**ΣΧΕΣΕΙΣ ΔΟΜΗΣ–ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΑ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΚΟΥΣ ΦΟΡΕΙΣ**

Διδακτορική διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών
του Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό

Γεωργίου Α. Τσιλομελέκη

Για την απόκτηση του τίτλου του διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα, Ιανουάριος 2011

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών. Πρέπει να ομολογήσω πως κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών η ιδέα για την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής φαινόταν πραγματικά πολύ μακριά. Αν όμως αυτός ο πρόλογος αποτελούσε ρεφραίν από τραγούδι, θα ξεκινούσε κάπως έτσι :

*“...ποτέ δε φταίνει τα όνειρα
φταίει αυτός που ονειρεύεται...”*

Έτσι, για το όνειρο που έζησα κατά το χρονικό διάστημα από το Νοέμβριο του 2006 έως και τον Ιανουάριο του 2011 θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

Τον επιβλέποντα της διατριβής, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σογομών Μπογοσιάν που εκτός από την εμπιστοσύνη που έδειξε και με δέχτηκε στο εργαστήριό του από πολύ νωρίς, πάνω απ’ όλα στάθηκε δίπλα μου με ξεχωριστό κάθε φορά τρόπο σε δύσκολες στιγμές. Στιγμές προσωπικές, που σε συνδυασμό με την επίπονη πολλές φορές ψυχική και σωματική προσπάθεια για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων, αποτελούσαν τροχοπέδη για την επίτευξη των στόχων μου.

Τον Δρ. Άγγελο Καλαμπούνια, για τις πολύτιμες συμβουλές του, τόσο σαν επιστήμονα όσο και σαν φίλο,

Τον Καθηγητή κ. Α. Λυκουργιώτη καθώς και τον Καθηγητή κ. Χ. Κορδούλη για την πολύτιμη βοήθεια και χρήσιμες συμβουλές τους στο πλαίσιο της διεύρυνσης των γνώσεων σε θέματα παρασκευής καταλυτών,

Τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δ. Κονταρίδη καθώς και την Δρ. Π. Παναγιωτοπούλου που επιμελήθηκαν τον χαρακτηρισμό δειγμάτων με την μέθοδο FTIR,

Τα μέλη της επταμελούς επιτροπής για την αποδοχή συμμετοχής και το ενδιαφέρον τους για τη διατριβή αυτή,

Ιδιαίτερα τον Διευθυντή Ερευνών του ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ κ. Σ. Νεοφυτίδη για την πολύτιμη στήριξη της παρούσας διατριβής,

Το ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ και την Επιτροπή Ερευνών του Πανεπιστημίου Πατρών (Πρόγραμμα «Κ. Καραθεοδωρή», C.583) για την οικονομική στήριξη.

Όμως το μεγαλύτερο μερίδιο από τις ευχαριστίες αυτές θα ανήκει πάντα στον πατέρα μου Αλέξανδρο, στη μητέρα μου Ιωάννα και στην αδερφή μου Κωνσταντίνα για τη δύναμη που μου δίνουν να ζω τόσο έντονα κάθε στιγμή.

Γ. Τσιλομελέκης
Ιανουάριος 2011

«...στον Αλέξανδρο, στην Ιωάννα και στη Κωνσταντίνα
που με ‘μαθαν να ζω με αξιοπρέπεια...»

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη των δομικών και καταλυτικών ιδιοτήτων καταλυτών MoO_3 υποστηριγμένων σε οξειδικούς φορείς. Η χρήση της φασματοσκοπικής μεθόδου Raman υπό ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες επέτρεψε το χαρακτηρισμό των καταλυτών κάτω από ένα εύρος συνθηκών που μελετήθηκαν. Η εφαρμογή της μεθοδολογίας Operando Raman-GC οδήγησε σε συμπεράσματα αναφορικά με δομικές αλλαγές και δεδομένα καταλυτικής αποτελεσματικότητας ενώ συνδυασμός των δονητικών φασματοσκοπιών Raman και FTIR με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ χρησιμοποιήθηκε για εκτενέστερη διερεύνηση της μοριακής δομής των καταλυτών.

Ειδικότερα εξετάσθηκε μια σειρά καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ με *in situ* φασματοσκοπία Raman κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, καθώς επίσης και κάτω από συνθήκες αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου. Η μοριακή δομή των επιφανειακών ειδών μολυβδενίου βρέθηκε να σχετίζεται άμεσα με το σχηματισμό κυρίως απομονωμένων ειδών Mo, για χαμηλές και υψηλές φορτίσεις κοντά στη μονοστρωματική κάλυψη, ενώ για φορτίσεις που υπερβαίνουν το μονόστρωμα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κρυσταλλικού MoO_3 . Η αποτίμηση της καταλυτικής ενεργότητας κατέδειξε πως καταλύτες με πολύ καλή διασπορά του MoO_3 πάνω στην επιφάνεια παρουσιάζουν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Επιπροσθέτως, εξετάζεται η επίδραση του φορέα (ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 και SiO_2) στη δομή και στην καταλυτική συμπεριφορά μονοστρωματικών υποστηριγμένων καταλυτών MoO_3 για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου με την φασματοσκοπία Raman. Μελετήθηκε η επίδραση της φόρτισης, της θερμοκρασίας, της σύστασης της αέριας τροφοδοσίας και του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων πάνω στα χαρακτηριστικά των φασμάτων Raman καθώς και στην καταλυτική ενεργότητα με στόχο την εξαγωγή σχέσεων δομής-ενεργότητας/εκλεκτικότητας υποστηριγμένων καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Si}$) για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου. Η επιλογή της φύσης του φορέα/υποστρώματος κρίθηκε ως σημαντικός παράγοντας που ελέγχει την αποτελεσματικότητα της λειτουργίας των καταλυτών για την ODH του αιθανίου. Τέλος, οι δονητικές φασματοσκοπίες Raman και FTIR κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της μοριακής δομής των καταλυτικών συστημάτων $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. Η φασματοσκοπία Raman σε συνδυασμό με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ οδήγησε σε αξιόλογα συμπεράσματα αναφορικά με τη μοριακή δομή των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών υπό το πρίσμα της διάκρισης μεταξύ mono-oxo και di-oxo δομών. Τα αποτελέσματα συνέκλιναν στην παρουσία mono-oxo

μοριακών διαμορφώσεων για κάθε καταλυτικό σύστημα ($\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$), τόσο για χαμηλές όσο και για φορτίσεις κοντά στο μονόστρωμα. Η υποκατάσταση γειτονικών οξειδικών θέσεων των $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ δεσμών βρέθηκε να συμβάλει στη σταδιακή μετατόπιση της κορυφής αυτών των δεσμών σε χαμηλότερες συχνότητες μέσω ενός φαινομένου που ονομάστηκε “δονητικό ισοτοπικό φαινόμενο υποκατάστασης $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ επόμενων κοντινότερων γειτόνων” (Next – Nearest – Neighbor $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ substitution vibrational isotope effect).

Abstract

The present work focuses on the study of structural and catalytic properties of the dispersed phase of supported MoO₃ catalysts. *In situ* Raman spectroscopy has been used to characterize the supported catalysts and provide fundamental information about the configuration and the molecular structure under various controlled gas atmospheres and operating temperatures. A strategy involving the combined use of *in situ* Raman and *in situ* FTIR vibrational spectroscopies and the combined use of *in situ* Raman spectroscopy and ¹⁸O₂/¹⁶O₂ isotopic exchange experiments has been applied to investigate the molecular structure of the molybdena dispersed phase.

A series of supported molybdenum oxide catalysts supported on TiO₂(anatase) has been extensively examined by means of *in situ* and *operando* Raman spectroscopy under oxidizing, reducing and ODH of ethane conditions. The molecular structure of the surface MoO_x species has been assigned to the formation of isolated units, primarily as O=Mo(–O–Ti)₃ with a characteristic Mo=O stretching frequency observed at 994 cm⁻¹ both at low as well as at high coverage below monolayer (~6 Mo/nm²). A weak and broad band at ~925 cm⁻¹ due to Mo–O–Mo functionalities becomes visible with increasing loading, indicating a low presence of associated (polymeric) molybdates with increasing loading on TiO₂. When exceeding monolayer coverage, the Raman spectra revealed the formation of bulk crystalline MoO₃ on the TiO₂ support. Detailed catalytic studies of the supported molybdena catalysts on titania showed that the monolayer catalyst (15MoTi) provide better catalytic results. Additionally, the structural and catalytic properties of monolayer MoO₃ catalysts supported on ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂ were studied for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane by *in situ* and *operando* Raman spectroscopy. The molecular structure of the dispersed surface species evolves from isolated monomolybdates (MoO₄ and MoO₅) to associated (MoO_x)_n units in polymolybdate chains, depending on the support. The nature of the oxide support material and of the Mo–O–support bond has a significant influence on the catalytic behavior of the molybdena catalysts with monolayer coverage while, the dependence of reactivity on the support follows the order ZrO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂. The vibrational properties of molybdena catalysts supported on titania, zirconia and alumina were studied by means of *in situ* vibrational (Raman and FTIR) spectroscopies and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange experiments combined with *in situ* Raman spectra

at 450 °C. The aim of this work was the discrimination between mono-oxo and di-oxo configuration for the deposited molybdena phase at low as well as at high coverage near monolayer. The vibrational isotope effects and the combined interpretation of the observed Raman fundamental, IR overtone, as well as calculated zero-order band wavenumbers and characteristics suggest a mono-oxo configuration for the deposited molybdena phase at low as well as at higher coverage, irrespective of the extent of association (polymerization). A “next-nearest-neighbor $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ substitution” vibrational effect is observed, resulting in small red shifts ($2\text{--}7\text{ cm}^{-1}$) of the $\text{Mo}=\text{O}$ Raman band wavenumber. This effect is found to be strongly related to the nature of the support, regarding the extent of the shift, and assigned to the different reducibilities of the various support materials.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Κατάλυση – Ιστορική αναδρομή	[1-1]
1.2 Αιθυλένιο	[1-5]
1.3 Οξειδωτική Αφυδρογόνωση αιθανίου (ODH)	[1-6]
1.4 Χρήση οξειδίων στο σχεδιασμό εκλεκτικών καταλυτικών συστημάτων	[1-10]
1.5 Υποστηριγμένοι καταλύτες MoO_3	[1-11]
1.6 Δονητική φασματοσκοπία. Φασματοσκοπία Raman και κατάλυση	[1-13]
Βιβλιογραφία	[1-16]

Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Μοριακή φασματοσκοπία	[2-1]
2.2 Φάσματα δόνησης	[2-3]
2.3 Σκέδαση φωτός	[2-3]
2.4 Φασματοσκοπία Raman	[2-4]
2.5 Κλασσική θεώρηση του φαινομένου Raman	[2-6]
2.6 Δονήσεις διατομικού μορίου	[2-10]
Βιβλιογραφία	[2-16]

Κεφάλαιο 3. Βιβλιογραφική Επισκόπηση

3.1 Καταλυτικά συστήματα για την ODH του αιθανίου	[3-1]
3.2 Ιστορική αναδρομή. Ιδιότητες και χρήσεις του Mo	[3-3]
3.3 Φασματοσκοπία κρυσταλλικού MoO ₃	[3-6]
3.4 Φασματοσκοπία υποστηριγμένων καταλυτών	[3-9]
3.4.1 Φασματοσκοπία Raman καταλυτών παρουσία υγρασίας	[3-10]
3.4.2 Φασματοσκοπία Raman καταλυτών απουσία υγρασίας	[3-11]
3.5 Ισοτοπική εναλλαγή ¹⁸ O ₂ μεταξύ αέριας φάσης και στερεών οξειδικών καταλυτών	[3-13]
3.6 Δονητική φασματοσκοπία Raman και IR στηριζόμενων οξειδίων σε συνδυασμό με ισοτοπική εναλλαγή με ¹⁸ O ₂	[3-15]
Βιβλιογραφία	[3-19]

Κεφάλαιο 4. Πειραματικό Μέρος

4.1 Μέθοδος παρασκευής	[4-1]
4.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	[4-2]
4.2.1 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας - Μέθοδος BET	[4-2]
4.2.2 Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων - Μέθοδος XRD	[4-3]
4.2.3 In situ φασματοσκοπία Raman	[4-4]

4.3 Επιλογή συνθηκών_____ [4-15]

4.3.1 In situ φασματοσκοπία Raman_____ [4-15]

4.3.2 In situ Raman φασματοσκοπία με ταυτόχρονες μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας
(Operando Raman - GC)_____ [4-16]

4.4 Πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ _____ [4-18]

Βιβλιογραφία_____ [4-20]

Κεφάλαιο 5. Δομή και ενεργότητα $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτών

5.1 Φασματοσκοπία Raman και καταλυτική ενεργότητα του φορέα TiO_2 _____ [5-1]

5.2 Ιδιότητες καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ _____ [5-3]

5.3 *In situ* φασματοσκοπία Raman καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ _____ [5-7]

5.3.1 Επίδραση της φόρτισης_____ [5-7]

5.3.2 Επίδραση των συνθηκών αέριας ατμόσφαιρας_____ [5-11]

5.4 Operando φασματοσκοπία $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτών_____ [5-15]

5.4.1 Επίδραση της φόρτισης_____ [5-15]

5.4.2 Επίδραση των συνθηκών αέριας ατμόσφαιρας_____ [5-18]

5.5 Καταλυτικές μετρήσεις_____ [5-24]

5.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή του C_2H_6 _____ [5-24]

5.5.2 Επίδραση του λόγου W/F στη μετατροπή του C_2H_6 _____ [5-26]

5.5.3 Επίδραση του λόγου W/F στην εκλεκτικότητα προς C_2H_4 _____ [5-27]

5.5.4 Επίδραση της φόρτισης στη μετατροπή του C_2H_6 και στην εκλεκτικότητα του C_2H_4	[5-29]
5.5.5 Επίδραση της επιφανειακής πυκνότητας Mo στην αρχική εκλεκτικότητα	[5-31]
5.5.6 Επίδραση της επιφανειακής πυκνότητας Mo στον αρχικό ρυθμό μετατροπής C_2H_6 και παραγωγής C_2H_4 (TOFs)	[5-32]
5.6 Συμπεράσματα	[5-37]

Βιβλιογραφία	[5-39]
---------------------	--------

Κεφάλαιο 6. Μονοστρωματικού MoO_3 καταλύτες

Εισαγωγή κεφαλαίου	[6-1]
6.1 Ιδιότητες μονοστρωματικών MoO_3 καταλυτών σε φορείς TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 και SiO_2	[6-2]
6.2 In situ φασματοσκοπία Raman των υποστηριγμένων μολυβδενικών καταλυτών υπό οξειδωτικές συνθήκες	[6-4]
6.2.1 MoO_3/ZrO_2	[6-5]
6.2.2 MoO_3/Al_2O_3	[6-10]
6.2.3 MoO_3/TiO_2	[6-11]
6.2.4 MoO_3/SiO_2	[6-12]
6.2.5 Μονοστρωματικοί καταλύτες	[6-16]
6.3 Καταλυτική αποτελεσματικότητα μονοστρωματικών καταλυτών	[6-19]
6.4 Επί των ενεργών κέντρων. Σχέσεις δομής – ενεργότητας/επίδραση του φορέα	[6-24]
6.5 Συμπεράσματα	[6-29]

Βιβλιογραφία	[6-30]
---------------------	--------

Κεφάλαιο 7. Μοριακή δομή και ισοτοπική υποκατάσταση

Εισαγωγή κεφαλαίου	[7-1]
7.1 In situ φάσματα Raman των οξειδικών καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ υπό ροή $^{16}\text{O}_2(\text{g})$	[7-3]
7.2 In situ φάσματα IR των οξειδικών καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ υπό ροή $^{16}\text{O}_2(\text{g})$	[7-9]
7.3 Δονητική φασματοσκοπία, ερμηνεία και στοιχεία δομικών διαμορφώσεων	[7-14]
7.4 In situ φασματοσκοπία Raman σε συνδυασμό με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$	[7-17]
7.4.1 Καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	[7-18]
7.4.2 Καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$	[7-22]
7.4.3 Καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	[7-26]
7.5 Επίδραση ισοτοπικής υποκατάστασης στα δονητικά χαρακτηριστικά – Προτεινόμενες μοριακές διαμορφώσεις	[7-30]
7.6 Συμπεράσματα	[7-38]

Βιβλιογραφία	[7-39]
--------------	--------

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Κατάλυση – Ιστορική αναδρομή

Η κατάλυση έχει αποτελέσει τις τελευταίες δεκαετίες ένα τομέα ζωτικής σημασίας για την παγκόσμια οικονομία, επιτρέποντας το μετασχηματισμό ακατέργαστων ή μη πρώτων υλών σε χημικές ουσίες μεγάλης οικονομικής αξίας με ταυτόχρονα οικονομικό, αποδοτικό και περιβαλλοντικά φιλικό τρόπο [1-4]. Εκτιμάται ότι η παγκόσμια αγορά καταλυτών που σχετίζονται με ενεργειακούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες θα ξεπεράσει τα 16.3 δις.\$ στο τέλος του 2010 ενώ θα αγγίξει τα 22.3 δις.\$ το 2015 με ένα ετήσιο ρυθμό αύξησης 6.6% από το 2010 στο 2015. Η βιομηχανία πετρελαίου αποτελεί το μεγαλύτερο χρήστη των καταλυτών, ειδικότερα για την παραγωγή προϊόντων διύλισης, όπως η βενζίνη και το ντίζελ. Οι καταλύτες συμβάλλουν σημαντικά στην οικονομικότερη και περιβαλλοντικά φιλικότερη επεξεργασία του πετρελαίου καθιστώντας τη διεργασίες επεξεργασίας περιβαλλοντικά και εμπορικά βιώσιμες. Το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς που σχετίζεται με περιβαλλοντικής σημασίας καταλυτικά συστήματα, αναμένεται να αυξηθεί στα επόμενα 5 έτη κατά 6% ετησίως σημειώνοντας αύξηση από 12,3 δισεκατομμύρια δολάρια το 2010 σε σχεδόν 16,5 δισεκατομμύρια δολάρια το 2015 (Σχήμα 1.1) [5].

Σχήμα 1.1: Προβλέψεις παγκόσμιας αγοράς καταλυτών για ενεργειακούς και περιβαλλοντικούς σκοπούς [1-1]

Η πρώτη ένδειξη για την εφαρμογή του φαινομένου της κατάλυσης είναι χαμένη στην αρχαιότητα και αποδίδεται στην παραγωγή αιθανόλης με χρήση ζύμωσης. Κάθε επιστημονική ή μη δραστηριότητα κατά την πρώτη περίοδο της κατάλυσης σχετιζόταν με απλές μεμονωμένες παρατηρήσεις οι οποίες σποραδικά δημοσιεύονταν χωρίς καμία επιστημονική εξήγηση. Η πρώτη γραπτή πηγή που αποδεικνύει την ύπαρξη καταλυτικών εφαρμογών χρονολογείται περί τα 1552 (Valerius Cordus) και αναφέρεται στη χρήση θεικού οξέως ως καταλύτη για τη μετατροπή αλκοόλης σε αιθέρα. Η πρώτη αυτή περίοδος έχει χαρακτηριστεί ως εποχή μετάβασης (*From alchemy to chemistry*) , και τελειώνει το 1835 όταν ο Jöns Jacob Berzelius συστηματικά μελέτησε της καταγεγραμμένες παρατηρήσεις και σε συνδυασμό με δικές του παρατηρήσεις (οξείδωση του H_2 από Pt) όρισε ως κατάλυση το φαινόμενο επιτάχυνσης του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων με τη βοήθεια ουσιών που ονομάστηκαν καταλύτες.

Αν και η πρώτη περίοδος της “ζωής” της κατάλυσης μπορεί εύκολα να χαρακτηριστεί ως χαοτική, η δεύτερη περίοδος σχετίζεται άμεσα με την ανακάλυψη νέων καταλυτικών διεργασιών μέσω συστηματικής έρευνας και χαρακτηρίζεται από μια νέα αντίληψη των επιστημόνων στο τομέα των καταλυτικών αντιδράσεων. Το 1850 ο Wilhelmy απέδειξε πως ο ρυθμός των χημικών αντιδράσεων εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των αντιδρόντων, ενώ το 1851 ο Williamson έδειξε πως οι εστέρες μπορούν εύκολα να “επιστρέψουν” πίσω πάλι σε αλκοόλες. Στην ίδια περίοδο παρουσιάστηκε επίσης η εξάρτηση των χημικών αντιδράσεων από την πίεση και την θερμοκρασία από τον Le Chatelier το 1884 ενώ λίγα χρόνια πριν (1877) ο Lemoine απέδειξε πως χρησιμοποιώντας ένα εξωτερικό υλικό ως καταλύτη για μια χημική αντίδραση μπορούσε να μεταβληθεί ο ρυθμός στον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία της αντίδρασης χωρίς να μεταβάλλεται η θέση της ισορροπίας. Ίδιο συμπέρασμα εξάχθηκε από θερμοδυναμικής σκοπιάς την ίδια χρονική περίοδο :

***« A catalyst which contributes no energy to a chemical system
cannot change the position of the equilibrium, it can only alter the
rate at which it is reached »***

Η δεύτερη περίοδος τελειώνει στην ουσία στα τέλη του 19^{ου} αιώνα όταν ο Wilhelm Ostwald το 1894 ανέφερε χαρακτηριστικά ότι: “είναι πιθανόν πως δεν υπάρχει καμία χημική αντίδραση που να μη μπορεί να επηρεαστεί καταλυτικά”. Έτσι ο όρος της κατάλυσης πήρε την ακόλουθη μορφή:

«Catalysis is the acceleration of a chemical reaction, which proceeds slowly, by the presence of a foreign substance»

Η τρίτη περίοδος ξεκίνησε στα τέλη του 19^{ου} αιώνα και στην ουσία τότε, η ακαδημαϊκή γνώση συνδυάστηκε με τις βιομηχανικές απαιτήσεις με αποτέλεσμα ο αριθμός των καταλυτικών διεργασιών σε εκείνη την περίοδο να αυξηθεί κατά εκατοντάδες. Στα τέλη του πρώτου παγκοσμίου πολέμου ξεκίνησε μια νέα εποχή για το πεδίο της κατάλυσης. Το βιομηχανικό ενδιαφέρον στράφηκε στην ανάπτυξη μεθόδων για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων. Σε εκείνη την περίοδο η διεργασία Fischer–Tropsch για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων καθώς και διεργασίες τύπου FCC (καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων) διαδραμάτισαν σπουδαίο ρόλο. Έκτοτε, τα καταλυτικά φαινόμενα και η έρευνα πάνω σε αυτά, άρχισαν να επηρεάζουν στην ουσία πολύ σημαντικά όλους τους τομείς της ζωής μας, από οικονομικής έως και κοινωνικής σκοπιάς.

Στις αρχές του 1970 ξεκίνησε η τελευταία μεγάλη περίοδος η οποία χαρακτηρίστηκε σημαντικά από την ανάπτυξη της πετροχημικής βιομηχανίας προς παραγωγή σύνθετων πολυμερών. Η νέα τάση της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας όσον αφορά τις καταλυτικές διεργασίες εστιάζεται στην παραγωγή “καθαρών” χημικών για φαρμακευτικούς σκοπούς, στην ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων για μείωση των εκπομπών αέριων ρύπων καθώς επίσης και της ανάπτυξης του τομέα της βιο-κατάλυσης τόσο για ιατρικούς όσο και για περιβαλλοντικούς σκοπούς. Η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων που επιτρέπουν την παραγωγή έμμεσης ενέργειας (παραγωγή H₂, παραγωγή βιο-ντίζελ κλπ) όπως επίσης και η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών αποθήκευσης αυτής της ενέργειας (νανοσωλήνες άνθρακα) αποτελούν πλέον ένα πεδίο που προσελκύει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον.

Το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό των καταλυτικών διεργασιών είναι ετερογενείς. Έτσι τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτυχθεί μια

πληθώρα καταλυτικών συστημάτων Στον πίνακα 1.1 συνοψίζονται μερικοί από τους σημαντικότερους ετερογενείς καταλύτες που βρίσκουν σήμερα εφαρμογή.

