij} αποτελούν τον ταυστή της πολωσιμότητας, που περιγράφεται από τον παρακάτω πίνακα δεύτερης τάξης και εκφράζει την τάση του μορίου να πολωθεί:

$$\vec{a} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \quad (3-10)$$

Λόγω της φύσης του, ο ταυστής a έχει τα στοιχεία εκτός διαγωνίου ανά δύο ίσα, δηλαδή $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ και $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Το σύστημα των τριών γραμμικών εξισώσεων (7-9) μπορεί να γραφεί υπό μορφή πινάκων ως εξής:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3-11)$$

Ο ταυστής πολωσιμότητας a χαρακτηρίζεται από δύο ποσότητες οι οποίες είναι αμετάβλητες ως προς οποιονδήποτε προσανατολισμό του μορίου στο χώρο και είναι η μέση τιμή $\bar{a}$ και η ανισοτροπία γ που ορίζονται αντίστοιχα από τις σχέσεις 12 και 13:

$$\bar{a} = 1/3 \cdot (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3-12)$$

$$2\gamma^2 = [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)] \quad (3-13)$$

Η γραφική παράσταση της πολωσιμότητας δίνεται από το ελλειψοειδές της, το οποίο περιγράφεται από τη συνάρτηση:

$$\alpha_{xx} X^2 + \alpha_{yy} Y^2 + \alpha_{zz} Z^2 + 2 \alpha_{xy} XY + 2 \alpha_{yz} YZ + 2 \alpha_{zx} ZX = 1 \quad (3-14)$$

Η συνάρτηση αυτή περιγράφει ένα ελλειψοειδές που ενώ το κέντρο του συμπίπτει με το κέντρο των αξόνων αναφοράς, δε συμβαίνει το ίδιο με τους άξονές του. Πάντα όμως μπορεί να βρεθεί ένα σύνολο αξόνων του μορίου, έτσι ώστε με αυτούς ως ανύσματα βάσης, ο τανυστής πολωσιμότητας να έχει μόνο διαγώνια στοιχεία. Με τον τρόπο αυτό, η έκφραση της ανισοτροπίας γ απλουστεύεται κατά πολύ.

Η μεταβολή της πολωσιμότητας κατά τη δόνηση του μορίου μπορεί να θεωρηθεί ως μια γραμμική συνάρτηση των κανονικών συντεταγμένων δόνησης (normal coordinates) Q:

$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q \quad (3-15)$$

$$\text{όπου } Q = Q_0 \cdot \cos(2\pi\nu_{\delta\text{ov}}t) \quad (3-16)$$

με Q_0 να είναι η απόσταση των πυρήνων σε κατάσταση ισορροπίας.

Αντικαθιστώντας στην (5) τις (6) (15), (16), παίρνουμε την έκφραση της ενέργειας σκέδασης $E_{\text{σκεδ}}$:

$$\begin{aligned} E_{\text{σκεδ}} \sim P &= \alpha_{ij} \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) = (\alpha_{ij})_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &\cdot \cos(2\pi\nu_{\delta\text{ov}}t) = (\alpha_{ij})_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q_0 \cdot E_0 \cdot [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{\delta\text{ov}})t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \\ &\nu_{\delta\text{ov}}) t)] \end{aligned} \quad (3-17)$$

Ο όρος $(\alpha_{ij})_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$ δίνει τη σκέδαση Rayleigh και ο όρος $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q_0 \cdot E_0 \cdot [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{\delta\text{ov}})t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{\delta\text{ov}}) t)]$ δίνει τη σκέδαση Raman με τις συνιστώσες anti-Stokes και Stokes αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι ακτινοβολία με συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_{\delta\text{ov}}$ δηλαδή φάσμα Raman, λαμβάνονται μόνο όταν

$$\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q}\right)_0 \neq 0 \quad (3-18)$$

δηλαδή όταν ένας τουλάχιστον από τους όρους του τανυστή πολωσιμότητας του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης.

Η μεταβολή του τανυστή πολωσιμότητας a' , δηλαδή η παράγωγος $a' = \left(\frac{\partial a}{\partial Q}\right)_0$, σχετίζεται με την ένταση και την πόλωση μιας κορυφής. Όπως και η πολωσιμότητα a , έτσι και η a' είναι τανυστής δεύτερης τάξης και κάθε στοιχείο του a' είναι η παράγωγος του αντίστοιχου στοιχείου του a ως προς Q . Οι ποσότητες $\bar{a}$ και γ έχουν οριστεί στις εξισώσεις (12) και (13) και αντίστοιχα μπορούν να ορισθούν και οι ποσότητες $\bar{a}'$ και γ' , στις οποίες έχουν αντικατασταθεί τα στοιχεία του τανυστή a με τα αντίστοιχα του a' . Ο λόγος αποπόλωσης ρ μιας κορυφής Raman ορίζεται ως

$$\rho = I_{HV}/I_{VV} \quad (3-19)$$

όπου τα H,V αναφέρονται την πόλωση της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, πόλωση HV σημαίνει συνδυασμός οριζόντιας (παράλληλης) πόλωσης της προσπίπτουσας και κάθετης πόλωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στο επίπεδο της σκέδασης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6, ενώ η πόλωση VV σημαίνει κάθετη πόλωση για τη προσπίπτουσα αλλά και σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Θεωρητικά ο λόγος αποπόλωσης για τη γεωμετρία σκέδασης που περιγράφηκε στο σχήμα 3.6 δίνεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{3(\gamma')^2}{\left(45\left(\bar{\alpha}'\right)^2 + 4(\gamma')^2\right)} \quad (3-20)$$

Σχήμα 3.6. Σχηματική απεικόνιση της εκάστοτε πόλωσης της ακτινοβολίας σε ένα πείραμα σκέδασης.

Ο λόγος αποπόλωσης ρ [7] μιας κορυφής Raman παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη συμμετρία της αντίστοιχης δόνησης. Μια κορυφή χαρακτηρίζεται ως πλήρως πολωμένη όταν $\rho=0$, πολωμένη όταν $0 < \rho < 3/4$ και μη πολωμένη όταν $\rho=3/4$. Οι συμμετρικές δονήσεις ενός μορίου δίνουν πολωμένες κορυφές Raman ενώ οι μη συμμετρικές δονήσεις, αυτές δηλαδή που δεν διατηρούν τη συμμετρία του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησης, δίνουν μη πολωμένες κορυφές.

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για να μελετηθεί η μοριακή δομή στερεών υποστηριγμένων οξειδικών καταλυτών και πιο συγκεκριμένα καταλυτών, V_xO_y/TiO_2 , CrO_x/TiO_2 , καταλυτών V_xO_y/SiO_2 αλλά και καταλυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης $V_xO_y-Cs_2SO_4-SiO_2$. Η μελέτη αυτή της δομής και της γεωμετρίας των σχηματιζόμενων επιφανειακών ειδών, έγινε υπό συνθήκες αντίδρασης, υπό *in situ* συνθήκες όπως συνήθως αναφέρονται. Η μελέτη δεν περιελάμβανε μόνο τη δομή αυτών καθαυτών των καταλυτών, αλλά και τις διάφορες μεταβολές της λόγω της επιφανειακής προσρόφησης των αερίων της αντίδρασης. Ο τρόπος αυτός συλλογής φασμάτων Raman έχει ιδιαίτερες πειραματικές δυσκολίες και γι'αυτό δεν έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς, είναι όμως

ιδιαίτερα πολύτιμος γιατί συλλέγονται δομικές πληροφορίες για τα καταλυτικά είδη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

3.3 Η Φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin (ESR)

Η φασματοσκοπία συντονισμού του spin του ηλεκτρονίου (electron spin resonance) ή συντονισμού παραμαγνητικού ηλεκτρονίου (electron paramagnetic resonance) βασίζεται όπως προκύπτει και απ' την ονομασία της, στο φαινόμενο του συντονισμού. Σχετίζεται δε, με τη μελέτη μορίων ή ιόντων τα οποία περιέχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, -είναι δηλαδή παραμαγνητικά [8]- παρατηρώντας ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο εξ' αιτίας του οποίου έρχονται σε συντονισμό με εφαρμοζόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας.

3.3.1 Γενικές αρχές του φαινομένου

Οι γενικές αρχές που διέπουν τη φασματοσκοπία ESR είναι ίδιες με αυτές της πιο γνωστής φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), μόνο που εδώ μελετάται η απορρόφηση ενέργειας με συντονισμό από το ηλεκτρόνιο αντί τον πυρήνα [6, 9, 10].

Είναι γνωστό ότι τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον άξονά τους, εμφανίζουν δηλαδή αυτοστροφή (spin), η οποία χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό του spin, $s = \frac{1}{2}$. Η τιμή του κβαντικού αριθμού του spin μεταξύ δύο ηλεκτρονίων είναι ίδια, μπορούν όμως αυτά να έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς στο χώρο. Έτσι η προβολή του προσανατολισμού στο χώρο του spin στον z άξονα, είναι $m_s \cdot \hbar$ όπου $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (σχήμα 3.7).

Σχήμα 3.7: Σε σχέση με έναν ορισμένο άξονα, η αυτοστροφή έχει δύο προσανατολισμούς στο χώρο (γενικά οι προσανατολισμοί είναι $2s+1$. Για $s=1/2$ έχουμε $2 \cdot (1/2) + 1 = 2$). Ένα α-ηλεκτρόνιο έχει $m_s = +1/2$, ενώ ένα β-ηλεκτρόνιο έχει $m_s = -1/2$.

Η αυτοστροφή του ηλεκτρονίου δημιουργεί μαγνητική ροπή με συνιστώσα στον z άξονα ίση με

$$M_e^z = -m_s \cdot g_e \cdot \mu_B = \begin{cases} - (+1/2) \cdot g_e \cdot \mu_B, & m_s = -1/2 \\ - (-1/2) \cdot g_e \cdot \mu_B, & m_s = +1/2 \end{cases} \quad (3-21)$$

όπου

g_e : είναι ένας αδιάστατος παράγοντας που για ελεύθερο ηλεκτρόνιο παίρνει την ιδανική τιμή 2.0023 και ονομάζεται συντελεστής του *Lande*

μ_B : είναι το μαγνητόνιο του Bohr που είναι ίσο με $e \cdot \hbar / 2 \cdot m_e = 9.27408 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$

Αφού το ηλεκτρόνιο λόγω των στροφορμών του (τροχιακής και spin) εμφανίζει μαγνητική ροπή, η παρουσία ενός εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου τροποποιεί τις ενεργειακές στάθμες του. Απουσία μαγνητικού πεδίου, οι ενεργειακές στάθμες του spin έχουν την ίδια τιμή, είναι δηλαδή *εκφυλισμένες*. Με επιβολή μαγνητικού πεδίου κατά τον z άξονα, αίρεται αυτός ο εκφυλισμός και οι ενεργειακές στάθμες διαχωρίζονται. Αυτή η άρση του εκφυλισμού είναι γνωστή ως φαινόμενο *Zeeman*.

Η ενέργεια της αλληλεπίδρασης με ένα μαγνητικό πεδίο έντασης B , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$E = -M_e^z \cdot B = + (m_s \cdot g_e \cdot \mu_B) \cdot B, \quad m_s = \pm 1/2 \quad (3-22)$$

δηλαδή η ενέργεια των α -ηλεκτρονίων ($m_s = +1/2$) αυξάνει και των β -ηλεκτρονίων ($m_s = -1/2$) μειώνεται με αύξηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών είναι:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B \quad (3-23)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck, ίση με 6.626×10^{-34} J·s, και ν είναι η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Hz), παριστάνεται δε, γραφικά στο σχήμα 3.8.

Σχήμα 3.8: Ενεργειακές στάθμες για το spin του ηλεκτρονίου παρουσία μαγνητικού πεδίου. Η β κατάσταση είναι η χαμηλότερη ενεργειακά.

Όπως φαίνεται από την εξίσωση 3.23, ο διαχωρισμός των αρχικά εκφυλισμένων καταστάσεων του spin λόγω της παρουσίας του μαγνητικού πεδίου, είναι ανάλογος της έντασης του πεδίου, B . Υπάρχουν δύο τρόποι για να επιτευχθεί συντονισμός [11, 12]: Ο ένας είναι να εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο σταθερής έντασης B έτσι ώστε να επιτευχθεί σταθερός διαχωρισμός των ενεργειακών καταστάσεων του spin και να αλλάζει (σαρώνεται) η συχνότητα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, όπως στη συμβατική φασματοσκοπία. Όταν η ενέργεια

του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου είναι ίση με την ενέργεια των διαχωρισμένων καταστάσεων, τότε επιτυγχάνεται συντονισμός. Εναλλακτικά, κρατώντας σταθερή την ενέργεια-συχνότητα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, μεταβάλλεται η ένταση του μαγνητικού πεδίου και συντονισμός επιτυγχάνεται όταν ο διαχωρισμός των ενεργειακών καταστάσεων αντιστοιχεί σε τέτοια ενέργεια, όση και η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τότε παρατηρείται κορυφή απορρόφησης στο φάσμα ESR. Λόγω περιορισμών που επιβάλλονται από τα ηλεκτρονικά συστήματα της πειραματικής διαδικασίας, ακολουθείται η δεύτερη μέθοδος.

Η συνθήκη λοιπόν για συντονισμό περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B} \quad (3-24)$$

και η θέση συντονισμού περιγράφεται από την απόκλιση του συντελεστή g (g -shift) από την ιδανική τιμή $g_e = 2.0023$ του ελεύθερου ηλεκτρονίου.

Επειδή η μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου είναι ~ 1000 φορές μεγαλύτερη από αυτή του πυρήνα, οι συχνότητες συντονισμού στο ESR είναι στην περιοχή των GHz , αντί για την περιοχή των MHz που είναι στο NMR, για μια τυπική μαγνητική ακτινοβολία μερικών χιλιάδων Gauss [9].

Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 3.1) δείχνει τις τιμές της συχνότητας και της έντασης του μαγνητικού πεδίου B για συντονισμό ενός $g=2$ σήματος, καθώς και την ονομασία της ανάλογης περιοχής μικροκυμάτων που συχνά απαντώνται στην φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού.

Περιοχή μικροκυμάτων	Συχνότητα (GHz)	B_{res} (G)
L	1.1	392
S	3.0	1070
X	9.75	3480
Q	34.0	12 000
W	94.0	34 000

Πίνακας 3.1: Ένταση πεδίου για συντονισμό B_{res} για ένα σήμα $g=2$ σε επιλεγμένες συχνότητες μικροκυμάτων

3.3.2 Υπέρλεπτη Υφή. Αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-πυρήνα.

Η τιμή του παράγοντα g είναι ένα μέτρο απόκλισης από την ιδανικότητα, δεν παρέχει όμως λεπτομερείς πληροφορίες για τη μοριακή δομή του υπό εξέταση ιόντος/συμπλόκου. Επειδή όμως το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο που δίνει φάσμα ESR είναι πολύ ευαίσθητο στο γειτονικό του περιβάλλον, αλληλεπιδρά με το τοπικό μαγνητικό πεδίο που παράγει ο κεντρικός πυρήνας εξ αιτίας της δικής του μαγνητικής ροπής (βεβαίως αν ο πυρήνας αυτός έχει μαγνητική ροπή). Η αλληλεπίδραση αυτή των μαγνητικών πεδίων ηλεκτρονίου-πυρήνα, ονομάζεται αλληλεπίδραση *υπέρλεπτης υφής* και το αποτέλεσμα της είναι ο διαχωρισμός των κορυφών του φάσματος ESR σε κορυφές ισοαπέχουσες από την κάθε κεντρική κορυφή [6, 9].

Για έναν πυρήνα με spin κβαντικού αριθμού I , (ανάλογο με τον κβαντικό αριθμό S για το ηλεκτρόνιο) κάθε κορυφή στο φάσμα ESR διαχωρίζεται σε $2I+1$ κορυφές που απέχουν μεταξύ τους κατά

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot (B + a \cdot m_I) \text{ με } m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (3-25)$$

Όπου a [=Gauss] είναι η σταθερά υπέρλεπτης υφής.

Η εμφάνιση της υπέρλεπτης υφής σε ένα φάσμα ESR αποτελεί ένα “αποτύπωμα” της γεωμετρίας της μοριακής δομής και μπορεί έτσι να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση ή αποσαφήνιση της δομής των υπό μελέτη ενώσεων.

Στην παρούσα διατριβή εξετάστηκαν με φασματοσκοπία ESR οι καταλύτες V_xO_y/TiO_2 και CrO_x/TiO_2 αφού η οξειδωτική κατάσταση +4 του βαναδίου V^{IV} εμφανίζει παραμαγνητισμό ($3d^1$ ηλεκτρονιακή κατάσταση) και η μελέτη της δομής του είναι σημαντική καθώς δημιουργείται σε αναγωγικές συνθήκες. Έχει ηλεκτρονιακό spin $S=1/2$, ο πυρήνας του ^{51}V έχει spin $I=7/2$ και βρίσκεται σε 100% ισοτοπική αφθονία. Έτσι το φάσμα ESR παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη δομή του βαναδυλικού ιόντος VO^{2+} [10].

Για τους καταλύτες χρωμίου, μελετάται αντίστοιχα η δομή των Cr^{5+} ($3d^1$) και Cr^{3+} ($3d^3$) ιόντων, που επίσης απαντώνται στις εφαρμοζόμενες αναγωγικές

συνθήκες. Επιπλέον, με τη φασματοσκοπία ESR μπορούν να ανιχνευθούν άμορφες αλλά και κρυσταλλικές διαμορφώσεις των υπό μελέτη παραμαγνητικών ιόντων.

Άλλες σημαντικές πληροφορίες που μπορεί να πάρει κανείς από ένα φάσμα ESR είναι η συγκέντρωση των παραμαγνητικών ιόντων, αφού αυτή είναι ανάλογη της επιφάνειας κάτω από την σχετική με το είδος κορυφή και προκύπτει από τη μαθηματική ολοκλήρωση του εμβαδού της. Επίσης το εύρος της κορυφής σχετίζεται με τον χρόνο χαλάρωσης των αλληλεπιδράσεων των spin στο εγκάρσιο επίπεδο (*transverse, or spin-spin, relaxation time*) και η μέτρηση του εύρους αυτού δίνει πληροφορίες για τη γεωμετρία και το μέγεθος των υπό μελέτη ιόντων/ενώσεων.

3.4 Η Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-χ (XRD)

Η φασματοσκοπική αυτή τεχνική χρησιμοποιείται για την εύρεση της δομής σε μόρια και γενικότερα σε στερεά δείγματα. Το 1912 ο Max von Laue [13] ανακάλυψε ότι οι ακτίνες-χ μπορούν να περιθλαθούν εάν αλληλεπιδράσουν με ένα στερεό κρύσταλλο. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ακτίνες-χ έχουν μήκη κύματος συγκρίσιμα με τις αποστάσεις των ατόμων σε κρυσταλλικά πλέγματα (περίπου 100pm) [6]. Αναλύοντας τις εντάσεις των κορυφών σε ένα φάσμα περίθλασης ακτίνων-χ είναι δυνατό να αποκτηθούν πληροφορίες για τη θέση των ατόμων σε τόσο πολύπλοκα μόρια όπως οι πρωτεΐνες.

3.4.1 Γενικές αρχές του φαινομένου

Οι ακτίνες χ παράγονται σε ένα σωλήνα Coolidge (σχήμα 3.9) κατά την σύγκρουση ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας (δηλαδή υπό πολύ μεγάλη διαφορά δυναμικού συνήθως 15-45Kv), σε ένα μεταλλικό στόχο [14]. Η τάση αυτή εφαρμόζεται σε ένα σύρμα (συνήθως βολφραμίου που λειτουργεί σαν κάθοδος) υπό κενό. Ο μεταλλικός στόχος (που λειτουργεί σαν άνοδος), είναι συνήθως μια πλάκα από χαλκό. Έτσι, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την καυτή ίνα βολφραμίου μέσω του δυναμικού επιταχύνονται και χτυπούν στην άλλη άκρη του σωλήνα την πλάκα χαλκού και καθώς επιβραδύνονται έξαφνα, παράγουν ακτίνες χ προς όλες τις κατευθύνσεις. Η συσκευή έχει δύο ή περισσότερα οπτικά παράθυρα για την έξοδο των ακτίνων χ.

Σχήμα 3.9: Σχεδιάγραμμα μιας Coolidge συσκευής παραγωγής ακτίνων χ.

Η εξερχόμενη ακτινοβολία από την μεταλλική πλάκα-στόχο, συνίσταται από διάφορα μήκη κύματος και η μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας σε σχέση με το μήκος κύματος είναι συνάρτηση του εξωτερικά επιβαλλόμενου δυναμικού. Για μικρές τιμές δυναμικού, $\sim 20\text{Kv}$ για πλάκα μολυβδαίνιου, εκπέμπεται η συνεχής αυτή ακτινοβολία που ονομάζεται *λευκή* ακτινοβολία ή ακτινοβολία *Bremsstrahlung*. Όταν όμως η επιβαλλόμενη τάση ξεπεράσει μια χαρακτηριστική για το κάθε μέταλλο τιμή, π.χ. για το μολυβδαίνιο τα 35kV , εμφανίζονται οξείες κορυφές υψηλής έντασης σε υπέρθεση με το συνεχές φάσμα της *Bremsstrahlung* ακτινοβολίας. Οι κορυφές αυτές που ονομάζονται *χαρακτηριστικές γραμμές*, προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Η σύγκρουση έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το άτομο με αποτέλεσμα ένα άλλο ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενέργειας να “πέφτει” στην κενή θέση, εκπέμποντας την επιπλέον ακτινοβολία του σαν φωτόνιο χαρακτηριστικής συχνότητας. [15]. Η ηλεκτρονική μετάπτωση από τη στιβάδα $L \rightarrow K$ ονομάζεται K_α ακτινοβολία, ενώ η μετάπτωση από την $M \rightarrow K$ ονομάζεται K_β ακτινοβολία (σχήμα 3.10). Δηλαδή τελικά, η μέθοδος περίθλασης ακτίνων χ εκμεταλλεύεται αυτή την παραγόμενη μονοχρωματική ακτινοβολία. Πιο σύνηθες μέταλλο για χρήση ως μεταλλική πλάκα-στόχος είναι ο χαλκός λόγω της υψηλής έντασης της ακτίνας χ που παράγεται.

Σχήμα 3.10: Παραγωγή K_α και K_β ακτινοβολίας

Σαν φαινόμενο, η περίθλαση είναι αποτέλεσμα της συμβολής πολλών κυμάτων. Όταν τα κύματα είναι ίδιας φάσης, τότε ενισχύονται και η έντασή τους αυξάνεται. Αν αυτά ξεκινούν από το ίδιο σημείο, τότε η διαφορά φάσης τους εξαρτάται από το μήκος της διαδρομής τους μέχρι να συναντήσουν το δείγμα. Στο σχήμα 3.11 παριστάνεται το φαινόμενο της περίθλασης [4, 6]. Σε ένα “πακέτο” επιπέδων ενός κρυσταλλικού πλέγματος, η διαφορά φάσης των προσπιπτόντων κυμάτων είναι $AB+BC$, που είναι ίσο με $2 \cdot d \cdot \sin\theta$, όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων και θ είναι η γωνία πρόσπτωσης.

Σχήμα 3.11 **A.** Υπολογισμός της συνθήκης του Bragg. Κάθε κρυσταλλικό επίπεδο εμφανίζεται να προκαλεί σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Θετική συμβολή (περίθλαση) συμβαίνει όταν $AB+BC$ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. **B.** Περίθλαση από ένα κρυσταλλικό επίπεδο.

Για πολλές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης θ η διαφορά φάσης των προσπιπτόντων κυμάτων έχει αρνητική συμβολή και δεν συμβαίνει περίθλαση. Όταν όμως η διαφορά του μήκους της διαδρομής $AB+BC$ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ($AB+BC = n \cdot \lambda$), τότε υπάρχει θετική συμβολή και εμφανίζεται περίθλαση. Η συνθήκη που πρέπει να ικανοποιείται για την επίτευξη περίθλασης, είναι η συνθήκη του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3-26)$$

Συνήθως θεωρείται $n=1$, δηλαδή η περίθλαση είναι πρώτης τάξης. Σε άλλη περίπτωση ενσωματώνεται το n στο d , η συνθήκη γράφεται $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$ και η περίθλαση n -οστής τάξης είναι αυτή που προέρχεται από τα κρυσταλλικά επίπεδα (nh , nk , nl). Η ανάλυση της κατηγοριοποίησης των κρυσταλλικών δομών σε επτά κρυσταλλικά συστήματα και δεκατέσσερις δομές *Bravais*, καθώς και οι δείκτες

Miller που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των κρυσταλλικών επιπέδων συνιστούν σημαντικά θεωρητικά εδάφια και περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία [4, 6].

Πρώτος λοιπόν ο Laue εφάρμοσε την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-χ, χρησιμοποιώντας μία δέσμη ακτίνων-χ πολλών συχνοτήτων με την οποία “χτυπούσε” ένα μονοκρυστάλλο. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλιζόταν η περίθλαση αφού για την τυχαία διεύθυνση του μονοκρυστάλλου, κάποια συχνότητα των ακτίνων-χ ικανοποιεί τη συνθήκη του Bragg. Συνήθως όμως σήμερα χρησιμοποιείται μια διαφορετική μέθοδος όπου το δείγμα βρίσκεται υπό μορφή σκόνης. Η σκόνη περιέχει μια πληθώρα κρυστάλλων σε διαφορετικούς προσανατολισμούς. Με τον τρόπο αυτό απλουστεύεται το φάσμα αφού χρησιμοποιείται τώρα μονοχρωματική ακτινοβολία (μια συχνότητα) και η συνθήκη του Bragg θα ικανοποιείται για κάποιους μονοκρυστάλλους. Όμως οι πληροφορίες που συλλέγονται από τη μέθοδο αυτή συλλογής φασμάτων XRD είναι μόνο ποιοτικές, δίνουν την ύπαρξη ή όχι κρυσταλλικότητας στο υπό μελέτη δείγμα και μια χονδρική ανάλυση των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας, όμως για μια λεπτομερή ανάλυση της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, πρέπει να ακολουθηθεί η μέθοδος του μονοκρυστάλλου.

Στην παρούσα εργασία όλα τα καταλυτικά δείγματα υποβλήθηκαν σε φασματοσκοπία XRD ευρισκόμενα υπό μορφή σκόνης, για την ανίχνευση και ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων του βαναδίου και του χρωμίου αντίστοιχα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3.

- [1]. R. Pecksok, L. Shields, T. Cairns, I. G. McWilliam, “Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική ανάλυση” απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης, 2^η έκδοση (Αθήνα 1980), Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός
- [2]. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, “*Introductory Raman Spectroscopy*”, Academic Press, 1994.
- [3]. K. Nakamoto, “*Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*” 3rd ed. A. Wiley-Interscience publication, 1977
- [4]. R. S. Drago, “*Physical Methods in Inorganic Chemistry*” Reinhold Publishing Corporation
- [5]. F. A. Cotton, “*Chemical Applications of Group Theory*” 2nd edition, Wiley-Interscience, 1963
- [6]. P. W. Atkins, “*Physical Chemistry*”, 3rd edition, Oxford University Press, p.6
- [7]. <http://chsfpc5.chem.ncsu.edu/CH795Z/lecture/lecture27/raman/raman.html>
- [8]. Magnetism. “*A dictionary of Chemistry*”, Oxford University Press, 2000. Oxford reference on line, <<http://130.94.78.150/views/ENTRY.html?subview=Main&entry=t81.002587>>
- [9]. R. J. Gale, D. G. Lovering, “*Molten Salt Techniques*” Vol. 4, Plenum Press, New York and London
- [10]. R. Mattsson, “Synthesis and Characterization of DeNO_x Catalysts”, Ph.D. thesis, 2001, Technical University of Denmark (DTU).
- [11]. Bruker EMX User’s Manual, “Basic EPR Theory”, DTU, Denmark.
- [12]. <http://www.bruker-biospin.com/brukerepr/whatisreprcontinuouswave.html>
- [13]. <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>
- [14]. B. D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, 2nd ed. Addison-Wesley publishing Co. (1978)
- [15]. <http://www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/CM03.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ - ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται μερικά στοιχεία για τους καταλύτες για τον τρόπο παρασκευής των καταλυτικών δειγμάτων της παρούσας μελέτης, οι πειραματικές διατάξεις για τη λήψη των φασμάτων XRD, Raman και ESR στα καταλυτικά δείγματα, καθώς και η προεργασία και πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για κάθε μια από τις παραπάνω πειραματικές τεχνικές.

4.1. Παρασκευή των καταλυτικών δειγμάτων

4.1.1 Γενικά στοιχεία που αφορούν στους τρόπους παρασκευής των ετερογενών καταλυτών

Ξεκινώντας την περιγραφή της παρασκευής των καταλυτικών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι σκόπιμο να αναφερθούν μερικά γενικά σχόλια για τους καταλύτες και τους τρόπους παρασκευής τους. Στην περίπτωση της *ομογενούς κατάλυσης*, καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια, συνήθως υγρή φάση. Οι ομογενείς καταλύτες είναι συνήθως οργανομεταλλικές ενώσεις που περιέχουν ένα κεντρικό άτομο, κατά κανόνα στοιχείο μετάπτωσης και οργανικούς ή και ανόργανους υποκαταστάτες. Παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα, δεν είναι όμως εύκολος ο χειρισμός τους, αφού μετά την αντίδραση που καταλύουν πρέπει να διαχωριστούν από το μίγμα της αντίδρασης πριν ξαναχρησιμοποιηθούν. Έτσι η χρήση της *ετερογενούς κατάλυσης* είναι πολλές φορές προτιμητέα, αφού οι ετερογενείς καταλύτες συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά των στερεών καταλυτών με ταυτόχρονη διατήρηση των πλεονεκτημάτων των ομογενών καταλυτών. Οι ετερογενείς καταλύτες είναι συνήθως

μέταλλα ή μεταλλοξειδία στηριζόμενα σε ένα φορέα, μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά (ζεόλιθοι), ή καταλύτες δημιουργούμενοι από ανάμιξη οξειδίων σε μοριακό επίπεδο [1].

Οι μέθοδοι παρασκευής τους είναι διάφοροι [1-3], ενδεικτικά αναφέρονται μερικοί από αυτούς: υγρός ή ξηρός εμποτισμός (wet or dry/incipient wetness impregnation), χημική εναπόθεση με ατμούς, (chemical vapor deposition) και προσρόφηση ή ιοντοανταλλαγή για παρασκευή μεταλλικών ή μεταλλοξειδικών καταλυτών, η υδροθερμική μέθοδος για την παρασκευή ζεολίθων, σύντηξη ή συγκαταβύθιση για την παρασκευή μικτών οξειδίων.

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των βαναδικών και χρωμικών καταλυτικών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι η τυπική μέθοδος του *υγρού εμποτισμού*. Η μέθοδος αυτή σύνθεσης καταλυτών στηρίζεται στη μεταφορά πάνω στο φορέα μιας πρόδρομης ένωσης η οποία περιέχει το μέταλλο ή το οξείδιο σε τρόπο ώστε, μετά από διάφορες πρόσθετες διεργασίες να δημιουργηθούν ενεργά κέντρα σε συγκεκριμένη οξειδωτική κατάσταση. Συνήθως ο φορέας πάνω στον οποίο “στηρίζεται” η ενεργή καταλυτική ουσία είναι πορώδης και εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό στοιχείο. Ο προσδιορισμός αυτού του τρόπου παρασκευής ως υγρός εμποτισμός, έγκειται στο γεγονός ότι ο όγκος του διαλύματος είναι σε περίσσεια, ενώ στον ξηρό εμποτισμό ο όγκος αυτός είναι υπολογισμένος έτσι ώστε η συγκέντρωση της ενεργής ουσίας να είναι ίση με τον όγκο των πόρων του υποστρώματος. Έτσι, με τον υγρό εμποτισμό επιτυγχάνονται εναποθέσεις με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της ενεργής ουσίας πάνω στο υπόστρωμα, η τιμή όμως της συγκέντρωσης αυτής είναι λιγότερο ελεγχόμενη απ’ ότι στον ξηρό εμποτισμό [4]. Το διάλυμα μπορεί να είναι υδατικό ή οργανικό, ανάλογα με το αν ή πρόδρομη ένωση που θα χρησιμοποιηθεί είναι υδατοδιαλυτή ή όχι. Μετά τον εμποτισμό ακολουθεί ξήρανση, οπότε ο διαλύτης καθώς και το πτητικό μέρος της διαλυμένης πρόδρομης ένωσης απομακρύνονται με εξάτμιση και τελικά η πρόδρομη ένωση παραμένει διεσπαρμένη πάνω στο φορέα. Ακολουθεί πύρωση για να επιτευχθεί η επιθυμητή οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου ή του σχηματιζόμενου οξειδίου.

Η πρόσδεση της ενεργής καταλυτικής ουσίας πάνω στο φορέα, γίνεται μέσω της ακινητοποίησης (immobilization) όταν τα καταλυτικά είδη είναι ένζυμα, ή της αγκύρωσης (anchoring) όταν τα καταλυτικά είδη είναι σύμπλοκα μετάλλων. Σε

αυτές τις περιπτώσεις η μεταβολή των υποκαταστατών του κεντρικού ιόντος στον αγκυρωμένο καταλύτη είναι μη σημαντική και ελεγχόμενη, μοιάζει δε με τη δομή του ομογενούς ομόλογου καταλύτη. Αν η δομή του ετερογενούς καταλύτη διαφέρει κατά πολύ από αυτή του αντίστοιχου ομογενούς κατά την πρόσδεσή του στο φορέα, τότε αυτός έχει παρασκευασθεί με τη μέθοδο του εμβολιασμού (grafting). Σε αυτή την περίπτωση το ενεργό καταλυτικό είδος δεν έχει καταλυτικές ιδιότητες πριν την πρόσδεσή του στο φορέα.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις το καταλυτικό είδος πρέπει να προσδεθεί ισχυρά πάνω στην επιφάνεια του φορέα έτσι ώστε να μην αποπλένεται κατά τη μετέπειτα χρήση του. Επιπρόσθετα, η καταλυτική του ενεργότητα δεν εξαρτάται (όπως στους ομογενείς καταλύτες) από τη διαλυτότητα των καταλυτικών ειδών μέσα στην υγρή φάση όπου γίνεται η αντίδραση.

Πιο συγκεκριμένα, για τους βαναδικούς καταλύτες χρησιμοποιείται συνήθως η μέθοδος του εμποτισμού, (υγρός και ξηρός) με πρόδρομη ένωση βαναδίου να είναι συνήθως το NH_4VO_3 σε υδατικό διάλυμα. Επειδή όμως η διαλυτότητα του V_2O_5 είναι χαμηλή στο νερό, συχνά το NH_4VO_3 προστίθεται σε υδατικό διάλυμα οξαλικού οξέος, με αποτέλεσμα να γίνεται πιο υδατοδιαλυτό. Σε αυτή την περίπτωση, η σχηματιζόμενη ένωση $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ περιέχει το βανάδιο στην οξειδωτική κατάσταση 4+ με το οξαλικό οξύ να δρά σαν αναγωγικό μέσο και το διάλυμα να έχει ένα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Η αλληλεπίδραση του ανιονικού αυτού οξαλικού συμπλόκου με το υπόστρωμα (δηλώνεται σαν S), μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της παρακάτω αντίδρασης ιονανταλλαγής [4, 5].

Η ρόφηση αυτών των συμπλόκων γίνεται σε όξινα διαλύματα ($\text{pH} > 2$), έτσι τα υδροξύλια της επιφάνειας του υποστρώματος πρωτονιώνονται και η επιφάνεια του υποστρώματος αποκτά θετικό φορτίο:

Τότε συμβαίνει ανταλλαγή υποκαταστατών μεταξύ του μεταλλικού συμπλόκου και του υποστρώματος:

Κατόπιν, ακολουθεί ξήρανση και πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε όλες οι πτητικές οργανικές ενώσεις να απομακρυνθούν από την καταλυτική επιφάνεια και να μείνουν προσδεδεμένα τα ενεργά βαναδικά είδη. Κατά τον ξηρό εμποτισμό, χρησιμοποιούνται $VO(acac)_2$, $VO(OC_2H_5)_3$ και $VO(OC_3H_7)_3$ σαν πρόδρομες ενώσεις του V_2O_5 σε μεθανόλη ή άλλους οργανικούς διαλύτες και κατ'αναλογία γίνεται η πρόσδεσή τους στο υπόστρωμα μέσω πάλι των υδροξυλομάδων του [6-8]. Μια αναπαράσταση της διαδικασίας του υγρού και ξηρού εμποτισμού επιχειρείται στο σχήμα 4.1:

Σχήμα 4.1: Διάφορες τεχνικές κατά τον εμποτισμό. Α. υγρός εμποτισμός με χρήση υδατικού διαλύματος NH_4VO_3 , ακολουθούμενος από πύρωση υπό οξυγόνο Β. ξηρός εμποτισμός με χρήση πρόδρομης ένωσης βαναδίου το $VO(OC_3H_7)_3$ σε μεθανόλη, ακολουθούμενη από πύρωση σε οξυγόνο και απελευθέρωση προπανόλης.

Η μοριακή δομή των βαναδικών καταλυτών μετά την πύρωση έχει ανιχνευθεί με πολλές μεθόδους, κυρίως φασματοσκοπικές και όπως αναφέρθηκε ήδη στο κεφάλαιο 2 αποτελεί ένα από τα σημεία αντιπαράθεσης στη βιβλιογραφία. Μία από τις προτεινόμενες μοριακές διαμορφώσεις είναι αυτή που απεικονίζεται στο σχήμα 4.2. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του βαναδίου, η διαμόρφωση αλλάζει ξεκινώντας από απομονωμένα VO_4 είδη, πηγαίνοντας σε διμερή, μετά τα είδη συμπυκνώνονται δημιουργώντας διδιάστατες αλυσίδες και τέλος καταλήγουμε στη δημιουργία κρυσταλλικού V_2O_5 .

Σχήμα 4.2: Πιθανή μοριακή δομή επιφανειακών βαναδικών ειδών, (όπου S ο καταλυτικός φορέας) καθώς αυξάνεται η φόρτιση. (α) απομονωμένα τετραεδρικά βαναδικά είδη, (β) διμερή βαναδικά είδη, (γ) διδιάστατες αλυσίδες και (δ) κρυσταλλικό V_2O_5 .

4.1.2 Παρασκευή $\text{V}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, και $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ καταλυτών

Όπως αναφέρθηκε, η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των βαναδικών και χρωμικών καταλυτών είναι ο υγρός εμποτισμός. Σαν υπόστρωμα (φορέας) χρησιμοποιήθηκε καθαρό διοξείδιο του τιτανίου κρυσταλλικής μορφής ανατάσης (SAKAI, 98% TiO_2 , 1% ολικά SO_4^{2-} , 0.1% Fe, 0.1% Nb, 0.01% K_2O και 0.01% P_2O_5).

Το TiO_2 εμφανίζει πολυμορφισμό, [9] είναι δηλαδή άμορφο όταν παρασκευάζεται υπό ατμοσφαιρική πίεση, αποκτά όμως τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, την ανατάση (anatase), το ρουτίλιο (rutile) και τον μπρουκίτη

(brookite) όταν η παρασκευή του γίνεται υπό πίεση. Η πλέον σταθερή δομή του από θερμοδυναμική άποψη είναι αυτή του ρουτίλιου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (και πιέσεις) καταλυτικού ενδιαφέροντος, $\sim 350^{\circ}\text{C}$ το TiO_2 κρυσταλλώνεται σε δομή ανατάσης, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί, μεταξύ $400\text{-}800^{\circ}\text{C}$ σταδιακά μετατρέπεται σε ρουτίλιο, ενώ πάνω από 800°C υπάρχει μόνο σαν ρουτίλιο. Για την μετατροπή σε μπρουκίτη, απαιτούνται ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις [10]. Οι δομές απεικονίζονται στο επόμενο σχήμα. Οι μοναδιαίες κυψελίδες είναι και για τις τρεις κρυσταλλοδομές διπυραμίδες, όμως το κρυσταλλικό σύστημα που ανήκουν αντίστοιχα είναι για την ανατάση διτετραγωνικό [14] (σχήμα 4.3Α), για το ρουτίλιο τετραγωνικό [13] (σχήμα 4.3Β) και για τον μπρουκίτη ορθορομβικό [12] (σχήμα 4.3Γ). Σε όλες τις κρυσταλλοδομές, ο αριθμός συναρμογής για το τιτάνιο είναι 6 και για το οξυγόνο 3.

Σχήμα 4.3: Κρυσταλλικές δομές του TiO_2 . Α. ανατάση, Β. ρουτίλιο, Γ. μπρουκίτης.

Προχωρώντας στη διαδικασία παρασκευής των καταλυτών, σαν πρόδρομη ένωση του βαναδίου κατά τον υγρό εμποτισμό χρησιμοποιήθηκε οξαλικό βανάδιο ($\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) το οποίο παρασκευάστηκε εργαστηριακά χρησιμοποιώντας V_2O_5 (99.9%, Alfa Aesar) και οξαλικό οξύ. Αφού υπολογιστεί η απαιτούμενη ποσότητα οξαλικού βαναδίου, διαλύεται σε 25ml τριπλά απεσταγμένο H_2O . Κατόπιν προστίθεται το υπόστρωμα (1g TiO_2), το οποίο πριν έχει πυρωθεί στους 500°C υπό αέρα για 20h και το διάλυμα τοποθετείται σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (rotary evaporator) όπου ακολουθεί εξάτμιση σε μειωμένη πίεση (κενό βρύσης), υπό ανάδευση στους 40°C , για περίπου 30min. Το προκύπτον στερεό ξηραίνεται στους 100°C για 5h και πυρώνεται στους 500°C υπό αέρα για 20h.

Ο σκοπός της πύρωσης είναι να εξασφαλιστεί ότι τα σχηματιζόμενα ένυδρα σύμπλοκα $M_2O_5 \cdot nH_2O$ (όπου M =μέταλλο), διασπώνται και το καθαρό M_2O_5 παραμένει προσδεδεμένο στην επιφάνεια του φορέα [4].

Κατ' αντίστοιχο τρόπο, η παρασκευή των χρωμικών καταλυτών έγινε με χρήση υδατικού διαλύματος διχρωμικού αμμωνίου $((NH_4)_2Cr_2O_7)$. Το H_2O εξατμίστηκε σε μειωμένη πίεση (κενό βρύσης) για 4h περίπου, το στερεό που λήφθηκε ξηράνθηκε στους $110^{\circ}C$ για 5h περίπου και κατόπιν πυρώθηκε στον αέρα στους $500^{\circ}C$ για 20h.

Έτσι παρασκευάστηκαν 7 δείγματα, τα οποία αναφέρονται ως $TiCr_xV_y$, όπου x και y η % κατ'άτομο περιεκτικότητα του ενεργού μετάλλου, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0-8%. Οι καταλύτες αυτοί, μαζί και το υπόστρωμα TiO_2 , φαίνονται στον πίνακα 4.1, που δείχνει επίσης την % κατά βάρος σύσταση του ενεργού μετάλλου, την ολική επιφάνεια του πορώδους στερεού σε $m^2 \cdot g^{-1}$, τον όγκο των πόρων σε $cc \cdot g^{-1}$ καθώς και την επιφανειακή πυκνότητα του ενεργού μετάλλου σε M -άτομα/ nm^2 . Η παρασκευή αυτής της σειράς των καταλυτικών δειγμάτων έγινε στο Εργαστήριο Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών από την ερευνητική ομάδα του Καθ. Χ. Κορδούλη. Θα αναφερθούν κατόπιν μερικά θεωρητικά στοιχεία για τις μεθόδους υπολογισμού των μεγεθών που παρουσιάζονται στον πίνακα.

Καταλύτης	Ti: Cr: V Αναλογία κατ'άτομο	Cr ₂ O ₃ % κ.β.	V ₂ O ₅ % κ.β.	S _{BET} m ² ·g ⁻¹	Όγκος πόρων cc·g ⁻¹	Επιφανειακή πυκνότητα Cr--V άτομα/nm ²
TiO ₂	100:0:0	0.0	0.0	69.6	0.361	-
TiCr ₀ V ₂	98:0:2	0.0	2.4	64.0	0.350	2.5
TiCr ₀ V ₄	96:0:4	0.0	4.7	55.0	0.312	5.7
TiCr ₀ V ₆	94:0:6	0.0	6.9	42.4	0.297	10.8
TiCr ₀ V ₈	92:0:8	0.0	9.0	31.8	0.276	18.7
TiCr ₂ V ₀	98:2:0	1.9	0.0	61.0	0.339	2.5
TiCr ₄ V ₀	96:4:0	3.8	0.0	64.0	0.329	4.7
TiCr ₈ V ₀	92:8:0	7.6	0.0	59.0	0.317	10.2

Πίνακας 4.1: Καταλύτες βαναδίου-χρωμίου που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, παρασκευασμένοι με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Διακρίνονται η %κατά βάρος σύσταση του ενεργού μετάλλου, η ολική επιφάνεια του πορώδους στερεού σε m²·g⁻¹, ο όγκος των πόρων σε cc·g⁻¹ καθώς και η επιφανειακή πυκνότητα του ενεργού μετάλλου σε M-άτομα/nm²

Για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας του καταλύτη, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) [4, 15], που βασίζεται στη φυσική ρόφηση N₂. Η μέθοδος συνίσταται στη μέτρηση του ποσού του N₂ που μπορεί να ροφηθεί φυσικά πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και ο αντικειμενικός στόχος της είναι η εύρεση του όγκου του αερίου U_M που αντιστοιχεί σε κάλυψη μιας μόνο στιβάδας. Η εξίσωση που προκύπτει από την μέθοδο B.E.T. είναι η

$$\frac{P}{(P_0 - P) \cdot U} = \frac{1}{U_M \cdot C} + \frac{C - 1}{U_M \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4-1)$$

όπου P₀ η τάση ατμών του N₂ στη θερμοκρασία του πειράματος (που είναι -196°C, θερμοκρασία υγρού αζώτου), P είναι η πίεση ισορροπίας, U είναι ο όγκος του ροφημένου είδους (συνήθως εκφράζεται σε cc STP, δηλαδή 0°C και 1atm), U_m είναι ο απαιτούμενος όγκος αερίου για κάλυψη της επιφάνειας με ένα μονόστρωμα και η σταθερά C είναι ένα μέτρο της ισχύος των δυνάμεων ρόφησης του αερίου στο

στερεό σε σχέση με τις δυνάμεις συμπίκνωσης του αερίου ($C>1$). Κάνοντας τη γραφική παράσταση σε άξονες P/P_0 vs $P/(P_0-P)U$, η κλίση S της ευθείας δίνεται από τη σχέση

$$S = \frac{C-1}{C \cdot U_M} \quad (4-2)$$

και η τεταγμένη επί την αρχή I δίνεται από τη σχέση

$$I = \frac{1}{U_M \cdot C} \quad (4-3)$$

$$\text{Έτσι από τις (4-2) και (4-3) προκύπτει ότι } U_M = \frac{1}{I + S} \quad (4-4)$$

Η ροφημένη μονοστιβάδα έχει πυκνή δομή ομοιάζουσα με μια στιβάδα υγρού αζώτου πάχους ενός μορίου η οποία καλύπτει πλήρως όλη την καταλυτική επιφάνεια, οπότε και όγκος που καταλαμβάνεται από κάθε μόριο της στιβάδας αυτής είναι ίδιος με εκείνον που καταλαμβάνεται από ένα μόριο στο υγρό άζωτο. Με χρήση λοιπόν της πυκνότητας του υγρού αζώτου και το εμβαδόν της επιφάνειας a που καλύπτεται από ένα μόριο στο υγρό άζωτο, ($\alpha=1.62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$) υπολογίζεται η συνολική επιφάνεια του καταλύτη

$$S_{BET} = \left[\frac{U_M \cdot N_{AV}}{22400} \right] \cdot a \quad (4-5)$$

Η μέτρηση του όγκου των πόρων καθώς και της κατανομής της διαμέτρου τους, γίνεται κυρίως μέσω της εκρόφησης του N_2 . Όταν όλοι οι πόροι του στερεού έχουν γεμίσει πλήρως με υγρό N_2 , αρχίζουμε να ελαττώνουμε βαθμιαία την πίεσή του και συγχρόνως μετράμε τον όγκο του εκροφούμενου αζώτου παίρνοντας μια καμπύλη εκρόφησης, εν γένει διαφορετική από αυτή της προσρόφησης. Από την καμπύλη εκρόφησης μπορούμε να πάρουμε αμέσως την κατανομή διαμέτρου πόρων του στερεού μέσω της εξίσωσης Kelvin [15], η οποία είναι η πιο απλή θεωρητική μέθοδος. Σήμερα, οι σύγχρονοι μπετογράφοι διαθέτουν μια πληθώρα μεθόδων για τον υπολογισμό της ολικής επιφάνειας, του όγκου των πόρων, της κατανομής της διαμέτρου τους και οι πιο γνωστοί είναι εκτός από την μέθοδο BET, η μέθοδος BHH (Barrett-Joyner and Halenda) [16, 18], η μέθοδος t-plot, (παραλλαγές από τους

Broekhoff -de Boer ή Halsey ή Harkins-Jura) [16, 17, 19] καθώς επίσης και η πιο εξελιγμένη μέθοδος Olivier-Conklin DFT [19].

Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις της ολικής επιφάνειας καθώς και του όγκου των πόρων στα δείγματα έγιναν σε συσκευή μπετογράφου Micromeritics ASAP 2000 με φυσική ρόφηση-εκρόφηση N₂ [20, 21]. Ο υπολογισμός της ολικής επιφάνειας έγινε με τη μέθοδο BET ενώ ο υπολογισμός του όγκου των πόρων έγινε με τη μέθοδο BHJ με χρήση της εξίσωσης

$$\Delta V = \frac{(r_k + \Delta t)^2}{r_p^2} \cdot V_p \quad (4-6)$$

όπου V_p ο όγκος των πόρων, ΔV ο όγκος του εκροφούμενου αερίου, t είναι το πάχος του ροφημένου φιλμ υγρού N₂ μέσα στον πόρο που συγκρατείται με τριχοειδείς δυνάμεις, r_p η ακτίνα του πόρου και $r_k + \Delta t$ η ακτίνα του κενού πόρου μετά την εκρόφηση [16].

Μια απεικόνιση της διαδικασίας ρόφησης ενός αερίου (στην περίπτωση μας N₂) στους πόρους ενός καταλυτικού, πορώδους στερεού, φαίνεται στο σχήμα 4.4, όπου αποδίδονται σχηματικά τα διάφορα στάδια της ρόφησης.

Σχήμα 4.4: Καταλυτικό πορώδες σωματίδιο σε μεγέθυνση. Ρόφηση αέριου αζώτου για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων.

Τέλος, ο υπολογισμός της επιφανειακής πυκνότητας του εκάστοτε μετάλλου, υπολογίζεται με μαθηματικούς συλλογισμούς από τις τιμές της % κατά βάρος σύστασης του μεταλλοξειδίου και της τιμής της ολικής επιφάνειας του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, από την τιμή της κατά βάρος σύστασης, του μοριακού βάρους και του αριθμού Avogadro, παίρνουμε την τιμή των ατόμων V ή Cr και διαιρώντας την με την επιφάνεια του καταλύτη εκφρασμένη σε nm^2 , καταλήγουμε στην τιμή της επιφανειακής πυκνότητας, σε $\text{V/Cr} \text{ άτομα}/\text{nm}^2$.

4.1.3 Παρασκευή V_xO_y/SiO_2 και $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ καταλυτών με την υδροθερμική μέθοδο (sol-gel).

Η τεχνολογία sol-gel είναι μια πιο “εξελιγμένη” μέθοδος παρασκευής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ανόργανων και μικτών ανόργανων – οργανικών υλικών [22]. Εν ολίγοις, ο τρόπος παρασκευής συνίσταται στην υδρόλυση των πρόδρομων ενώσεων και ακολούθως στη συμπύκνωση-συμπολυμερισμό των μητρικών διαλυμάτων. Οι θερμοκρασίες παρασκευής είναι σχετικά χαμηλές (300-450K). Ο τύπος του παραγόμενου υλικού εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος, την παρουσία κάποιων συγκεκριμένων ειδών, τη θερμοκρασία, το pH, την μηχανική ανάδευση και τον χρόνο ξήρανσης σε αυτόκλειστα δοχεία. Γενικά παρασκευάζονται πολλά είδη υλικών εκτός από καταλύτες με αυτό τον τρόπο, όπως αισθητήρες για περιβαλλοντικές και βιολογικές προσμίξεις, γραμμικά ή μη οπτικά υλικά, lasers στερεών για την περιοχή του ορατού, κ.α. [22].

Έτσι η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε στην παρασκευή V_xO_y/SiO_2 και $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ καταλυτών μέσω τριών διαφορετικών “δρόμων”. Ο σκοπός της διαφοροποίησης της μεθόδου παρασκευής ήταν να διερευνηθούν οι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στη μοριακή δομή των τελικών υλικών και είναι όπως αναφέρθηκε πριν, το είδος της πρόδρομης ένωσης του βαναδίου, το pH του διαλύματος, η χρήση ή όχι πολυμεριστών, ο χρόνος καθώς και η θερμοκρασία πολυμερισμού.

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν tetraethylorthosilicate ($SiO_4-(C_2H_5O)_4$ -TEOS) (Aldrich, πάνω από 99% καθαρότητα) για τον φορέα σίλικας και vanadylacetylacetonate ($VO(acac)_2$ -VAA) ή vanadyl oxychloride ($VOCl_3$) για το ενεργό συστατικό, δηλαδή το βανάδιο. Σαν οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν αιθανόλη ή ισοπροπυλική αλκοόλη ενώ σαν πολυμεριστές χρησιμοποιήθηκαν trimethyl-tetradecylammonium bromide ($((CH_3)_3C_{14}NBr)$ ή tetradecyl-ammonium bromide ($(C_{14})_4NBr$). Ακολουθήθηκαν λοιπόν 3 διαφορετικές διαδικασίες παρασκευής:

- i) TEOS και VAA αναμίχθηκαν και μετά υδrolύθηκαν
- ii) TEOS προϋδrolύθηκε και μετά αναμίχθηκε με $VOCl_3$
- iii) TEOS και VAA υδrolύθηκαν ξεχωριστά πριν την ανάμιξη.

Η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης του βαναδίου αλλά και του φορέα έγινε με χρήση διαλύματος μεθανόλης υπό συνεχή ανάδευση. Τα διαλύματα ήταν όξινα ή βασικά ανάλογα με το αν το pH ρυθμίστηκε στο 3 με χρήση υδροχλωρικού οξέος ή στο 9 με χρήση διαλύματος αμμωνίας. Μετά την ανάμιξη το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση στους 338 ή 353K κατά περίπτωση, για 1h. Κατόπιν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πραγματοποιείται η προσθήκη του πολυμεριστή υπό συνεχή ανάδευση για 40min. Ο πολυμερισμός και η γήρανση της δημιουργούμενης πηκτής έγινε είτε στους 373K για 5 ημέρες σε ένα αυτόκλειστο δοχείο από Teflon, είτε με αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 εβδομάδα. Πιο λεπτομερή περιγραφή του τρόπου παρασκευής αναφέρεται στην παραπομπή [23]. Επιπλέον, για να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας SO_4^{2-} στον καταλύτη καθώς και η επίδραση αλκαλιμετάλλων, κάποια δείγματα εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα Cs_2SO_4 (Merck, >99.5%) σε αναλογία Cs:V=3:1. Τελικά όλα τα δείγματα ξηράθηκαν υπό κενό αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου για 24h, κατόπιν στους 100°C για άλλες 24h και τέλος πυρώθηκαν στους 500°C για 6h. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δείγματα που εξετάστηκαν φασματοσκοπικά στην παρούσα εργασία. Είναι μια επιλογή από το σύνολο των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, με γνώμονα την τιμή της ολικής επιφάνειας και της μέσης διαμέτρου πόρων - υπολογίστηκαν με τις σχετικές μεθόδους που αναλύθηκαν για τους χρωμο-βαναδικούς καταλύτες-, καθώς και τις διαφοροποιήσεις στους τρόπους παρασκευής, για την ανίχνευση του ρόλου που παίζουν αυτοί στην τελική δομή των καταλυτών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μέσης διαμέτρου πόρων για τους καταλύτες αυτούς, τους κατατάσσουν στα μεσοπορώδη υλικά ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$).

Οι καταλύτες sol-gel παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας και Κατάλυσης του Πανεπιστημίου του Βουκουρεστίου, στα πλαίσια ερευνητικής συνεργασίας.

Καταλύτης	Τρόπος παρασκευής	Πολυμε- ρισμός	pH Υδρόλυσης	Πρόδρομη ένωση V	Φόρτιση V %(κ.β.)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Μέση Διάμετρος πόρων (nm)	VO_x/nm^2 Επιφ. Πυκνότη.
A5	(i)	Αυτόκλειστο δοχείο	όξινο	VAA	6.5	529	3.7	1.45
A8	(i)	εξάτμιση	όξινο	VAA	6.5	789	3.5	0.97
A9	(i)	εξάτμιση	όξινο	VAA	6.5	777	4.5	0.99
B16	(ii)	Αυτόκλειστο δοχείο	βασικό	VAA	6.5	373	11.0	2.04
C21	(iii)	Αυτόκλειστο δοχείο	όξινο	VAA	6.5	533	3.6	1.44

Πίνακας 4.2: Καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, παρασκευασμένοι με τη μέθοδο sol-gel [23]. Οι ονομασίες των δειγμάτων Ax, Bx, Cx αντικατοπτρίζουν τους τρεις διαφορετικούς τρόπους παρασκευής. Οι τιμές της ολικής επιφάνειας και της διαμέτρου πόρων αντιστοιχούν στα δείγματα πριν τον εμποτισμό με Cs_2SO_4 σε αναλογία Cs:V=3:1. Μετά τον εμποτισμό, οι καταλύτες αναφέρονται ως Ax-Cs, Bx-Cs και Cx-Cs. Ο υπολογισμός της % κ.β. φόρτισης του βαναδίου έγινε με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy ICP-AES)

4.2. Φασματοσκοπία *in situ* Raman- Πειραματική διάταξη -διαδικασία.

4.2.1 Πειραματική διάταξη-Οπτικός φούρνος

Οι καταλύτες αφού πυρώθηκαν στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες, κονιοποιήθηκαν και περίπου 100-200mg από το κάθε δείγμα μορφοποιήθηκαν σε λεπτά δισκία διαμέτρου 1cm και πάχους λίγων mm με χρήση μιας πρέσσας IR (Perkin-Elmer) με άσκηση πίεσης $\sim 10 \text{ kp/cm}^2$. Τα δισκία τοποθετήθηκαν σε ειδικά ρυθμιζόμενο στέλεχος στο κέντρο οπτικού φούρνου/αντιδραστήρα Raman. Ο φούρνος αυτός που διαμορφώθηκε ειδικά σύμφωνα με τις απαιτήσεις της παρούσας εργασίας, αποτελεί ανακατασκευή της κυψελίδας που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του κ. Δ. Κονταρίδη [24]. Είναι ένας γυάλινος φούρνος διπλού τοιχώματος από quartz, ύψους 15cm και εσωτερικής και εξωτερικής διαμέτρου 6 και 3.5cm αντίστοιχα. Κλείνει ερμητικά και μπορεί να διατηρήσει την εκάστοτε ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, μπορεί δε να θερμανθεί μέχρι τους 500°C . Είναι τοποθετημένος πάνω σε βάση η οποία μετακινείται ως προς τους τρεις άξονες x,y,z, για την βέλτιστη εστίαση της δέσμης ακτινοβολίας πάνω στο καταλυτικό δισκίο. Στο πάνω και στο κάτω μέρος του είναι συνδεδεμένος με σύστημα ψύξης (χάλκινοι σωλήνες στη φωτογραφία, σχήμα 4.5A). Οι δύο απολήξεις από ατσάλι στο κάτω μέρος του και εσωτερικά, είναι οι σωλήνες που διοχετεύουν το αέριο ή το μίγμα αερίων τροφοδοσίας. Ο φούρνος/αντιδραστήρας είναι συνδεδεμένος με σύστημα μίξης αερίων που αποτελείται από πέντε ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας (Brooks Instr. Model 5850E), τα οποία είναι τοποθετημένα σε ειδική τροχήλατη κατασκευή (σχήμα 4.5B). Οι απολήξεις των αερίων και η ανάμιξή τους λίγο πριν εισέλθουν στον καταλυτικό φούρνο, φαίνονται στο σχήμα 4.5Γ. Είναι επίσης εμφανές, κάτω από το οπτικό τραπέζι, ένα υδατικό λουτρό, δηλαδή ένα σύστημα τριών δοχείων pyrex με τριπλά απεσταγμένο H_2O , εμβαπτισμένων μέσα σε θερμαινόμενο λουτρό επίσης απεσταγμένου H_2O , όπου το φέρον αέριο (άζωτο) περνάει διαδοχικά μέσα από τα δοχεία και εμπλουτίζεται με υγρασία, το ποσοστό της οποίας ελέγχεται από τη θερμοκρασία του λουτρού. Όλη η διάταξη που περιγράφεται πιο πάνω φαίνεται στις φωτογραφίες του σχήματος 4.5.

Σχήμα 4.5: **A.** Οπτικός φούρνος Raman. Διακρίνονται το ειδικά διαμορφωμένο στέλεχος για την τοποθέτηση του καταλυτικού δισκίου στο κέντρο του, το σύστημα ψύξης, και η βάση x,y,z . **B.** Το σύστημα μίξης αερίων μέσω ηλεκτρονικών ροόμετρων μάζας. **Γ.** Ο φούρνος τοποθετημένος πάνω στο οπτικό τραπέζι Raman και το υδατικό λουτρό συνδεδεμένο από κάτω.

Το ειδικά διαμορφωμένο στέλεχος τοποθέτησης του καταλυτικού δισκίου μέσα στον οπτικό φούρνο, φαίνεται στο σχήμα 4.6 που είναι ένα σχηματικό διάγραμμα της εγκατάστασης.

Σχήμα 4.6: Παρουσίαση σε μεγέθυνση του ατσάλινου στελέχους τοποθέτησης του καταλυτικού δισκίου.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.6B, το στέλεχος στο κάτω μέρος του δέχεται το δισκίο, το οποίο έχει προσδεθεί με λεπτό σύρμα Au. Στο πάνω μέρος το στέλεχος έχει οπή στην οποία τοποθετείται θερμοστοιχείο και φτάνει εσωτερικά σχεδόν μέχρι τη θέση του δισκίου. Ο φούρνος έχει βαθμονομηθεί κατάλληλα πριν ξεκινήσουν τα πειράματα, στην ακριβή θέση του τοποθετημένου δισκίου έτσι ώστε η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων να είναι η επιθυμητή. Το στέλεχος είναι συνδεδεμένο στο φούρνο μέσω συνδέσμων ultratore που του επιτρέπουν τη στροφή υπό οποιαδήποτε γωνία όπως επίσης και τη μετακίνηση κατά τον κατακόρυφο άξονα, για τη βέλτιστη εστίαση της προσπίπτουσας αλλά και τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Τέλος, για τα πειράματα της καταλυτικής αντίδρασης

οξείδωσης του SO_2 , ο φούρνος είναι συνδεδεμένος με παγίδα απορρόφησης του σχηματιζόμενου στο φούρνο SO_3 . Η παγίδα αυτή είναι ένα διπλό γυάλινο δοχείο με αραιό διάλυμα H_2SO_4 (σχήμα 4.6E) στο οποίο προσροφείται το εκλυόμενο από το φούρνο SO_3 του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται. Με τον τρόπο αυτό το αέριο ρεύμα από την έξοδο του φούρνου καταλήγει σε απαγωγό, απαλλαγμένο από επιβλαβή αέρια-ενώσεις του θείου.

4.2.2 Πειραματική διάταξη Raman.

Ο οπτικός φούρνος που περιγράφηκε αναλυτικά παραπάνω, τοποθετήθηκε πάνω στο οπτικό τραπέζι της πειραματικής διάταξης Raman, η οποία φαίνεται στο σχήμα 4.7. Η πειραματική αυτή διάταξη έχει δημιουργηθεί από την ερευνητική ομάδα του Καθηγ. Γ. Ν. Παπαθεοδώρου. Τα στοιχεία που συνθέτουν αυτή τη διάταξη και τα οποία προέρχονται από διαφορετικούς κατασκευαστές είναι:

- α. Πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας, ένα laser αερίου Ar.
- β. Οπτική διάταξη ευθυγράμμισης και εστίασης της δέσμης του laser στο καταλυτικό δισκίο.
- γ. Οπτικός φούρνος
- δ. Οπτική διάταξη συλλογής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας
- ε. Διπλός μονοχρωμάτορας
- στ. Σύστημα ανίχνευσης, ενίσχυσης, επεξεργασίας και καταγραφής του σήματος Raman.

Αναλυτικότερα, ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένα laser αερίου Ar^+ (Spectra Physics, Model 164) συνεχούς ακτινοβολίας. Από τις ακτινοβολίες εκπομπής του laser αυτού, επιλέχθηκαν οι 488nm (μπλε) και 514.5nm (πράσινη) ανάλογα με το χρώμα του καταλυτικού δισκίου.

Η οπτική διάταξη ευθυγράμμισης και εστίασης της δέσμης του laser στο καταλυτικό δισκίο περιλαμβάνει: κάτοπτρα με ειδική επίστρωση Ag για υψηλή ανακλαστικότητα (96%) που κατευθύνουν την ακτινοβολία, ίριδες που βοηθούν στην ευθυγράμμισή της και τέλος κυλινδρικός φακός εστίασης της διεγείρουσας ακτινοβολίας στο καταλυτικό δισκίο.

Σχήμα 4.7: Πειραματική διάταξη Raman.

Η χρήση κυλινδρικού φακού είναι ένας από τους τρόπους που μπορεί να χρησιμοποιήσει κανείς για να αποτρέψει το φαινόμενο της “τοπικής θέρμανσης” (local heating effect) σε έγχρωμα δείγματα. Στις περιπτώσεις αυτές η προσπίπτουσα ενέργεια μπορεί να απορροφείται από το δείγμα και να προκαλέσει αλλοίωση στη δομή των χημικών ειδών, ή ακόμα και διάσπασή τους. Μερικοί από τους πολλούς τρόπους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποφευχθεί αυτό είναι: α) να χρησιμοποιηθεί διαφορετική δέσμη ακτινοβολίας, έτσι ώστε η ενέργειά της να είναι

όσο το δυνατό απομακρυσμένη από τη ενέργεια που απορροφά το εκάστοτε υλικό, β) να γίνει μερική απεστίαση της ακτινοβολίας στο δείγμα, γ) να περιστρέφεται το δείγμα κατά τη διάρκεια της λήψης φασμάτων, ή δ) να χρησιμοποιηθεί κυλινδρικός φακός που διασπείρει την ακτινοβολία σε 10 με 25mm γραμμή πάνω στο δείγμα, αντί του σποτ των μερικών microns που δημιουργεί ένας συνηθισμένος συγκλίνων φακός. Η μέθοδος αυτή της εστίασης σε γραμμή μειώνει την πυκνότητα της ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας στο δείγμα με ένα παράγοντα 1/1000! Στην παρούσα εργασία η διεγείρουσα δέσμη του laser Ar επιλεγόταν μεταξύ των δύο ισχυρότερων ακτινοβολιών εκπομπής της 488 και 514.5nm, ανάλογα με το χρώμα του δείγματος. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός φακός για την εστίαση της προσπίπτουσας δέσμης.

Η συλλογή και εστίαση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στη σχισμή του μονοχρωμάτορα, γίνεται σε γωνία 90^0 με χρήση ενός F/1.4 (διαμέτρου 80mm) συγκλίνοντα φακού.

Ο διπλός μονοχρωμάτορας όπου συλλέγεται και αναλύεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει μήκος εστιακής απόστασης 0.85m και είναι κατασκευασμένος από την SPEX Industries (Edison, NJ, USA), model 1403. Η πορεία της δέσμης μέσα στον μονοχρωμάτορα φαίνεται στο σχήμα 4.7. Η διασπορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας γίνεται από δύο φράγματα περίθλασης (gratings) 1800 εγκοπών ανά mm επιφάνειας.

Σαν σύστημα ανίχνευσης του εξερχόμενου από τον μονοχρωμάτορα σήματος, υπάρχει ένας φωτοπολλαπλασιαστής (PMT) με συνεχή σάρωση μηκών κύματος. Ο PMT είναι κατασκευασμένος από την RCA Electrooptics and Devices, model C31034, ο οποίος ψύχεται στους -20^0C με θερμοηλεκτρικό ψύκτη της Products for Research Inc. Model TE-104-RF, με σκοπό τη μείωση των θερμοηλεκτρονικών εκπομπών σε μερικά ηλεκτρόνια ανά sec. Συνίσταται από μια φωτοκάθοδο η οποία εκπέμπει ηλεκτρόνια όταν προσπίπτουν επάνω της φωτόνια, καθώς επίσης και από μια σειρά δυνόδων κάθε μια από τις οποίες εκπέμπει ένα αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων όταν προσπίπτει επάνω τους ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο. Το σήμα του PMT ενισχύεται και μετράται με ηλεκτρονικά της EG&G Ortec. Στην περίπτωση ασθενών σημάτων (όπως στην παρούσα εργασία), χρησιμοποιήθηκε ο μετρητής φωτονίων (photon counter) model 9315, ένα ευαίσθητο σύστημα απ'ευθείας ανίχνευσης των ηλεκτρονικών παλμών που προκαλούν τα προσπίπτοντα στη φωτοκάθοδο του PMT φωτόνια. Τέλος, το σύστημα εξόδου του μετρητή φωτονίων

είναι συνδεδεμένο με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος μέσω του προγράμματος ASYST, καταγράφει το φάσμα.

4.2.3 Πειραματική διαδικασία πριν και κατά τη λήψη *in situ* φασμάτων Raman.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο οπτικός φούρνος Raman είναι συνδεδεμένος με ένα σύστημα μίξης αερίων, που αποτελείται από ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας. Έτσι, για την μελέτη της αντίδρασης της εκλεκτικής αναγωγής του NO με χρήση NH_3 , καθώς και αυτής της οξειδωσης του SO_2 , χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αέρια μίγματα: NO/N_2 10,000 ppm (L'Air Liquide), NH_3/N_2 10,000 ppm (L'Air Liquide), 14,000 ppm SO_2/N_2 (Union Carbide), καθαρά αέρια O_2 (L'Air Liquide 99.995%), N_2 (L'Air Liquide 99.999%) ως φέρον αέριο και τέλος μίγμα 4.3% H_2/N_2 (L'Air Liquide) για συσχέτιση του βαθμού αναγωγής των δειγμάτων με την ισχύ του εκάστοτε αναγωγικού μέσου.

Μετά την ανάμιξη, το αέριο τροφοδοσίας του οπτικού φούρνου αποτελείτο από 2000 ppm NO, 2200 ppm NH_3 (αναλογία $\text{NH}_3/\text{NO}=1.1$) και 2% O_2 εξισορροπημένων σε N_2 , σε ολική παροχή 50 cc/min για την SCR αντίδραση, ή 2000 ppm SO_2 και 2% O_2 εξισορροπημένων σε N_2 για την μελέτη της επίδρασης του SO_2 όταν αυτό συμπεριλαμβάνεται στο αέριο τροφοδοσίας της αντίδρασης SCR, πάλι ρυθμισμένων για ολική παροχή 50cc/min, ή τέλος 0.4% κ.ο. SO_2 και 4% κ.ο. O_2 εξισορροπημένων σε N_2 κατά την αντίδραση οξειδωσης του SO_2 . Ακόμη, στα πειράματα με χρήση H_2 σαν αναγωγικό μέσο, χρησιμοποιούνταν το αέριο μίγμα H_2/N_2 ως έχει. Τέλος στα πειράματα όπου το αέριο τροφοδοσίας ήταν κορεσμένο με υγρασία, το θερμοστατημένο υδατικό λουτρό είχε ρυθμιστεί σε κατάλληλη θερμοκρασία, ώστε το αέριο μίγμα να είναι εμπλουτισμένο με 8% υδρατμούς. Για να αποφευχθεί δε η συμπύκνωση των υδρατμών κατά το μήκος της διαδρομής μέχρι την εισαγωγή του αερίου μίγματος στο φούρνο, όλη η διαδρομή ήταν τυλιγμένη με θερμαντική ταινία. Ο εμπλουτισμός με υδρατμούς γίνεται στο φέρον αέριο μόνο, έτσι ανάλογα με την σύσταση του αερίου μίγματος και την ολική παροχή, ρυθμίζεται και η θερμοκρασία. Για ολική παροχή π.χ. 25cc/min, όπου το N_2 είναι 15cc/min,

δηλαδή το 0.6 της συνολικής παροχής, για 8% υγρασία και σύμφωνα με τα δεδομένα τάσης ατμών του νερού, η θερμοκρασία του υδατικού λουτρού πρέπει να είναι 51°C.

Με όλα τα παραπάνω, είναι σαφές πως με την συγκεκριμένη πειραματική διάταξη είναι δυνατή η λήψη *in situ* φασμάτων Raman, δηλαδή φασμάτων υπό οποιαδήποτε αέρια σύσταση και θερμοκρασία που ενδιαφέρει την παρούσα μελέτη. Έτσι η εξέταση της μοριακής δομής των καταλυτικών συστημάτων γίνεται υπό πραγματικές συνθήκες, δηλαδή υπό οξειδωτικές, αναγωγικές, αλλά και συνθήκες αντίδρασης. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, μιας και ο κύριος λόγος που υπάρχουν τόσες διαφορετικές επιστημονικές απόψεις γύρω από τη μοριακή δομή των καταλυτών κυρίως για την SCR αντίδραση, είναι η σύγκριση φασμάτων Raman που δεν έχουν ληφθεί υπό παρόμοιες συνθήκες και λόγω αδυναμίας των εκάστοτε πειραματικών διατάξεων. Η πλειοψηφία των ερευνητικών ομάδων όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, είτε λαμβάνει φάσματα Raman υπό τις λεγόμενες ambient συνθήκες, δηλαδή υπό αδρανή (ή και σε αέρα) ατμόσφαιρα και θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε κάνει θέρμανση και αέρια προετοιμασία (συνήθως μόνο με οξυγόνο) πριν την καταγραφή του φάσματος Raman.

Έτσι στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε ως πειραματική διαδικασία η εξής διαδρομή σε κάθε καταλυτικό δισκίο:

- α. Λήψη φάσματος Raman υπό N₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (ambient συνθήκες)
- β. Θέρμανση στους 100°C υπό ροή O₂, για ~1h και μετά το πέρας του χρόνου αυτού καταγραφή φάσματος Raman. Ακολούθως θέρμανση στους 400°C υπό ροή O₂, για ~2h και καταγραφή φάσματος Raman και τέλος πάλι ελάττωση της θερμοκρασίας στους 100°C και καταγραφή του φάσματος για έλεγχο αντιστρεπτότητας κατά την θέρμανση-ψύξη.
- γ. Η ίδια διαδικασία ως προς τις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας γίνεται τώρα υπό αναγωγικές συνθήκες, δηλαδή υπό ροή 2200 ppm NH₃/N₂ και σε κάθε στάδιο γίνεται καταγραφή φάσματος Raman.
- δ. Προσθήκη στο αέριο μίγμα και 2000 ppm NO/N₂, δηλαδή καταγραφή φασμάτων Raman υπό NH₃/NO/N₂ και στις δύο θερμοκρασίες, (100-400°C) και κατά την θέρμανση και κατά την ψύξη.
- ε. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθείται τώρα και με προσθήκη O₂, δηλαδή υπό το πλήρες μίγμα της SCR αντίδρασης, δηλαδή υπό NH₃/NO/O₂/N₂.
- ζ. Επανοξείδωση με O₂ στους 400°C.

Για τα πειράματα επίδρασης της υγρασίας στη δομή των καταλυτών μιας και υδρατμοί είναι συνήθως παρόντες στην αέρια τροφοδοσία του αντιδραστήρα SCR και επειδή το H_2O είναι και προϊόν της αντίδρασης, ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

- α. Μετά την επανοξείδωση στους 400°C , προσθήκη υδρατμών στο φέρον αέριο N_2 , για 30min και έτσι καταγραφή φάσματος Raman υπό $8\%\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$.
- β. Υπό τις ίδιες αέριες συνθήκες, ελάττωση της θερμοκρασίας στους 250°C για 30min και πάλι καταγραφή φάσματος Raman.
- γ. Ίδια διαδικασία και για τους 100°C .

Τέλος, για τη μελέτη της επίδρασης του διοξειδίου του θείου στη μοριακή δομή των καταλυτών ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

- α. Οξείδωση του καταλυτικού δισκίου στους 400°C υπό ροή O_2 για τουλάχιστον 2h και καταγραφή φάσματος Raman.
- β. Ροή μίγματος 2000ppm SO_2/N_2 και προεργασία του δείγματος σε 400°C για τουλάχιστον 2h και μετά ελάττωση της θερμοκρασίας στους 100°C και στις δύο περιπτώσεις με ταυτόχρονη καταγραφή φάσματος.
- γ. Προσθήκη και O_2 , για 1 τουλάχιστον h οπότε το φάσμα καταγράφεται υπό συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή υπό $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ σε 400 και 100°C .
- δ. Τέλος, επανοξείδωση στους 400°C .

Τέλος, έγιναν πειράματα αναγωγής με μίγμα $4.3\%\text{H}_2/\text{N}_2$ για να μελετηθεί η αναγωγική ισχύς της ήπιας αμμωνίας σε σχέση με το ισχυρό H_2 . Καταγράφηκαν δηλαδή φάσματα Raman στους 400°C υπό ροή H_2/N_2 και συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα υπό ροή NH_3/N_2 . Τα αποτελέσματα της σύγκρισης αυτής, καθώς και όλα τα υπόλοιπα αποτελέσματα, θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

Για τα πειράματα μελέτης της μοριακής δομής καταλυτών $\text{V}_x\text{O}_y\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ κατά τη μελέτη της αντίδρασης οξείδωσης του SO_2 ακολουθήθηκε παρεμφερής πειραματική διαδικασία:

- α. Οξείδωση του καταλυτικού δισκίου στους 500°C υπό ροή O_2 για τουλάχιστον 2h και καταγραφή φάσματος Raman ή κατά περίπτωση *in situ* σταδιακή πύρωση για $1\frac{1}{2}$ h σε κάθε θερμοκρασία του καταλυτικού δισκίου μέχρι τους 500°C και καταγραφή φασμάτων Raman σε $100\text{-}300\text{-}400\text{-}500^\circ\text{C}$.
- β. Ροή μίγματος $\sim 0.4\%$ κ.ο. SO_2 και 4% κ.ο. O_2 εξισορροπημένων σε N_2 με συνολική ροή 30cc/min για τουλάχιστον 2h στους 500°C . Κατόπιν

ελάττωση της θερμοκρασίας στους 450, 400, 350 και 300⁰C με καταγραφή φάσματος σε κάθε θερμοκρασία καθώς και επαναθέρμανση σε ~480⁰C.

- γ. Διακοπή της ροής του O₂, και εφαρμογή αναγωγικών συνθηκών ~0.4% κ.ο. SO₂/N₂, με συνολική ροή πάλι 30cc/min στους ~480⁰C και καταγραφή φάσματος Raman. Ελάττωση της θερμοκρασίας σταδιακά στους 420, 380, 350⁰C και επαναθέρμανση τους ~480⁰C με καταγραφή φασμάτων σε κάθε θερμοκρασία, για τη διερεύνηση της αναγωγής.

Πρέπει να προστεθεί επίσης ότι ο χρόνος κατά τον οποίο παρέμενε ένα καταλυτικό δισκίο υπό κάποια αέρια σύσταση και θερμοκρασία, προέκυψε μετά από λήψη δοκιμαστικών φασμάτων σε μικρότερους χρόνους παραμονής και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα. Σε κάθε περίπτωση ο χρόνος παραμονής δεν ήταν μικρότερος από 30min για την επίτευξη μόνιμης κατάστασης και μπορούσε να φτάσει μέχρι και τις 20h σε περίπτωση πολύ αργής αναγωγής (όπως με SO₂).

Εδώ αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η ισχύς της δέσμης του laser Ar που χρησιμοποιήθηκε για την διέγερση των φασμάτων Raman ήταν 30-60 mW μετρημένη στο δείγμα, η αναλυτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα μετά τη ρύθμιση του ανοίγματος των σχισμών του ήταν 7cm⁻¹, ο ρυθμός σάρωσης για κάθε φάσμα ήταν 0.07cm⁻¹/sec και ένα σημείο στο φάσμα καταγραφόταν κάθε 6s. Με τις παραμέτρους αυτές, κάθε φάσμα στην περιοχή 750-1150 cm⁻¹ διαρκούσε 1,5h. Για πολύ ασθενή σήματα, οι παράμετροι αυτοί άλλαζαν και θα αναφέρονται σε κάθε περίπτωση ξεχωριστά.

4.3. Φασματοσκοπία XRD- Πειραματική διάταξη -διαδικασία.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, για τα πειράματα ταυτοποίησης κρυσταλλικών ειδών στα καταλυτικά δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περίθλασης ακτίνων χ , με το καταλυτικό δείγμα σε μορφή σκόνης. Έτσι τα φάσματα περίθλασης καταγράφηκαν σε συσκευή Huber Imaging Plate Guinier Camera 670 (σχήμα 4.8) η οποία δίνει τη δυνατότητα καταγραφής φασμάτων υψηλής ανάλυσης. Η συσκευή αυτή βρίσκεται στο Τμήμα Χημείας του Πολυτεχνείου Δανίας, όπου και έγιναν οι σχετικές μετρήσεις.

Σχήμα 4.8: Εικόνα της Guinier 670 συσκευής περίθλασης [24].

Η συσκευή αυτή είναι τελευταίας τεχνολογίας και περιλαμβάνει εκτός από την πηγή των ακτίνων χ , ένα μονοχρωμάτορα και μια κυλινδρική κάμερα για την αποτύπωση του φάσματος. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα κεκαμμένο και κομμένο κομμάτι μονοκρυστάλλου (μπορεί να είναι NaCl, LiF, SiO₂ (quartz), Al, Ge, C(graphite)) το οποίο διαχωρίζει την K_{α} από την K_{β} ακτινοβολία για μεγαλύτερη ευκρίνεια στα φάσματα. Η περίθλαση κατόπιν εκμεταλλεύεται μόνο την ισχυρή έντασης K_{α} ακτινοβολία. Η 670 Guinier Camera χρησιμοποιεί την Cu- K_{α} ($\lambda=1.5405981 \text{ \AA}$) ακτινοβολία και ένα μονοχρωμάτορα Ge. Για την αποτύπωση του φάσματος χρησιμοποιεί μια κυλινδρική κάμερα εστιακού κύκλου 180mm επικαλυμμένου με ένα Fujifilm ST-Vn, μια λάμπα αλογόνου για να “σβήνει” το παλιό φάσμα, φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση και A/D μετατροπέα για την καταγραφή τελικά του φάσματος σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Η σκόνη του δείγματος τοποθετείται με κόλλα σε κατάλληλη στρογγυλή υποδοχή και τοποθετείται στη συσκευή περίθλασης. Η Guinier κάμερα συνδυάζει

ένα μονοχρωμάτορα και μια κάμερα εστίασης [25]. Η κάμερα εστίασης απεικονίζεται στο σχήμα 4.9.

Σχήμα 4.9: Σκαρίφημα λειτουργίας μιας κάμερας εστίασης.

Η αρχή λειτουργίας της κάμερας [26] βασίζεται στις εξής γεωμετρικές αρχές: Όλες οι εγγεγραμμένες γωνίες που βαίνουν σε ίσα τόξα (όπως στο SF) είναι ίσες μεταξύ τους και μισές από την αντίστοιχη επίκεντρη γωνία. Οι ακτίνες χ που παράγονται στον στόχο T εισέρχονται από τη σχισμή S στην κάμερα μόνο αν είναι συγκλίνουσες στο σημείο S. Καθώς μετά αποκλίνουν, συναντούν το δείγμα στα σημεία A και B. Για συγκεκριμένο κρυσταλλικό επίπεδο, κάθε ακτίνα περιθλάται υπό την ίδια γωνία 2θ , με αποτέλεσμα όλες οι ακτίνες περίθλασης από διάφορα σημεία του δείγματος και για ένα συγκεκριμένο hkl κρυσταλλικό επίπεδο, να συγκλίνουν στο ίδιο σημείο F. Το ίδιο φυσικά συμβαίνει για όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα.

Το αποκτώμενο φάσμα (όταν χρησιμοποιηθεί η επιλογή της υψηλής ανάλυσης) καλύπτει όλη την περιοχή από $0-100^\circ 2\theta$ και αποτελείται από 20000 σημεία για ανάλυση $0.005^\circ 2\theta$. Ο ρυθμός σάρωσης είχε ρυθμιστεί στις $0.83^\circ \text{ min}^{-1}$ δηλαδή η διάρκεια κάθε φάσματος ήταν 2h. Φάσματα περίθλασης ακτίνων χ ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου από όλους τους χρωμικούς και βαναδικούς καταλύτες με σκοπό την ανίχνευση σχηματισμού κρυσταλλικών ειδών.

4.4. Φασματοσκοπία ESR- Πειραματική διάταξη -διαδικασία

Τα πειράματα με χρήση φασματοσκοπίας ESR έγιναν σε ένα φασματόμετρο Bruker EMX εφοδιασμένο με 12 kW 10'' μαγνήτη [29]. Η γενική εικόνα ενός τέτοιου συστήματος φαίνεται στο σχήμα 4.10. Η πειραματική αυτή εγκατάσταση βρίσκεται στο τμήμα Χημείας του Πολυτεχνείου Δανίας, όπου εκτελέστηκαν οι σχετικές μετρήσεις.

Σχήμα 4.10: Γενική απεικόνιση ενός Bruker EMX, ESR φασματόμετρου.

Η πηγή και ο ανιχνευτής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας βρίσκονται μέσα στη μονάδα που ονομάζεται γέφυρα μικροκυμάτων (microwave bridge). Το δείγμα τοποθετείται σε ένα κούφιο υποδοχέα, ο οποίος είναι ένα μεταλλικό δοχείο που σκοπό έχει να ενισχύσει ασθενή από το δείγμα σήματα. Επίσης, εκτός από τον μαγνήτη, υπάρχει μια κονσόλα (το κουτί EMX) η οποία περιέχει τα απαραίτητα ηλεκτρονικά για την επεξεργασία του σήματος και για το συντονισμό όλων των επί μέρους μονάδων. Το σχήμα 4.11 δείχνει τη διάταξη μέσα στη γέφυρα μικροκυμάτων.

Σχήμα 4.11: Σχηματική αναπαράσταση της γέφυρας μικροκυμάτων. Α. πηγή μικροκυμάτων, Β. εξασθενητής σήματος, C. βαλβίδα τριών δρόμων, D. κοιλότητα δείγματος, E. ανιχνευτής Schottky, F. Παροχή επιπλέον ακτινοβολίας

Στο σημείο Α υπάρχει η πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που είναι μια *Gunn* δίοδος [27, 28] ένας ημιαγωγός από γάλλιο-αρσενικό (GaAs) σταθερός στο ένα άκρο και με κινητό μικρό κύκλωμα στο άλλο, η οποία εμφανίζει το φαινόμενο της αρνητικής αντίστασης για υψηλές τιμές τάσης ρεύματος [27]. Επειδή η ένταση της παραγόμενης ακτινοβολίας δεν μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί, αμέσως μετά παρεμβάλλεται ένας εξασθενητής σήματος (attenuator) για την ακριβή της ρύθμιση. Επειδή το φασματόμετρο EPR μετρά τις μεταβολές της έντασης της ακτινοβολίας αφού αυτή συναντήσει και αλληλεπιδράσει με το δείγμα (σημείο D στο σχήμα 4.11), ο ανιχνευτής πρέπει να “δει” την ακτινοβολία όταν αυτή επιστρέφει από την κοιλότητα που βρίσκεται το δείγμα. Για το λόγο αυτό, υπάρχει η βαλβίδα C όπου μικροκύματα που εισέρχονται από τη θέση 1 μπορούν μόνο να κατευθυνθούν προς το δείγμα μέσω της θέσης 2 και όχι προς τον ανιχνευτή μέσω της θέσης 3. Τα αντανακλώμενα μικροκύματα φτάνουν στον ανιχνευτή E που είναι μια δίοδος

Schottky η οποία μετατρέπει την ισχύ των μικροκυμάτων σε ηλεκτρικό ρεύμα. Για χαμηλή ισχύ, η ένταση του ρεύματος της διόδου είναι ανάλογη της ισχύος των μικροκυμάτων, ενώ για υψηλή ισχύ, (μεγαλύτερη από 1mW), είναι ανάλογη του τετραγώνου της ισχύος των μικροκυμάτων. Επειδή η ισχύς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ανάλογη του τετραγώνου της εντάσεως, στην πρώτη περίπτωση ο ανιχνευτής λέγεται ανιχνευτής τετραγωνικής δύναμης (square law detector) ενώ στη δεύτερη λέγεται γραμμικός ανιχνευτής (linear detector). Για μέγιστη ευαισθησία και για ποσοτική ανάλυση του σήματος, η διάδος πρέπει να λειτουργεί στην γραμμική περιοχή. Έτσι υπάρχει η παροχή F που εξασφαλίζει τη λειτουργία σε αυτή την περιοχή (200μΑ).

Ο μαγνήτης είναι υδρόψυκτος, ζυγίζει 1800kg, έχει διαστάσεις 1100mm x 940mm x 1264mm, έχει απόσταση μεταξύ των πόλων του 10” και είναι συνδεδεμένος με παροχέα ισχύος 12kW.

Οι κοιλότητες-υποδοχείς που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού σκοπό έχουν να ενισχύσουν ασθενή από το δείγμα σήματα. Η ενίσχυση αυτή γίνεται επειδή η κοιλότητα “αποθηκεύει” την εισερχόμενη σε αυτή ενέργεια των μικροκυμάτων όταν αυτά έχουν την κατάλληλη συχνότητα για συντονισμό. Το αποτέλεσμα του συντονισμού είναι η ύπαρξη ενός στάσιμου κύματος μέσα στην κοιλότητα. Αυτό σημαίνει ότι όπου η ένταση του μαγνητικού πεδίου είναι μέγιστη, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι ελάχιστη και αντίστροφα. Επειδή η κινητήρια δύναμη της φασματοσκοπίας παραμαγνητικού συντονισμού είναι όπως είναι φυσικό το μαγνητικό πεδίο, το δείγμα τοποθετείται στο σημείο που το μαγνητικό πεδίο είναι μέγιστο. Εκεί λαμβάνονται φάσματα μέγιστης έντασης και ευαισθησίας. Με τη βοήθεια ενός ρυθμιζόμενου διαφράγματος μέσω μιας βίδας, ρυθμίζεται ο συντονισμός των μικροκυμάτων μέσα στον υποδοχέα. Έτσι όταν το δείγμα εισέλθει στην κοιλότητα και απορροφήσει την ακτινοβολία, αλλάζει η σύνθετη αντίσταση και απορυθμίζεται η κοιλότητα, το κύμα δεν είναι πλέον στάσιμο και το σήμα EPR στέλνεται στον ανιχνευτή.

Ο υποδοχέας είναι κυλινδρικού ή παραλληλεπίπεδου σχήματος και μια απεικόνιση φαίνεται στο σχήμα 4.12.

Σχήμα 4.12: Τυπικός υποδοχέας δείγματος. Διακρίνονται, α. η βίδα ρύθμισης του συντονισμού των μικροκυμάτων, β. τα παξιμάδια συγκράτησης του δείγματος στη σωστή θέση, κατακόρυφα μέσα στον υποδοχέα, γ. υποδοχή για αέριο άζωτο, ή formier gas (92% N₂ 8% H₂).

Οι κοιλότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την τοποθέτηση του καταλυτικού δείγματος είναι οι εξής:

ER4102ST: Τυπικός υποδοχέας για X-band πειράματα χρησιμοποιούμενος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

ER4114HT: X-band υποδοχέας κατασκευασμένος από υψηλής καθαρότητας Al₂O₃ επενδυμένος εσωτερικά με ένα λεπτό στρώμα υλικού υψηλής ανακλαστικότητας. Χρησιμοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, μέχρι 900⁰C. Επιβάλλεται επίσης η χρήση (formier gas) 92% N₂, 8% H₂ για την προστασία από οξείδωση των υλικών λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας.

ER5106ST: Q-band υποδοχέας χρησιμοποιούμενος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το καταλυτικό δείγμα βρίσκεται υπό μορφή σκόνης και τοποθετείται σε ένα ειδικά διαμορφωμένο μικροαντιδραστήρα [30], που απεικονίζεται στο σχήμα 4.13

Σχήμα 4.13: Σχηματική απεικόνιση του EPR μικροαντιδραστήρα. Α. θερμοστοιχείο Β. Είσοδος αερίου, Γ. έξοδος αερίου, Δ. ταινία από Teflon, Ε. Καταλυτική σκόνη.

Με τη χρήση αυτού του ειδικά διαμορφωμένου αντιδραστήρα σε συνδυασμό με τις τρεις διαθέσιμες κοιλότητες-υποδοχείς, είναι δυνατή η λήψη *in situ* EPR φασμάτων στις περιοχές X και Q υπό οποιαδήποτε θερμοκρασία και αέρια σύσταση. Έτσι φάσματα ελήφθησαν για τα καταλυτικά δείγματα TiCr_0V_6 και TiCr_2V_0 κυρίως στην X περιοχή μικροκυμάτων, σε θερμοκρασίες 25-400⁰C, υπό οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, δηλαδή υπό καθαρό O_2 και διαδοχικά υπό 1000ppm NH_3/N_3 ενώ τέλος έγινε πάλι επανοξείδωση με καθαρό O_2 . Έτσι ανιχνεύθηκαν τα παραμαγνητικά V(4+) και Cr(3+, 5+) είδη. Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής θα αναφερθούν αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4

- [1]. Σ. Μπεμπέλης, Σ. Λαδάς, “Ετερογενής Κατάλυση”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, 1998.
- [2]. G. C. Bond, S. F. Tahir, “*Vanadium Oxide Catalysts. Preparation, characterization and catalytic activity. A Review*”, Applied Catalysis, 71, (1991), 1-31
- [3]. G. C. Bond, “*Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts*” Applied Catalysis A: General, 157, (1997), 91-103
- [4]. B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, “*Chemistry, Spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis*”, Catalysis Today, 78, (2003), 25-46
- [5]. O.V. Klimov, M.A. Fedotov and A.N. Startsev, “*Mo/Al₂O₃ Catalysts Prepared via Metal Complex Precursors : 2. Sorption of Metal Complexes by the Support Surface*”, Journal of Catalysis 139, (1993), 142
- [6]. M. Baltes, O. Collart, P. Van Der Voort and E.F. Vansant, “*Synthesis of Supported Transition Metal Oxide Catalysts by the Designed Deposition of Acetylacetonate Complexes*”, Langmuir 15, (1999), 5841
- [7]. P. Van Der Voort, M. Baltes and E.F. Vansant, “*Stabilized MCM-48/VO_x catalysts: synthesis, characterization and catalytic activity*”, Catalysis Today 68 (2001), 119.
- [8]. P. Van Der Voort, M.G. White and E.F. Vansant, “*Thermal Decomposition of VO(acac)₂ Deposited on the Surfaces of Silica and Alumina*”, Langmuir 14, (1998), 106
- [9]. A. F. Wells, “*Structural Inorganic Chemistry*”, 4th edition, Oxford, Clarendon Press, 1975
- [10]. M. I. B. Bernardi, E. J. H. Lee, P. N. Lisboa-Filho, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, “*TiO₂ Thin Film Growth Using the MOCVD Method*”, Mat. Res. vol. 4, no. 3, (2001), 223-226
- [11]. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
- [12]. <http://webmineral.com/data/Brookite.shtml>
- [13]. <http://webmineral.com/data/Rutile.shtml>
- [14]. <http://webmineral.com/data/Anatase.shtml>

- [15]. Κ. Βαγενάς, “Ανάλυση και σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων”, Εκδ. Πανεπιστημίου Πατρών 1988
- [16]. <http://prins00.ethz.ch/Teaching/Pore%20size%20distribution.pdf>
- [17]. H. Y. Zhu, X. S. Zhao, G. Q. Lu, and D. D. Do, “*Improved Comparison Plot Method for Pore Structure Characterization of MCM-41*” *Langmuir* 12, (1996), 6513-6517
- [18]. http://www.quantachrome.com/PDF_Brochures/NOVABro.pdf
- [19]. http://www.pss.aus.net/products/micromeritics/equip_surface_area/2010/2010n/2010n.html
- [20]. Ch. Fountzoula, H. K. Matralis, Ch. Papadopoulou, G. A. Voyaitzis and Ch. Kordulis, “*The Influence of the Chromium Content on the Physicochemical Properties and the Catalytic Behavior of CrO_x/TiO₂ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia at Relatively High Temperatures*”, *Journal of Catalysis*, 172, (1997), 391-405
- [21]. Ch. Fountzoula, H. K. Matralis, Ch. Papadopoulou, G. A. Voyaitzis and Ch. Kordulis, “*Chromia – Vanadia Catalysts Supported on TiO₂: Effect of Composition on the Physicochemical Properties and Catalytic Performance for the selective Catalytic Reduction of NO with NH₃*”, *Journal of Catalysis*, 184, (1999), 5-18
- [22]. <http://www.solgel.com/Tutorials/tutframe.htm>
- [23]. R. M. Caraba, S. G. Masters, K. M. Eriksen, V. I. Parvulescu, R. Fehrmann, “*Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over High surface Area Vanadia-Silica Catalysts*”, *Applied Catalysis B: Env.* 34, (2001), 191-200
- [24]. Δ. Κονταρίδης, “ “ Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 1991
- [25]. <http://www.xhuber.com/en/diffractometer/guinier/670/670.htm>
- [26]. B.D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*” 2nd ed., Addison-Wesley publishing Co. 1979
- [27]. J.M. Zamanillo, C. Perez-Vega, J. Saiz-Ipiña and M.A. Solano, “*X-Band Microwave Gunn Oscillator for educational purposes*”, *Int. Conference on Net.Univ. and e-learning* May 2003, Valencia, Spain
- [28]. http://www.st-andrews.ac.uk/~www_pa/Scots_Guide/RadCom/part5/page1.html
- [29]. <http://www.bruker-biospin.com/brukerepr.html>

- [30]. R. Mattsson, “Synthesis and Characterization of DeNO_x Catalysts”, Ph.D. thesis, 2001, Technical University of Denmark (DTU)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SCR : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των φασματοσκοπικών τεχνικών XRD, Raman και ESR που αφορούν στη μοριακή δομή των καταλυτών βαναδίου και χρωμίου εμποτισμένων σε φορέα τιτάνιας, καθώς και των καταλυτών βαναδίου σε σίλικα παρασκευασμένων με τη sol-gel μέθοδο, όταν αυτοί χρησιμοποιηθούν για την κατάλυση της αντίδρασης της εκλεκτικής αναγωγής του NO με χρήση NH_3 (αντίδραση SCR). Θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα *in situ* φάσματα, θα επιχειρηθεί η όσο το δυνατόν πιο λεπτομερής ανάλυσή τους και θα παρουσιαστούν σχετικές καταλυτικές μελέτες που έχουν γίνει στα ίδια δείγματα

5.1. Φασματοσκοπία XRD

5.1.1 Καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ και $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$.

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, τα καταλυτικά δείγματα υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν πάνω σε αυτοκόλλητη ταινία στο δισκίο του περιθλασίμετρου, όπου και καταγράφηκαν φάσματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από $0-100^\circ 2\theta$, με ρυθμό καταγραφής $0.83^\circ \text{min}^{-1}$ σε υψηλή ανάλυση $0.005^\circ 2\theta$, χρησιμοποιώντας ως διεγείρουσα ακτινοβολία την Cu- K_α ($\lambda=1.5405981 \text{ \AA}$). Στο σχήμα 5.1 παρατίθενται τα φάσματα αυτά για τα δείγματα TiCr_0V_2 , TiCr_0V_4 , TiCr_0V_6 , TiCr_0V_8 καθώς και για τον φορέα TiO_2 , για να γίνει εμφανής η μεταξύ τους σύγκριση.

Σχήμα 5.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων x για τους καταλύτες $TiCr_0V_x$ ($x=2, 4, 6, 8$), υπό αέρα και σε $T=25^{\circ}C$.

Το φάσμα του φορέα TiO_2 κυριαρχείται από οξείες έντονες κορυφές στις 24.9° , 37.6° , 47.7° , 53.5° , 54.7° και 62.4° 2θ , καθώς και από άλλες μικρότερες που είναι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του διοξειδίου του τιτανίου (ανατάσης). Ειδικότερα, η έντονη κορυφή στις 24.9° είναι αποτέλεσμα της περίθλασης του (101) κρυσταλλικού επιπέδου της. Οι κορυφές της κρυσταλλικής δομής του ρουτιλίου (η πιο ισχυρή κορυφή εμφανίζεται σε 2θ 27.5° για την περίθλαση από το (110) κρυσταλλικό επίπεδο) καθώς και του μπρουκίτη (πιο ισχυρή κορυφή σε 2θ 31°) [1, 2] δεν εμφανίζονται στο φάσμα, απόδειξη πως η πύρωση στους $500^{\circ}C$ δεν μετέβαλε την κρυσταλλική δομή του φορέα. Μετά τον εμποτισμό του φορέα με το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του βαναδίου και τελικά την πύρωση στους $500^{\circ}C$ παρασκευάστηκαν τα δείγματα $TiCr_0V_x$ ($x=2, 4, 6, 8$). Τα φάσματά τους φαίνονται επίσης στο σχήμα 5.1. Για τους καταλύτες $TiCr_0V_2$ και $TiCr_0V_4$ δεν παρατηρείται καμία αλλαγή σε σχέση με το φάσμα του καθαρού TiO_2 ένδειξη ότι τα βαναδικά είδη

στην επιφάνεια είναι άμορφα. Αντίθετα για τον καταλύτη TiCr_0V_6 και πολύ περισσότερο για τον TiCr_0V_8 είναι εμφανής η ύπαρξη νέων (σε σύγκριση όμως με του φορέα ασθενών) κορυφών, που αποδίδονται στο σχηματισμό κρυσταλλικού V_2O_5 (ισχυρότερες κορυφές σε 19.9° , 25.8° , 30.6° , 62.3° και 82.7° 2θ). Η εμφάνιση του κρυσταλλικού V_2O_5 στην καταλυτική επιφάνεια δείχνει ότι ξεπεράστηκε η μονοστρωματική κάλυψη. Ως μονοστρωματική κάλυψη ορίζεται η ποσότητα του ενεργού μετάλλου που μπορεί κατά τη διάρκεια της μεθόδου παρασκευής να διασπαρεί πάνω στον φορέα, δηλαδή να τιτλοδοτήσει όλες τις ενεργές του θέσεις (να “αντιδράσει” με τις υδροξυλομάδες του), έτσι ώστε να επιτύχει τη μέγιστη διασπορά του με τη δημιουργία επιφανειακών δισδιάστατων ειδών (απομονωμένα μονομερή σε χαμηλές συγκεντρώσεις, και διμερή ή και πιο πολυμερισμένα είδη σε υψηλότερες) χωρίς τη δημιουργία τρισδιάστατων (bulk-like) κρυσταλλικών ειδών. Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-x δείχνει το σχηματισμό τέτοιων τρισδιάστατων κρυσταλλικών ειδών, ακόμα πιο ευαίσθητη όμως τεχνική είναι η φασματοσκοπία Raman. Το ποσό βαναδίου που μπορεί να διασπαρεί πάνω στον φορέα TiO_2 χωρίς τη δημιουργία μικροκρυσταλλιτών V_2O_5 είναι 7.9 V atoms/nm^2 ενώ το ποσό χρωμίου μέχρι το σχηματισμό Cr_2O_3 υπολογίστηκε αντίστοιχα σε $6.6 \text{ Cr atoms/nm}^2$ [3]. Στα αντίστοιχα εδάφια, θα δοθεί μια λεπτομερέστερη ανάλυση της μοριακής δομής των υπό μελέτη καταλυτικών δειγμάτων.

Για τα καταλυτικά δείγματα των χρωμικών καταλυτών η ανάλυση των φασμάτων ακτίνων-x έδωσε ανάλογα συμπεράσματα, ενώ τα αντίστοιχα φάσματα παρατίθενται στο σχήμα 5.2. Παρατίθεται επίσης το φάσμα του φορέα TiO_2 για να διευκολυνθεί η μεταξύ τους σύγκριση. Όπως φαίνεται, τα φάσματα των καταλυτών TiCr_2V_0 και TiCr_4V_0 δεν εμφανίζουν διαφορές με αυτό του φορέα, ένδειξη πως δεν έχει ξεπεραστεί στα δείγματα αυτά το μονόστρωμα. Στο καταλυτικό δείγμα όμως TiCr_8V_0 εμφανίζονται νέες ασθενείς κορυφές που μετά την ταυτοποίηση αποδείχθηκε ότι οφείλονται σε σχηματισμό κρυσταλλικού Cr_2O_3 .

Σχήμα 5.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων x για τους καταλύτες TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8$), υπό αέρα και σε $T=25^\circ\text{C}$.

Ο συνδεδεμένος ηλεκτρονικός υπολογιστής με το περιθλασίμετρο, έχει εγκατεστημένη μια ηλεκτρονική βιβλιοθήκη σύμφωνα με την οποία κάθε φορά πραγματοποιείται εύρεση-ταυτοποίηση με όλο το διαθέσιμο κατάλογο κρυσταλλικών ενώσεων που μπορούν να σχηματίσουν τα εμπλεκόμενα στοιχεία, δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση τα Ti, Cr και O. Έτσι δεν ανιχνεύθηκε σχηματισμός CrO_3 ή άλλης κρυσταλλικής ένωσης σε αυτά τα καταλυτικά δείγματα. Τα φάσματα των πρότυπων κρυσταλλικών ενώσεων TiO_2 (anatase), V_2O_5 και Cr_2O_3 που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση παρατίθενται στο σχήμα 5.3. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το *Crystallographica Search-Match Version 2.1.0.2*, από την Oxford Cryosystems Ltd.

Σχήμα 5.3: Φάσματα περίθλασης ακτίνων x από την ηλεκτρονική βιβλιοθήκη *Crystallographica Search-Match Version 2.1.0.2* για τα TiO_2 (anatase), V_2O_5 , Cr_2O_3

Συνοψίζοντας τα πειράματα περίθλασης ακτίνων- x , κατέστη δυνατό λόγω της υψηλής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε, να ανιχνευθούν και κατόπιν να ταυτοποιηθούν κρυσταλλικά είδη V_2O_5 και Cr_2O_3 πάνω στην επιφάνεια του φορέα από μια συγκεκριμένη φόρτιση και πάνω, η τιμή της οποίας εξαρτάται από την τιμή της επιφανειακής πυκνότητας ικανή για μονοστρωματική κάλυψη του υποστρώματος TiO_2 .

5.1.2 Καταλύτες V_xO_y/SiO_2 .

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως για τους καταλύτες βαναδίου-χρωμίου εμποτισμένων σε διοξείδιο του τιτανίου, ελέγχθηκε η δημιουργία κρυσταλλικών ειδών για τους καταλύτες βαναδίου σε διοξείδιο του πυριτίου που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel. Όλα τα καταλυτικά δείγματα όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.2, έχουν την ίδια φόρτιση σε βανάδιο (6.5% κ.β.), οπότε από την τιμή της ολικής επιφάνειας καθορίζεται στην περίπτωση αυτή η δυνατότητα υπέρβασης της μονοστρωματικής κάλυψης. Οι καταλύτες A5, A8, A9 και C21 εμφανίζουν μεγάλες τιμές στην ολική επιφάνεια όπως αυτή υπολογίζεται από την μέθοδο BET, και το φάσμα περίθλασης ακτίνων- x εμφανίζει μόνο μια πλατιά κορυφή με κέντρο $\sim 18.5^\circ 2\theta$, λόγω του υποστρώματος του διοξειδίου του πυριτίου. Μόνο ο καταλύτης B16 με την μικρότερη τιμή S_{BET} εμφανίζει επιπλέον κορυφές στο φάσμα περίθλασης ακτίνων- x , όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στο σχηματισμό κρυσταλλικού V_2O_5 .

Σχήμα 5.4: Φάσμα περίθλασης ακτίνων x για τον καταλύτη B16 (6.5% V-SiO₂) σε αέρα και σε T=25⁰C.

Μια σύγκριση της τιμής της επιφανειακής πυκνότητας για την οποία εμφανίζεται κρυσταλλικό V₂O₅ στους καταλύτες V_xO_y/TiO₂ και V_xO_y/SiO₂ παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Στους πρώτους καταλύτες, το δείγμα TiCr₀V₆ (6.9% κ.β. V₂O₅) εμφανίζει επιφανειακή πυκνότητα 10.77 Vatoms/nm² για υπέρβαση μονοστρωματικής κάλυψης, ενώ στους δεύτερους το δείγμα B16 (11.5% κ.β. V₂O₅) που έχει επιφανειακή πυκνότητα μόνο 2.04 V atoms/nm², δείχνει ότι αυτή αρκεί για να σχηματιστεί κρυσταλλικό V₂O₅ στην καταλυτική επιφάνεια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όπως είναι γνωστό, το υπόστρωμα παίζει σημαντικό ρόλο στη διασπορά των επιφανειακών ενεργών ειδών αλλά και στη μορφή τους [4], όπως θα φανεί καλύτερα κατά την ανάλυση των φασμάτων Raman. Επίσης θα φανεί ότι επηρεάζει και τον ρυθμό της SCR αντίδρασης.

5.2 Φασματοσκοπία Raman.

5.2.1 Το υπόστρωμα TiO_2

Πριν αναφερθούμε στη φασματοσκοπική μελέτη Raman των καταλυτικών συστημάτων της παρούσας εργασίας, είναι χρήσιμο να παρουσιαστεί το φάσμα του υποστρώματος του διοξειδίου του τιτανίου, μιας και αυτό συνεισφέρει σε όλα τα φάσματα των καταλυτικών δειγμάτων. Οι ενεργές Raman κορυφές των περισσότερων μεταλλοξειδίων, περιέχονται στην περιοχή των $100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ [5].

Είναι επιβεβλημένο έτσι να γνωρίζουμε τη συνεισφορά του υποστρώματος στα φάσματα Raman, μιας και έτσι διευκολύνεται η απόδοση των λοιπών παρατηρούμενων κορυφών στα επιφανειακά ενεργά είδη. Στο σχήμα 5.5 παρουσιάζεται το φάσμα του υποστρώματος του TiO_2 (anatase) όπως λήφθηκε σε οξειδωτικές συνθήκες, δηλαδή υπό ροή O_2 στους 400°C στην περιοχή ενδιαφέροντός μας, δηλαδή από $450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$.

Σχήμα 5.5: Φάσμα Raman του φορέα TiO_2 σε οξειδωτικές συνθήκες, δηλαδή ροή O_2 και 400°C . $\lambda_0=488\text{nm}$, scan speed $ss=0.5\text{cm}^{-1}/\text{s}$, time constant $\tau=0.01\text{s}$, laser power $w = 60\text{ mW}$, spectral slit width $sw = 8\text{ cm}^{-1}$.

Όπως φαίνεται, κυριαρχούν δύο έντονες κορυφές στα 509 και 630 cm^{-1} , και μια ασθενής στα $\sim 795 \text{ cm}^{-1}$. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως Raman κορυφές αποδιδόμενες στην ανατάση, οι κορυφές στα 138, 192, 309, 392, 511, 634 και 790 cm^{-1} , ενώ στο ρουτίλιο οι κορυφές στα 138, 231, 443, 606, και 822 cm^{-1} [5, 6]. Είναι σαφής η σύμπτωση των κορυφών που εδώ αποδίδονται στο σχηματισμό TiO_2 κρυσταλλικής μορφής ανατάσης με αυτών της βιβλιογραφίας, ενώ φαίνεται και η απουσία κρυσταλλικής φάσης ρουτιλίου [6] ή μπρουκίτη [7] από τον χρησιμοποιούμενο φορέα.

5.2.2 Καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

Στις παρακάτω παραγράφους θα παρουσιαστούν τα φάσματα Raman που ελήφθησαν για τους καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ τα οποία και θα αναλυθούν ως προς τη μοριακή δομή των σχηματιζόμενων επάνω στον φορέα επιφανειακών βαναδικών ειδών, ειδικότερα δε σε σχέση με τη διαφορετική φόρτιση των καταλυτικών δειγμάτων σε V_2O_5 . Τα *in situ* φάσματα που θα παρουσιαστούν, ελήφθησαν υπό διάφορες συνθήκες αέριας τροφοδοσίας και θερμοκρασίας, που πιο συγκεκριμένα αναφέρονται σαν περιβαλλοντικές (ambient), οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες καθώς και συνθήκες SCR αντίδρασης. Επιπλέον θα μελετηθεί φασματοσκοπικά η επίδραση των υδρατμών και του διοξειδίου του θείου στη δομή των επιφανειακών ειδών.

Τα συμπεράσματα που θα προκύψουν από αυτή τη φασματοσκοπική μελέτη, μαζί με τα συμπεράσματα από την μελέτη των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-x καθώς και αυτά από τον ηλεκτρονικό παραμαγνητικό συντονισμό και που αφορούν στην όσο το δυνατόν πιο λεπτομερή απόδοση της μοριακής δομής των καταλυτών πριν αλλά και κατά τη διάρκεια της SCR αντίδρασης, θα επιχειρήσουν να απαντήσουν σε μερικά από τα ερωτήματα που ακόμα απασχολούν την επιστημονική κοινότητα [8-11, 4] και που είναι τα παρακάτω:

1. μονοστρωματική κάλυψη των επιφανειακών βαναδικών ειδών. Πως υπολογίζεται και ποια η τιμή της.
2. σταθερότητα του επιφανειακού μονοστρώματος βαναδίου

3. οξειδωτική κατάσταση των επιφανειακών βαναδικών ειδών μετά την πύρωση
4. μοριακή δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών
5. επίδραση των διαφορετικών συνθηκών αέριας τροφοδοσίας στη μοριακή δομή και οξειδωτική κατάσταση των επιφανειακών βαναδικών ειδών
6. επίδραση του υποστρώματος στη μοριακή δομή αλλά και ενεργότητα των επιφανειακών βαναδικών ειδών

5.2.2.1 Φάσματα Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος (*ambient*).

Ως συνθήκες περιβάλλοντος (*ambient*), χαρακτηρίζονται οι συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (25-150⁰C) και υπό αέρα ή αδρανές N₂. Συνήθως (αλλά όχι πάντα) ένα φάσμα Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος (*ambient*) αναφέρεται σε έναν καταλύτη “φρέσκο”, ο οποίος δηλαδή δεν έχει υποστεί μετά την πύρωσή του κάποια θερμική ή επεξεργασία με έκθεση σε αέρια πριν τη λήψη του φάσματος Raman. Στις συνθήκες αυτές, ο μεταλλοξειδικός καταλύτης περιβάλλεται από ένα λεπτό “φιλμ” νερού το οποίο ενυδατώνει τα επιφανειακά σχηματιζόμενα είδη [3, 5, 11, 12]. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η ενυδάτωση αυτή προχωράει μέχρι και τη διαλυτοποίηση των επιφανειακών ειδών (η παρουσία υγρασίας ισοδυναμεί με 20-40 μονοστρώματα H₂O) και η χημεία των καταλυτών προσομοιάζει αυτή των υδατικών διαλυμάτων. Έτσι υποστηρίζεται ότι τα σχηματιζόμενα επιφανειακά βαναδικά είδη δεν είναι αγκυρωμένα στην επιφάνεια του υποστρώματος σε συνθήκες περιβάλλοντος [13]. Η μοριακή δομή των επιφανειακών ειδών συνδέεται με το pH του υδατικού φιλμ, η τιμή του οποίου εξαρτάται από το pH στο οποίο η καταλυτική επιφάνεια παρουσιάζει μηδενικό φορτίο (point of zero charge, *pzc*). Η τιμή του *pzc* εξαρτάται από το συγκεκριμένο υπόστρωμα και από τη φόρτιση σε μεταλλοξείδιο. Έτσι τα βαναδικά είδη που σχηματίζονται εξαρτώνται από την τιμή του pH του διαλύματος και από τη συγκέντρωση βαναδίου. Αυτό απεικονίζεται στο σχήμα 5.6, που δείχνει τις διάφορες περιοχές που τα σχηματιζόμενα βαναδικά είδη είναι σταθερά.

Σχήμα 5.6: Βαναδικά (V^{5+}) είδη σχηματιζόμενα σε υδατικά διαλύματα, σε 25°C και ιονική ισχύ 1M.

Για το TiO_2 η τιμή του pH στο σημείο μηδενικού φορτίου είναι 6.0-6.4, ενώ για άλλα υποστρώματα η τιμή αυτή έχει επίσης υπολογιστεί [5, 11, 13] και είναι για ZrO_2 (pH at pzc=5.9-6.1), για Al_2O_3 (pH at pzc=8.9), για SiO_2 (pH at pzc=3.9) και τέλος για MgO (pH at pzc=11). Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει την τιμή του pH του υδατικού φιλμ είναι και η τιμή του pH στο σημείο μηδενικού φορτίου του μεταλλοξειδίου του καταλύτη. Για το κρυσταλλικό V_2O_5 η τιμή του pH είναι pH-στο-pzc=1.4. Ο όξινος λοιπόν χαρακτήρας του V_2O_5 ελαττώνει την τιμή του pH στο pzc του καταλύτη και αν η φόρτιση σε V είναι χαμηλή, τότε η τιμή του είναι πολύ κοντά σε αυτή του φορέα, ενώ σε μεγαλύτερες φορτίσεις V αυτή είναι μικρότερη. Πάντως σε κάθε περίπτωση φαίνεται ότι ο φορέας είναι αυτός που καθορίζει τη μοριακή δομή. Έτσι από το παραπάνω διάγραμμα είναι δυνατό να προβλεφθεί η μοριακή δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών σε συνθήκες περιβάλλοντος, αφού έχει αναφερθεί πως συγκρίνοντας τα φάσματα Raman των καταλυτών στις συνθήκες αυτές με αυτά των υδατικών διαλυμάτων [5, 11] προκύπτει ότι δημιουργούνται τα ίδια επιφανειακά είδη στους καταλύτες με αυτά

που σχηματίζονται στα υδατικά διαλύματα. Κριτήριο είναι η σύμπτωση των εμφανιζόμενων κορυφών. Μια μικρή μετατόπιση των παρατηρούμενων κορυφών, οφείλεται σε μικρές παραμορφώσεις λόγω του σχηματισμού του υδατικού φιλμ.

Προχωρώντας στην παρουσίαση των φασμάτων σε αυτές τις συνθήκες για τους καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ της παρούσας εργασίας, το σχήμα 5.7 παρουσιάζει τα φάσματα αυτά σε σχέση με την αυξανόμενη συγκέντρωση σε οξείδιο του βαναδίου.

Σχήμα 5.7: Φάσματα Raman για τους καταλύτες 4, 6, 8% mole $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ σε περιβαλλοντικές συνθήκες

Όπως φαίνεται, μια ασθενής και πλατιά ζώνη στα $985\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ με κέντρο στα περίπου 1000 cm^{-1} είναι εμφανής στο δείγμα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση βαναδίου (TiCr_0V_4). Στα δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, κυριαρχεί η ισχυρή κορυφή στα 995 cm^{-1} σε υπέρθεση με την πλατειά ζώνη, από την οποία φαίνεται μόνο το τμήμα των υψηλών συχνοτήτων της. Η εμφάνιση της πλατιάς ζώνης στα $990\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις δεκαβαναδικών πολυμερικών ειδών ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$), όπου το βανάδιο έχει αριθμό συναρμογής 6 και η διάταξη επομένως είναι οκταεδρική. Παρόμοιο φάσμα παρουσιάζουν οι G. Deo et. al. [5] για ένα καταλύτη 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ όπου το φάσμα Raman εμφανίζει μια ευρεία κορυφή στα $990\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ καθώς και μια ευρεία και πιο ασθενή κορυφή στα $810\text{-}830\text{ cm}^{-1}$.

Η δεύτερη αυτή ασθενής κορυφή παρατηρείται επίσης στα φάσματά μας, μερικά επικαλύπτεται όμως, από την κορυφή στα 795 cm^{-1} του φορέα. Το φάσμα των Deo et. al. για τον καταλύτη 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ καθώς και αυτά της παρούσας εργασίας συγκρίνονται με το φάσμα του $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [5] και η σύμπτωση των αντίστοιχων κορυφών επιβεβαιώνει την παραπάνω υπόθεση του σχηματισμού των δεκαβαναδικών ειδών.

Έχει αναφερθεί, ότι [5] η μοριακή δομή των βαναδικών επιφανειακών ειδών σε συνθήκες περιβάλλοντος εξαρτάται από το συγκεκριμένο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε λόγω διαφοροποίησης στο *pzc* όπως αναφέρθηκε, όπως επίσης και από τη φόρτιση βαναδίου. Αυξάνοντας τη φόρτιση οδηγούμαστε στο σχηματισμό όλο και περισσότερο πολυμερισμένων βαναδικών ειδών: ορθοβαναδικά (VO_4) $\rightarrow$ πυροβαναδικά (V_2O_7) $\rightarrow$ μεταβαναδικά ($(\text{VO}_3)_n$) $\rightarrow$ και δεκαβαναδικά ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}$) είδη. Από τους συχνά χρησιμοποιούμενους φορείς, το διοξείδιο του τιτανίου ευνοεί το σχηματισμό δεκαβαναδικών ειδών, όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.1.

Φορέας	VO_4^{3-}	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	$(\text{VO}_3)_n^-$	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$
MgO	υψηλή	υψηλή	χαμηλή	καθόλου
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	καθόλου	καθόλου	υψηλή	υψηλή
ZrO ₂	καθόλου	χαμηλή	υψηλή	υψηλή
TiO ₂	καθόλου	καθόλου	χαμηλή	υψηλή
SiO ₂	καθόλου	καθόλου	καθόλου	υψηλή

Πίνακας 5.1: Σχετικές περιεκτικότητες επιφανειακών βαναδικών ειδών σε καταλύτες με διαφορετικό φορέα, σε περιβαλλοντικές συνθήκες (από αναφορά [5]).

Τα αποτελέσματα του πίνακα 5.1 που ελήφθησαν από τη μελέτη των φασμάτων Raman, συμφωνούν και με το διάγραμμα της κατανομής των βαναδικών ειδών συναρτήσει του pH όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.6 και καθιστούν σαφή το συσχετισμό των παρατηρούμενων μοριακών δομών όπως αυτές προκύπτουν από τη φασματοσκοπία Raman με τις αντίστοιχες των υδατικών διαλυμάτων.

Επανερχόμενοι στη μελέτη των φασμάτων Raman της παρούσας εργασίας, πρέπει να σχολιαστεί και η έντονη οξεία κορυφή που εμφανίζεται στα 995 cm^{-1} στα καταλυτικά δείγματα TiCr_0V_6 και πολύ περισσότερο TiCr_0V_8 . Αυτή αποδίδεται στη δημιουργία κρυσταλλικού V_2O_5 , όπως ήδη έχει αναφερθεί και στα αποτελέσματα της μελέτης των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X. Βιβλιογραφικά αναφέρονται Raman κορυφές αποδιδόμενες σε κρυσταλλικό V_2O_5 στα 100, 141, 193, 280, 300, 401, 478, 523, 634 και 991 cm^{-1} [6] με πιο ισχυρή την τελευταία στα 991 cm^{-1} που αποτελεί την πιο αξιόπιστη ένδειξη δημιουργίας κρυσταλλικού V_2O_5 και που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{V}=\text{O}$. Επιστρέφοντας στη μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας, οι G. Deo et. al. [5, 13] μετά από φασματοσκοπική μελέτη Raman καταλυτών V_2O_5 υποστηριγμένων σε TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , και SiO_2 σε περιβαλλοντικές συνθήκες, προσομοιάζουν τη μοριακή δομή τους με μη αγκυρωμένα στο υπόστρωμα βαναδικά είδη, μονομερή σε χαμηλές συγκεντρώσεις βαναδίου και πολυμερισμένα σε υψηλότερες όπως ήδη έχει αναφερθεί και που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.8.

Σχήμα 5.8: Μοντέλο που παρουσιάζει τα ενυδατωμένα βαναδικά είδη πάνω στην επιφάνεια του φορέα σε περιβαλλοντικές συνθήκες στο καθαρό pH της επιφάνειας στο pzc . Τα βαναδικά είδη βρίσκονται μέσα σε ένα λεπτό υδατικό στρώμα.

Από την άλλη μεριά, οι M. A. Larrubia et. al. [14], G. Busca [10] και C. Cristiani et. al. [15], μετά από φασματοσκοπική μελέτη Raman, IR και ^{51}V NMR,

υποστηρίζουν ότι τα επιφανειακά βαναδικά είδη είναι αγκυρωμένα στην επιφάνεια του φορέα κατά τις περιβαλλοντικές συνθήκες και προτείνουν τη δομή που φαίνεται στο σχήμα 5.9 για καταλύτες V_2O_5/TiO_2 σε χαμηλές συγκεντρώσεις βαναδίου, όπου κυριαρχούν μονομερή βαναδικά είδη.

Σχήμα 5.9: Προτεινόμενη μοριακή δομή υποστηριγμένων βαναδικών καταλυτών χαμηλής φόρτισης σε V, σε περιβαλλοντικές συνθήκες [11, 14, 15].

Είναι γνωστό ότι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει τοπικά θέρμανση του καταλυτικού δείγματος και ως εκ τούτου μερική αφυδάτωση και οξείδωση των επιφανειακών ειδών. Στα πειράματα των Larrubia et. al. [14], G. Busca [10] και C. Cristiani et. al. [15], η ένταση της 514.5nm ακτινοβολίας του laser Ar^+ ήταν από 20 μέχρι 150 mW ενώ σε αυτά του G. Deo et. al. [5, 13] ήταν μικρότερη. Έτσι ενώ οι θερμοκρασίες λήψης των φασμάτων Raman ήταν περίπου ίδιες, τα φάσματα Raman έδωσαν διαφορετικές πληροφορίες. Από την άλλη, οι φορτίσεις αλλά πολύ περισσότερο η επιφανειακή πυκνότητα των καταλυτών σε βανάδιο ήταν διαφορετικές, πράγμα που οδηγεί σε διαφορετικά συμπεράσματα ως προς τη μορφή των βαναδικών ειδών, μονομερή ή πολυμερικά είδη, καθώς και στην αναλογία τους πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Ενώ οι G. Deo et. al. [5, 13] προτείνουν σαφώς τη μοριακή δομή ως κυρίως δεκαβαναδικά είδη σε φορέα διοξείδιο του τιτανίου, οι G. Busca και C. Cristiani et. al. παρουσιάζουν μονομερή τετραεδρικά ενυδατωμένα βαναδικά είδη και μάλιστα για καταλύτες 8-10% κ.β. V_2O_5/TiO_2 , ενώ δεν δίνουν πληροφορίες για τη δομή των ενυδατωμένων πολυμερικών ειδών και αναφέρουν απλώς “συμπλέγματα V_xO_y ”.