Πίνακας 1.1: Σημαντικά ετερογενή καταλυτικά συστήματα και οι αντίστοιχες βιομηχανικές εφαρμογές τους

Καταλύτες	Καταλυτικές εφαρμογές
V_2O_5/TiO_2	<i>Εκλεκτική οξείδωση ο-ξυλενίου σε φθαλικό ανυδρίτη</i> <i>SCR NO_x με χρήση NH₃</i>
CrO_3/Al_2O_3	<i>Αφυδρογόνωση κατώτερων αλκανίων</i>
CrO_3/SiO_2	<i>Πολυμερισμός ολεφινών</i>
Re_2O_7/Al_2O_3	<i>Μετάθεση ολεφινών</i>
Ni/Al_2O_3	<i>Ατμο-αναγέννηση μεθανίου</i>
$CuO/ZnO/Cr_2O_3$	<i>Σύνθεση μεθανόλης</i>
Pt/Al_2O_3	<i>Ισομερισμός βενζίνης</i>
Zeolite Y, ZSM-5	<i>Αλκυλίωση βενζολίου με αιθυλένιο</i>
Zeolite Y	<i>FCC</i>
$K_2O/ Cr_2O_3/Fe_3O_4$	<i>Αφυδρογόνωση αιθυλενοβενζολίου σε τολουόλιο</i>
$V_2O_5-K_2SO_4/SiO_2$	<i>Οξείδωση SO₂</i>

1.2 Αιθυλένιο

Το αιθυλένιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) αν και το μικρότερο μόριο στην κατηγορία των ολεφινών είναι και το πολυτιμότερο καθότι αποτελεί την οργανική ένωση με τη μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση. Είναι η βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού βιομηχανικών χημικών προϊόντων όπως του πολυαιθυλενίου (LDPE, LLDPE και HDPE), του βινυλοχλωριδίου, του αιθυλενοξειδίου και του στυρενίου, πλαστικών ινών καθώς επίσης και πληθώρας άλλων οργανικών χημικών ουσιών. Η σπουδαιότητα του αιθυλενίου για τη χημική βιομηχανία οφείλεται στη μεγάλη του δραστηριότητά του, εξαιτίας του διπλού δεσμού στη μοριακή του δομή. Δεν είναι τυχαίο που το αιθυλένιο έχει χαρακτηριστεί ως «δομικός λίθος» για τη πετροχημική βιομηχανία.

Η συνολική παραγωγή αιθυλενίου προβλέπεται να αγγίζει τα 142 εκατομμύρια τόνους μέχρι το τέλος του 2010 με την Μέση Ανατολή και την Ασία να κατέχουν τη σημαντικότερη θέση στην παραγωγή του [6]. Η Ασία του Ειρηνικού, η Ευρώπη και η Βόρεια Αμερική αποτελούν τις σημαντικότερες περιοχές αγοράς – κατανάλωσης αιθυλενίου που αντιπροσωπεύουν ένα μερίδιο άνω του 87% της παγκόσμιας αγοράς αιθυλενίου, όπως αναφέρει η πρόσφατη έκθεση που δημοσιεύθηκε από την Global Industry Analysts, Inc. [7]. Η παγκόσμια κατανάλωση του αιθυλενίου για την παραγωγή πολυαιθυλενίου εκτιμάται σε 65,8 εκατομμύρια τόνους ενώ η κατανάλωση του αιθυλενίου στις Ηνωμένες Πολιτείες αναμένεται να είναι περίπου 26,8 εκατομμύρια τόνους μέχρι το 2010. Η Γερμανία αντιπροσωπεύει τη μεγαλύτερη ενιαία ευρωπαϊκή αγορά για το αιθυλένιο.

Η παγκόσμια παραγωγή σε ελαφρές ολεφίνες ($\text{C}_2\text{-C}_4$) προέρχεται από τρεις βασικές βιομηχανικές διεργασίες: την ατμοπυρόλυση, την καταλυτική πυρόλυση (FCC) και την καταλυτική αφυδρογόνωση διεργασίες οι οποίες είναι ιδιαίτερα απαιτητικές σε ενέργεια. Οι τροφοδοσίες των μονάδων αυτών αποτελούνται κυρίως από διάφορα κλάσματα πετρελαίου καθώς επίσης και φυσικού αερίου. Πιο συγκεκριμένα, η καταλυτική πυρόλυση (FCC) οδηγεί στη παραγωγή μόνο προπυλενίου και βουτυλενίου ως παραπροϊόντα της διεργασίας. Έτσι, η καταλυτική αφυδρογόνωση είναι οικονομικά ασύμφορη για το αιθυλένιο, λόγω της ενδόθερμης συμπεριφοράς της αντίδρασης και της μεγάλης σταθερότητας του μορίου του αιθανίου που

επιβάλλει την εφαρμογή ασύμφορα υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Επομένως, το αιθυλένιο παράγεται σήμερα αποκλειστικά από τη θερμική πυρόλυση υδρογονανθρακικών κλασμάτων παρουσία ατμού.

Η ατμοπυρόλυση υδρογονανθρακικών κλασμάτων για την παραγωγή αιθυλενίου αποτελεί τη διεργασία με τις μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις στη πετροχημική βιομηχανία. Από την άλλη, το κόστος και η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών μπορούν να οριοθετήσουν τις διεργασίες που περιλαμβάνουν ολεφίνες επειδή τα υλικά που αποτελούν την πρώτη ύλη συνιστούν το 60-70% του κόστους παραγωγής. Αυτό δημιουργεί μια ισχυρή εξάρτηση από την αγορά πρώτων υλών.

1.3 Οξειδωτική Αφυδρογόνωση αιθανίου (ODH)

Στην δυτική Ευρώπη πάνω από 70 – 75 % της παραγωγής προπυλενίου πραγματοποιείται μέσω διεργασιών ατμοπυρόλυσης, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για την παραγωγή αιθυλενίου ξεπερνά το 95%. Το υπόλοιπο ποσοστό μοιράζεται σε καταλυτικές πλέον διεργασίες FCC και καταλυτικής αφυδρογόνωσης. Οι πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες, που βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο, βασίζονται στη καταλυτική μετατροπή των αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους (αιθάνιο, προπάνιο) σε ολεφίνες ή οξυγονούχα προϊόντα παρουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία.

Η αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία στη δεκαετία του 70 [8-9] και άρχισε να μελετάται εκτεταμένα από το 1980 και μετά. Ο μετασχηματισμός αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους όπως το αιθάνιο, το προπάνιο και τα βουτάνια (εξαιτίας της χαμηλής δραστηρότητας του δεσμού C-H) σε οργανικές ενώσεις σημαντικής βιομηχανικής αξίας βρίσκεται στο επίκεντρο της επιστημονικής κοινότητας που εστιάζεται στο πεδίο της κατάλυσης. Επιπλέον, τα βιομηχανικά προϊόντα βασισμένα στα αλκάνια είναι πιο δραστικά και συνεπώς πιο χρήσιμα απ'ότι τα αλκάνια από μόνα τους. Η εκλεκτική καταλυτική οξείδωση παρουσία οξυγόνου είναι ο απλούστερος τρόπος εκμετάλλευσης

αλκανίων, ιδιαίτερα κατώτερων αλκανίων, προς παραγωγή χρήσιμων ενδιάμεσων προϊόντων για την πετροχημική βιομηχανία. Ακόμα και κάτω από σχεδόν τέλειες συνθήκες, η παρουσία αέρα (O_2) σε συνδυασμό με την θερμοδυναμική τέτοιων αντιδράσεων καθιστούν το CO_2 το μόνο σταθερό προϊόν, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες το CO που σχηματίζεται είναι επίσης σταθερό. Συνεπώς, όλες οι οργανικές ενώσεις (αλκάνια) παρουσία αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ασταθείς και μετασχηματίζονται σε CO_x . Η πρόκληση της επιστημονικής κοινότητας είναι η ελεγχόμενη μετατροπή κατωτέρων αλκανίων εκλεκτικά και ταυτόχρονα αποδοτικά μέσω καταλυτικών διεργασιών.

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση (ODH) είναι μια ειδικού τύπου διεργασία εκλεκτικής οξείδωσης κατά την οποία αλκένια (ολεφίνες) παράγονται από την εκμετάλλευση των αντίστοιχων αλκανίων [10-13]. Η καταλυτική αφυδρογόνωση αν και είναι μια από τις διεργασίες που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα για την παραγωγή αλκενίων οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί, η απενεργοποίηση καταλυτών και σημαντική απαίτηση σε ενέργεια την καθιστούν ασύμφορη. Η ODH διεργασία ευελπιστεί να εξαλείψει όλους αυτούς τους περιορισμούς. Παρ' όλα αυτά, και η ODH αντίδραση παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα όπως:

- Εκρηκτικό μίγμα αντιδρώντων (υδρογονάνθρακες και οξυγόνο)
- Παράπλευρες αντιδράσεις καύσεως (CO και CO_2 παράγονται επιπλέον)

Έτσι ο ταυτόχρονος σχεδιασμός ασφαλή αντιδραστήρα με την επιλογή κατάλληλου αποδοτικού καταλυτικού συστήματος αποτελούν τους σημαντικότερους τομείς εξέλιξης με σκοπό την δημιουργία αποδοτικής και συνάμα ανταγωνιστικής εναλλακτικής διεργασίας.

Κατά τη διάρκεια της ODH αντίδρασης, λαμβάνει χώρα μια διεργασία κατά την οποία δύο άτομα υδρογόνου αφαιρούνται από το μόριο του αλκανίου και παράγεται ένα μόριο νερού χρησιμοποιώντας το οξυγόνο της τροφοδοσίας. Σαν αποτέλεσμα, είναι η δημιουργία ενός είτε ενός καινούριου δεσμού $C - C$ (παραγωγή αλκενίου) είτε η δημιουργία ενός $\pi C - C$ δεσμού [12]. Έτσι ο λόγος C/H είναι μεγαλύτερος στα παραγόμενα προϊόντα απ' ό,τι στα αντιδρώντα.

Για το σχηματισμό αλκενίων μέσω διεργασίας ODH, το πρώτο βήμα που λαμβάνει χώρα πάνω από ένα καταλύτη μεταλοξειδίου είναι η ρόφηση του βασικού μορίου του αλκανίου της

τροφοδοσίας, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί στις όξινες θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας. Συνεπώς, οι οξο-βασικές ιδιότητες και η φύση της καταλυτικής επιφάνειας είναι σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν κατά την παρασκευή καταλυτών. Το πρώτο άτομο υδρογόνου απομακρύνεται από τον ασθενέστερο C – H δεσμό, αλλά στην περίπτωση του αιθανίου όλοι οι δεσμοί C – H είναι ισοδύναμοι. Για αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους, ο ασθενέστερος C – H δεσμός ανήκει στο δευτεροταγές άτομο C για την περίπτωση του προπανίου και του n-βουτανίου, ενώ για το ισοβουτάνιο βρίσκεται στο τεταρτοταγές άτομο C. Η απομάκρυνση του δεύτερου ατόμου H πραγματοποιείται από τον άνθρακα που βρίσκεται γειτονικά αυτού που έγινε η πρώτη αφυδρογόνωση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του παραγόμενου αλκενίου. Το μόριο του αλκενίου, υπό ιδανικές συνθήκες, εκροφάται στην αέρια φάση.

Για την επιτυχή ODH διεργασία, το παραγόμενο H_2 πρέπει να αντιδράσει με το οξυγόνο της αέριας ατμόσφαιρας (προερχόμενο από την τροφοδοσία) προς σχηματισμό του θερμοδυναμικά σταθερού νερού. Παρ' όλα αυτά, σε πολλές μελέτες έχει αναφερθεί η παρουσία H_2 στην έξοδο του αντιδραστήρα. Όμως, η δημιουργία νερού είναι η διαδικασία που καθιστά την διεργασία της ODH αναντίστρεπτη και εξώθερμη. Επίσης, οι παράπλευρες αντιδράσεις καύσεως του παραγόμενου αλκενίου αλλά και του αρχικού αλκανίου σε οξείδια του άνθρακα (CO και CO_2) είναι επίσης πιθανές, αλλά θεωρητικά μπορούν να μετριάσθούν.

Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζονται όλοι οι πιθανοί “δρόμοι” που μπορούν να λάβουν χώρα κατά την διεργασία ODH αλκανίων [14]. ***Η ρόφηση του αλκανίου, η αντίδραση του αλκανίου προς σχηματισμό του επιθυμητού αλκενίου χωρίς παραπροϊόντα και η εκρόφηση του αλκενίου χωρίς να ροφηθεί ξανά στην καταλυτική επιφάνεια είναι οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπ'οψιν κατά το σχεδιασμό ενός καταλυτικού συστήματος για την οξειδωτική αφυδρογόνωση αλκανίων.***

Σχήμα 1.2 : Πιθανές κύριες και παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την οξειδωτική αφυδρογόνωση αλκανίων

Η χρήση καταλυτών μεταλοξειδίων για την εκλεκτική οξείδωση υδρογονανθράκων γενικά, και ειδικότερα για την οξειδωτική αφυδρογόνωση αλκανίων έχει παρουσιαστεί και μελετηθεί εκτενώς σε πληθώρα εργασιών. Τα οξείδια μετάλλων που έχουν εκτενώς μελετηθεί χωρίζονται κυρίως σε αυτά που ανάγονται και μη. Καταλύτες που βασίζονται σε οξείδια μετάλλων που ανάγονται, όπως είναι τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, αντιδρούν μέσω ενός μηχανιστικού κύκλου οξείδωσης-αναγωγής ενώ από την άλλη, μη αναγωγίμα οξείδια όπως οξείδια αλκαλικών γαιών, αντιδρούν μέσω ενεργοποίησης του μοριακού οξυγόνου.

1.4 Χρήση οξειδίων στο σχεδιασμό εκλεκτικών καταλυτικών συστημάτων

Οξείδια μετάλλων των 5-7 ομάδων του περιοδικού πίνακα (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W και Re) υποστηριγμένα σε οξειδικούς φορείς με μεγάλη ειδική επιφάνεια (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 κλπ) αναγνωρίζονται ως υψηλής σημαντικότητας εργοστασιακοί καταλύτες για πληθώρα χημικών αντιδράσεων [15-20]. Για παράδειγμα, τέτοιου είδους καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως για την οξείδωση του ο-ξυλενίου σε φθαλικό ανυδρίτη [21, 22], στην οξείδωση μεθανίου/μεθανόλης σε φορμαλδεύδη [23], στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x με NH_3 από βαναδικούς [24-28] και από μολυβδενικούς καταλύτες [29-31], στη μετάθεση των ολεφινών από υποστηριγμένους καταλύτες Re [32-34]. Αυτοί οι καταλύτες αποτελούνται από πολύ καλά επιφανειακώς διεσπαρμένα μεταλλοξείδια (καταλυτικά ενεργά κέντρα) τα οποία αγκυρώνονται στον οξειδικό φορέα. Τις τελευταίες δεκαετίες, πολλές διαφορετικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την ελεγχόμενη παρασκευή καταλυτικών συστημάτων με σκοπό την καλή επιφανειακή διασπορά της ενεργού φάσης όπως η χημική εναπόθεση με ατμό (CVD) [35-37], του υγρού εμποτισμού [38-40], της EDF και της συγκαταβίθησης.

Η επιφανειακή κάλυψη του μεταλλοξειδίου ποικίλει από χαμηλή σε υψηλότερη φόρτιση, άνω του ορίου της μονοστρωματικής κάλυψης, όριο που αντιστοιχεί στην μέγιστη επιφανειακά διεσπαρμένη φάση πριν το σχηματισμό κρυσταλλικών νανοσωματιδίων ενεργού συστατικού. Ως εκ τούτου, το θεωρητικό όριο της μονοστρωματικής κάλυψης αποτελεί σημαντική παράμετρο που επιτρέπει των διαχωρισμό μεταξύ δισδιάστατων μοριακών επιφανειακών ειδών από τρισδιάστατων νανοσωματιδίων. Οι μοριακές διαμορφώσεις των επιφανειακά διεσπαρμένων ειδών εξελίσσονται από μονομερείς απομονωμένες ομάδες σε χαμηλές φορτίσεις σε μεγαλύτερες πολυμερικές δομές $(\text{MO}_x)_n$, ενώ υπερβαίνοντας το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης κρυσταλλικές δομές της ενεργού φάσης καθώς επίσης και μεικτές κρυσταλλικές φάσεις του ενεργού συστατικού με το οξείδιο του φορέα μπορούν να απαντηθούν. Η θερμοκρασία πύρωσης αποτελεί κρίσιμη παράμετρο ως προς το είδος της κρυσταλλικής ένωσης που θα σχηματιστεί.

Οι επιφανειακά διεσπαρμένη ενεργώς φάση είναι αυτή που καθορίζει και ελέγχει την καταλυτική αποτελεσματικότητα τόσο από πλευράς ενεργότητας όσο και από πλευράς εκλεκτικότητας. Έτσι, η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων των ενεργών συστατικών τόσο με

τον εκάστοτε φορέα όσο και με τις συνθήκες που τα περιβάλλουν παρέχει τη δυνατότητα για ελεγχόμενο και εκλεκτικό σχεδιασμό νέων καταλυτικών υλικών. Ωστόσο, η μοριακή δομή των καταλυτικών συστημάτων αποκρίνεται άμεσα στις αλλαγές του περιβάλλοντος που θα εκτεθούν. Κάτω από συνθήκες αντίδρασης η πλειονότητα των καταλυτών βρίσκονται απουσία υγρασίας με αποτέλεσμα η μοριακή τους δομή να διαφέρει σημαντικά από αυτή των ενυδατωμένων καταλυτικών συστημάτων. Έτσι, πληροφορίες για την μοριακή δομή των διεσπαρμένων ειδών κάτω από συνθήκες αντίδρασης έχουν καθοριστεί χρησιμοποιώντας *in situ* φασματοσκοπικές τεχνικές για πλειάδα καταλυτικών συστημάτων (Raman [41, 42], IR [43], UV-Vis [44-45], solid state NMR [46, 47] και EXAFS/XANES [48-51]). Από τις τεχνικές UV-Vis, solid state NMR και EXAFS/XANES έχουν καθοριστεί ο αριθμός συναρμογής O του κατιόντος του μετάλλου (π.χ. MO_4 , MO_5 ή MO_6) καθώς επίσης και η παρουσία πιθανών M–O–M δομικών διαμορφώσεων.

1.5 Υποστηριγμένοι καταλύτες MoO_3

Η παρούσα διατριβή εστιάζεται στην μελέτη της μοριακής δομής με χρήση δονητικής φασματοσκοπίας υποστηριγμένων καταλυτών MoO_3 σε διάφορους φορείς καθώς επίσης και της καταλυτικής αποτελεσματικότητας τους στην οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου προς αιθυλένιο. Έτσι στο παρόν εδάφιο, θα παρουσιαστούν μερικά γενικά-εισαγωγικά χαρακτηριστικά των στηριζόμενων μολυβδενικών καταλυτών.

Όπως είναι γνωστό, για αντιδράσεις οξειδοαναγωγικού χαρακτήρα, χρησιμοποιούνται καταλύτες βασισμένοι σε οξείδια μετάλλων μετάπτωσης με τους καταλύτες βαναδίου να κατατάσσονται μεταξύ των αποδοτικότερων και εκλεκτικότερων καταλυτικών συστημάτων. Οι καταλύτες MoO_3 εν γένει, είναι λιγότερο ενεργοί από τους καταλύτες βαναδίου υποστηριγμένοι στους ίδιους φορείς για την ODH ελαφρών αλκανίων. Έχει παρατηρηθεί, πως ο πληθυσμός των επιφανειακών ειδών Mo καθώς επίσης και η μορφολογία αυτών των σχηματιζόμενων επιφανειακών ειδών επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα του καταλύτη. Για παράδειγμα, το

μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων καθώς και το είδος των MoO_x διαμορφώσεων επηρεάζει την ισχύ των διάφορων Mo-O δεσμών συνεπάγοντας σημαντικές αλλαγές στην καταλυτική ενεργότητα.

Επιπλέον, χαρακτηριστικό των μολυβδενικών καταλυτών είναι το διαφορετικό περιβάλλον συναρμογής που μπορούν να βρεθούν. Συγκεκριμένα, ο αριθμός συναρμογής των άνυδρων επιφανειακών ειδών MoO_x ποικίλει ανάλογα με το φορέα στον οποίο έχουν διασπαρεί, όπως έχουν καταδείξει μελέτες XANES. Σε φορτίσεις που δεν ξεπερνούν την μονοστρωματική κάλυψη (5-15% wt) αρχικά δημιουργούνται MoO_4 δομές που όπως καταδεικνύεται από Raman φασματοσκοπικές μετρήσεις συμπεριφέρονται ως μονομερείς δομές σε φορείς Al_2O_3 και TiO_2 . Όσο αυξάνεται η φόρτιση σε MoO_3 τα άμορφα διεσπαρμένα είδη που δημιουργούνται, εξαρτώνται άμεσα από την φύση του φορέα-υποστρώματος με αποτέλεσμα είτε τη δημιουργία μεγαλύτερων πολυμερικών ειδών αποτελούμενων από ομάδες MoO_5 και MoO_6 με την παρουσία Mo–O–Mo διαμορφώσεων, είτε την δημιουργία κρυσταλλικού MoO_3 είτε ακόμα και την διατήρηση των μονομερών διαμορφώσεων, όπως για παράδειγμα σε φορέα TiO_2 [52-55].

Καταλύτες MoO_3 που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αλκανίων έχουν υποστεί εσκεμμένο “doping” με αλκάλια όπως Cs, K, Li επηρεάζοντας τις καταλυτικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, στην οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου οι ρυθμοί της αντίδρασης μειώνονται μονότονα, τόσο όσο αυξάνεται ο ατομικός λόγος dopant/Mo όσο και η βασικότητα του αλκοξειδίου ($\text{Cs} > \text{K} > \text{Li}$). Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί στην μείωση της ικανότητας για αρχική αναγωγή των MoO_x λόγω ενίσχυσης των Mo – O δεσμών με αποτέλεσμα το ρυθμορυθμιστικό βήμα (διάσπαση το C – H) δεσμού να πραγματοποιείται πολύ αργά.

1.6 Δονητική φασματοσκοπία. Φασματοσκοπία Raman και κατάλυση

Οι φασματοσκοπικές μελέτες δονητικών μεταπτώσεων συγκαταλέγονται μεταξύ των ισχυρότερων και πιο υποσχόμενων τεχνικών χαρακτηρισμού για καταλυτικά συστήματα γιατί παρέχουν λεπτομερείς δομικές πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Σημαντικό πλεονέκτημα των δονητικών φασματοσκοπιών Raman και IR είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες, με άμεσο αποτέλεσμα, ο χαρακτηρισμός των εκάστοτε υλικών (π.χ. καταλυτών) να πραγματοποιείται συνθήκες αντίδρασης. Έτσι, μια καταγραφή που περιλαμβάνει όσο το δυνατόν περισσότερα γεγονότα που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια μια χημικής αντίδρασης, π.χ. η παρατήρηση ενδιάμεσων της αντίδρασης, ο προσδιορισμός οξειδωτικών καταστάσεων των διεσπαρμένων ειδών, συσχετίσεις καταλυτικής ενεργότητας και μοριακής δομής, θα μπορούσε να αποτελέσει σημαντικό εργαλείο στον σχεδιασμό νέων εκλεκτικών και ταυτόχρονα πιο αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων.

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά εργαλεία στον χαρακτηρισμό υλικών. Συγκεκριμένες εφαρμογές της φασματοσκοπίας Raman στη μελέτη επιφανειών έχουν από πολύ νωρίς αναφερθεί [56-62]. Συγκριτικά με άλλες δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη μεταλλοξειδίων υποστηριγμένων ή μη σε άλλους οξειδικούς φορείς καθώς επίσης για την μελέτη των υδατικών διεπιφανειών με στερεά. Η τεχνική της ταυτόχρονης χρήσης της φασματοσκοπίας Raman με μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας (GC ή MS) ονομάζεται *Operando* φασματοσκοπία Raman και έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Μερικά από τα σημαντικά πλεονεκτήματα που παρέχει η φασματοσκοπία Raman είναι τα ακόλουθα:

- Στην μελέτη καταλυτικών συστημάτων υπό συνθήκες αντίδρασης, η συνεισφορά των αερίων στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά είναι εξαιρετικά ασθενής με αποτέλεσμα να μας επιτρέπει την λήψη *in situ* μετρήσεων για πληθώρα συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας, χρόνου παραμονής κλπ
- Οπτικά κελιά μπορούν χρησιμοποιηθούν από απλό γυαλί ή από γυαλί quartz
- Φάσματα στερεών καταλυτών μπορούν εύκολα να ληφθούν στο εύρος $50 - 1200\text{cm}^{-1}$

- Καθόσον το νερό είναι ασθενής σκεδαστής, μοριακές αλλαγές υδατικών διαλυμάτων κατά την παρασκευή καταλυτών μπορούν άμεσα να ανιχνευθούν

Παρ' όλα αυτά, σημαντικά προβλήματα μπορούν να προκύψουν κατά την λήψη φασματοσκοπικών μετρήσεων Raman τα οποία συνοψίζονται ακολούθως:

- Η επαγόμενη από το laser θέρμανση στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει αφύγρανση του δείγματος, μετασχηματισμούς φάσεων, μερική αναγωγή ή ακόμα και ολική διάσπαση, και έτσι να οδηγήσει σε τεχνητές αλλαγές στο δείγμα. Ειδικότερα, αρκετά από τα καταλυτικά υλικά παρουσιάζουν σημαντική ευαισθησία με αύξηση της θερμοκρασίας.
- Το φαινόμενο του φθορισμού, που μπορεί να οφείλεται σε οργανικές προσμίξεις, βασικές ομάδες OH, υπερπολωσιμότητα πρωτονίων ή σε ανηγμένες καταστάσεις οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, όταν διεγείρονται με συντονισμό, μπορεί να προκαλέσει ολική ή μερική επικάλυψη του φάσματος Raman.
- Η ποσοτική επεξεργασία φασμάτων Raman είναι μια σημαντική πρόκληση με την οποία η μέθοδος έρχεται έρχεται αντιμέτωπος ο ερευνητής. Οι απόλυτες ή ακόμα και οι σχετικές εντάσεις κορυφών παραμένουν σε πολλές περιπτώσεις άγνωστες ή δε μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια, ενώ ακόμα και η σκεδαστική ικανότητα από καθαρά σύμπλοκα μπορεί να αλλάζει σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, την πίεση ή τις αέριες συνθήκες. Επιπλέον, η σκέδαση από επιφανειακά είδη δε μπορεί εύκολα να συγκριθεί με δεδομένα αναφοράς καθαρών συμπλόκων, ακόμα και αν οι δομές τους παραμένουν ίδιες σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς, εξ' αιτίας πιθανών, άγνωστων επιδράσεων από το φορέα. Πολλές φορές, οι εντάσεις των κορυφών Raman οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης αλλάζουν κατά την *in situ* επεξεργασία του δείγματος. Για παράδειγμα, η αναγωγή οδηγεί γενικά σε αλλαγή χρώματος του δείγματος, με μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης. Έτσι, η ένταση της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μπορεί να μειωθεί σημαντικά λόγω απορρόφησης από το δείγμα. Τέλος, οι εντάσεις Raman επιφανειακών ειδών πάνω σε ένα υπόστρωμα δεν εμφανίζουν πάντοτε μια γραμμική εξάρτηση από τη συγκέντρωση.

Τα προβλήματα υπερθέρμανσης των δειγμάτων από την ακτινοβολία του Laser μπορούν να μετριαστούν με μείωση της συνολικής ισχύς του laser κάτω από τα 100mW πάνω στο δείγμα, απεστιάζοντας τον φακό εστίασης (με την τεχνική αυτή μπορούμε να αυξήσουμε και το λόγο σήμα/θόρυβο) καθώς επίσης με τη χρήση συσκευής περιστροφής των δειγμάτων με άμεσο αποτέλεσμα την μείωση της συνολικά επαγόμενης ενέργειας ανά επιφάνεια δείγματος. Επιπροσθέτως, το φαινόμενο του φθορισμού που αποτρέπει τη λήψη καλής ποιότητας φάσματος Raman μπορεί πιθανώς να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος, πραγματοποιώντας θερμική από-υδροξυλίωση [63] ή ιοντική εναλλαγή των ιόντων OH π.χ. με μολυβδενικά ιόντα [64]. Έτσι παρατηρείται πως το φαινόμενο του φθορισμού αποτελεί μια εγγενή ιδιότητα των οξειδικών επιφανειών οι οποίες φέρουν ανιόντα OH^- και μπορεί να μετριαστεί-αποφευχθεί κυρίως πειραματικά.

Βιβλιογραφία

- [1] Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley – VCH, 2008
- [2] S. David and J. Hargreaves, Metal Oxides Catalysis, Wiley – VCH, 2009
- [3] Jens Hagen, Industrial Catalysis, Wiley – VCH, 2006
- [4] Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3Ed, John Wiley & Sons, 1999
- [5] Andrew McWilliams, “Catalysts for Environmental and Energy Applications” June 2010 published at BCC Research
- [6] A. Hoogenboom, “Creating value from hydrocarbon feedstocks”, ICIS-LOR World Polyethylene Conference, 17-18 November 2004, Antwerp.
- [7] Report by Global Industry Analysts, Inc, November 2008
- [8] M.B. Ward, M.J. Lin, J.H. Lunsford, J. Catal. 50 (1977) 3068
- [9] E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai, J. Catal. 52 (1978) 116
- [10] Franz, G. and Sheldon, R.A. Oxidation. In Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Elvers, B., Hawkins, S., and Schulz, G., Eds., Vol. A 18, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgaA Weinheim, 1991, p. 261–311
- [11] Haber, J., Oxidation of hydrocarbons. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5. Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J., Eds. Wiley, VCH, 1997.
- [12] Mamedov, E.A. and Cortes Corberan, V. Appl. Catal. A: Gen. 1995, 127, 1
- [13] Kung, H.H. Adv. Catal. 1994, 40, 1.
- [14] J. L. G. Fiero, “Metal Oxides, *Chemistry and Applications*”, Taylor & Francis, 2006
- [15] McDaniel, M.P. (1985) Advances in Catalysis, 33, 47.
- [16] Burwell, R.L., Haller, G.L., Taylor, K.C. and Read, J.F. (1969) Advances in Catalysis, 20, 1
- [17] Mol, J.C. and Mouljin, J.A. (1987) Catalysis – Science and Technology, Vol. 8 (eds J.R. Anderson and M. Boudart), Springer-Verlag, Berlin, p. 69.
- [18] Grzybowska-Swierkosz, B. and Haber, J. (1984) Vanadia Catalysts for Processes of Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Polish Scientific Publications, Warsaw.
- [19] Bosch, J. and Jansen, F. (1988) Catalysis Today, 2, 369

- [20] Knozinger, H. (1989) Proceedings of the 9th International Congress Catalysis, Calgary, Vol. 5 (eds. M.J. Phillips and M. Ternan), The Chemical Institute of Canada, Ottawa, p. 20
- [21] Wachs, I.E., Saleh, R.Y., Chan, S.S. and Chersich, C.C. (1985) Applied Catalysis A: General, 15, 339.
- [22] Grabowski, R., Grzybowska, B., Haber, J. and Sloczynski, J. (1975) Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2, 81
- [23] Deo, G. and Wachs, I.E. (1994) Journal of Catalysis, 146, 323
- [24] Mariscal, R., Galan-Fereres, M., Anderson, J.A., Alemany, L.J., Palacios, J.M. and Fierro, J.L.G. (1995) Environmental Catalysis (eds G. Centi et al.), SCI, Rome, p. 223
- [25] Amiridis, M.D. and Solar, J.P. (1996) Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 978
- [26] Wauthoz, P., Machej, T. and Grange, P. (1991) Applied Catalysis A: General, 69, 149
- [27] Vogt, E.T.C., Boot, A., van Dillen, A.J., Geus, J.W., Janssen, F.J.J.G. and van den Kerkhof, F.M.G. (1988) Journal of Catalysis, 114, 313
- [28] Galan-Fereres, M., Mariscal, R., Alemany, L.J. and Fierro, J.L.G. (1994) Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 90, 3711
- [29] De Boer, M., Van Dillen, A.J., Koningsberger, D.C., Geus, J.W., Vuurman, M.A. and Wachs, I.E. (1991) Catalysis Letters, 11, 227
- [30] Spencer, N.D., Pereira, C.J. and Grasselli, R.K. (1990) Journal of Catalysis, 126, 546
- [31] Banares, M.A., Fierro, J.L.G. and Moffat, J.B. (1993) Journal of Catalysis, 142, 406
- [32] Mel, J.C. and Moulijn, J.A. (1987) Catalysis: Science and Technology, Vol. 8 (eds. J.R. Anderson and M. Boudart), Springer-Verlag, Berlin, p. 69
- [33] Xiaoding, X., Boelhouwer, C., Vonk, D., Benecke, J.I. and Mol, J.C. (1986) Journal of Molecular Catalysis, 36, 47
- [34] Banks, R.L. (1984) Olefin Metathesis: Technology and Application. Applied Industrial Catalysis (ed. B.E. Leach), Academic Press, New York, p. 215
- [35] Haukka, S., Lakomaa, E. and Root, A. (1993) The Journal of Physical Chemistry, 97, 5085

- [36] Morrow, B.A. and Mcfarlan, A.J. (1990) *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120, 61
- [37] Klaas, J., Schulz-Ekloff, G. and Jaeger, N.I. (1997) *The Journal of Physical Chemistry*. B, 101, 1305
- [38] Yoshida, S., Takenaka, S., Tanaka, T., Hirano, H. and Hayashi, H. (1996) *Eleventh International Congress on Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, 101, 871
- [39] Srinivasan, S., Datye, A.K., Smith, M.H. and Peden, C.H.F. (1994) *Journal of Catalysis*, 145, 565
- [40] Deo, G., Turek, A.M., Wachs, I.E., Huybrechts, D.R.C. and Jacobs, P.A. (1993) *Zeolites*, 13, 365
- [41] I.E. Wachs, *Catal. Today* 27 (1996) 437
- [42] M.A. Banares and I.E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 359
- [43] G. Busca, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 348
- [44] X. Gao and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1261
- [45] D.G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, and E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 57
- [46] H. Eckert and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6796
- [47] J.C. Edwards, R.D. Adams, and P.D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8349
- [48] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, and S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 84 (1988) 2987; S. Yoshida, T. Tanaka, T. Hiraiwa, and H. Kanai, *Catal. Lett.* 12 (1992) 277
- [49] M.V. Martinez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, G. Deo, J.L.G. Fierro, and M.A. Banares, *J. Catal.* 225 (2004) 240
- [50] F. Hilbrig, H.E. Gobel, H. Knozinger, H. Schmelz, and B. Lengeler, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6973
- [51] V.M. Mastikhin, A.V. Nosov, V.V. Terskikh, K.I. Zamaraev, and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13621
- [52] H. Hu, I.E. Wachs, and S.R. Bare, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897
- [53] M. de Boer, A.J. van Dillen, D.C. Koningsberger, J.W. Geus, M.A. Vuurman, and I.E. Wachs, *Catal. Lett.* 11 (1991) 227

- [54] R. Radhakrishnan, C. Reed, S.T. Oyama, M. Seman, J.N. Kondo, K. Domen, Y. Ohminami, and K. Asakura, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8519
- [55] M. Cornac, A. Janin, and J.C. Lavalley, Polyhedron 5 (1986) 183.
- [56] H. Knozinger, in Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams, H.H.Brongersma, R. A. van Santen (Eds.), Plenum Press, New York, 1991, p. 167
- [57] T. Egerton, A. H. Hardin, Catal. Rev. Sci. Eng. 1975, 11, 1
- [58] R. P. Cooney, G. Curthoys, T. T. Nguyen, Adv. Catal. 1975, 24, 293
- [59] J. M. Stencel, Raman Spectroscopy for Catalysis, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
- [60] I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, in Catalysis, Vol. 10, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993, p. 102
- [61] H. Knozinger, Catal. Today 1996, 32, 71
- [62] M. Banares, G. Mestl, Adv. Catal. in press. 966 3.1 Physical Properties
- [63] H. Jeziorowski, H. Knozinger, Chem. Phys. Lett. 1977, 51, 519
- [64] H. Jeziorowski, H. Knozinger, J. Phys. Chem. 1979, 83, 1166

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Θεωρητικό Μέρος

2.1 Μοριακή φασματοσκοπία

Η μοριακή φασματοσκοπία περιλαμβάνει τη μελέτη αυθόρμητων ή επαγόμενων διεργασιών μετάπτωσης όπως προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-μορίων. Η αλληλεπίδραση αυτή παρουσιάζεται εν γένει με τη μορφή απορρόφησης, εκπομπής ή σκέδασης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια. Τα φάσματα που προκύπτουν είναι αποτέλεσμα της διαφοράς στη συνολική ενέργεια των μορίων πριν και μετά την αλληλεπίδραση με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Η ενέργεια ενός μορίου μπορεί προσεγγιστικά να διαχωριστεί σε τέσσερις κύριες συνιστώσες που σχετίζονται με την συνεισφορά των διαφορετικών ειδών κίνησης: (a) την περιστροφική κίνηση του μορίου σαν σύνολο, (b) τις δονήσεις των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο (c) την κίνηση των ηλεκτρονίων στο μόριο ή στο ιόν και (d) την μεταφορική κίνηση του μορίου (η οποία μπορεί να αγνοηθεί στην παρούσα συζήτηση). Ο διαχωρισμός αυτός έγκειται στο γεγονός ότι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα δόνησης των πυρήνων ενός μορίου και που με τη σειρά της είναι σαφώς μεγαλύτερη από την ταχύτητα περιστροφής του. Έτσι η συνολική ενέργεια μπορεί να γραφτεί ως ακολούθως:

$$E = (E_r) + (E_v) + (E_e) \quad (2.1)$$

Για να αλληλεπιδράσει ένα μόριο με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (μεταφορά ενέργεια από το πεδίο στο μόριο) πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.2)$$

$$, (\Delta E = E'' - E') \quad (2.3)$$

, όπου ΔE είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών επιπέδων, h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα του φωτός. Στην περίπτωση που η ενέργεια E'' είναι υψηλότερη από την E' τότε το μόριο απορροφά ακτινοβολία όταν μεταπηδά από την E' στην E'' ενεργειακή κατάσταση ενώ αντίθετα εκπέμπει ακτινοβολία κατά την αντίστροφη διεργασία. Βέβαια, δεν είναι όλες οι μεταπτώσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων επιτρεπτές.

Για να διαπιστωθεί αν μια μετάπτωση είναι επιτρεπτή ή όχι πρέπει να εξετασθούν οι κατά περίπτωση ισχύοντες ειδικοί κανόνες επιλογής.

Οι μεταπτώσεις μεταξύ των περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων λαμβάνουν χώρα σε μικρές συχνότητες μεταξύ 1 και 10^2 cm^{-1} . Αμιγή περιστροφικά φάσματα παρατηρούνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και το άπω υπέρυθρο. Οι αντίστοιχες δονητικές μεταπτώσεις παρατηρούνται σε υψηλότερες συχνότητες μεταξύ 10^2 και 10^4 cm^{-1} , μιας και η ταχύτητα δόνησης των πυρήνων είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα περιστροφής του μορίου και ο διαχωρισμός των δονητικών επιπέδων είναι μεγαλύτερος. Αμιγή δονητικά φάσματα παρατηρούνται στο υπέρυθρο. Οι ηλεκτρονιακές τέλος μεταπτώσεις παρατηρούνται σε ακόμα υψηλότερες συχνότητες μεταξύ 10^4 και 10^5 cm^{-1} (η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι ακόμα μεγαλύτερη της ταχύτητας δόνησης των πυρήνων). Αμιγή ηλεκτρονιακά φάσματα παρατηρούνται στο ορατό και το υπεριώδες. Στο Σχήμα 2.1 φαίνονται τα ενεργειακά επίπεδα ενός διατομικού μορίου καθώς και μερικές πιθανές ενεργειακές μεταπτώσεις.

Σχήμα 2.1: Ενεργειακά επίπεδα για διατομικό μόριο

2.2 Φάσματα δόνησης

Μοριακή δόνηση λαμβάνει χώρα όταν τα άτομα που απαρτίζουν ένα μόριο βρίσκονται σε περιοδική κίνηση καθώς το μόριο σαν σύνολο διατηρεί αμετάβλητη την περιστροφική και μεταφορική κίνησή του. Η συχνότητα της περιοδικής αυτής κίνησης είναι γνωστή ως συχνότητα δόνησης. Γενικά, τα φάσματα δόνησης πειραματικά παρατηρούνται ως φάσματα υπερύθρου (IR) ή ως φάσματα Raman. Οι δύο αυτές διαφορετικές τεχνικές δίνουν πληροφορίες σχετικά με τις συχνότητες δόνησης, οι οποίες μπορεί είτε να αλληλοσυμπληρώνονται είτε να επικαλύπτονται, ανάλογα με τη συμμετρία των εξεταζόμενων ειδών.

Τα φάσματα Raman έχουν διαφορετική προέλευση απ' ότι τα φάσματα IR. Στην φασματοσκοπία Raman τα μόρια ακτινοβολούνται από έντονη πηγή φωτός στην περιοχή του UV (UV Raman Spectroscopy) ή του ορατού (Visible Raman Spectroscopy) και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συνήθως συλλέγεται και αναλύεται σε κατεύθυνση κάθετη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (90°). Τα φάσματα Raman προέρχονται από την ανελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας και οφείλονται στη μεταβολή της πολωσιμότητας των μορίων κατά τη διάρκεια της δόνησης.

2.3 Σκέδαση φωτός

Η λέξη «Σκέδαση» ετυμολογικά προέρχεται από το αρχαίο ρήμα σκεδάννυμι ή σκεδῶ που σημαίνει διασκορπίζω. Κατά την αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη καταγράφονται μεταβολές στον αριθμό (ένταση), τη διεύθυνση (ορμή), τη συχνότητα (ενέργεια) και την πόλωση των φωτονίων μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Εν γένει, όταν μια δέσμη φωτονίων προσπίπτει πάνω σε ένα μέσο, τότε, μόνο ένα πολύ μικρό μέρος της ακτινοβολίας (0.1%) σκεδάζεται. Από την σκεδαζόμενη ακτινοβολία, η πλειοψηφία των

φωτονίων σκεδάζονται ελαστικά (Rayleigh scattering) και διατηρούν την αρχική ενεργειακή τους κατάσταση $h\nu_0$, ενώ μικρότερο μέρος σκεδάζεται ανελαστικά. Η ανελαστικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία, αποτελεί μια ‘τροποποιημένη’ ακτινοβολία μιας και έχει υποστεί μεταβολή στην ενέργειά της (σε σχέση με την προσπίπτουσα). Στην ανελαστική σκέδαση, ανήκει η σκέδαση Brillouin (όταν οι μεταβολές είναι $\nu_0 \pm \nu_B$ ($\nu_B=1-100\text{GHz}$)), καθώς επίσης και η σκέδαση Raman (όταν οι μεταβολές είναι $\nu_0 \pm \nu$, $\nu > 1\text{ cm}^{-1}$ ($=30\text{GHz}$)). Η σκέδαση Raman παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα δονητικά, περιστροφικά και ηλεκτρονιακά επίπεδα των μορίων. Κυρίως όμως χρησιμοποιείται ως δονητική φασματοσκοπία παρέχοντας πολύ σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των εξεταζόμενων χημικών ειδών.

2.4 Φασματοσκοπία Raman

Η σκέδαση Raman είναι ένα από τα φαινόμενα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της σκέδασης Raman είναι η αλλαγή στη συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός, η συχνότητα δηλαδή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική από αυτήν της προσπίπτουσας. Κατά την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ένα ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε αντιδιαστολή με την ελαστική σκέδαση Rayleigh, σκεδάζεται έχοντας διαφορές στη συχνότητα. Αυτού του είδους η σκέδαση, είχε προβλεφθεί θεωρητικά για πρώτη φορά από τον Smekal το 1923. Πειραματικά, το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε το 1928 από τον C.V. Raman ο οποίος και έδωσε το όνομά του σε αυτό ως φασματοσκοπία Raman (Raman Scattering) [1].

If we assume that the x-ray scattering of the unmodified type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the modified scattering of altered wave-length corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing

the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. The experiments we have made have confirmed this anticipation, and shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wavelength as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency.

C. V. Raman and K. S. Krishnan

Feb. 16, 1928

Αν η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ν_0 και ένα μέρος από την σκεδαζόμενη ακτινοβολία αποτελείται από φως συχνότητας ν_r τότε η μετατόπιση συχνοτήτων $\Delta\nu = \nu_r - \nu_0$ μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική, και το μέτρο αυτής της μετατόπισης αναφέρεται ως συχνότητα Raman. Το σύνολο των συχνοτήτων Raman που προκύπτουν από την σκεδαζόμενη ακτινοβολία συνιστούν ένα φάσμα Raman. Κάποια από τα φωτόνια που σκεδάζονται χάνουν λίγη απ' την ενέργειά τους και σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια και επομένως με μικρότερη συχνότητα, $\nu_0 - \nu_{\delta\sigma\nu}$ (Stokes ακτινοβολία) ενώ ακόμη λιγότερα είναι δυνατό να πάρουν κάποιο ποσό ενέργειας από μόρια του δείγματος – αν τα τελευταία ήταν ήδη διεγερμένα – και να εξέλθουν με μεγαλύτερη συχνότητα, $\nu_0 + \nu_{\delta\sigma\nu}$ (anti-Stokes ακτινοβολία). Έτσι, όταν για τις εκάστοτε παρατηρούμενες συχνότητες ισχύει ότι $\Delta\nu > 0$ τότε αναφερόμαστε στην λεγόμενη Stokes ακτινοβολία, ενώ αντιθέτως, όταν $\Delta\nu < 0$ τότε αναφερόμαστε σε anti – Stokes ακτινοβολία. Σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann, σε κανονικές συνθήκες η πλειοψηφία των μορίων βρίσκονται στην θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Έτσι είναι προφανές, ότι οι εντάσεις των κορυφών στην περιοχή της σκέδασης anti – Stokes θα είναι σαφώς μικρότερες από τις αντίστοιχες εντάσεις στην περιοχή Stokes. Γι' αυτό και φάσματα Raman μελετώνται τις περισσότερες φορές στην περιοχή Stokes. Ωστόσο, ο συνδυασμός Stokes και anti – Stokes μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για το μόριο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μέτρηση της φασματοσκοπικής θερμοκρασίας μέσω των λόγων των εντάσεων των γραμμών Stokes και anti-Stokes, μιας και η πειραματική θερμοκρασία είναι θεωρητικά μεταβλητή.

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = e^{\frac{-h\nu}{kT}} \frac{(\nu_0 + \nu)^4}{(\nu_0 - \nu)^4} \quad (2.4)$$

2.5 Κλασσική Θεώρηση του φαινομένου Raman

Σύμφωνα με την κλασσική ερμηνεία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η σκέδαση εξηγείται ως εκπομπή ακτινοβολίας από ταλαντούμενα ηλεκτρικά δίπολα. Μόρια με μη συμμετρική κατανομή ηλεκτρονίων εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή. Κατά τη διάρκεια μιας δόνησης, το μέγεθος αυτής μπορεί να μεταβάλλεται και να παραχθεί ένα δίπολο που να ταλαντώνεται με τη συχνότητα δόνησης. Αν η ηλεκτρονιακή κατανομή σε ένα μόριο είναι συμμετρική, τότε το μόριο στη γεωμετρία ισορροπίας δεν έχει μόνιμη διπολική ροπή, είναι όμως πιθανό για μη συμμετρικές δονήσεις να διαταραχθεί η συμμετρία της ηλεκτρονιακής κατανομής και να παραχθεί ένα δίπολο που να ταλαντώνεται επίσης με τη συχνότητα της δόνησης. Ηλεκτρικά δίπολα επάγονται επίσης σε μόρια από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τα οποία ταλαντούμενα παράγουν ακτινοβολία. Η συχνότητα της παραγόμενης ακτινοβολίας σχετίζεται με τη συχνότητα του εξωτερικού πεδίου και τη συχνότητα της μοριακής δόνησης.