Οι αντιθέσεις αυτές μπορούν να εξηγηθούν θεωρώντας ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος, υπάρχει δυνατότητα για προσρόφηση μεγαλύτερων ποσοτήτων υγρασίας, η δομή των καταλυτών ομοιάζει με

αυτή των υδατικών διαλυμάτων και τα επιφανειακά βαναδικά είδη δεν είναι αγκυρωμένα στο υπόστρωμα, αλλά βρίσκονται μέσα σε ένα λεπτό υδατικό φιλμ. Σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες ή λίγο μεγαλύτερη ισχύ της προσπίπτουσας δέσμης ακτινοβολίας, είναι δυνατό να συμβεί εκρόφηση ενός ποσοστού υγρασίας και τα επιφανειακά είδη να αγκυρωθούν στην επιφάνεια διατηρώντας παρόμοια δομή με αυτή των υδατικών διαλυμάτων. Τότε ο καθορισμός της ύπαρξης ή όχι απομονωμένων επιφανειακών ειδών ή πολυμερικών ειδών καθώς και ο βαθμός πολυμερισμού τους εξαρτάται από την φόρτιση και κυρίως την επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου σε κάθε καταλυτικό δείγμα. Τα δείγματα της παρούσας εργασίας έχουν σχετικά υψηλές τιμές της επιφανειακής πυκνότητας (Πίνακας 4.1) και αυτό οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερικών επιφανειακών βαναδικών ειδών, και όπως δείχνουν τα φάσματα Raman αυτά είναι οκταεδρικά δεκαβαναδικά είδη. Σχηματισμός πυροβαναδικών (V_2O_7) ή μεταβαναδικών $(VO_3)_n$ ειδών θα σήμαινε την εμφάνιση μιας Raman κορυφής σε ~ 890 και $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα [5], κάτι που δεν ισχύει για τα φάσματα του σχήματος 5.7.

5.2.2.2 Φάσματα Raman σε οξειδωτικές (*dehydrated*) συνθήκες .

Ως οξειδωτικές, χαρακτηρίζονται οι συνθήκες κατά τις οποίες τα καταλυτικά δείγματα θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες $300\text{-}500^\circ\text{C}$ υπό ροή αέριου O_2 ή αέρα, ή ακόμα υπό ροή μίγματος αερίων στο οποίο περιέχεται οξυγόνο και όχι κάποιο αναγωγικό αέριο [4] για περισσότερο από 30 min. Κατά την θέρμανση υπό οξυγόνο, τα προσροφημένα -κατά τις περιβαλλοντικές συνθήκες- μόρια νερού στην επιφάνεια του υποστρώματος καθώς και αυτά γύρω από τα βαναδικά είδη, εκροφούνται και τα επιφανειακά βαναδικά είδη οξειδώνονται στην υψηλότερη δυνατή οξειδωτική βαθμίδα (+5). Τα σχηματιζόμενα βαναδικά είδη αγκυρώνονται στην επιφάνεια του φορέα μέσω αντίδρασης εστεροποίησης με τα υδροξύλια του φορέα [12] και το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός *επιφανειακών* βαναδικών ειδών.

Τα είδη αυτά είναι σταθερά μόλις δημιουργηθούν και η κινητήρια δύναμη αυτής της σταθερότητας είναι η χαμηλή ελεύθερη ενέργεια Gibbs του βαναδικού μονοστρώματος σε αντιδιαστολή με τη υψηλή τιμή της για το εκτεθειμένο

υπόστρωμα με τη μεγάλη ολική επιφάνεια [4]. Μόνο με θέρμανση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($>600^{\circ}\text{C}$) τα βαναδικά είδη μπορούν να μετατραπούν σε κρυσταλλικό V_2O_5 ή να ενσωματωθούν στο υπόστρωμα δημιουργώντας μικτά οξειδία. Έχει φανεί πειραματικά [4, 16] ότι σε τέτοιες θερμοκρασίες είναι δυνατό να καταρρεύσει η ολική επιφάνεια του φορέα με αποτέλεσμα να υπάρχουν λιγότερες θέσεις για τα βαναδικά είδη, πράγμα που οδηγεί στο σχηματισμό του κρυσταλλικού V_2O_5 ή μετατρέπεται η ανατάση σε ρουτίλιο (στην περίπτωση του TiO_2) με αποτέλεσμα το υπάρχον κρυσταλλικό V_2O_5 να μειώνεται, γιατί βανάδιο διαλύεται και διαχέεται [8] μέσα στο ρουτίλιο και δημιουργείται ένα μικτό στερεό διάλυμα $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

Η δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών εξαρτάται από τη φόρτιση σε βανάδιο στον κάθε καταλύτη. Ενώ όμως η φόρτιση συνήθως εκφράζεται σε % κ.β. V_2O_5 , η ολική επιφάνεια του καταλύτη δεν είναι ίδια για δείγματα ίδιας φόρτισης σε V_2O_5 , δεδομένου του ότι και αυτή εξαρτάται από την επιφάνεια του φορέα. Έτσι μια πιο αξιόπιστη παράμετρος για τη σύγκριση των καταλυτικών δειγμάτων ως προς τη πυκνότητα και διασπορά των επιφανειακών βαναδικών ειδών είναι η επιφανειακή πυκνότητα, που ορίστηκε στο κεφάλαιο 4. Η τιμή της επιφανειακής πυκνότητας χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της απαιτούμενης ποσότητας βαναδίου για σχηματισμό μονοστρώματος.

Καθορισμός Μονοστρώματος.

Ως μονόστρωμα ορίζεται το μέγιστο ποσό άμορφου οξειδίου του βαναδίου που αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις πάνω στο καταλυτικό υπόστρωμα. Η τιμή του έχει υπολογιστεί με βάση δομικές, θεωρητικές πληροφορίες [17-19] αλλά και από πειραματικές εκτιμήσεις [3]. Ως τρόποι δημιουργίας του έχουν προταθεί οι εξής: (i) καλή αλληλεπίδραση των διεπιφανειών του (010) κρυσταλλικού επιπέδου του V_2O_5 και του (001) κρυσταλλικού επιπέδου του TiO_2 (ανατάσης) [20], (ii) αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης μεταξύ του V_2O_5 και του TiO_2 πιθανώς μέσω των υδροξυλίων του φορέα, σχηματίζοντας απομονωμένα μονομερή και ολιγομερή/πολυμερή επιφανειακά είδη [21], (iii) αποτέλεσμα μιας φυσικής αλληλεπίδρασης των δύο οξειδίων που οδηγεί σε ένα άμορφο στρώμα σχηματιζόμενο από παραμορφωμένα πολυέδρα V-O [22] (iv) αποτέλεσμα της δημιουργίας ενός λεπτού υδατικού φιλμ πάνω στο φορέα του οποίου το pH στο σημείο μηδενικού φορτίου καθορίζει τη δομή των βαναδικών ειδών [5, 13] και (v) αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης του ιόντος βαναδίου με τα υδροξυλία του φορέα που οδηγεί στην αναγωγή του πρώτου και την επιφανειακή ανακατασκευή του δεύτερου [23, 24].

Όσο αφορά στην πρώτη θεωρία που αναπτύχθηκε από τους Vejux και Courtine, έχει πλέον αποδειχθεί ότι η μοριακή δομή των βαναδικών καταλυτών σε φορτίσεις κοντά στο μονόστρωμα δεν αποτελείται από τρισδιάστατα κρυσταλλικά V_2O_5 είδη, αλλά από απομονωμένα τετραεδρικά είδη σε χαμηλές φορτίσεις και από ολιγομερή/πολυμερικά δισδιάστατα είδη σε υψηλότερες φορτίσεις βαναδίου. Ωστόσο η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει μια θεωρητική εκτίμηση της τιμής της επιφανειακής πυκνότητας για μονοστιβαδική κάλυψη και αυτή είναι 10 Vatoms/nm^2 [23]. Από την άλλη μεριά, η μελέτη των Kozlowski et. al [21, 25] βασίζεται σε αυτή των Vejux και Courtine και αξίζει να αναφερθεί λίγο πιο αναλυτικά. Το (001) κρυσταλλικό επίπεδο της ανατάσης περιέχει ακόρεστα Ti^{4+} ιόντα με ένα O^{2-} να λείπει από τη σφαίρα συναρμογής τους και δύο τύπους γεφυρωτικά O^{2-} με τα μισά οξυγόνα να συναρμολογούν σε τρία Ti^{4+} και τα άλλα μισά να συναρμολογούν σε δύο Ti^{4+} , όπως φαίνεται στο σχήμα 5.10 (B). Έτσι τα μη εξισορροπημένα φορτία θα είναι $+2/3$ για το Ti^{4+} και $-2/3$ για τα ακόρεστα οξυγόνα.

Σχήμα 5.10: Κρυσταλλοδομή ανατάσης Α. (001), Β. (100), Γ. (010) κρυσταλλικό επίπεδο

Η διασπαστική ρόφηση μορίων H_2O με ένα πρωτόνιο να πηγαίνει σε ένα οξυγόνο και το ιόν του υδροξυλίου να πηγαίνει στο Ti^{4+} , ελαττώνει τα τοπικά φορτία σε $+1/3$ και $-1/3$ αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.11. Η επιφανειακή πυκνότητα των ιόντων υδροξυλίου σε μια (001) επιφάνεια τιτανίου είναι περίπου 14

OH/nm^2 . Η ποσότητα βαναδίου που μπορεί να “αντιδράσει” με μια τέτοια επιφάνεια υπολογίστηκε σε $8 \text{ V}/\text{nm}^2$, όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.12.

Σχήμα 5.11 : VO_x πολύεδρα αγκυρωμένα στο (001) κρυσταλλικό επίπεδο του TiO_2 ανατάσης

Η γεωμετρία των V-O ειδών πάνω στην (001) επιφάνεια του TiO_2 -ανατάσης, συνίσταται στη δημιουργία δεσμών V-O στην επιφάνεια του φορέα μέσω αντίδρασης εστεροποίησης με τρία υδροξύλια, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.11. Στην περίπτωση αυτή ένα μόριο βαναδίου θα κάλυπτε περίπου όση επιφάνεια καλύπτει και ένα μόριο τιτανίου και αυτό προσδίδει μια ισορροπία στα φορτία, καθιστώντας το βαναδικό είδος ιδιαίτερα σταθερό. Μετρήσεις EXAFS και XANES που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στον καθορισμό μηκών δεσμών και αντίστοιχων γωνιών, έδωσαν για το μήκος του V-O δεσμού την τιμή $1.90 \text{ \AA}$ ($\pm 0.05 \text{ \AA}$), όταν η τιμή για την απόσταση Ti-O στην ανατάση είναι $1.93 \text{ \AA}$. Επίσης είναι φυσικό για το ελεύθερο επιφανειακό επίπεδο, να μην εμφανίζει παραμόρφωση στα TiO_6 οκτάεδρα, έτσι η γραμμική απόσταση O-V-O υπολογίζεται ως 2×1.90 , πράγμα που ταιριάζει απόλυτα στην απόσταση Ti-Ti της ανατάσης ($3.78 \text{ \AA}$). Η σύμπτωση αυτή της δομής των απομονωμένων VO_4 ομάδων συμβαίνει μόνο με το (001) επίπεδο της ανατάσης, ενώ προτείνεται ότι άλλα κρυσταλλικά επίπεδα προσφέρουν θέσεις για τη σταθεροποίηση διμερών ή ολιγομερών βαναδικών ειδών. Όμως, η παραπάνω θεώρηση βασισμένη στα αποτελέσματα της μεθόδου XANES, υποστηρίζει ότι τα σχηματιζόμενα μονομερή βαναδικά είδη έχουν δύο διπλούς δεσμούς V-O και τρεις γεφυρωτικούς δεσμούς με το υπόστρωμα [25], κάτι που δεν συνάδει με άλλους ερευνητές, [3, 4, 11, 12] ούτε με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Από την άλλη μεριά, οι G. Centi et. al. [8, 23, 24] σε καταλυτικά δείγματα $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της απλής χημικής ανάμιξης, πρότειναν το σχηματισμό βαναδυλικών $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ ειδών σε παραμορφωμένη

οκταεδρική διάταξη κατά την πύρωση του καταλύτη, τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά με το TiO_2 και τα ονόμασαν ισχυρά αλληλεπιδρώντα είδη, ενώ από υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονική μικροσκοπία πρότειναν το σχηματισμό ενός άμορφου, πολυστοιβαδικού επιπέδου περίπου 2.5 nm πάχους, πριν το σχηματισμό κρυσταλλικού πεντοξειδίου του βαναδίου το οποίο διατηρεί τις εξέχουσες καταλυτικές ιδιότητες της μονοστοιβάδας. Όμως, τα ισχυρά αλληλεπιδρώντα είδη που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια των οξειδίων του βαναδίου-τιτανίου, και που τελικά αντιπροσωπεύουν ένα μικρό ποσοστό του μονοστρώματος, (0.1-0.4 V/unit cell) αποδείχθηκε μέσω πειραμάτων ηλεκτρικής αγωγιμότητας ότι μπορούν να παρασταθούν καλύτερα από V^V είδη, με ένα γειτονικό μη εντοπισμένο ηλεκτρόνιο, λύνοντας τη “διαφωνία” ως προς την οξειδωτική κατάσταση των ειδών αυτών μετά την πύρωση.

Τέλος, κυρίως μέσω πειραματικών τεχνικών όπου κύριο ρόλο παίζει η φασματοσκοπία Raman, έχει προταθεί ο σχηματισμός διακριτών μονομερών επιφανειακών ειδών καθώς και ολιγομερών διδιάστατων αλυσίδων κατά τη μονοστοιβαδική κάλυψη, των οποίων όμως η μοριακή δομή δεν αποδίδεται μονοσήμαντα, όπως θα αναλυθεί ιδιαίτερα στις επόμενες παραγράφους τις παρούσας εργασίας.

Πάντως, έχει επιχειρηθεί μια “θεωρητική” προσέγγιση για τον καθορισμό της ποσότητας οξειδίου του βαναδίου ικανό για μονοστοιβαδική κάλυψη, βασισμένη σε μια σειρά κρυσταλλογραφικών δεδομένων και απλοποιήσεων, που περιλαμβάνουν τη θεώρηση μιας επίπεδης επιφάνειας φορέα καλυμμένης με ένα δομικό τύπο βαναδικών ειδών σε πυκνή διαστρωμάτωση καθώς και τη μη επίδραση του πορώδους του φορέα στη διασπορά των ενεργών επιφανειακών ειδών. Έτσι με τη θεώρηση ύπαρξης “μονομερών” και “πολυμερών” ειδών των οποίων οι διαστάσεις υπολογίζονται θεωρητικά, η μονοστοιβαδική κάλυψη για το σχηματισμό μονομερών και πολυμερικών βαναδικών ειδών υπολογίστηκε σε 0.35 και 1.05% κ.β. V_2O_5 αντίστοιχα, για επιφάνεια ανατάσης $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [8].

Με βάση τις θεωρητικές αυτές τιμές προκύπτει ότι η επιφανειακή πυκνότητα οξειδίου του βαναδίου για σχηματισμό μονομερών επιφανειακών ειδών είναι $2.3 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$ ενώ για σχηματισμό και πολυμερών είναι $6.95 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$. Έτσι η θεωρητική τιμή για μονοστρωματική κάλυψη οξειδίου του βαναδίου σε υπόστρωμα διοξείδιο του τιτανίου είναι $6.95 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$ με τη μέθοδο των Centi et. al [8]. Επιστρέφοντας στους βαναδικούς καταλύτες της παρούσας εργασίας (βλέπε Πίνακα 4.1), μια

αναπαράσταση της επιφανειακής τους πυκνότητας σε σχέση με τη φόρτιση σε V_2O_5 , λαμβάνοντας υπ' όψιν τις παραπάνω τιμές για σχηματισμό μονομερών και πολυμερικών ειδών, δίνεται στο σχήμα 5.12. Μετά την κάλυψη της επιφάνειας με τα πολυμερικά είδη, (κατάσταση μέγιστης διασποράς, δημιουργία μονοστρώματος) το εναπομείναν οξείδιο του βαναδίου σχηματίζει κρυσταλλικό V_2O_5 .

Σχήμα 5.12: Θεωρητικά προβλεπόμενη αναλογία μονομερών και πολυμερών βαναδικών ειδών, θεωρώντας επιφανειακή πυκνότητα για κάλυψη του φορέα με μονομερή και μετά με πολυμερή βαναδικά είδη 2.3 και 6.95 VO_x/nm^2 αντίστοιχα, για τους καταλύτες V_2O_5/TiO_2 -anatase. (βλέπε Πίνακα 4.1)

Μια άλλη προσέγγιση στο ίδιο θέμα δίνεται από το σχήμα 5.13 όπου με βάση την % κ.β. φόρτιση του βαναδίου και την ολική επιφάνεια του κάθε βαναδικού καταλύτη του πίνακα 4.1, καθώς και τις θεωρητικές τιμές για την κάλυψη της

Σχήμα 5.13: Θεωρητικός υπολογισμός του κλάσματος δημιουργίας διαφορετικών βαναδικών ειδών πάνω σε κάθε καταλυτική επιφάνεια (πίνακας 4.1)

επιφάνειας από μονομερή και πολυμερικά είδη, επιτυγχάνεται ο θεωρητικός υπολογισμός της αναλογίας των παραπάνω ειδών για το κάθε καταλυτικό δείγμα. Η ποσοτικοποίηση των πληροφοριών αυτών δίνει μια γενική, θεωρητικά υπολογισμένη εικόνα του ποσοστού των διαφορετικών βαναδικών ειδών πάνω στην κάθε καταλυτική επιφάνεια και ενώ δεν αποτελεί ακριβή προσδιορισμό δείχνει την τάση της σταδιακής μείωσης των μονομερών ειδών προς όφελος του σχηματισμού πολυμερικών ειδών τα οποία με τη σειρά τους αφού περάσουν από μια μέγιστη τιμή (στο δείγμα με 4.7% κ.β. V_2O_5), δίνουν τη θέση τους στο σχηματισμό κρυσταλλικού V_2O_5 . Η παραπάνω τάση είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτή που αναφέρουν οι G. T. Went et. al. [26], σε ανάλογους βαναδικούς καταλύτες, που όμως προέκυψαν από ποσοτικοποίηση φασμάτων Raman.

Μια άλλη παράμετρος που γενικά επηρεάζει όχι τόσο το είδος των σχηματιζόμενων επιφανειακών ειδών (μονομερή, πολυμερή και κρυσταλλικά) αλλά την αναλογία τους στην καταλυτική επιφάνεια και κατά συνέπεια τη διασπορά του ενεργού οξειδίου και τις καταλυτικές ιδιότητες του καταλύτη, είναι η μέθοδος παρασκευής [27]. Έχει όμως υποστηριχθεί ότι η υψηλή επιφανειακή κινητικότητα του βαναδίου (χαμηλή $T_{\text{Tammann}}=428\text{ K}$) οδηγεί σε μια “έλλειψη μνήμης” όσο αφορά στη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη και την τελική δομή του. Η έλλειψη μνήμης

της μεθόδου παρασκευής όμως αφορά τελικά τις συνήθως χρησιμοποιούμενες μεθόδους παρασκευής όπως τον υγρό εμποτισμό, την αγκύρωση ή τον εμβολιασμό [3, 4]. Υπάρχουν όμως μέθοδοι όπως η θερμική συγκαταβύθιση (thermal spreading) όπου φαινόμενα επιφανειακής κινητικότητας οδηγούν σε συσσωμάτωση του βαναδίου και πολύ χαμηλή διασπορά του στον φορέα [13] ή εξελιγμένες μέθοδοι παρασκευής όπως η μέθοδος ρόφησης σε ισορροπία (equilibrium adsorption, EDF) που οδηγούν σε καλύτερη διασπορά [28]. Η επίδραση της μεθόδου παρασκευής γίνεται πιο σημαντική όταν ο φορέας του βαναδικού καταλύτη είναι SiO_2 όπου εκεί συνήθως επιτυγχάνεται πολύ χαμηλή διασπορά. Χρήση SiO_2 με υψηλή συγκέντρωση επιφανειακών υδροξυλίων, μη υδατικών μεθόδων παρασκευής με χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων ενώσεων και ηλεκτροχημική εναπόθεση ανηγμένων οξειδίων έχουν ως αποτέλεσμα την διεύρυνση της επίτευξης μονοστρώματος σε SiO_2 μέχρι τα 2-3 VO_x/nm^2 [4].

Βάσει πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία προκύπτουν κυρίως από μελέτη φασμάτων Raman [3] προκύπτει ο πίνακας 5.2, στον οποίο συνοψίζονται οι τιμές της επιφανειακής πυκνότητας μεταλλοξειδίων για επίτευξη μονοστρωματικής κάλυψης. Θεωρητικά, θα μπορούσε να εκτιμηθεί η τιμή της μονοστρωματικής κάλυψης μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου, η οποία είναι κατάλληλη για την ανίχνευση των υδροξυλίων του φορέα, αφού ο δεσμός φορέα-OH είναι αρκετά πολικός και δίνει ισχυρά IR φάσματα στην περιοχή $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ [3]. Έτσι, η εξαφάνιση των κορυφών που αποδίδονται στα υδροξύλια του φορέα θα ισοδυναμούσε με τον σχηματισμό μονοστρώματος. Όμως, αποδείχθηκε ότι το σήμα IR των υδροξυλίων ελαττώνεται πιο γρήγορα απ' ό,τι η συνεπαγόμενη αύξηση της επιφανειακής φόρτισης σε ενεργό μεταλλοξείδιο. Έτσι, η μόνη πειραματική μέθοδος που απομένει για τον προσδιορισμό του μονοστρώματος είναι η φασματοσκοπία Raman, μέσω της εμφάνισης στο φάσμα Raman κορυφών που αποδίδονται στους μικροκρυσταλλίτες του ενεργού οξειδίου. Η φασματοσκοπία Raman είναι πολύ ευαίσθητη στην ανίχνευση αυτών των μικροκρυσταλλιτών, μιας και η ένταση των σχετικών Raman κορυφών είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτές των άμορφων επιφανειακών ειδών [3] και οι ισχυρότερες εμφανίζονται στα 994 cm^{-1} για V_2O_5 , 815 cm^{-1} για MoO_3 , 808 cm^{-1} για WO_3 και 680 cm^{-1} για Nb_2O_5 .

	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	SiO ₂
Re	2.3	2.4	3.3	-	0.54
Cr	4.0	6.6	9.3	-	0.6
Mo	4.6	4.6	4.3	4.6	0.3
W	4.0	4.2	4.0	3.0	0.1
V	7.3	7.9	6.8	8.4	0.7
Nb	4.8	5.8	5.8	-	0.3

Πίνακας 5.2: Επιφανειακή πυκνότητα κατάλληλη για μονοστρωματική κάλυψη μεταλλοξειδίων (M atoms/nm²) σε διάφορους φορείς.

Οι τιμές αυτές είναι σχετικά χαμηλότερες με αντίστοιχες που αναφέρονται βιβλιογραφικά για μεταλλικούς καταλύτες, (11-12 atoms/nm²) εξ' αιτίας του σχετικά μεγάλου μεγέθους των σχηματιζόμενων ειδών τα οποία περιέχουν μεγάλο αριθμό δεσμών μετάλλου-οξυγόνου-φορέα. Επίσης αξίζει να επισημανθεί η μικρή τιμή επιφανειακής πυκνότητας όταν ο φορέας του καταλύτη είναι διοξείδιο του πυριτίου, για όλα τα μεταλλοξείδια του πίνακα 5.2. Οι χαμηλές αυτές τιμές αποδίδονται στη μικρότερη πυκνότητα και ενεργότητα των επιφανειακών υδροξυλίων του SiO₂, σε σχέση με τους υπόλοιπους φορείς [3]. Η παράθεση των φασμάτων Raman των βαναδικών καταλυτών της παρούσας εργασίας θα επιβεβαιώσει τον παραπάνω πίνακα.

Στο επόμενο σχήμα (σχήμα 5.14) παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των V₂O₅/TiO₂ καταλυτών της παρούσας εργασίας σε οξειδωτικές, (*dehydrated*) συνθήκες, δηλαδή υπό ροή O₂ καταγεγραμμένα στους 400°C. Παρουσιάζονται κατά αύξουσα φόρτιση σε οξείδιο του βαναδίου, στην περιοχή 750-1150 cm⁻¹, γιατί σε χαμηλότερους κυματάριθμους η ένταση των κορυφών του φορέα ανατάσης είναι τόσο μεγάλη που καθιστά αδύνατη την ανίχνευση κορυφών άλλων ειδών. Όπως φάνηκε και στο φάσμα του φορέα, η περιοχή πάνω από τα 750cm⁻¹ δεν εμφανίζει ισχυρές κορυφές καθιστώντας έτσι δυνατή την ανίχνευση των επιφανειακών βαναδικών ειδών. Εξαιτίας της αυξανόμενης φόρτισης σε οξείδιο του βαναδίου και ως εκ τούτου του σκουρότερου χρώματος των δειγμάτων, το σκεδαζόμενο σήμα Raman ήταν εξαιρετικά χαμηλής έντασης. Έτσι για να βελτιωθεί η ποιότητα των

φασμάτων, δηλαδή η αναλογία σήματος/θόρυβο, δόθηκε προσοχή στην επιλογή του ρυθμού σάρωσης και της σταθεράς χρόνου, του απαιτούμενου χρόνου δηλαδή για τη λήψη μιας μέτρησης. Οι συνδυασμοί που τελικά επιλέχθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3.

<i>Καταλυτικό δείγμα</i>	<i>Ρυθμός σάρωσης (cm^{-1}/s)</i>	<i>Σταθερά χρόνου (s)</i>
TiO₂	0.5	0.01
TiCr₀V₂	0.1	4
TiCr₀V₄	0.03	10
TiCr₀V₆	0.03	10
TiCr₀V₈	0.03	10

Πίνακας 5.3: Ρυθμός σάρωσης (cm^{-1}/s) και σταθερά χρόνου (s) κατά τη λήψη φασμάτων Raman V₂O₅/TiO₂ καταλυτών σε οξειδωτικές συνθήκες.

Σχήμα 5.14: Φάσματα Raman V_2O_5/TiO_2 καταλυτών ($TiCr_0V_x$ με $x=2, 4, 6, 8$) υπό ροή O_2 στους $400^\circ C$. Ακτινοβολία Ar^+ στα 488 nm, ισχύς 55 mW, ρυθμός σάρωσης $0.5-0.03\text{ cm}^{-1}/s$, σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1} .

Η κορυφή στα 1026 cm^{-1} στο φάσμα του $TiCr_0V_2$ αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $V=O$ μονομερών παραμορφωμένων τετραεδρικών ειδών, των οποίων η γεωμετρία περιγράφεται με ένα διπλό δεσμό $V=O$ και τρεις γεφυρωτικούς δεσμούς με το υπόστρωμα $V-O-Ti$. [9, 29-31]. Σήμερα, υπάρχει ομοφωνία για την αγκύρωση του μονομερούς με τρεις γεφυρωτικούς δεσμούς σε μια διαταραγμένη τετραεδρική γεωμετρία με αριθμό συναρμογής για το βανάδιο ίσο με 4 ($CN=4$). Παλιότερα είχε προταθεί και μια διαμόρφωση με τέσσερις γεφυρωτικούς δεσμούς με το υπόστρωμα [26]. Η διάταξη των βαναδικών ειδών σε οξειδωτικές πάντα συνθήκες, προτείνεται ως παραμορφωμένη τετραεδρική και για τα μονομερή αλλά και τα πολυμερικά είδη μετά από πειράματα EXAFS/XANES, UV-Vis DRS και ^{51}V -

NMR [32-34]. Ούτε η φασματοσκοπία Raman αλλά ούτε και η φασματοσκοπία υπερύθρου μπορούν να ανιχνεύσουν το γεφυρωτικό V-O-Ti δεσμό. Η δόνηση του δεσμού αυτού αναμένεται να είναι ασθενής στο Raman [11], αλλά δεν ανιχνεύεται και με IR γιατί η ενέργεια της δόνησής του εμπίπτει στην περιοχή του υποστρώματος ($500-700\text{cm}^{-1}$) [3]. Όσο αφορά στη δημιουργία ενός μόνο διπλού δεσμού V=O, αυτό βασίζεται σε αποτελέσματα από φασματοσκοπίες Raman και IR, με συνδυασμένη χρήση ισότοπου οξυγόνου ^{18}O [11, 31]. Όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο 2.3, η εμφάνιση μιας κορυφής και μάλιστα στους ίδιους κυματάριθμους στα φάσματα Raman και IR, υποδεικνύει τη μονο-όξο δομή (ένας διπλός δεσμός V=O), ενώ αν η δομή ήταν δι-όξο, (δύο διπλοί δεσμοί V=O) θα αναμέναμε την εμφάνιση δύο κορυφών στο φάσμα Raman, (και στο IR), που θα απείχαν περίπου 20 cm^{-1} , μιας που αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού και μιας στην αντισυμμετρική.

Όπως παρατηρείται στα φάσματα του σχήματος 5.14, η κορυφή στα 1026 cm^{-1} μετατοπίζεται σταδιακά σε υψηλότερους κυματαριθμούς, καθώς αυξάνει η φόρτιση σε οξειδίο του βαναδίου. Στο φάσμα του καταλύτη με την υψηλότερη φόρτιση TiCr_0V_8 (9%κ.β. V_2O_5) (σχήμα 5.14 (ε)), η κορυφή αυτή εμφανίζεται στα 1032 cm^{-1} . Η συμπεριφορά αυτή της κορυφής M=O έχει παρατηρηθεί και σε μολυβδαινικούς και βολφραμικούς καταλύτες [8, 35, 36]. Η μετατόπιση θεωρείται ότι είναι αποτέλεσμα της ισχύος των γεφυρωτικών με το υπόστρωμα δεσμών. Τα επιφανειακά βαναδικά είδη που σχηματίζονται σε χαμηλές φορτίσεις “αλληλεπιδρούν” με τις πιο ισχυρά βασικές θέσεις του φορέα, ενώ όσο αυξάνεται η φόρτιση σε βανάδιο, συμμετέχουν και οι λιγότερο ισχυρά βασικές θέσεις. Ο τρόπος αυτός αλληλεπίδρασης του “ενεργού όξινου οξειδίου” με το φορέα έχει προταθεί μετά τη μελέτη της επίδρασης προσμίξεων για την προώθηση της αντίδρασης. Προσμίξεις με βασικό χαρακτήρα, επιφέρουν μετατόπιση της κορυφής M=O σε χαμηλότερους κυματαριθμούς, ενώ προσθήκη προσμίξεων με όξινο χαρακτήρα, τη μετατοπίζουν σε υψηλότερους κυματαριθμούς [10, 36]. Έτσι σύμφωνα με αυτή την άποψη, όσο αυξάνεται ο βασικός χαρακτήρας της ενεργής θέσης του φορέα, τόσο η κορυφή που αποδίδεται στη δόνηση του διπλού V=O δεσμού εμφανίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες.

Επιπλέον στα φάσματα των καταλυτών TiCr_0V_x εμφανίζεται μια πλατιά κορυφή στα $920-930\text{ cm}^{-1}$, εμφανής στο φάσμα του καταλύτη TiCr_0V_2 και περισσότερο στα υπόλοιπα φάσματα των καταλυτών με μεγαλύτερη φόρτιση. Η

ευρεία αυτή κορυφή ανήκει σε πολυμερικές βαναδικές ομάδες που περιέχουν γέφυρες και αντιστοιχεί στη δόνηση V-O-V [11, 37].

Οι τελευταίες μελέτες προσπάθησαν να αποσαφηνίσουν τη δομή τους με χρήση διάφορων φασματοσκοπικών τεχνικών στα ίδια καταλυτικά δείγματα. Έτσι από πειράματα Raman, IR και UV-Vis DRS [32, 37] ενισχύεται η θεώρηση της μονο-όξο δομής, όχι μόνο στα μονομερή αλλά και στα πολυμερικά είδη.

Για τα απομονωμένα VO₄ είδη, έχει αποδειχθεί η δημιουργία ενός μόνο διπλού δεσμού V=O μέσω συνδυασμένων φασμάτων Raman, IR και ανταλλαγής ισotόπων ¹⁶O-¹⁸O [31, 38] και τριών γεφυρωτικών δεσμών με το φορέα. Η δόνηση τάσης του τελικού V=O δεσμού των πολυμερικών ειδών προτείνεται ότι αντιστοιχεί στην κορυφή στα ~1016 cm⁻¹ που φαίνεται να ενισχύεται αυξανόμενης της φόρτισης. Η κορυφή αυτή φαίνεται στα φάσματα του σχήματος 5.15 σε αλληλοεπικάλυψη με την κορυφή στα ~1030 cm⁻¹, όμως διακρίνεται σαφέστερα στα φάσματα των δειγμάτων με υψηλή φόρτιση όπου έχουμε οδηγηθεί στο σχηματισμό περισσότερων πολυμερικών ειδών (καταλύτες TiCr₀V₆ και TiCr₀V₈).

Λόγω του χαμηλού λόγου σήματος/θόρυβο στα φάσματα Raman καταλυτών V₂O₅/TiO₂ δεν είχε καταστεί προηγουμένως δυνατός στη βιβλιογραφία ο διαχωρισμός ξεχωριστής κορυφής που να αποδίδεται στη δόνηση τάσης V=O των πολυμερών άμορφων ειδών. Ωστόσο είχε γίνει υπόθεση για την ύπαρξη κορυφής στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων της 1030 cm⁻¹ από τους Went et. al. [26] η οποία επιβεβαιώνεται στην παρούσα εργασία. Η διαφοροποίηση της θέσης της κορυφής V=O ανάλογα με το αν προέρχεται από μονομερές ή πολυμερές είδος είναι σύμφωνος με ανάλογες παρατηρήσεις σε καταλύτες V₂O₅ υποστηριγμένους σε άλλους φορείς, π.χ. ZrO₂ [37, 39].

Σε μια προσπάθεια να αναλυθούν τα χαρακτηριστικά της δομής των πολυμερικών ειδών επιχειρείται στο σχήμα 5.15 η “αφαίρεση” του φάσματος του φορέα από τα φάσματα των καταλυτών. Έτσι προκύπτει ότι το κέντρο της ευρείας κορυφής τοποθετείται στα ~905 cm⁻¹ στον TiCr₀V₂ καταλύτη και “μετατοπίζεται” σταδιακά στα ~920 cm⁻¹ στους TiCr₀V₆ και TiCr₀V₈ όπου έχει γίνει υπέρβαση της μονοστρωματικής κάλυψης (όπως υποδηλώνει η εμφάνιση της κορυφής των κρυσταλλιτών V₂O₅ στα 994 cm⁻¹).

Σχήμα 5.15: Φάσματα Raman V_2O_5/TiO_2 καταλυτών ($TiCr_0V_x$ με $x=2, 4, 6, 8$) υπό ροή O_2 στους $400^\circ C$ όπως προκύπτουν μετά από αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 . Ακτινοβολία Ar^+ στα 488 nm, ισχύς 55 mW, ρυθμός σάρωσης $0.5-0.03\text{ cm}^{-1}/s$, σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1}

Η σταδιακή εξέλιξη δηλαδή των δομικών χαρακτηριστικών των άμορφων επιφανειακών ειδών σταματά με την κάλυψη του μονοστρώματος. Επιπλέον η κορυφή $V=O$ των πολυμερών στα $\sim 1016\text{ cm}^{-1}$ είναι παρούσα σαν “ώμος” ακόμα και στο φάσμα του $TiCr_0V_2$ καταλύτη στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων της 1026 cm^{-1} . Επίσης, γίνεται σαφές ότι ένα σημαντικό ποσοστό των βαναδικών ειδών βρίσκεται κατανεμημένο στην επιφάνεια ακόμα και του $TiCr_0V_2$, όπου η φόρτιση είναι χαμηλή, υπό μορφή πολυμερικών ειδών. Με αύξηση της φόρτισης ($TiCr_0V_6$) πέρα από την εμφάνιση της 994 cm^{-1} κορυφής των μικροκρυσταλλιτών V_2O_5 (που υποδηλώνει την υπέρβαση του μονοστρώματος) σχηματίζονται περισσότερα πολυμερικά είδη, όπως φαίνεται από την ενίσχυση της κορυφής στα $\sim 1016\text{ cm}^{-1}$ ($V=O$) καθώς και αυτής στα $\sim 920-930\text{ cm}^{-1}$ ($V-O-V$) ενώ φαίνεται να ξεχωρίζει και

μια κορυφή στα $\sim 845 \text{ cm}^{-1}$ που στο φάσμα του TiCr_0V_2 καλύπτεται από τα “φτερά” της 905 cm^{-1} .

Τα φασματικά δεδομένα των σχημάτων 5.14-5.15 μπορούν αν οδηγήσουν σε μια ανάλυση για τον προσδιορισμό της τάξης των σχηματιζόμενων δεσμών μέσω της εμπειρικής εξίσωσης των Hardcastle και Wachs [40], (παρουσιάστηκε αναλυτικά στην παράγραφο 2.7.1) και συνοπτικά περιγράφεται από τις εξισώσεις

$$\nu = 21349 \cdot \exp(-1.9176 \cdot R)$$

$$s(V-O) = \{0.2912 \cdot \ln(21349 / \nu)^{-5.1}\}$$

όπου ν η συχνότητα τάσης της παρατηρούμενης στο φάσμα Raman κορυφής, R το μήκος του δεσμού V-O και $s(V-O)$ η τάξη του δεσμού V-O κατά Pauling.

Η τάξη των αγκυρωτικών δεσμών στις παραμορφωμένες τετραεδρικές μονομερείς ομάδες $\text{O}=\text{V}-(\text{O}-\text{Ti})_3$ μπορεί να υπολογιστεί ως εξής: Θεωρούμε την κορυφή που αποδίδεται στη δόνηση του τελικού $\text{V}=\text{O}$ δεσμού στα $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$. Σύμφωνα με τις εξισώσεις, σε αυτήν αντιστοιχούν 1.89 μονάδες σθένους (valence units) και μήκος δεσμού $1.58 \text{ \AA}$. Για να συμπληρωθεί επομένως το σθένος του βαναδίου που είναι ίσο με 5, απομένουν ~ 3.1 μονάδες σθένους καταναμεμημένες στους υπόλοιπους δεσμούς. Έτσι η τάξη του δεσμού V-O-Ti στα μονομερή επιφανειακά είδη είναι ~ 1 . Ένας V-O-Ti δεσμός με ισχύ δεσμού $\sim 1 \text{ v.u.}$ (3 δεσμοί V-O-Ti), πρέπει να εμφανίζει μια Raman κορυφή στα $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$. Η προτεινόμενη αυτή γεωμετρία φαίνεται στο σχήμα 5.17.

Τα χαρακτηριστικά της μοριακής δομής των πολυμερικών βαναδικών ειδών μπορούν επίσης να αναλυθούν με τη βοήθεια των εξισώσεων των Hardcastle και Wachs που συσχετίζουν την τάξη του δεσμού V-O με τη δονητική συχνότητα. Τα πολυμερικά είδη σχηματίζονται από τετραεδρικές ομάδες VO_4 που συνδέονται μεταξύ τους με κοινές γωνίες. Έτσι, έχει υποστηριχθεί [12, 41] ότι *κάθε άτομο V σε ένα πολυμερικό είδος έχει ένα ελεύθερο $\text{V}=\text{O}$ δεσμό και έναν, δύο ή τρεις δεσμούς V-O-V (με αντίστοιχα δύο, έναν ή κανέναν δεσμό V-O-M όπου M είναι μέταλλο του φορέα M_xO_y) όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:*

Σχήμα 5.16: Ενδεικτικό τμήμα αλυσίδας πολυμερούς όπου φαίνονται άτομα βαναδίου (V) με έναν (1), δυο (2) ή τρεις (3) γέφυρες V-O-V ανά V.

Η αφετηρία της επεξεργασίας αφορά στο “διπλό” δεσμό V=O των πολυμερικών ομάδων στον οποίο αντιστοιχεί η παρατηρούμενη κορυφή στα $\sim 1016 \text{ cm}^{-1}$. Σε αυτόν αντιστοιχεί μια τάξη δεσμού (bond order) ίση με 1.85. Τώρα, ένα διμερές άμορφο επιφανειακό είδος μπορεί να έχει τις ακόλουθες πιθανές διαμορφώσεις A και B, οι οποίες αναπαρίστανται στο σχήμα 5.17.

Όσο αφορά στη διαμόρφωση A, η παρατηρούμενη κορυφή στα $905\text{-}930 \text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται στη δόνηση V-O-V αντιστοιχεί σε τάξη δεσμού (bond order) 1.53-1.60. Επομένως (με παραδοχή για συνολική ισχύ δεσμού κατά Pauling για το V ίση με 5) προκύπτει ότι σε καθέναν από τους αγκυρωτικούς δεσμούς V-O-M αντιστοιχεί τάξη δεσμού ίση με ~ 0.8 με αναμενόμενη (αλλά μη παρατηρούμενη) συχνότητα δόνησης $\sim 585 \text{ cm}^{-1}$.

Η διαμόρφωση B προκύπτει ότι μπορεί να είναι πιθανή μόνο στην περίπτωση, όπου οι δεσμοί V-O-V είναι ασθενέστεροι. Αυτό οφείλεται στο ότι αν έχουμε δύο δεσμούς V-O-V ανά V δεν απομένει “περίσσευμα” τάξης δεσμού για το δεσμό V-O-M εάν η τάξη δεσμού V-O στον V-O-V είναι 1.53-1.60. Αντίθετα, εάν η κορυφή στην περιοχή των 845 cm^{-1} (που είναι στην “περιοχή” V-O-V) αποδοθεί στους δεσμούς V-O-V αυτής της διαμόρφωσης, (με αντίστοιχη τάξη δεσμού 1.37) προκύπτει ότι ο αγκυρωτικός δεσμός V-O-M θα έχει τάξη ~ 0.4 . Αντίστοιχη θα είναι η ανάλυση για ένα τμήμα αλυσίδας με τη διαμόρφωση Γ. Οι δεσμοί V-O των γεφυρών V-O-V είναι πιθανότερο να αντιστοιχούν στην παρατηρούμενη κορυφή στα 845 cm^{-1} (με τάξη δεσμού ~ 1.37) και εναπομένονσα τάξη δεσμού V-O-M ίση με ~ 0.4 ($5 - 1.85 - 2 \times 1.37 = 0.41$).

Από την ανάλυση αυτή προκύπτει ότι είναι ελάχιστα πιθανό έως αδύνατο να υπάρχουν *διδιάστατες* πολυμερικές αλυσίδες δηλαδή με 3 V-O-V ανά V στην επιφάνεια των καταλυτών V₂O₅/TiO₂. Επιπλέον λόγω της μεγαλύτερης έντασης της κορυφής στα 905-930 cm⁻¹ μπορεί να προταθεί ότι η πλειοψηφία των άμορφων πολυμερικών ειδών είναι είτε διμερή είτε ολιγομερή είδη. (δηλαδή ότι είναι μεγάλος ο πληθυσμός των ατόμων V στα οποία αντιστοιχεί ένας δεσμός V-O-V).

Είναι εύλογο ότι το παρατηρούμενο εύρος της φαριδιάς κορυφής 845-930 cm⁻¹ οφείλεται σε μια κατανομή τάξεων δεσμού στις γέφυρες V-O-V των άμορφων πολυμερικών ειδών που με τη σειρά τους δίνουν μια αντίστοιχη κατανομή διαμορφώσεων. Τέλος, η παρατηρούμενη ισχυροποίηση του δεσμού V-O-V αυξανόμενης της φόρτισης, (μετατόπιση από 905 σε 930 cm⁻¹) υποδηλώνει μια αντίστοιχη μείωση της τάξης των αγκυρωτικών V-O-Ti δεσμών αυξανόμενης της φόρτισης. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η παρατηρούμενη μετατόπιση της κορυφής στα ~905 cm⁻¹ προς μεγαλύτερες συχνότητες είχε παρατηρηθεί από τους Went et. al. [26] ενώ στην ίδια εργασία είχε παρατηρηθεί και κορυφή στα ~840 cm⁻¹ σε δείγματα με σχετικά υψηλές φορτίσεις.

Το επόμενο σχήμα (σχήμα 5.17) συγκεντρώνει και κατά κάποιον τρόπο “οπτικοποιεί” τις προτεινόμενες δομές από τους ερευνητές που αναφέρθηκαν καθώς και τις δομές που προτείνει η παρούσα εργασία και συμπεριλαμβάνει τις αντίστοιχες κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα Raman.

1. Went et. al. [9, 26, 29]

2. Wachs et. al. [11, 12, 31-33]

3. Παρούσα εργασία

Σχήμα 5.17: Προτεινόμενες δομές επιφανειακών βαναδικών ειδών σε καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ σε οξειδωτικές συνθήκες καθώς αυξάνεται η φόρτιση του βαναδίου, από βιβλιογραφία αλλά και της παρούσας εργασίας.

Για να ολοκληρωθεί η ανάλυση των φασμάτων Raman των TiCr_0V_x της παρούσας εργασίας, απομένει η αναφορά στην έντονη κορυφή στα δείγματα TiCr_0V_6 και TiCr_0V_8 στα 994cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{V}=\text{O}$ κρυσταλλικού V_2O_5 , απόδειξη πως σε αυτά τα δείγματα ξεπεράστηκε η μονοστρωματική κάλυψη. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, και τα φάσματα XRD των καταλυτών αυτών έδειξαν (ίσως όχι με τόσο μεγάλη ευκρίνεια) το σχηματισμό του κρυσταλλικού V_2O_5 . Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο εφόσον η επιφανειακή πυκνότητα ατόμων βαναδίου, που είναι 10.77 και 18.73 V atoms/nm² στα δείγματα αυτά, ξεπερνά το όριο κάλυψης για το μονόστρωμα, που είναι ~ 7.9 V atoms/nm² σύμφωνα και με τον πίνακα 5.2.

5.2.2.3 Φάσματα Raman σε αναγωγικές (NH_3/N_2) vs (H_2/N_2) συνθήκες.

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστούν τα in situ φάσματα Raman για τους καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (TiCr_0V_x) μετά από έκθεσή τους σε ατμόσφαιρα 2200 ppm NH_3 σε N_2 . Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι να ερευνηθεί η επίδραση της NH_3 , του αναγωγικού μέσου της SCR αντίδρασης, πάνω στη δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών. Προκειμένου να γίνει διαφοροποίηση ανάμεσα στην προσρόφηση της NH_3 πάνω στον καταλύτη και της αναγωγικής της δράσης, θα γίνει σύγκριση των φασμάτων $\text{TiCr}_0\text{V}_x/\text{NH}_3$ με in situ φάσματα Raman των καταλυτών σε ισχυρά αναγωγική ατμόσφαιρα, 4.3% H_2/N_2 .

Στο σχήμα 5.18 παρουσιάζονται τα φάσματα των TiCr_0V_x ($x=0, 2, 4, 6, 8$ % mol) καταλυτών καταγεγραμμένα στους 400°C υπό αέριο μίγμα 2200 ppm NH_3/N_2 (σχήμα 5.18 (a-e)).

Σχήμα 5.18: In situ φάσματα Raman TiCr_0V_x ($x=0, 2, 4, 6, 8$ % mol) καταλυτών σε αναγωγικές συνθήκες 2200 ppm NH_3/N_2 , στους 400°C. Ακτινοβολία Ar^+ στα 488nm, ισχύς 55 mW, ρυθμός σάρωσης 0.5-0.03 cm^{-1}/s , σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1}

Σε μια πρώτη διαπίστωση, γίνεται αντιληπτό ότι υπό την επίδραση της NH_3 και αυξανόμενης της φόρτισης, ελαττώνεται ο λόγος σήματος-προς-θόρυβο (S/N) λόγω ισχυρής απορρόφησης της διεγείρουσας ακτινοβολίας laser από τα δείγματα. Συγκρίνοντας ωστόσο τα φάσματα του σχήματος 5.18 με αυτά του σχήματος 5.14 (υπό οξειδωτικές συνθήκες) γίνονται οι εξής παρατηρήσεις:

(α) το φάσμα 5.18b του καταλύτη TiCr_0V_2 με τη χαμηλή φόρτιση δεν παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές με το φάσμα 5.14b,

(β) αυξανόμενης της φόρτισης η κορυφή στα 1027 cm^{-1} των $\text{V}=\text{O}$ μετατοπίζεται προς χαμηλές συχνότητες στα φάσματα $\text{TiCr}_0\text{V}_x/\text{NH}_3$ σε αντίθεση με την μετατόπιση προς υψηλές συχνότητες στα φάσματα $\text{TiCr}_0\text{V}_x/\text{O}_2$

(γ) αυξανόμενης της φόρτισης, παρουσιάζεται μια απώλεια έντασης της κορυφής των $\text{V}=\text{O}$ στα φάσματα $\text{TiCr}_0\text{V}_x/\text{NH}_3$ και η απώλεια αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η φόρτιση

(δ) δεν εμφανίζεται η κορυφή στα 993 cm^{-1} των κρυσταλλιτών V_2O_5 στα φάσματα των $\text{TiCr}_0\text{V}_6/\text{NH}_3$ και $\text{TiCr}_0\text{V}_8/\text{NH}_3$

(ε) εμφανίζεται μια απώλεια έντασης της φαρδιάς κορυφής των $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ στα $905-930\text{ cm}^{-1}$ και η απώλεια αυτή είναι πιο έντονη όσο αυξάνεται η φόρτιση.

Επιπλέον, για να γίνει πιο αντιληπτή η επίδραση της NH_3 στους καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ παρουσιάζονται στο σχήμα 5.19 τα φάσματα της ίδιας σειράς δειγμάτων μετά όμως από την αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 .

Στα φάσματα του σχήματος 5.19 επιβεβαιώνονται οι ανωτέρω παρατηρήσεις (α)-(ε). Συγκεκριμένα, φαίνεται η μετατόπιση της κορυφής $\text{V}=\text{O}$ από τα 1027 cm^{-1} στον TiCr_0V_2 στα 1024 cm^{-1} στον TiCr_0V_4 , στα 1003 cm^{-1} στον TiCr_0V_6 και στα $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ στον TiCr_0V_8 . Επιπλέον, γίνεται φανερό ότι ενώ όπως φαίνεται στο σχήμα 5.15 η κορυφή $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ μετατοπίζεται από τα 905 στα 930 cm^{-1} με αύξηση της φόρτισης, δεν παρατηρείται κάτι ανάλογο στο σχήμα 5.19.

Σχήμα 5.19: In situ φάσματα Raman TiCr_0V_x ($x=0, 2, 4, 6, 8$ %mol) καταλυτών σε αναγωγικές συνθήκες 2200 ppm NH_3/N_2 , στους 400°C , όπως προκύπτουν μετά από αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 .

Η αμμωνία ενδέχεται να έχει δύο τουλάχιστον επιδράσεις πάνω στους καταλύτες. Αυτήν της χημορρόφησης και αυτήν της αναγωγής του V^{5+} μετά από ενεργοποίησή της. Η χημορρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όξινα κέντρα τύπου Lewis T^{4+} στον φορέα TiO_2 είτε στα συντακτικά ακόρεστα άτομα V του φορέα. Έτσι, όταν η φόρτιση είναι χαμηλή, η αμμωνία εκλεκτικά ροφάται στα όξινα κέντρα Lewis της τιτάνιας αφήνοντας σχεδόν ανεπηρέαστα τα διάσπαρτα άμορφα βαναδικά είδη, εξ ου και δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά το φάσμα του $\text{TiCr}_0\text{V}_2/\text{NH}_3$ από το φάσμα του $\text{TiCr}_0\text{V}_2/\text{O}_2$ (σχήμα 5.18b, σχήμα 5.14b, σχήμα 5.19a, σχήμα 5.15a).

Αυξανομένης της φόρτισης σε 4% ($n_s=5.66 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$) παρατηρείται μια μετατόπιση της κορυφής $\text{V}=\text{O}$ σε χαμηλότερες συχνότητες που ερμηνεύεται ως διαταραχή της δομής των βαναδικών κέντρων από συναρμογή της NH_3 . Στα

δείγματα με μεγαλύτερη φόρτιση παρατηρείται εκτός από την μετατόπιση της κορυφής $V=O$ και μια απώλεια έντασης που ερμηνεύεται με απομάκρυνση οξυγόνου από τις ομάδες $V=O$ και αναγωγή τους. Επιπλέον, με αύξηση της φόρτισης παρατηρείται και απώλεια έντασης των κορυφών $V-O-V$ ενώ δεν εμφανίζεται η κορυφή των κρυσταλλιτών V_2O_5 στα 993 cm^{-1} . Έτσι γίνεται φανερό ότι η ενεργοποίηση της NH_3 για να πραγματοποιήσει αναγωγική δράση ευνοείται από την πυκνή παρουσία βαναδικών κέντρων, με άλλα λόγια η παρουσία δεύτερου γειτονικού βαναδικού κέντρου ευνοεί την αναγωγή του V^{5+} . Αυτό είναι σε συμφωνία με την παρατηρούμενη ευκολία στην επιλεκτικότητα αναγωγής των ειδών που εμφανίζουν κορυφή $V-O-V$ στα 930 cm^{-1} (που όπως αναλύθηκε είναι πιθανότερα διμερή είδη) καθώς και των κρυσταλλιτών V_2O_5 .

Με επανοξείδωση των δειγμάτων (δηλαδή με διακοπή του ρεύματος NH_3/N_2 και τροφοδοσία του ρεύματος O_2 στους $400^\circ C$) αναπαράγονται τα φάσματα του σχήματος 5.14. Σε ότι αφορά στην “επιστροφή” της κορυφής $V=O$ προς υψηλές συχνότητες σε οξειδωτικές συνθήκες, η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι ανάλογη με εκείνη που παρατηρείται όταν απομακρύνεται η υγρασία από το περιβάλλον του καταλύτη με δημιουργία αφυδατικών συνθηκών (dehydrated conditions) οπότε έχουμε άρση της διαταραχής των βαναδικών κέντρων από την NH_3 . Επιπλέον η αποκατάσταση της εντάσεως των λοιπών κορυφών οφείλεται στην επανοξείδωση των βαναδικών κέντρων από το O_2 .

Η συμπεριφορά των δειγμάτων υψηλής φόρτισης σε ατμόσφαιρα NH_3/N_2 είναι παρόμοια με εκείνη που παρατηρείται κατά την αναγωγή των δειγμάτων με H_2 και ερμηνεύεται ως αναγωγή των βαναδικών κέντρων από την NH_3 . Η αναγωγή αυτή δεν είναι εφικτή όταν έχουμε αραιή διασπορά των βαναδικών κέντρων σε αντίθεση με την περίπτωση της αναγωγής με H_2 , οπότε όπως θα δειχθεί παρακάτω, τα δείγματα χαμηλής φόρτισης ανάγονται *πολύ εύκολα*. Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι σε χαμηλές φορτίσεις είναι δύσκολη η ενεργοποίηση της προσροφημένης NH_3 , ένα βήμα απαραίτητο για την αναγωγή ενός βαναδικού κέντρου π.χ. $V=O$. Εύλογα, η ενεργοποίηση ενός μορίου NH_3 συντεταγμένου σε ένα κέντρο $V=O$ απαιτεί την παρουσία ενός δεύτερου τέτοιου είδους σε κοντινή απόσταση. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα διμερή και ολιγομερή είδη προσφέρουν αυτή τη δυνατότητα.

Επίδραση της NH₃ σε χαμηλή θερμοκρασία (100°C). In situ φάσματα Raman.

Η ρόφηση της NH₃ στους καταλύτες V₂O₅/TiO₂ αναμένεται να είναι πιο εκτενής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και κατά συνέπεια πιο εκτενείς αναμένονται οι διαταραχές της δομής των επιφανειακών βαναδικών ειδών. Τα in situ φάσματα Raman φαίνονται στο σχήμα 5.20 και πιστοποιούν το ανωτέρω, ως γεγονός.

Σχήμα 5.20: In situ φάσματα Raman TiCr₀V_x (x=2, 4, 6, 8 % mol) καταλυτών σε αναγωγικές συνθήκες (2200 ppm NH₂/N₂) στους 100°C. Ακτινοβολία Ar⁺ στα 488nm, ισχύς 55mW, ρυθμός σάρωσης 0.5-0.03cm⁻¹/s, σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8cm⁻¹.

In situ φάσματα Raman σε συνθήκες αναγωγής με H₂

Η “αναγωγιμότητα” των καταλυτών TiCr₀V_x εξετάστηκε με χρήση της μεθόδου της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) [42]. Τα TPR προφίλ των καταλυτών έχουν την ίδια μορφή (σχήμα 5.21) αποτελούμενα από μια κύρια κορυφή ακολουθούμενη από έναν “ώμο” σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Σχήμα 5.21: Προφίλ TRP (a) TiO₂ (b) TiCr₀V₂ (c) TiCr₀V₄ (d) TiCr₀V₆ (e) TiCr₀V₈ καταλυτών υπό 5% H₂/Ar

Η έναρξη (onset) κατανάλωσης H₂ μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της φόρτισης, ξεκινώντας κάτω από τους 400°C για τους TiCr₀V₂ και TiCr₀V₄ καταλύτες, ενώ προς υψηλότερες θερμοκρασίες μετατοπίζεται και το μέγιστο στην κορυφή TPR (από 435°C στον TiCr₀V₂ στους 530°C στον TiCr₀V₈) και την ίδια τάση έχει και η θέση της κορυφής-“ώμου”. Η μορφή των TPR προφίλ είναι ενδεικτική της ύπαρξης τουλάχιστον δύο κατηγοριών βαναδικών ειδών ακόμα και στο δείγμα με τη χαμηλότερη φόρτιση:

(α) ειδών με ισχυρή αλληλεπίδραση ενεργού φάσης-φορέα, που κυριαρχούν σε χαμηλές φορτίσεις και ανάγονται ευκολότερα από το H₂

(β) ειδών με ασθενέστερη αλληλεπίδραση ενεργού φάσης-φορέα (πολυμερικών ομάδων με ασθενείς αγκυρωτικούς δεσμούς V-O-Ti) των οποίων η αναγωγή από H_2 ξεκινά σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Η αναγωγή των κρυσταλλιτών V_2O_5 αναμένεται σε ακόμη υψηλότερη θερμοκρασία, είναι άλλωστε γνωστό ότι μη υποστηριγμένο ομογενές (bulk) V_2O_5 ανάγεται γύρω στους $600^\circ C$. Ο ρυθμός αναγωγής μικροκρυσταλλιτών V_2O_5 αυξάνεται με μείωση του πάχους κρυστάλλου V_2O_5 κατά την c διεύθυνση όπως έχουν δείξει οι Roozeboom et. al. [43, 44]. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι από την κατανάλωση H_2 προκύπτει ότι συντελείται πλήρης αναγωγή του V^{5+} σε V^{3+} [42].

Τα in situ φάσματα Raman (σχήμα 5.22) σε ατμόσφαιρα H_2 (4.3% H_2/N_2) στους $400^\circ C$ έρχονται να επιβεβαιώσουν τις παρατηρήσεις των μετρήσεων TPR. Συγκεκριμένα είναι σαφές ότι τα βαναδικά είδη στα δείγματα $TiCr_0V_2$ και $TiCr_0V_4$ ανάγονται πλήρως, όπως φαίνεται από την ολοκληρωτική εξαφάνιση της κορυφής V=O στα 1027 cm^{-1} και από τη σχεδόν πλήρη εξαφάνιση των κορυφών V-O-V σε συμφωνία με τα προφίλ TPR που δείχνουν την έναρξη κατανάλωσης H_2 για $T < 400^\circ C$. Επιπλέον φαίνεται ότι η αναγωγιμότητα από H_2 μειώνεται αυξανόμενης της φόρτισης, σε συμφωνία πάντα με τα προφίλ TPR. Ενδεικτικά, γίνεται αντιληπτό ότι τα μονομερή είδη $[O=V-(O-Ti)_3]$ που είναι σε στενή επαφή με το φορέα ανάγονται πιο εύκολα, ενώ με αύξηση της φόρτισης (και μείωση της τάξης των αγκυρωτικών δεσμών V-O-Ti) έχουμε δυσκολότερη αναγωγή, με τους κρυσταλλίτες V_2O_5 (που απαιτούν υψηλότερη θερμοκρασία για να αναχθούν από H_2) να επιβιώνουν όπως δείχνει η παρουσία της κορυφής στα 993 cm^{-1} στα φάσματα των $TiCr_0V_6$ και $TiCr_0V_8$. Με αύξηση της θερμοκρασίας στους $470^\circ C$ και έκθεση του $TiCr_0V_8$ σε 4.3% H_2 σε N_2 για 1h επιτυγχάνεται η πλήρης αναγωγή των βαναδικών ειδών όπως δείχνει το σχήμα 5.22(e).

Σχήμα 5.22: In situ φάσματα Raman TiCr_0V_x ($x=2, 4, 6, 8$ % mol) καταλυτών σε ισχυρά αναγωγικές συνθήκες, 4.3% H_2/N_2 , στους 400°C (a-d) και στους 470°C (e). Ακτινοβολία Ar^+ στα 488nm, ισχύς 55mW, ρυθμός σάρωσης $0.5\text{-}0.03\text{cm}^{-1}/\text{s}$, σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8cm^{-1} .

5.2.2.4 Φάσματα Raman σε συνθήκες SCR αντίδρασης ($\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$).

Μετά την καταγραφή των φασμάτων των καταλυτών σε ατμόσφαιρα 2200 ppm NH_3/N_2 , στο αέριο ρεύμα προστέθηκαν 2000 ppm NO/N_2 και μετά από έκθεση των καταλυτών στο αέριο ρεύμα $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{N}_2$ για 1h καταγράφηκαν τα in situ φάσματα Raman στην ατμόσφαιρα αυτή ($\text{TiCr}_0\text{V}_x/\text{NH}_3+\text{NO}$). Ακόλουθα, στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας προστέθηκε 2% O_2 και μετά από έκθεση των καταλυτών στο αέριο ρεύμα $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ (μίγμα αντίδρασης SCR) για 1h καταγράφηκαν τα in situ φάσματα Raman σε συνθήκες αντίδρασης ($\text{TiCr}_0\text{V}_x/\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$). Τα φάσματα για όλους τους καταλύτες φαίνονται στο σχήμα 5.23.

Η προσθήκη NO δεν φαίνεται να επιδρά στα φάσματα των καταλυτών που έχουν εκτεθεί σε ατμόσφαιρα NH_3 . Το γεγονός αυτό είναι σύμφωνο με την κρατούσα άποψη για το μηχανισμό της αντίδρασης SCR, σύμφωνα με τον οποίο η NH_3 αντιδρά από μια ισχυρά ροφημένη κατάσταση, ενώ το NO συμμετέχει από την αέρια φάση ή από μια εξαιρετικά ασθενή συνδεδεμένη (weakly bound) κατάσταση [45].

Γενικά, το μονοξείδιο του αζώτου μπορεί να ροφηθεί σε μοριακή μορφή πάνω στον καταλύτη, κυρίως μέσω των κέντρων του φορέα. Σχηματίζει έτσι επιφανειακά νιτρίλια μέσω του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και των μεταλλικών κατιονικών κέντρων. Επίσης μπορεί να οξειδωθεί από τις οξειδικές επιφάνειες σχηματίζοντας πληθώρα ιόντων όπως NO^+ , NO_2^- , NO_2 , NO_2^+ και NO_3^- . Ακόμα μπορεί να δράσει και σαν οξειδωτικό μέσο ανάγοντας τον εαυτό του προς NO^- , $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ καθώς και N_2O και N_2 . Έχει γενικά υποστηριχθεί ότι το NO δεν ροφάται πάνω σε επιφάνεια καλυμμένη με ροφημένη αμμωνία, μιας και αυτή καταλαμβάνει τα Ti^{4+} κέντρα εξ' αιτίας της μεγαλύτερης βασικής ισχύος της ή αν ροφηθεί, η ρόφηση είναι ασθενής [45]. Παρόλα αυτά, οι Ramis et. al. [46] μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου παρατήρησαν το σχηματισμό επιφανειακών νιτριλιδικών (nitrosyl species) ειδών, συναρμοσμένων σε Ti^{4+} κέντρα. Γενικά, οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν ότι το NO ροφάται σε ανηγμένες βαναδικές επιφάνειες, ενώ δεν ροφάται σε οξειδωμένες καταλυτικές επιφάνειες. Σε κάθε περίπτωση όμως, είτε αν το NO οξειδώνεται είτε αν ανάγεται, η ρόφηση στην καταλυτική επιφάνεια είναι ασθενής στη θερμοκρασία της SCR αντίδρασης ($\sim 400^\circ\text{C}$), ειδικότερα παρουσία αμμωνίας.