Η σκέδαση Rayleigh προκύπτει από την ταλάντωση του διπόλου στη συχνότητα του εξωτερικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ν_0 . Η σκέδαση Raman προκύπτει από τα δίπολα που ταλαντώνονται σε συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_k$, τα οποία παράγονται όταν το δίπολο που ταλαντώνεται με συχνότητα ν_0 τροποποιείται από τη μοριακή ταλάντωση (δόνηση) σε συχνότητα ν_k . Η απαραίτητη σύζευξη μεταξύ της κίνησης των πυρήνων και του ηλεκτρικού πεδίου παρέχεται από τα ηλεκτρόνια, των οποίων η ανακατάταξη σε σχέση με την κίνηση των πυρήνων επάγει μια αρμονική μεταβολή της πολωσιμότητας.

Έστω ένα μοριακό σύστημα το οποίο βρίσκεται μέσα σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο συχνότητας ν_0 . Θεωρούμε ότι το σύστημα αποτελείται από μόρια τα οποία δονούνται ελεύθερα αλλά δεν περιστρέφονται. Το ηλεκτρικό πεδίο μιας ακτινοβολίας με συχνότητα ν_0 ταλαντώνεται με πλάτος E_0 σύμφωνα με τη σχέση:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2.5)$$

Το πεδίο αυτό επάγει μια διπολική ροπή σε ένα μόριο ανάλογη του μεγέθους του,

$$P = aE \quad (2.6)$$

όπου ως α ορίζεται ο τελεστής μοριακής πολωσιμότητας και P και E ανύσματα. Η πολωσιμότητα του μορίου είναι ένα μέτρο εκτίμησης του πόσο εύκολα τα ηλεκτρόνια διαταράσσονται από προσπίπτον πεδίο. Έτσι, η τάξη της επαγόμενης διπολικής ροπής εξαρτάται από το πλάτος του προσπίπτοντος πεδίου laser και η πολωσιμότητα από το μόριο :

$$P = aE = aE_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.7)$$

Η πολωσιμότητα του μορίου α συνδέει τα διανυσματικά μεγέθη της επαγόμενης διπολικής ροπής P και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου E. 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 ορίζονται από το ακόλουθο σύστημα εξισώσεων :

$$P_x = a_{xx}E_x + a_{xy}E_y + a_{xz}E_z \quad (2.8)$$

$$P_y = a_{yx}E_x + a_{yy}E_y + a_{yz}E_z \quad (2.9)$$

$$P_z = a_{zx}E_x + a_{zy}E_y + a_{zz}E_z \quad (2.10)$$

Ο τελεστής πολωσιμότητας, ο οποίος εκφράζει την τάση που έχει το μόριο να πολωθεί, ορίζεται από ένα πίνακα εννέα στοιχείων:

$$\{a\} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

, και υπό μορφή πίνακα:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

Ο τανυστής πολωσιμότητας {α} χαρακτηρίζεται από δύο ποσότητες οι οποίες είναι αμετάβλητες ως προς οποιονδήποτε προσανατολισμό του μορίου στο χώρο, τη μέση τιμή $\bar{\alpha}$:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) \quad (2.13)$$

,και την ανισοτροπία γ , η οποία ορίζεται ως:

$$2\gamma^2 = \left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 + 6(a_{xy}^2 + a_{yz}^2 + a_{zx}^2) \right] \quad (2.14)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις ο τελεστής είναι συμμετρικός έτσι ώστε :

$$a_{xy} = a_{yx} \quad (2.15)$$

$$a_{yz} = a_{zy} \quad (2.16)$$

$$a_{xz} = a_{zx} \quad (2.17)$$

Ως αποτέλεσμα, τα έξι στοιχεία του τελεστή πολωσιμότητας μπορούν καλύτερα να απεικονιστούν θεωρώντας μια εξίσωση ελλειψοειδούς σε καρτεσιανές συντεταγμένες :

$$a_{xx}X^2 + a_{yy}Y^2 + a_{zz}Z^2 + 2a_{xy}XY + 2a_{yz}YZ + 2a_{zx}ZX = 1 \quad (2.18)$$

Το ελλειψοειδές που περιγράφεται με την ανωτέρω εξίσωση συμμορφώνεται με το σχήμα των ηλεκτρικών νεφών που περιβάλλουν το σύνολο του μορίου. Το ελλειψοειδές μπορεί επιπλέον να θεωρηθεί ως αναπαράσταση της πολωσιμότητας επειδή οι τρόποι δόνησης που επάγουν αλλαγή στο μέγεθος ή το σχήμα του ελλειψοειδούς πολωσιμότητας θεωρούνται ως οι ενεργοί στο Raman τρόποι δόνησης. Το κέντρο του ελλειψοειδούς συμπίπτει με το κέντρο των αξόνων αναφοράς, αλλά οι άξονες του δεν συμπίπτουν με τους άξονες αναφοράς. Μπορεί, όμως, πάντοτε να βρεθεί ένα σύστημα αξόνων του μορίου έτσι ώστε με αυτούς ως ανύσματα βάσης ο τανυστής πολωσιμότητας να έχει μόνο διαγώνια στοιχεία, οπότε η έκφραση που παρέχει την ανισοτροπία της πολωσιμότητας γ (εξίσωση 2.14) απλοποιείται πολύ. Οι άξονες αυτοί ορίζουν επίσης ένα ελλειψοειδές και ονομάζονται κύριοι άξονες της πολωσιμότητας. Κατά μήκος αυτών των αξόνων, τα P, E είναι παράλληλα.

Η πολωσιμότητα είναι συνάρτηση των συντεταγμένων των πυρήνων των ατόμων που αποτελούν το μόριο, γνωστές ως κανονικές συντεταγμένες δόνησης (normal coordinates). Η μεταβολή της κατά τη δόνηση του μορίου μπορεί να εκφραστεί σαν μια σειρά Taylor, για κάθε μία συνιστώσα a_{ij} , ως προς τις συντεταγμένες δόνησης Q_i :

$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_1} \right)_0 Q_k Q_1 + \dots \quad (2.19)$$

Για μικρά πλάτη ταλάντωσης μπορούμε να αγνοήσουμε τους όρους με δύναμη μεγαλύτερης της πρώτης και το a μπορεί να θεωρηθεί γραμμική συνάρτηση της συντεταγμένης q :

$$a = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial q} \right)_0 q \quad (2.20)$$

Ο όρος $(\partial a / \partial q)$ εκφράζει τη μεταβολή της πολωσιμότητας a του μορίου κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης δόνησης στη γεωμετρία ισορροπίας του χημικού είδους.

Κατά τη διάρκεια της δόνησης ενός διατομικού μορίου με συχνότητα ν_k , η απόσταση των πυρήνων q μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_k t \quad (2.21)$$

, όπου q_0 είναι η απόσταση των πυρήνων στη μοριακή διαμόρφωση ισορροπίας. Σημειώνεται ότι καθώς το μόριο δονείται, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα θα ακολουθεί τη δόνηση με την ίδια συχνότητα ν_k . Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (2.20), (2.21) στην εξίσωση (2.7) προκύπτει:

$$\begin{aligned} P &= aE \\ &= aE_0 \cos 2\pi \nu_0 t \\ &= a_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_k t = \\ &= a_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t)] \quad (2.22) \end{aligned}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}$
 Σκέδαση Rayleigh

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{Anti-Stokes} \quad \text{Stokes}}$
 Σκέδαση Raman

την κατάσταση αυτή. Έτσι για το κέντρο μάζας του μορίου μπορούν να γραφτούν οι ακόλουθες συνθήκες:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (2.24)$$

$$m_1 (r_1 + x_1) = m_2 (r_2 + x_2) \quad (2.25)$$

$$x_1 = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) x_2 \quad \text{ή} \quad x_2 = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) x_1 \quad (2.26)$$

Ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων μπορεί να προσομοιαστεί με ελατήριο που υπακούει στον νόμο του Hooke με την δύναμη f να ισούτε με:

$$f = -K(x_1 + x_2) \xrightarrow{(2-3)} f = -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1}\right) x_2 == -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right) x_1 \quad (2.27)$$

Ο νόμος του Νεύτωνα για την κίνηση δίνει ότι: $f = ma$, και σε συνδυασμό με την εξίσωση (2 – 4) έχουμε ακολούθως

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1}\right) x_2 \quad (2.28)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right) x_1 \quad (2.29)$$

,ενώ με κατάλληλους συνδυασμούς προκύπτει :

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K(x_1 + x_2) \quad (2.30)$$

,ενώ εισάγοντας τον όρο της ανηγμένης μάζας $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ προκύπτει :

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -Kq \quad (2.31)$$

Η λύση της διαφορικής (2 – 8) είναι :

$$q = q_0 \sin(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (2.32)$$

όπου q_0 είναι η μέγιστη μετατόπιση, φ η σταθερά φάσης η οποία εξαρτάται από τις αρχικές συνθήκες και ν_0 συχνότητα δόνησης η οποία δίνεται από την σχέση :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.33)$$

Για την δυναμική V και την κινητική T ενέργεια μπορούν να γραφτούν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$V = \frac{1}{2} K q^2 = \frac{1}{2} K q_0^2 \sin^2(2\pi\nu_0 t + \varphi) = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q_0^2 \sin^2(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (2.34)$$

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{dx_2}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q_0^2 \cos^2(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (2.35)$$

Συνεπώς, η συνολική ενέργεια (E) το μορίου ισούτε με:

$$E = T + V = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q_0^2 = \text{constant} \quad (2.36)$$

Σχήμα 2.3: Εξάρτηση δυναμικής ενέργειας από την μετατόπιση q

Από την εξάρτηση της δυναμικής ενέργεια V με την μετατόπιση q (σχήμα 2.3), $E=T$ για $q=0$ και $E=V$ για $q=\pm q_0$. Το σύστημα που συμπεριφέρεται έτσι ονομάζεται αρμονικός ταλαντωτής. Η δόνηση ενός διατομικού μορίου μπορεί να περιγραφεί από την κίνηση ενός σωματιδίου με συνολική μάζα ίση με την ανηγμένη μάζα, μ , του μορίου και η εξίσωση του Schrödinger για το σύστημα αυτό γίνεται:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} K q^2 \right) \psi = 0 \quad (2.37)$$

της οποίας οι ιδιοτιμές είναι :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) = hc\tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.38)$$

v είναι ο κβαντικός αριθμός (0, 1, 2, 3...) με την συχνότητα δόνησης να είναι:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{ή} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.39)$$

Έτσι, οι ιδιοσυναρτήσεις γίνονται:

$$\psi_v = \frac{(\alpha/\pi)^{1/4}}{\sqrt{2^v v!}} e^{-\alpha q^2/2} H_v(\sqrt{\alpha} q) \quad (2.40)$$

$a = 2\pi \sqrt{\frac{\mu K}{h}} = \frac{4\pi^2 \mu \nu}{h}$ και $H_v(\sqrt{\alpha} q)$ είναι ένα πολυώνυμο Hermite βαθμού v . Έτσι οι ιδιοτιμές που ανταποκρίνονται στις αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις είναι:

$$v = 0, \quad E_0 = \frac{1}{2} h\nu, \quad \psi_0 = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha q^2/2}$$

$$v = 1, \quad E_1 = \frac{3}{2} h\nu, \quad \psi_1 = (\alpha/\pi)^{1/4} 2^{1/2} e^{-\alpha q^2/2}$$

$$\begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

Οι εξισώσεις 2.33 και 2.39 που εκφράζουν την συχνότητα δόνησης διατομικού μορίου βασισμένη στην κλασική και την κβαντομηχανική θεώρηση δίνουν ακριβώς όμοια αποτελέσματα. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ των δύο θεωρήσεων. Βάση της κλασικής θεώρησης, $E=0$ όταν $q=0$, ενώ η κβαντομηχανικά χαμηλότερη επιτρεπτή ενεργειακή κατάσταση ($v=0$) είναι $1/2 h\nu$ όπως προκύπτει από την αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg. Στην κλασική μηχανική η ενέργεια ενός τέτοιου ταλαντούμενου διατομικού μοντέλου μπορεί να αλλάζει συνεχώς ενώ αντίθετα, στην κβαντική μηχανική, η συνολική ενέργεια του ταλαντωτή αλλάζει με τιμές οι οποίες είναι κβαντισμένες ως προς το γινόμενο $h\nu$. Όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 2.3, η δόνηση είναι επιτρεπτή μεταξύ των ορίων της παραβολής με την κινητική ενέργεια T να γίνεται αρνητική εάν $|q| > |q_0|$. Εν αντιθέσει, η

κβαντομηχανική, επιτρέπει την πιθανότητα της ύπαρξης μετατόπισης q και εκτός της παραβολικής συμπεριφοράς (φαινόμενο συράγγωσης).

Στην περίπτωση ενός αρμονικού ταλαντωτή η διαφορά μεταξύ δύο επιτρεπτών δονητικών επιπέδων είναι πάντα η ίδια ($h\nu$). Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο στην περίπτωση ενός πραγματικού μορίου, όπως αυτό καταδεικνύεται από το σχήμα 2.4 που δίνει την δυναμική ενέργεια σαν συνάρτηση από την ενδοατομική απόσταση (Morse potential function) ακολουθώντας την εξίσωση:

$$V = D_e(1 - e^{-\beta q^2})^2 \quad (2.41)$$

όπου D_e είναι η ενέργεια που απαιτείται για τον διαχωρισμό των ατόμων. Λύνοντας την εξίσωση του Schrödinger χρησιμοποιώντας την δυναμική ενέργεια που δίνεται από την σχέση 2-18 τότε προκύπτουν οι ακόλουθες ιδιοτιμές:

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\chi_e\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (2.42)$$

όπου ω_e είναι η ιδανική συχνότητα διορθωμένη για την αναρμονική συμπεριφορά και $\chi_e\omega_e$ αποτελεί μέτρο για το μέγεθος της αναρμονικότητας.

Σχήμα 2.4: Δυναμική ενέργεια συναρτήσει την ενδοατομικής απόστασης

Η εξίσωση 2.42 δείχνει ότι τα δονητικά επίπεδα ενός αναρμονικού ταλαντωτή δεν ισαπέχουν το ένα με το άλλο και πιο συγκεκριμένα, η διαφορά μεταξύ των δονητικών επιπέδων μειώνεται με αύξηση του κβαντικού αριθμού v . Για τον αρμονικό ταλαντωτή, μόνο οι μεταπτώσεις μεταξύ

$\Delta v = \pm 1$ είναι επιτρεπτές. Στις περιπτώσεις αναρμονικών δονήσεων, μεταπτώσεις μεταξύ $\Delta v = \pm 2$, $\Delta v = \pm 3$, ... γίνονται επιτρεπτές με άμεσο αποτέλεσμα την ύπαρξη αρμονικών δονήσεων και δονήσεων συνδυασμού που είναι εμφανής στην φασματοσκοπία Raman και IR. Παρ' όλα αυτά, μεταξύ όλων των πιθανών ενεργειακών μεταπτώσεων μεγαλύτερη πιθανότητα παρουσιάζει η μετάπτωση $v=0 \leftrightarrow 1$ (θεμελιώδης δόνηση) όπως αναμένεται από την κατανομή Maxwell – Boltzmann. Ο υπολογισμός της ιδανικής συχνότητας ω_e , και του μέτρου αναρμονικότητας από τις αντίστοιχες παρατηρούμενες συχνότητες (θεμελιώδεις και αρμονικές) ενός διατομικού μορίου προκύπτει από τον συνδυασμό των ακόλουθων σχέσεων:

$$\tilde{\nu}_{M0=0,1 \leftarrow 0} = \omega_e - 2\chi_e \omega_e \quad (2.43)$$

$$\tilde{\nu}_{M0=0,2 \leftarrow 0} = 2\omega_e - 6\chi_e \omega_e \quad (2.44)$$

$$\tilde{\nu}_{M0=0,3 \leftarrow 0} = 3\omega_e - 12\chi_e \omega_e \quad (2.45)$$

Βιβλιογραφία

- [1] C. V. Raman, K. S. Krishnan, Nature, 121, 1928, 501
- [2] D. A. Long, ‘Raman Spectroscopy’, McGraw-Hill, New York, 1977
- [3] K. Nakamoto, ‘Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds’, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [4] Διδακτορική διατριβή υπό Α.Ε. Χριστοδουλάκη, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005.
- [5] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, 2ed, 2003

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Βιβλιογραφική Επισκόπηση

3.1 Καταλυτικά συστήματα για την ODH του αιθανίου

Τα καταλυτικά συστήματα τα οποία ευρέως χρησιμοποιούνται για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες :

- Αναγωγίμα Οξείδια μετάλλων
- Μη αναγωγίμα Οξείδια μετάλλων
- Καταλυτικά υλικά που περιέχουν ευγενή μέταλλα

Η παρούσα διατριβή έχει εστιαστεί στην μελέτη καταλυτών που ανάγονται κατά την διάρκεια της ODH αντίδρασης, γι' αυτό και στο παρόν εδάφιο θα παρουσιαστεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση μόνο της πρώτης κατηγορίας. Μολονότι όμως θα αναφερθούμε στην μια μόνο κατηγορία, συγκεντρωτικά, ο πίνακας 3.1 παρουσιάζει καταλυτικά συστήματα απ' όλες τις κατηγορίες με τα αντίστοιχα καταλυτικά αποτελέσματα. Οι καταλύτες που περιέχουν οξείδια που εύκολα ανάγονται χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις εκλεκτικής οξείδωσης με υψηλές καταλυτικές αποδόσεις. Το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας αυτής της κατηγορίας ανήκει κυρίως σε καταλυτικά συστήματα βαναδίου. Το οξείδιο του βαναδίου V_2O_5 έχει χαρακτηριστεί ένας από τους πιο ενεργούς καταλύτες για την ODH κατώτερων αλκανίων όταν διασπείρεται σε καταλυτικούς φορείς όπως Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO και SiO_2 [1-4]. Στους καταλύτες αυτούς η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($<600^\circ C$) και ακολουθεί ένα κλασσικό μηχανισμό οξειδοαναγωγής τύπου Mars van-Krevelen με τη συμμετοχή του οξυγόνου του καταλύτη (πλεγματικό οξυγόνο). Ο ρόλος του οξυγόνου της αέριας φάσης είναι κυρίως η επανοξείδωση του ανηγμένου από το αλκάνιο καταλύτη. Παρ' όλα αυτά, μελέτες σε διαφορετικούς φορείς όπως hydrotalcite [5,3], $BaCO_3$ [7], οξείδια σπάνιων γαιών [8,9] και SBA-15 [10,11] έχουν επίσης αναφερθεί. Σαν ένας από τους πιο ενεργούς καταλύτες για την ODH αλκανίων έχει προταθεί το μεικτό οξείδιο βαναδίου – μαγνησίου (V – Mg – O) αλλά στην περίπτωση της ODH αιθανίου παρουσίασε σχετικά χαμηλότερη ενεργότητα απ' ότι στο προπάνιο και το βουτάνιο [12]. Ο καταλύτης V – P – O με λόγω ατόμων $P/V = 1.15$ έχει παρουσιάσει εκλεκτικότητα σε αιθυλένιο περίπου 90% σε θερμοκρασία 700K ενώ με την προσθήκη παλλαδίου έχει επιτευχθεί μεγαλύτερη μετατροπή αιθανίου αλλά σημαντική ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας. Βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων του καταλύτη

αυτού παρατηρήθηκαν με την προσθήκη Bi ή Zr που συσχετίζεται με την τροποποίηση των οξινοβασικών ιδιοτήτων της καταλυτικής επιφάνειας/φορέα [13].

Η επιλογή του φορέα είναι μια κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά, αφού μελέτες έχουν δείξει ότι δεσμός M-O-S (μετάλλου-οξυγόνου-φορέα) καθορίζει τη δραστηριότητα των ειδών MO_x που βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Μεταβάλλοντας το δεσμό V-O-S σε καταλύτες βαναδίου, η ενεργότητα στην αντίδραση αυξάνεται έως και κατά μια τάξη μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά: $TiO_2 > ZrO_2 >> Al_2O_3 > Nb_2O_5 > CeO_2-SiO_2$ [2]. Αυτή η σειρά ενεργότητας έχει συσχετιστεί με την ικανότητα αναγωγής των βαναδικών ειδών στην επιφάνεια των φορέων αυτών, η οποία με τη σειρά της βρέθηκε να εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα Sanderson του κατιόντος του οξειδικού φορέα [3].

Τροποποιήσεις - βελτιώσεις των χρησιμοποιούμενων καταλυτικών συστημάτων έχουν επιπλέον μελετηθεί με την προσθήκη αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών. Όσον αφορά τους στηριζόμενους καταλύτες, οι αλκαλικοί ενισχυτές τείνουν να δεσμεύονται με τα όξινα επιφανειακά είδη (V, Mo κλπ), μεταβάλλοντας το δεσμό Me-O [17-17]. Η παρουσία αλκαλικών ενισχυτών έχει συνήθως θετική επίδραση για την οξειδωτική αφυδρογόνωση μεγαλύτερων υδρογονανθράκων, αφού μειώνει την οξύτητα και κατά συνέπεια την αλληλεπίδραση των σχετικά βασικών παραγόμενων ολεφινών με την καταλυτική επιφάνεια, με αποτέλεσμα υψηλότερες εκλεκτικότητες [18-20]. Η παρουσία των αλκαλίων επηρεάζει όχι μόνο τις οξινοβασικές, αλλά και τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των στηριζόμενων οξειδίων [21,22,23]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρουσία οξυγόνου η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω οξειδοαναγωγικών κύκλων των οξειδικών καταλυτών.

Καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο MoO_3 έχουν επίσης διερευνηθεί για την αντίδραση ODH αλλά σε μικρότερη έκταση απ' ότι οι καταλύτες βαναδίου εξαιτίας της χαμηλότερης ενεργότητας [24]. Καταλυτικά αποτελέσματα συστημάτων βασισμένων στο MoO_3 έχουν παρουσιαστεί εκτενώς στις αναφορές [25-28]. Οι Meunier et al. [29] συνέκριναν την καταλυτική συμπεριφορά μολυβδενικών καταλυτών υποστηριγμένων σε φορείς Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO και TiO_2 με το σύστημα MoO_3/TiO_2 να παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα. Για την ODH του αιθανίου οι Heracleous et al. παρατήρησαν 70% εκλεκτικότητα αιθυλενίου για 20% μετατροπής του αιθανίου χρησιμοποιώντας καταλύτες

Σουηδός Carl Wilhelm Scheele καθόρισε ότι ο μολυβδενίτης (MoS_2) ήταν μια θειούχα ένωση ενός ανεξερεύνητου μέχρι τότε στοιχείου, η οποία διασπάται σε νιτρικό οξύ με θέρμανση παράγοντας μια λευκή πούδρα ενός άγνωστου οξειδίου. Το 1782, βασιζόμενος σε μια πρόταση του Scheele, ο Peter Jacob Hjelm ανήγαγε αυτό το άγνωστο οξείδιο με άνθρακα, λαμβάνοντας ένα σκούρο μέταλλο το οποίο ονόμασε “Μολυβδένιο”.

Πίνακας 3.2 : Ιδιότητες του Μολυβδενίου

Atomic number	42
Atomic weight	95.96
Crystal structure	Body-centered cubic (BCC)
Lattice constant	$a = 3.1470 \text{ \AA}$
Density:	10.22 g/cm^3
Melting temperature	$2623 \text{ }^\circ\text{C}$
Coefficient of thermal expansion	$4.8 \times 10^{-6} / \text{K at } 25 \text{ }^\circ\text{C}$
Thermal conductivity	$138 \text{ W/m K at } 20^\circ\text{C}$

Η εργαστηριακή “περιέργεια” για μελέτη και έρευνα, κράτησε το μολυβδένιο εντός των εργαστηρίων μέχρι τα τέλη του 19^{ου} αιώνα όπου οι πρώτες πρακτικές και ταυτόχρονα εμπορικές χρήσεις του μετάλλου έλαβαν χώρα. Οι τότε έρευνες κατέδειξαν τη χρησιμότητα του μολυβδενίου στην παραγωγή κραμάτων χάλυβα και συγκεκριμένα στην αντικατάσταση του μέχρι τότε χρησιμοποιούμενου βολφραμίου. Η αντικατάσταση αυτή είχε ως αποτέλεσμα να αλλάξει άρδην το συνολικό βάρος ενός κράματος χάλυβα μιας και το μοριακό βάρος του μολυβδενίου ήταν το μισό από του βολφραμίου. Έτσι το 1891 η εταιρεία Schneider & Co χρησιμοποίησε για πρώτη φορά σε βιομηχανική κλίμακα το μολυβδένιο ως πρόσθετο στοιχείο στην δημιουργία κράματος για οπλισμούς.

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1930, το μολυβδένιο είχε πλέον χαρακτηριστεί ως ένα τεχνικό υλικό με άμεση και ταυτόχρονα ευρεία χρήση. Το 1945, μετά την λήξη του δεύτερου

παγκοσμίου πολέμου, υπήρξε ραγδαία αύξηση στις επενδύσεις που αφορούσαν την ανοικοδόμηση με αποτέλεσμα οι χάλυβες που περιείχαν Mo να κυριαρχούν στον τομέα των κατασκευών. Μέχρι και σήμερα, ο χάλυβας και ο χυτοσίδηρος κυριαρχούν στο μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας αγοράς ενώ ταυτόχρονα η χρήση το Mo παρουσιάζει ραγδαία αύξηση κατέχοντας σημαντική θέση στην εξέλιξη υπερκραμάτων (nickel base alloys), λιπαντικών, χημικών προϊόντων, ηλεκτρονικών καθώς και στην αεροναυπηγική (μέρος πυραυλικών συστημάτων).

Το μολυβδένιο δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση αλλά σε ενώσεις με άλλα στοιχεία. Το κυριότερο ορυκτό το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή Mo είναι όπως προαναφέρθηκε ο μολυβδενίτης (MoS_2) και απαντάται κυρίως στις Ηνωμένες Πολιτείες (Colorado, Idaho, Arizona, και Utah) καθώς και στην Κίνα. Πρόσφατα (Ιούνιος 2010) ανακαλύφθηκε στην Κίνα ένα σημαντικά μεγάλο κοιτάσμα με περισσότερους από 500,000 τόνους αποδεδειγμένων αποθεμάτων στην επαρχία Anhui. Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τα αποθέματα κοιτασμάτων Mo σε εκατομμύρια τόνους για διάφορες χώρες που εξάγεται οικονομικά καθώς επίσης και την αντίστοιχη κατανάλωση – χρήση του παραγόμενου Mo από διάφορες αναπτυγμένες χώρες. Ένα μεγάλο μέρος του εξαγόμενου Mo χρησιμοποιείται πλέον στην παραγωγή χημικών προϊόντων όπως: σύνθεση πολυμερών, αντιδιαβρωτικά, υψηλής θερμοκρασιακής απόδοσης λιπαντικά σκευάσματα. Μια άλλη σημαντική χρήση του Mo ως οξείδιο (MoO_3) είναι στην κατάλυση ως υποστηριγμένοι καταλύτες καθώς επίσης και σαν καθαρό οξείδιο. [44]

Σχήμα 3.1: Κοιτάσματα Mo σε εκατομμύρια τόνους και χρήση παραγόμενου Mo

Θερμική κατεργασία του MoO_3 υπό κενό σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, έχει καταδείξει την δημιουργία μη στοιχειομετρικών ενώσεων μολυβδενίου MoO_{3-x} [48]. Το φάσμα του υποξειδίου Mo αλλάζει δραματικά, σε σχέση με το αρχικό MoO_3 , και ο λόγος σήμα/θόρυβο (Signal to Noise ratio) μειώνεται αισθητά. Η μείωση αυτή, οφείλεται στη σταδιακή αλλαγή του χρώματος του δείγματος σε σκούρο μπλε με άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή απορρόφησης [48]. Το μολυβδενικά υποξείδια χαρακτηρίζονται γενικά από επιπρόσθετες κορυφές στην περιοχή των Mo=O δονήσεων τάσης και πιο συγκεκριμένα σε θέσεις 954, 888 και 724 cm^{-1} όπως παρουσίασαν οι Mestl et al. Δονήσεις Mo-O από αρκετές οξομολυβδενικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σαν σύμπλοκα αναφοράς για την επεξήγηση φασμάτων Raman σε μολυβδενικούς καταλύτες παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3.

Σχήμα 3.3: Φάσμα Raman MoO_3 σε θερμοκρασία 450°C υπό ροή O_2

Πίνακας 3.3: Κορυφές Raman (ν/cm^{-1}) στερεών οξο-μολυβδενικών συμπλόκων αναφοράς

<i>Species</i>	<i>Mo=O stretch</i>	<i>Mo – O – Mo asym. stretch</i>	<i>Mo – O – Mo sym. stretch</i>	<i>Mo=O bending</i>	<i>Mo – O – Mo deformation</i>	<i>Reference</i>
	967-947	846	600	468	236	
$(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	918 912 934	670	574 526 630	365 338 450	218 152 245	49
$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	908 890 880	840	550	415 363 340 308	220 115	50
$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$	937 910	720		456 365	291	51
	982 962	892 880	680 620	467 393	290 246	52 – 54
$\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	915 _{SiO}	805	504	371 334	210 160	
$(\text{MoO}_6)^-$ (in $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6$)		812		416		55
$(\text{MoO}_4)^{2-}$ (in K_2MoO_4)		650 875	650	320		56
MoOF_4	1039 1008			311 364		57 58
MoOCl_4				364 354		
CaMoO_4	882					59
Na_2MoO_4	892					59
Al_2MoO_4	1006			390		

3.4 Φασματοσκοπία υποστηριγμένων καταλυτών

Είναι κοινώς αποδεκτό πως η μοριακή δομή των καταλυτικών συστημάτων δεν είναι στατική, αλλά μετασχηματίζεται άμεσα αποκρινόμενη σε μεταβολές των συνθηκών που το περιβάλλουν. Σαν αποτέλεσμα, αποτελεί κοινή πεποίθηση ότι οι καταλύτες πρέπει να χαρακτηρίζονται σε πραγματικές συνθήκες [60,61]. Η φασματοσκοπία Raman είναι μια ισχυρή φασματοσκοπική μέθοδος χαρακτηρισμού η οποία παρέχει πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο για την τοπική δομή του καταλύτη κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες (θερμοκρασία, σύσταση αντιδρώντων κλπ). Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση των επιστημονικών δημοσιεύσεων που σχετίζονται με το συνδυασμό της φασματοσκοπίας Raman με το πεδίο της κατάλυσης [62].

Σχήμα 3.4: Διάγραμμα εξέλιξης επιστημονικών δημοσιεύσεων που σχετίζονται με φασματοσκοπική μελέτη Raman

Ωστόσο, πρόκληση για τους ερευνητές που συνδυάζουν την φασματοσκοπία Raman με την κατάλυση είναι η ταυτοποίηση των ενεργών κέντρων, δηλαδή των θέσεων αυτών που ευθύνονται για την εκλεκτική παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων. Αυτό όμως είναι συχνά δύσκολο, γιατί δεν υπάρχει ταύτιση ανάμεσα στις άριστες συνθήκες για την πραγματοποίηση καταλυτικών μετρήσεων και στις άριστες συνθήκες για τη συλλογή φασματοσκοπικών δεδομένων. Αυτή η ασυμφωνία έχει οδηγήσει συχνά σε παραπλανητικά, αντιφατικά ή συγκεχυμένα συμπεράσματα σχετικά με την ταυτότητα των ενεργών κέντρων. Ο διαχωρισμός μεταξύ ενυδατωμένης και άνυδρης μοριακής δομής των επιφανειακών ειδών ήταν το πρώτο βήμα για την κατανόηση της τοπικής δομής καταλυτών.

3.4.1. Φασματοσκοπία Raman καταλυτών παρουσία υγρασίας

Η πλειοψηφία των στηριζόμενων καταλυτών MoO_3 παρασκευάζονται κυρίως με υγρό εμποτισμό πρόδρομης μολυβδενικής ένωσης, κυρίως $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, στην επιφάνεια φορέων που παρέχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Στην περίπτωση του υγρού εμποτισμού, η ποσότητα του διαλύτη είναι πολύ μεγαλύτερη από τον όγκο των πόρων του φορέα. Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού η πρόδρομη ένωση μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα, ενώ η εναπόθεση των ενεργών ιόντων στην επιφάνεια γίνεται στα διαδοχικά στάδια της απομάκρυνσης του διαλύτη και της ξήρανσης που ακολουθούν. Στις περιπτώσεις παρασκευής μολυβδενικών υποστηριγμένων καταλυτών, τα διαλύματα περιέχουν είτε ιόντα τετραεδρικής δομής MoO_4^{2-} είτε ιόντα $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, κατά τα οποία το Mo^{6+} συναρμόζεται οκταεδρικά από άτομα οξυγόνου. Έχει παρατηρηθεί ότι τα ιόντα-διαλελυμένα είδη που δημιουργούνται εξαρτώνται άμεσα από την αρχική συγκέντρωση της μολυβδενικής πρόδρομης ένωσης καθώς και του pH. Η ισορροπία μεταξύ των διακριτών ειδών φαίνεται ακολούθως:

Φάσματα Raman των διαλυμάτων των δύο ανιονικών ειδών έχουν παρουσιαστεί στην βιβλιογραφία σε μελέτες παρασκευής καταλυτών με υγρό εμποτισμό αλλά και με τη μέθοδο EDF. Το μονομερές ανιονικό είδος παρουσιάζει T_d συμμετρία η οποία αναμένεται να δίνει τέσσερις κανονικές δονήσεις :

$$r_{vib} = \nu_1(A_1) + \nu_2(E) + \nu_3(F_2) + \nu_4(F_2)$$

Στις μελέτες αυτές έχουν αποδοθεί οι ακόλουθες θέσεις κορυφών για το μονομερές σύμφωνα με τις δονήσεις: συμμετρική $\nu_1(A_1)$ στους 896 cm^{-1} , αντισυμμετρική $\nu_3(F_2)$ στους 841 cm^{-1} και της $\nu_2(E)$ και η αντισυμμετρική $\nu_4(F_2)$ στους 318 cm^{-1} . Οι αντίστοιχες κορυφές Raman για το ιόν του πολυμερούς παρουσιάζονται στις θέσεις 840 , 790 , 560 και 220 cm^{-1} και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως “αποτύπωμα” για τη διαλεύκανση της μοριακής δομής των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.

3.4.2. Φασματοσκοπία Raman καταλυτών απουσία υγρασίας

Στην περίπτωση των καταλυτών-οξειδίων μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, ακολουθεί πύρωση παρουσία συνθετικού αέρα σε υψηλή θερμοκρασία, με σκοπό τη δημιουργία της ενεργής φάσης (οξείδιο) από το πρόδρομο ίζημα και τη σταθεροποίηση της υφής και της δομής του καταλύτη. Η φασματοσκοπική μελέτη Raman όμως καταλυτών απουσία υγρασίας ήταν άμεσα εξαρτώμενη από την ταυτόχρονη εξέλιξη των οπτικών *in situ* αντιδραστήρων. Τα φάσματα Raman των πυρωμένων μολυβδενικών καταλυτών παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από τα αντίστοιχα φάσματα των υδατικών διαλυμάτων. Η πρώτη λήψη φάσματος Raman απουσία υγρασίας πραγματοποιήθηκε από τους Cheng et al. το 1980 σε καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ υπό ροή O_2 και θερμοκρασία 550°C . Μολονότι της λήψης φάσματος, καμία απόδοση κορυφών ή συσχέτιση με τις πιθανές μοριακές διαμορφώσεις δεν έγιναν από εκείνη τη μελέτη. Με την πάροδο του χρόνου, πληθώρα ερευνητικών δραστηριοτήτων έλαβαν χώρα αποσκοπώντας στην διερεύνηση της μοριακής δομής υποστηριγμένων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης όπως Re_2O_7 (Wang and Hall, 1983), V_2O_5 (Chan et al.1984), MoO_3 , (Chan et al.1984, Stencel et al.), WO_3 (Chan et al.1984, Stencel et al.), CrO_3 (Hardcastle and Wachs,1988) και Nb_2O_5 (Jeng and Wachs, 1991) οι οποίες και αναφέρονται εκτενέστερα στην αναφορά [61] .

Τέτοιες μελέτες κατέδειξαν πως η μοριακή δομή των άμορφων διεσπαρμένων μεταλλοξειδίων είναι διαφορετική σε κάθε καταλυτικό σύστημα και εξαρτάται άμεσα από το είδος του οξειδίου (ενεργού συστατικού), την φόρτιση σε ενεργό συστατικό αλλά και από τον φορέα/υπόστρωμα στο οποίο έχουν εναποτεθεί. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μολυβδενικών καταλυτών που παρουσιάζουν διαφορετική φασματοσκοπική συμπεριφορά είναι οι καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ σε αντιδιαστολή με τα συστήματα $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$. Για χαμηλές φορτίσεις ενεργού συστατικού (5 – 15% της μονοστρωματικής κάλυψης), μονομερή MoO_4 διεσπαρμένα είδη εναποτίθενται στην επιφάνεια του φορέα Al_2O_3 και TiO_2 . Οι Christodoulakis et al. παρατήρησαν πως ακόμα και σε χαμηλές φορτίσεις, δημιουργούνται $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ γέφυρες, όπως υποδηλώνουν τα φάσματα Raman, από μεγαλύτερες πολυμερικές $(\text{MoO}_x)_n$ δομές [62] για μολυβδενικούς καταλύτες σε φορέα ZrO_2 . Σημαντική διαφοροποίηση στην μοριακή δομή μολυβδενικών καταλυτικών συστημάτων παρατηρείται σε στηριζόμενους καταλύτες σε φορέα SiO_2 . Η φύση του φορέα SiO_2 σε συνδυασμό με την ασθενή αλληλεπίδραση που έχει με

το MoO_3 έχει ως αποτέλεσμα την διασπορά μονομερών ειδών σε πολύ χαμηλές φορτίσεις ($<2\text{Mo}/\text{nm}^2$) ενώ η αύξηση της φόρτισης της ενεργού φάσης προκαλεί τον άμεσο σχηματισμό κρυσταλλικού MoO_3 .

Το περιβάλλον συναρμογής των εναποτιθέμενων μολυβδενικών ειδών έχει διερευνηθεί εκτενώς με χρήση της φασματοσκοπικής τεχνικής XANES, και βρέθηκε πως εξαρτάται σημαντικά από την φόρτιση της ενεργού φάσης αλλά και από την φύση του φορέα [64,65]. Οι Wachs et al. το 1996, με μελέτη βαναδικών στηριζόμενων καταλυτών με παρόμοια φόρτιση σε διάφορους φορείς, κατέδειξαν πως ο ρυθμός TOF μειώνεται κατά 6 φορές σε σταθερή θερμοκρασία 200°C στην αντίδραση SCR και πιο συγκεκριμένα με την ακόλουθη σειρά:

ενώ ταυτόχρονα η μείωση αυτή συσχετίστηκε με την αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του κατιόντος του φορέα κατά Sanderson. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και στην παρούσα διατριβή για μολυβδενικούς υποστηριγμένους καταλύτες που προσεγγίζουν το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου σε αιθυλένιο. Αποτέλεσμα της παραπάνω έρευνας ήταν πως ο τερματικός δεσμός $\text{Me}=\text{O}$ δεν περιλαμβάνεται στο ρυθμορυθμιστικό βήμα για την αντίδραση SCR ενώ ο αγκυρωτικός δεσμός $\text{Me}-\text{O}-\text{Support}$ βρέθηκε να είναι κρίσιμος.

Η φασματοσκοπία Raman έχει διαδραματίσει ιδιαίτερα κρίσιμο ρόλο στην προσπάθεια χαρακτηρισμού της μοριακής δομής καταλυτικών συστημάτων MoO_3 . Η ισχύς της τεχνικής αυτής σε συνδυασμό με την μοριακή φύση διάφορων συμπλόκων, έχει επιτρέψει τον εντοπισμό τους πάνω σε επιφάνειες όπως για παράδειγμα η ύπαρξη ναοκρυσταλλικού MoO_3 πάνω σε φορέα TiO_2 μη ανιχνεύσιμο από την τεχνική XRD [66]. Έτσι, η φασματοσκοπία Raman αποτέλεσε κατά το παρελθόν σημαντικό εργαλείο για τον πλήρη καθορισμό της μοριακής δομής καταλυτών και συγκεκριμένα την διασαφήνιση του αριθμού των τερματικών δεσμών των διεσπαρμένων ειδών ανά άτομο μετάλλου. Όπως όμως αναφέρθηκε πριν δεν υπάρχει ταύτιση ανάμεσα στις άριστες συνθήκες για την πραγματοποίηση καταλυτικών μετρήσεων και στις άριστες συνθήκες για τη συλλογή φασματοσκοπικών δεδομένων. Μια πιθανή λύση προσφέρεται με τη φασματοσκοπική μελέτη των καταλυτών μέσα στους αντιδραστήρες χωρίς καμία «παραχώρηση» σε ότι αφορά το χρόνο παραμονής, τη θερμοκρασία και τη πίεση της αντίδρασης, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα κλπ.: δηλαδή με την «τοποθέτηση» ενός

φασματομέτρου μέσα σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα. Ο όρος *operando* φασματοσκοπία έχει προταθεί για να περιγράψει αυτή την αρχή, δηλαδή τη φασματοσκοπία καταλυτών στη διάρκεια της λειτουργίας, *ταυτόχρονα* με τις μετρήσεις καταλυτικής αποτελεσματικότητας [16-19]. Πρόσφατα [banares, review], παρουσιάστηκε με αρκετή λεπτομέρεια όλο το χρονικό της *Operando* φασματοσκοπίας, αναφέροντας εκτενώς συσχετίσεις που ελήφθησαν μέσω συνδυασμένων τεχνικών. Στο επόμενο εδάφιο γίνεται αναφορά στη συνδυασμένη χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και IR με την ισοτοπική εναλλαγή με $^{18}\text{O}_2$, τεχνική που πρόσφερε σημαντική πρόοδο στην κατανόηση της δομής διεσπαρμένων μεταλλοξειδίων [61].

3.5 Ισοτοπική εναλλαγή $^{18}\text{O}_2$ μεταξύ αέριας φάσης και στερεών οξειδικών καταλυτών

Η μελέτη ισοτοπικής εναλλαγής των οξειδικών καταλυτών με $^{18}\text{O}_2$ προσέλκυσε αρχικά το ερευνητικό ενδιαφέρον περί τα μέσα του προηγούμενου αιώνα. Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1970, η μελέτη ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ μετρούσε 30 χρόνια ερευνητικής δραστηριότητας με τον αριθμό των δημοσιεύσεων να ξεπερνά τα 130. Οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες χρησιμοποίησαν την ισοτοπική εναλλαγή ως εργαλείο μελέτης της φύσης των οξειδικών καταλυτών ενώ ένας πολύ μικρός αριθμός εργασιών ασχολήθηκε με την μελέτη φαινομένων διάχυσης του αερίου στο στερεό.

Στην συνέχεια του εδαφίου αυτού, γίνεται μια βιβλιογραφικά ανασκόπηση ερευνητικών δραστηριοτήτων που παρουσιάστηκαν στο παρελθόν με επίκεντρο την ισοτοπική εναλλαγή $^{18}\text{O}_2$ μεταξύ αέριας φάσης και στερεών οξειδικών καταλυτών.

Χρονολογική εξέλιξη

i. Japanese School – Morita and Titani , 1938 – 1942

Κατά την διάρκεια της περιόδου 1938 – 1942 μελετήθηκε από την ερευνητική ομάδα ένας μεγάλος αριθμός οξειδίων χρησιμοποιώντας “βαρύ” O_2 , ($^{18}\text{O}_2$), είτε απ’ευθείας ως αέριο, είτε

λαμβάνόμενο από υδρατμούς αερίου $\text{H}_2^{18}\text{O}_{(\text{g})}$. Όμως, η αδυναμία των πειραματικών τεχνικών σε θέματα ακρίβειας, τόσο στον υπολογισμό συστάσεων όσο και στην διασφάλιση σταθερών πειραματικών παραμέτρων κάθε φορά, δεν επιτρέπει την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων για τον μηχανισμό της εναλλαγής.

ii. Winter , 1949 – 1970

Οι Winter et al. χρησιμοποίησαν μια ακριβείς και αναλυτική μέθοδο υπολογισμού της σύστασης του ισοτόπου της αέριας φάσης μέσω φασματογράφου μάζας. Αυτές οι μελέτες επικεντρώθηκαν στην μελέτη τόσο της αρχικής εναλλαγής μεταξύ αερίου ισοτόπου $^{18}\text{O}_2$ και του ήδη υπάρχοντος $^{16}\text{O}_2$ της επιφάνειας των οξειδίων (heterophase exchange) όσο και στο μηχανισμό εναλλαγής μεταξύ διαφορετικών ροφημένων ισοτόπων στην επιφάνεια του οξειδίου (homophase equilibration). Επίσης, τα οξείδια που είχαν υποστεί εναλλαγή με “βαρύ” Ο μελετήθηκαν περαιτέρω για την συμπεριφορά τους κατά την διάρκεια καταλυτικών φαινομένων.

iii. Karpacheva and Rozen , 1949 – 1957

Το MnO_2 μελετήθηκε κυρίως από την συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα με ισοτοπική εναλλαγή είτε αερίου ισοτόπου Ο είτε με χρήση εμπλουτισμένων με $^{18}\text{O}_2$ υδρατμών. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων τους ήταν το έναυσμα για τη περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων, καταδεικνύοντας – υποδεικνύοντας την σπουδαιότητα των πλεγματικών οξυγόνων.

iv. Boreskov and Co-workers , 1955 – 1970 ; Kasatkina and Co-workers [74 – 82]

Στις αναφορές αυτές, παρουσιάζεται ίσως η πιο εκτενής χρονικά έρευνα που έχει γίνει για την μελέτη ισοτοπικής εναλλαγής. Η έρευνα αυτή είχε ως αποτέλεσμα την εξαγωγή ρυθμών ισοτοπικής εναλλαγής, την εξαγωγή ενεργειών ενεργοποίησης, E_a , την συσχέτιση των αποτελεσμάτων αυτών με καταλυτικές ιδιότητες των αντίστοιχων οξειδίων. Επίσης, σημαντικό αποτέλεσμα της ερευνητικής τους δραστηριότητας ήταν ο καθορισμός της ισχύος των δεσμών οξυγόνου μετρώντας την πίεση του οξυγόνου πάνω από οξειδικούς καταλύτες .

v. Jiru and Co-workers, 1963 – 1968

Το Group αυτό εστίασε το ερευνητικό ενδιαφέρον κυρίως στην κινητική της ισοτοπικής εναλλαγής καθώς επίσης και στους πιθανούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια του φαινομένου.

Σε ένα Review του J. Novakova παρουσιάζονται σε μεγαλύτερη έκταση και άλλες δουλειές που βασίστηκαν σε πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής καθώς επίσης συγκεντρώνονται και πολλά από τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν. Όπως αναφέρθηκε και κατά την ανασκόπηση, η πλειονότητα των ερευνών βασίστηκε στην μελέτη του μηχανισμού της ισοτοπικής εναλλαγής μεταξύ αέριας φάσης και στερεών οξειδικών καταλυτών. Στην συνέχεια παρουσιάζεται ανασκόπηση της χρήσης πειραμάτων ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ σε συνδυασμό με φασματοσκοπικές τεχνικές για την μελέτη της μοριακής δομής στηριζόμενων καταλυτών [67].