Σχήμα 5.23: In situ φάσματα Raman καταλυτών TiCr₀V_x (2, 4, 6, 8% mol V₂O₅) σε συνθήκες O₂, NH₃/N₂, NH₃/NO/N₂, NH₃/NO/O₂/N₂ και επανοξείδωση με O₂ στους 400°C. Ακτινοβολία Ar⁺ στα 488nm, ισχύς 55mW, ρυθμός σάρωσης 0.5-0.03cm⁻¹/s, σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8cm⁻¹.

Επίδραση του αερίου μίγματος της αντίδρασης ($\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$), επαναφέρει τις σχετικές εντάσεις των κορυφών των μονομερών και πολυμερικών βαναδικών ειδών σχεδόν στην αρχική τους κατάσταση, σε παρόμοιες με αυτές των οξειδωτικών συνθηκών. Είναι φανερό ότι το αέριο οξυγόνο, γνωστός επιταχυντής της SCR αντίδρασης, επανοξειδώνει τα βαναδικά είδη επαναφέροντας τον καταλύτη στην αρχική του κατάσταση, μειώνοντας δραστικά την έκταση της αλληλεπίδρασης της NH_3 με τα επιφανειακά βαναδικά είδη, σε μόνιμη κατάσταση. Τέλος, μετά κάθε καταλυτικό κύκλο καταγράφεται ένα φάσμα υπό καθαρό οξυγόνο, για να εξεταστεί η πλήρης αποκατάσταση του καταλύτη στην αρχική οξειδωμένη του κατάσταση.

Η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης θα γίνει παρακάτω, μετά την παράθεση και των αποτελεσμάτων πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας. Μπορεί όμως να υποστηριχθεί εδώ ότι σημαντικό βήμα του καταλυτικού κύκλου φαίνεται να αποτελεί η ρόφηση της αμμωνίας και η ενεργοποίησή της που φαίνεται να διευκολύνεται από την “παρουσία” “γειτονικών” ατόμων V ενισχύοντας την άποψη για μηχανισμό διπλής θέσης (dual-site mechanism).

5.2.2.5 Επίδραση υδρατμών στη μοριακή δομή καταλυτών V_2O_5/TiO_2 σε θερμοκρασίες 100-400°C.

Η επίδραση της παρουσίας υδρατμών στην ενεργότητα και αποτελεσματικότητα καταλυτών έχει αποτελέσει αντικείμενο έντονου ενδιαφέροντος, καθώς οι υδρατμοί μπορεί να είναι παρόντες είτε ως προϊόν της αντίδρασης είτε ως συστατικό του αερίου τροφοδοσίας.

Όπως αναφέρθηκε, σε συνθήκες περιβάλλοντος τα στρώματα των οξειδίων των μετάλλων που είναι υποστηριγμένα σε οξειδικούς φορείς (oxide supports) υφίστανται μια εκτεταμένη ενυδάτωση, με την υγρασία να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μοριακές δομές των μεταλλοξειδικών φάσεων της επιφάνειας. Σε υδατικό περιβάλλον, ο φορέας/οξείδιο ισορροπεί στο pH εκείνο που οδηγεί σε μηδενικό φορτίο επιφάνειας (point zero surface charge $-pzc$) ή ισοηλεκτρικό σημείο. Μελέτες με φασματοσκοπία Raman έδειξαν ότι οι μοριακές δομές υποστηριγμένων καταλυτών οξειδίων βαναδίου, ρηνίου, νιοβίου, χρωμίου και μολυβδαινίου σε περιβάλλον υγρασίας σχετίζονται άμεσα με το pH της επιφάνειας στο pzc και το εξεταζόμενο σύστημα, τα ενυδατωμένα μεταλλοξείδια της επιφάνειας μπορεί να υφίστανται ως απομονωμένα ή πολυμερισμένα πολυανιόντα.

Σε *in situ* συνθήκες, η προσροφημένη υγρασία εκροφείται (λόγω της θέρμανσης) και τα στρώματα των μεταλλοξειδίων της επιφάνειας αφυδατώνονται. Οι μοριακές δομές των επιφανειακών μεταλλοξειδίων αλλάζουν ριζικά σε συνθήκες αφυγραντικές γιατί το pH της επιφάνειας είναι σημαντικό μόνο σε υδατικό περιβάλλον ή σε συνθήκες που επιτρέπουν τη δημιουργία υδατικού φιλμ.

Ωστόσο, πολύ λιγότερα είναι γνωστά για την επίδραση των υδρατμών σε καταλυτικές διεργασίες και είναι απαραίτητη η διερεύνηση σε θεμελιώδες επίπεδο για την κατανόηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας σε υποστηριγμένους καταλύτες μεταλλοξειδίων σε οξειδικούς φορείς σε υψηλές θερμοκρασίες [47, 48]. Για παράδειγμα, η παρουσία των υδρατμών μπορεί να επηρεάσει (α) την έκταση της “υδροξυλίωσης” της επιφάνειας, (β) την κατανομή όξινων θέσεων τύπου Brønsted ή Lewis στην επιφάνεια και (γ) την ίδια τη δομή των μεταλλοξειδίων της επιφάνειας με διαταραχές ή με πλήρη αναμόρφωση της δομής. Είναι αυτονόητο ότι τέτοιες αλλαγές μπορεί να έχουν από μικρές έως και δραματικές επιπτώσεις στις καταλυτικές ιδιότητες. Ποια είναι λοιπόν η επίδραση των υδρατμών στη μοριακή

δομή των καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες; Αυτή η πληροφορία αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ερμηνεία των *in situ* φασμάτων Raman σε διεργασίες όπου το H_2O είναι ένα από τα προϊόντα της υπό μελέτη αντίδρασης.

Στο σχήμα 5.24 φαίνονται τα *in situ* φάσματα Raman για τους καταλύτες TiCr_0V_x σε ατμόσφαιρα που περιέχει 8% $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$. Αρχικά το κάθε δείγμα θερμαίνεται στους 400°C υπό ροή $\text{O}_{2(\text{g})}$ και στη συνέχεια καταγράφεται το *in situ* φάσμα Raman σε αφυδατικές οξειδωτικές συνθήκες. Στη συνέχεια η ροή του O_2 μειώνεται σε 2% κ.ο. εξισορροπημένο σε N_2 , ενώ το αέριο ρεύμα του N_2 “περνά” μέσα από τα τρία διαδοχικά θερμοστατημένα δοχεία τριπλά απεσταγμένου H_2O όπου και εμπλουτίζεται με 8% $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$. Τα αέρια ρεύματα του O_2 και του εμπλουτισμένου με υδρατμούς N_2 συνενώνονται ακριβώς πριν την είσοδό τους στον φούρνο Raman. Η διαδικασία περιγράφηκε αναλυτικά στα εδάφια 4.2.1 και 4.2.3. Ο εξεταζόμενος λοιπόν καταλύτης εκτίθεται στο αέριο αυτό ρεύμα για 30 min και ακολουθεί η καταγραφή του *in situ* φάσματος Raman διαδοχικά στους 400, 250, 150 και 100°C με έκθεση του καταλύτη στο αέριο ρεύμα για 30 min σε κάθε θερμοκρασία. Η επίδραση της παρουσίας υδρατμών θα καθοριστεί από τη σύγκριση των φασμάτων Raman σε αφυδατικές οξειδωτικές συνθήκες με τα αντίστοιχα που ελήφθησαν με παρουσία υδρατμών.

Στους 400°C δεν φαίνεται να υπάρχει επίδραση των υδρατμών στα οξοβαναδικά είδη της επιφάνειας. Τόσο οι θέσεις όσο και οι σχετικές εντάσεις καθώς και οι μορφές των κορυφών παραμένουν αναλλοίωτες. Έτσι, τουλάχιστο όσο αφορά τη μοριακή δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών (κρυσταλλικών και άμορφων) δε φαίνεται να υπάρχει κάποια επίδραση των υδρατμών σε υψηλές θερμοκρασίες (400°C). Ωστόσο, επίδραση των υδρατμών (από κινητική άποψη) μπορεί να υπάρχει στην ταχύτητα ή/και την απόδοση της SCR αντίδρασης, αφού το H_2O αποτελεί ένα από τα προϊόντα της.

Σχήμα 5.24: In situ φάσματα Raman καταλυτών TiCr_0V_x (2, 4, 6, 8 % mol V_2O_5) κατά την επίδραση υγρασίας (8% H_2O /2% O_2 / N_2) σε θερμοκρασίες 400-100°C. Συμπεριλαμβάνεται και το φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη στους 400°C για σύγκριση. Ακτινοβολία Ar^+ στα 488 nm, ισχύς 55 mW, ρυθμός σάρωσης 0.1-0.07 cm^{-1}/s , σταθερά χρόνου 4-6 s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1}

Στους 250°C όμως γίνεται ήδη ορατή η επίδραση των υδρατμών στη δομή. Η επίδραση αυτή εκδηλώνεται στο φάσμα του TiCr_0V_2 καταλύτη με ελαφρά διαπλάτυνση και μείωση έντασης για την κορυφή των V=O στα 1026 cm^{-1} και σαν μικρή μετατόπιση προς χαμηλότερες συχνότητες σε συνδυασμό και με διαπλάτυνση για τους TiCr_0V_4 , TiCr_0V_6 και TiCr_0V_8 καταλύτες. Για τους δύο τελευταίους δε, η διαπλάτυνση αυτή συνοδεύεται με “πέραςμα” της εν λόγω κορυφής κάτω από τα “φτερά” της κορυφής των κρυσταλλιτών V_2O_5 στα 993 cm^{-1} . Η κορυφή των κρυσταλλιτών V_2O_5 φαίνεται ελαφρά ενισχυμένη, γεγονός που θα συζητηθεί παρακάτω.

Η επίδραση των υδρατμών στη μοριακή δομή των καταλυτών είναι πολύ πιο έντονη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στους 100°C, η κορυφή των V=O του TiCr_0V_2 έχει ουσιαστικά αντικατασταθεί από νέα φαρυδιά κορυφή στα 993 cm^{-1} . Στα υπόλοιπα δείγματα υψηλότερης φόρτισης η κορυφή των V=O σταδιακά διαπλάτνεται και μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, περνώντας από τα $\sim 1022\text{ cm}^{-1}$ για 150°C στα $\sim 1018\text{ cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία 100°C για τον καταλύτη TiCr_0V_4 . Στα δείγματα TiCr_0V_6 και TiCr_0V_8 η κορυφή αυτή “περνάει” κάτω από τα “φτερά” της –ενισχυμένης– κορυφής των κρυσταλλιτών V_2O_5 που μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες (996 cm^{-1}).

Είναι εμφανές ότι από ενδιάμεσες θερμοκρασίες (250°C), ξεκινά η αλληλεπίδραση προσροφημένων μορίων H_2O με τα επιφανειακά βαναδικά είδη μέσω δεσμών υδρογόνου με τις ομάδες V=O προκαλώντας πιθανότατα αρχικά μικρές μετατοπίσεις στη συχνότητα δόνησης V-O . Η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί την προσρόφιση πολύ περισσότερων μορίων H_2O και οι επιφανειακές οξοβαναδικές ομάδες συναρμόζονται έτσι σε πολύ μεγαλύτερη έκταση με μόρια H_2O . Επιπλέον, στο δείγμα χαμηλής φόρτισης υπάρχει η πρόσθετη δυνατότητα αλληλεπίδρασης μορίων νερού με υδροξυλομάδες της επιφάνειας (διαθέσιμες στο δείγμα TiCr_0V_2 του οποίου η κάλυψη είναι πολύ χαμηλότερη του μονοστρώματος) σε γειτονικές θέσεις με τα επιφανειακά βαναδικά είδη, γεγονός που επίσης συμβάλλει στη διαταραχή των δεσμών V=O μέσα στα είδη αυτά. Με τον τρόπο αυτό ευνοείται μιας μορφής “κατακλυσμός” της επιφάνειας του TiCr_0V_2 με μόρια H_2O που οδηγούν τελικά στη διαλυτοποίηση των βαναδικών ειδών με αποτέλεσμα η μοριακή δομή τους να προσομοιάζει αυτή των βαναδικών ειδών σε ενυδατωμένες επιφάνειες (δηλαδή δεκαβαναδικά είδη, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ με V=O δεσμό στα 990 cm^{-1}) εξαιτίας του σχηματισμού υμενίου υγρασίας.

Από τα ανωτέρω φαίνεται ότι τα μόρια του νερού επιδρούν στη μοριακή δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών σε θερμοκρασίες κάτω των 250°C με την ποσότητα της επιφανειακά προσροφημένης υγρασίας να αυξάνεται και να εντείνει την επιρροή της σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, η συναρμογή των μορίων νερού με τα επιφανειακά οξοβαναδικά είδη (μέσω δεσμών υδρογόνου) ή/και με τα επιφανειακά υδροξύλια του οξειδικού φορέα σε φορτίσεις κάτω του μονοστρώματος, μετατοπίζει τη συχνότητα Raman της κορυφής V=O σε χαμηλότερες συχνότητες. Η δημιουργία επιφανειακού υμενίου υγρασίας οδηγεί στη διαλυτοποίηση των επιφανειακών βαναδικών ειδών και σε σχηματισμό δεκαβαναδικών ομάδων. Άρα, εκτεταμένη ενυδάτωση της επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε υδρόλυση και των αγκυρωτικών δεσμών V-O-Ti. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες $\geq 250^\circ\text{C}$ δεν πραγματοποιείται τέτοια υδρόλυση σε παρατηρήσιμη έκταση και τα επιφανειακά βαναδικά είδη επιδεικνύουν σταθερότητα.

Στα δείγματα όπου η φόρτιση είναι υψηλή ή/και πέρα του μονοστρώματος δεν υπάρχουν διαθέσιμα υδροξύλια στον φορέα καθώς αυτά έχουν “τιτλοδοτηθεί” από το επιφανειακό στρώμα των άμορφων οξοβαναδικών ειδών και τα μόρια νερού αλληλεπιδρούν με τα επιφανειακά βαναδικά είδη.

Η ευρεία κορυφή με κέντρο στη περιοχή συχνοτήτων 905-930 cm^{-1} των γεφυρωτικών δεσμών V-O-V (της οποίας η θέση μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες σε αφυδατικές οξειδωτικές συνθήκες με αύξηση της φόρτισης (σχήματα 5.14 και 5.15), δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία υδρατμών, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην ευρύτητά της (σχετικά με την πιο οξεία κορυφή στα 1022-1031 cm^{-1} των δονήσεων V=O). Ωστόσο, πειράματα ισοτοπικής αντικατάστασης με ^{18}O [49] έδειξαν ότι όχι μόνο το οξυγόνο των τελικών δεσμών V=O αλλά και αυτό των γεφυρών V-O-V υπόκειται σε εύκολη αντικατάσταση με το οξυγόνο των μορίων νερού σε υψηλές θερμοκρασίες (300°C). Είναι αξιοσημείωτο ότι ενώ το ^{18}O στις θέσεις V= ^{18}O και V- ^{18}O -V αντικαθίσταται εύκολα από ^{16}O ύστερα από επίδραση $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ στους 300°C, δεν συμβαίνει το ίδιο με επίδραση $^{16}\text{O}_2$ [49]. Η προέλευση αυτής της διαφορετικής συμπεριφοράς του οξυγόνου μεταξύ H_2O και O_2 σχετίζεται με τη δυνατότητα των μορίων H_2O να ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα των θέσεων V=O, V-O-V και V-O-Ti. Η επίδραση των μορίων H_2O στη μοριακή δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών μπορεί να φανεί πολύ πιο καθαρά στο σχήμα 5.25 που δείχνει τα φάσματα του καταλύτη TiCr_0V_2 (με

τη χαμηλή φόρτιση $2.5 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$) ύστερα από αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 . Έτσι, ενώ στους 400°C δε φαίνεται να υπάρχει επίδραση των μορίων H_2O στη μοριακή δομή, στους 250°C η κορυφή του $\text{V}=\text{O}$ έχει χάσει μέρος της έντασής της και έχει μετατοπιστεί κατά 3 cm^{-1} στα 1024 cm^{-1} ενώ στους 100°C έχει ουσιαστικά αντικατασταθεί από μια ασθενή ευρεία κορυφή στα 993 cm^{-1} που αποδίδεται στα “διαλυτοποιημένα” δεκαβαναδικά είδη.

Σχήμα 5.25: In situ φάσματα Raman καταλύτη TiCr_0V_2 κατά την επίδραση υγρασίας ($8\%\text{H}_2\text{O}/2\%\text{O}_2/\text{N}_2$) σε θερμοκρασίες $400\text{-}100^\circ\text{C}$, όπως προκύπτουν μετά από αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 . Συμπεριλαμβάνεται και το αντίστοιχο φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη.

Είναι αξιοσημείωτο ότι στο σχήμα αυτό φαίνεται και η διαταραχή των δεσμών V-O-V : στους 100°C η κορυφή αυτή έχει μετατοπισθεί κατά $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ στα 920 cm^{-1} , ενώ φαίνεται να έχει ενισχυθεί σε ένταση. Και οι δύο παρατηρήσεις που αφορούν στην κορυφή αυτή είναι σύμφωνες με το σενάριο της αύξησης του βαθμού πολυμερισμού λόγω της δημιουργίας των δεκαβαναδικών ειδών $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ που συνοδεύεται από υδρόλυση των δεσμών V-O-Ti και έχει ως συνέπεια την

ισχυροποίηση των δεσμών V-O-V. Θεωρητικοί υπολογισμοί DFT [50] είναι σε συμφωνία με το σενάριο αυτό, δείχνοντας ότι τα άτομα υδρογόνου συνδέονται κατά προτίμηση μέσω δεσμών H με άτομα οξυγόνου που συνδέονται σε ένα άτομο βαναδίου (V=O), παρά με άτομα οξυγόνου συναρμοσμένα με περισσότερα άτομα βαναδίου (V-O-V).

Συμπερασματικά, η παρουσία υδρατμών οδηγεί σε αλληλεπιδράσεις των μορίων H₂O με τα οξυγόνα των οξειδωμένων επιφανειακών βαναδικών ειδών μέσω δεσμών υδρογόνου, αλλά οι δομικοί μετασχηματισμοί συμβαίνουν σε θερμοκρασίες κάτω των 250°C. Η αλληλεπίδραση ωστόσο αυτή των μορίων H₂O με τα άτομα οξυγόνου των επιφανειακών βαναδικών ειδών έχει *άμεσες* συνέπειες στη λειτουργία των καταλυτών. Η δυνατότητα των μορίων H₂O να αλληλεπιδρούν με τα βαναδικά είδη σε υψηλές θερμοκρασίες σημαίνει ότι ροφούνται ανταγωνιστικά με τα αντιδρώντα (NH₃) ή ακόμα ότι καταλαμβάνουν θέσεις ρόφησης στη διάρκεια των αντιδράσεων. Πριν κλείσει η ενότητα αυτή αξίζει να σχολιασθεί η συμπεριφορά της κορυφής των κρυσταλλιτών V₂O₅ στα 993 cm⁻¹ στα φάσματα του σχήματος 5.24. Η παρατηρούμενη μετατόπιση στα 996 cm⁻¹ και η σημαντική αύξηση της έντασης της κορυφής V=O των κρυσταλλιτών V₂O₅, είναι αποκλειστικά αποτέλεσμα της θερμοκρασίας. Είναι γνωστό ότι [51] το κρυσταλλικό V₂O₅ (σε bulk μορφή) παρουσιάζει μια αύξηση στην οπτική απορρόφηση με αύξηση της θερμοκρασίας, που αποδίδεται σε απώλεια οξυγόνου και δημιουργία μη στοιχειομετρικών οξειδίων. Η αύξηση της οπτικής απορρόφησης είναι σημαντική όταν αυτή είναι στη (ή κοντά στη) συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα απώλεια της έντασης του σήματος Raman κυρίως λόγω της μείωσης του “ βάθους δειγματοληψίας”. Για τα διεσπαρμένα άμορφα οξοβαναδικά είδη δεν έχει παρατηρηθεί κάτι ανάλογο [51] όπως διαπιστώνεται και στην παρούσα εργασία. Η θερμοκρασία επιδρά επίσης στη θέση της κορυφής Raman με τρόπο που να μετατοπίζει τη θέση των κορυφών για τα κρυσταλλικά αλλά και για τα άμορφα οξείδια προς χαμηλότερες συχνότητες με αύξηση της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε θερμική “διαστολή” και αλλαγές στους πληθυσμούς των δονητικών ενεργειακών επιπέδων με αύξηση της θερμοκρασίας. Στο σχήμα 5.26 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην κορυφή V=O του κρυσταλλικού V₂O₅ για τον καταλύτη TiCr₀V₈ σε ατμόσφαιρα O₂. Με αύξηση της θερμοκρασίας από 100 σε 400°C η κορυφή χάνει ένταση και μετατοπίζεται από τα 996 στα 993 cm⁻¹.

Σχήμα 5.26: Καταλύτης $\text{TiCr}_{0.8}\text{V}_8$. Επίδραση της θερμοκρασίας στην κορυφή $\text{V}=\text{O}$ των κρυσταλιτών V_2O_5 .

5.2.2.6 Επίδραση διοξειδίου του θείου στη μοριακή δομή των καταλυτών V_2O_5/TiO_2 . In situ φασματοσκοπία Raman υπό $SO_2/O_2/N_2$.

Η οξείδωση του διοξειδίου του θείου προς σχηματισμό τριοξειδίου, είναι ανεπιθύμητη κατά την SCR αντίδραση. Και αυτό γιατί το χρησιμοποιούμενο για την αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου αναγωγικό μέσο, η αμμωνία, αντιδρά με το τριοξείδιο του θείου σε θερμοκρασίες κάτω των $250^{\circ}C$ σχηματίζοντας θειικά άλατα του αμμωνίου. Αυτά “μπλοκάρουν” τους πόρους του καταλύτη απενεργοποιώντας τον, ενώ επιπροσθέτως καταστρέφουν τους εναλλάκτες θερμότητας που ακολουθούν κατά τη διαδικασία απονίτρωσης των απαερίων [52]. Το πρόβλημα δε που παρουσιάζεται είναι τόσο σοβαρό, ώστε έχει τεθεί ένα άνω όριο για τη συγκέντρωση εξόδου του SO_3 από τον SCR αντιδραστήρα, που αντιπροσωπεύει μετατροπή του SO_2 της τάξης του 1-2%. Ένας καταλύτης ικανός να περιορίσει την οξείδωση του διοξειδίου του θείου θα επέτρεπε την πραγματοποίηση της SCR αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους περίπου $400^{\circ}C$ που είναι σήμερα, χωρίς το φόβο σχηματισμού των θεικών αμμωνιακών αλάτων. Παρόλο λοιπόν τον σημαντικό ρόλο της οξείδωσης του SO_2 κατά την SCR αντίδραση, λίγες εργασίες έχουν ασχοληθεί με τη μελέτη της αντίδρασης αυτής σε κινητικό επίπεδο καθώς και σε επίπεδο μοριακής δομής των χρησιμοποιούμενων καταλυτών. Εξαίρεση αποτελούν οι καταλύτες *υγρής υποστηριγμένης φάσης*, για τους οποίους θα αναφερθούμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 6. Οι Svachula et. al. [53] πρότειναν ότι τα ενεργά καταλυτικά κέντρα για την οξείδωση του SO_2 σε βαναδικούς καταλύτες υποστηριγμένους σε στερεά οξείδια είναι διμερή βαναδικά είδη με θεικούς συναρμοστές, όπως και στους καταλύτες *υγρής υποστηριγμένης φάσης*. Δεν υπήρξαν όμως φασματοσκοπικά αποτελέσματα που να υποστηρίξουν την άποψη αυτή. Είναι πράγματι αξιοπερίεργο ότι δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία μελέτες με in-situ φασματοσκοπία Raman που να αφορούν στη διερεύνηση της δομής οποιουδήποτε τύπου καταλύτη σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του θείου. Είναι αυτονόητο ότι μια τέτοια μελέτη θα συνεισέφερε στη διασαφήνιση της επίδρασης του SO_2 στη δομή των καταλυτών. Η μελέτη δε αυτή, αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της παρατηρούμενης *θετικής επίδρασης* που έχει η παρουσία του SO_2 στην ειδική ενεργότητα (TOF) των καταλυτών V_2O_5/TiO_2 στην SCR αντίδραση σε χαμηλές φορτίσεις [54]. Έχει αναφερθεί [52] ότι η ρόφηση και η οξειδωτική ρόφηση

του SO₂ πάνω στο TiO₂ οδηγεί στη δημιουργία επιφανειακών θεικών ειδών. Το ίδιο συμβαίνει και στην επιφάνεια καταλυτών V₂O₅/TiO₂ χαμηλής φόρτισης, όπου δηλαδή υπάρχει “διαθέσιμος” φορέας TiO₂ και με βάση το σενάριο αυτό ερμηνεύτηκε η θετική επίδραση της παρουσίας του SO₂ στον ειδικό ρυθμό (TOF) της SCR αντίδρασης σε χαμηλές φορτίσεις (ενώ σε ενδιάμεσες φορτίσεις καθώς και σε ψηλότερες φορτίσεις έως και τη μονοστρωματική κάλυψη δεν υπήρχε καμία επίδραση στις τιμές TOF) [54].

Έχει δειχθεί ότι [55] οι θεικές ομάδες που σχηματίζονται με τη ρόφηση και την οξειδωτική ρόφηση του SO₂ μετατρέπονται σε ισχυρά όξινες θέσεις τύπου Brønsted υπό παρουσία H₂O_(g) αυξάνοντας τις διαθέσιμες θέσεις για ρόφηση και ενεργοποίηση της αμμωνίας και κατά συνέπεια αυξάνοντας τον SCR ρυθμό.

Στο σχήμα 5.27 φαίνεται η επίδραση του SO₂ στα *in-situ* φάσματα Raman (στους 400°C) των καταλυτών TiCr₀V₂ (A) με χαμηλή επιφανειακή πυκνότητα 2.48 V/nm² και TiCr₀V₆ (B) με επιφανειακή πυκνότητα μεγαλύτερη του μονοστρώματος (10.77 V/nm²). Τα *in situ* φάσματα των οξειδωμένων καταλυτών (5.27 Aa και 5.27Ba) παρατίθενται για σύγκριση με τα φάσματα σε ατμόσφαιρα SO₂/N₂ (5.27Ab) και SO₂/O₂/N₂ (5.27Ac και 5.27Bb).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα έχουν εκτεθεί στις αντίστοιχες αέριες ατμόσφαιρες για πολλές ώρες λόγω της αναφερόμενης [56] σχετικής βραδύτητας για αποκατάσταση μόνιμης κατάστασης κατά τη διάρκεια οξείδωσης του SO₂ σε καταλύτες V₂O₅/TiO₂, βραδύτητα που πρέπει να σχετίζεται με αργή αποκατάσταση κάποιου επιφανειακού θεικού είδους στην επιφάνεια, σύμφωνα με τα ανωτέρω.

Η εξέταση των φασμάτων αποκαλύπτει ότι η παρουσία του SO₂ ή/και του μίγματος SO₂/O₂ προκαλεί διαταραχές στη μοριακή δομή των οξοβαναδικών επιφανειακών άμορφων ειδών του καταλύτη TiCr₀V₂ (με επιφανειακή πυκνότητα 2.47 V/nm²) που εκδηλώνονται με μετατόπιση της κορυφής V=O από τα 1026 στα 1031 cm⁻¹. Η φαρδιά κορυφή των γεφυρωτικών μορφών V-O-V δεν φαίνεται να επηρεάζεται (αν και αυτό είναι δύσκολο να διαπιστωθεί λόγω της ευρύτητάς της).

Σχήμα 5.27: In situ φάσματα Raman καταλυτών Α. TiCr_0V_2 και Β. TiCr_0V_6 κατά την επίδραση (α) καθαρού οξυγόνου, (β) διοξειδίου του θείου (2000 ppm SO_2/N_2) και (γ) τριοξειδίου του θείου (2000 ppm $\text{SO}_2/2\%$ κ.ο. O_2/N_2) σε θερμοκρασία 400°C . Ακτινοβολία Ar^+ στα 488nm, ισχύς 55mW, ρυθμός σάρωσης $0.1\text{-}0.07\text{cm}^{-1}/\text{s}$, σταθερά χρόνου 4-6s, διακριτική ικανότητα 8cm^{-1}

Σε αντίθεση με τον καταλύτη TiCr_0V_2 , ο TiCr_0V_6 (με επιφανειακή πυκνότητα 10.77 V/nm^2) παρουσιάζει μια αξιοσημείωτη σταθερότητα (τουλάχιστον σε ότι αφορά τα χαρακτηριστικά μοριακής δομής που σχετίζονται με τη κορυφή $\text{V}=\text{O}$ στα 1030 cm^{-1} και την ευρεία κορυφή $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ στα 920 cm^{-1}). Το φάσμα του TiCr_0V_6 δεν αλλάζει ακόμα και μετά από 20ωρη έκθεση στις ατμόσφαιρες που περιέχουν SO_2 . Το σχήμα 5.28 δείχνει τα in situ φάσματα Raman του καταλύτη TiCr_0V_2 σε ατμόσφαιρες O_2 (α), SO_2 (β) και SO_2/O_2 (γ) στους 400°C μετά από την αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 . Οι παρατηρήσεις στο σχήμα αυτό επιβεβαιώνουν τις παραπάνω διαπιστώσεις περί:

Σχήμα 5.28: In situ φάσματα Raman υπό επίδραση ατμόσφαιρας O_2 , SO_2 και SO_2/O_2 για τον καταλύτη $TiCr_0V_2$ στους $400^\circ C$, όπως αυτά προκύπτουν μετά από αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 . Στο ένθετο του σχήματος φαίνεται σε μεγέθυνση η περιοχή $950-1150\text{ cm}^{-1}$.

(α) σταδιακής μετατόπισης της κορυφής $V=O$ από τα 1026 στα 1031 cm^{-1} όπως φαίνεται και στο ένθετο του σχήματος 5.28 και

(β) σχετικής σταθερότητας της ευρείας κορυφής $V-O-V$ που παρουσιάζεται σταθερή ως προς τη θέση αλλά ενισχυμένη σε ένταση σε σχέση με την κορυφή στα $1026-1031\text{ cm}^{-1}$.

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να αναφερθούμε στα συμπεράσματα των Dunn et. al [52] των οποίων η μελέτη ενεργότητας καταλυτών V_2O_5/TiO_2 για την οξείδωση του SO_2 έδειξε μια πολύ χαμηλή ενεργότητα των καταλυτών (από 5×10^{-5} έως 10^{-4} s^{-1} στους $400^\circ C$). Οι Dunn et. al [52] καταλήγουν στο ότι για την αντίδραση οξείδωσης

του SO₂ δεν είναι “dual-site” (V-O-V) το ενεργό κέντρο, αναφέροντας ότι σε μια τέτοια περίπτωση θα παρατηρούσαν αυξητική τάση των τιμών TOF vs επιφανειακής πυκνότητας n_s, τουλάχιστον σε κάποια περιοχή n_s. Μη διαπιστώνοντας συσχέτιση της θέσης της V=O κορυφής με την ενεργότητα, συμπεραίνουν ότι το SO₂ ροφάται και συναρμόζεται πάνω στον αγκυρωτικό V-O-Ti δεσμό και κατά συνέπεια ο καταλυτικός κύκλος περιλαμβάνει το οξειδοαναγωγικό βήμα V⁵⁺ ↔ V³⁺ όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.29. Επιπλέον “υπογραμμίζουν” το συμπέρασμα αυτό αναφέροντας (κάπως “άτσαλα” κατά τη γνώμη μας) ότι οι τιμές TOF vs n_s είναι περίπου σταθερές. “Διαβάζοντας” όμως τα δικά τους δεδομένα, εμείς παρατηρούμε ότι οι τιμές TOF μειώνονται και μάλιστα με μια σταδιακή μικρή συστηματική μείωση αυξανόμενης της φόρτισης (για φορτίσεις κάτω του μονοστρώματος).

Σχήμα 5.29: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση οξείδωσης του SO₂ σε υποστηριγμένους βαναδικούς καταλύτες [από αναφορά 52]. Η αντίδραση γίνεται πιθανώς μέσω ενός (V⁵⁺)SO₂-ads ή ενός (V³⁺)SO₃-ads ενδιάμεσου είδους.

Η παρατήρηση αυτή ουσιαστικά προσθέτει περισσότερο κύρος στο συμπέρασμά τους, διότι για φορτίσεις κάτω του μονοστρώματος μειώνεται (με αύξηση της φόρτισης) το πλήθος των αγκυρωτικών δεσμών V-O-Ti ανά άτομο V και εφόσον τα κέντρα V-O-Ti είναι τα ενεργά κέντρα της οξείδωσης του SO₂, θα είναι αναμενόμενη μια κάμψη στις τιμές TOF (ενεργότητα ανά mol V) με αύξηση της φόρτισης. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν ότι δεν αναμένεται ιδιαίτερα μεγάλος βαθμός πολυμερισμού των οξοβαναδικών ειδών (βλέπε 5.2.2.2), κάτι που δικαιολογεί και τη μικρή μείωση των τιμών TOF vs n_s που

παρατηρούν οι Dunn et. al. [52]. Η μικρή ενεργότητα των καταλυτών V_2O_5/TiO_2 για την οξειδωση του SO_2 αποδίδεται στην έλλειψη των επιφανειακών βαναδικών θέσεων που είναι ικανές να ροφήσουν SO_2 και να υποστούν οξειδοαναγωγικούς κύκλους σε συνθήκες αντίδρασης (μικρή “πιθανότητα” ρόφησης). Επιπλέον, ενισχυτικά στην άποψη αυτή, έρχεται να προστεθεί η παρατήρηση των Kiljstra et .al. [57] που μέτρησαν ότι μόνο το 0.4% των επιφανειακών βαναδικών θέσεων προσροφά ένα μόριο SO_2 κατά την οξειδωτική ρόφηση SO_2 σε μονοστρωματικό καταλύτη V_2O_5/TiO_2 ($\sim 8 \text{ V/nm}^2$) στους 175°C . Είναι αυτονόητο ότι ήταν αδύνατο να ανιχνευθεί λοιπόν στην παρούσα εργασία η “σύνδεση” (association) του SO_2 με τους υπό μελέτη V_2O_5/TiO_2 καταλύτες και αυτό εξηγεί τη σταθερότητα που παρουσιάζει ο $TiCr_0V_6$ (10.77 V/nm^2).

Σε ότι αφορά τον καταλύτη $TiCr_0V_2$ (2.48 V/nm^2), η διαφορά της συμπεριφοράς του σε ατμόσφαιρα SO_2 έχει να κάνει με την δυνατότητα του ασθενούς όξινου SO_2 να αλληλεπιδρά (με ρόφηση και οξειδωτική ρόφηση) με τον φορέα σχηματίζοντας θεικές ομάδες και καταλαμβάνοντας τις πλέον βασικές θέσεις του φορέα και μάλιστα “διώχνοντας” από αυτές τα βαναδικά είδη, λόγω και της ικανότητας του SO_2 να προσβάλλει και τους αγκυρωτικούς δεσμούς V-O-Ti [52]. Έτσι, οι θεικές ομάδες καταλαμβάνουν τις πλέον βασικές θέσεις του φορέα (αυτές που κατά προτίμηση είχαν “τιτλοδοτηθεί” από τα βαναδικά είδη), γεγονός που αφήνει μεν διαθέσιμες στα οξοβαναδικά είδη τις υπόλοιπες θέσεις, αλλά τα εξαναγκάζει να βρεθούν σε ένα περιβάλλον “εικονικά” μεγαλύτερης φόρτισης, σε ένα είδος συνωστισμού, που οδηγεί στην αύξηση του λόγου πολυμερών-προς-μονομερών και τη δημιουργία περισσότερων dual sites σε χαμηλές φορτίσεις. Έτσι εξηγείται η μετατόπιση της $V=O$ από 1026 σε 1031 cm^{-1} (σχήμα 5.27Α και 5.28) κάτι που είναι χαρακτηριστικό καταλυτών με αυξημένη φόρτιση (σχήμα 5.14) καθώς και αύξηση της σχετικής έντασης της ευρείας κορυφής V-O-V στα 905 cm^{-1} σε σχέση με την κορυφή στα $1026\text{-}1031 \text{ cm}^{-1}$ στον καταλύτη $TiCr_0V_2$ σε ατμόσφαιρα SO_2/O_2 (σχήμα 5.28). Η δημιουργία “εικονικών” συνθηκών υψηλής φόρτισης με τη δημιουργία πρόσθετων dual sites ερμηνεύει και την παρατηρούμενη [54] αύξηση (τριπλασιασμό) των τιμών TOF της αντίδρασης SCR της NH_3 σε ατμόσφαιρα SO_2 .

5.2.2.7 Καταλυτική ενεργότητα καταλυτών V_2O_5/TiO_2 για την αντίδραση SCR του NO με NH_3 .

Πειράματα κινητικής για την SCR αντίδραση του NO με NH_3 στους καταλύτες $TiCr_0V_x$ ($x=2, 4, 6, 8$ % mol V_2O_5) πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών από την ομάδα του Χ. Κορδούλη. Τα πειράματα αυτά έγιναν σε U- shaped μικροαντιδραστήρα σταθερής κλίνης, ο οποίος τροφοδοτούταν με αέριο μίγμα 800 ppm NO, 800 ppm NH_3 και 4% κ.ο. O_2 εξισορροπημένων σε N_2 σε συνεχή ροή. Στον αντιδραστήρα είχε τοποθετηθεί καταλύτης μάζας 3 mg, ο οποίος είχε αναμιχθεί με αδρανές SiO_2 μέχρι τα 100 mg. Αρχικά ο αντιδραστήρας τροφοδοτούταν με αέριο μίγμα 10% O_2/N_2 και η καταλυτική κλίνη θερμαίνονταν σε δύο διαδοχικά βήματα από τους 25 στους $100^{\circ}C$ και μετά μέχρι τους $450^{\circ}C$ επί χρονικό διάστημα 45 min για κάθε βήμα, αλλά και μεταξύ των δύο βημάτων. Ο χρόνος αυτός κρίθηκε απαραίτητος για να σταθεροποιηθεί το σήμα των 18 amu (H_2O) στο φασματογράφο μάζας με τον οποίο ήταν συνδεδεμένος ο αντιδραστήρας. Κατόπιν το μίγμα της αντίδρασης τροφοδοτούνταν με ολική ογκομετρική παροχή 150 ml/min και οι μετρήσεις μετατροπής του NO πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 250-450 $^{\circ}C$, μετά από παρέλευση 30-45 min σε κάθε θερμοκρασία για επίτευξη μόνιμης κατάστασης. Τα αποτελέσματα της % μετατροπής του NO, της % κατανάλωσης της NH_3 , και της % απόδοσης σε N_2 , φαίνονται στο σχήμα 5.30:

Σχήμα 5.30: Καταλύτες TiCr₀V_x (x=2, 4, 6, 8 % mol V₂O₅) και υπολογισμός της % μετατροπής του NO, της % κατανάλωσης της NH₃, και της απόδοσης σε N₂, κατά την SCR αντίδραση.

Ο υπολογισμός της απόδοσης της διεργασίας σε N₂, έγινε με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$Y = \frac{F_{NO,in} + F_{NH_3,in} - F_{NO,out} - F_{NH_3,out} - 2F_{N_2O,out}}{2(F_{NO,in} + F_{NH_3,in})}$$

μιας και σαν παραπροϊόν παρατηρήθηκε μόνο σχηματισμός N₂O.

Υπολογίζοντας τη φαινόμενη συχνότητα αναστροφής (apparent TOF) που δίνει ένα μέτρο σύγκρισης με άλλες καταλυτικές μελέτες, μιας και εκφράζεται σαν τα mole του NO που αντιδρούν ανά mol V^{5+} και sec, παίρνουμε τα παρακάτω αποτελέσματα στους 250°C όπου οι μετατροπές είναι αρκετά χαμηλές ώστε να μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές TOF, που φαίνονται στον πίνακα 5.4:

Τιμές TOF [mol NO/(mol V^{5+} ·s)] x 10 ³ για την SCR αντίδραση				
	TiCr ₀ V ₂	TiCr ₀ V ₄	TiCr ₀ V ₆	TiCr ₀ V ₈
250°C	7.53	13.28	8.10	5.48

Πίνακας 5.4: Υπολογισμός της φαινόμενης συχνότητας αναστροφής για τους βαναδικούς καταλύτες σε θερμοκρασία 250°C, για την SCR αντίδραση.

Οι τιμές αυτές που απεικονίζονται στο σχήμα 5.31, δείχνουν ότι η ενεργότητα των καταλυτών αυξάνεται με αύξηση της φόρτισης, για φορτίσεις χαμηλότερες του μονοστρώματος, σε συμφωνία με τις παρατηρούμενες τάσεις στη βιβλιογραφία. Είναι δε αξιοσημείωτο ότι οι Amiridis et. al. [54] παρατήρησαν μελετώντας την εξάρτηση των τιμών TOF από την κάλυψη σε μια σειρά 5 δειγμάτων με κάλυψη χαμηλότερη από το θεωρητικό μονόστρωμα, ότι η αύξηση των τιμών TOF ως προς n_s για την SCR του NO με NH_3 σε καταλύτες V_2O_5/TiO_2 παρατηρείται για καλύψεις μέχρι περίπου μισό μονόστρωμα.

Σχήμα 5.31: Τιμές φαινόμενης συχνότητας αναστροφής για την SCR αντίδραση στους TiCr₀V_x καταλύτες στους 250°C (TOF vs n_s).

5.2.2.8 Περί ενεργών βαναδικών κέντρων για την SCR αντίδραση του NO με NH₃.

Η συμπεριφορά των ειδικών ενεργοτήτων-TOF ως προς n_s (σχήμα 5.31) θεωρείται τυπική για τους καταλύτες βαναδίου στην SCR αντίδραση του NO με NH₃. Η αρχική αύξηση της τιμής των TOF με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας υποδηλώνει μια αυξημένη ενεργότητα των βαναδικών κέντρων των οποίων ευνοείται ο σχηματισμός κατά την αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας n_s . Τα κέντρα αυτά τα οποία αυξάνονται σε πλήθος, είναι αυτά που περιέχουν γέφυρες V-O-V και είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί ότι ξεκινώντας από χαμηλές φορτίσεις, αυξανόμενης της n_s αυξάνεται όχι μόνο ο αριθμός γεφυρών V-O-V ανά V -αφού περισσότερα άτομα βαναδίου συμμετέχουν στις γέφυρες V-O-V- αλλά αυξάνεται επιπλέον και ο αριθμός των κέντρων V-O-Ti που είναι σε κοντινή θέση με ένα άλλο κέντρο V'-O-Ti ανά V. Και οι δύο αυτοί δομικοί μετασχηματισμοί μπορούν να συσχετισθούν με την αύξηση της τιμής TOF η οποία εκφράζεται ανά mol V. Σε σχέση με την παρατηρούμενη τάση στις τιμές TOF vs n_s μπορούμε να κάνουμε τις εξής επισημάνσεις:

α) Εάν οι τιμές TOF ήταν ανεξάρτητες από την επιφανειακή πυκνότητα n_s , τότε θα είχαμε ενδείξεις για “single active site”, δηλαδή την “πρόκριση” ενός κέντρου του οποίου το πλήθος ανά άτομο V θα έμενε σταθερό και τέτοιο είναι μόνο το V=O (για το οποίο έχουμε ένα V=O ανά V ανεξάρτητα από το βαθμό πολυμερισμού).

β) Εάν οι τιμές TOF μειώνονταν με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας n_s , τότε η ενεργότητα θα μπορούσε να συσχετιστεί με κάποιο είδος του οποίου το πλήθος ανά άτομο V θα ελαττωνόταν με αύξηση της n_s και τέτοιο είναι το V-O-Ti (ο αριθμός των αγκυρωτικών δεσμών V-O-Ti ανά V μειώνεται αυξανόμενης της φόρτισης λόγω της συμμετοχής περισσότερων ατόμων βαναδίου στα πολυμερικά κέντρα V-O-V).

Έτσι τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συνηγορούν υπέρ της διαπίστωσης ότι το ενεργό βαναδικό κέντρο είναι κάποιο “dual-site” κέντρο το οποίο πιθανώς περιέχει γέφυρα V-O-V ή ζευγάρια γειτονικών V-O-Ti κέντρων και του

οποίου ο σχηματισμός ευνοείται αυξανομένης της φόρτισης, σε γενικά χαμηλές φορτίσεις, όπως περιγράφηκε στο εδάφιο 5.2.2.2.

Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση των τιμών TOF δεν μπορεί να εξηγηθεί αποκλειστικά από την αύξηση των V-O-V κέντρων κατά την αύξηση της n_s . Ο αριθμός των V-O-V γεφυρών ανά άτομο V είναι 0 για τα μονομερή είδη, 0,5 για τα διμερή είδη και 0,67 για τα τριμερή επιφανειακά είδη (βλέπε σχήμα 5.17). όμως, διμερή ή/και τριμερή επιφανειακά είδη αρχίζουν να σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια από μικρές φορτίσεις, επομένως η αύξηση των τιμών TOF που είναι περίπου διπλάσια στο σχήμα 5.31 όπως και σε άλλες εργασίες [54], δεν μπορεί αποκλειστικά να αποδοθεί στην ενσωμάτωση περισσότερων ατόμων V σε V-O-V κέντρα. Επιπροσθέτως λοιπόν, ο αριθμός των ζευγαριών γειτονικών V-O-Ti κέντρων (που έχουν διαφορετικό άτομο V) μπορεί κάλλιστα να αυξάνεται με αύξηση της n_s και η αύξηση αυτή να σχετίζεται και μάλιστα να “συμπληρώνει” την αύξηση των τιμών TOF. Η εξήγηση αυτή συμπληρώνεται και από τις δομικές αλλαγές που προκαλούνται στην καταλυτική επιφάνεια κατά την επίδραση SO₂, όπου τα απομονωμένα βαναδικά κέντρα “εξωθούνται” σε ένα είδος συνωστισμού, σε ένα περιβάλλον αυξανομένης εικονικής φόρτισης όπου δημιουργούνται περισσότερα τέτοια γειτονικά V-O-Ti κέντρα. Η προτεινόμενη αυτή σημαντική συμμετοχή των γειτονικών V-O-Ti κέντρων σαν ενεργών κέντρων κατά την αντίδραση SCR του NO με NH₃ βασίζεται επίσης και στην βιβλιογραφικά αναφερόμενη επίδραση των οξειδικών φορέων η οποία μελετήθηκε με ισοτοπικά πειράματα ¹⁸O [60], καθώς και τον καλό συσχετισμό της καταλυτικής ενεργότητας με την έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ φορέα και ενεργού οξειδίου [86], όπου υποστηρίζεται ότι το γεφυρωτικό V-O-φορέας (-Ti) κέντρο σχετίζεται με το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης.

Επιπρόσθετα είναι αξιοσημείωτο, ότι δεν προκύπτει καμία συσχέτιση της θέσης ή/και της έντασης της κορυφής V=O με τις τιμές της ειδικής ενεργότητας, παρατήρηση που έρχεται σε συμφωνία με διαπιστώσεις και άλλων ερευνητών ότι τα κέντρα V=O δεν είναι τα ενεργά καταλυτικά κέντρα, χωρίς βέβαια αυτό να σημαίνει ότι τα καταλυτικά κέντρα δεν περιέχουν τερματικούς δεσμούς V=O. Οι δεσμοί αυτοί υφίστανται διαταραχές λόγω της παρουσίας/ρόφησης/αλληλεπίδρασης με αέρια συστατικά του περιβάλλοντος της αντίδρασης (π.χ. NH₃, H₂O, SO₂), σύμφωνα με όσα περιγράφηκαν σε προηγούμενα εδάφια.

Η μείωση των τιμών TOF στα δείγματα όπου έχει ξεπεραστεί το μονόστρωμα, (TiCr_0V_6 -10.77 V atoms/nm² και TiCr_0V_8 -18.73 V atoms/nm²) οφείλονται στο σχηματισμό κρυσταλλικού V_2O_5 , το οποίο δεν είναι 100% διεσπαρμένο στην καταλυτική επιφάνεια, όπως απαιτούν οι υπολογισμοί του TOF.

Από την άλλη μεριά, η αύξηση της τιμής του TOF καθώς αυξάνει η επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου (για φορτίσεις κάτω του μονοστρώματος), έχει αποδοθεί στη μεγαλύτερη ειδική ενεργότητα των πολυμερικών βαναδικών ειδών [58], στην αύξηση των όξινων θέσεων τύπου Brønsted, που είναι συνέπεια της αύξησης του ποσού του βαναδίου στην καταλυτική επιφάνεια [59] ή επίσης θεωρείται πως αντανakλά την ανάγκη για ύπαρξη δύο γειτονικών ενεργών θέσεων για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση SCR [59, 60]. Οι θέσεις αυτές μπορεί να είναι δύο γειτονικά οξειδοαναγωγικά κέντρα, ή ένα οξειδοαναγωγικό και ένα όξινο.

Η απαίτηση για δύο γειτονικά ενεργά κέντρα για να πραγματοποιηθεί η SCR αντίδραση υποστηρίζεται από πολλούς ερευνητές. Αρχικά οι Miyamoto et. al. [61] πρότειναν ότι η αμμωνία ροφάται ως NH_4^+ σε γειτονικές του $\text{V}=\text{O}$ θέσεις, κατόπιν οι Janssen et. al. [62] πρότειναν σαν πιο πιθανά ενεργά κέντρα τα διμερή πυροβανδικά είδη $\text{O}=\text{V}-\text{O}-\text{V}=\text{O}$. Οι Lietti et. al. [45, 46] και οι Went et. al. [58] πρότειναν ότι η αμμωνία ροφάται κυρίως σε ενεργά κέντρα τύπου Lewis, ενώ οι Topsøe et. al. [59] μέσω επισταμένων φασματοσκοπικών πειραμάτων έδειξαν τη συμμετοχή και των ενεργών κέντρων τύπου Lewis ($\text{V}=\text{O}$) αλλά και των Brønsted όξινων θέσεων ($\text{V}-\text{OH}$) στον καταλυτικό κύκλο.

5.2.3 Καταλύτες CrO_x/TiO₂

Στις παρακάτω παραγράφους θα παρουσιαστούν τα φάσματα Raman που ελήφθησαν για τους καταλύτες CrO_x/TiO₂ τα οποία και θα αναλυθούν ως προς τη μοριακή δομή των σχηματιζόμενων επάνω στον φορέα επιφανειακών χρωμικών ειδών. Έχει υποστηριχθεί ότι η μοριακή δομή των χρωμικών ειδών στους καταλύτες οξειδίων εξαρτάται έντονα από τις συνθήκες (υδατικές, περιβαλλοντικές, οξειδωτικές, αναγωγικές) καθώς και από το είδος και σύσταση του υποστρώματος (SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, AlPO₄, Nb₂O₅ και SnO₂). Έτσι τα φάσματα που θα παρουσιαστούν, ελήφθησαν υπό διάφορες συνθήκες αέριας τροφοδοσίας και θερμοκρασίας, που πιο συγκεκριμένα είναι περιβαλλοντικές (ambient), οξειδωτικές, και αναγωγικές συνθήκες καθώς και συνθήκες SCR αντίδρασης, όπως και στους καταλύτες βαναδίου. Επιπλέον και εδώ θα μελετηθεί φασματοσκοπικά η επίδραση στη δομή των σχηματισμένων επιφανειακών ειδών της υγρασίας αλλά και του διοξειδίου του θείου.

Τα συμπεράσματα που θα προκύψουν από αυτή τη φασματοσκοπική μελέτη θα συνδυαστούν με τα συμπεράσματα από την μελέτη των φασμάτων XRD καθώς και των φασμάτων EPR. Τα αποτελέσματα θα συγκριθούν με τη δομή των καταλυτών βαναδίου όπως αυτή προέκυψε από την αντίστοιχη φασματοσκοπική μελέτη.

5.2.3.1 Χημεία των χρωμικών ειδών και φάσματα Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος (*ambient*).

Σε συνθήκες περιβάλλοντος η επιφάνεια ενός άμορφου οξειδίου είναι καλυμμένη με ένα λεπτό υδατικό φιλμ και ο πληθυσμός των υδροξυλομάδων του εξαρτάται από τις αντιδράσεις σε ισορροπία:

όπου X=Si, Al, Ti, Mg, Nb, Sn, ή Ti ενώ H_s^+ και H^+ αντιπροσωπεύουν πρωτόνια της επιφάνειας και της υδατικής φάσης, αντίστοιχα. Ισχύει επίσης ότι $K_1 = ([X-OH] \cdot [H_s^+]) / [X-OH_2^+]$ και $K_2 = ([X-O^-] \cdot [H_s^+]) / [X-OH]$ οπότε το ισοηλεκτρικό σημείο IEP ισούται με $IEP = (pK_1 + pK_2) / 2$ και εκφράζει το pH στο οποίο το οξείδιο εμφανίζει μηδέν φορτίο (point of zero charge, *pzc*). Οι τιμές του IEP εξαρτώνται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του οξειδίου, και όσο χαμηλότερο είναι το IEP, τόσο οι αντιδράσεις μετατοπίζονται προς τα δεξιά. Κατά συνέπεια όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των H^+ κοντά στην επιφάνεια, τόσο οι παρακάτω αντιδράσεις που περιγράφουν το σχηματισμό των διάφορων χρωμικών ειδών σε υδατικά διαλύματα, μετατοπίζονται προς το σχηματισμό πιο πολυμερικών χρωμικών ενώσεων:

Έτσι, η χημεία των υδατικών διαλυμάτων του χρωμίου όπως αυτή φαίνεται καθαρά στο διάγραμμα Pourbaix του χρωμίου που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.33, καθορίζει

Σχήμα 5.33: Το διάγραμμα Pourbaix του χρωμίου, που εκφράζει τα είδη του χρωμίου σαν συνάρτηση του pH και του δυναμικού, σε T=25⁰C

τα είδη που σχηματίζονται κάτω από ορισμένες συνθήκες που εξαρτώνται από το pH του υδατικού διαλύματος, τη συγκέντρωση του χρωμικού οξειδίου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Συνολικά, μπορούμε να πούμε πως μειώνοντας την τιμή του pH, ή αυξάνοντας τη συγκέντρωση του χρωμικού οξειδίου, οδηγούμαστε στο σχηματισμό όλο και πιο πολυμερισμένων χρωμικών ειδών.

Επανερχόμενοι στις συνθήκες περιβάλλοντος, ο παρακάτω πίνακας, (πίνακας 5.5) δείχνει τα σχηματιζόμενα χρωμικά είδη όπως αυτά προέκυψαν από φασματοσκοπικές μελέτες σε διάφορους φορείς σε διάφορες φορτίσεις χρωμίου.

Οξειδικός φορέας	IEP	Cr είδη σε χαμηλές φορτίσεις Cr	Cr είδη σε υψηλές φορτίσεις Cr
MgO	11.0	χρωμικά	χρωμικά
Al ₂ O ₃	8.9	χρωμικά	χρωμικά και διχρωμικά
TiO ₂	6.2	χρωμικά	χρωμικά και διχρωμικά
ZrO ₂	5.9	χρωμικά	διχρωμικά και χρωμικά
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	4.5	χρωμικά και λίγα διχρωμικά	διχρωμικά και χρωμικά
Nb ₂ O ₅	4.2	χρωμικά και λίγα διχρωμικά	διχρωμικά και χρωμικά
SiO ₂	3.9	χρωμικά και λίγα διχρωμικά	τριχρωμικά, διχρωμικά και χρωμικά
SiO ₂	2.0	διχρωμικά και λίγα χρωμικά	τετραχρωμικά, τριχρωμικά και διχρωμικά

Πίνακας 5.5: Παρατηρούμενα χρωμικά είδη σε διάφορα υποστρώματα σε περιβαλλοντικές συνθήκες. [από αναφορά 63].

Όταν η φόρτιση σε Cr αυξάνει, δύο παράγοντες παίζουν ρόλο στη δομή: (1) το pH κοντά στην επιφάνεια χαμηλώνει εξ' αιτίας της ύπαρξης περισσότερου χρωμίου, και (2) η διασπορά εξαρτάται από τη διαθέσιμη επιφάνεια, και την διαθεσιμότητα ενεργών υδροξυλομάδων πάνω στον φορέα. Και οι δύο παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή των σχηματιζόμενων χρωμικών ειδών, οδηγούν προς το σχηματισμό όλο και πιο πολυμερισμένων ειδών. Η τάση αυτή παριστάνεται στο επόμενο σχήμα.

Σχήμα 5.34: Σχηματισμός χρωμικών ειδών σε συνθήκες περιβάλλοντος. Εξάρτηση του βαθμού πολυμερισμού από το ισοηλεκτρικό σημείο του φορέα και της φόρτισης σε χρώμιο.

Προχωρώντας στην παρουσίαση των φασμάτων Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος ($T=100^{\circ}\text{C}$ υπό ροή N_2), για τα δείγματα με 4 και 8% mol $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$,

Σχήμα 5.35: Φάσματα Raman σε περιβαλλοντικές συνθήκες, ($T=100^{\circ}\text{C}$, υπό ροή N_2), για τα δείγματα με 4 και 8% mol $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$.

παρατηρούμε πως αυτά κυριαρχούνται από μια έντονη φαρδιά ζώνη στα $810\text{-}860\text{ cm}^{-1}$, η οποία φαίνεται να αυξάνει περισσότερο σε εύρος καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα του καταλύτη σε χρώμιο, μια ασθενής κορυφή στα $\sim 992\text{ cm}^{-1}$ στο

δείγμα με 4% mol $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$, καθώς και μια πιο έντονη και ευρεία κορυφή στα 960-990 cm^{-1} στο δείγμα με 8% mol $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$. Η έντονη φαρδιά ζώνη στα 810-860 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση απομονωμένου, τετραεδρικού, χρωμικού είδους (βλέπε σχήμα 5.34) το οποίο και είναι παραμορφωμένο από την αλληλεπίδρασή του με το υπόστρωμα [64, 65]. Το χρωμικό αυτό είδος περιγράφεται από τους περισσότερους ερευνητές ως διόξο είδος με δύο δηλαδή τελικούς διπλούς δεσμούς $\text{Cr}=\text{O}$, και δύο γεφυρωτικούς με το υπόστρωμα [63-65, 66]. Φάσματα Raman σε υδατικά διαλύματα έδειξαν ότι όταν το τετραεδρικό CrO_4^{2-} (συμμετρική δόνηση τάσης στα 848 cm^{-1} που είναι και η κυριότερη συχνότητα δόνησης) αλληλεπιδράσει με την επιφάνεια του φορέα μέσω των ατόμων O, τότε θα μειωθεί το αρνητικό φορτίο του χρωμικού ιόντος και θα ισχυροποιηθεί ο δεσμός $\text{Cr}=\text{O}$, άρα η δόνησή του θα σημειωθεί σε μεγαλύτερες συχνότητες. Ανάλογη συμπεριφορά ως προς τη μετατόπισή της σε σχέση με τη συχνότητα εμφάνισής της στα υδατικά διαλύματα, επιδεικνύει η κορυφή στα 980-990 cm^{-1} η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση $\nu_s(\text{CrO}_2)$ τριμερών και τετραμερών χρωμικών αλυσίδων [65]. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι J. M. Jehng et. al. [67], σε καταλύτες 1, 2, 3% $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ όπου η κορυφή στα 985 cm^{-1} αποδόθηκε στα τριμερή χρωμικά είδη. Επίσης μια κορυφή στα ~1000 cm^{-1} παρατηρήθηκε από τους Cherian et. al. [68] σε καταλύτη 20% κ.β. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10.22 Cr atoms/nm²) η οποία και δεν αποδόθηκε πουθενά, αλλά φαίνεται να συμπίπτει με την παρατηρούμενη κορυφή στα ~992 cm^{-1} στο 4% mol $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$. Κορυφές σε τόσο υψηλές συχνότητες σε περιβαλλοντικές συνθήκες δεν έχουν αναφερθεί γενικά στη βιβλιογραφία. Βέβαια, είναι πιθανό στις εφαρμοζόμενες συνθήκες των πειραμάτων της παρούσας εργασίας να έχει επέλθει μια επαγόμενη από ακτινοβολία laser μερική αφύγρανση του καταλύτη TiCr_4V_0 και η απόδοση της κορυφής αυτής που εμφανίζεται σε σχετικά υψηλές συχνότητες να μην πρέπει να αποδοθεί σε ενυδατωμένα είδη, αλλά σε μερικώς αφυγραμμένα, τα οποία και θα χαρακτηρισθούν στην επόμενη ενότητα.

5.2.3.2 Φάσματα Raman σε οξειδωτικές (*dehydrated*) συνθήκες.

Κατά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες και υπό αέρα ή οξυγόνο, τα ροφημένα μόρια ύδατος στο υπόστρωμα και γύρω από τα χρωμικά είδη εκροφούνται, ενώ τα ιόντα Cr(III) αν υπάρχουν, οξειδώνονται σε Cr(VI). Τα σχηματιζόμενα άνυδρα χρωμικά είδη δεν διασπώνται σε O₂ και Cr₂O₃ όπως τα αμιγή οξείδια - τουλάχιστον σε χαμηλές περιεκτικότητες χρωμίου-, μέσω της θερμοδυναμικά ευνοούμενης αντίδρασης $\text{CrO}_3 \leftrightarrow 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{O}_2$, αλλά αγκυρώνονται στην επιφάνεια του φορέα μέσω μιας αντίδρασης εστεροποίησης με τα υδροξύλιά του, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.36.

Σχήμα 5.36: Διαδικασία αγκύρωσης των χρωμικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια σε οξειδωτικές συνθήκες [από αναφορά 63]

Η μοριακή δομή των αγκυρωμένων αυτών χρωμικών ειδών αποτελεί και σε αυτή την περίπτωση ένα θέμα όπου οι απόψεις της σχετικής βιβλιογραφίας δίστανται [63]. Επίσης το ποσό του χρωμίου το οποίο είναι αναγκαίο για επίτευξη μονοστρωματικής κάλυψης φαίνεται να διαφέρει στη βιβλιογραφία. Οι I. E. Wachs [3] προσδιορίζουν το ποσό αυτό ως 6.6 Cr atoms/nm² σε TiO₂, οι Cherian et. al. [68] το καθορίζουν ως 5.6 Cr atoms/nm² σε TiO₂ ενώ τέλος οι F. D. Hardcastle et. al. [64] το προσδιορίζουν ως ~4.4 Cr atoms/nm². Οι διαφορές αυτές πιθανώς να πηγάζουν από τον υπολογισμό του μονοστρώματος μέσω διαφορετικής φασματοσκοπικής μεθόδου (XRD έναντι του πιο ευαίσθητου δομικά Raman), ή και λόγω διαφορετικής ευαισθησίας στην πειραματική τεχνική.

Τα φάσματα Raman των καταλυτών χρωμίου της παρούσας εργασίας σε οξειδωτικές συνθήκες (400⁰C υπό καθαρό O₂), παρουσιάζονται στο σχήμα 5.37

Σχήμα 5.37: Φάσματα Raman καταλυτών TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8$ % mol Cr) καθώς και του φορέα TiO_2 σε οξειδωτικές συνθήκες ($T=400^\circ\text{C}$, υπό καθαρό O_2). Ακτινοβολία Ar^+ στα 488 nm, ισχύς 55 mW, ρυθμός σάρωσης 0.5-0.03 cm^{-1}/s , σταθερά χρόνου 0.01-10 s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1}

Τα φάσματα παρουσιάζονται κανονικοποιημένα ως προς την ένταση της κορυφής στα 630 cm^{-1} του φορέα TiO_2 για να υπάρχει δυνατότητα σύγκρισης των σχετικών εντάσεων των κορυφών που αποδίδονται στα επιφανειακά χρωμικά είδη. Έτσι για τον φορέα TiO_2 παρατηρούνται δύο έντονες κορυφές στα 630 και 509 cm^{-1} , ενώ μια ασθενής κορυφή παρουσιάζεται στα ~795 cm^{-1} . Όλες αποδίδονται σε δονήσεις Ti-O, και αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 5.2.1. Τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή από τα 450 μέχρι τα 1150 cm^{-1} για να υπάρχει η δυνατότητα ανίχνευσης κρυσταλλικού Cr_2O_3 ή CrO_3 στην περίπτωση που αυτά σχηματιστούν. Στο ένθετο παρουσιάζεται το φάσμα του καταλύτη TiCr_2V_0 στην περιοχή των 700-1150 cm^{-1} με σκοπό να γίνει ευκολότερη η μελέτη του σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων.