3.6 Δονητική φασματοσκοπία Raman και IR στηριζόμενων οξειδίων σε συνδυασμό με ισοτοπική εναλλαγή με $^{18}\text{O}_2$

Μελέτες για την μοριακή δομή υποστηριγμένων καταλυτών οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης απουσία υγρασίας έχουν κατά το παρελθόν παρουσιαστεί εκτενώς. Ειδικότερα όμως, ο ακριβής αριθμός των τερματικών δεσμών $\text{Me}=\text{O}$ ανά άτομο μετάλλου για κάθε καταλυτικό σύστημα δεν είχε ταχτοποιηθεί. Τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να παρουσιάζουν μοριακές δομές (μονομερείς ή πολυμερικές) με ένα τερματικό δεσμό (mono-oxo species), με δύο (di-oxo species) ή τρεις τερματικούς δεσμούς (tri-oxo species). Ο συνδυασμός *in situ* φασματοσκοπικών τεχνικών, κυρίως Raman και IR, σε συνδυασμό με ισοτοπική εναλλαγή με $^{18}\text{O}_2$ παρέχουν σημαντικές δομικές πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο για τον αριθμό των τερματικών δεσμών $\text{Me}=\text{O}$ ανά άτομο διεσπαρμένου μετάλλου. Η ιδέα αυτή απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.5.

Σχήμα 3.5 : Σχηματική απεικόνιση πιθανόν μοριακών διαμορφώσεων και ισοτοπική εναλλαγή αυτών

Κατά την ισοτοπική εναλλαγή, μια mono-oxo δομή θα είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία μια νέας κορυφής, για μια di-oxo δομή θα δημιουργούνταν δύο νέες κορυφές, ενώ κατ' αντιστοιχία τρεις νέες κορυφές θα παρουσιάζονταν για τις tri-oxo δομικές διαμορφώσεις. Μελέτες ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ έχουν επιτρέψει τον καθορισμό της μοριακής δομής καταλυτικών συστημάτων V(V), Nb(V), Cr(VI), Mo(VI), W(VI) και Re(VII) στηριζόμενων σε φορέα ZrO_2 . Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι πειραματικές συχνότητες που ελήφθησαν για τα καταλυτικά συστήματα οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στηριζόμενα σε φορέα ZrO_2 .

Πίνακας 3.4: Παρατηρούμενες συχνότητες κατά την ισοτοπική εναλλαγή καταλυτών στηριζόμενων σε ZrO_2

Catalyst	Experimentally observed wavenumber / cm^{-1}	
	After calcinations with $^{16}\text{O}_2$	After partial exchange with $^{18}\text{O}_2$
6% $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$	1030; 1010; 880	1030; 1010; 880; 990; 970; 840
4% $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$	996; 850	996; 850; 950(b)
5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$	980; 800	980; 800; 930(b)
3% WO_3/ZrO_2	1005; 790	1002; 790; 950; 750
5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$	1030; 920	1030; 920; 990(b)
3% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{ZrO}_2$	1005; 890	1000; 882; 945; 840

(b), broad

Για την πραγματοποίηση ισοτοπικής εναλλαγής έχει αναφερθεί πως απαιτούνται αρκετοί κύκλοι αναγωγής του μετάλλου και επανοξείδωση με $^{18}\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, με χρήση ως αναγωγικού μέσου του βουτάνιο, παρατηρήθηκε πως σε θερμοκρασία 450°C απαιτούνται 3-5 κύκλοι αναγωγής/οξείδωσης. Οι κορυφές Raman των οξειδωμένων καταλυτών με $^{16}\text{O}_2$ των δονήσεων τάσης των τερματικών δεσμών ($\nu_s[\text{M}=\text{O}]$) και ($\nu_s[\text{O}-\text{M}-\text{O}]$) κατά την ισοτοπική εναλλαγή μετατοπίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες λόγω διαφοράς στην συνολική μάζα του ταλαντευόμενου μορίου.

Κατά την διάρκεια πειραμάτων ισοτοπική εναλλαγής, έχουν επίσης εξαχθεί συμπεράσματα για την ικανότητα αναγωγής των εκάστοτε οξειδίων. Ειδικότερα, βρέθηκε πως σε καταλύτες CrO_3 υποστηριγμένους σε ZrO_2 τα διεσπαρμένα πολυμερικά είδη ευνοούνται περισσότερο σε οξειδωαναγωγικούς κύκλους εξαιτίας της μεγαλύτερης ικανότητας αναγωγής τους. DFT μελέτες που προσομοιώνουν τέτοιου είδους πειράματα, κατέδειξαν παρόμοια συμπέρασμα για υποστηριγμένους καταλύτες MoO_3 σε SiO_2 και TiO_2 [70.71].

Όπως έχει ειπωθεί, η θέση της κορυφής Raman που αντιστοιχεί στη δόνηση ενός οξειδικού δεσμού (π.χ. του δεσμού $\text{Me}=\text{O}$), αντανακλά την τάξη του δεσμού ή εναλλακτικά το μήκος του δεσμού. Αν το O εμπλέκεται σε κάποιο συγκεκριμένο κύκλο οξειδοαναγωγικού χαρακτήρα (π.χ. ODH αντίδραση) μέσω του δεσμού $\text{Me}=\text{O}$ θα μπορούσε να ταχτοποιηθεί ως εκλεκτικό ή μη εκλεκτικό κέντρο για την συγκεκριμένη αντίδραση. Ισοτοπικές μελέτες IR σε συνδυασμό με εναλλαγή ισότοπου $^{18}\text{O}_2$ κάτω από *in situ* συνθήκες έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης για την κινητική μελέτη καταλυτικών αντιδράσεων καθώς επίσης για την ταυτοποίηση ενδιάμεσων ροφημένων συμπλόκων κατά την διάρκεια των αντιδράσεων αυτών. Οι μελέτες αυτές έχουν προσφέρει στην κατανόηση του ρυθμού αντιδράσεων, του πιθανού μηχανισμού που συμβαίνει πάνω από τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και στην ταυτοποίηση των πιθανών ενεργών κέντρων [72].

Τέλος, αξιόλογο είναι να αναφερθεί πως φασματοσκοπικές μελέτες Raman και IR συνδυασμένες με ισοτοπική εναλλαγή με $^{18}\text{O}_2$ έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό να γίνουν αποδόσεις των κορυφών κρυσταλλικών οξειδίων όπως το MoO_3 και το ZrO_2 στα αντίστοιχα δονητικά χαρακτηριστικά τους.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Le Bars, A. Auroux, M. Forissier, J. Vedrine, J. Catal. 162 (1996) 250.
- [2] M.A. Banares, X. Gao, J.L.G. Fierro, I.E. Wachs, in: R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons (Eds.), Third World Congress on Oxidation Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. 110 (1997) 295.
- [3] I.E. Wachs, G. Deo, D.S. Kim, M.A. Vuurman, H. Hu, in: L. Gucci, F. Solymosi, P. Tetenyi (Eds.), “New Frontiers in Catalysis”, Stud. Surf. Sci. Catal. 75 (1993) 543
- [4] P. Concepcion, A. Galli, J.M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, Topics Catal. 3 (1996) 451.
- [5] K. Bahranowski, G. Bueno, V. Cortés Corberán, F. Kooli, E.M. Serwicka, R. X. Valenzuela, K.Wcislo, Appl. Catal. A: General 1999, 185, 65.
- [6] A. Dejoz, J. M. López-Nieto, F. Melo, I. Vazquez, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 2588.
- [7] Z. Dang, J. Gu, J. Lin, D. Yang, Catal. Lett. 1998, 54, 129
- [8] W.-D. Zhang, C.-T. Au, H.-L. Wan, Appl. Catal. A: General 1999, 181, 63.
- [9] B. Sulikowski, A. Kubacka, E. Wloch, Z. Schay, V. Cortes Corberan, R. X. Valenzuela, in 12th International Congress on Catalysis, A. Corma, F. V.Melo, S.Mendioroz, J. L.G. Fierro (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 130, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 1889.
- [10] Y.-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.-L. Feng, W.-L. Dai, S.-R. Yan, H.-Y. He, K.-N. Fan, J. Catal. 2004, 224, 417.
- [11] Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-K. Zhu, S.-R. Yan, W.-D. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan, Chem. Commun. 2002, 2832.
- [12] B.N. Reddy and M. Subrahmanyam, Langmuir 8 (1992) 2072.
- [13] F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudy, J.L.G. Fierro, and A.L. Agudo, J. Catal. 95 (1985) 520.
- [14] A. Galli, J.M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, Catal. Letters 34 (1995) 51.
- [15] G. Deo, I.E. Wachs, J. Catal. 146 (1994) 335.
- [16] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, Catal. Letters 18 (1993) 299.
- [17] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, Appl. Catal. A 157 (1997) 67.
- [18] R. Burch, S.C. Tsang, Appl. Catal. 65 (1990) 259.

- [19] A.A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, *Catal. Today* 61 (2000) 333.
- [20] M. Machli, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A* 236 (2002) 23.
- [21] M.A. Banares, N.D. Spencer, M.D. Jones, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 204
- [22] A. Erdohelyi, F. Solymosi, *Appl. Catal.* 39 (1988) L11.
- [23] A. Erdohelyi, F. Solymosi, *J. Catal.* 123 (1990) 31.
- [24] E. Heracleous, M. Machli, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2005, 232, 29.
- [25] A. Parmaliana, V. Sokolovskii, F. Arena, F. Frusteri, D. Miceli, *Catal. Lett.* 1996, 40, 105.
- [26] R. B. Watson, U. S. Ozkan, in *Natural Gas Conversion VI*, E. Iglesia, J. J. Spivey, T. H. Fleisch (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 136, Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 221.
- [27] K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 2001, 198, 232.
- [28] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 2000, 189, 421.
- [29] F. C. Meunier, A. Yasmeeen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 1997, 37, 33.
- [30] Y. S. Yoon, W. Ueda, Y. Moro-oka, *Catal. Lett.* 1995, 35, 57.
- [31] Y. J. Zhang, I. Rodr'iguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today* 2000, 61, 377.
- [32] A. Kaddouri, R. Anouchinsky, C. Mazzocchia, L. M. Madeira, M. F. Portela, *Catal. Today* 1998, 40, 201.
- [33] O. Lezla, E. Bordes, P. Courtine, G. Hecquet, *J. Catal.* 1997, 170, 346.
- [34] G. Grubert, E. Kondratenko, S. Kolf, M. Baerns, P. van Geem, R. Parton, *Catal. Today* 2003, 81, 337.
- [35] B. Y. Jibril, S. M. Al-Zahrani, A. E. Abasaeed, R. Hughes, *Catal. Lett.* 2003, 87, 121.
- [36] Y.-S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, K.-W. Lee, *Catal. Today* 1995, 24, 327.
- [37] L. Wang and W.K. Hall, *J. Catal.* 82 (1983) 177.
- [38] F.J. Gil-Liambias, A.M. Escudy, J.L.G. Fierro, and A.L. Agudo, *J. Catal.* 95 (1985) 520.
- [39] H. Hu, I.E. Wachs, and S.R. Bare, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897.
- [40] J.G. Santiesteban, J.G. Vartuli, S. Han, R.D. Bastion, and C.D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431.
- [42] M. Ruitenbeek, A.J. Van Dillen, F.M.F. de Groot, I.E. Wachs, J. Geus, and D.C. Koningsberger, *Top. Catal.* 10 (2000) 241.

- [43] J.-M. Jehng, I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, and R.A. Schoonheydt, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91 (1994) 953.
- [44] International Molybdenum Association (IMO)
- [45] M. A. Py, Ph. E. Schmid, J. T. Vallin, Nuovo Cimento B 1977, 38, 271.
- [46] M. A. Py, K. Maschke, Physica B 1981, 370.
- [47] L. Kihlberg, Ark. Kemi 1963, 21, 357.
- [48] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 1994, 98, 11269.
- [49] P. Griffith, P. J. B. Lesniak, J. Chem. Soc. A 1969, 1066.
- [50] J. Aveston, E. W. Anacker, J. S. Johnson, Inorg. Chem. 1964, 3, 735.
- [51] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. Raman Spectrosc. 1990, 21, 693.
- [52] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochim. Acta, Part A 1976, 32, 587.
- [53] M. S. Kasparzak, S. R. Crouch, G. E. Leroi, Appl. Spectrosc. 1978, 32, 537.
- [54] L. Lyham, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, J. Brunvoll, Spectrosc. Lett. 1976, 9, 859.
- [55] A. F. Corsmit, H. E. Hoefdraad, G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, 34, 3401.
- [56] K. H. Tytko, B. Schönfeld, Z. Naturforsch., Teil B 1975, 30, 471.
- [57] L. E. Alexander, I. R. Beattie, A. Bukovszky, P. J. Jones, C. J. Marsden, G. J. van Schalkwyk, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 81.
- [58] R. J. Collin, W. P. Griffith, P. Dawson, J. Mol. Struct. 1973, 19, 531.
- [59] R. J. Collin, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer, in Proceedings of Climax 3rd International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum, H. F. Barry, P. C. H. Mitchell (Eds.), Climax Molybdenum, Ann Arbor, MI, 1979, p. 85.
- [60] Operando Spectroscopy: Fundamental and technical aspects of spectroscopy of catalysts under working conditions, Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5 (20) (special issue)
- [61] Miguel A. Banares and Gerhard Mestl, Advances in catalysis, Volume 52, 43
- [62] Α. Χ. Χριστοδουλάκης, Διδακτρική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2005
- [63] H. Hu, I.E. Wachs, and S.R. Bare, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10897.
- [64] M. de Boer, A.J. van Dillen, D.C. Koningsberger, J.W. Geus, M.A. Vuurman, and I.E. Wachs, Catal. Lett. 11 (1991) 227

- [65] R. Radhakrishnan, C. Reed, S.T. Oyama, M. Seman, J.N. Kondo, K. Domen, Y. Ohminami, and K. Asakura, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8519.
- [66] G. Tsilomelekis, A. Christodoulakis, S. Boghosian, *Catal. Today* 2007, 127, 139
- [67] J. Novakova, *Catalysis Reviews*, Volume 4, Issue 1 1971 , page 77
- [68] G. Busca, *J. Raman Spectrosc.* 2002; 33: 348–358
- [69] B. M. Weckhuysen and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 2793
- [70] B. M. Weckhuysen J. M. Cheng, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 7382
- [71] K. Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, and J.F Paul, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3963
- [72] K. Chen, E. Iglesia,, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* 192, 197–203 (2000)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Πειραματικό Μέρος

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται μια περιγραφή των πειραματικών τεχνικών και οργάνων καθώς επίσης και των πειραματικών συνθηκών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των καταλυτικών υλικών που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Επιπλέον παρουσιάζεται λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη *in situ* και *Operando* φασμάτων Raman με σκοπό την αξιολόγηση των καταλυτικών υλικών στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου προς αιθυλένιο. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται αρχικά η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών και στην συνέχεια παρατίθενται αναλυτικά όλες οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών καθώς επίσης και των πειραματικών συνθηκών. Τέλος, αναφέρεται ο σχεδιασμός πειραμάτων ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$.

4.1 Μέθοδος παρασκευής

Η παρασκευή των στηριζόμενων καταλυτών MoO_3 πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού των αντίστοιχων φορέων. Με στοιχειομετρικούς υπολογισμούς υπολογίστηκε η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης AHM $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa)] που έπρεπε να χρησιμοποιηθεί έτσι ώστε να επιτευχθούν οι επιλεγμένες κατά βάρος MoO_3 φορτίσεις. Έτσι

Σχήμα 4.1: Συσκευή Rotavapor κατά την παρασκευή καταλυτών με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού [4-1]

ποσότητες του AHM διαλύθηκαν σε 100 ml H₂O και στην συνέχεια προστέθηκε σκόνη φορέα TiO₂ (Alfa, 127 m²/g), γ-Al₂O₃ (Engelhard, 183.9 m²/g) και ZrO₂ (Norton, S.A.=55m²/gr). Το διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου 1 hr και στην συνέχεια ρυθμιζόταν το PH του διαλύματος με σκοπό την καλύτερη κατανομή του ενεργού συστατικού πάνω στον φορέα. Στην συνέχεια η σφαιρική φιάλη που περιείχε το διάλυμα τοποθετούνταν σε συσκευή ανάδευσης με ταυτόχρονη θέρμανση σε λουτρό (Σχήμα 4.1) περίπου 40°C - 50°C. Έπειτα από θέρμανση και ανάδευση για άλλη 1hr με την βοήθεια κενού, εξατμίστηκε όλη η ποσότητα του διαλύτη και ο καταλύτης που είχε εναποτεθεί στα τοιχώματα της σφαιρικής φιάλης συλλέχτηκε σε πορσελάνινη κάψα. Ακολούθησε ξήρανση των καταλυτικών υλικών καθ' όλη τη διάρκεια μιας νύχτας και πύρωση με σταθερό ρυθμό 5°C/min ως τους 480°C για τους καταλύτες υποστηριγμένους σε TiO₂ και ως τους 600°C για τους καταλύτες σε φορείς γ-Al₂O₃ και ZrO₂ όπου και τα δείγματα παρέμειναν για 4hr. Με την βοήθεια κόσκινων, επιλέχθηκε κατάλληλη κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων των πυρωμένων καταλυτών στο εύρος των 125 – 180μm.

4.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

4.2.1 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας - Μέθοδος BET

Η βασική μέθοδος για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας καταλυτών είναι η μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller), που είναι βασισμένη στη ρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Οι Brunauer, Emmett και Teller ανέπτυξαν τη θεωρία φυσικής ρόφησης πολλαπλών στιβάδων και κατέληξαν σε μια εξίσωση η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ολικής επιφάνειας στερεών. Η εξίσωση αυτή είναι :

$$\frac{P}{(P_o - P)U} = \frac{1}{U_M C} + \frac{C - 1}{U_M C} \times \frac{P}{P_o}$$

όπου:

V = όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P

V_m = όγκος ροφημένου αερίου για δημιουργία μονοστιβάδας

P_o = τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος

C = σταθερά, συνάρτηση της θερμότητας ρόφησης και της λανθάνουσας

θερμότητας υγροποίησης των αερίων

4.2.2. Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων - Μέθοδος XRD

Η απόκτηση γνώσεων για την δομή των κρυσταλλικών στερεών καθώς και η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων ενός στερεού οφείλονται στην ανάπτυξη της τεχνολογίας και τεχνογνωσίας της περίθλασης ακτινών X . Περίθλαση είναι η απόκλιση από την ευθύγραμμη πορεία των ακτινών X , οφειλόμενη στην αλληλεπίδραση των ακτινών X με τα ηλεκτρόνια των δομικών λίθων των κρυστάλλων. Μετά την περίθλασή τους από έναν κρύσταλλο οι ακτίνες X παράγουν σε μια φωτογραφική πλάκα (ανιχνευτή) το λεγόμενο **αποτύπωμα περίθλασης ακτινών X** , το οποίο είναι χαρακτηριστικό της δομής του εξεταζόμενου κρυστάλλου.

Ο τρόπος με τον οποίο προσδιορίζεται η απόσταση ανάμεσα σε δύο επίπεδα ενός κρυστάλλου βασίζεται στην εξίσωση Bragg η οποία αναπτύχθηκε ύστερα από μελέτες που έγιναν για τα φαινόμενα συμβολής που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της περίθλασης ακτινών X .

$$\text{Εξίσωση Bragg : } n\lambda = 2d \sin \theta$$

,όπου:

λ = μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτινών X

d = η απόσταση μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων

θ = η γωνία περίθλασης μεταξύ προσπίπτουσας δέσμης και κρυσταλλικού επιπέδου ανακλάσεως

4.2.3. In situ φασματοσκοπία Raman

Το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας διατριβής εστιάζεται στη μελέτη των δονητικών ιδιοτήτων των καταλυτικών συστημάτων με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman με απώτερο στόχο τη διερεύνηση της μοριακής δομής των υλικών αυτών. Η πειραματική διάταξη για τη λήψη *in situ* φασμάτων Raman απεικονίζεται σε φωτογραφική και σχηματική απεικόνιση στα

Σχήμα 4.2: Φωτογραφική απεικόνιση πειραματικής διάταξης για την λήψη *in situ* φασμάτων Raman

Σχήματα 4.2 και 4.3 αντίστοιχα. Η διάταξη αυτή αποτελεί μέρος του πειραματικού εξοπλισμού του εργαστηρίου Φυσικοχημείας, Δομής και Δυναμικής Άμορφων Υλικών και Ρευστών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και έχει χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν γιατί την μελέτη πληθώρας υλικών με *in situ* φασματοσκοπία Raman [1-6].

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να χωριστεί στα ακόλουθα διακριτά μέρη όπου και αναλύονται εν συνεχεία:

- Πηγή διέγερσης
- Οπτικό τμήμα. Μονοχρωμάτορας και συλλογή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας
- Κελιά – Αντιδραστήρες
- Σύστημα τροφοδοσίας αερίων

Σχήμα 4.3: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης για την λήψη *in situ* φασμάτων Raman

Πηγή διέγερσης

Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε laser Ar^+ (Σχήμα 4.4) (Spectra Physics Stabilite 2017) με μήκος κύματος της ακτινοβολίας στα 514.5 nm (πράσινο) και στα 488.0nm (μπλε) στην περιοχή του ορατού. Για τη μεταφορά και την ευθυγράμμιση της δέσμης του laser στο δείγμα χρησιμοποιήθηκαν κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας (96%) με ειδική επίστρωση αργύρου καθώς επίσης και ίριδες καθ' όλη τη διαδρομή της ακτινοβολίας.

Εικόνα 4.4: Φωτογραφική απεικόνιση Laser Ar^+

(Διακρίνεται η 488.0nm ακτινοβολία)

Οπτικό τμήμα – Μονοχρωμάτορας

Όλο το οπτικό τμήμα της πειραματικής διάταξης είναι τοποθετημένο σε οπτική τράπεζα με επιφάνεια από πλάκες αλουμινίου πάχους 10mm. Ειδικές οπτικές ράβδοι είναι τοποθετημένες σταθερά πάνω στην οπτική τράπεζα με τρόπο τέτοιο ώστε να διασφαλίζεται η ευθύγραμμη πορεία της ακτινοβολίας. Φακοί εστίασης της δέσμης του Laser είναι τοποθετημένοι πάνω σε xyz βάση ρυθμιζόμενη με μικρόμετρα για την επίτευξη βέλτιστης ποιότητας φάσματος παρατηρώντας τον λόγο σήμα/θόρυβο (S/N). Προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας από την ακτινοβολία ή επαγόμενη από το laser αφύγρανση του δείγματος, χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός φακός για την εστίαση της προσπίπτουσας στο δείγμα ακτινοβολίας, για την περίπτωση καταλυτών με μορφή δισκίων ή σφαιρικός φακός ελαφρά απεστιασμένος για την περίπτωση που ο καταλύτης είχε τοποθετηθεί σε αντίστοιχο οπτικό φούρνο υπό μορφή σκόνης. Σε όλες τις φασματοσκοπικές μετρήσεις η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κυμαινόταν στο εύρος από 20-50mW όπως αυτή ρυθμιζόταν από attenuator. Η

σκεδαζόμενη ακτινοβολία εν συνεχεία συλλεγόταν υπό γωνία 90° και εισερχόταν στον διπλό μονοχρωμάτορα προς ανάλυση.