Έτσι για τον καταλύτη με τη μικρότερη φόρτιση σε χρώμιο (TiCr_2V_0) με επιφανειακή πυκνότητα $2.47 \text{ Cr atoms/nm}^2$ παρατηρείται ο σχηματισμός μιας κορυφής στα $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού $\text{Cr}=\text{O}$ απομονωμένου, ελαφρώς παραμορφωμένου τετραεδρικού χρωμικού είδους, το οποίο μετά από σύγκριση της συχνότητας δόνησης του $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμού με αυτή της πρότυπης ένωσης CrO_2Cl_2 (κύρια Raman κορυφή του τελικού CrO_2 είδους στα 984 cm^{-1}), προκύπτει ότι έχει δι-όξο μορφή, δηλαδή δύο διπλούς δεσμούς $\text{Cr}=\text{O}$ και δύο γεφυρωτικούς $\text{Cr}-\text{O}$ με το υπόστρωμα, όπως πρότειναν και οι M. A. Vuurman et. al. [69, 70]. Τέτοια κορυφή έχει επίσης ανιχνευθεί στη βιβλιογραφία σε καταλύτες $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ [67-70]. Τέλος, στο ένθετο του σχήματος 5.37 φαίνεται μια κορυφή - ώμος στην αριστερή πλευρά της 980 cm^{-1} κορυφής, που προσδιορίζεται στα $\sim 1003 \text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή αυτή μπορεί να οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της διόξο ομάδας CrO_2 [71].

Κατά την αύξηση του ποσού του χρωμίου στον καταλύτη, (TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0 με επιφανειακή πυκνότητα 4.7 και $10.21 \text{ Cr atoms/nm}^2$ αντίστοιχα), είναι φανερό η ύπαρξη μιας έντονης κορυφής στα $\sim 1003 \text{ cm}^{-1}$ και μιας πλατιάς ζώνης στα $810\text{-}880 \text{ cm}^{-1}$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών $\text{Cr}=\text{O}$ και $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ αντίστοιχα, πολυμερικών χρωμικών ειδών. Τα πολυμερικά αυτά είδη ίσως να έχουν σχηματιστεί ήδη και στον καταλύτη TiCr_2V_0 σε μικρό όμως σχετικό ποσοστό, όπως φαίνεται από τη σύγκριση της έντασης της κορυφής στα $\sim 1003 \text{ cm}^{-1}$ με την κύρια κορυφή στα 980 cm^{-1} . Επίσης η σύγκριση με το φάσμα του φορέα στο ένθετο του σχήματος 5.37, δείχνει και την πιθανή ύπαρξη της ζώνης των πολυμερών, σε ανάλογη βέβαια ένταση.

Η μοριακή δομή των μονομερών και πολυμερικών χρωμικών ειδών έχει γίνει αντικείμενο εκτενούς συζήτησης στη βιβλιογραφία όπου έχουν υποστηριχθεί και μονο-όξο [68, 69] αλλά και δι-όξο μοριακές δομές [70].

Η εμφάνιση κορυφής σε τόσο υψηλούς κυματαριθμούς ($>1000 \text{ cm}^{-1}$) ενισχύει την υπόθεση της μονο-όξο δομής, δηλαδή το πολυμερικό είδος έχει ένα τελικό $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμό ανά άτομο Cr. Επιπλέον σε ταυτόχρονη με το Raman, μελέτη IR [69] εμφανίζονται κορυφές σε παρόμοιες συχνότητες ($\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ στο Raman και $\sim 1012 \text{ cm}^{-1}$ στο IR) και με αντίστοιχες σχετικές εντάσεις μεταξύ Raman και IR. Αν η δομή ήταν με δύο διπλούς δεσμούς $\text{Cr}=\text{O}$ ανά Cr τότε θα αναμένονταν δύο κορυφές της αντισυμμετρικής και της συμμετρικής δόνησης του $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμού αντίστοιχα, η πρώτη πιο ισχυρή στο IR και η δεύτερη στο Raman. Η μονο-όξο δομή

υποστηρίχθηκε επίσης και μετά από πειράματα ανταλλαγής ισότοπου $^{18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ και για τα μονομερή αλλά και τα πολυμερικά χρωμικά είδη [31, 72].

Αντίθετα, οι D. S. Kim et. al. [70], υποστηρίζουν το σχηματισμό μόνο πολυμερικών επιφανειακών χρωμικών ειδών σε καταλύτες $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ και αποδίδουν την κορυφή στα $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ σε καταλύτη 1% $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ στη συμμετρική δόνηση του $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμού ενώ δεν παρατηρούν σχηματισμό κορυφής στα $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$. Έτσι αποδίδουν την “δυνητική” αυτή κορυφή στην αντισυμμετρική δόνηση του $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμού, η οποία είναι γενικά ασθενής στο Raman. Το γεγονός ότι η κορυφή αυτή παρουσιάζεται έντονη στο IR, τους οδηγεί σε υπόθεση δι-όξο δομής.

Στην παρούσα εργασία δεν εμφανίζεται κορυφή στα $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ που αποδόθηκε είτε σε δόνηση $\text{Cr}=\text{O}$ απομονωμένου μονο-όξο χρωμικού είδους [69, 72] είτε σε κορυφή λόγω αντισυμμετρικής δόνησης του $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμού πολυμερικού είδους δι-όξο δομής [70]. Αντ’ αυτής, εμφανίζεται η κορυφή στα 980 cm^{-1} που αποδόθηκε σε μονομερές δι-όξο χρωμικό είδος. Έτσι οι κορυφές στα ~ 1003 και 810 - 880 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις $\text{Cr}=\text{O}$ και $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ πολυμερικού χρωμικού είδους που όμως τώρα έχει ένα διπλό δεσμό $\text{Cr}=\text{O}$ ανά άτομο Cr (μονο-όξο δομή).

Ίδια συμπεράσματα που αφορούν στη θέση και ένταση των εμφανιζόμενων κορυφών εξάγονται και από τη μελέτη των in situ φασμάτων Raman σε οξειδωτικές συνθήκες όπως προκύπτουν μετά από αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 και που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.38.

Σχήμα 5.38: Φάσματα Raman καταλυτών TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8\text{ \% mol Cr}$) σε οξειδωτικές συνθήκες ($T=400^\circ\text{C}$, υπό καθαρό O_2) όπως αυτά προκύπτουν μετά από αφαίρεση του φάσματος του φορέα TiO_2 .

Το παρατηρούμενο εύρος της κορυφής των γεφυρωτικών Cr-O-Cr δεσμών υποδηλώνει την ύπαρξη μιας κατανομής διαμορφώσεων για τις πολυμερικές αλυσίδες με διαφορετικά μήκη δεσμών Cr-O-Cr ή ύπαρξης διαφορετικών μηκών δεσμών Cr-O-Cr μέσα στην ίδια πολυμερική αλυσίδα. Έτσι η ευρύτητα της κορυφής στα $810\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ γενικά υποδηλώνει μια ποικιλία στα μήκη και τις τάξεις των γεφυρωτικών δεσμών. Επιπροσθέτως η μετατόπιση του μεγίστου των παρατηρούμενων κορυφών από τα ~ 820 και $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ στο δείγμα TiCr_0V_4 σε ~ 835 και $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ στο δείγμα TiCr_0V_8 υποδηλώνει μια ισχυροποίηση των γεφυρωτικών Cr-O-Cr δεσμών με ταυτόχρονη μείωση της τάξης των γεφυρωτικών με το φορέα Cr-O-Ti δεσμών, όπως αντίστοιχα παρατηρήθηκε στους καταλύτες βαναδίου.

Μετά από αυτές τις παρατηρήσεις, θεωρούμε ότι στον καταλύτη με τη χαμηλότερη φόρτιση σε χρώμιο (TiCr_2V_0 , με επιφανειακή πυκνότητα $2.47\text{ Cr atoms/nm}^2$) σχηματίζονται κυρίως μονομερή δι-όξο χρωμικά είδη (κορυφή $\nu_s(\text{CrO}_2)$ στα $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ των τελικών Cr=O δεσμών), ενώ στις μεγαλύτερες φορτίσεις (TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0) σχηματίζονται πολυμερικά είδη αυτή τη φορά μονο-όξο δομής (κορυφή $\nu_s(\text{Cr=O})$ στα $\sim 1003\text{ cm}^{-1}$ των τελικών Cr=O δεσμών και πλατιά ζώνη στα $810\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ των γεφυρωτικών Cr-O-Cr δεσμών). Το εύρος της ζώνης αυτής υποδεικνύει μια ποικιλία στα μήκη των σχηματιζόμενων CrOCr δεσμών. Από ότι φαίνεται στους παρόντες καταλύτες στο δείγμα TiCr_2V_0 σχηματίζονται κυρίως μονομερή αλλά και λίγα πολυμερικά είδη, ενώ στα δείγματα με μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα έχουμε σχηματισμό κυρίως πολυμερικών ειδών. Όσο αφορά στους υπόλοιπους δεσμούς, δονήσεις των γεφυρωτικών με το φορέα δεσμών Cr-O-Ti δεν ανιχνεύθηκαν στα φάσματα Raman, ούτε στην παρούσα εργασία, αλλά ούτε και στη βιβλιογραφία [69]. Τέτοιες δονήσεις αναμένονται κάτω από τα 800 cm^{-1} , και η μη ανίχνευση τους υποδηλώνει τον (μερικώς) ιονικό χαρακτήρα τους, ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της πολωσιμότητας τους, και την πολύ μικρή ένταση των αναμενόμενων Raman κορυφών. Τέτοιου ιονικού χαρακτήρα δονήσεις έχουν ισχυρότερη ένταση στο IR, αλλά πάλι καλύπτονται από την μεγάλη ένταση των φορέων στην περιοχή αυτή των συχνοτήτων.

Ένας άλλος τρόπος μελέτης της μοριακής δομής μονομερών και πολυμερικών χρωμικών ειδών προκύπτει μέσω των εμπειρικών εξισώσεων των Weckhuysen και Wachs [75] που παρουσιάστηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.7.2 και συνοπτικά αναφέρονται παρακάτω:

$$\left. \begin{aligned} \nu &= 13055 \cdot \exp(-1.6419 \cdot R) \\ s(\text{Cr} - \text{O}) &= \{0.3408 \cdot \ln(13055 / \nu)\}^{-5.0} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Ισχύουν για } 800 < \nu < 1000 \\ &1.3 < s < 1.9 \\ &(5-4) \end{aligned}$$

όπου ν η παρατηρούμενη συχνότητα δόνησης, R το μήκος δεσμού Cr-O και s η τάξη δεσμού.

Για τα μονομερή δι-όξο είδη η κορυφή στα 980 cm^{-1} δίνει μέσω της δεύτερης εξίσωσης μια τάξη δεσμού 1.87 v.u. και ένα μήκος δεσμού Cr-O ίσο με $1.58 \text{ \AA}$. Επομένως οι δύο διπλοί δεσμοί δίνουν συνολική τάξη ίση με 3.74 v.u. Αφού το συνολικό σθένος του Cr είναι +6 και υποθέτουμε ότι κάθε ομοιοπολικός δεσμός Cr-O μεταφέρει ένα αρνητικό φορτίο από το οξυγόνο στο χρώμιο, θεωρούμε το σχηματισμό δύο γεφυρωτικών με το φορέα δεσμών Cr-O-Ti για να ισοσταθμιστεί το +6 Cr. Αυτό μας δίνει $6 - 3.74 = 2.26$ v.u. και επομένως ο κάθε γεφυρωτικός με το φορέα δεσμός έχει τάξη 1.13 v.u. και μια αναμενόμενη Raman κορυφή στα $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$. Η προτεινόμενη αυτή γεωμετρία φαίνεται στο σχήμα 5. 39.

Παρόμοια για τα πολυμερικά είδη, θεωρούνται οι εξής συσχετισμοί:

Η κορυφή στα 1003 cm^{-1} δίνει μια τάξη δεσμού 1.95 v.u. και μήκος δεσμού $R = 1.56 \text{ \AA}$. Η κορυφή στα 870 cm^{-1} δίνει μια τάξη δεσμού 1.49 v.u. οπότε με ένα διπλό Cr=O δεσμό και ένα γεφυρωτικό Cr-O-Cr δεσμό ανά άτομο Cr, έχουμε συνολική τάξη δεσμών 3.44 v.u. και για τη συμπλήρωση του φορτίου 6+ του χρωμίου, απομένουν τρεις γεφυρωτικοί με το φορέα Cr-O-Ti δεσμοί, με τον καθένα να φέρει “φορτίο” 0.85 v.u. ($6 - 3.44 = 2.56/3 = 0.85$) και αναμενόμενη Raman κορυφή στα $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$.

Από την άλλη μεριά, μια πιθανή δομή με δύο γεφυρωτικούς Cr-O-Cr δεσμούς ανά άτομο Cr θα έδινε $2 \times 1.49 = 2.98$ v.u. και προσθέτοντας την τάξη δεσμού του τελικού Cr=O που είναι 1.95 v.u. μένουν 1.07 v.u. που αντιστοιχούν τώρα σε δύο δεσμούς Cr-O-Ti ο καθένας με τάξη δεσμού 0.53 v.u. και αναμενόμενη Raman κορυφή στα $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$. Μια ποικιλία στις τάξεις του δεσμού Cr-O-Ti προκύπτει λαμβάνοντας υπ’ όψιν την παρατηρούμενη ποικιλία στα μήκη/τάξεις του Cr-O-Cr δεσμού. Αν ένας από τους δύο Cr-O-Cr δεσμούς “δονείται” στα $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$, αυτό δίνει τάξη δεσμού 0.58 v.u. για καθένα από τους δύο Cr-O-Ti δεσμούς. Αν και οι δύο γεφυρωτικοί δεσμοί Cr-O-Cr “δονούνται” στα 835 cm^{-1} τότε κάθε Cr-O-Ti δεσμός

θα εμφανίζει τάξη 0.64 v.u. Οι προτεινόμενες πάλι γεωμετρίες παρουσιάζονται στο σχήμα 5.39.

Γυρνώντας πάλι στα φάσματα του σχήματος 5.37 και 5.38, παρατηρούμε πως η ένταση των κορυφών των πολυμερικών ειδών αυξάνει καθώς αυξάνει η επιφανειακή πυκνότητα του χρωμίου, ένδειξη πως όλο και περισσότερα χρωμικά είδη σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια. Όπως αναφέρθηκε, ο κύριος λόγος καταγραφής των φασμάτων από χαμηλότερες συχνότητες, ήταν η ανίχνευση δεσμών Cr=O που αποδίδονται σε κρυσταλλικά είδη. Ο ενδεχόμενος σχηματισμός τέτοιων κρυσταλλικών ειδών δείχνει την υπέρβαση της μονοστρωματικής κάλυψης από άμορφα χρωμικά είδη. Όμως σχηματισμός κρυσταλλικού CrO₃ δεν παρατηρήθηκε, αφού οι ισχυρότερες κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτό το είδος εμφανίζονται στα 977 και 493 cm⁻¹ [69, 74]. Όσο αφορά στο Cr₂O₃, η ισχυρότερη Raman κορυφή αναμένεται στα 557 cm⁻¹ [67, 68]. Μια προσεκτική ματιά στα φάσματα του σχήματος 5.37, μας επιτρέπει να εικάσουμε την εμφάνιση μιας πολύ ασθενούς “κορυφής” ακριβώς στα 557cm⁻¹ στα δείγματα TiCr₀V₄ και TiCr₀V₈. Η ισχυρή σκέδαση από τον φορέα TiO₂ σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων δυσχεραίνει την επιβεβαίωση για την παρουσία της κορυφής αυτής. Σύγκριση των φασμάτων ως προς το σχηματισμό κρυσταλλικού Cr₂O₃ μεταξύ XRD και Raman φασματοσκοπίας, δείχνει πως ενώ με Raman ανιχνεύθηκε κρυσταλλικό Cr₂O₃ στους καταλύτες TiCr₀V₄ και TiCr₀V₈, με XRD ανιχνεύθηκε σχηματισμός κρυσταλλικού Cr₂O₃ μόνο στον καταλύτη TiCr₈V₀. Η τιμή της επιφανειακής πυκνότητας των καταλυτών TiCr₄V₀ και TiCr₈V₀ (4.7 και 10.21 Cr atoms/nm² αντίστοιχα) υποδηλώνει ότι ενώ ο πρώτος έχει φόρτιση οριακά πάνω από το μονόστρωμα (~4.4 Cr/nm² [64]) ο δεύτερος έχει φόρτιση που υπερβαίνει κατά πολύ την μονοστρωματική κάλυψη.

Στο σχήμα 5.39 παρουσιάζονται οι μοριακές δομές μονομερών και πολυμερικών χρωμικών ειδών όπως έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία καθώς και αυτές που προτείνει η παρούσα εργασία, μετά από συνεκτίμηση των in-situ φασμάτων Raman που καταγράφηκαν και των βιβλιογραφικών αναφορών.

A. M. Weckhuysen et. al. [31]

B. M. A.Vuurman et. al. [69]

Γ. D. S. Kim et. al. [70]

Δ. Παρούσα εργασία

ΜΟΝΟΜΕΡΗ

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΕΙΔΗ

Σχήμα 5.39. Προτεινόμενες μοριακές δομές χρωμικών καταλυτών σε οξειδωτικές συνθήκες. **A.** από B. M. Weckhuysen et. al. [31], **B.** από M. A.Vuurman et. al. [69] **Γ.** D. S. Kim et. al. [70] και **Δ.** Παρούσα εργασία.

5.2.3.3 Φάσματα Raman σε αναγωγικές (NH_3/H_2) vs (H_2/N_2) συνθήκες.

Η φασματοσκοπία Raman παρέχει πληροφορίες για τη μοριακή δομή των καταλυτών χρωμίου σε οξειδωτικές συνθήκες, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +6, δεν ανιχνεύει όμως τα ανηγμένα χρωμικά είδη που βρίσκονται χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση (+5, +3, +2). Αυτό είναι φανερό από τα φάσματα Raman που ακολουθούν, τα οποία προσφέρουν μια εύκολη σύγκριση μεταξύ οξειδωτικών και SCR αναγωγικών συνθηκών (2200 ppm NH_3/N_2) στους 400°C .

Σχήμα 5.40: Φάσματα Raman καταλυτών χρωμίου (TiCr_2V_0 , TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0) σε $T=400^\circ\text{C}$ σε οξειδωτικές (καθαρό O_2) και αναγωγικές συνθήκες (2200 ppm NH_3/N_2). Ακτινοβολία Ar^+ στα 488nm, ισχύς 55mW, ρυθμός σάρωσης 0.5-0.03 cm^{-1}/s , σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1} .

Είναι φανερό ότι για όλα τα καταλυτικά δείγματα, τα in situ φάσματα Raman καταγεγραμμένα υπό ροή αμμωνίας, δεν εμφανίζουν τις κορυφές που αποδόθηκαν στα μονομερή και πολυμερικά άμορφα επιφανειακά χρωμικά είδη (~980, 1003 και 810-890 cm^{-1}). Η αναγωγή του χρωμίου συμπεραίνεται λοιπόν από την εξαφάνιση

των κορυφών που αποδίδονται σε δονήσεις $\text{Cr}^{6+}=\text{O}$ και $\text{Cr}^{6+}-\text{O}-\text{Cr}^{6+}$, το γεγονός όμως ότι δεν παρατηρούνται νέες κορυφές (που θα μπορούσαν να αποδοθούν στα ανηγμένα είδη), ενώ είναι δυνατή θεωρητικά η ανίχνευση χρωμικών ειδών του Cr^{3+} και Cr^{2+} , μας επιτρέπει να θεωρήσουμε ότι οι κορυφές αυτές είναι πολύ ασθενείς και δεν φαίνονται στα φάσματα παρότι έχουν καταγραφεί με ιδιαίτερα αργό ρυθμό και μεγάλη σταθερά χρόνου για να αυξηθεί ο λόγος σήματος/θόρυβο. Ο προσδιορισμός της δομής και της σχετικής ποσότητας των ανηγμένων ειδών, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.9.2 είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί κυρίως μέσω των φασματοσκοπιών DRS (Cr^{3+} και Cr^{2+}) και ESR (Cr^{5+} , Cr^{3+} και Cr^{2+}) [63]. Έτσι προτάθηκε ότι σε οξειδωτικές συνθήκες σε καταλύτη χρωμίου υποστηριγμένο σε Al_2O_3 , το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου είναι Cr^{6+} (98%), μετά από αναγωγή με CO στους 200°C το Cr^{6+} πέφτει στο 92% και το υπόλοιπο είναι Cr^{5+} και Cr^{3+} , μετά από αναγωγή στους 300°C το Cr^{6+} πέφτει στο 53%, ενώ όλο το Cr^{6+} έχει αναχθεί στους 400°C και έχει σχηματιστεί 92% Cr^{3+} , με το υπόλοιπο 8% να είναι Cr^{2+} [63].

Γενικά αναφέρεται ότι η οξειδωτική κατάσταση Cr^{3+} είναι η χαμηλότερη που αποκτά το άμορφο χρώμιο σε οξειδικούς υποστηριγμένους καταλύτες κατά την αναγωγή με υδρογόνο, όπως προέκυψε μετά από TPR πειράματα όπου η μέση μείωση της οξειδωτικής κατάστασης του Cr βρέθηκε μεταξύ 2-3. Το γεγονός ότι η μείωση αυτή είναι εν γένει μικρότερη από 3 (αναγωγή $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$), υποδηλώνει την ταυτόχρονη ύπαρξη ποσοτήτων Cr^{5+} και Cr^{3+} στους ανηγμένους καταλύτες [76].

Διάκριση μεταξύ της αναγωγής με αμμωνία και υδρογόνο δεν φαίνεται να υπάρχει για τα άμορφα χρωμικά επιφανειακά είδη, αφού ανάγονται και με τα δύο – διαφορετικής ισχύος- αναγωγικά μέσα όπως αποδεικνύεται μετά τη σύγκριση των φασμάτων του σχήματος 5.40 (αναγωγή με NH_3/N_2) και του σχήματος 5.41 (αναγωγή με H_2/N_2).

Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (TPR) σε καταλύτες $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [68] έδειξαν ότι η αναγωγικότητα των καταλυτών χρωμίου δεν εξαρτάται σημαντικά από τη φόρτιση σε χρώμιο, αλλά εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο φορέα και αυξάνει κατά ακόλουθη σειρά: $\text{TiO}_2 < [\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3] \sim \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$. Η μοναδική κορυφή TPR που εμφανίστηκε, (όταν ο χρησιμοποιούμενος φορέας ήταν TiO_2 , η κορυφή TPR ήταν στους $\sim 350^\circ\text{C}$) υποδηλώνει αναγωγή σε ένα μόνο βήμα [68]. Επίσης πειράματα TPR σε άμορφο και κρυσταλλικό οξείδιο του χρωμίου (μη υποστηριγμένα σε άλλο μεταλλοξείδιο)

έδωσαν τιμές $T_{\max}=250^{\circ}\text{C}$ και $T_{\max}=270^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα, ενώ υποστηρίχθηκε ότι η κατανάλωση του υδρογόνου δεν συνεπάγεται αναγωγή του Cr^{3+} , αλλά αντίδραση του επιφανειακού πλεγματικού οξυγόνου με το υδρογόνο, μια αντίδραση που πραγματοποιείται πιο εύκολα στο κρυσταλλικό από ότι στο άμορφο Cr_2O_3 γιατί έχει διαπιστωθεί ότι έχει πιο “ευκίνητο” πλεγματικό οξυγόνο, δηλαδή πιο ασθενώς συνδεδεμένο στο κρυσταλλικό δίκτυο. Αντίθετα το άμορφο Cr_2O_3 έχει μεγαλύτερη πυκνότητα πλεγματικού “ευκίνητου” οξυγόνου (που όμως είναι λιγότερο ευκίνητο από αυτό του κρυσταλλικού), που έχει ως αποτέλεσμα να είναι πιο SCR ενεργό [77].

Σχήμα 5.41: Φάσματα Raman καταλυτών χρωμίου (TiCr_2V_0 , TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0) σε $T=400^{\circ}\text{C}$ σε οξειδωτικές (καθαρό O_2) και ισχυρά αναγωγικές συνθήκες (4.2% H_2/N_2). Ακτινοβολία Ar^+ στα 488nm, ισχύς 55mW, ρυθμός σάρωσης $0.5\text{-}0.03\text{cm}^{-1}/\text{s}$, σταθερά χρόνου 0.01-10s, διακριτική ικανότητα 8cm^{-1} .

Είναι φανερό ότι το χρώμιο φαίνεται να ανάγεται πολύ ευκολότερα από ότι το βανάδιο, όπως προκύπτει μετά τη σύγκριση των αντίστοιχων φασμάτων Raman (σχήματα 5.40 και 5.19). Στους καταλύτες βαναδίου η αμμωνία ανάγει μερικώς το βανάδιο, και η έκταση της αναγωγής επηρεάζεται και από την επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου με την έκταση της αναγωγής να αυξάνεται αυξανόμενης της

φόρτισης. Αντίθετα, στους καταλύτες χρωμίου φαίνεται να ανάγονται το ίδιο εύκολα και τα μονομερή αλλά και τα πολυμερικά είδη ακόμα και κάτω από ήπιες αναγωγικές συνθήκες (NH_3/H_2). Η αναγωγή αυτή όπως φαίνεται από την εξαφάνιση των $\text{Cr}^{6+}=\text{O}$ δεσμών ερμηνεύεται με απομάκρυνση οξυγόνου από τις χρωμικές ομάδες και αναγωγή τους. Η δράση της αμμωνίας –σαν SCR αναγωγικό μέσο- περιλαμβάνει δύο διακριτούς ρόλους, την ρόφηση/αλληλεπίδραση με ένα ενεργό καταλυτικό κέντρο και την ταυτόχρονη ή ακολουθούμενη αναγωγή του. Πειράματα TPD αμμωνίας σε καταλύτη Cr/TiO_2 έδειξαν ότι αυτή ροφάται ισχυρά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε προ-οξειδωμένο καταλύτη η αμμωνία ροφάται σε επιφανειακά Lewis και Brønsted όξινα κέντρα ενώ σε προ-ανηγμένο καταλύτη αυτή ροφάται μόνο σε Lewis επιφανειακά κέντρα. Η αμμωνία ροφάται μέσω του ελεύθρου ζεύγους ηλεκτρονίων της σε ένα χρωμικό επιφανειακό είδος και αντιδρά με το επιφανειακό (ή αέριο) οξυγόνο, ανάγοντας το καταλυτικό κέντρο [78]. Πειράματα IR ρόφησης NO σε καταλύτες $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ που προηγουμένως είχαν αναχθεί μέσω CO, έδειξαν ότι τα επιφανειακά ανηγμένα Cr^{3+} είδη είναι από άποψη συναρμογής ακόρεστα, έχοντας δύο θέσεις όπου μπορεί να ροφηθεί π.χ. το αέριο NO προς σχηματισμό δινιτριλιδών ($\text{Cr}^{3+}(\text{NO})_2$ -dinitrosyl) ειδών [79].

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης Raman συμφωνούν με αυτά της βιβλιογραφίας με πειράματα TPR όσο αφορά στην ικανότητα αναγωγής των καταλυτών χρωμίου διεσπαρμένων σε TiO_2 , ενώ η οξειδωτική κατάσταση και στοιχεία της μοριακής δομής κατά την αναγωγή θα μελετηθούν με χρήση ESR φασματοσκοπίας και θα αναλυθούν σε επόμενη παράγραφο.

5.2.3.4 Φάσματα Raman σε συνθήκες SCR αντίδρασης ($\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$).

Τα in-situ φάσματα Raman των καταλυτών χρωμίου TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8$ % mol Cr_2O_3) σε συνθήκες SCR αντίδρασης παρουσιάζονται στο σχήμα 5.42. Για κάθε καταλύτη έχουν τοποθετηθεί στα αντίστοιχα σχήματα τα φάσματα υπό οξειδωτική ατμόσφαιρα (ροή O_2), αναγωγική ατμόσφαιρα (NH_3/N_2), κατόπιν προσθήκη στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας NO ($\text{NH}_3/\text{NO}/\text{N}_2$), υπό το μίγμα της SCR αντίδρασης ($\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$), και τέλος επανοξείδωση του καταλύτη, όλα καταγεγραμμένα στους 400°C . Παρόλο που τα δύο πρώτα φάσματα έχουν αναλυθεί ήδη σε ξεχωριστή παράγραφο, έχουν τοποθετηθεί για να διευκολυνθεί η μεταξύ των αερίων συνθηκών σύγκρισή τους. Ειδικά για τον καταλύτη TiCr_2V_0 έχει συμπεριληφθεί μια σειρά φάσματα στις ίδιες συνθήκες, αλλά κατά την ψύξη στους 100°C . Για τους καταλύτες TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0 τα φάσματα του σχήματος 5.42, έχουν καταγραφεί υπό ρυθμό σάρωσης $0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ (αντί του τυπικού $0.07 \text{ cm}^{-1}/\text{sec}$) για καλύτερη ευκρίνεια (αναλογία σήματος/θόρυβο).

Όπως είναι λοιπόν φανερό από τη σύγκριση των φασμάτων σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες στους 400°C , όλα τα μονομερή χρωμικά είδη έχουν αναχθεί στους 400°C (εξαφάνιση της κορυφής στα 980 cm^{-1}). Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και για τα λίγα πολυμερικά είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη αυτό, αφού εξαφανίζεται και η κορυφή “ώμος” στα $\sim 1002 \text{ cm}^{-1}$ (ένθετο σχήματος 5.37). Με την προσθήκη 2000 ppm NO στο αέριο μίγμα NH_3/N_2 δεν επέρχεται καμία αλλαγή στα χαρακτηριστικά του φάσματος. Η τροφοδοσία με το πλήρες μίγμα της SCR αντίδρασης, πάλι δεν φαίνεται ικανή να επανοξειδώσει τα καταλυτικά κέντρα, όπως στην περίπτωση των καταλυτών βαναδίου, όπου το φάσμα ήταν συγκρίσιμο με αυτό της οξειδωτικής κατάστασης. Για να οξειδωθεί πάλι ο καταλύτης είναι απαραίτητη η χρήση καθαρού οξυγόνου, και μάλιστα σε υψηλότερη θερμοκρασία από 400°C . Κατά την ψύξη του καταλύτη στους 100°C δεν παρουσιάζονται αλλαγές σε σχέση με τους 400°C (σχήμα 5.42 β).

Σχήμα 5.42: Φάσματα Raman καταλυτών χρωμίου TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8$ % mol Cr_2O_3) σε $T=400$ και 100°C σε οξειδωτικές, αναγωγικές, και συνθήκες SCR αντίδρασης. Ακτινοβολία Ar^+ στα 488nm , ισχύς 55mW , ρυθμός σάρωσης $0.5\text{-}0.03\text{cm}^{-1}/\text{s}$, σταθερά χρόνου $0.01\text{-}10\text{s}$, διακριτική ικανότητα 8cm^{-1} .

Για τα καταλυτικά δείγματα TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0 που έχουν ξεπεράσει τη μονοστοιβαδική κάλυψη και τα άμορφα χρωμικά είδη είναι κυρίως πολυμερικά είδη, ισχύουν παρόμοιες παρατηρήσεις με τον καταλύτη TiCr_2V_0 όσο αφορά τις αναγωγικές συνθήκες, εδώ όμως υπάρχει μια ειδοποιός διαφορά. Τα πολυμερικά είδη φαίνονται να εμφανίζουν καλύτερη οξειδοαναγωγική ικανότητα, μιας και επίδραση του μίγματος της SCR αντίδρασης επαναφέρει μερικώς τις κορυφές των πολυμερικών ειδών. Παρατηρούμε λοιπόν πως τα πολυμερικά είδη, ενώ φαίνεται να ανάγονται εξίσου εύκολα με τα μονομερή, επανοξειδώνονται ευκολότερα από αυτά. Οι B. M. Weckhuysen et. al. [80] κατά την αναγωγή καταλυτών Cr/ZrO_2 με βουτάνιο στους $250\text{-}400^\circ\text{C}$, παρατήρησαν ότι τα πολυμερικά είδη ανάγονται ευκολότερα από τα μονομερή. Ωστόσο, είχαν διαπιστώσει διαφορετική διαμόρφωση για τα μονομερή

επιφανειακά είδη (μονο-όξο $\text{O}=\text{Cr}(-\text{O}-)_3$) έναντι δι-όξο $[(\text{O}=\text{O})_2\text{Cr}(-\text{O}-)_2]$ στα δείγματα της παρούσας εργασίας.

Εκεί διαπιστώθηκε -μέσω Raman φασματοσκοπίας- ότι τα δύο διακριτά χρωμικά είδη έχουν διαφορετική οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, με τα μονομερή να ανάγονται και επανοξειδώνονται δυσκολότερα από τα πολυμερή. Σε καταλύτες Cr/TiO_2 παρατηρήθηκε [80] πλήρης αναγωγή από τους 250°C , ενώ τα χαρακτηριστικά του οξειδωτικού φάσματος όσο αφορά στα πολυμερικά είδη επανεμφανίστηκαν μερικώς κατά την προσθήκη οξυγόνου, ενώ κατά την αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης, μετά την αναγωγή με μεθανόλη, προσθήκη O_2 ολοένα αυξανόμενη, δεν ήταν ικανή να επανοξειδώσει τον καταλύτη, κάτι που πραγματοποιήθηκε με χρήση καθαρού O_2 . Ίδιες παρατηρήσεις φαίνεται να ισχύουν και για την επανοξείδωση των Cr^{5+} επιφανειακών ειδών που έχουν σχηματιστεί σε οξειδωτικές συνθήκες όπως θα διαπιστωθεί αργότερα (μέσω ESR φασματοσκοπίας), όπου σε καταλύτες $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ κατά την αναγωγή με CO ή H_2 , μόνο το 50% του Cr^{5+} κατόπιν επανοξειδώθηκε [81].

5.2.3.5 Επίδραση υγρασίας στη μοριακή δομή των καταλυτών $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$.

Φασματοσκοπία Raman υπό 8% $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Όπως αναφέρθηκε και στους καταλύτες βαναδίου, η επίδραση των υδρατμών σε καταλυτικές διεργασίες δεν έχει ευρέως μελετηθεί. Για το σκοπό αυτό, στην παρούσα εργασία -και με δεδομένη την επίδραση των υδρατμών στην έκταση της “υδροξυλίωσης” της επιφάνειας, στην κατανομή των όξινων θέσεων Brønsted και Lewis καθώς και την αναμενόμενη διαταραχή της μοριακής δομής των επιφανειακών ειδών-, μελετήθηκε η επίδραση της υγρασίας με *in situ* φασματοσκοπία Raman στη δομή των καταλυτών χρωμίου αφού πολλές φορές η υγρασία είναι μέρος της τροφοδοσίας της αντίδρασης SCR, αλλά και επειδή το H_2O είναι μέρος των προϊόντων.

Στο σχήμα 5.43 παρουσιάζονται τα *in situ* φάσματα Raman για τους καταλύτες TiCr_2V_0 , TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0 , σε ατμόσφαιρα που περιέχει 8% H_2O .

Σχήμα 5.43: Φάσματα Raman καταλυτών χρωμίου TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8$ % mol Cr_2O_3) κατά την επίδραση υγρασίας 8% $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$ σε $T=400\text{-}250\text{-}100\text{-}25^\circ\text{C}$. Περιλαμβάνεται και το φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη για σύγκριση. Ακτινοβολία Ar^+ στα 488 nm, ισχύς 55 mW, ρυθμός σάρωσης $0.07\text{ cm}^{-1}/\text{s}$, σταθερά χρόνου 6s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1} .

Αρχικά κάθε δείγμα θερμαίνεται στους 400°C υπό ροή O_2 και στη συνέχεια καταγράφεται το in situ φάσμα Raman του οξειδωμένου καταλύτη. Κατόπιν η ροή του O_2 μειώνεται σε 2% κ.ο. και το φέρον N_2 περνάει μέσα θερμοστατημένο δοχείο με τριπλά απεσταγμένο νερό έτσι ώστε στη θερμοκρασία των 50°C να εμπλουτίζεται

με 8% υδρατμούς. Κατόπιν λαμβάνονταν φάσματα στους 400, 250, 100 και 25⁰C, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.43 μετά από παρέλευση 30min σε κάθε θερμοκρασία.

Είναι γενικά αναμενόμενο ότι η παρουσία υγρασίας δεν επηρεάζει – τουλάχιστον σημαντικά- τη μοριακή δομή των καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες όπου τα μόρια H₂O τείνουν να εκροφώνται από την καταλυτική επιφάνεια. Όπως φαίνεται στα φάσματα και των τριών καταλυτικών δειγμάτων στους 400⁰C, δεν υπάρχει ουσιαστική μεταβολή στις εντάσεις ή μετατόπιση των κορυφών στα ~980 και 1002 cm⁻¹ των μονομερών και πολυμερικών χρωμικών ειδών. Παρατηρείται μόνο μια μικρή διαπλάτυνση της κορυφής Cr=O (1002 cm⁻¹) των πολυμερικών επιφανειακών ειδών που υποδηλώνει μια μικρή διαταραχή των εν λόγω δεσμών από την παρουσία των υδρατμών. Όσο όμως η θερμοκρασία ελαττώνεται παρατηρούμε γενικά ότι οι εντάσεις όλων των κορυφών που αποδίδονται στα χρωμικά είδη ελαττώνονται ενώ για τον καταλύτη TiCr₂V₀ η κορυφή στα 980 cm⁻¹ εξαφανίζεται τελείως από το φάσμα, ένδειξη ότι η επίδραση της υγρασίας στη μοριακή δομή των καταλυτών είναι σημαντική στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί την “παραμονή” μορίων H₂O στην καταλυτική επιφάνεια με αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση/ρόφηση του H₂O στα επιφανειακά χρωμικά είδη και ως εκ τούτου τη μείωση του πληθυσμού/έντασης των Cr=O δεσμών. Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να γίνει ή μέσω δεσμών υδρογόνου (όπως στους καταλύτες βαναδίου) του υδρογόνου του H₂O και του τελικού οξυγόνου του επιφανειακού χρωμικού είδους, ή μέσω “διάσπασης” του δεσμού Cr=O προς δημιουργία Cr-OH ειδών.

Η παρατηρούμενη αύξηση της έντασης στα φάσματα όλων των καταλυτών στην περιοχή των 800 cm⁻¹ στις χαμηλές θερμοκρασίες δεν προέρχεται μόνο από την επίδραση της υγρασίας στη μοριακή δομή των καταλυτών, αλλά οφείλεται και στην αύξηση της έντασης της κορυφής στα ~795 cm⁻¹ της ανατάσης λόγω εξάρτησής της από τη θερμοκρασία. Για την καλύτερη μελέτη της περιοχής αυτής συχνότητων, στο σχήμα 5.44 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των τριών καταλυτών χρωμίου μετά την “αφαίρεση” του φάσματος του φορέα, κατά την επίδραση της υγρασίας σε θερμοκρασίες 400, 250 και 100⁰C.

Όπως φαίνεται στα σχήματα 5.43 και 5.44, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

Σχήμα 5.44: Φάσματα Raman των TiCr_xV_0 καταλυτών κατά την επίδραση υγρασίας 8% $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$ σε $T=400\text{-}250\text{-}100^\circ\text{C}$ όπως προκύπτουν μετά την αφαίρεση του φάσματος του φορέα. Περιλαμβάνονται και τα αντίστοιχα φάσματα των οξειδωμένων καταλυτών. Ακτινοβολία Ar^+ στα 488 nm, ισχύς 55 mW, ρυθμός σάρωσης $0.07 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$, σταθερά χρόνου 6s, διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1} .

(α) στον καταλύτη TiCr_2V_0 όπου σχηματίζονται κυρίως μονομερή $(\text{O}=\text{Cr}(\text{O}-\text{Ti}))_2$ είδη, η ένταση της κορυφής $\text{Cr}=\text{O}$ στα $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ ελαττώνεται σταδιακά σε

ένταση και διαπλατώνεται χωρίς όμως να μετατοπίζεται σε συχνότητα, σε θερμοκρασία δε περιβάλλοντος χάνει σχεδόν όλη την έντασή της.

(β) στους καταλύτες TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0 όπου σχηματίζονται μόνο πολυμερικά μονο-όξο χρωμικά είδη, η ένταση της κορυφής $\text{Cr}=\text{O}$ στα $\sim 1002\text{ cm}^{-1}$ ελαττώνεται σταδιακά και διαπλατώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας, ενώ αντίστοιχα η ένταση της πλατιάς ζώνης των δεσμών $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ των πολυμερικών χρωμικών ειδών μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες κατά περίπου 30 cm^{-1} .

Οι παρατηρήσεις αυτές φαίνεται να επαληθεύονται και στα τρία καταλυτικά δείγματα, όπου όπως υποστηρίχθηκε και προηγουμένως (σχήματα 5.37 και 5.38) και στον καταλύτη TiCr_2V_0 έχουν σχηματιστεί λίγα πολυμερικά είδη.

Η σταθερότητα σε θέση και η συνεχώς μειούμενη ένταση της κορυφής $\text{Cr}=\text{O}$ των μονομερών χρωμικών ειδών κατά τη μείωση της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στον καταλύτη TiCr_2V_0 , υποδηλώνει τη μείωση των $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμών παρουσία υγρασίας στην αέρια τροφοδοσία. Η συντακτικά κορεσμένη παραμορφωμένη τετραεδρική δομή του μονομερούς είδους πιθανόν δεν επιτρέπει την περαιτέρω συναρμογή ενός μορίου H_2O ή OH και αλλαγή της γεωμετρίας του είδους (θα παρατηρούνταν μετατόπιση κορυφής $\text{Cr}=\text{O}$) αλλά το υδρογόνο του H_2O πιθανότερα σχηματίζει ένα δεσμό $\text{Cr}-\text{OH}$ και το άλλο OH ενώνεται σε ένα Ti κέντρο, υδροξυλιώνοντας την ελεύθερη επιφάνεια του φορέα. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται, ολόένα και περισσότεροι $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμοί αντικαθιστούνται από $\text{Cr}-\text{OH}$ ενώ μελετώντας και την ένταση της ζώνης των -λίγων- πολυμερών του καταλύτη αυτού, συμπεραίνεται ότι κατά την επίδραση της υγρασίας και ιδιαίτερα στις χαμηλές θερμοκρασίες επέρχεται ένας “πολυμερισμός” των μονομερών ειδών με διάσπαση ενός $\text{Cr}-\text{O}-\text{Ti}$ δεσμού και δημιουργία ενός $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ δεσμού γιατί παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της έντασης της κορυφής στα 830 cm^{-1} .

Στους καταλύτες TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0 αντίστοιχα παρατηρούμε μια μείωση της έντασης του $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμού του πολυμερικού είδους και μια μετατόπιση της ευρείας κορυφής των γεφυρωτικών $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ δεσμών στους $\sim 830\text{ cm}^{-1}$ όσο η θερμοκρασία μειώνεται. Έτσι η ρόφηση μορίων H_2O επιφέρει μετατροπή κάποιων τελικών $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμών σε $\text{Cr}-\text{OH}$ και ταυτόχρονη παραμόρφωση/επιμήκυνση των $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ δεσμών που δονούνταν στα 860 cm^{-1} . Επίσης δεν μπορεί να παραληφθεί και η πιθανή υδρόλυση κάποιων $\text{Cr}-\text{O}-\text{Ti}$ δεσμών και δημιουργία νέων $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ δεσμών.

Αν και δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία σχετικές φασματοσκοπικές Raman μελέτες για την επίδραση υγρασίας στη μοριακή δομή καταλυτών χρωμίου, οι D.

Cordischi et.al. [82], μέσω EPR φασματοσκοπίας υποστηρίζουν ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από ρόφηση H_2O , στα χρωμικά είδη του Cr^{5+} που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες μετά την πύρωση των καταλυτών, αυξάνεται ο αριθμός συναρμογής του Cr από 5 σε 6, θεωρώντας το H_2O σαν 6° συναρμοστή για την ολοκλήρωση της δομής. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι αντιστρεπτή. Αντίθετα, στα χρωμικά είδη του Cr^{6+} που ανιχνεύονται μέσω της φασματοσκοπίας Raman, όπου η δομή παρουσιάζεται ως κορεσμένη στις αφυδατικές οξειδωτικές συνθήκες, φαίνεται να ελαττώνεται ο αριθμός των ομάδων $\text{Cr}=\text{O}$ κατά την επίδραση υγρασίας, όπως φαίνεται από τη μείωση της έντασης των αντίστοιχων Raman κορυφών. Αυτό πιθανότερα σημαίνει τη “διάσπαση” του $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμού με ταυτόχρονη δημιουργία $\text{Cr}-\text{OH}$ δεσμών και γειτονικών υδροξυλομάδων. Όσο ελαττώνεται η θερμοκρασία, τόσο περισσότεροι $\text{Cr}=\text{O}$ δεσμοί μετατρέπονται σε $\text{Cr}-\text{OH}$. Η ταυτόχρονη δε μετατόπιση της κορυφής των $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ στα $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ κατά την επίδραση υγρασίας, δείχνει να συμβαίνουν μεμονωμένα ή ταυτόχρονα μεταβολή στο μήκος των γεφυρωτικών δεσμών, υδρόλυση των γεφυρωτικών με το φορέα δεσμών και αύξηση του βαθμού πολυμερισμού, διάσπαση του ενός από τους δύο $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ δεσμούς ανά άτομο Cr (όπου σχηματίζονται) προς σχηματισμό τελικών $\text{Cr}-\text{OH}$ δεσμών.

Σύγκριση των φασμάτων του σχήματος 5.43 με τα φάσματα σε περιβαλλοντικές συνθήκες (σχήμα 5.35) δείχνει ότι η μοριακή δομή των καταλυτών είναι παραπλήσια. Η ύπαρξη υγρασίας στην αέρια τροφοδοσία έχει μελετηθεί κυρίως ως προς την επίδρασή της στο ρυθμό της SCR αντίδρασης. Έχει υποστηριχθεί λοιπόν ότι παρεμποδίζει την αντίδραση είτε γιατί δρα ανταγωνιστικά στη ρόφηση της αμμωνίας στην καταλυτική επιφάνεια [83], είτε γιατί δρα ανταγωνιστικά στη ρόφηση οξυγόνου κατά την επανοξείδωση της καταλυτικής επιφάνειας [84]. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι να μετατοπίζει την αντίδραση

προς τα αριστερά, έτσι ώστε να μειώνεται ο αριθμός των $\text{Cr}=\text{O}$ και των επιφανειακών ανηγμένων (από την αμμωνία) $\text{Cr}\square$ χρωμικών ειδών προς σχηματισμό $\text{Cr}-\text{OH}$ [83]. Επίσης υποστηρίχθηκε [84] ότι το H_2O “ροφάται” πιο ισχυρά σε ένα όξινο Lewis καταλυτικό κέντρο από ότι σε ένα όξινο Brønsted καταλυτικό κέντρο.

5.2.3.6 In situ φάσματα Raman καταλυτών $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ υπό $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Το διοξείδιο του θείου είναι πολλές φορές παρόν στην αέρια τροφοδοσία του SCR αντιδραστήρα, και επηρεάζει την καταλυτική δράση των χρησιμοποιούμενων καταλυτών, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 5.2.2.6 για τους καταλύτες βαναδίου.

Σε καταλύτες χρωμίου η επίδραση του SO_2 στην ενεργότητα καθώς και στη σύσταση της επιφάνειας κατά την SCR αντίδραση είναι εξαιρετικά σημαντική [84]. Οι Willi et. al. [84] μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα ενός 10 % κ.β. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ καταλύτη κατά την SCR αντίδραση με παρουσία όμως 30-60-90 ppm SO_2 στην αέρια τροφοδοσία. Η καταλυτική ενεργότητα στους 200°C όπως αυτή μετράται βάση της % μετατροπής του NO , μειώθηκε από 90% στο ~20% παρουσία SO_2 και η επίδραση αυτή ήταν αναντίστροφη. Επίσης οι παρατηρούμενες μεταβολές της εκλεκτικότητας μεταξύ N_2 και N_2O (αύξηση της εκλεκτικότητας σε N_2 παρουσία SO_2) οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα καταλυτικά κέντρα που περισσότερο επηρεάζονται από το SO_2 είναι τα αυτά που ευθύνονται για το σχηματισμό του ανεπιθύμητου N_2O [84]. Ταυτόχρονη (όχι αναλυτική) μελέτη FTIR ανέδειξε το σχηματισμό θεικών ομάδων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, μετά από αντίδραση του διοξειδίου του θείου κατά “προτίμηση” με τα όξινα κέντρα τύπου Lewis [84].

Αυτή είναι και η μόνη φασματοσκοπική μελέτη καταλυτών χρωμίου με ύπαρξη SO_2 στην αέρια τροφοδοσία στη βιβλιογραφία. Είναι λοιπόν αυτονόητο ότι μια φασματοσκοπική μελέτη Raman μπορούσε να συνεισφέρει στην εξέταση της επίδρασης του SO_2 στη δομή τέτοιων καταλυτών. Μια ανάλογη λοιπόν μελέτη με αυτή της επίδρασης του SO_2 στη μοριακή δομή καταλυτών βαναδίου, πραγματοποιήθηκε και για τους καταλύτες χρωμίου και παρουσιάζεται στο σχήμα 5.45. Η μελέτη αυτή αφορά στην ανεπιθύμητη κατά την SCR αντίδραση, αντίδραση οξειδωσης του διοξειδίου του θείου προς σχηματισμό τριοξειδίου του θείου.

Σε κάθε καταλυτικό δείγμα παρουσιάζονται τα φάσματα υπό 2000 ppm SO_2/N_2 (αναγωγικές συνθήκες), υπό 2000 ppm $\text{SO}_2/ 2\% \text{O}_2/\text{N}_2$ (συνθήκες αντίδρασης), και επίσης παρουσιάζεται και το φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη για να διευκολυνθεί η μεταξύ τους σύγκριση, όλα στους 400°C . Τέλος, σε κάθε καταλύτη, έγινε προσπάθεια επανοξειδωσής του με παροχή αέριου O_2 σε θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη από 400°C . Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι και εδώ, όπως και στους

καταλύτες βαναδίου, τα δείγματα έχουν εκτεθεί στις αντίστοιχες αέριες ατμόσφαιρες για πολλές ώρες λόγω της αναφερόμενης σχετικής βραδύτητας για αποκατάσταση μόνιμης κατάστασης κατά την αλληλεπίδραση του SO₂ με τις μελετούμενες επιφάνειες [56].

Όπως φαίνεται στα φάσματα του σχήματος 5.45, η επίδραση του διοξειδίου του θείου φαίνεται να είναι καταλυτική, ιδιαίτερα στα δείγματα TiCr₄V₀ και TiCr₈V₀ όπου εξαφανίζονται τελείως από τα φάσματα οι κορυφές Cr=O (1002 cm⁻¹) και Cr-O-Cr (810-870 cm⁻¹) των πολυμερικών χρωμικών ειδών και υπό αναγωγικές συνθήκες (SO₂/N₂) αλλά και υπό συνθήκες αντίδρασης (SO₂/O₂/N₂). Μια προσεκτική όμως ματιά στα φάσματα του καταλύτη TiCr₂V₀ που περιέχει κυρίως μονομερή χρωμικά δι-όξο είδη, δείχνει να έχει παραμείνει ένα μικρό ποσοστό της κορυφής στα 980 cm⁻¹ τόσο υπό συνθήκες αναγωγής όσο και υπό συνθήκες αντίδρασης για την οξείδωση του διοξειδίου του θείου. Επανοξείδωση των καταλυτών χρωμίου είναι δύσκολο να επιτευχθεί όπως φαίνεται από τα in situ φάσματα Raman όλων των καταλυτών, όπου φαίνεται απαραίτητο η θερμοκρασία να υπερβεί τους 400°C για επίτευξη έστω και μερικής επανοξείδωσης του Cr.

Η εξαφάνιση των κορυφών των Cr⁶⁺=O δεσμών από τα φάσματα, φαίνεται να οφείλεται στην πλήρη αναγωγή του Cr⁶⁺ στα πολυμερικά χρωμικά είδη από το SO₂. Αντίθετα, το γεγονός ότι παραμένει ένα ποσοστό της κορυφής των Cr⁶⁺=O δεσμών των μονομερών χρωμικών ειδών (καταλύτης TiCr₂V₀ - κορυφή στα ~980 cm⁻¹) υποδεικνύει ότι τα πολυμερικά χρωμικά είδη ανάγονται από το SO₂ πιο εύκολα από τα μονομερή.

Σχήμα 5.45: Φάσματα Raman καταλυτών χρωμίου TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8$ % mol Cr_2O_3) στους $T=400^\circ\text{C}$ κατά την επίδραση O_2 , SO_2/N_2 , $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ καθώς και επανοξείδωση πάλι με O_2 . Ακτινοβολία Ar^+ στα 488 nm , ισχύς 55 mW , ρυθμός σάρωσης $0.07\text{ cm}^{-1}/\text{s}$, σταθερά χρόνου 6 s , διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1} .

Οι Willi et. al. [84], επίσης αναφέρουν ότι όχι μόνο η ενεργότητα των καταλυτών χρωμίου μειώνεται αισθητά κατά την προσθήκη 30 ppm SO₂ στους 230⁰C αλλά και ότι ο βαθμός απενεργοποίησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του SO₂ και το χρόνο έκθεσης του δείγματος. Ενεργοποίηση και πάλι του καταλύτη δεν επιτεύχθηκε με παροχή αζώτου στους 300⁰C για 3h, και επίσης δεν παρατηρήθηκε εκπομπή SO₂ ή SO₃ στην έξοδο. Όλα αυτά συνιστούν μια διαφορετική μορφή απενεργοποίησης του καταλύτη από τον σχηματισμό θεικών αμμωνιακών αλάτων (όπως στους καταλύτες βαναδίου). Επίσης δεν παρατηρήθηκε μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων των καταλυτών, που υποδεικνύουν καταστροφή του καταλύτη. Αυτό που τελικά υποστηρίχθηκε από τους Willi et al. είναι η ρόφηση του SO₂ μέσω κάποιου μηχανισμού (δεν αναφέρεται) σε όξινα κέντρα τύπου Lewis του καταλύτη και η επίδραση αυτού στα καταλυτικά κέντρα που θεωρούνται υπεύθυνα για το σχηματισμό N₂O.

Η δράση του SO₂ στους καταλύτες χρωμίου φαίνεται λοιπόν να διαφέρει από αυτή για τους καταλύτες βαναδίου, όπου σε χαμηλές φορτίσεις βαναδίου παρατηρήθηκε ρόφηση και οξειδωτική ρόφηση του SO₂ και σχηματισμός θεικών ομάδων μέσω αλληλεπίδρασης του SO₂ με τον γεφυρωτικό με το υπόστρωμα δεσμό V-O-Ti και πρόκληση ενός “εικονικού” συνωστισμού των βαναδικών κέντρων που ευνοεί τη ρόφηση και ενεργοποίηση της αμμωνίας και εν συνεχεία αύξηση του ρυθμού της SCR αντίδρασης. Αντίθετα στους καταλύτες χρωμίου –όπως φαίνεται από την εξαφάνιση των σχετικών κορυφών για όλες τις φορτίσεις- το SO₂ δρα αναγωγικά και η δράση του δεν επηρεάζεται από την επιφανειακή πυκνότητα του χρωμίου, και επιπλέον παρατηρείται μείωση του ρυθμού της SCR αντίδρασης [84]. Επιπλέον υποστηρίχθηκε ότι ο λόγος της ελάττωσης του ρυθμού της SCR αντίδρασης παρουσία SO₂ είναι η ισχυρότατη ρόφηση της αμμωνίας στα όξινα κέντρα και η μη δυνατότητα αντίδρασής με το NO [84].

Συμπερασματικά μπορεί λοιπόν να υποστηριχθεί ότι η αλληλεπίδραση του SO₂ με τα επιφανειακά χρωμικά είδη είναι φανερή, προκαλώντας την πλήρη αναγωγή του δεσμού Cr⁶⁺=O, πιθανώς σε Cr²⁺=O είτε μέσω ενός σταδίου με δύο μόρια SO₂, είτε με δύο διαδοχικά στάδια με ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση Cr⁴⁺, όπως περιγράφεται σχηματικά στις παρακάτω αντιδράσεις:

ή

Αέριο οξυγόνο είναι απαραίτητο για την επανοξείδωση του καταλύτη, και μάλιστα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.

5.2.3.7 Καταλυτική ενεργότητα καταλυτών $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ για την αντίδραση SCR του NO με NH_3

Στο σχήμα 5.46 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταλυτικής ενεργότητας για την SCR αντίδραση στους καταλύτες χρωμίου με χρήση του αντιδραστήρα συνεχούς ροής που περιγράφηκε για τους καταλύτες βαναδίου στην παράγραφο 5.2.2.7. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του καθ. Χ. Κορδούλη (Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Πατρών) στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της Χ. Φούντζουλα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ακριβώς ίδια με αυτή που περιγράφηκε στους καταλύτες βαναδίου, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι δυνατό να συγκριθούν μεταξύ τους.

Σχήμα 5.46: Καταλύτες TiCr_xV_0 ($x=2, 4, 8$ % mol Cr_2O_3) και υπολογισμός της % κατανάλωσης NH_3 , της % μετατροπής του NO , των $\mu\text{mol N}_2\text{O}$ που παράγονται / $\text{min}\cdot\text{m}^2$ και της απόδοσης σε N_2 , κατά την SCR αντίδραση.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.46 η μέγιστη μετατροπή του NO επιτυγχάνεται στους 350°C και είναι σχεδόν ανεξάρτητη της επιφανειακής πυκνότητας του χρωμίου στον καταλύτη, αφού η τιμή της είναι σχεδόν σταθερή (59-63%). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες όμως, η μετατροπή του NO φαίνεται να ευνοείται στον καταλύτη με τη μικρότερη φόρτιση, τον TiCr_2V_0 . Στους καταλύτες βαναδίου η μέγιστη μετατροπή του NO επιτυγχάνεται στους 400°C και στον καταλύτη TiCr_0V_4 . Η κατανάλωση της αμμωνίας από την άλλη μεριά, φαίνεται να εξαρτάται από τη φόρτιση σε χρώμιο, φτάνει τη μέγιστη τιμή της για τους καταλύτες TiCr_4V_0 και TiCr_8V_0 που είναι σχεδόν 100%, πάλι από τους 350°C . Είναι φανερό ότι η αμμωνία καταναλώνεται και σε παράπλευρες αντιδράσεις σε θερμοκρασίες ίσες ή μεγαλύτερες των 350°C , αφού η στοιχειομετρία της SCR αντίδρασης είναι 1:1 ως προς NH_3 και NO , ενώ ταυτόχρονα

παρατηρείται στην έξοδο σημαντική ποσότητα N_2O , που φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στους καταλύτες με υψηλές φορτίσεις χρωμίου. Μελετώντας επίσης το ιστόγραμμα της % απόδοσης σε N_2 που είναι το επιθυμητό προϊόν της SCR αντίδρασης, παρατηρούμε ότι ο $TiCr_2V_0$ καταλύτης επιδεικνύει την μέγιστη απόδοση σε όλες τις θερμοκρασίες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Είναι φανερό ότι ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αναντιστοιχία μεταξύ κατανάλωσης αμμωνίας και μετατροπής του NO , οδηγεί στο συμπέρασμα ότι εκτός της αντίδρασης SCR πραγματοποιούνται και παράπλευρες αντιδράσεις, όπως

Παρατηρώντας επίσης την αυξημένη ποσότητα N_2O που παράγεται στους καταλύτες $TiCr_4V_0$ και $TiCr_8V_0$, μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα πολυμερικά χρωμικά είδη συνεισφέρουν περισσότερο στο σχηματισμό N_2O . Οι Schneider et.al. [85] μετά από καταλυτικά πειράματα και φασματοσκοπία DRIFT σε καταλύτες χρωμίου διαφορετικών φάσεων υποστηριγμένων σε TiO_2 , πρότειναν ότι η οξείδωση της αμμωνίας σε N_2O ευνοείται σε χρωμικά είδη με εύκολη ικανότητα οξειδοαναγωγής, μια ιδιότητα που στην παρούσα εργασία αποδεικνύεται με βάση τα φάσματα Raman να έχουν τα πολυμερικά χρωμικά είδη.

Επίσης οι Schneider et.al. δεν παρατήρησαν ρόφηση NO στην καταλυτική επιφάνεια σε άμορφο Cr_2O_3/TiO_2 καταλύτη, ενώ παρατήρησαν ρόφηση για καταλύτη CrO_2/TiO_2 . Πρότειναν λοιπόν ότι η ρόφηση της αμμωνίας συμβαίνει κυρίως σε όξινα κέντρα τύπου Brønsted για την SCR αντίδραση, ενώ ρόφηση της αμμωνίας σε όξινα κέντρα τύπου Lewis οδηγεί στο σχηματισμό N_2O .

Με βάση τα στοιχεία της μετατροπής του NO κατά την SCR αντίδραση καθώς και τη μάζα του καταλύτη (3 mg) και το ρυθμό παροχής του NO (800 ppm /min), υπολογίζεται η *φαινόμενη* συχνότητα αναστροφής (apparent TOF) που εκφράζεται σαν τα mol NO που αντιδρούν ανά mol Cr^{6+} και sec και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Τιμές TOF [$\text{mol NO}/(\text{mol Cr}^{6+} \cdot \text{s})] \times 10^3$ για την SCR αντίδραση			
	TiCr_2V_0	TiCr_4V_0	TiCr_8V_0
250°C	8.3	4.94	2.72
300°C	27.5	18.6	11.0

Πίνακας 5.6: Υπολογισμός της φαινόμενης συχνότητας αναστροφής για τους καταλύτες χρωμίου σε θερμοκρασίες $250\text{-}300^\circ\text{C}$, για την SCR αντίδραση

Παρατηρείται πως οι τιμές είναι αρκετά καλές συγκρίνοντας με βιβλιογραφικές τιμές καθώς και με τις τιμές του πίνακα 5.4 για τους καταλύτες βαναδίου. Οι Köhler et. al. [86] υπολόγισαν τιμές TOF στους 325°C για καταλύτες $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ παρασκευασμένους είτε με εμποτισμό είτε με εμβολιασμό (grafting), οι οποίες ήταν της τάξης του $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ μία δηλαδή τάξη μεγέθους χαμηλότερες από την παρούσα εργασία. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.6 αλλά και από το σχήμα 5.47 που ακολουθεί, υψηλότερες τιμές TOF επιδεικνύει ο καταλύτης TiCr_2V_0 που αποτελείται από μονομερή κυρίως χρωμικά είδη και στις δύο θερμοκρασίες. Η τάση για όλα τα

Σχήμα 5.47: Τιμές φαινόμενης συχνότητας αναστροφής για την SCR αντίδραση στους TiCr_xV_0 καταλύτες στους $250\text{-}300^\circ\text{C}$.

καταλυτικά δείγματα είναι να αυξάνει η τιμή του TOF μέχρι τους 300°C . Η ενεργότητα των καταλυτών φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογη της

επιφανειακής πυκνότητα χρωμίου μέσω του υπολογισμού της συχνότητας αναστροφής, κάτι που δεν συμπεραίνεται ευθέως από τη μελέτη της % μετατροπής. Συγκρίνοντας επίσης τις τιμές του πίνακα 5.6 με αυτές του πίνακα 5.3 για τους καταλύτες βαναδίου, βλέπουμε ότι είναι συγκρίσιμες και μεγαλύτερες ακόμα για τον TiCr_2V_0 καταλύτη σε θερμοκρασίες μέχρι τους 300°C . Αντίθετα, όταν αυξάνει η επιφανειακή πυκνότητα σε ενεργό οξείδιο, οι καταλύτες βαναδίου υπερτερούν σε όλες τις θερμοκρασίες. Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι καταλύτες χρωμίου αποτελούμενοι κυρίως από καλώς διεσπαρμένα μονομερή δι-όξο χρωμικά είδη που ευνοούν την εκλεκτικότητα σε N_2 κατά την SCR αντίδραση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά κατά την αντίδραση αναγωγής του NO με αμμωνία.

5.3 Φασματοσκοπία ESR

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η μελέτη της οξειδωτικής κατάστασης των καταλυτών χρωμίου και βαναδίου σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες κατά την SCR αντίδραση καθώς και η γεωμετρία των σχηματιζόμενων επιφανειακών ειδών, έγινε και με χρήση φασματοσκοπίας ESR. Τα σχετικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του καθ. R. Fehrmann (DTU, Δανία) σε συνεργασία με τους Dr S.B. Rasmussen και Dr R. Mattsson.

5.3.1 Απόκτηση δομικών πληροφοριών μέσω της ESR φασματοσκοπίας για έναν καταλύτη βαναδίου.

Η τιμή του παράγοντα g για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο είναι $g_e = 2.0023$. Αποκλίσεις από την τιμή αυτή προέρχονται από την ύπαρξη τροχιακού μαγνητισμού (σύζευξη τροχιακού-αυτοστροφής - *spin-orbit coupling*) ο οποίος δρα προσθετικά ή αφαιρετικά στο μαγνητισμό λόγω αυτοστροφής. Ισχύει ότι η τιμή του g των στοιχείων της ομάδας μεταπτώσεως είναι μεγαλύτερη του g_e για τα στοιχεία με γεμάτα πάνω από τα μισά d τροχιακά και μικρότερη του g_e για τα στοιχεία με γεμάτα κάτω από τα μισά d τροχιακά [87].

Γενικά ο παράγοντας g είναι μη ισοτροπικός και έχει τρεις συνιστώσες στους τρεις ορθοκανονικούς άξονες, g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} . Το τετρασθενές βανάδιο έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $3d^1$ δηλαδή έχει $S=1/2$. Η αυτοστροφή του πυρήνα του βαναδίου έχει τιμή $I=7/2$ και θεωρητικά αναμένονται $2I+1$ γραμμές στο φάσμα ESR συμμετρικές ως προς την τιμή του πεδίου όπου συμβαίνει συντονισμός. Έτσι για το V^{IV} αναμένονται οκτώ γραμμές στο φάσμα ESR. Πιο συγκεκριμένα, αν η διαμόρφωση του V^{IV} είναι VO^{2+} , τότε λόγω της συμμετρίας που προέρχεται από τους τέσσερις ίδιους ισημερινούς δεσμούς V-O, ο z - άξονας χαρακτηρίζεται ως παράλληλη συνεισφορά και ισχύει ότι $g_{zz}=g_{//}$ και οι x - και y - άξονες χαρακτηρίζονται ως κάθετη συνεισφορά και ισχύει ότι $g_{yy}=g_{zz}=g_{\perp}$. Στην περίπτωση αυτή περιμένουμε 16 γραμμές στο φάσμα ESR, οκτώ λόγω παράλληλης και οκτώ λόγω κάθετης συνεισφοράς. Αυτό όμως στην

πραγματικότητα σπάνια παρατηρείται, γιατί πολλές φορές οι γραμμές αλληλοεπικαλύπτονται ή είναι πολύ ασθενείς για να γίνουν αντιληπτές.

Η ανάλυση και ο διαχωρισμός των παρατηρούμενων γραμμών σε ένα φάσμα ESR κατέστη δυνατός μέσω ενός αλγορίθμου που παρουσίασε ο N. Chasteen [88], ο οποίος και παρουσιάζει ένα αξιόπιστο τρόπο εύρεσης του αριθμού συναρμογής του βαναδίου στο ιόν π.χ. VO^{2+} . Οι τιμές g_{iso} και a_{iso} είναι σημαντικοί για την εύρεση του αριθμού συναρμογής και προκύπτουν από τις εξισώσεις

$$g_{\text{iso}} = \frac{2g_{\perp} + g_{\parallel}}{3} \quad \text{και} \quad a_{\text{iso}} = \frac{2a_{\perp} + a_{\parallel}}{3} \quad (5-5)$$

όπου a η σταθερά υπέρλεπτης υφής.

Οι Davidson και Che [89] συγκέντρωσαν πληροφορίες για τη δομή από διάφορα V^{IV} είδη τα οποία και διαφέρουν ως προς τη δομή του ισημερινού επιπέδου, ή και γενικότερα έχουν το βανάδιο σε διαφορετικό αριθμό συναρμογής και πρότειναν μια εμπειρική σχέση μεταξύ των g_{iso} και a_{iso} . Η γραφική αναπαράσταση αυτής της σχέσης φαίνεται στο σχήμα 5.48 και αποτελείται από τρεις περιοχές:

- περιοχή α: βαναδύλιο δομής τετραγωνικής πυραμίδας $(\text{VO}^{2+})_{5c}$ και βαναδύλιο αξονικά παραμορφωμένης οκταεδρικής δομής $(\text{VO}^{2+})_{6c}$

Σε αυτά τα σύμπλοκα, το ιόν του βαναδίου ενώνεται ισχυρά μέσω ενός διπλού δεσμού με ένα άτομο οξυγόνου. Η ισχύς του δεσμού αυτού κυμαίνεται μεταξύ 1.52 και 1.96, αναλογώντας σε μήκη δεσμών από 1.65 μέχρι 1.57 Å αντίστοιχα. Το ιόν του βαναδυλίου περιστοιχίζεται από τέσσερις συναρμοστές-άτομα οξυγόνου, στις τέσσερις ακμές ενός υποθετικού ισημερινού επιπέδου. Ένας έκτος συναρμοστής-άτομο οξυγόνου μπορεί να υπάρχει σε θέση trans ως προς τον διπλό δεσμό, συμπληρώνοντας την οκταεδρική σφαίρα συναρμογής. Επειδή όμως αυτός ο δεσμός είναι συνήθως ασθενής, η διάκριση σε ένα φάσμα ESR της δομής τετραγωνικής πυραμίδας (αριθμός συναρμογής $cn=5$) από την παραμορφωμένη οκταεδρική δομή ($cn=6$) δεν επιτυγχάνεται εύκολα.

Σχήμα 5.48: Εμπειρική αναπαράσταση των Davidson και Che της σχέσης g_{iso} vs a_{iso} για διάφορα είδη V^{IV} . Περιοχή α: είδη VO^{2+} με διαφορετικό αριθμό συναρμοστών όπως αναγράφεται στις επί μέρους ζώνες. Περιοχή β: $(\text{V}^{\text{IV}})_{4c}$. Περιοχή γ: $(\text{V}^{\text{IV}})_{6c}$

Μια διαφορετική διαμόρφωση με αριθμό συναρμογής 5, είναι το σύμπλοκο να έχει μια κενή θέση συναρμογής στο ισημερινό επίπεδο. Και για τις δύο όμως γεωμετρίες, ισχύει ότι $g_{\perp} > g_{\parallel}$ και $a_{\perp} < a_{\parallel}$.

Είναι λοιπόν εφικτή μια υποδιαίρεση της περιοχής α σε τμήμα που ανήκει σε δομές με αριθμό συναρμογής του βαναδίου 5 και $a_{\text{iso}} > 105$ Gauss, και σε τμήμα που ανήκει σε δομές με αριθμό συναρμογής του βαναδίου 6 και μικρότερες τιμές g_{iso} (βλ. σχήμα 5.48). Αντικατάσταση των τεσσάρων ισημερινών οξυγόνων από θείο, δίνει μια τρίτη υπο-περιοχή, ενώ αντικατάσταση με άζωτο δίνει μόνο ένα σημείο στο διάγραμμα.

- περιοχή β: βανάδιο τετραεδρικής δομής (V^{IV})_{4c}

Το τετραεδρικό V(IV) δεν συναρμόζει τόσο εύκολα οξυγόνα όπως το ιόν βαναδυλίου VO^{2+} . Στην τετραεδρική διάταξη, ταχύτατα φαινόμενα χαλάρωσης κάνουν το φάσμα ESR να δίνει πλατιές γραμμές που είναι δύσκολο να αναγνωριστούν, ειδικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε $T < 20$ K το πλάτος των γραμμών ελαττώνεται τόσο, ώστε να μπορέσει να καταγραφεί ένα φάσμα ESR. Στην περίπτωση αυτή, $g_{\perp} > g_{\parallel}$ και $a_{\perp} < a_{\parallel}$ ($a_{iso} = 80-100$ Gauss).

- περιοχή γ: βανάδιο παραμορφωμένης οκταεδρικής δομής (V^{IV})_{6c}

Τέτοια οκταεδρική παραμορφωμένη κατά δύο άξονες δομή, εμφανίζεται όταν το βανάδιο είναι ενσωματωμένο μέσα σε ένα στερεό διάλυμα τύπου $V_xM_{1-x}O_z$ ($M = Ti, Ge, Sn$ σε διαμόρφωση ρουτιλίου) και $0.01 < x < 0.05$. Στην περίπτωση αυτή $g_{zz} > g_{xx} > g_{yy}$ και $a_{zz} > a_{xx} > a_{yy}$.

Μια αναπαράσταση των πιθανών δομών του τετρασθενούς βαναδίου όπως παρουσιάστηκαν προηγουμένως, φαίνεται στο σχήμα 5.49 [87]:

Σχήμα 5.49: Σχηματική αναπαράσταση των πενταπλά και εξαπλά συναρμολογημένων ιόντων βαναδυλίου (VO^{2+}) που βρίσκονται στην περιοχή α του σχήματος 5.48. Α. Αξονικά παραμορφωμένο οκταεδρικό βαναδύλιο με μια “κενή” θέση στο ισημερινό επίπεδο. Β. Βαναδύλιο πυραμιδικής διάταξης (VO^{2+})_{5c}. Γ. Αξονικά παραμορφωμένο οκταεδρικό βαναδύλιο (VO^{2+})_{6c}

Η μελέτη αυτή της γεωμετρίας των ιόντων του V^{IV} βοηθά στην εύρεση της συμμετρίας των μονομερών (απομονωμένων) βαναδικών ειδών που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια. Τα πολυμερικά V^{IV} είδη που συχνά αναφέρονται ως “ίσχυρά αλληλεπιδρώντα είδη”, συνεισφέρουν στην αύξηση της έντασης ενός φάσματος ESR αλλά δεν εμφανίζουν υπέρλεπτη υφή. Θεωρητικά, ενώ και τα είδη αυτά εμφανίζουν το φαινόμενο της υπέρλεπτης υφής, οι αναμενόμενες κορυφές δεν εμφανίζονται πειραματικά εξαιτίας του συνδυασμού (coupling) των γειτονικών ατόμων βαναδίου. Η τιμή του παράγοντα g_{iso} για τα είδη αυτά είναι περίπου 1.98 [87].

5.3.2 Καταλύτες βαναδίου

Όπως φάνηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η εφαρμογή της φασματοσκοπίας συντονισμού του spin του ηλεκτρονίου (ESR) δίνει λεπτομερείς πληροφορίες για τη φύση των υπό μελέτη ειδών, π.χ. (V^{4+} ή VO^{2+}) αλλά και τη συμμετρία τους. Και αυτό γιατί η φασματοσκοπία ESR είναι μια πολύ ευαίσθητη τεχνική η οποία βασίζεται στην ανίχνευση παραμαγνητικών ειδών, δηλαδή ειδών που έχουν ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και βρίσκονται είτε στην επιφάνεια είτε στη κύρια μάζα ενός μετάλλου. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μελέτες ESR σε συστήματα μετάλλων μετάπτωσης σε διάφορες οξειδικές επιφάνειες [90], καθώς και πιο εξειδικευμένες μελέτες σε V_2O_5/TiO_2 [90-92] και $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ [85, 94] καταλυτικά συστήματα.

Όσο λοιπόν αφορά στην ύπαρξη ιόντων $V(IV)$ στην επιφάνεια των V_2O_5/TiO_2 καταλυτών, διαφορετικές απόψεις έχουν εμφανιστεί στη σχετική βιβλιογραφία. Μερικοί συγγραφείς υποστηρίζουν ότι ιόντα με το βανάδιο σε $V(IV)$ οξειδωτική κατάσταση σχηματίζονται επιλεκτικά στο πρώτο επίστρωμα (overlayer) βαναδίου πάνω στο φορέα TiO_2 [94], ενώ άλλοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι το περισσότερο βανάδιο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση $V(V)$ και το $V(IV)$ αποτελεί ένα μικρό και όχι σημαντικό μέρος των καταλυτικά ενεργών ειδών κατά την αντίδραση [46]. Η ποσοτική μελέτη για την εύρεση του ποσού (ή ποσοστού) του βαναδίου που βρίσκεται σε

οξειδωτική κατάσταση V(IV) (μέσω της ESR φασματοσκοπίας) είναι εν γένει πολύ δύσκολη γιατί η ποσοτικοποίηση των φασμάτων ESR δεν είναι εύκολη. Όποιο όμως και αν είναι το ποσοστό του V(IV) στην καταλυτική επιφάνεια ενός καταλύτη V_2O_5/TiO_2 , πρέπει να λαμβάνεται πάντα υπ όψιν ότι ο αριθμός συναρμογής του βαναδίου, η γεωμετρία του και οι δομικές ιδιότητες των επιφανειακών βαναδικών ειδών, εξαρτώνται -θεωρητικά- από τους εξής παράγοντες:

α) το ποσό του βαναδίου στο υπόστρωμα καθώς και την τιμή της ολικής επιφάνειας του φορέα

β) την κρυσταλλική δομή του TiO_2 (ανατάση, ρουτίλιο, μπρουκίτης)

γ) τη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη (εμποτισμός, αγκύρωση, αντίδραση στερεάς φάσης μεταξύ V_2O_5 και TiO_2). Έχει αναφερθεί ότι άφθονο V(IV) σχηματίζεται όταν V_2O_5 και TiO_2 αντιδράσουν απευθείας μεταξύ τους σε υψηλή θερμοκρασία [22], μια μέθοδος παρασκευής αρκετά διαφορετική από τον ευρέως χρησιμοποιούμενο υγρό εμποτισμό, και τέλος από

δ) τη θερμική και χημική επεξεργασία του καταλύτη κατά και μετά την παρασκευή του.

• Υπόστρωμα TiO_2

Πριν αναφερθούμε στα φάσματα των καταλυτών βαναδίου πρέπει να παρουσιάσουμε το φάσμα του φορέα TiO_2 . Θεωρητικά, τα ιόντα Ti^{4+} δεν εμφανίζουν φάσμα EPR γιατί είναι διαμαγνητικά. Όμως, το TiO_2 δεν έχει σχεδόν ποτέ τη στοιχειομετρική αναλογία Ti : O. Έτσι εμφανίζεται σαν ένωση με έλλειμμα οξυγόνου, δηλαδή ως TiO_{2-x} με $0 < x < 0.002$, με αποτέλεσμα οι κενές θέσεις που έπρεπε να καταλαμβάνουν τα οξυγόνα παγιδεύουν το δημιουργηθέν -λόγω της έλλειψης ατόμων οξυγόνου- πλεόνασμα των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και έτσι εμφανίζονται κορυφές στο φάσμα EPR.

Το φάσμα λοιπόν του φορέα της ανατάσης παρουσιάζεται στο σχήμα 5.50, και έχει ληφθεί σε θερμοκρασία δωματίου στην Q-band σε συχνότητα συντονισμού 34.131 GHz. Ο υπολογισμός του παράγοντα g (g-value) γίνεται μέσω της σχέσης 3.16 που απλοποιείται ως εξής:

$$g = 714.477648 \cdot \frac{\nu(\text{GHz})}{B(\text{Gauss})} = 714.477648 \cdot \frac{34.131(\text{GHz})}{B(\text{Gauss})} \quad (5-6)$$

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.50, η ανατάση όντως δεν εμφανίζει τη ιδανική στοιχειομετρία τιτανίου/οξυγόνων και εμφανίζει στο φάσμα EPR μια οξεία και έντονη κορυφή σε $g=2$ (12154 Gauss) λόγω της ύπαρξης ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

Σχήμα 5.50. Φάσμα EPR του φορέα TiO_2 -ανατάσης σε θερμοκρασία δωματίου, καταγεγραμμένο στην περιοχή των Q μικροκυμάτων, με συχνότητα συντονισμού $\nu=34.131$ GHz, ένταση πεδίου για συντονισμό $B_{\text{res}}=12$ 200 G και σταθερά χρόνου 20.48 msec.

Η μικρή σε ένταση διπλή κορυφή σε $g=1.973$ και $g=1.978$ είναι χαρακτηριστική κορυφή ιόντων Ti^{3+} στη δομή της ανατάσης [94].

Προχωρώντας λοιπόν στην παρουσίαση των λοιπών φασμάτων ESR της παρούσας εργασίας, πρέπει να αναφερθεί ότι αυτά αφορούν στον καταλύτη 6% mol $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (καταλύτης TiCr_0V_6) μιας και θεωρείται ένας

αντιπροσωπευτικός deNO_x καταλύτης, ενώ μπορεί κατόπιν να συγκριθεί ως προς τη δομή του με τον αντίστοιχο μικτό TiCr₂V₆ καταλύτη που αποδείχθηκε ο πιο ενεργός από τους μικτούς καταλύτες βαναδίου-χρωμίου της παρούσας εργασίας. Στο σχήμα 5.51 παρουσιάζονται τα *in situ* ESR φάσματα καταγεγραμμένα στην X-band αρχικά υπό ατμόσφαιρα σε 25°C και κατόπιν υπό ροή οξυγόνου σε θερμοκρασίες 20-200-280-400°C παραμένοντας σε κάθε θερμοκρασία για 1h .

Σχήμα 5.51: Φάσματα ESR του 6% mol V₂O₅/TiO₂ (TiCr₀V₆) καταλύτη καταγεγραμμένα στην X περιοχή μικροκυμάτων με συχνότητα συντονισμού ν=9.545426 GHz, ένταση πεδίου για συντονισμό B_{res}=3 500 G και σταθερά χρόνου 10.24 msec. Α. εύρος καταγραφής 5 000 G, T=25°C σε ατμόσφαιρα, Β. εύρος καταγραφής 3 000 G, T=25-200-280-400°C υπό ροή οξυγόνου.

Όπως φαίνεται στο φάσμα Α. που είναι καταγεγραμμένο σε θερμοκρασία δωματίου, αυτό κυριαρχείται από μια ευρεία κορυφή σε $g=1.98$ που αποδίδεται σε μαγνητικώς αλληλεπιδρώντα V^{IV} είδη, δηλαδή πολυμερικά ανηγμένα είδη. Σε υπέρθεση με την πλατιά αυτή κορυφή, διακρίνονται - με μικρή ευκρίνεια- κορυφές λόγω υπέρλεπτης υφής που αποδίδονται σε μονομερή VO^{2+} είδη. Η ανάλυση των g και a παραμέτρων είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί λόγω της χαμηλής έντασης, ευκρίνειας και διαχωρισμού των παρατηρούμενων κορυφών. Η παρουσία Fe^{3+} ως πρόσμιξη του φορέα ανατάσης γίνεται έκδηλη από την εμφάνιση της έντονης κορυφής σε $g\sim 4.3$. Συνεισφορά σε ένα φάσμα EPR από παρουσία Fe^{3+} σε οκταεδρική διάταξη, έχει ως αποτέλεσμα εμφάνιση κορυφής σε $g=2$, ενώ Fe^{3+} σε τετραεδρική διάταξη, δίνει κορυφή σε $g\sim 4.3$ [87].

Στο τμήμα Β του σχήματος 5.51 παρουσιάζονται οι μεταβολές σε σχέση με τη θερμοκρασία, στα *in situ* EPR φάσματα του καταλύτη $TiCr_0V_6$. Τα φάσματα καταγράφηκαν υπό ροή οξυγόνου σε θερμοκρασίες 20-200-280-400°C. Είναι εμφανές πως κατά την οξείδωση του καταλύτη (αύξηση της θερμοκρασίας), οι κορυφές της υπέρλεπτης υφής των μονομερών VO^{2+} ειδών σταδιακά εξαφανίζονται από τα φάσματα. Η σταδιακή αυτή εξασθένιση των κορυφών, καθορίζεται κατά ένα μέρος από υπάρχοντα φαινόμενα χαλάρωσης [87]. Σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann, σε αυξημένες θερμοκρασίες αυξάνει και η κατανομή των ηλεκτρονίων στις ανώτερες ηλεκτρονιακές στιβάδες. Το σύστημα απορροφά ενέργεια, μέχρι να εξισωθούν οι πληθυσμοί των δύο γειτονικών ενεργειακών επιπέδων. Ο κορεσμός όμως σπάνια επιτυγχάνεται, λόγω ύπαρξης spin-lattice φαινομένων χαλάρωσης. Τα φαινόμενα αυτά συνιστούν το ρυθμό κατά τον οποίο εναλλάσσεται ενέργεια μεταξύ των ηλεκτρονίων (spin) και του πλέγματος (lattice) και δίνεται έτσι ένα εναλλακτικό “μονοπάτι” για να επιστρέψει το ηλεκτρόνιο στη χαμηλής ενέργειας στάθμη. Ο μηχανισμός αυτός ελαττώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Βέβαια, είναι λογικό πως κατά κύριο λόγο η ένταση των κορυφών των μονομερών μειώνεται και λόγω της επικείμενης οξείδωσής τους, με αποτέλεσμα τα $V^{IV}O^{2+}$ είδη να μετατρέπονται σε V^VO_4 είδη που είναι EPR ανενεργά. Το αέριο O_2 παρόλο που είναι παραμαγνητικό, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν θεωρείται πως συνεισφέρει στο φάσμα EPR, εξαιτίας φαινομένων διαπλάτυνσης των γραμμών του φάσματός του (line broadening) λόγω συγκρούσεων με τα τοιχώματα του μικροαντιδραστήρα [95].

Φάσματα αέριου O_2 έχουν καταγραφεί με καλή ευκρίνεια σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 140K [95].

Αξιοσημείωτο είναι επίσης πως η ένταση της πλατιάς ζώνης των πολυμερών V^{IV} ειδών φαίνεται να αυξάνεται λίγο με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και να μετατοπίζεται σε λίγο υψηλότερες τιμές g ($g=2.04$ σε $T=400^\circ C$). Η μεταβολή δεν αντικατοπτρίζει την πιθανή οξειδωση των πολυμερών, αλλά μεταβολές στον φορέα της ανατάσης, με την περαιτέρω μείωση της στοιχειομετρίας $Ti : O$ και δημιουργία περισσότερων σημείων με ατέλειες στη δομή της (lattice point defects) καθώς η θερμοκρασία αυξάνει [87].

Για να καταστεί δυνατή η ανάλυση της δομής των μονομερών VO^{2+} βαναδυλικών ειδών, καταγράφηκε ένα φάσμα του $TiCr_0V_6$ καταλύτη στην Q-band σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου και αναμένεται μεγαλύτερη ευκρίνεια για να αναλυθούν οι παράμετροι g και a . Το φάσμα παρουσιάζεται στο σχήμα 5.52 (A), ενώ στο σχήμα 5.52 (B) παρουσιάζονται τα φάσματα του φορέα TiO_2 , του καταλύτη $TiCr_0V_6$ και της διαφοράς τους $TiCr_0V_6 - TiO_2$ που δείχνει στην ουσία τα παραμαγνητικά VO^{2+} είδη, στην ευκρινέστερή τους μορφή. Στο φάσμα του $TiCr_0V_6$ καταλύτη (σχήμα 5.52 (A)) έχουν παρασταθεί με διακεκομμένες ισαπέχουσες γραμμές οι κάθετες και παράλληλες συνιστώσες του παράγοντα g όπου με τη μέθοδο του Chasteen υπολογίστηκαν τα $g_{\perp}$ και $g_{//}$ όπως και τα $a_{\perp}$ και $a_{//}$, ενώ τα g_{iso} και a_{iso} υπολογίστηκαν μέσω των σχέσεων (5-5). Έτσι για τα συγκεκριμένα είδη βρέθηκαν τιμές $g_{\perp}=1.9813$, $g_{//}=1.9273$, δηλαδή τιμές που οδηγούν σε $g_{iso}=1.9633$ και $a_{\perp}=70.4$ G, $a_{//}=220.2$ G, τιμές που οδηγούν σε $a_{iso}=120$ G. Τοποθετώντας τις τιμές αυτές στο διάγραμμα του N. Chasteen, προκύπτει ότι τα βαναδυτικά είδη των καταλυτών βαναδίου της παρούσας εργασίας έχουν το βανάδιο πενταπλά συναρμοσμένο και ως εκ τούτου συντακτικά ακόρεστο.

Σχήμα 5.52: **A.** Φάσμα ESR του 6% mol $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (TiCr_0V_6) καταλύτη και **B.** Φάσματα ESR του φορέα TiO_2 , του TiCr_0V_6 καταλύτη και της διαφοράς τους $\text{TiCr}_0\text{V}_6\text{-TiO}_2$, καταγεγραμμένα στην Q περιοχή μικροκυμάτων με συχνότητα συντονισμού $\nu=34\,180\text{ GHz}$, ένταση πεδίου για συντονισμό $B_{\text{res}}=12\,200\text{ G}$, σταθερά χρόνου 20.48 msec , εύρος καταγραφής $4\,000\text{ G}$, $T=25^\circ\text{C}$ σε ατμόσφαιρα.

Κατά την επίδραση 1000 ppm αερίου μίγματος NH_3/N_2 , (αναγωγικές συνθήκες), αναμένεται η ένταση των παραμαγνητικών ιόντων V^{4+} να αυξάνεται λόγω της αναμενόμενης αναγωγής τους. Στο σχήμα 5.53 παρουσιάζεται το φάσμα του TiCr_0V_6 καταλύτη σε οξειδωτικές συνθήκες

Σχήμα 5.53:. Φάσματα ESR του 6% mol V_2O_5/TiO_2 ($TiCr_0V_6$) καταλύτη (α) υπό καθαρό O_2 στους $\sim 380^\circ C$ (οξειδωτικές συνθήκες) (b). υπό 1000ppm NH_3/N_2 στους $\sim 380^\circ C$ αμέσως μετά την αλλαγή αερίου (c) υπό 1000ppm NH_3/N_2 στους $\sim 380^\circ C$ μετά 45 min (d) υπό 1000ppm NH_3/N_2 στους $\sim 195^\circ C$ για 30 min (αναγωγικές συνθήκες), καταγεγραμμένα στην X περιοχή μικροκυμάτων με συχνότητα συντονισμού $\nu=9.545426$ GHz, ένταση πεδίου για συντονισμό $B_{res}=3\ 500$ G, σταθερά χρόνου 10.24sec, εύρος καταγραφής 5 000 G.

($\sim 380^\circ C$ υπό καθαρό O_2 -φάσμα α) και συγκρίνεται με τα φάσματα υπό αναγωγικές συνθήκες, αμέσως μετά την αλλαγή σε 1000 ppm NH_3/N_2 , (φάσμα b), μετά παρέλευση 45 min στους $\sim 380^\circ C$ (φάσμα c) και τέλος υπό 1000 ppm NH_3/N_2 στους $\sim 195^\circ C$ (φάσμα d). Είναι φανερό ότι τα φάσματα δεν παρουσιάζουν μεταβολές ούτε ως προς τη θέση των σχηματιζόμενων κορυφών αλλά ούτε και ως προς την έντασή τους. Η εντονότερη εμφάνιση της υπέρλεπτης υφής στο φάσμα στους $195^\circ C$ οφείλεται στην αλλαγή της θερμοκρασίας και όχι στην αναγωγή. Η παρατήρηση αυτή μας οδήγησε να επιχειρήσουμε μια δυναμική μελέτη της αναγωγής, όπου το οξειδωμένο δείγμα τοποθετούνταν στο φασματόμετρο το οποίο και ρυθμιζόταν βέλτιστα σε συντονισμό, έτσι ώστε να επιτευχθεί μέγιστη χρονική διάρκεια χωρίς το σήμα

να αποσυντονιστεί, καθώς και μέγιστη ένταση σήματος. Η ρύθμιση αυτή ήταν δύσκολη και σημαντική γιατί με τη συνεχή ροή αέρα ή formier gas (92% N₂ – 8% H₂) στην κοιλότητα του μαγνήτη για την απαγωγή της θερμοκρασίας καθώς και την αποφυγή οξείδωσης των μεταλλικών μερών στις υψηλές θερμοκρασίες, το πεδίο δεν παραμένει τόσο σταθερό και ο συντονισμός της κοιλότητας του μαγνήτη δεν διαρκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι επετεύχθη σάρωση 40 διαδοχικών φασμάτων καταγεγραμμένων μέσα σε 6h ξεκινώντας από πλήρως οξειδωμένο καταλύτη και ανάγοντας με 1000 ppm NH₃/N₂ ή αντίστροφα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 5.54.

Σχήμα 5.54: Καταλύτης TiCr₀V₆. Διαδοχική σάρωση 30 EPR φασμάτων καταγεγραμμένα σε 3h ξεκινώντας από οξειδωμένο καταλύτη και αλλάζοντας μετά την καταγραφή του πρώτου φάσματος σε 1000 ppm NH₃. Θερμοκρασία 200°C. Συχνότητα συντονισμού 9.5417GHz, σταθερά χρόνου 20.48 msec.

Παρατηρώντας τα διαδοχικά φάσματα κατά την αναγωγή, δεν φαίνεται κάποια ουσιαστική αλλαγή ούτε στην ένταση ούτε στη θέση των κορυφών αλλά ούτε και στα γενικά φασματικά χαρακτηριστικά τους (υπέρλεπτη υφή).

Μια πιθανή εξήγηση θα ήταν να μην επηρεάζονται τα βαναδυλικά είδη από τις αέριες συνθήκες που τα περιβάλλουν (οξειδωτικές ή αναγωγικές). Αυτό θα σήμαινε πως τα είδη αυτά δεν είναι επιφανειακά και σχηματίζονται μετά από διάχυση του βαναδίου στο πλέγμα του φορέα TiO_2 όπως παρατήρησαν οι K. M. Eriksen et.al. [93] σε παρόμοιο 6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ deNO_x καταλύτη. Για την διαλεύκανση λοιπόν αυτής της πιθανότητας, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: Από κάθε διαδοχικό φάσμα καταλύτη κατά την αναγωγή, αφαιρέθηκε το φάσμα του οξειδωμένου δείγματος έτσι ώστε να προκύψουν τα φάσματα διαφοράς που οφείλονται μόνο στα είδη του V^{IV} χωρίς παρεμβολές (π.χ. φάσμα του φορέα). Κατόπιν ολοκλήρωση κάθε φάσματος έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή του σε φάσμα “απορρόφησης”, όπου φαίνεται καθαρά η εξέλιξη στην αύξηση της έντασης των παραμαγνητικών ειδών. Μια δεύτερη ολοκλήρωση δίνει την τιμή (σε αυθαίρετες μονάδες) των παραμαγνητικών ειδών μέσα στο χρόνο κατά την αναγωγή (ή την οξείδωση). Η διαδικασία αυτή φαίνεται στα σχήματα 5.55 και 5.56:

Σχήμα 5.55: Αναγωγή TiCr_0V_6 καταλύτη υπό 1000 ppm NH_3/N_2 στους 200°C. Λήψη 40 διαδοχικών φασμάτων σε 6h, αφαίρεση κάθε διαδοχικού φάσματος από το πρώτο φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη και πραγματοποίηση μιας πρώτης ολοκλήρωσης, για την εμφάνιση της ολοένα αυξανόμενης έντασης των παραμαγνητικών V^{IV} ειδών.

Σχήμα 5.56: Καταλύτης TiCr₀V₆ κατά την αναγωγή από καθαρό O₂ σε 1000 ppm NH₃/N₂ στους 200°C. Διαδοχική σάρωση 40 φασμάτων σε 6h αφαίρεση από κάθε φάσμα του πρώτου φάσματος του οξειδωμένου καταλύτη, και διπλή ολοκλήρωση ώστε να φανεί η αύξηση της έντασης (ποσότητας) των παραμαγνητικών V^{IV} ειδών.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.55 η ένταση των παρατηρούμενων κορυφών αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, ένδειξη της ολοένα και αυξανόμενης ποσότητας ανηγμένων βαναδικών ειδών. Τα είδη αυτά μπορεί να είναι είτε μονομερή είτε πολυμερικά, μιας και το σχετικό σχήμα δίνει τη συνολική συνεισφορά από παραμαγνητικά V^{IV} είδη. Επίσης είναι φανερό μια ταχύτερη αναγωγή κατά την πρώτη ώρα καθώς ο ρυθμός αύξησης της έντασης των παρατηρούμενων κορυφών είναι μεγαλύτερος στα πρώτα 5-6 φάσματα (διάρκεια κάθε φάσματος 5.6 min, διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών φασμάτων 3.4 min άρα $(6 \times 5.6) + (5 \times 3.4) \approx 51$ min για την καταγραφή των πρώτων 6 φασμάτων) ενώ όσο περνά ο χρόνος, ο ρυθμός αυτός γίνεται μικρότερος. Στο σχήμα 5.56 φαίνεται η ένταση των παραμαγνητικών V^{IV} ειδών, όπως αυτά προκύπτουν από τη δεύτερη ολοκλήρωση των EPR φασμάτων. Στα ένθετα παρουσιάζονται τα πρωτογενή EPR φάσματα του οξειδωμένου καταλύτη (1^0 από τα 40 φάσματα) και του ανηγμένου καταλύτη (28^0 από τα 40 φάσματα) καθώς και το φάσμα της διαφοράς οξειδωμένου-ανηγμένου (ή μερικώς ανηγμένου) καταλύτη. Εκεί φαίνεται με μεγάλη διαφορά ο σχηματισμός των ανηγμένων ειδών (εμφάνιση υπέρλεπτης υψής) μετά παρέλευση 4h (252 min) αναγωγής. Μετά τον χρόνο αυτό το σύστημα έχασε την ευστάθειά του και η παρουσίαση των επομένων φασμάτων δεν προσδίδει αξιόπιστες πληροφορίες.

Η καταγραφή όμως μέσω του τρόπου αυτού, του φάσματος των ανηγμένων VO^{2+} ειδών επέτρεψε την εφαρμογή της μεθόδου του N. Chasteen για την εύρεση της δομής και του αριθμού συναρμογής τους. Έτσι προέκυψαν οι τιμές $g_{\parallel}=1.9198$ $g_{\perp}=1.9637$ και $a_{\parallel}=184.78$, $a_{\perp}=61.333$, τιμές που δίνουν $g_{iso}=1.9491$ και $a_{iso}=102.48$ G. Αν συγκρίνουμε τις τιμές αυτές με τις αντίστοιχες πριν την αναγωγή ($g_{iso}=1.9633$ και $a_{iso}=120$ G), βλέπουμε πως το γεωμετρικό περιβάλλον έχει λίγο αλλάξει, αλλά παραμένουμε μέσα στην περιοχή α του διαγράμματος Chasteen (σχήμα 5.48) των βαναδυλικών VO^{2+} ειδών. Όμως επειδή η τιμή a_{iso} έχει αλλάξει αρκετά και είναι $a_{iso} < 105$ G, τα βαναδυλικά είδη μπορούν να θεωρηθούν [85, 87] 6πλά συναρμοσμένα, έχοντας προσαρτήσει ένα μόριο αμμωνίας στην κενή θέση στη σφαίρα συναρμογής του βαναδίου, όπως αυτή φαίνεται στο σχήμα 5.49 Α.

Η αντίστροφη διαδικασία της οξείδωσης των ανηγμένων βαναδικών ειδών επίσης πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διαδοχικής σάρωσης

πολλαπλών φασμάτων. Πρώτα καταγράφηκαν τέσσερα φάσματα EPR σε πλήρως αναγωγικές συνθήκες, (12h υπό 1000 ppm NH_3/N_2) κατόπιν τροφοδοτήθηκε καθαρό O_2 και καταγράφηκαν τα υπόλοιπα 36 φάσματα (40-4=36 φάσματα) καθώς προχωρούσε η οξείδωση. Οι παράμετροι καταγραφής έμειναν οι ίδιοι (40 φάσματα μέσα σε 6h, διάρκεια φάσματος 5.6 min και διάστημα μεταξύ διαδοχικών φασμάτων 3.4 min) έτσι ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να συγκριθούν με τα αντίστοιχα της αναγωγής.

Προέκυψαν λοιπόν τα παρακάτω διαγράμματα όπως παρουσιάζονται στα σχήματα 5.57-5.58:

Σχήμα 5.57: Επαναοξείδωση του TiCr_0V_6 καταλύτη μετά από μία νύχτα αναγωγή υπό 1000 ppm NH_3/N_2 . Καταγραφή 40 φασμάτων σε 6h, και αφαίρεση του τελευταίου φάσματος του οξειδωμένου καταλύτη από κάθε διαδοχικό φάσμα καταγραφής.

Σχήμα 5.58: **A.** Διαδοχικά φάσματα απορρόφησης του TiCr_0V_6 καταλύτη, όπως αυτά προκύπτουν από την ολοκλήρωση των φασμάτων EPR, κατά την οξείδωση του ανηγμένου επί 12h δείγματος. **B.** Ελάττωσης της έντασης (του ποσού) των παραμαγνητικών VO^{2+} ειδών κατά την οξείδωση, όπως αυτή προκύπτει από την δεύτερη ολοκλήρωση των φασμάτων EPR. Θερμοκρασία καταγραφής 200°C .

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.57, η ένταση των φασμάτων διαφοράς (έκαστο φάσμα μείον το τελευταίο φάσμα που θεωρείται ο καταλύτης οξειδωμένος) μειώνεται και μάλιστα με τον ίδιο τρόπο που πραγματοποιήθηκε και η αναγωγή. Τα πρώτα 54 min η μείωση της έντασης των παραμαγνητικών ειδών εμφανίζει μεγαλύτερο ρυθμό από ότι σε μετέπειτα χρόνους. Ειδικότερα,

μετά την πάροδο ~2h δεν φαίνεται ότι υπάρχει σημαντική διαφορά (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος) και ο καταλύτης έχει οξειδωθεί. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνει τους χρόνους που τηρήθηκαν κατά την καταγραφή των αντίστοιχων *in situ* φασμάτων Raman για τις οξειδώσεις των καταλυτικών δειγμάτων.

Επίσης το φάσμα που προκύπτει είναι το χαρακτηριστικό EPR φάσμα ανηγμένων μονομερών VO^{2+} ειδών [85, 91] που υπάρχουν στην καταλυτική επιφάνεια στην αρχή της οξείδωσης.

Συνοψίζοντας, μέσω της φασματοσκοπίας ESR βρέθηκε ότι ακόμα και σε οξειδωτικές συνθήκες ένα μικρό ποσοστό του βαναδίου έχει οξειδωτική κατάσταση +4 και αποτελείται από μονομερή αλλά και πολυμερικά είδη. Τα μονομερή είδη έχουν δομή βαναδυλίου VO^{2+} με το βανάδιο να είναι πιθανότατα πενταπλά συναρμοσμένο, ενώ κατά την αναγωγή τα είδη αυτά αυξάνουν σε ποσότητα καθώς σχηματίζονται και άλλα V^{IV} είδη (προερχόμενα από V^{V}) και πιθανότερα συναρμολογούν σε κάποια κενή θέση συναρμογής ένα μόριο αμμωνίας για να συμπληρωθεί έτσι η οκταεδρική διαμόρφωση.

5.3.3 Καταλύτες χρωμίου

Είναι γνωστό ότι η μοριακή δομή και η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου στα χρωμικά είδη που σταθεροποιούνται πάνω σε οξειδικά υποστρώματα, επηρεάζει σημαντικά τις καταλυτικές τους ιδιότητες. Ειδικότερα η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες ενεργοποίησης του καταλύτη (θερμοκρασία και αέρια επεξεργασία), όσο και από τη χημική αλληλεπίδραση του χρωμίου με τον εκάστοτε φορέα [96]. Σε οξειδωμένους καταλύτες σχηματίζονται κατά κύριο λόγο Cr^{VI} είδη, έχει αποδειχθεί όμως πως επίσης σχηματίζονται Cr^{V} και Cr^{III} είδη [64, 78, 96, 98]. Σύμφωνα με τους S. Khaddar-Zine et. al. [96] για να εξηγηθεί ο σχηματισμός Cr^{V} ειδών, προτάθηκε ότι στα σχηματιζόμενα CrO_x σωματίδια, υπάρχουν μικτά είδη ($\text{Cr}^{\text{VI}+} - \text{O}^{\text{II}-} - \text{Cr}^{\text{III}+} - \text{O}^{\text{II}-} - \text{Cr}^{\text{VI}+}$) τα οποία και εμφανίζουν μετατόπιση ηλεκτρονίων ($\text{Cr}^{\text{VI}+} - \text{O}^{\text{II}-} - \text{Cr}^{\text{III}+} - \text{O}^{\text{II}-} - \text{Cr}^{\text{VI}+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{\text{V}+} - \text{O}^{\text{II}-} - \text{Cr}^{\text{V}+} - \text{O}^{\text{II}-} - \text{Cr}^{\text{V}+}$) ενώ το Cr^{III} προέρχεται από το σχηματισμό άμορφων Cr_2O_3 ειδών.

Οι D. Cordischi et. al. [82] μετά από πειράματα ESR σε καταλύτες χρωμίου υποστηριγμένους σε διάφορους φορείς και επιλέγοντας συγκεντρώσεις Cr πολύ χαμηλές (0.05-0.5%) έτσι ώστε η διπλή ολοκλήρωση του ESR φάσματος να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτική ανάλυση (δηλαδή ύπαρξη μόνο απομονωμένων ειδών που συνεισφέρουν στο φάσμα), παρουσίασαν το ποσοστό του Cr^V στους καταλύτες σε οξειδωτικές συνθήκες, και αυτό φαίνεται στον πίνακα 5.

Καταλύτης	Cr (%κ.β.)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	T/°C	100[Cr ^V]/[Cr _{tot}]
CrO _x /ZrO ₂	0.05-0.15	95	500	50
CrO _x /Al ₂ O ₃	0.05-0.20	139	500	12
CrO _x /SiO ₂	0.05-0.50	120	500	11
CrO_x/TiO₂	0.05-0.15	82	200	5
CrO _x /SnO ₂	0.05-0.10	119	300	25

Πίνακας 5. : Ποσοστό Cr^V ειδών μετά από αέρια επεξεργασία σε O₂.

^a Θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η μέγιστη τιμή του ποσοστού 100[Cr^V]/[Cr_{tot}] σε κάθε υπόστρωμα.

^b Σε όλους τους φορείς η γεωμετρία του Cr^V είναι τετραγωνική πυραμιδική, εκτός του SiO₂ όπου είναι παραμορφωμένη τετραεδρική.

Από αναφορά [82]

Όπως φαίνεται από τον πίνακα η τιμή του ποσοστού του Cr^V διαφέρει όταν αυτό εναποτίθεται σε διαφορετικό φορέα και κυμαίνεται από 5-50% με μικρότερη τιμή για το TiO₂. Η θερμική επίσης σταθερότητα των Cr^V ειδών διαφέρει σε κάθε φορέα με τα ZrO₂, Al₂O₃ και SiO₂ να επιδεικνύουν ολοένα και αυξανόμενο σχηματισμό Cr^V με μέγιστη τιμή στους 500°C, ενώ στα TiO₂ και SnO₂ η θερμοκρασία που σχηματίζεται περισσότερο Cr^V είναι οι 200-300°C.

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα in situ EPR φάσματα του καταλύτη με 2% mol CrO_x/TiO₂ (TiCr₂V₀) σε οξειδωτικές (καθαρό O₂, διάφορες θερμοκρασίες) αλλά και αναγωγικές συνθήκες (1000 ppm NH₃/N₂,

διάφορες θερμοκρασίες), ακολουθώντας την ίδια πειραματική τακτική που παρουσιάστηκε για τον καταλύτη TiCr_0V_6 .

Στο σχήμα 5.59 παρουσιάζονται τα φάσματα του TiCr_2V_0 καταλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αρχικά χωρίς να τροφοδοτείται κάποιο αέριο (*ambient* συνθήκες) και κατόπιν σε θερμοκρασία 400°C υπό αέριο O_2 (οξειδωτικές συνθήκες). Τα φάσματα είναι καταγεγραμμένα στην X περιοχή μικροκυμάτων με συχνότητα συντονισμού 9.54585 GHz , ένταση πεδίου για συντονισμό 3500 G και εύρος καταγραφής αρχικά 1800 G και στο ένθετο 6000 G για να καλυφθεί μεγαλύτερη περιοχή συχνοτήτων.

Σχήμα 5.59: Φάσματα ESR του καταλύτη TiCr_2V_0 (α) σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς αέριο, (β) σε 400°C υπό αέριο O_2 . Συχνότητα συντονισμού 9.54585 GHz , ένταση πεδίου για συντονισμό $B_{\text{res}}=3500\text{ G}$, εύρος καταγραφής αρχικά 1800 G και στο ένθετο 6000 G , σταθερά χρόνου 81.92 msec .

Όπως φαίνεται τα φάσματα κυριαρχούνται από μια ευρεία σχεδόν συμμετρική κορυφή σε $g_{\parallel}\sim 1.95$ και $g_{\perp}\sim 2$ με εύρος $\text{ppw}\sim 240\text{ G}$ (*peak to peak width*) σε οξειδωτικές συνθήκες και $\text{ppw}\sim 360\text{ G}$ σε *ambient* συνθήκες, η οποία και ονομάζεται *β-signal* οφείλεται δε σε άμορφα συσσωματώματα Cr_2O_3 διαφόρων μεγεθών [96, 98, 99, 100]. Σε υπέρθεση με την κορυφή των Cr^{III}

ειδών (β -signal) εμφανίζεται στους 400°C υπό ροή O_2 μια οξεία ασυμμετρική κορυφή σε $g_{\parallel} \sim 1.95$ και $g_{\perp} \sim 1.97$ με εύρος $ppw \sim 54$ G (γ -signal), που αποδίδεται σε απομονωμένα Cr^V ($3d^1$, $S=1/2$) είδη [82, 98-100]. Η ασυμμετρία της κορυφής παραπέμπει σε ανισοτροπία του παράγοντα g , δηλαδή το Cr^V βρίσκεται σε ένα κρυσταλλικό πεδίο του οποίου η συμμετρία είναι μικρότερη της οκταεδρικής ή τετραεδρικής. Σύγκριση με τα EPR φάσματα και τις τιμές του παράγοντα g ενώσεων γνωστής δομής (π.χ. K_2CrOCl_5 , K_2CrOF_5 , Cr^V σε Li_3AsO_4 , κλπ.) [97], μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα μονομερή αυτά Cr^V είδη έχουν δομή τετραγωνικής πυραμίδας [82, 98] και το χρώμιο είναι πενταπλά συναρμοσμένο σχηματίζοντας ένα διπλό δεσμό $Cr^V=O$ και τέσσερις γεφυρωτικούς Cr^V-O δεσμούς με τον φορέα. Η δομή αυτή προτείνεται για τους περισσότερους φορείς (ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, SnO_2) ενώ σε SiO_2 ή Cr -μορντενίτη ($Cr_{0.19}Na_{0.31}Al_{0.5}Si_{47.5}O_{96}$) είναι παραμορφωμένη τετραεδρική [77, 95].

Επίσης έχει προταθεί [96, 99] ότι τα Cr^V είδη δεν είναι απομονωμένα αλλά συνδέονται με άλλα επιφανειακά είδη πχ, σχηματίζοντας μικτά ($Cr^{VI}-O-Cr^{III}-O-Cr^{VI}$) $\Leftrightarrow$ ($Cr^V-O-Cr^V-O-Cr^V$) είδη ενώ εμφανίζουν αντιφερομαγνητικές ιδιότητες.

Τέλος, στο ένθετο του σχήματος 5.59 παρουσιάζεται μια ασθενής κορυφή σε $g \sim 4.3$ που φαίνεται να έχει μόνο θετική συνεισφορά, καθώς και μία κορυφή σε $g \sim 2.4$ στο φάσμα σε θερμοκρασία δωματίου που αποδίδονται σε διεσπαρμένα μονομερή (ή διμερή) Cr^{III} είδη (δ -signal). Τα είδη αυτά έχουν δομή χαμηλής συμμετρίας, συντακτικά μη κορεσμένη, παρουσιάζει δε μεγάλη παραμόρφωση και ποικιλία [99, 101]. Κατά τη θέρμανση τα είδη αυτά ή οξειδώνονται προς σχηματισμό Cr^V/Cr^{VI} ή συμμετέχουν στον σχηματισμό των συσσωματωμάτων Cr_2O_3 [99]. Προχωρώντας, μελετάται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των κορυφών αυτών και παρουσιάζεται στο σχήμα 5.60. Εκτός από το φάσμα του φρέσκου καταλύτη μετά την πύρωση καταγεγραμμένο σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσιάζονται και δύο φάσματα μετά από οξείδωση με καθαρό O_2 για 6h πρώτα στους 200 και κατόπιν στους 400°C.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το δ -signal (απομονωμένα Cr^{III} είδη) μειώνεται σε ένταση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, μέχρι που στους 400°C σχεδόν εξαφανίζεται. Η δε συνεισφορά του σε $g \sim 2.4$ δεν εμφανίζεται

ούτε στους 200°C, ένδειξη πως τα είδη αυτά ακόμα και στη μέτρια αυτή θερμοκρασία, οξειδώθηκαν ολοκληρωτικά.

Σχήμα 5.60: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των EPR φασμάτων του καταλύτη TiCr₂V₀ σε οξειδωτικές συνθήκες. (a) φρέσκος καταλύτης μετά από την πύρωση (b) οξειδωμένος καταλύτης για 6h στους 200°C (c) οξειδωμένος καταλύτης για 6h στους 400°C. * ένθετο: ικανοποίηση της εξίσωσης Curie για τα Cr^V είδη.

Επίσης παρατηρείται πως το β-signal αυξάνει σε ένταση και ελαττώνεται σε εύρος και μάλιστα ασυμμετρικά καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. Το εύρος του β-signal εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου μεταξύ δύο γειτονικών Cr^{III} ειδών, οι οποίες και αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας και της ανταλλαγής για σύζευξη των spin (spin coupling exchange) η οποία και ελαττώνει το εύρος της κορυφής. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η συνεισφορά από τη σύζευξη των spin είναι πολύ χαμηλή, με αποτέλεσμα να υπερισχύουν οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και η κορυφή να διευρύνεται [96]. Επίσης κατά τους K. Köhler et.al. [99] η μείωση του εύρους της κορυφής σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων αυτών, το οποίο και είναι πολύ

μικρό για να επιφέρει αλλαγές στις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, δηλαδή δεν υπάρχουν αντιφερρομαγνητικές ιδιότητες όπως στο κρυσταλλικό $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ή σε καταλύτες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα χρωμίου [99]. Οι αλλαγές αυτές στην ένταση και στο εύρος της κορυφής είναι σε συμφωνία με αυτές που παρατηρήθηκαν σε υψηλής ολικής επιφάνειας Cr_2O_3 [99].

Τέλος, όσο αναφορά στο γ -signal (απομονωμένα Cr^{V} είδη) αυτό φαίνεται να μειώνεται σε ένταση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αντίθετα, το εύρος της κορυφής δεν φαίνεται να αλλάζει σημαντικά με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει την μείωση του αριθμού των Cr^{V} ειδών λόγω της οξειδωσής τους, ενώ σύμφωνα με τους K. Köhler et. al. μπορεί επίσης να αποδοθεί και σε αντιφερρομαγνητική ανταλλαγή και σύζευξη των spin μεταξύ Cr^{V} και Cr^{III} ειδών ή αλληλεπιδράσεις μεταξύ Cr^{V} - Cr^{V} ειδών [99]. Η συνθήκη που πρέπει να πληρείται για να θεωρηθεί ένα επιφανειακό EPR ενεργό είδος απομονωμένο, είναι να ικανοποιείται η σχέση Curie:

$$\chi = C/T \quad (5-7)$$

όπου χ είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού και ισχύει

$$\chi = \mu_r - 1 = (\mu - \mu_0)/\mu_0 \quad (5-8)$$

όπου μ_0 η μαγνητική διαπερατότητα του κενού και είναι $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Henry/m και C είναι η σταθερά Curie η τιμή της οποίας εξαρτάται από το κάθε υλικό.

Έτσι τα υλικά με βάση τη μαγνητική επιδεκτικότητα κατατάσσονται σε

$\mu_r < 1, \chi < 0$	ΔΙΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ
$\mu_r = 1, \chi = 0$	ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΟΥΔΕΤΕΡΑ
$\mu_r > 1, \chi > 0$	ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ και ΑΝΤΙΦΕΡΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΑ
$\mu_r \gg 1, \chi \gg 0$	ΦΕΡΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΑ και ΦΕΡΡΙΜΑΓΝΗΤΙΚΑ

Αν λοιπόν το εμβαδόν της παρατηρούμενης κορυφής των Cr^{V} ειδών (γ -signal) είναι αντιστρόφως ανάλογο της θερμοκρασίας (εκφρασμένης σε K) τότε τα είδη είναι μαγνητικά απομονωμένα και επομένως μονομερή.

Πραγματικά, αυτό ισχύει για τον TiCr_2V_0 καταλύτη της παρούσας εργασίας, όπως φαίνεται από το ένθετο του σχήματος 5.60 (εμπεριέχεται ένα μικρό υπολογιστικό σφάλμα) και συμφωνεί και με την πλειονότητα της βιβλιογραφίας [64, 82, 97, 101]

Προχωρούμε στη μελέτη του κύκλου οξείδωσης/αναγωγής των $\text{Cr}^{\text{V}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ειδών με χρήση 1000 ppm NH_3/N_2 (διαδικασία που ακολουθήθηκε και στους καταλύτες βαναδίου). Μετά από μία νύχτα αναγωγή στους 200°C , τροφοδοτείται το κελί με καθαρό O_2 και ρυθμίζεται βέλτιστα το φασματοόμετρο προς σάρωση 30 φασμάτων σε $\sim 6\text{h}$ (κάθε φάσμα διαρκεί 11.2 min και το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών φασμάτων είναι 1.4 min), κατόπιν μετά τις 6h οξείδωση στους 200°C πραγματοποιείται αναγωγή πάλι για 6h με καταγραφή πάλι 30 φασμάτων, ενώ τέλος πραγματοποιείται μια επανοξείδωση με τις ίδιες συνθήκες (6h - 30 φάσματα), όλα στους 200°C . Κατόπιν ακολουθήθηκε η ίδια επεξεργασία στα φάσματα όπως στους καταλύτες βαναδίου. Δηλαδή αφαιρείται το φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη από το φάσμα του ανηγμένου κατά τη διαδικασία της οξείδωσης για να εμφανιστούν τα ανηγμένα είδη με μεγαλύτερη ευκρίνεια και πραγματοποιούνται μια πρώτη και μια δεύτερη ολοκλήρωση για να προκύψουν οι εντάσεις (ποσότητες) των ανηγμένων ειδών. Τα φάσματα που προκύπτουν από τις παραπάνω διαδικασίες παρουσιάζονται στα σχήματα 5.61-5.63

Στο σχήμα 5.61 παρουσιάζονται τα αμιγή φάσματα στους 200°C κατά τη διάρκεια της πρώτης οξείδωσης. Αρχικά φαίνονται τα αμιγή φάσματα, καθώς και το φάσμα που προέκυψε από την αφαίρεση του $30^{\text{ου}}$ (οξειδωμένου καταλύτη) από το $1^{\text{ο}}$ (ανηγμένου καταλύτη). Είναι φανερό ότι παρότι η οξείδωση διαρκεί 6h οι σχετικές εντάσεις των κορυφών των απομονωμένων Cr^{V} και Cr^{III} ειδών δεν φαίνεται να αλλάζουν και πολύ. Το δ-signal (απομονωμένα Cr^{III} είδη) φαίνεται να παραμένει σταθερό κατά την οξείδωση και ελάχιστα φαίνεται να αλλάζει η ένταση του γ-signal (απομονωμένα Cr^{V} είδη). Αντίθετα, αυτό που φαίνεται να μεταβάλλεται κυρίως, είναι το β-signal (συσσωματώματα Cr_2O_3), του οποίου και η ένταση μειώνεται κατά την οξείδωση.

Σχήμα 5.61: Διαδοχικά ESR φάσματα του καταλύτη TiCr₂V₀ κατά τη διάρκεια οξείδωσης 6h σε 200°C. Φαίνεται το πρώτο φάσμα του ανηγμένου καταλύτη, το τελευταίο φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη καθώς και η διαφορά τους. Συχνότητα συντονισμού 9.542437 GHz, ένταση πεδίου για συντονισμό B_{res}=3500 G, εύρος καταγραφής 6000 G, σταθερά χρόνου 81.92 msec

Προχωρώντας, στο σχήμα 5.62 παρουσιάζονται τα ανάλογα φάσματα κατά τη διάρκεια των 6h αναγωγής, καθώς και το φάσμα που προέκυψε από την αφαίρεση του 1^{ου} (οξειδωμένου καταλύτη) από το 30^ο (ανηγμένου καταλύτη). Είναι φανερό ότι παρότι η αναγωγή διαρκεί 6h οι σχετικές εντάσεις των κορυφών των Cr^V και Cr^{III} ειδών πάλι δεν φαίνεται να αλλάζουν και πολύ.

Το δ-signal (απομονωμένα Cr^{III} είδη) φαίνεται να παραμένει σταθερό κατά την αναγωγή και ελάχιστα φαίνεται να αυξάνεται η ένταση του γ-signal (απομονωμένα Cr^{V} είδη).

Σχήμα 5.62: Διαδοχικά ESR φάσματα του καταλύτη TiCr_2V_0 κατά τη διάρκεια αναγωγής 6h σε 200°C . Φαίνεται το πρώτο φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη, το τελευταίο φάσμα του ανηγμένου καταλύτη καθώς και η διαφορά τους. Συχνότητα συντονισμού 9.542437 GHz, ένταση πεδίου για συντονισμό $B_{\text{res}}=3500$ G, εύρος καταγραφής 6000 G, σταθερά χρόνου 81.92 msec

Αντίθετα, αυτό που πάλι φαίνεται να μεταβάλλεται κυρίως, είναι το β-signal (συσσωματώματα Cr_2O_3), του οποίου και η ένταση αυξάνεται δραστικά

κατά την αναγωγή. Οι παρατηρήσεις αυτές φαίνονται καλύτερα στο β μέρος του σχήματος 5.62 όπου παρουσιάζεται το φάσμα των ανηγμένων ειδών που προέκυψαν (διαφορά). Φαίνεται λοιπόν ότι τα απομονωμένα Cr^{III} είδη (δ -signal) δεν μεταβάλλονται σε ποσότητα κατά την αναγωγή, τα απομονωμένα Cr^{V} είδη (γ -signal) αυξάνονται ελαφρά και κυρίως αυτό που μεταβάλλεται είναι η ποσότητα των συσσωματωμάτων Cr_2O_3 (β -signal). Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το κύριο μέρος των $\text{Cr}^{\text{V}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ειδών κατά την αναγωγή προέρχεται πιθανότερα από τα Cr^{VI} είδη τα οποία και κυριαρχούν στον καταλύτη κατά τις οξειδωτικές συνθήκες. Κατά την αναγωγή, σχηματίζονται όλο και περισσότερα Cr_2O_3 πιθανότερα μέσω συσσωμάτωσης μονομερών χρωμικών ειδών. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν και οι A. Brückner et.al. [101] κατά την αναγωγή καταλυτών χρωμίου με 0.6% mol $\text{C}_8\text{H}_{18}/\text{N}_2$ ή υδρογόνο.

Ανάλογα από τις μεταβολές των σχετικών εντάσεων των κορυφών κατά την οξείδωση (σχήμα 5.61), συμπεραίνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των Cr^{III} ειδών που οξειδώνεται μετατρέπεται σε Cr^{VI} είδη, ενώ ένα μικρό ποσοστό οξειδώνεται προς Cr^{V} είδη. Επίσης από τη σύγκριση της έντασης των ανηγμένων ειδών, όπως αυτή προκύπτει από τα φάσματα διαφοράς, φαίνεται ότι κατά την αναγωγή σχηματίζονται περισσότερο συσσωματώματα Cr_2O_3 (β -signal). Η παρατηρούμενη σταθερότητα των απομονωμένων Cr^{III} ειδών κατά την οξείδωση/αναγωγή πιθανώς να οφείλεται στις θέσεις που καταλαμβάνουν τα είδη αυτά πάνω στο φορέα, θέσεις που πρέπει να είναι λιγότερο εκτεθειμένες στο αέριο μίγμα.

Τέλος, ανάλογα συμπεράσματα ως προς τις μεταβολές των σχετικών εντάσεων των κορυφών προκύπτουν και μετά την επανοξείδωση του καταλύτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.63. Συγκρίνοντας όμως τις σχετικές εντάσεις των κορυφών των β -και γ -signals (σχήματα 5.61 B και 5.63), παρατηρούμε ότι η ένταση του γ -signal κατά την έναρξη της επανοξείδωσης είναι μεγαλύτερη από ότι ήταν στο αρχικά οξειδωμένο δείγμα (σε σχέση με την ένταση του β -signal) ένδειξη ότι σχηματίζεται περισσότερο Cr^{V} από ότι υπήρχε αρχικά στον οξειδωμένο καταλύτη, γεγονός που συνάδει με τη δυσκολία επανεμφάνισης πλήρως οξειδωμένων Cr^{VI} ειδών που παρατηρήθηκε στη σχετική μελέτη Raman.

Reoxidation of NH_3 treated TiCr_2V_0 -catalyst at 200°C

Σχήμα 5.63: Επανοξείδωση του καταλύτη TiCr_2V_0 στους 200°C . Διακρίνονται τα αμιγή 1° - 4° - 11° και 28° EPR φάσματα, οι διαφορές τους από το φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη, καθώς και η ένταση/ποσότητα των ανηγμένων ειδών, όπως αυτή μετράται από τη δεύτερη ολοκλήρωση των EPR φασμάτων.

Η παρατήρηση αυτή υποστηρίζεται και από τα συμπεράσματα που κατέληξαν και οι B. M. Weckhuysen et. al. [102] οι οποίοι με φασματοσκοπία DRS και ESR, παρατήρησαν ότι κατά την επανοξείδωση των καταλυτών χρωμίου, ένα ~60% του αρχικού Cr^{VI} επανασχηματίζεται, ενώ επίσης παρατήρησαν ότι η αναλογία των διάφορων οξειδωτικών καταστάσεων του χρωμίου κατά την αναγωγή και επανοξείδωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία αναγωγής αλλά και το καταλυτικό υπόστρωμα.

Η μορφή του σχήματος 5.63 αντί να δείχνει μια αρμονική μείωση, απαρτίζεται από δύο μεγάλα “σκαλοπάτια” σε ~80 και 200 min από την έναρξη της επανοξείδωσης, όπου η ένταση των ανηγμένων χρωμικών ειδών μειώνεται απότομα ενώ στους ενδιάμεσους χρόνους παραμένει ουσιαστικά σταθερή. Αυτό θα μπορούσε να δηλώνει ότι η επανοξείδωση δεν γίνεται σταδιακά αλλά πραγματοποιείται πρώτα στα πιο εύκολα προσβάσιμα από το αέριο μίγμα είδη, ενώ απαιτείται διπλάσιος χρόνος για να οξειδωθούν τα υπόλοιπα ανηγμένα χρωμικά είδη.

Ανάλογη μελέτη της συμπεριφοράς του TiCr_2V_0 καταλύτη κατά τον κύκλο οξειδωσης-αναγωγής έγινε και στους 400°C (θερμοκρασία SCR αντίδρασης). Στο σχήμα 5.64 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα στους 400°C. Εδώ φαίνεται πως οι μεταβολές στις εντάσεις των κορυφών μεταξύ οξειδωμένης-ανηγμένης κατάστασης είναι πιο έντονες στους 400°C από ότι ήταν στους 200°C (συγκρίνατε σχήματα 5.61-5.64). Επίσης παρατηρώντας την ένταση του β -signal στο φάσμα της διαφοράς κατά την οξείδωση, βλέπουμε πως είναι πολύ ελαττωμένη σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα/διαφορά στους 200°C (σχήμα 5.61). Αντίθετα, το γ -signal κυριαρχεί στο φάσμα του σχήματος 5.64, ένδειξη πως σε υψηλότερη θερμοκρασία επιτυγχάνεται καλύτερη οξείδωση του καταλύτη, όπως και αναμενόταν. Όσο αφορά τα φάσματα/διαφορά κατά την αναγωγή, παρατηρείται σχηματισμός περισσότερου Cr^{III} στους 200°C (κυριαρχεί το β -signal) ενώ στους 400°C η ένταση του Cr^{III} είναι σαφώς ελαττωμένη, ένδειξη ότι η αναγωγή προχωρεί περαιτέρω, πιθανότερα προς σχηματισμό Cr^{II} , όπως προτείνουν και οι Weckhuysen et. al. [102].