Σχήμα 4.5: Φωτογραφική απεικόνιση μονοχρωμάτορα SPEX 1403 (0.85m)

Η ανάλυση της σκεδαζόμενης υπο 90° ακτινοβολία γίνεται από διπλό μονοχρωμάτορα SPEX 1403 (0.85m) ο οποίος απεικονίζεται στο Σχήμα 4.5 ενώ η διασπορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στο μονοχρωμάτορα γίνεται με δύο ολογραφικά φράγματα περίθλασης (gratings) με $1800 \text{ εγκοπές/mm}^2$ (Σχήμα 4.6). Η διακριτική ικανότητα του διπλού μονοχρωμάτορα καθορίζεται από το εύρος των σχισμών (εισόδου, μεσαίες, εξόδου) συναρτήσει του μήκους κύματος της

Σχήμα 4.6: Φωτογραφική απεικόνιση των gratings

χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας. Η ανίχνευση του σήματος γίνεται από RCA φωτοπολλαπλασιαστή ο οποίος ψύχεται κατάλληλα σε θερμοκρασία -20°C ενώ στη συνέχεια ενισχύεται το σήμα και τελικά συλλέγεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Οπτικό τμήμα – κυψελίδες/αντιδραστήρες

Για τη λήψη φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί οπτικοί φούρνοι/αντιδραστήρες. Η πρώτη οπτική κυψελίδα για τη λήψη *In situ* φασμάτων Raman από καταλύτες έχει κατασκευαστεί κατά το παρελθόν, ως μέρος της διδακτορικής διατριβής του Δρ. Δ. Κονταρίδη [5] και απεικονίζεται φωτογραφικά και σχηματικά στο σχήμα 4.6. Η οπτική κυψελίδα απαρτίζεται από διπλότοιχο γυαλί quartz και ως αντίσταση έχει χρησιμοποιηθεί περιέλιξη kanthal. Σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να υπάρχει είσοδος και έξοδος αερίων μιγμάτων ενώ ο καταλύτης τοποθετείται μέσα στον οπτικό φούρνο υπό μορφή δισκίου (pellet). Για την αποφυγή υπερθέρμανσης της κυψελίδας, κυρίως στα άκρα αυτής, σύστημα ψύξης έχει προσαρμοστεί κατάλληλα στις πλάκες από χαλκό που συγκρατούν το οπτικό τμήμα. Επιπλέον γίνεται έλεγχος της θερμοκρασίας από θερμοστοιχείο που τοποθετείται στο εσωτερικό του υποδοχέα του δισκίου και κοντά σε αυτό. Στον πίνακα 4.1 συνοψίζονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της οπτικής κυψελίδας.

Πίνακας 4.1 : Γεωμετρικά χαρακτηριστικά κυψελίδας για *in situ* φάσματα Raman

D_{in} (mm)	21
D_{out} (mm)	25
h (cm)	9.8
V_{cell} (cm³)	3.4

Σχήμα 4.7 : Φωτογραφική και σχηματική απεικόνιση κυψελίδας για in situ Raman μετρήσεις

Η δεύτερη οπτική κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε, κατασκευάστηκε κατά την διάρκεια της διδακτορικής διατριβής του Δρ. Α. Χριστοδουλάκη [6] και παρουσιάζεται τόσο φωτογραφικά όσο και σχηματικά στο σχήμα 4.8. Αυτή η οπτική κυψελίδα σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να λειτουργεί με όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση ως διαφορικός αντιδραστήρας σταθεράς κλίνης (Fixed Bed Reactor) ο οποίος επιτρέπει την ταυτόχρονη συλλογή φασματοσκοπικών δεδομένων Raman και δεδομένων καταλυτικής ενεργότητας από το ίδιο δείγμα (**Operando Raman Spectroscopy**). Κατ' αντιστοιχία με την προηγούμενη κυψελίδα, υπάρχει διπλό τοίχωμα από γυαλί quartz και περιέλιξη του εσωτερικού με αντίσταση. Στο εσωτερικό του φούρνου, τοποθετείται μια homemade κυψελίδα στην οποία ο καταλύτης τοποθετείται μέσα σε αυτή υπό μορφή σκόνης. Η homemade κυψελίδα είναι συνδεδεμένη με κατάλληλο σύστημα τροφοδοσίας αερίων μίγματος ενώ η έξοδος του αντιδραστήρα συνδέεται μέσω κατάλληλων σωληνώσεων με αέριο χρωματογράφο GC-14B προς ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης. Θερμοστοιχείο τοποθετείται μέσα στην κυψελίδα, σχεδόν σε επαφή με το καταλυτικό υλικό, και μέσω controller ρυθμίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Όλο το σύστημα οπτικού φούρνου/κυψελίδας βρίσκεται σε κάθετη θέση και είναι τοποθετημένο πάνω σε βάση η οποία ρυθμίζει την θέση του συστήματος στις xyz διαστάσεις.

Σχήμα 4.8 : Φωτογραφική και σχηματική απεικόνιση κυψελίδας για Operando Raman μετρήσεις

Σύστημα τροφοδοσίας αερίων

Στο σχήμα 4.9 απεικονίζεται το σύστημα τροφοδοσίας αερίων στην εκάστοτε χρησιμοποιούμενη οπτική κυψελίδα. Τα αέρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν μεταφέρονται στους αντιδραστήρες με κατάλληλες σωληνώσεις ενώ η σύσταση τροφοδοσίας ρυθμίζεται με κατάλληλα ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας (Brooks instruments) με συνολική ογκομετρική παροχή στο εύρος των $5 - 250 \text{ cm}^3/\text{min}$. Η ονομαστική καθαρότητα όλων των αερίων παρατίθεται στον πίνακα 4.2.

Για την μελέτη της εξέλιξης των φασμάτων Raman των καταλυτικών υλικών με την παρουσία H_2O το αέριο μίγμα διοχετεύτηκε σε σύστημα από διπλό κορεστή εμβαπτισμένο σε θερμοστατούμενο λουτρό για την επιλογή κατάλληλης περιεκτικότητας σε υδρατμούς μέσω της τάσεως ατμών. Για την αποφυγή συμπύκνωσης μέρους του μεταφερόμενου ατμού στην κυψελίδα και συνεπώς ορθής ποσοστιαίας σύστασης ατμών στο αέριο μίγμα, η σωληνώσεις από την έξοδο του κορεστή μέχρι την είσοδο του αντιδραστήρα θερμαίνονταν κατάλληλα από αυτοσχέδιες γραμμές θέρμανσης σε θερμοκρασία μεγαλύτερης αυτής του λουτρού.

Σύστημα ανάλυσης προϊόντων αντίδρασης(Αέριος χρωματογράφος)

Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης τα προϊόντα που εξέρχονται από το κάτω άκρο της κυψελίδας μεταφέρονται προς ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο GC Shimadzu 14B εξοπλισμένο με TCD (ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας). Ο χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με δύο στήλες τοποθετημένες σε σειρά: μια στήλη Porapak Q για την ανάλυση των C_2H_6 , C_2H_4 και CO_2 και μια στήλη MS 5A για την ανάλυση των O_2 , N_2 και CO . Οι περιοχές του χρωματογράφου είχαν ρυθμιστεί με τις ακόλουθες θερμοκρασίες:

- **Injection area : 100°C**
- **Column area : 70 – 90 °C**
- **TVD area : 120°C**

,ενώ ο ανιχνευτής λειτουργούσε με ρεύμα γέφυρας 170mA.

Ο GC είναι εφοδιασμένος με δύο εξάπορτες βαλβίδες και σχηματικά απεικονίζονται στα σχήματα 4.9 και 4.10. Η πρώτη εξάπορτη βρίσκεται εκτός της συσκευής και χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του δείγματος προς ανάλυση μέσα στον GC. Η δεύτερη είναι εγκατεστημένη μέσα στη συσκευή και ρυθμίζεται ηλεκτρονικά σύμφωνα με πρόγραμμα που της καθορίζει το χρόνο

αλλαγής της διάταξης των στηλών με σκοπό την ανάλυση και ανίχνευση ξεχωριστά των αερίων που βρίσκονται σε κάθε στήλη. Πιο συγκεκριμένα η δεύτερη εξάπορτη βαλβίδα χρησιμοποιείται για την επιλογή λειτουργίας των στηλών (Porapak Q) και τη δεύτερη (MS 5A) σε σειρά (Θέση A) ή διατηρώντας την μια εκ των δύο σε παράκαμψη (Θέση B). Η χρήση restrictor He συνδεδεμένου στην εξάπορτη βαλβίδα εξασφάλισε την εξισορρόπηση της πτώσης πίεσης του αερίου που προκαλείται όταν βρίσκεται σε λειτουργία η στήλη Porapak Q ή και οι δύο στήλες σε σειρά.

Για την λήψη των χρωματογραφημάτων πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε ταυτοποίηση των κορυφών και των χρόνων μελετώντας πρότυπο μίγμα αερίων 1% σε κάθε συστατικό σε N₂ εκτός του O₂ που μελετήθηκε ξεχωριστά. Έτσι εξήχθησαν οι ‘παράγοντες απόκρισης’ (Response factors) του χρωματογράφου, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως συντελεστές μετατροπής των εμβαδών των κορυφών σε ποσοστιαία σύσταση αντιδρώντων/προϊόντων.

Σχήμα 4.9: 6-πορτη βαλβίδα εισαγωγής αερίου μίγματος για ανάλυση στο σύστημα χρωματογραφικών στηλών

Σχήμα 4.10 : 6-πορτη βαλβίδα στο εσωτερικό του φούρνου του χρωματογράφου για σύνδεση των χρωματογραφικών στηλών σε σειρά ή by pass , Θέση A : Στήλες Porapak Q και MS-5A σε σειρά, Θέση B : Στήλη MS-5A σε παράκαμψη (by pass)

4.3 Επιλογή συνθηκών

4.3.1. In situ φασματοσκοπία Raman

Για τη λήψη όσο πιο αξιόπιστων φασματοσκοπικών μετρήσεων από τα καταλυτικά υλικά κάτω από *in situ* συνθήκες χρησιμοποιήθηκε η οπτική κυψελίδα του σχήματος 4.7. Ποσότητα 80-150 mg περίπου από κάθε καταλυτικό υλικό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή δισκίων όπου με τη σειρά τους τοποθετούνταν μέσα στον οπτικό φούρνο. Κατά τη διαδικασία λήψης φασματοσκοπικών μετρήσεων κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες πραγματοποιήθηκαν περάματα μελέτης της οξειδωτικής κατάστασης των καταλυτικών υλικών καθώς επίσης και πειράματα επίδρασης αναγωγικών μέσων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Έτσι στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται όλες οι πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια λήψης *in situ* Raman φασματοσκοπικών μετρήσεων.

Πίνακας 4.3 : Πειραματικές παράμετροι για *in situ* Raman φασματοσκοπικές μετρήσεις

Βάρος υλικού για δημιουργία δισκίου (mg)	80 – 150
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	25 – 450
Αέρια τροφοδοσίας – συνολικές παροχές που χρησιμοποιήθηκαν (cm³/min)	C ₂ H ₆ /O ₂ – (20-30) 1:1
	C ₂ H ₆ – (20 – 30)
	H ₂ – (15)
	¹⁶ O ₂ – (15)
Μήκος κύματος ακτινοβολίας (nm)	¹⁶ O ₂ – (10)
	488.0 ή 514.5
Ισχύς ακτινοβολίας (mW)	25 – 40
Διακριτική ικανότητα (cm⁻¹)	2.5 – 7

Εν γένει, πριν από την καταγραφή φασμάτων Raman τα δείγματα υπόκεινται 30-60 min περίπου υπό ροή του αντίστοιχου αερίου στη θερμοκρασία ενδιαφέροντος και στη συνέχεια γίνεται λήψη των φασμάτων. Στις περιπτώσεις μελέτης των καταλυτικών υλικών στη μέγιστη θερμοκρασία πριν την αλλαγή της αέριας ατμόσφαιρας οι καταλύτες επανοξειδώνονταν σε αυτή τη θερμοκρασία με σκοπό τη διασφάλιση της αρχικής τους οξειδωμένης κατάστασης.

4.3.2. In situ Raman φασματοσκοπία με ταυτόχρονες μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας (Operando Raman - GC)

Για τη μελέτη των καταλυτών με χρήση *Operando* φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι όπως αυτές συγκεντρώνονται στον πίνακα 4.4. Οι διαφορετικοί συνδυασμοί των κατωτέρω παραμέτρων παρέχουν μία πληθώρα αποτελεσμάτων όπως αυτή θα περιγραφεί στα ακόλουθα κεφάλαια.

Πίνακας 4.4 : Πειραματικές παράμετροι Operando Raman φασματοσκοπικές μετρήσεις

Βάρος υλικού (mg)	250 – 550
Μέσο μέγεθος σωματιδίων (μm)	125 - 180
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	420 – 500
Αέρια τροφοδοσίας – συνολικές παροχές που χρησιμοποιήθηκαν (cm³/min)	C ₂ H ₆ /O ₂ – (10-250) 1:1
	¹⁶ O ₂ – (15)
Χρόνος παραμονής W/F (g.sec/cm³)	0.2 – 1.35
Μήκος κύματος ακτινοβολίας (nm)	488.0 ή 514.5
Ισχύς ακτινοβολίας (mW)	25 – 40
Διακριτική ικανότητα (cm⁻¹)	2.5 – 7

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων *Operando* φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας σταθεράς κλίνης που περιγράφηκε σε προηγούμενο εδάφιο (σχήμα 4.8). Κατ' αντιστοιχία με τα πειράματα *in situ* Raman μετρήσεων, αρχικά, πριν από την καταγραφή φασμάτων Raman τα δείγματα υπόκεινται για 30-60 min περίπου υπό ροή του αντίστοιχου αερίου στη θερμοκρασία ενδιαφέροντος και στη συνέχεια γίνεται η λήψη των φασμάτων. Για τη μετάβαση σε διαδοχικές συνθήκες αέριας ατμόσφαιρας (διαφορετικές τιμές χρόνου παραμονής W/F) αρχικά οι καταλύτες επανοξειδώνονταν στη μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία με σκοπό τη διασφάλιση της αρχικής τους οξειδωμένης κατάστασης. Παρ' όλα αυτά, πειράματα διαδοχικής λήψης μετρήσεων (όπως αυτά εκφράζονται με την αλλαγή του λόγου W/F) χωρίς ενδιάμεση επανοξείδωση, κατέδειξαν ότι τα αποτελέσματα δεν εξαρτώνται από αυτήν, με άμεσο αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του χρόνου συλλογής καταλυτικών μετρήσεων.

Τα πειράματα διεξαγωγής αξιολόγησης των καταλυτικών συστημάτων στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου σε αιθυλένιο πραγματοποιήθηκαν σε μια θερμοκρασιακή περιοχή από 420 °C-500 °C. Σε μία διαδικασία αξιολόγησης καταλυτών σε κάποια αντίδραση είναι πολύ σημαντικό να επιβεβαιωθεί ότι τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν επηρεάζονται από ομογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης (gas phase reactions). Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα απουσία καταλύτη με κενό αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα ενός τέτοιου πειράματος κατέδειξαν τη σωστή λειτουργία του χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα μας, μιας και δεν παρατηρήθηκε καμία μετατροπή του αιθανίου στο θερμοκρασιακό εύρος που είχε επιλεγεί.

4.4 Πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$

Η ανάγκη για βέλτιστη χρονικά και ταυτόχρονα οικονομική χρήση του ακριβού $^{18}\text{O}_2$ οδήγησε στο σχεδιασμό των πειραμάτων ισοτοπικής υποκατάστασης. Ο σχεδιασμός βασίστηκε σε πειράματα οξειδαναγωγής των καταλυτών χρησιμοποιώντας ως επανοξειδωτικό μέσο φιάλη $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ ίσης περιεκτικότητας με αυτή του $^{18}\text{O}_2$ (2%). Συγκεκριμένα εξετάστηκε ο χρόνος που χρειάζονται το C_2H_6 και το H_2 να ανάγουν τους οξειδικούς καταλύτες και εν συνεχεία υπολογίστηκε ο χρόνος που χρειάζεται ο καταλύτης να επανέλθει στη αρχική του οξειδωμένη κατάσταση υπό ροή 2% $^{16}\text{O}_2/\text{He}$. Για τον προσδιορισμό των χρόνων αυτών, μελετήθηκε η ένταση της κορυφής που αποδίδεται σε τερματικούς $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμούς ($\sim 992\text{ cm}^{-1}$) συναρτήσει του χρόνου έκθεσης του καταλύτη τόσο στο αναγωγικό όσο και στο επανοξειδωτικό μέσο.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την προσομοίωση των πειραμάτων είναι τα ακόλουθα:

- Πλήρης οξείδωση του καταλύτη με $^{16}\text{O}_2$ (99,999%)
- Επιλέξαμε θέση μονοχρωμάτορα στα 992 cm^{-1}
- Αναγωγή με χρήση είτε C_2H_6 είτε H_2
- Υπολογισμός χρόνου μέχρι να έρθει ο καταλύτης σε μόνιμη αναγωγική κατάσταση
- Λήψη φάσματος υπό αναγωγικές συνθήκες σε περιοχή $550\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$
- Επανοξείδωση με $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ (2%)
- Υπολογισμός χρόνου μέχρι να έρθει ο καταλύτης στη μόνιμη οξειδωμένη κατάσταση

Χαρακτηριστικά αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα. Ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτών υπέδειξε πως σε χρόνο περίπου 10 min ο καταλύτης βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση τόσο κάτω από συνθήκες αναγωγής H_2/N_2 (4,3%) όσο και κάτω από συνθήκες οξείδωσης με $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ (2%). Έτσι επιλέχθηκε για τους οξειδοαναγωγικούς κύκλους το χρονικό όριο των 10min για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Θα πρέπει επιπλέον να αναφερθεί πως η θερμοκρασία επιλέχθηκε να είναι στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ ενώ οι ροές των αερίων επιλέχθηκαν στα 10 και $20\text{ cm}^3/\text{min}$ για το $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ (2%) και το H_2/N_2 (4,3%) αντίστοιχα.

Σχήμα 4.11: Διαγράμματα έντασης θερματικού Mo=O δεσμού Vs. Χρόνου κατά την προσομίωση των επιραμάτων ισοτοπικής υποκατάστασης

Έτσι τελικά η διαδικασία που επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ είναι η ακόλουθη:

- Πλήρης οξείδωση του καταλύτη με $^{16}\text{O}_2$ (99,999%)
- Λήψη φάσματος
- Αναγωγή με χρήση 4,3% H_2/N_2 για 10 min ($F=20\text{ cm}^3/\text{min}$)
- Επανοξείδωση με 2% $^{18}\text{O}_2/\text{He}$ για 10 min ($F=10\text{ cm}^3/\text{min}$)
- Επανάληψη των c,d βημάτων για 5 διαδοχικούς κύκλους
- Λήψη φάσματος
- Επανάληψη των c, f βημάτων έως ότου επιτύχουμε τη μέγιστη δυνατή υποκατάσταση

Βιβλιογραφία

- [1] A. Christodoulakis, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *Journal of Catalysis* 242, 2006 16
- [2] G. Tsilomelekis and S. Boghosian, *Catal Today*, 158, 2010, 146
- [3] G. Tsilomelekis, A. Tribalis, A.G. Kalampounias, S. Boghosian, G. D. Panagiotou, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, 2010, 613
- [4] A.Christodoulakis, S.Boghosian, *J.Catal.* 260, 2008 178
- [5] Δ. Κονταρίδης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [6] Α. Ε. Χριστοδουλάκης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Δομή και ενεργότητα
 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτών

5.1 Φασματοσκοπία Raman και καταλυτική ενεργότητα του φορέα TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί το πιο μελετημένο κρυσταλλικό σύστημα στην επιστήμη επιφανειών [1] και η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από αυτό αυξάνεται με ραγδαίους ρυθμούς τα τελευταία χρόνια, όπως καταδεικνύεται και από το Σχήμα 5.1 [2]. Αποτελεί ένα από τα οξείδια υψηλής τεχνολογικής σημασίας και χρησιμοποιείται ευρέως σε πληθώρα καταλυτικών ή μη διεργασιών όπως η φωτοκατάλυση και φωτοηλεκτροχημεία [3-5], τα φωτοβολταϊκά κελιά [6] και οι ιατρικές εφαρμογές [7]. Η κύρια εφαρμογή του TiO_2 αποδίδεται στην χρήση του σαν καταλυτικός φορέας στην παρασκευή υποστηριγμένων καταλυτικών συστημάτων [8].

Σχήμα 5.1: Χρονολογική εξάρτηση του αριθμού δημοσιεύσεων που σχετίζονται με το TiO_2

Οι κρυσταλλικές φάσεις του TiO_2 είναι οι εξής: Brookite, Anatase και Rutile και τόσο η κρυσταλλική τους δομή όσο και η κρυσταλλικές τους επιφάνειες έχουν πλήρως καθοριστεί [9]. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ο φορέας TiO_2 στην Anatase φάση για την παρασκευή καταλυτικών συστημάτων με αρχική ειδική επιφάνεια $\sim 127 \text{ m}^2/\text{gr}$ ενώ μετά από πύρωση του φορέα στους 500°C η ειδική επιφάνεια έπεσε στα $\sim 98 \text{ m}^2/\text{gr}$. Οι ιδιότητες του φορέα TiO_2 συνοψίζονται στον πίνακα 5.1 των καταλυτικών ιδιοτήτων. Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζουμε το φάσμα Raman του καθαρού πυρωμένου φορέα σε θερμοκρασία 450°C υπό ροή καθαρού O_2 . Οι κορυφές που αποδίδονται στον φορέα TiO_2 παρουσιάζονται για συχνότητες χαμηλότερες των 800 cm^{-1} . Ειδικότερα, οι ισχυρές κορυφές του TiO_2 αποδίδονται στις ακόλουθες δονήσεις: $\nu_1(E_g)$ (633 cm^{-1}), $\nu_2(B_{1g})$ (510 cm^{-1}) και $\nu_4(B_{1g})$ (393 cm^{-1}) ενώ η ευρεία ασθενής κορυφή σε συχνότητα $\sim 792 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στην πρώτη αρμονική δόνηση [$2\nu_4(B_{1g})$] της κορυφής στους

Ο καθαρός φορέας του TiO₂ μελετήθηκε και για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου σε αιθυλένιο σε θερμοκρασία 500°C, θερμοκρασία ίδια με την θερμοκρασία πύρωσης και των αντίστοιχων καταλυτικών συστημάτων, και για τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής (W/F=0.28, 0.85, 1.35 g.s/cm³). Τα αντίστοιχα δεδομένα καταλυτικής ενεργότητας δεν παρουσιάζονται στο εδάφιο αυτό αλλά θα συμπεριληφθούν για σύγκριση στα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν για τα μελετώμενα καταλυτικά συστήματα. Όμως πρέπει να αναφερθεί ότι η εκλεκτικότητα του καθαρού φορέα όσον αφορά το επιθυμητό παραγόμενο αιθυλένιο ήταν αμελητέα (<1%) για διαφορικές συνθήκες (<10%), γεγονός που μας επιτρέπει την εξαγωγή αξιόπιστων καταλυτικών αποτελεσμάτων και πληροφοριών για την καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων.

5.2 Ιδιότητες καταλυτών MoO₃/TiO₂

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4, όλα τα καταλυτικά συστήματα παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών περιελάμβανε μετρήσεις ειδικής επιφάνειας, χημική ανάλυση και προσδιορισμός της ακριβούς περιεκτικότητας των καταλυτών σε Mo και ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων. Για την σειρά των καταλυτών MoO₃/TiO₂ μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων με την μέθοδο BET καθώς επίσης ανιχνεύτηκαν και ταυτοποιήθηκαν οι κρυσταλλικές τους φάσεις με την μέθοδο XRD. Τα δεδομένα αυτά συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1 μαζί με τις τιμές επιφανειακών πυκνοτήτων Mo (n_s , Mo/nm²) που υπολογίστηκαν βάση τις μετρούμενες τιμές ειδικής επιφάνειας για κάθε δείγμα καθώς και της πραγματικής περιεκτικότητας σε MoO₃ των καταλυτών από δεδομένα ποσοτικής ανάλυσης. Για τον προσδιορισμό της επιφανειακής πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση:

$$n_s = \frac{\left(\frac{gMoO_3}{gcat}\right) \times 1 \frac{atomMo}{MoO_3} \times 6.023 \times 10^{23} mol^{-1}}{(143.94 gMoO_3 mol^{-1}) \times \left(S_{BET} \frac{m^2}{gcat}\right) \times 10^{18} \frac{nm^2}{m^2}} [=] atomsMo/nm^2$$

Πίνακας 5.1 : Ιδιότητες των καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Catalyst	wt% MoO_3	Surface Area (m^2/g)	Mo surface density (Mo/nm^2)	Crystalline Phases
TiO_2 (Calcined)	-----	97.8	-----	TiO_2 (Anatase)
3MoTi	3	68.1	1.8	TiO_2 (Anatase)
6MoTi	6	80.7	3.1	TiO_2 (Anatase)
9MoTi	9.1	82.5	4.6	TiO_2 (Anatase)
15MoTi	15	106	5.9	TiO_2 (Anatase)
21MoTi	21.1	107.9	8.2	TiO_2 , MoO_3
35MoTi	35	86.3	17.0	TiO_2 , MoO_3

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων συναρτήσει της επιφανειακής πυκνότητας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3. Πρέπει να τονιστεί, πως οι μετρήσεις των ειδικών επιφανειών ελήφθησαν για όλα τα δείγματα μετά από πύρωση στους 500°C , θερμοκρασία η οποία είναι η μέγιστη επιτρεπτή για τους στηριζόμενους καταλύτες σε φορέα TiO_2 εξαιτίας του πιθανού μετασχηματισμού φάσης σε θερμοκρασία μεγαλύτερη αυτής. Έτσι, φαίνεται πως η προσθήκη αρχικά μικρής ποσότητας MoO_3 είναι αρκετή ώστε να μειωθεί σημαντικά η ειδική επιφάνεια του καταλύτη 3MoTi σε σχέση με αυτή του καθαρού πυρωμένου φορέα. Στην συνέχεια, η προοδευτική προσθήκη MoO_3 έχει ως επακόλουθο την σταδιακή αύξηση των ειδικών επιφανειών των δειγμάτων μέχρι τον καταλύτη 15MoTi ενώ για μεγαλύτερες φορτίσεις παρατηρείται περαιτέρω μείωση στην ειδική επιφάνεια.