Σχήμα 5.64: Διαδοχικά EPR φάσματα του καταλύτη TiCr_2V_0 στους 400°C κατά τη διάρκεια οξείδωσης του καταλύτη. Διακρίνονται το 1^ο και το 30^ο φάσμα κατά την οξείδωση, καθώς και τα φάσματα των ανηγμένων ειδών όπως προκύπτουν κάθε φορά μετά από αφαίρεση του οξειδωμένου από το ανηγμένο φάσμα.

5.3.4 Μικτοί καταλύτες χρωμίου-βαναδίου

Τέλος, μια παρόμοια επεξεργασία της οξειδωτικής κατάστασης και δομής των ειδών βαναδίου αλλά και χρωμίου μέσω της ESR φασματοσκοπίας, έγινε και σε ένα μικτό TiCr_2V_6 καταλύτη ο οποίος προέκυψε από τον διαδοχικό εμποτισμό ενός TiCr_2V_0 με $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (πρόδρομη ένωση βαναδίου στον εμποτισμό καταλυτών βαναδίου) έχει επιφανειακή πυκνότητα βαναδίου 8.8 V άτομα/ nm^2 και χρωμίου 3.0 Cr άτομα/ nm^2 και έχει μια ιδιομορφία στη δομή με το σχηματισμό μικτών ειδών Cr-V, αλλά και παρουσίασε τις καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες [103].

Για τα πειράματα σε αυτό τον καταλύτη χρησιμοποιήθηκε η τυπική ESR κοιλότητα st 9603 στην οποία φάσματα μπορούν να καταγραφούν μέχρι τους 200°C , οπότε και όποια παραπάνω θερμική επεξεργασία ήταν απαραίτητη, γινόταν *ex situ* σε ένα φούρνο Heraeus. Έτσι, αρχικά ο καταλύτης οξειδώθηκε *ex situ* υπό καθαρό O_2 στους 400°C για 1h, και κατόπιν εισήχθη στο φασματόμετρο όπου μετά την καταγραφή του πρώτου φάσματος (οξειδωμένος καταλύτης) στους 200°C , η αέρια τροφοδοσία άλλαξε σε 1000 ppm NH_3/N_2 και το φασματόμετρο ρυθμίστηκε βέλτιστα για την καταγραφή 60 διαδοχικών φασμάτων σε χρονική διάρκεια 12h. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.65. Για συντομία παρουσιάζονται τα 1° - 10° - 20° - 30° - 40° - 50° - 60° φάσματα, ενώ στο δεύτερο μέρος του σχήματος φαίνεται το φάσμα των ανηγμένων ειδών, όπως προκύπτει από την αφαίρεση του οξειδωμένου φάσματος από αυτό του ανηγμένου καταλύτη. Όπως φαίνεται γενικά στα φάσματα, αυτά εμφανίζουν μια ασθενή κορυφή στα $\sim 1530\text{G}$ ($g=4.63$) όπου όπως και στους καταλύτες χρωμίου αποδίδεται στο δ -signal των απομονωμένων Cr^{III} ειδών (ή πιθανώς σε Fe^{3+}). Στα φάσματα κυριαρχεί η έντονη, ευρεία και σχεδόν συμμετρική κορυφή σε $g \approx 2$ το λεγόμενο β -signal των συσσωματωμάτων Cr_2O_3 , ενώ φαίνεται να απουσιάζει πλήρως το ανισοτροπικό γ -signal των απομονωμένων Cr^{V} ειδών, καθώς και η κορυφή των ανηγμένων VO^{2+} ειδών, όπως προκύπτει μετά από τη σύγκριση του σχήματος 5.65 με τα αντίστοιχα 5.61 (TiCr_2V_0) και 5.53-5.56 (TiCr_0V_6). Αυτό είναι επίσης εμφανές και από το φάσμα των ανηγμένων ειδών όπου δεν φαίνεται να “δημιουργείται” ούτε το γ -signal ούτε η υπέρλεπτη υφή των VO^{2+} ειδών.

Είναι λοιπόν φανερό και μέσω της ESR φασματοσκοπίας πως στον μικτό καταλύτη η συνύπαρξη των δύο ενεργών οξειδίων έχει επιφέρει μεταβολές στη

Σχήμα 5.65: Μικτός καταλύτης TiCr₂V₆. Καταγραφή 60 διαδοχικών EPR φασμάτων κατά την αναγωγή στους 200°C υπό 1000 ppm NH₃/N₂ σε συνολικό χρόνο 12h. Παρουσιάζονται για συντομία τα 1^ο-10^ο-20^ο-30^ο-40^ο-50^ο-60^ο φάσματα, καθώς και το φάσμα των ανηγμένων ειδών όπως αυτό προκύπτει από την αφαίρεση του οξειδωμένου από το ανηγμένο φάσμα.

Συχνότητα συντονισμού 9.542437 GHz, ένταση πεδίου για συντονισμό B_{res}=3500 G, εύρος καταγραφής 6000 G, σταθερά χρόνου 81.92 msec

μοριακή δομή κατά τις οξειδωτικές αλλά και αναγωγικές συνθήκες, όχι στην περίπτωση αυτή με εμφάνιση νέων ειδών (κορυφών), αλλά με τη μη εμφάνιση ανηγμένων ειδών (Cr^V, VO²⁺) όταν συγκρίνονται με τους αντίστοιχους απλούς καταλύτες. Η παρουσία των χρωμικών ειδών στην επιφάνεια του φορέα (το οξείδιο του βαναδίου εμποτίζεται μετά το οξείδιο του χρωμίου στους μικτούς

καταλύτες) εμποδίζει τον σχηματισμό ανηγμένων ειδών του βαναδίου που διαπιστωνόταν στους απλούς καταλύτες σε οξειδωτικές συνθήκες. Επιπροσθέτως, στον μικτό καταλύτη δεν σχηματίζονται μονομερή Cr^{V} είδη, αλλά ο σχηματισμός ανηγμένων ειδών στις οξειδωτικές συνθήκες περιλαμβάνει μόνο είδη του Cr^{III} . Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι η συνύπαρξη των δύο οξειδίων εμποδίζει την αναγωγή τους (όσο και αν τα ανηγμένα είδη αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό στις οξειδωτικές συνθήκες) και περισσότερο χρώμιο και βανάδιο είναι διαθέσιμα για το σχηματισμό των μικτών $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O-V}^{\text{V}}$ ειδών που παρατηρήθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Ούτε όμως και κατά την αναγωγή στους 200°C φαίνεται να δημιουργούνται Cr^{V} ή VO^{2+} είδη, όπως προκύπτει από το φάσμα της διαφοράς. Η μη επίσης εμφάνιση του δ -signal υποδηλώνει ότι δεν σχηματίστηκαν περισσότερα απομονωμένα Cr^{III} είδη, αλλά απλώς ενισχύθηκε η ένταση της κορυφής του β -signal, δηλαδή σχηματίστηκαν περισσότερα συσσωματώματα Cr_2O_3 κατά την αναγωγή. Ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και μετά την επανοξείδωση του δείγματος για 12h και καταγραφή 60 πάλι φασμάτων. Δεδομένης όμως της δυσκολίας ανίχνευσης των ανηγμένων βαναδικών ειδών σε υψηλές θερμοκρασίες [87] επιχειρήθηκε μια νέα προσέγγιση. Καινούργιο δείγμα τοποθετήθηκε στο φούρνο Heraeus στους 200°C όπου και τροφοδοτήθηκε με 1000 ppm NH_3/N_2 για 2h και αμέσως τοποθετήθηκε σε δοχείο Dewar (γυάλινο δοχείο διπλού τοιχώματος με κενό και επίστρωση Ag για αποφυγή απορρόφησης θερμικής ακτινοβολίας) γεμάτο με υγρό άζωτο ($T=77\text{K}$) που ήταν προσαρμοσμένο στην κοιλότητα του μαγνήτη. Ένα θερμοστοιχείο ήταν προσαρμοσμένο μέσα στο δοχείο Dewar για τον έλεγχο κάθε στιγμή της θερμοκρασίας. Είναι φανερό ότι με τον τρόπο αυτό καταγράφονται φάσματα μεγαλύτερης ευκρίνειας μιας και “παγώνει” η εικόνα του *ex situ* οξειδωμένου ή ανηγμένου καταλύτη και σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία οι θερμικές κινήσεις και τα φαινόμενα χαλάρωσης ελαττώνονται στο ελάχιστο. Έτσι καταγράφηκαν τα φάσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.66. Αρχικά παρουσιάζεται το πρώτο φάσμα σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, στη συνέχεια παρουσιάζεται το φάσμα μετά παρέλευση $\sim 20\text{min}$ ($T=85.5\text{K}$) και τέλος γίνεται μια εστίαση στην περιοχή ενδιαφέροντός μας, δηλαδή στην περιοχή εμφάνισης των VO^{2+} ειδών.

TiCr_2V_6 , fresh sample, put in Heraus furnace for 2h, at 200C, under 1000ppm NH_3/N_2 , and immediately after immerse the capillary in liquid N_2

TiCr_2V_6 sample, reduced, $T=473\text{K} \rightarrow T=77\text{K}$, tetrahedral $\text{V}^{(\text{IV})}$

Σχήμα 5.66: Καταλύτης TiCr_2V_6 μετά από 2h αναγωγή με 1000 ppm NH_3/N_2 στους 200°C τοποθετείται σε υγρό N_2 ($T=77\text{K}$) όπου και καταγράφονται φάσματα καθώς αυτό θερμαίνεται μέχρι θερμοκρασία δωματίου. Παρατίθενται τα φάσματα στο 1min ($T=77\text{K}$) και στο 20min ($T=85.5\text{K}$) καθώς και ένα φάσμα καλύτερης ανάλυσης (2500-4500 G). Συχνότητα συντονισμού 9.4 GHz, ένταση πεδίου για συντονισμό 3500G, σταθερά χρόνου 40.96 msec, εύρος καταγραφής 6000 G (ή στο τέλος 2000 G).

Στο πρώτο φάσμα δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή σε σχέση με τους 200°C, αλλά μετά την παρέλευση περίπου 20 min είναι εμφανής μια συστάδα 6 κορυφών χαρακτηριστική της υπέρλεπτης υφής VO^{2+} ειδών, κορυφές που διακρίνονται εύκολα στο τελευταίο φάσμα του σχήματος 5.66. Φαίνεται λοιπόν πως κατά την αναγωγή σχηματίζονται και στους μικτούς καταλύτες απομονωμένα βαναδυικά είδη των οποίων η δομή είναι λίγο διαφορετική από ότι στους αντίστοιχους απλούς. Η ανάλυση με τη μέθοδο Chasteen έδειξε ότι τα είδη αυτά έχουν τετραεδρική δομή. Επίσης γενικότερα, η θέση της κορυφής β των χρωμικών ειδών φαίνεται ότι μετατοπίστηκε λίγο στο μικτό καταλύτη σε σχέση με τον αντίστοιχο απλό, ένδειξη ότι μεταβάλλεται λίγο η δομή τους λόγω της ύπαρξης των ειδών βαναδίου.

Ανάλογη διαδικασία για την ανίχνευση των ανηγμένων βαναδικών ειδών σε θερμοκρασία υγρού αζώτου κατά την αναγωγή, έγινε και μετά από οξείδωση του μικτού καταλύτη στους 200°C για 1.5h και αμέσως μετά εμβάπτιση σε υγρό άζωτο. Το καταγεγραμμένο EPR φάσμα όπως φαίνεται στο σχήμα 5.67 ομοιάζει κατά πολύ με αυτό του σχήματος 5.66, μόνο που οι εντάσεις των κορυφών είναι κατά πολύ μικρότερες, και η υπέρλεπτη υφή των VO^{2+} ειδών δεν είναι τόσο καλά διαχωρισμένη. Αυτό δείχνει ότι ένα μικρό ποσό ανηγμένων ειδών έχουν σχηματιστεί ακόμα και στις οξειδωτικές συνθήκες, όμως η ποσότητά τους (ένταση των σχετικών κορυφών) είναι πολύ μικρότερη όπως αναμένεται άλλωστε και η μη ανίχνευσή τους στα προηγούμενα φάσματα (σχήμα 5.65) οφείλεται τελικά όχι στο μη σχηματισμό τους αλλά στην υψηλή θερμοκρασία καταγραφής των φασμάτων. Άλλωστε, είναι γενικά γνωστή η δυσκολία ανίχνευσης των ιόντων βαναδυλίου στην X περιοχή μικροκυμάτων (μικρότερη ευκρίνεια από την Q περιοχή λόγω χαμηλού διαχωρισμού του πεδίου) και δη σε υψηλές θερμοκρασίες [87]. Από την άλλη μεριά χρήση της Q κοιλότητας επιτρέπει καταγραφή EPR φάσματος μόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς αέρια επεξεργασία.

Το γεγονός ότι δεν μετατοπίζονται οι παρατηρούμενες κορυφές κατά την αναγωγή σημαίνει πιθανότατα ότι δεν αλλάζει η μοριακή δομή των ειδών αυτών σαν αποτέλεσμα συναρμογής μορίων αμμωνίας, αλλά αυξάνει κατά πολύ το ποσοστό αναγωγής, όπως παρατηρήθηκε και αλλού [87]. Φαίνεται λοιπόν εδώ να υπάρχει μια διαφοροποίηση της “δράσης” του μικτού καταλύτη έναντι του αντίστοιχου απλού μιας και εκεί παρατηρήθηκε ότι κατά την

αναγωγή αλλάζει το γεωμετρικό περιβάλλον του βαναδίου συναρμολοώντας ένα μόριο αμμωνίας στην “κενή” θέση του ισημερινού επιπέδου. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να υποδηλώνει ότι κάποιο άλλο μοριακό είδος είναι υπεύθυνο για

Σχήμα 5.70: Σύγκριση EPR φασμάτων σε θερμοκρασία υγρού αζώτου οξειδωμένου και ανηγμένου μικτού TiCr_2V_6 deNO_x καταλύτη.

τη ρόφηση και ενεργοποίηση της αμμωνίας κατά την SCR αντίδραση, πιθανότερα τα πολυμερικά βαναδικά είδη ή το μικτό πολυμερικό είδος Cr-O-V.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5

- [1]. M. A. Reiche, E. Ortelli, A. Baiker, “*Vanadia grafted on TiO₂-SiO₂, TiO₂, and SiO₂ aerogels. Structural properties and catalytic behavior in selective reduction of NO by NH₃*” Applied Catalysis B: Env. 23, (1999), 187-203
- [2]. N. Economidis, D. Peña, P. Smirniotis, “*Comparison of TiO₂-based catalysts for the SCR of NO: effect of aging the vanadium precursor solution*”, Applied Catalysis B: Env. 23, (1999), 123-134
- [3]. I. E. Wachs, “*Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts*” Catalysis Today 27, (1996), 437-455
- [4]. I. E. Wachs, B. M. Weckhysen, “*Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports*” Applied Catalysis A: Gen. 157, (1997), 67-90
- [5]. G. Deo, I. E. Wachs, “*Predicting molecular structures of surface metal oxide species on oxide supports under ambient conditions*” J. Phys. Chem. 95, (1991), 5889-5895
- [6]. Y. Cai, U. Ozkan, “*Vanadia/Titania catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*” Applied Catalysis, 78, (1991), 241-255
- [7]. G. Deo, A. Turek, I. E. Wachs, T. Machej, J. Haber, A. Hirt, “*Physical and chemical characterization of surface vanadium oxide supported on titania: influence of the titania phase (anatase, rutile, brookite and B)*” Applied Catalysis A: Gen. 91, (1992), 27-42
- [8]. G. Centi, “*Review: Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics*” Applied Catalysis A: Gen. 147, (1996), 267-298
- [9]. S. Besselmann, E. Löffler, M. Muhler, “*On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on V₂O₅/TiO₂ catalysts: A Raman and in situ DRIFTS study*” Journal of Molecular Catalysis A: chemical 162, (2000), 401-411
- [10]. G. Busca, “*Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman spectroscopy*” Journal of Raman Spectroscopy, 33, (2002), 348-358

- [11]. M. A. Bañares, I. E. Wachs, “*Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments*”, J. Raman Spectroscopy 33, (2002), 359-380
- [12]. B. M Weckhysen, D. E. Keller, “*Chemistry, Spectroscopy, and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysts*”, Catalysis Today, 78, (2003), 25-46
- [13]. G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, “*Supported vanadium oxide catalysts: Molecular structural characterization and reactivity properties*” Critical Reviews in Surface Chemistry, 4, (1994), 141-187
- [14]. M. A. Larrubia, G. Busca, “*An ultraviolet-visible-near infrared study of the electronic structure of oxide-supported vanadia-tungsta and vanadia-molybdena*” Materials Chemistry and Physics, 72, (2001), 337-346
- [15]. C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca, “*On the surface structure of Vanadia-Titania catalysts: Combined Laser-Raman and Fourier Transform-Infrared investigation*” Journal of Catalysis 116, (1989), 586-589
- [16]. G. C. Bond, S. F. Tahir, “*Vanadium oxide monolayer catalysts. Preparation, characterization and catalytic activity*” Applied Catalysis, 71, (1991), 1-21
- [17]. G. C. Bond, “*Vanadium oxide monolayer catalysts. Preparation, characterization and catalytic activity*” Applied Catalysis 71, (1991), 1-31
- [18]. G. C. Bond, “*Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts*” Applied Catalysis A: Gen. 157, (1997), 91-103
- [19]. G. C. Bond, J. C. Vedrine, *special issue* of Catalysis Today vol 20, (1994), 1-178
- [20]. A. Vejux, P. Courtine, Journal of Solid State Chemistry, 23, (1978), 93
- [21]. J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, “*The structure and redox properties of Vanadium Oxide surface compounds*” Journal of Catalysis 102 (1986), 52
- [22]. J. L. Fierro, L. A. Arnua, J. M. Lopez Nieto, G. Kremeric, Applied Catalysis 37, (1988), 323
- [23]. G. Centi, E. Giamello, D. Pinelli, F. Trifiro, “*Surface structure and reactivity of V-Ti-O catalysts prepared by solid-state reaction. I. Formation of a V^{IV} interacting layer*” Journal of Catalysis 130, (1991), 220-237

- [24]. G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Ghoussoub, M. Guelton, L. Gengembre, "Surface structure and reactivity of V-Ti-O catalysts prepared by solid-state reaction. 2. Nature of the active phase formed during o-xylene oxidation" Journal of Catalysis 130, (1991), 238-256
- [25]. R. Kozlowski, R. F. Pettifer, J. M. Thomas, "X-ray Absorption Fine Structure investigation of V_2O_5 - TiO_2 catalysts. 2. The vanadium oxide active phase" Journal of Physical Chemistry 87, (1983), 5176-5181.
- [26]. G. T. Went, L. J. Leu, A. T. Bell, "Quantitative structural analysis of dispersed vanadia species in TiO_2 (anatase)-supported V_2O_5 " Journal of Catalysis 134, (1992), 479-491
- [27]. Ετερογενής κατάλυση Σ. Μπεμπέλης, Σ. Λαδάς, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1998
- [28]. K Bourikas, I. Georgiadou, Ch. Kordulis and A. Lycourghiotis "Mechanism of deposition of Vanadium-Oxo species on the "Anatase/Electrolytic Solution" interface" J. Phys. Chem. B, 101, (1997), 8499-8506
- [29]. G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, "Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts", Journal of Physical Chemistry 94, (1990), 4240-4246.
- [30]. X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, "Structural characteristics and reactivity/reducibility properties of dispersed bilayered $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ catalysts" J. Phys. Chemistry B, 103, (1999), 618-629
- [31]. B. M. Weckhuysen, J. Jehng and I. E. Wachs, "In-Situ Raman Spectroscopy of Supported Transition Metal Oxide Catalysts: $^{18}O_2 - ^{16}O_2$ Isotopic Labeling Studies", J. Phys. Chem. B 104, (2000), 7382-7387
- [32]. L. J. Burcham, G. Deo, X. Gao and I. E. Wachs, "In situ IR, Raman, and UV_Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxides during methanol oxidation" Topics in Catalysis 11/12 (2000), 85-100
- [33]. M. Ruitnbeek, A. J. van Dillen, F. M .F. de Groot, I. E. Wachs, J. W. Geus, and D. C. Konnigsberger, "The structure of vanadium oxide species on γ -alumina; an in situ X-ray absorption study during catalytic oxidation" Topics in Catalysis 10, (2000), 241-254
- [34]. H. Eckert and I. E. Wachs, "Solid State ^{51}V NMR structural Studies on Supported Vanadium (V) Oxide Catalysts: Vanadium Oxide Surface Layers on Alumina and Titania Supports" J. Phys. Chem. 93, (1989,) 6796-6805

- [35]. A. Gutiérrez-Alejandre, P. Castillo, J. Ramírez, G. Ramis and G. Busca “*Redox and acid reactivity of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites*” *Applied Catalysis A*. 216, (2001), 181-194
- [36]. M. M. Ostromecki, L. J. Burcham and I. E. Wachs, “*The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina. II. In situ condition*”, *Journal of Molecular Catalysis A*. 132, (1998), 59-71
- [37]. X. Gao, J.-M. Jehng and I. E. Wachs “*In situ UV-vis-NIR Diffuse Reflectance and Raman Spectroscopic Studies of Propane Oxidation over ZrO₂-Supported Vanadium Oxide catalysts*” *Journal of Catal.* 209, (2002), 43-50
- [38]. M. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, and I. E. Wachs “*Combined Raman and IR Study of MO_x-V₂O₅/Al₂O₃ (MO_x = MoO₃, WO₃, NiO, CoO) catalysts under Dehydrated Conditions*”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, (1996), 3259-3265
- [39]. A. Christodoulakis, M. Machli, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, “*Molecular structure and reactivity of vanadia-based catalysts for propane oxidative dehydrogenation studied by in situ Raman spectroscopy and catalytic activity measurements*” *J. Catal.* 222, (2004), 293-306
- [40]. F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, “*Determination of Vanadium-Oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy*”, *J. Phys. Chemistry*, 95, (1991), 5031-5041
- [41]. S. C. Su, A. T. Bell, “*A study of structure of Vanadium Oxide dispersed on Zirconia*” *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 7000-7007
- [42]. C. Kordulis, S. Boghosian, under preparation
- [43]. F. Roozeboom, M. C. Mittelmeljer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer and P. J. Gellings, “*Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. A Raman Spectroscopic and Temperature Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on various Supports*” *J. Physical Chemistry*, 84, (1980), 2783-2791
- [44]. I. E. Wachs, R. Y. Saleh, S. S. Chan and C. C. Chersich, *Applied Catalysis* 15, (1985), 339
- [45]. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, “*Chemical and Mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review*” *Applied Catalysis B: Envir.* 18, (1998), 1-36

- [46]. G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, and P. Forzatti, “*Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide, and Ammonia on Vanadia-Titania and Mechanism of Selective Catalytic Reduction*”, *Applied Catalysis* 64 (1990) 259-278
- [47]. E. A. Mamedov and V. Cortés Corberán “*Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks*” *Applied Catalysis A*, 127, (1995), 1-40
- [48]. J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72, (1992), 279
- [49]. J-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, “*Effect of water vapor on the molecular structures of supported vanadium oxide catalysts at elevated temperatures*” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 110 (1996) 41-54
- [50]. N. Y. Topsøe, M. Anstrom, J. A. Dumesic, “*Raman, FTIR, and theoretical evidence for dynamic structural rearrangements of vanadia/titania DeNO_x catalysts*” *Catalysis Letters*, 76, (2001), 11-20
- [51]. S. Xie, E. Inglesia and A. T. Bell, “*Effects of Temperature on the Raman spectra and dispersed oxides*” *J. Phys. Chem. B*, 105, (2001), 5144-5152
- [52]. J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger, and I. E. Wachs, “*Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts*”, *Applied Catalysis B: Env.* 19, (1998), 103-117
- [53]. J. Svachula, L. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, and E. Troconi, “*Oxidation of SO₂ to SO₃ over Honeycomb DeNoxing Catalysts*”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, (1993), 826-834
- [54]. M. Amiridis, I. E. Wachs, G. Deo, J. Jehng, and D. S. Kim, “*Reactivity of V₂O₅ catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃: Influence of Vanadia Loading, H₂O, and SO₂*” *J. Catal.* 161 (1996) 247-253
- [55]. J. P. Chen and R. T. Yang “*Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on SO₄²⁻/TiO₂ superacid catalyst*” *Journal of Catalysis* 139, (1993), 277-288
- [56]. C. Orsenigo, A. Beretta, P. Forzatti, J. Svachula, E. Troconi, F. Bregani, A. Baldacci, “*Theoretical and Experimental Study of the Interaction between NO_x Reduction and SO₂ Oxidation over DeNo_x - SCR Catalysts*”, *Catalysis Today* 27 (1996) 15-21
- [57]. W. S. Kiljstra, N. J. Komen, A. Andreini, E. K. Poels, A. Blik, *Proceedings of the Eleventh International Congress on Catalysis*, (1996), 951

- [58]. G. T. Went, L. J. Leu, R. R. Rosin, A. T. Bell, “*The effects of structure on the catalytic activity of V_2O_5/TiO_2 for the reduction of NO by NH_3* ”, Journal of Catalysis 134, (1992), 492-505
- [59]. N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, and J. A. Dumesic, “*Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric Oxide by Ammonia. I. Combined Temperature Programmed in-situ FTIR and on-line Mass Spectroscopy Studies*” Journal of Catalysis 151 (1995) 226-240
- [60]. I. E. Wachs, G. Deo, B. M. Weckhysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. de Boer, M. D. Amiridis, “*Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over supported vanadia catalysts*”, Journal of Catalysis 161, (1996), 211-221
- [61]. A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, and Y. Murakami, “*Determination of the Number of $V=O$ Species on the Surface of Vanadium Oxide Catalysts. I. Unsupported V_2O_5 and V_2O_5/TiO_2 Treated with an Ammoniacal Solution*”, J. Phys. Chemistry 85 (1981) 2366-2372
- [62]. F. J. J. G. Janssen, F. M. G. van den Kerkof, H. Bosch, and J. R. H. Ross “*Mechanism of the Reaction of Nitric Oxide, Ammonia, and Oxygen over Vanadia Catalysts. I. The Role of Oxygen Studied by Way of Isotopic Transients under Dilute Conditions*”, J. Phys. Chem. 91 (1987) 5921-5927
- [63]. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, “*Surface chemistry and spectroscopy of Chromium in organic oxides*” Chem. Reviews 96, (1996), 3327-3349
- [64]. F. D. Hardcastle, and I. E. Wachs, “*Raman Spectroscopy of Chromium Oxide Supported on Al_2O_3 , TiO_2 , and SiO_2 : A Comparative Study*”, Journal of Molecular Catalysis 46 (1988) 173-186
- [65]. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Ozkam, J. A. Moulin, and F. Kapteijn, “*Raman Spectra of Chromium Oxide Species in CrO_3/Al_2O_3 Catalysts*”, Journal of Molecular Catalysis 60 (1990) 83-98
- [66]. A. Iannibello, S. Marengo, and P. Tittarelli, “*Spectroscopic Study of the Structure of Chromium(VI), Molybdenum(VI), and Tungsten(VI) Oxospecies Anchored on Aluminium Oxide*” J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 80 (1984) 2209-2223

- [67]. J-M. Jehng I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, “*Surface Chemistry of Silica-Titania supported Chromium oxide catalysts*” J. Chem. Society Faraday Trans. 91, (1995), 953-961
- [68]. M. Cherian, M. S. Rao, A.M. Hirt, I. E. Wachs, G. Deo, “*Oxidative dehydrogenation of Propane over supported Chromia catalysts: Influence of oxide supports and chromia loading*”, Journal of Catalysis 211, (2002), 482-495
- [69]. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens and A. Ozkam, “*Characterization of Chromium oxide supported on Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, and SiO₂ under dehydrated conditions*” Journal of Molecular Catalysis 80 (1993) 209-227
- [70]. D. S. Kim, and I. E. Wachs, “*Surface Chemistry of Supported Chromium Oxide Catalysts*” Journal of Catalysis 142 (1993) 166-171
- [71]. K. Nakamoto, “*Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*” 3rd ed. A Wiley – Interscience publication, 1977
- [72]. B. M. Weckhuysen, and I. E. Wachs, “*In-situ Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: ¹⁸O₂ – ¹⁶O₂ Isotopic Labeling Studies*”, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2793-2796
- [73]. U. Scharf, H. Schneider, A. Baiker, and A. Wokaun, “*Chromia Supported on Titania. III. Structure and Spectroscopic Properties*” Journal of Catalysis 145 (1994) 464-478
- [74]. J. D. Ramsey, L. Xia, M. W. Kendig, R. L. McCreery, “*Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions*”, Corrosion Science 43, (2001), 1557-1572
- [75]. B. M. Weckhuysen, and I. E. Wachs, “*Raman spectroscopy of supported chromium oxide catalysts. Determination of chromium-oxygen bond distances and bond orders*” J. Chem. Society Faraday Trans. 92(11), (1996), 1969-1973
- [76]. K. Köhler, J. Engweiler, H. Viebrock and A. Baiker, “*Chromium Oxide Supported on Titania: Preparation of Highly Dispersed Cr(III) Systems by Grafting*”, Langmuir 11 (1995) 3423-3430
- [77]. E. Curry-Hyde, H. Musch, and A. Baiker, “*Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide over Amorphous and Crystalline Chromia I. Comparative Study of Activities*”, Applied Catalysis, 65 (1990) 211-223

- [78]. H. Schneider, U. Scharf, A. Wokaun and A. Baiker, “*Chromia Supported on Titania IV. Nature of Active Sites for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃*” *Journal of Catalysis* 147 (1994) 545-556
- [79]. G. Ghiotti, A. Chiorino, “*An IR study of NO adsorption on a CrO_x/ZrO₂ catalyst*” *Spectrochimica Acta* 49A, (1993), 1345-1359
- [80]. B. M. Weckhuysen and I. E. Wachs, “*In-situ Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: Reactivity Studies with Methanol and Butane*” *J. Physical Chemistry* 100 (1996) 14437-14442
- [81]. S. De Rossi, G. Ferraris, S. Fremiotti, E. Garrone, G. Ghiotti, M. C. Campa, V. Indovina “*Propane Dehydrogenation on Chromia/Silica and Chromia/Alumina Catalysts*” *J. Catalysis* 148, (1994), 36-46.
- [82]. C. Cordischi, M. C. Campa, V. Indovina, and M. Occhiuzzi “*Structure of Cr^V species on the surface of various oxides: Reactivity with NH₃ and H₂O, as investigated by EPR spectroscopy*” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90(1), (1994), 207-212
- [83]. B. L. Duffy, H. E. Curry-Hyde, N. W. Cant, and P. F. Nelson “*¹⁵N Labeling Studies of the Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Amorphous and Crystalline Chromia in the Presence and Absence of Oxygen*” *Journal of Catalysis* 149 (1994) 11-22
- [84]. R. Willi, M. Maciejewski, U. Göbel, R. A. Koppel, and A. Baiker “*Selective Reduction of NO by NH₃ over Chromia on Titania Catalyst: Investigation and Modeling of the Kinetic Behavior*” *Journal of Catalysis* 166 (1997) 356-367
- [85]. H. Schneider, M. Maciejewski, K. Köhler, A. Wokaun and A. Baiker, “*Chromia Supported on Titania: VI. Properties of Different Chromium Oxide Phases in the Catalytic Reduction of NO by NH₃ Studied by in-situ Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy*” *Journal of Catalysis* 157 (1995) 312-320
- [86]. K. Köhler, J. Engweiler, H. Viebrock and A. Baiker, “*Chromium Oxide Supported on Titania: Preparation of Highly Dispersed Cr(III) Systems by Grafting*”, *Langmuir* 11 (1995) 3423-3430
- [87]. R. Mattsson, “*Synthesis and Characterization of DeNO_x catalysts*” Ph. D. Thesis, November 2001, DTU, Denmark
- [88]. N. Chasteen, “*Vanadyl(IV) EPR spin probes. Inorganic and Biochemical aspects*” *Biol. Magn. Reson.* 3, (1981), 53

- [89]. A. Davidson and M. Che, “*Temperature-Induced Diffusion of probe Vanadium(IV) ions into the matrix of Titanium Dioxide as investigated by ESR techniques*” J. Phys. Chem. 96, (1992), 9909
- [90]. K. Dyrek, M. Che, “*EPR as a tool to investigate the transition metal chemistry on oxide surfaces*” Chem. Rev. 97, (1997), 305-331
- [91]. M.A. Banares, L.J. Alemany, M. Carmen Jimenez, M. Angeles Larrubia, F. Delgado, M. Lopez Granados, A. Martinez-Arias, J.Miguel Blasco, and Jose Luis G.Fierro, “*The Role of Vanadium Oxide on the Titania Transformation under Thermal Treatments and Surface Vanadium States*” J. of Solid State Chemistry 124 (1996) 69-76
- [92]. G. Bond, A.J. Sarkany, G.D. Parfitt, “*The Vanadium Pentoxide-Titanium Dioxide System. Structural Investigation and Activity for the oxidation of Butadiene*” J. Catal. 57 (1979) 476-493
- [93]. K.M. Eriksen, C.K. Jensen, S.B. Rasmussen, C. Oehlers, B.S. Bal’zhinimaev, R. Fehrmann, “*EPR spectroscopic characterization of DeNO_x and SO₂ oxidation catalysts and model systems*” Catal. Today 54, (1999), 465-472
- [94]. E. Abi Aad, A. Aboukais “*Characterization by EPR spectroscopy*” Catal. Today 56, (2000), 371-378
- [95]. E. Cavani, E. Foresti, F. Trifiro, Busca. G., “*Nature of active species in the ammoxidation of toluene over V₂O₅/TiO₂ catalysts prepared by flash-drying*” J. Catal. 106, (1987), 251-262
- [96] S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, C. Naccache, “*EPR and UV-visible spectroscopic studies of alumina-supported chromium oxide catalysts*” J. Molec. Catal. A: Chemical 150, (1999), 223-231
- [97]. J. Weil, J. Bolton, J. Wertz, “*Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*” John Wiley and Sons, New York, 1994
- [98]. B.M. Weckhysen, R.A. Schoonheydt, F. E. Mabbs, and D. Collison “*Electron paramagnetic resonance of heterogeneous chromium catalysts*” J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92(13), 2431-2436
- [99]. K. Köhler, C.W. Schläpfer, A. von Zelewski, J. Nickl, J. Engweiler, and A. Baiker “*Chromia Supported on Titania I. An EPR study of the chemical and structural changes occurring during catalyst genesis*” J. Catal. 143, (1993), 201-214

- [100]. J. Engweiler, J. Nickl, A. Baiker, K. Köhler, C.W. Schläpfer and A. von Zelewski, "*Chromia Supported on Titania II. Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*" J. Catal. 145, (1994), 141-150
- [101]. A. Brückner, J. Radnik, D.-L. Hoang and H. Lieske "*In situ investigation of active sites in zirconia-supported chromium oxide catalysts during the aromatization of n-octane*" Catal. Lett. 60, (1999), 183-189
- [102]. B. M. Weckhuysen, L. M. de Ridder, R. A. Schoonheydt "*A Quantitative Diffuse Reflectance Spectroscopy Study of Supported Chromium Catalysts*" J. Physical Chemistry 97, (1993), 4756-4763
- [103]. I. Giakoumelou, Ch. Fountzoula, Ch. Kordulis, S. Boghosian "*NO Reduction with NH₃ over Chromia-Vanadia Catalysts supported on TiO₂ : an in situ Raman spectroscopic Study*" Catalysis Today 73, (2002), 255-262

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ SO_2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ -ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα κυρίως της φασματοσκοπίας Raman αλλά και XRD, που αφορούν στην αποσαφήνιση της μοριακής δομής καταλυτών χρησιμοποιούμενων στην καταλυτική οξείδωση του διοξειδίου του θείου. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν είναι καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, και είναι οι σημαντικότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας των στηριζόμενων υγρών τηγμένων καταλυτών. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman που αφορούν στη μοριακή τους δομή θα συγκριθούν με αυτά για τους καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (δηλαδή πριν τον εμποτισμό με Cs_2SO_4), καθώς και με αντίστοιχα αποτελέσματα Raman σε συστήματα μη υποστηριγμένων τηγμάτων αλάτων-αερίων $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-N}_2$, όπου ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}$), δηλαδή σε συστήματα που προσομοιάζουν την ενεργή υγρή φάση, και έχουν μελετηθεί πρόσφατα στο εργαστήριο μας. Τέλος, τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα θα συνεκτιμηθούν με μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας για τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης.

6.1 Καταλύτες υγρής υποστηριγμένης φάσης.

Πριν προχωρήσουμε στην παρουσίαση των φασμάτων Raman και XRD και στην περαιτέρω ανάλυση τους, κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούμε στους ιδιαίτερους αυτούς καταλύτες υγρής υποστηριγμένης φάσης (supported liquid-phase catalysts, SLP). Ονομάζονται έτσι γιατί σε συνθήκες αντίδρασης η ενεργός φάση είναι υγρή ή διαλυμένη σε ένα μη πτητικό διάλυμα που “φιλοξενείται” στους πόρους του υποστρώματος. Το πορώδες στερεό υπόστρωμα έχει την τάση να ροφήσει το υγρό τους πόρους του εξ’ αιτίας των αναπτυσσόμενων τριχοειδών δυνάμεων. Για πολύ

μικρούς πόρους αναπτύσσονται τριχοειδείς πιέσεις εκατοντάδες φορές μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής [1]. Όταν η υγρή διεσπαρμένη φάση έχει καταλυτικές ιδιότητες, τα αέρια αντιδρώντα είναι δυνατό να διαλυθούν μέσα στη στηριζόμενη υγρή φάση και να υποστούν εκεί ομογενή καταλυτική μετατροπή. Τα προκύπτοντα προϊόντα, αν είναι πτητικά υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες της κάθε αντίδρασης, απελευθερώνονται τελικά στην αέρια φάση. Στην ουσία δηλαδή δημιουργείται ένα υβριδικό σύστημα το οποίο διατηρεί τα πλεονεκτήματα ενός ομογενούς καταλύτη (υψηλή εκλεκτικότητα και ήπιες συνθήκες λειτουργίας) αλλά ταυτόχρονα αποκτά και τα πλεονεκτήματα των ετερογενών καταλυτών (εύκολος χειρισμός και κατακράτηση στον αντιδραστήρα, μεγάλη διεπιφάνεια διαθέσιμη για αντίδραση με τα αέρια αντιδρώντα). Ο πίνακας 6.1 παρουσιάζει κάποια παραδείγματα στηριζόμενων καταλυτών καθώς και τις σχετικές διεργασίες που αυτοί χρησιμοποιούνται.

Αντίδραση	Καταλύτης	Υγρή φάση	Τυπικός φορέας
<ul style="list-style-type: none"> Οξείδωση SO₂ (παραγωγή H₂SO₄) 	Οξοθειϊκά σύμπλοκα V(v)	Τήγμα K ₂ SO ₄ /V ₂ O ₅	Γη διατόμων
<ul style="list-style-type: none"> Πολυμερισμός αλκενίων 	H ⁺	H ₃ PO ₄	Γη διατόμων
<ul style="list-style-type: none"> Υδρογόνωση αιθυλενίου 	RhCl(Co)(PPh ₃) ₂	Dioctylphthalate	α-Al ₂ O ₃
<ul style="list-style-type: none"> Οξειδωτική χλωρίωση αλκενίων 	Ιόντα Cu	Τήγμα CuCl ₂ /CuCl/KCl/ αλογονιδίου σπανίας γαίας	Silica-gel
<ul style="list-style-type: none"> Εκλεκτική οξείδωση αιθυλενίου προς ακεταλδεύδη 	Ιόντα Pd/Cu	Υδατικό διάλυμα PdCl ₂ και CuCl ₂	Γη διατόμων

Πίνακας 6.1: Καταλυτικά συστήματα με χρήση υγρών στηριγμένων καταλυτών. (από παραπομπή [1]).

6.2 Καταλυτική οξείδωση του διοξειδίου του θείου.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή θειικού οξέος, καταλύει την αντίδραση $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ και περιλαμβάνει την ενεργή βαναδική φάση μέσα σε ένα τήγμα πυροθεικών αλάτων το οποίο διαποτίζει τους πόρους του ανενεργού φορέα, συνήθως διοξειδίου του πυριτίου [2]. Η βιβλιογραφία απαρτίζεται σε αυτό το σημείο από πολλά άρθρα που αναφέρονται στους ρυθμούς της εν λόγω αντίδρασης [3-7], ενώ αξίζει να αναφερθούμε στην ανανεωμένη εξίσωση του ρυθμού της αντίδρασης από το Boreskov Institute που προτείνει αντίδραση 1^{ης} τάξης για το ρυθμό σε σχέση με τη μερική πίεση του οξυγόνου [6,7]. Ο καταλύτης είναι έτοιμος

προς χρήση μετά από πύρωση του διοξειδίου του πυριτίου (γη διατόμων), πεντοξειδίου του βαναδίου (ή άλλης πρόδρομης ένωσης του βαναδίου), και προωθητών αλκαλίων (συνήθως υπό μορφή θεικών αλάτων) με αναλογία ατόμων αλκαλίου ως προς βανάδιο που κυμαίνεται από 2 έως 5 [2,4]. Μετά την πύρωση, το πεντοξείδιο του βαναδίου διαλύεται μέσα σε ένα τήγμα από θειικά άλατα, το οποίο καλύπτει την επιφάνεια του φορέα. Κατά τη χρήση του για την αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου, η ενεργή –υπό μορφή τήγματος– θεική φάση, “καταναλώνει” τριοξείδιο του θείου και αναπαριστάται με ένα πρότυπο σύστημα βαναδίου διαλυμένου σε τήγμα πυροθεικών αλάτων, μέσα στο οποίο τα κυριότερα είδη που σχηματίζονται είναι σύμπλοκες ενώσεις οξοθειικού βαναδίου. Κατά συνέπεια, για την κατανόηση της λειτουργίας ενός τέτοιου καταλύτη κατά την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 , καθώς και τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης, θεωρήθηκε απαραίτητο να μελετηθούν τα *μη υποστηριγμένα* συστήματα τηγμάτων αλάτων/αερίων $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-N}_2$ όπου ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, ή μίγματα αυτών) τα οποία και θεωρήθηκαν ότι αποτελούν ένα ρεαλιστικό μοντέλο της ενεργής φάσης, η οποία είναι διεσπαμμένη στην εξωτερική επιφάνεια αλλά και μέσα στους πόρους του ανενεργού φορέα.

Η πρώτη εργασία που αφορούσε στη συστηματική μελέτη του σχηματισμού πολύπλοκων συμπλόκων του V^{V} σε τήγματα πυροθεικών, (χωρίς την παρουσία φορέα), ήταν από τον N. H. Hansen et. al. [8], ενώ ακολούθησαν εργασίες που χρησιμοποιούσαν πλήθος πειραματικών μεθόδων, όπως ποτενσιομετρία, κρυοσκοπία, φασματοφωτομετρία, καλοριμετρία, αγωγιμομετρία, κυκλική βολταμογραφία, καθώς και φασματοσκοπίες Raman και μαγνητικού συντονισμού για την περαιτέρω μελέτη των συμπλόκων του βαναδίου σε τήγματα $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4$ [8-16]. Έτσι αποδείχθηκε ότι ο καταλυτικός κύκλος περιλαμβάνει μόνο ενώσεις του πεντασθενούς βαναδίου (διπυρηνικά/διμερή σύμπλοκα είδη) [4,17], ενώ παράλληλες αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό ανηγμένων, μη καταλυτικά ενεργών V^{IV} (ή και V^{III}) ειδών, θεωρούνται ως μηχανισμοί απενεργοποίησης του καταλύτη. Μελέτες καταλυτικής ενεργότητας για την οξείδωση του SO_2 σε μη υποστηριγμένα $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{Cs}$ ή μίγματα αυτών) τήγματα, επέτρεψαν την απομόνωση κρυσταλλικών ενώσεων του τετρασθενούς και τρισθενούς βαναδίου από απενεργοποιημένους καταλύτες, καθώς αυτές καταβυθίζονται στον πυθμένα μιας κυψελίδας ειδικού σχεδιασμού [18,19]. Έτσι, η καταβύθιση των κρυσταλλικών ενώσεων του V^{IV} και V^{III} βαναδίου είναι υπεύθυνη για την απενεργοποίηση του

καταλύτη, συμβαίνει δε σε θερμοκρασίες μικρότερες των $\sim 440^{\circ}\text{C}$, ενώ η υψηλή ενεργότητα των καταλυτών σχετίζεται με τη σταθεροποίηση του βαναδίου στην +5 οξειδωτική βαθμίδα, και με την μετατόπιση της ισορροπίας $\text{V}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ προς τα αριστερά. Η πολύπλοκη χημεία του βαναδίου +4, καθώς και η μελέτη της ισορροπίας $\text{V}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ για τα συστήματα τηγμάτων αλάτων-αερίων $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-N}_2$, έχει μελετηθεί εκτενώς με τεχνικές υψηλής θερμοκρασίας όπως φασματοσκοπίες Raman, VIS/NIR, και ESR, καθώς και ποτενσιομετρία [16,20,21]. Ειδικό ενδιαφέρον για εμάς παρουσιάζει η φασματοσκοπία Raman, μιας και επέτρεψε για πρώτη φορά να μελετηθεί η μοριακή δομή των οξοθειικών συμπλόκων του βαναδίου που δημιουργούνται σε *μη υποστηριγμένα* συστήματα $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{O}_2$ [14], $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{O}_2$, ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}$) [15], και $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2\text{-O}_2$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}$) [16] τηγμάτων αλάτων -αερίων. Η αποκτηθείσα γνώση είχε σημαντική συνεισφορά στην πρόοδο της κατανόησης του μηχανισμού της αντίδρασης οξείδωσης του SO_2 [4].

Από την άλλη μεριά, ο *in-situ* φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός Raman ενεργών καταλυτικών κέντρων, καταλυτών βασισμένων σε βανάδιο, κατά την οξείδωση του διοξειδίου του θείου, υπό συνθήκες θερμοκρασίας και αέριας σύστασης ομοιαζόντων των πραγματικών, ήταν ένας μακρινός και μάλλον δύσκολος στόχος για τους ερευνητές.

Με τον ίδιο λοιπόν σκοπό, η παρούσα εργασία ασχολήθηκε με τη φασματοσκοπική μελέτη Raman *υποστηριγμένων* καταλυτών βασισμένων σε βανάδιο, κατ' αναλογία με τα *μη υποστηριγμένα* συστήματα που μελετήθηκαν στο παρελθόν, για τη διασαφήνιση της μοριακής τους δομής και την συσχέτιση της δομής με τις καταλυτικές ιδιότητες κατά την οξείδωση του διοξειδίου του θείου. Για *πρώτη* λοιπόν φορά θα αναφερθούν φάσματα Raman καταλυτών κατά την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης.

Δεν μπορεί επίσης να παραβλεφθεί το γεγονός ότι η οξείδωση του SO_2 σε SO_3 είναι ανεπιθύμητη κατά την αντίδραση της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου που μελετήθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο, γιατί στην περίπτωση ύπαρξης στα απαέρια διοξειδίου του θείου, αυτό αντιδρά με την αμμωνία που χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο κατά την SCR αντίδραση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 250°C , σχηματίζοντας άλατα θειικού αμμωνίου, τα οποία δεσμεύουν τους πόρους του καταλύτη απενεργοποιώντας τον, και φράσσουν τους εναλλάκτες θερμότητας που έπονται [22,23]. Για να κατασταλεί όσο το δυνατόν

αυτή η παράλληλη αντίδραση, η φόρτιση του καταλύτη σε βανάδιο κρατείται χαμηλή, και γι' αυτό το λόγο η θερμοκρασία λειτουργίας μπορεί να είναι χαμηλότερη από την τυπική ($\sim 380^{\circ}\text{C}$) για την SCR αντίδραση. Ένα επιπλέον πρόβλημα που απαντάται κατά την απομάκρυνση του SO_2 από απαέρια, είναι η χαμηλή του συγκέντρωση (μέγιστο 3% για μεταλλουργικά εργοστάσια). Το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την εξώθερμη αντίδραση οξείδωσης του SO_2 , επιτρέπει στον αντιδραστήρα να λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία χωρίς περαιτέρω θέρμανση, όμως αυτό δεν πραγματοποιείται σε χαμηλές περιεκτικότητες SO_2 . Για να “ενισχυθεί” η αυτόθερμη αυτή λειτουργία, είναι απαραίτητη η βελτίωση της ενεργότητας των χρησιμοποιούμενων καταλυτών, και ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό, είναι να αυξηθεί η ποσότητα του αλκαλίου που χρησιμοποιείται σαν προωθητής και ειδικότερα να χρησιμοποιηθεί το καίσιο σαν καταλληλότερος προωθητής [18,24,25]. Ένας άλλος τρόπος μέσω του οποίου μπορεί να αυξηθεί η ενεργότητα των καταλυτών, είναι η χρήση μεσοπορωδών υλικών σαν φορείς, η αύξηση δηλαδή της επιφάνειας του καταλύτη, κρατώντας όμως το μέγεθος των πόρων σε παρόμοια κλίμακα με αυτή των τυπικών φορέων διοξειδίου του πυριτίου.

Έτσι το κεφάλαιο αυτό ασχολείται με τη μελέτη της μοριακής δομής και των καταλυτικών ιδιοτήτων υποστηριγμένων $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ καταλυτών στερεής φάσης με υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, και των αντίστοιχων $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ καταλυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης, που προέκυψαν μετά τον εμποτισμό των πρώτων με Cs_2SO_4 κατά την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 .

6.3 Καταλύτες V_xO_y/SiO_2 και $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$. Φασματοσκοπία XRD.

Η ανίχνευση δημιουργίας κρυσταλλικών ενώσεων στους καταλύτες στερεής φάσης V_xO_y/SiO_2 αλλά και στους καταλύτες υγρής υποστηριγμένης φάσης $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ έγινε με χρήση φασματοσκοπίας XRD, όπως αυτή παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4. Κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστούν τα φάσματα και από τους δύο τύπους καταλυτών, έτσι ώστε να διευκολυνθεί η μεταξύ τους σύγκριση. Τα φάσματα των καταλυτών V_xO_y/SiO_2 παρουσιάστηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 5.1.2, γι' αυτό και θα αναφερθούν εδώ τα στοιχεία που τους διαφοροποιούν από τους αντίστοιχους καταλύτες υγρής υποστηριγμένης φάσης. Στο σχήμα 6.1 φαίνονται τα

Σχήμα 6.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων-χ για δύο τύπους sol-gel καταλυτών, για τον B16 (6.5% V_2O_5/SiO_2) και τον A5Cs (6.5% $V_2O_5-Cs_2SO_4/SiO_2$ με Cs:V=3:1) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

φάσματα XRD του καταλύτη B16 (καταλύτης στερεής φάσης) και του καταλύτη A5Cs (καταλύτης υγρής υποστηριγμένης φάσης) του πίνακα 4.2. Και στις δύο περιπτώσεις, η πλατιά ζώνη που εμφανίζεται στα $\sim 20^\circ$ - 25° 2θ , αποδίδεται στο άμορφο διοξείδιο του πυριτίου [26]. Όπως αναλύθηκε στη παράγραφο 5.1.2, ο καταλύτης B16 εμφανίζει κρυσταλλικό V_2O_5 , γεγονός που αποδίδεται στην εμφάνιση των -ασθενών- κορυφών στις 15.04, 21.31, 25.83, 31.99 και 33.99° . Κρυσταλλικό V_2O_5 δεν σχηματίζεται στον καταλύτη A5Cs όπως αποδεικνύεται από τη σύγκριση των δύο φασμάτων. Τα χαρακτηριστικά του φάσματος του καταλύτη A5Cs είναι πιο εύκολο να συζητηθούν, μελετώντας το σχήμα 6.2, όπου γίνεται σύγκριση του φάσματος του, με προηγουμένως αποκτηθέντα φάσματα καθαρού κρυσταλλικού Cs_2SO_4 και κρυσταλλοποιημένου μίγματος 1:1 V_2O_5 : Cs_2SO_4 [15].

Σχήμα 6.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων χ για τον καταλύτη A5-Cs (6.5% V-SiO₂, 3:1 Cs:V) υπό αέρα και σε T=25°C. Σύγκριση με φάσμα κρυσταλλικού Cs_2SO_4 και με κρυσταλλοποιημένο 1:1 V_2O_5 : Cs_2SO_4 από [15].

Είναι φανερό ότι το φάσμα του καταλύτη A5Cs αποτελεί μια υπέρθεση της πλατιάς ζώνης του άμορφου φορέα, και κρυσταλλικού Cs_2SO_4 που έχει σχηματιστεί είτε στην επιφάνειά του, είτε ως ξεχωριστή φάση. Δεν φαίνεται να σχηματίζεται κρυσταλλικό V_2O_5 , ούτε άλλου είδους κρυσταλλική ένωση, όπως θα φανεί αργότερα και από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman. Τα φάσματα που παρουσιάστηκαν ήταν αντιπροσωπευτικά για όλα τα υπό μελέτη δείγματα.

6.4 Καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ και $\text{V}_x\text{O}_y\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$. Φασματοσκοπία Raman.

Οι διαφορές που παρουσιάζουν στη μοριακή δομή οι καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ και $\text{V}_x\text{O}_y\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ δεν περιορίζονται μόνο στη διαφορετική ταυτότητα των κρυσταλλικών ενώσεων που σχηματίζονται όπως αποδεικνύουν τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-χ, αλλά και στη δομή των διάφορων επιφανειακών στερεών οξειδίων και τηγμάτων αλάτων που σχηματίζονται στις δύο αυτές ομάδες καταλυτών αντίστοιχα. Η in situ φασματοσκοπία Raman υπό συνθήκες οξείδωσης, αναγωγής και υπό συνθήκες αντίδρασης (δηλαδή υπό O_2 , SO_2/N_2 και $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$) είναι μια ευαίσθητη τεχνική για τη διερεύνηση της δομής των υπό μελέτη καταλυτών.

6.4.1 Φασματοσκοπία Raman υπό οξειδωτικές συνθήκες.

Καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ Το σχήμα 6.3 δείχνει αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman για τους μη ενισχυμένους καταλύτες (δηλαδή τους $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$), ειδικότερα για τους A8 και B16 καταλύτες, των οποίων η επιφανειακή πυκνότητα είναι 0.97 και 2.04 V atoms/nm² αντίστοιχα (πίνακας 4.2). Τα φάσματα έχουν καταγραφεί μετά από παρέλευση 2h όπου ο καταλύτης βρισκόταν υπό ροή καθαρού O_2 στους 400°C και έτσι αντιπροσωπεύουν την πλήρως οξειδωμένη κατάσταση για τον κάθε καταλύτη. Η επιφανειακή πυκνότητα του βαναδίου είναι μεγαλύτερη συγκρινόμενη με το αναφερόμενο βιβλιογραφικά μέγιστο ποσό κάλυψης του φορέα διοξειδίου του πυριτίου (0.7 V atoms/nm²) [27].

Σχήμα 6.3: *In situ* φάσματα Raman των V_2O_5/SiO_2 μη ενισχυμένων καταλυτών υπό ατμόσφαιρα O_2 στους $400^\circ C$ για (a) καταλύτη A8; (b) καταλύτη B16. Διαχωριστική ικανότητα, $sw = 8\text{ cm}^{-1}$; ταχύτητα σάρωσης, $ss = 0.2\text{ cm}^{-1}\text{ s}^{-1}$; σταθερά χρόνου, $\tau = 1\text{ s}$

Όμως, το φάσμα του καταλύτη A8 δεν δείχνει σχηματισμό κρυσταλλικού V_2O_5 , (κύρια κορυφή στα $\sim 993\text{ cm}^{-1}$) έστω και αν η τιμή της επιφανειακής πυκνότητας ξεπερνά αυτή για μονοστρωματική κάλυψη. Έχει αναφερθεί ότι ορισμένες μέθοδοι παρασκευής αυξάνουν τη τιμή επιφανειακής πυκνότητας για μέγιστη κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από άμορφα επιφανειακά βαναδικά είδη, σε $2\text{--}3\text{ V atoms/nm}^2$ [27]. Έτσι είναι φανερό ότι έχει επιτευχθεί μια σχετικά καλή διασπορά του βαναδίου σε αυτούς τους καταλύτες λόγω του συγκεκριμένου τρόπου παρασκευής τους με την sol-gel μέθοδο που περιγράφηκε στην παράγραφο

4.1.3. Το in situ φάσμα Raman του καταλύτη B16 με επιφανειακή πυκνότητα 2.04 V atoms/nm² εμφανίζει την ισχυρή Raman κορυφή στα ~993 cm⁻¹ [28] που αποδίδεται στη δόνηση V=O κρυσταλλικού V₂O₅ και έτσι συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-χ. Τα υπόλοιπα φασματικά χαρακτηριστικά των καταλυτών του σχήματος 6.3, είναι τυπικά στερών V₂O₅/SiO₂ καταλυτών [29,30] και εμφανίζουν μια ισχυρή κορυφή στα~1035 cm⁻¹ λόγω της δόνησης του τελικού V=O δεσμού απομονωμένων, τετραεδρικά παραμορφωμένων βαναδικών ειδών, τα οποία έχουν ένα διπλό V=O δεσμό και τρεις γεφυρωτικούς V-O-Si δεσμούς με το υπόστρωμα, σε μια διαμόρφωση O=V-(Si-O)₃, όπως είναι αναμενόμενο [28] και όπως αναλύθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Δύο ασθενέστερες κορυφές διακρίνονται επίσης στα φάσματα 6.3 (α) και 6.3 (β) του σχήματος 6.3. Ένας “ώμος” στα~1065 cm⁻¹ και μια φαρδιά ζώνη στα 880-920 cm⁻¹. Η τελευταία δεν είναι εμφανής στο φάσμα 6.3 (β) λόγω χαμηλότερης αναλογίας σήματος/θόρυβο. Αυτές οι κορυφές αναφέρονται βιβλιογραφικά πως προέρχονται από διαταραγμένες δονήσεις Si-O ειδών, που με τη σειρά τους υποδηλώνουν δημιουργία V-O-Si δεσμών [29-31]. Σχηματισμός πολυμερικών επιφανειακών βαναδικών ειδών σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου δεν υποστηρίζεται στην σχετική βιβλιογραφία, όπως αναλύθηκε και στο κεφάλαιο 5. Αυτό οφείλεται στη ασθενή αλληλεπίδραση του διοξειδίου του πυριτίου με τα βαναδικά είδη, η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μόνο μονομερών τετραεδρικών βαναδικών ειδών και κρυσταλλικού V₂O₅ [30, 32]. Μια σύνοψη των παρατηρούμενων Raman κορυφών καθώς και οι αποδόσεις τους, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2

V ₂ O ₅ /SiO ₂ 400°C, O ₂ (σχήμα 6.3)	V ₂ O ₅ /SiO ₂ 400°C, SO ₂ + O ₂ (σχήμα. 6.5)	Απόδοση
	~1140 w	
~1065 sh	~1065 sh	Si-O ⁻ , Si(-O ⁻) ₂ ^b
1032-1035 s	1032-1035 s	ν(V=O), O=V-(O-Si) ₃
994 s	994 s	V ₂ O ₅ (cr) ^c
880-920 br	880-920 br	Si-O ⁻ , Si(-O ⁻) ₂

Πίνακας 6.2: Παρατηρούμενες Raman συχνότητες δονήσεων σε κυματαριθμούς (cm⁻¹), από in-situ φάσματα V₂O₅/SiO₂ στερεών καταλυτών^a

^a συντομογραφίες: s=strong; m=medium; w=weak; v=very; sh=shoulder; br=broad

^b βιβλιογραφικές παραπομπές 30,31

^c παρατηρούμενη για επιφανειακές πυκνότητες βαναδίου μεγαλύτερες της μέγιστης επιφανειακής κάλυψης του βαναδίου στο διοξείδιο του πυριτίου.

Καταλύτες V_xO_y-Cs₂SO₄/SiO₂. Οι καταλύτες με χρήση καισίου σαν προωθητή, βασίζονται στους V_xO_y/SiO₂ καταλύτες, μόνο που μετά την παρασκευή τους με την sol-gel τεχνική και τους αντίστοιχους τρεις διαφορετικούς δρόμους που ακολουθήθηκαν, πριν την τελική πύρωση, έγινε εμποτισμός με Cs₂SO₄ και τελικά τα νέα δείγματα πυρώθηκαν στους 500⁰C.

Είναι γνωστό πως το πεντοξείδιο του βαναδίου αντιδρά με το θεικό καίσιο παρουσία οξυγόνου στους 500⁰C και η αντίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τήγματος αλάτων [15], που στη συγκεκριμένη περίπτωση αναμένεται να είναι διεσπαρμένο στην επιφάνεια του φορέα. Έχει αποδειχθεί ότι μίγμα 2:1 Cs₂SO₄:V₂O₅ ($x_{V_2O_5}^0 = 0.33$), τήκεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 450⁰C και περιέχει VO₂(SO₄)₂³⁻ και VO₃⁻ είδη σε διαμορφώσεις αλυσίδας αλλά και τρισδιάστατου δικτύου, ενώ περαιτέρω προσθήκη θεικών οδηγεί σε δημιουργία και καθίζηση κρυσταλλικού Cs₂SO₄ [15]. Η παρουσία οξυγόνου είναι εξαιρετικά σημαντική κατά την παραπάνω διαδικασία, γιατί κατά τη θέρμανση πεντοξειδίου του βαναδίου με θεικά αλκάλια εν απουσία οξυγόνου, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση στερεής

κατάστασης [33], με το βανάδιο να ανάγεται μερικώς και οξυγόνο να απελευθερώνεται σύμφωνα με την παρακάτω προτεινόμενη αντίδραση:

Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα in-situ φάσματα Raman για τους καταλύτες A9Cs, A5Cs και C21Cs καταγεγραμμένα στους 500°C υπό ροή οξυγόνου (φάσματα (a), (b), και (c)). Μπορεί κανείς να παρατηρήσει πως τα φάσματα όλων των καταλυτών εμφανίζουν κορυφές στα 1068, 960, και 611 cm^{-1} , οι οποίες και αποδίδονται στις δονήσεις $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ και $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ αντίστοιχα, κρυσταλλικού Cs_2SO_4 [15]. Αυτές οι κορυφές κυριαρχούν στο φάσμα του A9Cs καταλύτη (σχήμα 6.4 (a)), ενώ εμφανίζονται ασθενέστερες στα φάσματα των A5Cs και C21Cs καταλυτών (σχήμα 6.4 (b), (c)). Έτσι, παρόλο που όλα τα καταλυτικά δείγματα έχουν ίδια περιεκτικότητα σε βανάδιο (6.5% κ.β.), καθώς και την ίδια αναλογία καισίου:βανάδιο ($\text{Cs}:\text{V}=3:1$), φαίνεται πως έχουν σχηματίσει διαφορετικό ποσό κρυσταλλικού θεικού καισίου. Είναι γνωστό ότι σε τηγμένα μίγματα V_2O_5 - Cs_2SO_4 για γραμμομοριακό κλάσμα $x_{\text{V}_2\text{O}_5}^0 < 0.33$, συμβαίνει καταβύθιση κρυσταλλικού θεικού καισίου [15], οπότε είναι πραγματικά αναμενόμενο να σχηματίζεται κρυσταλλικό θεικό καίσιο στην υγρή φάση των υπό μελέτη καταλυτών, μιας και η αναλογία $\text{Cs}:\text{V}=3:1$ αναλογεί σε γραμμομοριακό κλάσμα $x_{\text{V}_2\text{O}_5}^0 = 0.25$. Από την άλλη μεριά, οι παρατηρούμενες διαφορές στο ποσό του κρυσταλλικού θεικού καισίου που σχηματίζεται στα τρία υπό μελέτη δείγματα, βρίσκονται σε αναλογία με τα διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά τους, όπως αυτά εμφανίζονται στον πίνακα 4.2. Σύμφωνα με αυτά, περισσότερο πεντοξείδιο του βαναδίου πιθανώς είναι διαθέσιμο για αντίδραση με το θεικό καίσιο στην εξωτερική καταλυτική επιφάνεια στους καταλύτες C21Cs και A5Cs, οι οποίοι και έχουν μικρότερους καταλυτικούς

Σχήμα 6.4: *In situ* φάσματα Raman καταλυτών V_2O_5 - Cs_2SO_4/SiO_2 καταγεγραμμένα υπό ροή O_2 στους $500^\circ C$ για τα δείγματα (a) A9Cs; (b) A5Cs; (c) C21Cs. (d) φάσμα Raman τηγμένου μίγματος V_2O_5 - Cs_2SO_4 (πάλι υπό O_2) με $X_{V_2O_5}^0 = 0.33$ στους $490^\circ C$ (από αναφορά 15). Διαχωριστική ικανότητα, $sw = 8\text{ cm}^{-1}$; ταχύτητα σάρωσης, $ss = 0.2\text{ cm}^{-1}\text{ s}^{-1}$; σταθερά χρόνου, $\tau = 1\text{ s}$. Σήμανση κορυφών, όπως στον πίνακα 6.3.

πόρους. Σε αντίθεση, το πεντοξείδιο του βαναδίου παραμένει “εγκλωβισμένο” μέσα στους μεγαλύτερους πόρους του καταλύτη A9Cs, όπου το Cs_2SO_4 δεν μπορεί να το προσεγγίσει εξαιτίας της μη ύπαρξης ανάδευσης σε αυτά τα ιξώδη τήγματα αλάτων που είναι διεσπαρμένα στον καταλυτικό φορέα.

Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά των φασμάτων του σχήματος 6.4 (a), (b) και (c), είναι ίδια με αυτά του φάσματος τηγμένου μίγματος $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ με $X_{\text{V}_2\text{O}_5}^0 = 0.33$ καταγεγραμμένου στους 490°C (φάσμα 6.4(d)), που έχει συμπεριληφθεί στο σχήμα 6.4 από την αναφορά 15, για να διευκολυνθεί η συζήτηση και η μεταξύ τους σύγκριση. Έτσι τα φάσματα των τριών καταλυτών εμφανίζουν κορυφές στα $\sim 1165\text{ cm}^{-1}$ (ασθενής, πλατιά), 1036 cm^{-1} (ισχυρή), $\sim 942\text{ cm}^{-1}$ (η οποία καλύπτεται μερικώς από την ισχυρή κορυφή στα 960 cm^{-1} σε διαφορετικό όμως βαθμό για κάθε καταλύτη), και 668 cm^{-1} (μεσαίας έντασης), οι οποίες και οφείλονται σε δονήσεις του τηγμένου συμπλόκου του V(V), $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$, το οποίο είναι το προϊόν της αντίδρασης του οξειδίου του βαναδίου και του θεικού καισίου [15], όπως φαίνεται παρακάτω:

Η αντίδραση αυτή πρέπει να θεωρηθεί μόνο σαν μια απεικόνιση του σχηματισμού του τηγμένου $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ συμπλόκου στην καταλυτική επιφάνεια, αφού η κατάσταση του βαναδίου που συμμετέχει στην αντίδραση αυτή, δεν είναι ακριβώς το V_2O_5 . Για τον ίδιο λόγο θα μπορούσαμε καλύτερα να συμβολίσουμε και το προϊόν της αντίδρασης (2) ως VO_x . Η σχηματική δομική αναπαράσταση του συμπλόκου αυτού έχει εξαχθεί μέσω φασματοσκοπικών Raman πειραμάτων υψηλής θερμοκρασίας, σε συστήματα τηγμάτων/αερίων $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{O}_2\text{-SO}_2$ ($\text{M}=\text{Cs}, \text{K}$) [14-16] και φαίνεται στο ένθετο του σχήματος 6.10. Ο πίνακας 6.3 που παρουσιάζεται ακολούθως, στη στήλη 2 παρουσιάζει και συνοψίζει τις συχνότητες των παρατηρούμενων κορυφών στα φάσματα των $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ καταλυτών, υπό ροή οξυγόνου, στους 500°C .

Συμβολισμός κορυφής (σχήματα 6.4 και 6. 6)	V ₂ O ₅ - Cs ₂ SO ₄ /SiO ₂ 500°C, O ₂	V ₂ O ₅ -Cs ₂ SO ₄ /SiO ₂ 480°C, SO ₂ + O ₂	Απόδοση κορυφής σε δόνηση είδους
α		1172 m	(V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b
a	1168 w		V ^V O ₂ (SO ₄) ₂ ³⁻ , ^c
A'		1078 m	ν ₁ (S ₂ O ₇ ²⁻)
C	1068 w ^d		ν ₃ (SO ₄ ²⁻), Cs ₂ SO ₄ (cr)
β		1046 m	ν(V=O), (V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b
b	1034 s		ν(V=O), V ^V O ₂ (SO ₄) ₂ ³⁻ , ^c
γ		994 w	ν(S-O _t), (V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b
A	961 vs, sharp ^d		ν ₁ (SO ₄ ²⁻), Cs ₂ SO ₄ (cr)
c	942 s, sh		ν(SO ₄ ²⁻), V ^V O ₂ (SO ₄) ₂ ³⁻ , ^c
δ		830 s, br	ν(S-O-V), (V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b
ε		770 m, br	ν(V-O-V), (V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b
ζ		690 m	(V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b
d	668 m		V ^V O ₂ (SO ₄) ₂ ³⁻ , ^c
η		666 m	(V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b
B	611 m, sharp ^d		ν ₂ (SO ₄ ²⁻), Cs ₂ SO ₄ (cr)
θ		593 w	(V ^V O) ₂ O(SO ₄) ₄ ⁴⁻ , ^b

Πίνακας 6.3: Παρατηρούμενες Raman συχνότητες δονήσεων σε κυματαριθμούς (cm⁻¹), από in-situ φάσματα V₂O₅-Cs₂SO₄/SiO₂ καταλυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης ^a.

^a συντομογραφίες, όπως στον πίνακα 6.2

^b από βιβλιογραφική παραπομπή 16

^c από βιβλιογραφική παραπομπή 15

Κανείς θα περίμενε να παρατηρήσει στα φάσματα Raman και τις δονήσεις συνολικά των VO³⁺ και SO₄²⁻ ομάδων μέσα στο σύμπλοκο VO₂(SO₄)₂³⁻. Οι τέσσερις θεμελιώδεις δονήσεις της θειικής ομάδας (ν₁-ν₄) η οποία και εμφανίζει τετραεδρική T_d διαμόρφωση, δίνονται μέσω της σχέσης

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + 2F_2(\nu_3 + \nu_4)$$

και οι συχνότητες δόνησής τους είναι γνωστές από Raman μελέτες σε υδατικά διαλύματα: ν₁(A₁) ~ 980 cm⁻¹, ν₂(E) ~ 450 cm⁻¹, ν₃(F₂) ~ 1100 cm⁻¹, και ν₄(F₂) ~ 615 cm⁻¹ [34]. Όμως, η συναρμογή του θειικού ιόντος με άλλα ιόντα καθώς και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, αναμένεται ότι μετατοπίζουν ελαφρά τις αναμενόμενες κορυφές, χαμηλώνουν τη συνολική συμμετρία του συμπλόκου και άρουν τον εκφυλισμό των ν₂, ν₃ και ν₄ τρόπων δόνησης. Η συμπεριφορά αυτή έχει ήδη

παρατηρηθεί στα φάσματα Raman τηγμάτων $M_2SO_4-V_2O_5$, $M_2S_2O_7-V_2O_5$, $M_2S_2O_7-M_2SO_4-V_2O_5$ ($M=Cs, K$) [14-16]. Οι κατακόρυφες γραμμές στο σχήμα 6.4 σημειώνουν τις πιο σημαντικές κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των διαφόρων ειδών που σχηματίζονται ως εξής: τα κεφαλαία A-C δηλώνουν κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις κρυσταλλικού Cs_2SO_4 ; τα μικρά a-d δηλώνουν κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις του $VO_2(SO_4)_2^{3-}$, ενώ ο ίδιος συμβολισμός διατηρείται και στον πίνακα 6.3. Η κορυφή στα 1036 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση του τελικού $V^V=O$ διπλού δεσμού του βαναδίου στο $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ με αριθμό συναρμογής 6 και ο “ώμος” στα 940 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης των τελικών δεσμών S-O του θεικού ιόντος στο $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ [15]. Η ισχυρή κορυφή-“ώμος” στα 880 cm^{-1} που εμφανίζεται στο φάσμα 6.4(d) του μίγματος τηγμένων αλάτων -και όχι στα φάσματα των υποστηριγμένων καταλυτών- έχει αποδοθεί στις δονήσεις των S-O-V δεσμών κατά μήκος των σχηματιζόμενων αλυσίδων μέσω S-O-V δεσμών, ενός τρισδιάστατου δικτύου που αποτελείται από πολυμερικά $[VO_2(SO_4)_2]_n^{3n-}$ είδη που σχηματίζονται στα μη υποστηριγμένα τήγματα αλάτων [15]. Ο σχηματισμός ενός εκτεταμένου τέτοιου τρισδιάστατου δικτύου δεν αναμένεται στην επιφάνεια του καταλύτη όπου η υγρή φάση είναι διεσπαρμένη υπό μορφή λεπτών ($100-1000\text{ \AA}$) υμενίων [2, 35-37]. Οι αποδόσεις των κορυφών που συζητήθηκαν εδώ συνοψίζονται στην τελευταία στήλη του πίνακα 6.3.

6.4.2 Φασματοσκοπία Raman υπό συνθήκες αντίδρασης-οξείδωσης του SO_2 .

Καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ Το σχήμα 6.5 παρουσιάζει αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman καταγεγραμμένα στους 400°C για τον καταλύτη A8, ο οποίος έχει επιφανειακή πυκνότητα $0.97 \text{ V atoms/nm}^2$, υπό ατμόσφαιρα SO_2/N_2 (φάσμα b)

Σχήμα 6.5: *In situ* φάσματα Raman του $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (A8) καταλύτη καταγεγραμμένα στους 400°C (a) υπό O_2 ; (b) υπό ατμόσφαιρα SO_2/N_2 , και (c) υπό $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. Παράμετροι καταγραφής φασμάτων όπως στο σχήμα 6.3.

καθώς και υπό συνθήκες αντίδρασης $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (φάσμα c) σε μόνιμη κατάσταση. Το φάσμα του οξειδωμένου καταλύτη (φάσμα a), επίσης συμπεριλαμβάνεται στο σχήμα 6.5, για λόγους σύγκρισης. Μετά την παρέλευση 12h υπό αναγωγική ατμόσφαιρα (SO_2/N_2) όπως φαίνεται στο φάσμα 5(b), είναι εμφανές ότι η κορυφή στα 1032 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση τάσης του τελικού $\text{V}=\text{O}$ δεσμού των απομονωμένων επιφανειακών μονομερών βαναδικών ειδών δεν μετατοπίζεται καθόλου σε συχνότητα, αλλά χάνει λίγη από την έντασή της. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχει επιτευχθεί μια μερική αναγωγή του V(V) σε V(IV) ή/και V(III) , και μετρώντας την επιφάνεια κάτω από την κορυφή στα 1032 cm^{-1} για καθένα από τα φάσματα 5(a) και 5(b) μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι περίπου το 20% του πεντασθενούς βαναδίου έχει αναχθεί υπό τις εφαρμοζόμενες αναγωγικές συνθήκες.

Κατά τις συνθήκες αντίδρασης, ($\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$) και αφού το σύστημα έρθει σε μόνιμη κατάσταση, το in-situ φάσμα Raman του A8 καταλύτη εμφανίζει την κορυφή των μονομερών βαναδικών ειδών πάλι στα 1032 cm^{-1} με ενδιάμεση τώρα ένταση από τις οξειδωτικές (φάσμα 5a) και τις αναγωγικές (φάσμα 5b) συνθήκες. Συγκεκριμένα, πάλι μέσω της επιφάνειας κάτω από την κορυφή στα 1032 cm^{-1} εκτιμάται ότι ένα ~10% του βαναδίου είναι ανηγμένο υπό συνθήκες αντίδρασης. Έτσι, το εύρος της αναγωγής των μονομερών βαναδικών ειδών όπως αυτό υπολογίζεται μέσω της ελάττωσης της έντασης της κορυφής στα 1032 cm^{-1} πηγαίνοντας από το φάσμα 5a στο 5c, είναι μικρότερο συγκρινόμενο με αυτό πηγαίνοντας από το φάσμα 5a στο 5b.

Έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία εκτενείς μελέτες που αφορούν στην κινητική της αντίδρασης του SO_2 σε υποστηριγμένους καταλύτες οξειδίου του βαναδίου, ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{M}_x\text{O}_y$, $\text{M}=\text{Ce}$, Zr , Ti , Al , ή Si) [38], που επισημαίνουν τη σπουδαιότητα του γεφυρωτικού $\text{V}-\text{O}-\text{M}$ δεσμού όσο αφορά στη καταλυτική ενεργότητα. Έτσι, έχει υποστηριχθεί, ότι όσο πιο βασικό χαρακτήρα έχει ο $\text{V}-\text{O}-\text{M}$ δεσμός, τόσο πιο μεγάλη είναι η καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση του διοξειδίου του θείου. Αυτή δε η συμπεριφορά, σχετίζεται πολύ καλά με την τιμή της κατά Sanderson ηλεκτραρνητικότητας που έχουν τα διάφορα οξειδικά υποστρώματα [38] και σύμφωνα με την οποία το διοξείδιο του πυριτίου έχει την χαμηλότερη τιμή, και έτσι οι καταλύτες $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ εμφανίζουν τη χαμηλότερη ενεργότητα για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Σύμφωνα με τα παραπάνω, δεν είναι παράξενο που οι συγκεκριμένοι καταλύτες εμφάνισαν πολύ μικρές συχνότητες αναστροφής (TOF)

στα καταλυτικά πειράματα, της τάξης 10^{-6} s^{-1} στους 400°C , όπως θα φανεί παρακάτω.

Καταλύτες $\text{V}_x\text{O}_y\text{-Cs}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$. Το σχήμα 6.6 παρουσιάζει in-situ φάσματα Raman που έχουν καταγραφεί εν ακολουθία για τον καταλύτη A5Cs, υπό ατμόσφαιρα $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (φάσματα 6.6 (b)-(e)) σε διάφορες θερμοκρασίες. Το in-situ φάσμα Raman του πυρωμένου καταλύτη υπό οξυγόνο στους 480°C (φάσμα 6.6 (a)), συμπεριλαμβάνεται για λόγους σύγκρισης. Όπως φαίνεται στο φάσμα 6 (b), μετά την έκθεση του δείγματος σε ατμόσφαιρα SO_2 και O_2 στους 480°C για μία ώρα, οι ν_1 και ν_3 κορυφές του θειικού ανιόντος εξαφανίζονται από το φάσμα, και μία νέα κορυφή κάνει την εμφάνιση της στα 1078 cm^{-1} . Η δεκαπλάσια περίσσεια του οξυγόνου καθώς και ο υψηλός χρόνος παραμονής, θεωρούνται ότι εξασφαλίζουν τη μετατροπή του SO_2 σε SO_3 . Οι παρατηρούμενες αλλαγές στα φάσματα αποδίδονται λοιπόν στην αντίδραση του κρυσταλλικού θειικού καισίου με το σχηματισμένο τριοξείδιο του θείου προς δημιουργία τήγματος πυροθειικού σύμφωνα με την αντίδραση (3):

Η κορυφή λοιπόν που παρατηρείται στα 1078 cm^{-1} είναι η πιο ισχυρή και πιο χαρακτηριστική κορυφή της πυροθειικής ομάδας, $\nu_1(\text{S}_2\text{O}_7^{2-})$ [16] και ειδικότερα αναλογεί στη δόνηση τάσης της ακραίας ομάδας SO_3 του πυροθειικού ιόντος. Επιπλέον, η $770/830 \text{ cm}^{-1}$ πλατιά και ισχυρή ζώνη που εμφανίζεται στο φάσμα 6 (b), είναι πολύ χαρακτηριστική του τηγμένου διμερούς συμπλόκου $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ [14, 16].

Σχήμα 6.6: (a-e) *In situ* φάσματα Raman του V_2O_5 - Cs_2SO_4/SiO_2 A5Cs καταλύτη καταγεγραμμένα σε θερμοκρασίες και αέριες συνθήκες, όπως φαίνονται σε κάθε φάσμα. Παράμετροι καταγραφής φασμάτων όπως στο σχήμα 6.3 (f) Φάσμα Raman τηγμένου μίγματος V_2O_5 - $Cs_2S_2O_7$ με $X_{V_2O_5}^0 = 0.24$ στους $450^\circ C$. Οι κατακόρυφες γραμμές σημειώνουν τις πιο σημαντικές κορυφές των $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ και $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ ειδών [13-14]. Σήμανση κορυφών, όπως στον πίνακα 6.3.

Έτσι το τήγμα πυροθειϊκών που έχει σχηματιστεί, διαλυτοποιεί τα εναπομείναντα οξείδια του βαναδίου V(+5), και επί το πλείστον αντιδρά με το $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4) και (5) [14, 16]:

Η κορυφή στα 830 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών S-O-V και η κορυφή στα 770 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών V-O-V του διμερούς συμπλόκου $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ [14, 16], το οποίο και θεωρείται ως το ενεργό είδος για τον καταλυτικό κύκλο της οξειδωσης του διοξειδίου του θείου [4] και μια σχηματική αναπαράσταση της δομής του φαίνεται στο δεύτερο ένθετο του σχήματος 6.10. Με σκοπό τη διευκόλυνση της σύγκρισης των φασμάτων των υποστηριγμένων καταλυτών με τα φάσματα των μη υποστηριγμένων τηγμάτων αλάτων, το φάσμα του τηγμένου μίγματος $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ με γραμμομοριακό κλάσμα $X_{\text{V}_2\text{O}_5}^0 = 0.24$ (κατά βάση δηλαδή ενός μίγματος του τηγμένου συμπλόκου $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ και $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) στους 450°C έχει προστεθεί στο σχήμα 6 (f).

Χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία στους 420 και 380°C υπό ατμόσφαιρα SO_2 και O_2 παρατηρούμε τις εξής αλλαγές στα in situ φάσματα Raman που παρατίθενται στο σχήμα 6 (c) και 6 (d):

(α) ελάττωση της έντασης των κορυφών στα 942 και 1034 cm^{-1} (κορυφές b και c στο σχήμα 6.6) που οφείλονται στις δονήσεις του συμπλόκου $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$

(β) σταδιακή μετατόπιση της κορυφής στα 1034 cm^{-1} (κορυφή b στο σχήμα 6.6) που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού V=O του μονομερούς $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ συμπλόκου [15], στα 1046 cm^{-1} (κορυφή β) που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού V=O του διμερούς $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ συμπλόκου [14,16].

(γ) ισχυροποίηση της διπλής κορυφής στα $770/830$ (κορυφές δ και ε) των δονήσεων των V-O-V και S-O-V δεσμών αντίστοιχα του διμερούς $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ συμπλόκου, καθώς και εμφάνιση νέων κορυφών στα 994 και 690 cm^{-1} (κορυφές γ και ζ) που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των τελικών S-O δεσμών και του split component της $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ του $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ [14,16]

(δ) ελάττωση της έντασης της κορυφής $\nu_1(\text{S}_2\text{O}_7^{2-})$ στα 1078 cm^{-1} (κορυφή Α')

Όλες αυτές οι παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι με την ελάττωση της θερμοκρασίας ολοένα και περισσότερο διπυρηνικό $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ σχηματίζεται, σύμφωνα και με μετατόπιση της αντίδρασης (5) προς τα δεξιά με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Δεν μπορεί επίσης να αποκλεισθεί και η επίδραση της ελάττωσης του ρυθμού της αντίδρασης όταν η θερμοκρασία μειώνεται, γεγονός που δίνει περισσότερη “διάρκεια ζωής” στο καταλυτικά ενεργό $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ σύμπλοκο [4]. Αυξάνοντας πάλι τη θερμοκρασία στους $480^{\circ}C$ υπό ατμόσφαιρα SO_2 και O_2 , επαναφέρονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών στις αρχικές τιμές τους (φάσμα 6.6 (b)). Οι πιο σημαντικές κορυφές που αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους καταγράφονται και στον πίνακα 6.3 (στήλη 3) μαζί με τις αποδόσεις τους, καθώς επίσης και υποδεικνύονται μέσω κατακόρυφων γραμμών στο σχήμα 6.6, όπου με μικρά ελληνικά γράμματα α-θ συμβολίζονται κορυφές για το $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ σύμπλοκο, Α' συμβολίζει την $\nu_1(S_2O_7^{2-})$, Α,Β και α-ε συμβολίζουν κορυφές που αποδίδονται στο κρυσταλλικό Cs_2SO_4 και $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ αντίστοιχα.

Ανάλογα χαρακτηριστικά καθώς και αλλαγές με τη θερμοκρασία παρατηρούνται και στα φάσματα των άλλων δύο καταλυτών A9Cs και C21Cs υπό ατμόσφαιρα $SO_2/O_2/N_2$ καταγεγραμμένα στις ίδιες θερμοκρασίες. Το σχήμα 6.7 δείχνει τα φάσματα για τον $V_2O_5-Cs_2SO_4/SiO_2$ C21Cs καταλύτη.

Σχήμα 6.7: (a-f) *In situ* φάσματα Raman του V_2O_5 - Cs_2SO_4/SiO_2 C21Cs καταλύτη καταγεγραμμένα σε θερμοκρασίες και αέριες συνθήκες, όπως φαίνονται σε κάθε φάσμα. Παράμετροι καταγραφής φασμάτων όπως στο σχήμα 6.3 (g) Φάσμα Raman τηγμένου μίγματος V_2O_5 - $Cs_2S_2O_7$ με $X_{V_2O_5}^0 = 0.33$ στους $450^\circ C$. Οι κατακόρυφες γραμμές σημειώνουν τις πιο σημαντικές κορυφές των $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ και $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ ειδών [13-14]. Σήμανση κορυφών, όπως στον πίνακα 6.3.

Το σχήμα 6.8 παρουσιάζει τα *in situ* φάσματα Raman του καταλύτη A5Cs σε ατμόσφαιρα SO₂, δηλαδή αναγωγικές συνθήκες (0.4% SO₂ εξισορροπημένου σε άζωτο). Το φάσμα (α) του σχήματος 6.8, έχει καταγραφεί στους 480⁰C μετά από αέρια επεξεργασία του πυρωμένου καταλύτη σε ατμόσφαιρα SO₂/O₂. Έτσι οι κορυφές του κρυσταλλικού Cs₂SO₄ έχουν εξαφανιστεί και τη θέση τους έχουν πάρει οι κορυφές των σχηματιζόντων συμπλόκων VO₂(SO₄)₂³⁻ και (VO)₂O(SO₄)₄⁴⁻. Μετά τη διακοπή της παροχής αέριου οξυγόνου, και σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας στους 380⁰C, παρατηρούνται οι εξής αλλαγές στα φάσματα (b-d) του σχήματος 6.8:

(α) η ένταση της διπλής πλατιάς χαρακτηριστικής κορυφής του (VO)₂O(SO₄)₄⁴⁻ στα 770/830 cm⁻¹, ελαττώνεται σημαντικά εάν συγκριθεί με την ένταση της κορυφής στα 942 cm⁻¹ του μονοπυρηνικού VO₂(SO₄)₂³⁻ συμπλόκου, και

(β) η ένταση της ν₁(S₂O₇²⁻) κορυφής στα 1078 cm⁻¹ αυξάνει σε ένταση, ενώ εμφανίζεται και η δεύτερη πιο σημαντική κορυφή του πυροθειικού ανιόντος στα 730 cm⁻¹ που ειδικότερα οφείλεται στη συμμετρική δόνηση του κεκαμένου γεφυρωτικού δεσμού S-O-S.

Και οι δύο προηγούμενες παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι εν απουσία οξυγόνου στο αέριο τροφοδοσίας, η αντίδραση (5) μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Επιπλέον, έκθεση του καταλύτη σε ατμόσφαιρα SO₂ σε θερμοκρασία κάτω των 420⁰C, έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της κορυφής στα 942 cm⁻¹ προς λίγο μεγαλύτερες συχνότητες, (φάσμα 6.8 (d)), που σημαίνει την αναγωγή των τηγμένων μιγμάτων του V^V σε τήγματα του V^{IV}. Οι τρόποι δόνησης των θεικών ιόντων σε αυτά τα σχηματιζόμενα V^{IV} οξοθειικά σύμπλοκα, δημιουργούν τις παρατηρούμενες κορυφές στα φάσματα, και η πιο χαρακτηριστική είναι αυτή στα ~945 cm⁻¹ [16]. Έτσι η αύξηση του εύρους της αναγωγής του βαναδίου με τη εμφάνιση της κορυφής των V^{IV} συμπλόκων και την αλληλοκάλυψή της με την κορυφή στα 942 cm⁻¹, έχει ως αποτέλεσμα την παρατηρούμενη σταδιακή μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες της εν λόγω κορυφής στο σχήμα 6.8. Οι πιθανές αντιδράσεις αναγωγής του V^V → V^{IV} στην τηγμένη φάση μπορούν να παρασταθούν ως εξής [16, 20, 21]:

Σχήμα 6.8: *In situ* φάσματα Raman του V_2O_5 - Cs_2SO_4/SiO_2 A5Cs καταλύτη σε αναγωγικές συνθήκες και ειδικότερα σε θερμοκρασίες και αέριες συνθήκες όπως αυτές αναφέρονται δίπλα σε κάθε φάσμα. Παράμετροι καταγραφής φασμάτων όπως στο σχήμα 6.3.

Οι πιο σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στα τηγμένα σύμπλοκα του V^{IV} που σχηματίζονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (6) και (7), εμφανίζονται στα $\sim 965 \text{ cm}^{-1}$ (λόγω δονήσεων του θειικού ανιόντος) ενώ η δόνηση τάσης του δεσμού $V^{IV}=O$ αναμένεται περίπου στα 1036 cm^{-1} [16], όπου και παρατηρήθηκε στο φάσμα 6.8 (d).

Περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας στους 350°C , έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας νέας κορυφής 990 cm^{-1} (φάσμα 6.8 (e)), η οποία είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης του $V^{IV}=O$ δεσμού του ιόντος του βαναδυλίου (VO^{2+}), που συμμετέχει σε *κρυσταλλικές* V^{IV} ενώσεις [39]. Ο σχηματισμός και η κατακρήμνιση τέτοιων κρυσταλλικών ενώσεων όπου το βανάδιο βρίσκεται σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση, σε μη υποστηριγμένους καταλύτες υγρής φάσης βασισμένους σε V_2O_5 για την αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου, έχει αποδειχθεί ότι συμβαίνει σε θερμοκρασίες μικρότερες των 440°C [19, 20, 40].

Σε προηγούμενες μελέτες, οι κρυσταλλικές ενώσεις $Cs_2(VO)_2(SO_4)_3$ και $VOSO_4(SO_2SO_3)_x$ έχουν απομονωθεί από τήγματα μιγμάτων V_2O_5 - $Cs_2S_2O_7$ σε αναγωγικές (π.χ. υπό SO_2) συνθήκες [19, 20]. Αναλόγως με τη σύσταση της υγρής φάσης του καταλύτη, το είδος του χρησιμοποιούμενου προωθητή αλκαλίου, και την επιβαλλόμενη αέρια σύσταση, έχουν απομονωθεί διάφορες τέτοιες κρυσταλλικές ενώσεις του τετρασθενούς βαναδίου, οι οποίες έχουν μελετηθεί ως προς τη δομή και αναφέρονται ως προϊόντα απενεργοποίησης του καταλύτη [4, 19, 20]. Μελετώντας τα φάσματα του σχήματος 6.8, είναι εμφανές ότι η εμφάνιση της κορυφής στα 990 cm^{-1} συμβαίνει παράλληλα με μια αύξηση στις σχετικές εντάσεις των κορυφών στα 1078 και 730 cm^{-1} που αποδίδονται στον διαλύτη $S_2O_7^{2-}$. Μια πιθανή αντίδραση που περιγράφει την αναγωγή του διπυρηνικού καταλυτικά ενεργού $(V^V O)_2 O(SO_4)_4^{4-}$ συμπλόκου και το σχηματισμό του κρυσταλλικού $Cs_2(V^{IV} O)_2(SO_4)_3$ με ταυτόχρονη απελευθέρωση πυροθειικού διαλύτη, μπορεί να είναι η ακόλουθη:

Η αντίδραση αυτή παρουσιάζει ένα πιθανό “δρόμο” απενεργοποίησης των καταλυτών κατά την αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου, που έχει ως αποτέλεσμα το “ξέπλυμα” του τήγματος από το καταλυτικά ενεργό συστατικό του,

με το βανάδιο να διαχωρίζεται από την υγρή φάση σε μια μη ενεργή τετρασθενή μορφή, ενώ το εναπομείναν τήγμα περιέχει μεγαλύτερες ποσότητες από μη ενεργά συστατικά (π.χ. πυροθευικά).

Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πάλι στους 480⁰C (φάσμα 6.8 (f)), η κορυφή των κρυσταλλικών V^{IV} ενώσεων στα 990 cm⁻¹ εξαφανίζεται από το φάσμα, δηλώνοντας την επαναδιάλυση του ιζήματος όπως αναμενόταν [19, 20], και τα χαρακτηριστικά του φάσματος 6.8 (b) επαναφέρονται πλήρως, υποδηλώνοντας ότι η ψύξη υπό αναγωγικές συνθήκες είναι μια διαδικασία αντιστρεπτή.

Ανάλογα είναι και τα φάσματα σε αναγωγικές συνθήκες και για τους καταλύτες A9Cs και C21Cs.

6.5 Καταλύτες V_xO_y/SiO₂ και V_xO_y-Cs₂SO₄/SiO₂. Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση οξειδωσης του SO₂.

Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν σε ένα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης από quartz σε ατμοσφαιρική πίεση, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με ένα φασματόμετρο της Fisher Rosemount για την ανάλυση της σύστασης του αερίου εξόδου. Τα δείγματα που εισήχθησαν στον αντιδραστήρα ήταν υπό μορφή σκόνης και είχαν βάρος (W) περίπου 25 mg. Η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας ήταν 2% SO₂ και 19% O₂ εξισορροπημένων σε άζωτο. Ο ρυθμός εισαγωγής των εισερχόμενων στον μικροαντιδραστήρα αερίων ήταν (F) 100cm³/min STP, δίνοντας ένα λόγο W/F=0.015 g s cm⁻³. Τα καταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος 350-550⁰C.

Ένας από τους τρόπους μέτρησης της καταλυτικής ενεργότητας είναι η συχνότητα αναστροφής (turnover frequency-TOF) που εκφράζει τον αριθμό των μορίων τα οποία αντιδρούν ανά μέσο ενεργό κέντρο στη μονάδα του χρόνου. Οι υψηλότερες γνωστές τιμές TOF κυμαίνονται μεταξύ 10⁵-10⁶ s⁻¹ [1].

Στο σχήμα 6.9 παρουσιάζονται οι συχνότητες αναστροφής που μετρήθηκαν στους 475⁰C για τους καταλύτες V₂O₅-Cs₂SO₄/SiO₂ δηλαδή μετά τον εμποτισμό με Cs₂SO₄.

Σχήμα 6.9: Συχνότητες αναστροφής (TOF) σε s^{-1} , για τους V_2O_5 - Cs_2SO_4/SiO_2 καταλύτες, υπολογισμένοι σε θερμοκρασία $475^{\circ}C$. Αέριο τροφοδοσίας: 2% SO_2 , 19% O_2 , 79% N_2 . Αναλογία $W/F = 0.015 \text{ g s cm}^{-3}$.

Οι καταλύτες πριν τον εμποτισμό με Cs_2SO_4 , δηλαδή οι V_2O_5/SiO_2 καταλύτες, παρουσιάζουν πολύ μικρή ενεργότητα για την αντίδραση της οξείδωσης του SO_2 , παρατήρηση που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα του Dunn et al. [38], ο οποίος αναφέρει τιμές TOF για τέτοιους καταλύτες της τάξης $10^{-6} s^{-1}$. Μετά όμως τον εμποτισμό των καταλυτών αυτών με Cs_2SO_4 σε αναλογία $Cs:V=3:1$, οδηγηθήκαμε σε πολύ μεγαλύτερες τιμές της συχνότητας αναστροφής, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.9.

Η θετική επίδραση των θεικών αλκαλίων όταν χρησιμοποιούνται ως προωθητές σε καταλύτες βασισμένους σε βανάδιο για την αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου, είναι γνωστή από καιρό [41]. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας αλκαλιμέταλλο με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, η θετική επίδραση είναι ακόμα πιο σημαντική [18, 19, 41]. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας καίσιο σαν προωθητή, έχει δειχθεί ότι –βασισμένο σε κινητικά αποτελέσματα- χρήση καισίου σε αναλογία $Cs:V=3, 3.5$ έχει τα καλύτερα αποτελέσματα στην ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας [25, 42]. Η παρούσα εργασία απέδειξε –μέσω των αποτελεσμάτων της

in situ φασματοσκοπίας Raman- ότι μετά την προσθήκη θειικού καισίου στους καταλύτες, αυτοί συμπεριφέρονται σαν καταλύτες *υγρής υποστηριγμένης φάσης*. Η καταλυτική τους λοιπόν ενεργότητα εξαρτάται από τη διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την παρασκευή των πρόδρομων V_2O_5/SiO_2 καταλυτών στερεής φάσης. Έτσι παρατηρούμε μια καλή συσχέτιση της μετρούμενης καταλυτικής επιφάνειας, οι τιμές της οποίας αναφέρονται στον πίνακα 4.2, για τους πρόδρομους καταλύτες, και της τιμής της συχνότητας αναστροφής των καταλυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης, όπως αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 6.9. Το γεγονός αυτό με τη σειρά του συνάδει με την παρατήρηση ότι η ενεργότητα των καταλυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των ενεργών συμπλόκων του βαναδίου.

Πρέπει επίσης να επισημανθεί εδώ ότι μετά τον εμποτισμό των πρόδρομων καταλυτών στερεής φάσης V_2O_5/SiO_2 με Cs_2SO_4 και την τελική πύρωση, η τιμή της ολικής επιφάνειας (S_{BET}) των καταλυτών πέφτει απότομα, λόγω της κάλυψης των πόρων του φορέα με τήγματα αλάτων.

Η σχέση μεταξύ της επιφάνειας του φορέα και της φόρτισης σε οξείδιο του βαναδίου, είναι επίσης γνωστή [2, 43]. Μια αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδίου του βαναδίου και θειικού αλκαλίου, επιφέρει πάχυνση της στιβάδας του τήγματος που περιέχει τα ενεργά βαναδικά οξοθειικά σύμπλοκα, γέμισμα των μεγαλύτερων πόρων και επιπλέον μείωση της αποτελεσματικής επιφάνειας, επιφέροντας μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Το μέγιστο πάχος του φιλμ του ενεργού τήγματος κατά το οποίο δεν συμβαίνουν φαινόμενα υστέρησης λόγω διάχυσης, είναι περίπου 600 Å [35, 36]. Μια τέτοια τιμή υποδεικνύει μια ανομοιόμορφη κατανομή της ενεργής υγρής φάσης πάνω στο φορέα. Το αποδοτικό πάχος του υγρού φιλμ μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης [37]. Οι τιμές της συχνότητας αναστροφής που μετρήθηκαν σε αυτή την εργασία, επιβεβαιώνουν τη σημασία της ολικής επιφάνειας, αφού μια σχεδόν ανάλογη σχέση υπάρχει μεταξύ ολικής επιφάνειας και συχνότητας αναστροφής. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές της συχνότητας αναστροφής που υπολογίστηκαν, είναι τιμές της *φαινόμενης* συχνότητας αναστροφής, μιας και για τους δύο τύπους καταλυτών (στερεής φάσης και υγρής υποστηριγμένης φάσης) δεν είχε επιτευχθεί 100% διασπορά του οξειδίου του βαναδίου.

6.6 Μοριακή δομή και συσχετισμός αυτής με την καταλυτική ενεργότητα- Συμπεράσματα.

Όπως περιγράφηκε και προηγουμένως, οι καταλύτες πριν τον εμποτισμό τους με θεικό καΐσιο, δηλαδή οι V_2O_5/SiO_2 καταλύτες, παρουσιάζουν πολύ μικρή ενεργότητα για την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 , της τάξης $\sim 10^{-6} s^{-1}$ στους $400^\circ C$. Η μοριακή δομή αυτών των καταλυτών σε οξειδωτικές συνθήκες περιγράφεται με το σχηματισμό απομονωμένων παραμορφωμένων τετραεδρικών βαναδικών $O=V-(O-Si)_3$ ειδών, καθώς και κρυσταλλικού V_2O_5 όταν η φόρτιση του βαναδίου ξεπερνά τη μέγιστη για πλήρη επιφανειακή κάλυψη του φορέα [27, 29].

Με τον εμποτισμό αυτών των καταλυτών με Cs_2SO_4 και πύρωση σε αέρα, τα άμορφα και κρυσταλλικά οξείδια του βαναδίου “εξορύσσονται” και διαλύονται μέσα σε ένα τήγμα θεικών αλάτων, το οποίο και είναι διεσπαρμένο πάνω στο φορέα του διοξειδίου του πυριτίου. Όταν ο εμποτισμός γίνεται με αναλογία $Cs:V=3$ το κυρίαρχο είδος που δημιουργείται είναι τήγμα που περιέχει τα σύμπλοκα του οξοθειικού βαναδίου $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ [15], και το επιπλέον θεικό καΐσιο βρέθηκε μέσω Raman και XRD φασματοσκοπιών ότι είναι σε κρυσταλλική μορφή. Μετά την ενεργοποίηση του καταλύτη, δηλαδή την παροχή αέριου μίγματος SO_2/O_2 , επιτεύχθηκαν συχνότητες αναστροφής στην περιοχή του $5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ για την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 . Επισημάνθηκε επίσης μια καλή συσχέτιση της συχνότητας αναστροφής και της ολικής επιφάνειας του πρόδρομου καταλύτη. Από άποψη δομής, κατά την ενεργοποίηση του καταλύτη, η υγρή φάση καταναλώνει SO_3 προς σχηματισμό τήγματος που ο διαλύτης τώρα είναι πυροθειικά άλατα, και τα κυρίαρχα βαναδικά οξοθειικά σύμπλοκα έχουν τώρα τη μορφή $(VO)_2O(SO_4)_4^{4-}$ [5, 14, 16]. Μια σχηματική αναπαράσταση των δομικών αλλαγών που παρατηρούνται στους καταλύτες πριν αλλά και μετά τον εμποτισμό τους με θεικό καΐσιο και την παραπέρα ενεργοποίηση τους, επιχειρείται στο σχήμα 6.10.

Σχήμα 6.10: Σχηματική αναπαράσταση προτεινόμενων μοριακών δομών αρχικά $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ καταλυτών, μετά τον εμποτισμό τους με Cs_2SO_4 , και τέλος την ενεργοποίησή τους υπό ατμόσφαιρα SO_2/O_2 . Οι δομές αναπαριστούν τα κυρίαρχα είδη.

Το οξείδιο του βαναδίου εναποτίθεται στην επιφάνεια του φορέα με τη μορφή παραμορφωμένων τετραεδρικών VO_4 ειδών, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.10 (α), το οποίο και παριστάνει την περίπτωση όπου δεν έχει ξεπεραστεί η μέγιστη κάλυψη του φορέα και δεν έχει σχηματιστεί κρυσταλλικό V_2O_5 .

Οι προτεινόμενες μοριακές δομές για τα βαναδικά οξοθειικά σύμπλοκα που σχηματίζονται στα τήγματα θεικών και πυροθεικών αλάτων, φαίνονται στο σχήμα 6.10 (β) και (γ) αντίστοιχα. Οι δομές αυτές έχουν προταθεί και παλιότερα, μετά από μελέτες Raman υψηλής θερμοκρασίας σε μη υποστηριγμένα συστήματα τηγμάτων αλάτων/αερίων $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-M}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-N}_2$, [15, 16]. Οι προτεινόμενες αυτές δομές δε σχηματίζουν μόνο μονομερή είδη, αλλά μπορούν να συμμετέχουν στο σχηματισμό ολιγομερών ή πολυμερικών αλυσίδων συμπλόκων ιόντων [4, 15, 16].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 6

- [1]. Σ. Μπεμπέλης, Σ. Λαδάς, “Ετερογενής κατάλυση”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1998.
- [2]. J. Villadsen and H. Livbjerg, “*Supported Liquid-Phase Catalysts*” Catalysis Reviews-Science and Engineering, 17, (1978), 203-272.
- [3]. A. Urbanek, M. Trela, Catalysis Reviews-Science and Engineering, 21 (1980) 73.
- [4]. O. B. Lapina, B. S. Bal’zhinimaev, S Boghosian, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, “*Progress on the mechanistic understanding of SO₂ oxidation catalysts*”, Catalysis Today, 51, (1999), 469-479
- [5]. G. A. Bunimovich, N. V. Vernikovskaya, V. O. Strots, B. S. Bal’zhinimaev, “*SO₂ oxidation in a reverse-flow reactor: Influence of a vanadium catalyst dynamic properties*” Chemical Engineering Science 50, (1995), 565-580.
- [6]. A. A Ivanov and B. S. Bal’zhinimaev, “*New data on kinetics and reaction mechanism of SO₂ oxidation over vanadium catalysts*” Reaction Kinetics and Catalysis Letters 35, (1987), 413-424
- [7]. B. S. Bal’zhinimaev, V. E. Ponomarev, N. P. Belyaeva, A. A. Ivanov, G. K. Boreskov, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 30, (1986), 23.
- [8]. N. H. Hansen, R. Fehrmann, N. J. Bjerrum, Inorganic Chemistry 21, (1982), 744
- [9]. R. Fehrmann, M. Gaune-Escard, N. J. Bjerrum, Inorganic Chemistry 25, (1986), 1132.
- [10]. G. Hatem, R. Fehrmann, M. Gaune-Escard, N. J. Bjerrum, J. Physical Chemistry 91, (1987), 195.
- [11]. G. Folkmann, G. Hatem, R. Fehrmann, M. Gaune-Escard, N. J. Bjerrum, Inorganic Chemistry 32, (1993), 1559.
- [12]. O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, J. Molecular Catalysis A: Chemical 99, (1995), 123.

- [13]. I. Petrushina, N. J. Bjerrum, F. Cappeln, J. Electrochemical Society 145, (1998), 3721.
- [14]. S. Boghosian, F. Borup, A. Chrissanthopoulos, *“Vanadium(V) complexes in molten salts of interest for the catalytic oxidation of sulphur dioxide”* Catalysis Letters 8, (1997), 145-150.
- [15]. S. Boghosian, *“Vibrational modes and structure of vanadium(v) complexes in M_2SO_4 - V_2O_5 ($M=K$ or Cs) molten salt mixtures”* J. Chem. Soc., Faraday Transactions 94, (1998), 3463-3469.
- [16]. S. Boghosian, A. Chrissanthopoulos, R. Fehrmann, *“Structure of Vanadium Oxosulfato complexes in V_2O_5 - $M_2S_2O_7$ - M_2SO_4 ($M=K, Cs$) melts. A high temperature spectroscopic study”* J. Physical Chemistry B, 106, (2002), 49-56.
- [17]. B. S. Bal'zhinimaev, A. A. Ivanov, O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, K. I. Zamaraev, Faraday Discuss. Chem. Soc. 87, (1989), 133
- [18]. S. Boghosian, R. Fehrmann, N. J. Bjerrum, G. N. Papatheodorou, Journal of Catalysis 119, (1989), 121
- [19]. K. M. Eriksen, D. A. Karydis, S. Boghosian, R. Fehrmann, *“Deactivation and compound formation in sulfuric acid catalysts and model systems”* Journal of Catalysis 155, (1995), 32-42
- [20]. D. A. Karydis, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, S. Boghosian, J. Chem Soc., Dalton Transactions (1994) 2151.
- [21]. S. B. Rasmussen, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *“Sulfato complex formation of $V(V)$ and $V(IV)$ in pyrosulfate melts investigated by potentiometry and spectroscopic methods”* J. Physical Chemistry B, 103, (1999), 11282-11289.
- [22]. V.I. Parvulescu, P. Grange and B. Delmon, *“Catalytic Removal of NO”* Catalysis Today 46, (1998), 233-316
- [23]. H. Bosch, F. Janssen, *“Catalytic Reduction of Nitrogen oxides. A review on the fundamentals and technology”* Catalysis Today 2, (1998), 369-531
- [24]. H. F. A. Topsoe and A. Nielsen, Trans. Dan. Acad. Tech. Sci. 1, (1947), 18.

- [25]. F. Doering and D. Berkel, *Journal of Catalysis* 103, (1987), 126.
- [26]. Z. Wang, Q. Liu, J.Yu, T. Wu, G. Wang, “*Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol–gel methods*”, *Applied Catalysis A*. 239, (2003), 87-94
- [27]. I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, “*Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports*” *Applied Catalysis A: General* 157, (1997), 67-90
- [28]. I.E. Wachs, “*Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: supported metal oxide catalysts*”, *Catalysis Today* 27, (1996), 437-455.
- [29]. S. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, “*Effects of hydration and dehydration on the structure of silica-supported vanadia species*” *Langmuir* 16, (2000), 7162-7167
- [30]. X. Gao, S.R. Bare, B. M. Weckhuysen, I.E. Wachs, “*In situ spectroscopic investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions*” *J. Phys. Chemistry B* 102, (1998), 10842-10852
- [31]. P. MacMillan, *American Mineralogy* 69, (1986), 622
- [32]. A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell, E. Inglesia, “*Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: Support effects on oxidative dehydrogenation reactions*” *Journal of Catalysis* 181, (1999), 205-216
- [33]. R. I. Dearnaley, D. H. Kerridge, *Thermochimica Acta* 63, (1983), 219
- [34]. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1986
- [35]. G.K. Boreskov, V.A. Dzis’ko, D.V. Tarasova, G.P. Balaganskaya, *Kinetics and Catalysis* 11, (1970), 181
- [36]. G.M. Polyakova, G.K. Boreskov, A.A. Ivanov, L.P. Davydova, G.A. Marochkina, *Kinetics and Catalysis* 12, (1971), 586
- [37]. B.S. Balzhinimaev, V.E. Ponomarev, G.K. Boreskov, A.A. Ivanov, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 25, (1984), 219

- [38]. J.P. Dunn, P.R. Koppula, H.G. Stenger and I.E Wachs, “*Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts*” Applied Catalysis B. 19, (1998), 103-117
- [39]. J. Selbin, Coord. Chem. Rev. 1, (1966), 293; Chem. Rev. 65, (1965), 153
- [40]. S. G. Masters, A. Chrissanthopoulos, K. M. Eriksen, S. Boghosian, R. Fehrmann, Journal of Catalysis 166, (1997), 16
- [41]. H. F. A. Topsoe and A. Nielsen, Trans. Dan. Acad. Tech. Sci. 1, (1947), 18.
- [42]. G.K. Boreskov, A.A. Ivanov, B.S. Balzhinimaev and L.M. Karatovskaya, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 14 ,(1968), 25
- [43]. K. Nowinska, Z. Phys. Chem. Neue Folge 126, (1981), 117
- [44].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Καταλύτες V_2O_5/TiO_2 – αντίδραση SCR

Όπως αναφέρθηκε και αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, η διερεύνηση της μοριακής δομής καταλυτών στερεής φάσης V_2O_5/TiO_2 με 0-8% mol V πραγματοποιήθηκε με χρήση τριών διαφορετικών φασματοσκοπικών μεθόδων, XRD, ESR και κυρίως in situ Raman. Τα αποτελέσματα της μελέτης XRD έδειξαν ότι ο φορέας TiO_2 ευρίσκεται υπό μορφή ανατάση, οι καταλύτες $TiCr_0V_2$ ($n_s=2.5$ V άτομα/ nm^2) και $TiCr_0V_4$ ($n_s=5.7$ V άτομα/ nm^2) περιέχουν άμορφα επιφανειακά βαναδικά είδη και οι καταλύτες $TiCr_0V_6$ ($n_s=10.8$ V άτομα/ nm^2) και κυρίως ο $TiCr_0V_8$ ($n_s=18.7$ V άτομα/ nm^2) έχουν σχηματίσει επιπλέον κρυσταλλικό V_2O_5 .

Προχωρώντας στα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman που είναι και η κύρια μέθοδος μελέτης της μοριακής δομής των καταλυτών αυτών κατά την αντίδραση SCR του NO με NH_3 σε θερμοκρασίες 100-400°C στην παρούσα διατριβή, τα συμπεράσματα μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω:

Σε περιβαλλοντικές (*ambient*) συνθήκες, ο μεταλλοξειδικός καταλύτης περιβάλλεται από ένα λεπτό φιλμ νερού το οποίο ενυδατώνει τα επιφανειακά σχηματιζόμενα είδη. Στο φάσμα Raman εμφανίζεται μια πλατιά ζώνη στα 985-1020 cm^{-1} με κέντρο στα ~ 1000 cm^{-1} που αποδίδεται στο σχηματισμό δεκαβαναδικών πολυμερικών ($V_{10}O_{28}^{6-}$) ειδών, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με το φάσμα του $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$.

Σε πλήρως οξειδωτικές συνθήκες τα προσροφημένα κατά τις περιβαλλοντικές συνθήκες μόρια νερού εκροφούνται και τα επιφανειακά βαναδικά είδη οξειδώνονται στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (+5). Η δομή των επιφανειακών βαναδικών ειδών εξαρτάται από την τιμή της επιφανειακής πυκνότητας βαναδίου n_s σε κάθε καταλύτη. Έτσι η πλήρως οξειδωμένη καταλυτική επιφάνεια περιέχει δύο τύπους διεσπαρμένων επιφανειακών ειδών: απομονωμένα μονομερή βαναδικά είδη καθώς και πολυμερικές αλυσίδες σε διαφορετικές αναλογίες στην καταλυτική επιφάνεια σε

κάθε καταλύτη. Μετά την κάλυψη της επιφάνειας του φορέα με ένα μονόστρωμα βαναδίου σχηματίζεται επιπλέον κρυσταλλικό V_2O_5 . Οι παρατηρούμενες κορυφές, η σύσταση της καταλυτικής επιφάνειας και ο κανόνας διατήρησης της συνολικής τάξης των δεσμών του βαναδίου, μας επέτρεψαν να προτείνουμε τη δημιουργία μικρών V-O-V αλυσίδων (κυρίως 2 ή 3 άτομα V). Σε χαμηλές φορτίσεις βαναδίου, η NH_3 δεν φαίνεται να επηρεάζει την μοριακή δομή των καλά διεσπαρμένων επιφανειακών βαναδικών ειδών, και προτιμά να χημορροφάται στα ελεύθερα κέντρα του φορέα. Η παραμόρφωση της μοριακής δομής από την αλληλεπίδραση της NH_3 καθώς και η αναγωγή των βαναδικών ειδών φαίνεται ότι ευνοείται από την παρουσία ενός γειτονικού βαναδικού κέντρου, επίδραση που συμβαίνει σε υψηλές επιφανειακές φορτίσεις ($n_s > 5 \text{ V/nm}^2$). Η αναγωγιμότητα του καταλύτη από H_2 ακολουθεί αντίστροφη τάση και ευνοείται σε χαμηλές επιφανειακές φορτίσεις, όπου υπερσχύουν οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις φορέα-ενεργού οξειδίου.

Κατά τη μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στη μοριακή δομή διαπιστώθηκε ότι όπως ήταν αναμενόμενο, σε υψηλές θερμοκρασίες η υγρασία δεν φαίνεται να επηρεάζει τα επιφανειακά βαναδικά είδη. Σε χαμηλότερες όμως θερμοκρασίες (250-100-25 $^{\circ}$ C) η επίδραση φαίνεται να είναι σημαντική και οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερικών δεκαβαδικών ειδών, σχηματισμός που συνοδεύεται από υδρόλυση δεσμών V-O-Ti. Τα άτομα υδρογόνου συνδέονται κατά προτίμηση μέσω δεσμών H με άτομα οξυγόνου τα οποία συνδέονται σε ένα άτομο βαναδίου (V=O), παρά με άτομα οξυγόνου συναρμοσμένα με περισσότερα άτομα βαναδίου (V-O-V). Έτσι σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται μιας μορφής “κατακλυσμός” της επιφάνειας των καταλυτών με μόρια H_2O που οδηγούν τελικά στη διαλυτοποίηση των βαναδικών ειδών με αποτέλεσμα η μοριακή δομή τους να προσομοιάζει αυτή των βαναδικών ειδών σε ενυδατωμένες επιφάνειες (δηλαδή δεκαβαναδικά είδη, $V_{10}O_{28}^{6-}$) εξαιτίας σχηματισμού υμενίου υγρασίας.

Η οξείδωση του SO_2 σε SO_3 είναι ανεπιθύμητη κατά την SCR αντίδραση γιατί η αμμωνία αντιδρά με το SO_3 σχηματίζοντας θειικά άλατα του αμμωνίου τα οποία απενεργοποιούν τον καταλύτη. Η παρουσία SO_2 (παραουσία ή όχι O_2) έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση σε μεγαλύτερες συχνότητες της κορυφής V=O (κατά 5 cm^{-1}) και αύξηση της έντασης της ζώνης των V-O-V δεσμών σε καταλύτες με χαμηλή επιφανειακή πυκνότητα βαναδίου n_s , παρατηρήσεις που υποδεικνύουν ότι η ρόφηση αλλά και η οξειδωτική ρόφηση του SO_2 στα ενεργά κέντρα του φορέα δημιουργεί ένα περιβάλλον “εικονικού” συνωστισμού των βαναδικών κέντρων και

παρέχει περισσότερα γειτονικά βαναδικά κέντρα για την ενεργοποίηση της αμμωνίας σε συνθήκες SCR αντίδρασης (παρουσία SO_2). Τέλος η μελέτη της συμπεριφοράς της συχνότητας αναστροφής (TOF) κατά τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, έδειξε ότι η αντίδραση επιταχύνεται (για φορτίσεις κάτω του μονοστρώματος) κατά την παρουσία γειτονικών κέντρων βαναδίου. Τέτοια κέντρα είναι είτε τα V-O-V κέντρα, ή πιο πιθανόν γειτονικά V-O-Ti κέντρα που υπάρχουν στην καταλυτική επιφάνεια όταν τα διεσπαρμένα βαναδικά είδη βρίσκονται σε κοντινή μεταξύ τους απόσταση .

Τέλος, τα πειράματα ESR έδειξαν ότι ακόμα και σε οξειδωτικές συνθήκες ένα μικρό ποσοστό του βαναδίου βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση V(IV) και αποτελείται από μονομερή αλλά και πολυμερικά είδη. Μετά από ανάλυση της δομής προτείνεται ότι τα μονομερή βαναδικά είδη έχουν δομή βαναδυλίου VO^{2+} και είναι πιθανότατα πενταπλά συναρμοσμένα. Κατά την επίδραση NH_3 , η ανάλυση της δομής δείχνει ότι το γεωμετρικό περιβάλλον των βαναδυλικών ειδών έχει λίγο αλλάξει και τα είδη αυτά έχουν προσαρτήσει ένα μόριο αμμωνίας στην κενή θέση συναρμογής του βαναδίου και τώρα είναι δπλά συναρμοσμένα. Πρέπει επίσης να προστεθεί ότι ο ρυθμός οξειδοαναγωγής των καταλυτών είναι μεγάλος κατά την πρώτη ώρα της αναγωγής/οξείδωσης και μετά την παρέλευση δύο ωρών τείνει να σταθεροποιηθεί.

7.2 Καταλύτες $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ – αντίδραση SCR

Για τους καταλύτες χρωμίου τα συμπεράσματα κατά τη μελέτη της ίδιας αντίδρασης είναι παρόμοια, παρουσιάζουν όμως επιμέρους διαφορές. Σε οξειδωτικές συνθήκες σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια μονομερή δι-όξο χρωμικά είδη και πολυμερικά μονο-όξο χρωμικά είδη με μια ποικιλία στα μήκη και τις τάξεις των γεφυρωτικών Cr-O-Cr δεσμών, ανάλογα πάλι με την επιφανειακή πυκνότητα χρωμίου, n_s . Η αμμωνία σαν αναγωγικό μέσο για την αντίδραση SCR αλλά και το ισχυρό H_2 ανάγουν τα επιφανειακά χρωμικά είδη χωρίς διακρίσεις, Η αναγωγή αυτή όπως φαίνεται από την εξαφάνιση των $\text{Cr}^{6+}=\text{O}$ δεσμών ερμηνεύεται με απομάκρυνση οξυγόνου από τις χρωμικές ομάδες. Κατά την αντίδραση SCR παρατηρείται ότι τα πολυμερικά είδη, ενώ φαίνεται να ανάγονται εξίσου εύκολα με τα μονομερή, επανοξειδώνονται ευκολότερα από αυτά. Η επίδραση των υδρατμών

στη μοριακή δομή των καταλυτών είναι και εδώ σημαντική στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου ευνοείται η “παραμονή” μορίων H_2O στην καταλυτική επιφάνεια με αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση/ρόφηση του H_2O στα επιφανειακά χρωμικά είδη και ως εκ τούτου τη μείωση του πληθυσμού/έντασης των $Cr=O$ δεσμών. Μια μετατόπιση της ευρείας κορυφής των $Cr-O-Cr$ δεσμών όσο η θερμοκρασία μειώνεται, δείχνει ότι η ρόφηση μορίων H_2O επιφέρει μετατροπή κάποιων τελικών $Cr=O$ δεσμών σε $Cr-OH$ και ταυτόχρονη παραμόρφωση/επιμήκυνση των $Cr-O-Cr$ δεσμών. Τέλος, επίδραση SO_2 φαίνεται να είναι καταλυτική για τα επιφανειακά χρωμικά είδη που ανάγονται σχεδόν ολοκληρωτικά, με μόνη εξαίρεση ένα μικρό μέρος των μονομερών. Όσο αφορά στην καταλυτική ενεργότητα, αυτή ευνοείται στους καταλύτες με μικρές φορτίσεις χρωμίου και ο πιο ενεργός αποδείχθηκε ο καταλύτης $TiCr_2V_0$ ($n_s=2.5 \text{ Cr /nm}^2$). Συγκρίνοντας την τιμή της συχνότητας αναστροφής του $TiCr_2V_0$ καταλύτη με αυτές των καταλυτών βαναδίου παρατηρείται ότι είναι συγκρίσιμη και ακόμα μεγαλύτερη σε θερμοκρασίες μέχρι τους $300^\circ C$. Έτσι μπορεί να λεχθεί ότι καταλύτες χρωμίου αποτελούμενοι κυρίως από καλώς διεσπαρμένα μονομερή δι-όξο χρωμικά είδη που ευνοούν την εκλεκτικότητα σε N_2 κατά την SCR αντίδραση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά κατά την αντίδραση αναγωγής του NO με αμμωνία.

Η μελέτη της μοριακής δομής των καταλυτών χρωμίου με τη φασματοσκοπία ESR έδειξε ότι σε οξειδωτικές συνθήκες σχηματίζονται άμορφα συσσωματώματα Cr_2O_3 (Cr^{III}), απομονωμένα Cr^V είδη των οποίων η δομή είναι τετραγωνική πυραμίδα και διεσπαρμένα μονομερή (ή διμερή) Cr^{III} είδη χαμηλής συμμετρίας. Κατά την αναγωγή με NH_3 τα απομονωμένα Cr^{III} είδη δεν μεταβάλλονται σε ποσότητα, τα απομονωμένα Cr^V είδη αυξάνονται ελαφρά και αυτό που μεταβάλλεται κυρίως είναι τα συσσωματώματα Cr_2O_3 . Το κύριο όμως μέρος των Cr^V/Cr^{III} ειδών κατά την αναγωγή προέρχεται πιθανότερα από τα Cr^{VI} είδη που κυριαρχούν στις οξειδωτικές συνθήκες.

7.3 Καταλύτες V_xO_y/SiO_2 και $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ – αντίδραση οξείδωσης του SO_2

Το τρίτο μέρος της διατριβής ασχολήθηκε με τη μελέτη καταλυτών στερεής φάσης V_xO_y/SiO_2 κατά την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 και καταλυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης $V_xO_y-Cs_2SO_4/SiO_2$ οι οποίοι προέκυψαν μετά τον εμποτισμό των πρώτων με θειικό καΐσιο.

Οι καταλύτες V_xO_y/SiO_2 της παρούσας εργασίας έχουν επιφανειακή πυκνότητα βαναδίου n_s που κυμαίνεται μεταξύ 0.97 και 2.04 VO_x/nm^2 και βρέθηκε να εμφανίζουν χαμηλή ενεργότητα ($\sim 10^{-6} s^{-1}$) κατά την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 . Η μοριακή τους δομή αποτελείται από μονομερή παραμορφωμένα τετραεδρικά $O=V-(O-Si)_3$ είδη και κρυσταλλικό V_2O_5 όταν ξεπεραστεί η μονοστρωματική κάλυψη.

Χρησιμοποιώντας καΐσιο σαν προωθητή της αντίδρασης (πραγματοποιείται εμποτισμός με Cs_2SO_4 τον οποίο ακολουθεί πύρωση σε αέρα ή οξυγόνο), έχει ως αποτέλεσμα την “άντληση” των άμορφων και κρυσταλλικών βαναδικών ειδών από το φορέα του πυριτίου και την ακόλουθη διάλυσή τους σε ένα τήγμα θεικών αλάτων το οποίο και παραμένει διανεμημένο μέσα στον ανενεργό “σκελετό” του φορέα. Η μοριακή δομή των κυρίαρχων βαναδικών ειδών στον φρέσκο, πυρωμένο καταλύτη υγρής υποστηριγμένης φάσης είναι αυτή του μονοπυρηνικού οξο-θεικού βαναδικού συμπλόκου $V^V O_2(SO_4)_2^{3-}$. Μετά την ενεργοποίηση του καταλύτη με αέριο μίγμα SO_2/O_2 οι τιμές της φαινόμενης συχνότητας αναστροφής για την αντίδραση οξείδωσης του SO_2 αυξάνουν κατά πολύ και φτάνουν την τιμή $5 \times 10^{-3} s^{-1}$. Επιτυγχάνεται επίσης ένας πολύ καλός συσχετισμός των τιμών TOF των καταλυτών αυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης με τις τιμές της ολικής επιφάνειας των αντίστοιχων πρόδρομων καταλυτών (V_xO_y/SiO_2). Από άποψη μοριακής δομής, η ενεργή υγρή φάση είναι ένα τήγμα πυροθεικών αλάτων μέσα στο οποίο τα κυρίαρχα είδη είναι τα διπυρηνικά $(V^V O)_2 O(SO_4)_4^{4-}$ σύμπλοκα του βαναδίου. Έκθεση των καταλυτών υγρής υποστηριγμένης φάσης σε αναγωγική ατμόσφαιρα, όπως SO_2/N_2 , έχει ως αποτέλεσμα το σταδιακό σχηματισμό καταλυτικά ανενεργών συμπλόκων του τετρασθενούς βαναδίου.

Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής είναι χρήσιμα για το σχεδιασμό V_2O_5/SiO_2 SCR καταλυτών με ελάχιστη ενεργότητα για την ανεπιθύμητη αντίδραση οξείδωσης

του SO₂ κατά την SCR αντίδραση, καθώς και για την κατανόηση της σχέσης μοριακής δομής και καταλυτικής ενεργότητας για τους καταλύτες υγρής υποστηριγμένης φάσης V₂O₅-Cs₂SO₄/SiO₂.