Εν γένει, η προσθήκη MoO_3 ακόμα και σε χαμηλές ποσότητες μπορεί να προκαλέσει σταδιακή μείωση των ειδικών επιφανειών τέτοιου είδους στηριζόμενων καταλυτών είτε εξαιτίας της δημιουργίας μικρών επιφανειακών μολυβδενικών δομών που ‘μπλοκάρουν’ τους πόρους του

φορέα [11] είτε κατακρήμνισης του φορέα (εισαγωγή ατόμων Mo στο πλέγμα της TiO_2). Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί επίσης στην προοδευτική μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων του φορέα με επακόλουθο το έμμεσο σφράγισμά τους και συνεπώς τη μη συνεισφορά τους στη μετρήσιμη συνολική ειδική επιφάνεια [18,39,40].

Όπως καταδεικνύεται και στο σχήμα 5.3, για τα δείγματα με σχετικά χαμηλή επιφανειακή κάλυψη, 3MoTi, 6MoTi και 9MoTi, παρουσιάζονται τιμές ειδικών επιφανειών κάτω της επιφάνειας του αρχικά πυρωμένου φορέα ενώ τα δείγματα 15MoTi και 21MoTi παρουσιάζουν επιφάνειες ελαφρώς υψηλότερες από της TiO_2 . Η αύξηση αυτή στις τιμές των ειδικών επιφανειών για δείγματα με επιφανειακές πυκνότητες λίγο πιο πάνω από την μονοστρωματική κάλυψη ($\sim 5\text{Mo}/\text{nm}^2$ για $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ συστήματα [13, 14]) έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν σε καταλυτικά συστήματα $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ χωρίς να έχει ερμηνευτεί [12]. Όμως μια τέτοια συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην δημιουργία μικρών κρυσταλλικών δομών MoO_3 που συνεισφέρουν ελάχιστα στην ειδική επιφάνεια. Με περαιτέρω αύξηση της φόρτισης (35MoTi) η μείωση που παρατηρείται οφείλεται στο σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών MoO_3 που

Σχήμα 5.3: Εξάρτηση ειδικής επιφάνειας των καταλυτών από τη φόρτιση σε MoO_3

καλύπτουν σημαντικό μέρος της επιφάνειας της TiO_2 καθώς επίσης και στο κλείσιμο κάποιων εκ των πόρων του φορέα.

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των υποστηριγμένων μολυβδενικών καταλυτών σε φορέα TiO_2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4. Για όλα τα δείγματα μέχρι και 15% κ.β. σε MoO_3 οι μόνες κορυφές που διαπιστώθηκαν στα φάσματα XRD οφείλονται στην Anatase φάση της TiO_2 [15], γεγονός που υποδεικνύει την πολύ καλή διασπορά της ενεργής φάσης πάνω στον καταλυτικό φορέα ακόμα και σε φορτίσεις πολύ κοντά του ορίου της μονοστρωματικής κάλυψης. Με αύξηση της φόρτισης σε 21% και 35% wt MoO_3 , οι τιμές των επιφανειακών πυκνοτήτων υπερβαίνουν σημαντικά το όριο του μονοστρώματος, γεγονός που καταδεικνύεται και από τις χαρακτηριστικές κορυφές του κρυσταλλικού MoO_3 [16] που εμφανίζονται φάσματα XRD. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε πως η μέθοδος XRD έχει όριο ανίχνευσης για κρυσταλλίτες με μέσο μέγεθος 3-4 nm.

Σχήμα 5.4: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τη $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ σειρά καταλυτών [5-6]

5.3 *In situ* φάσματα Raman καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

5.3.1. Επίδραση της φόρτισης σε MoO_3

Τα καταλυτικά συστήματα $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ με φορτίσεις 3–35% wt MoO_3 (με αντίστοιχες επιφανειακές πυκνότητες, n_s , στο εύρος 1.8 – 17 Mo/nm²) εξετάστηκαν κάτω από *in situ* συνθήκες ροής O_2 στο θερμοκρασιακό εύρος 420 – 500°C. Στο σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα *in situ* φάσματα Raman που ελήφθησαν σε θερμοκρασία 450°C και υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ και πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ που η φόρτισή τους δεν υπερβαίνει το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης (~5Mo/nm²). Επίσης συμπεριλαμβάνεται το φάσμα του καθαρού φορέα TiO_2 (Anatase) για σύγκριση. Τα φάσματα 5.5b-5.5e έχουν κανονικοποιηθεί με βάση την ισχυρή κορυφή $\nu_1(\text{E}_g)$ της Anatase φάσης της TiO_2 που παρατηρείται στα 633cm⁻¹. Η κανονικοποίηση, όπως προαναφέρθηκε, έγινε με σκοπό να παρουσιαστεί η επίδραση της φόρτισης σε MoO_3 στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των MoO_x ειδών που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια.

Εξετάζοντας τα φάσματα Raman των $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτών παρατηρείται στην περιοχή των δονήσεων τάσης Mo=O μια οξεία κορυφή σε συχνότητα 994 cm⁻¹ η οποία παραμένει στην ίδια θέση με αύξηση της φόρτισης όπως αυτό χαρακτηριστικά τονίζεται με τη βοήθεια της κάθετης διακεκομμένης γραμμής στο σχήμα 5.5. Στην περιοχή των ~870 – 950 cm⁻¹ εμφανίζεται μια ευρεία ασθενής κορυφή η οποία ενισχύεται σε μικρό βαθμό με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας των δειγμάτων και εντοπίζονται την σε συχνότητα ~925 cm⁻¹ για το δείγμα με φόρτιση κοντά στο όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Η ευρεία αυτή κορυφή αποδίδεται σε δονήσεις Mo–O–Mo διαμορφώσεων των MoO_x πολυμερικών ειδών. Τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά που ελήφθησαν για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ είναι σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία [17-20]. Αξίζει όμως να σημειωθεί, πως για καταλύτες V_2O_5 σε φορείς Al_2O_3 και SiO_2 μια παρόμοια κορυφή στο ίδιο περίπου εύρος συχνοτήτων έχει αποδοθεί σε δονήσεις V – O – Support αγκυρωτικών δεσμών [33].

Σχήμα 5.5: In situ φάσματα Raman καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ και θερμοκρασία 450°C: (a) TiO_2 ; (b) 3MoTi; (c) 6MoTi; (d) 9MoTi; (e) 15MoTi
 Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹

Ωστόσο, στους μολυβδενικούς καταλύτες σε TiO_2 δεν παρατηρείται σημαντική ενίσχυση των $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ κορυφών και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η κορυφή του τερματικού $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμού παραμένει στην ίδια συχνότητα με αύξηση της φόρτισης, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ο φορέας TiO_2 παρουσιάζει ένα είδος “επιλεκτικότητας” στην δημιουργία κυρίως μονομερών επιφανειακών μολυβδενικών διαμορφώσεων ακόμα και σε υψηλές φορτίσεις κοντά στο όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται σημαντικά και από πρόσφατη μελέτη μολυβδενικών καταλυτικών συστημάτων σε φορέα TiO_2 με διαφορετική μέθοδο παρασκευής (EDF) με χρήση *in situ* φασματοσκοπίας Raman [21]. Η μελέτη βασίστηκε σε ένα είδους “*in situ* Calcination” με ταυτόχρονη καταγραφή των φασμάτων Raman σε κάθε θερμοκρασία των καταλυτών, ξεκινώντας από την αρχική μορφή των καταλυτών αμέσως μετά την παρασκευή τους (pastes). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής συνέκλιναν στο συμπέρασμα της ισχυροποίησης του τερματικού $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμού ως αποτέλεσμα της σταδιακής αγκύρωσης των ενυδατωμένων μολυβδενικών ειδών με το φορέα, ενώ η αύξηση της φόρτισης φαίνεται να μην προκρίνει την δημιουργία μεγαλύτερων MoO_x ειδών μέσω $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ γεφυρώσεων εξαιτίας της χαμηλής έντασης της αντίστοιχης κορυφής γεφυρωτικών δεσμών. Αν υποθέσουμε ότι η κορυφή στο 925cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις αγκυρωτικών δεσμών ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Support}$) θα έπρεπε να είναι εμφανής και στις χαμηλές συχνότητες, κάτι που δε συμβαίνει. Το γεγονός ότι ενισχύεται (έστω και λίγο) η σχετική ένταση της κορυφής των 925cm^{-1} με αύξηση της φόρτισης αναιρεί την προηγούμενη υπόθεση αποδίδοντας ταυτόχρονα την 925cm^{-1} κορυφή σε γεφυρώσεις τύπου $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ και όχι τύπου $\text{Mo}-\text{O}-\text{Support}$ αγκυρώσεων.

Οι κορυφές που παρατηρούνται σε χαμηλότερες συχνότητες ($<800\text{cm}^{-1}$) είναι χαρακτηριστικές κορυφές δονήσεων του πλέγματος της Anatase φάσης της TiO_2 και συγκεκριμένα των ακόλουθων δονητικών μορφών: $2\nu_4(\text{B}_{1g})(\sim 792\text{cm}^{-1})$, $\nu_1(\text{E}_g)(633\text{cm}^{-1})$, $\nu_2(\text{B}_{1g})(510\text{cm}^{-1})$ και $\nu_4(\text{B}_{1g})(393\text{cm}^{-1})$ [10]. Στο φάσμα 3e με αστερίσκο τονίζεται μια μικρή οξεία κορυφή σε συχνότητα $\sim 820\text{cm}^{-1}$ που επικαλύπτει την $2\nu_4(\text{B}_{1g})(\sim 792\text{cm}^{-1})$ της TiO_2 και καταδεικνύει την ύπαρξη από ίχνη κρυσταλλιτών MoO_3 (nanoparticles) οι οποίοι δεν ανιχνεύτηκαν στα φάσματα περίθλασης XRD. Με περαιτέρω αύξηση της φόρτισης, πέρα του ορίου της μονοστρωματικής κάλυψης (Σχήμα 5.6) τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται είναι ένα μίγμα των δονητικών χαρακτηριστικών του MoO_3 και του φορέα TiO_2 .

Σχήμα 5.6: In situ φάσματα Raman των καταλυτών 21MoTi (b) και 35MoTi (c) που ξεπερνούν το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης.. Παρατίθενται και τα φάσματα Raman του φορέα TiO₂ (a) και του κρυσταλλικού MoO₃ (d). Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹

5.3.2. Επίδραση των συνθηκών αέριας ατμόσφαιρας

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του αναγωγικού μέσου C_2H_6 στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των καταλυτών, για όλα τα δείγματα με φόρτιση μέχρι και την μονοστρωματική κάλυψη ελήφθησαν *in situ* φάσματα Raman κάτω από συνθήκες αντίδρασης ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ 1:1) καθώς επίσης και υπό αναγωγικές συνθήκες υπό ροή $\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}$. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η επίδραση του αναγωγικού μέσου κάτω από διαφορετικές συνθήκες για τον καταλύτη 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ σε θερμοκρασία 450°C. Για τη διασφάλιση πλήρους οξειδωμένης κατάστασης του καταλύτη, πριν από τη λήψη διαφορετικών φασματοσκοπικών μετρήσεων, γινόταν οξείδωση του δείγματος με ροή καθαρού O_2 για περίπου 1hr στην μέγιστη θερμοκρασία (450°C). Για την ορθότερη κατανόηση της επίδρασης των συνθηκών στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά που αφορούν τις δονητικές ιδιότητες των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών της δραστικής φάσης, έγινε κανονικοποίηση των φασμάτων Raman ως προς τις κορυφές της TiO_2 . Μια πρώτη εξέταση, με “γυμνό” μάτι, των *in situ* φασμάτων Raman του καταλύτη 15MoTi δεν οδηγεί σε παρατηρήσεις σημαντικών διαφοροποιήσεων στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά όσον αφορά μετατοπίσεις στις θέσεις κορυφών που αφορούν τα διεσπαρμένων μολυβδενικά είδη. Σε προηγούμενες μελέτες [22-24] είχαν παρατηρηθεί μετατοπίσεις των κορυφών του τερματικού δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ όπως και των γεφυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ σε καταλύτες MoO_3 υποστηριγμένους σε φορείς Al_2O_3 και ZrO_2 κάτω από συνθήκες οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου σε αιθυλένιο οι οποίες είχαν αποδοθεί στη συμμετοχή επιφανειακών κέντρων Mo σε οξειδο-αναγωγικούς κύκλους της αντίδρασης καθώς επίσης και στην παρουσία ενδιάμεσων της αντίδρασης κοντά στα επιφανειακά είδη Mo (είδη αιθ-οξειδίου) [25]. Η παρουσία τέτοιου είδους χημικών ειδών είτε ροφημένων στα επιφανειακά είδη Mo, είτε στην καταλυτική επιφάνεια, μπορεί να προκαλέσει δομικές διαταραχές των διεσπαρμένων MoO_x ειδών που εκδηλώνονται με μετατοπίσεις ή διευρύνσεις των αντίστοιχων κορυφών.

Ωστόσο, στο σχήμα 5.7 μια προσεκτική ματιά υποδεικνύει μια αλλαγή που υφίσταται η κορυφή του τερματικού $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμού ως προς την σχετική της ένταση. Παρατηρείται μια ισχυρή εξάρτηση της σχετικής έντασης της κορυφής του τερματικού δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ από την αλλαγή των συνθηκών του αερίου που περιβάλλει το καταλυτικό υλικό, μεταβαίνοντας από

οξειδωτικές συνθήκες σε συνθήκες αντίδρασης και συνθήκες αναγωγής. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της σχετικής έντασης της κορυφής του δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ η οποία γινόταν μεγαλύτερη υπό ισχυρότερες αναγωγικές συνθήκες (ροή C_2H_6). Επιπλέον, η ασθενής οξεία κορυφή σε συχνότητα 822cm^{-1} που αποδίδεται σε ίχνη από κρυσταλλικό MoO_3 , όπως προαναφέρθηκε, φαίνεται να εξαφανίζεται εξαιτίας πιθανής αναδιασποράς του MoO_3 στην καταλυτική επιφάνεια.

Σχήμα 5.7: *In situ* φάσματα Raman καταλύτη 15MoTi. Επίδραση αέριων συνθηκών. Laser wavelength, 488nm; laser power, $w = 40 \text{ mW}$; spectral slit width, $\text{ssw} = 7 \text{ cm}^{-1}$

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε ύστερα από αντίστοιχη φασματοσκοπική μελέτη Raman και για όλα τα δείγματα μέχρι και την μονοστρωματική κάλυψη. Η σχετική ένταση του τερματικού δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ δείχνει αφενός να επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία αναγωγικού μέσου αφετέρου δε η μείωσή της είναι σημαντικότερη αυξανόμενης της φόρτισης. Αντίστοιχα συμπεράσματα έχουν πρόσφατα παρουσιαστεί για το καταλυτικό σύστημα $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ [23].

Σχήμα 5.8: Σχετική ένταση τερματικού δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ σαν συνάρτηση των διαφορετικών συνθηκών αερίου για καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ με επιφανειακές πυκνότητες 1.8 έως $5.9 \text{ Mo}/\text{nm}^2$

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται ποσοτικοποιημένα στοιχεία των φασμάτων του σχήματος 5.7 ως η εξάρτηση της σχετικής κανονικοποιημένης έντασης της κορυφής της δόνησης Mo=O ταυτόχρονα από τη φόρτιση και από την παρουσία του αναγωγικού C₂H₆. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για τον καταλύτη με χαμηλή φόρτιση σε ενεργό φάση (3%MoO₃/TiO₂), παρατηρείται μια σταδιακή μείωση της σχετικής έντασης της τάξεως του 15% σε πλήρως αναγωγικές συνθήκες, ενώ η αντίστοιχη συμπεριφορά για τον καταλύτη με την υψηλότερη φόρτιση (15%MoO₃/TiO₂) αποτυπώνεται με μια μείωση της τάξης του 30%. Οι οξειδωτικές καταστάσεις των στοιχείων των καταλυτικών συστημάτων σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να καθοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Όμως, η ταυτοποίηση των οξειδωτικών καταστάσεων των στηριζόμενων μετάλλων μετάπτωσης όπως το χρώμιο, το βανάδιο και το μολυβδένιο είναι εξαιρετικά δύσκολη, εξαιτίας της χαμηλής σκεδαστικής ικανότητας των αντίστοιχων ανηγμένων ειδών. Σε τέτοιες περιπτώσεις, ο συνδυασμός UV-Vis DRS και φασματοσκοπίας Raman έχει προσφέρει λύσεις για την εξαγωγή αξιόπιστων πληροφοριών όσον αφορά τόσο την οξειδωτική κατάσταση των ειδών όσο και την ανηγμένη μορφή τους [26-28].

Ωστόσο, η μείωση της σχετικής έντασης του δεσμού Mo=O σχετίζεται άμεσα με την απώλεια του αντίστοιχου οξυγόνου από το συγκεκριμένο δεσμό των διεσπαρμένων ειδών, δηλαδή αποτελεί μέτρο αναγωγής του συγκεκριμένου είδους. Έτσι παρατηρείται πως καταλύτες με υψηλότερη φόρτιση παρουσιάζουν ευκολότερη δράση σε οξειδαναγωγικούς κύκλους, όπως η αντίδραση ODH των αλκανίων εξαιτίας της σημαντικής μείωσης της σχετικής έντασης του Mo=O δεσμού. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει απόλυτα με τη γενική τάση στη βιβλιογραφία για τέτοιου είδους συστήματα σύμφωνα με την οποία τα πολυμερικά είδη ανάγονται ευκολότερα από τα αντίστοιχα μονομερή είδη ακόμα και υπό συνθήκες αντίδρασης οξειδωτικής αφυδογόνωσης του αιθανίου [29,30]. Τα πειράματα της μελέτης της οξειδοαναγωγικής δράσης των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών μέσω της επίδρασης του αναγωγικού στη σχετική ένταση των κορυφών των τερματικών Mo=O δεσμών έπαιξαν σημαντικό ρόλο για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για την διεξαγωγή των πειραμάτων ισοτοπικής υποκατάστασης ¹⁶O/¹⁸O που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 7 με σκοπό την τεκμηριωμένη αποσαφήνιση της μοριακής δομής των MoO_x ειδών.

5.4 Operando φασματοσκοπία $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτών

5.4.1 Επίδραση της φόρτισης

Όλοι οι καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ εξετάστηκαν ταυτόχρονα τόσο φασματοσκοπικά όσο και καταλυτικά υπό μόνιμες συνθήκες αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αιθανίου σε θερμοκρασία 500°C και για χρόνους παραμονής, W/F, 0,28 και $0,85\text{ g.s/cm}^3$. Η φασματοσκοπική συμπεριφορά των καταλυτών μέχρι και το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης για $\text{W/F}=0,28\text{ g.s/cm}^3$ παρουσιάζεται στο σχήμα 5.9 ενώ στα σχήματα 5.10 παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά καταλυτικά αποτελέσματα για όλη τη σειρά καταλυτών.

Σχήμα 5.9: Operando φάσματα Raman των καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (ODH αιθανίου) στους 500°C με $\text{W/F}=0.28\text{ g.s/cm}^3$ (αριστερά) και $\text{W/F}=0.85\text{ g.s/cm}^3$ (δεξιά) Laser wavelength, 488nm; laser power, $w = 40\text{ mW}$; spectral slit width, $\text{ssw} = 7\text{ cm}^{-1}$ [5-15]

στην σχετική ένταση των $\text{Mo}=\text{O}$ δονήσεων εξαιτίας της συμμετοχής τους, εκλεκτικά ή μη, στην αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης. Αυτή η συμπεριφορά είναι αντίστοιχη αυτής που παρουσιάστηκε σε προηγούμενο εδάφιο (Σχήμα 5.8) αλλά σαφώς σε μικρότερη έκταση, υποδηλώνοντας αναγωγή των MoO_x σε πολύ μικρότερο ποσοστό (~10-15% για το δείγμα με υψηλή φόρτιση και χρόνο παραμονής $W/F=0.85\text{g.s/cm}^3$) όταν εκτίθενται σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Το ζήτημα της εκλεκτικής ή μη συνεισφοράς του τερματικού δεσμού στην καταλυτική αποτελεσματικότητα θα συζητηθεί σε επόμενο εδάφιο του κεφαλαίου.

Σχήμα 5.10: Δεδομένα εκλεκτικότητας και απόδοσης σε C_2H_4 για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ που ελήφθησαν ταυτόχρονα με τα Operando φάσματα του σχήματος 5.9 ($W/F=0.85\text{g.s/cm}^3$ και $T=500^\circ\text{C}$)

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα για την καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων θα μπορούσαν να συνοψιστούν οι ακόλουθες παρατηρήσεις: i) υψηλότερες τιμές απόδοσης σε αιθυλένιο παρουσιάζουν οι καταλύτες με υψηλότερη φόρτιση σε MoO_3 και συγκεκριμένα, για σχετικά μεγαλύτερες μετατροπές ($W/F=0.85\text{g.s/cm}^3$) ο καταλύτης με φόρτιση στο όριο της μονοστρωματικής κάλυψης (15MoTi) έχει την καλύτερη απόδοση, ii) οι καταλύτες με χαμηλότερη φόρτιση παρουσιάζουν υψηλές τιμές εκλεκτικότητας σε CO_x iii) η εκλεκτικότητα στο επιθυμητό αιθυλένιο παρουσιάζεται για τους καταλύτες με μεγαλύτερη φόρτιση και καλύτερη διασπορά και iv) τόσο για χαμηλούς όσο και για υψηλούς χρόνους παραμονής τα βέλτιστα καταλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζουν οι καταλύτες πλησίον της μονοστρωματικής κάλυψης. Στο σημείο αυτό δε θα γίνει εκτενής αναφορά/επεξήγηση στις ανωτέρω παρατηρήσεις καθώς στη συνέχεια του κεφαλαίου θα παρουσιαστούν περισσότερα και εκτενέστερα αποτελέσματα για την καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων που θα επιτρέψουν την ορθότερη εξαγωγή αξιόπιστων πληροφοριών.

5.4.2 Επίδραση των συνθηκών αέριας ατμόσφαιρας

Η φασματοσκοπική συμπεριφορά των καταλυτών κάτω από συνθήκες μόνιμης κατάστασης αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου με ταυτόχρονη καταγραφή των αντίστοιχων καταλυτικών αποτελεσμάτων (*Operando* φασματοσκοπία Raman) φαίνεται στο σχήμα 5.11. Παρουσιάζουμε τα *operando* φάσματα Raman για τον καταλύτη με την χαμηλότερη φόρτιση ($n_s=1.8\text{Mo/nm}^2$) καθώς και για τον καταλύτη με φόρτιση που προσεγγίζει το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης ($n_s=5.9\text{Mo/nm}^2$) που κατεγράφησαν σε θερμοκρασία 500°C και για χρόνους παραμονής των αντιδρώντων, W/F , ίσους με 0.28, 0.55 και 0.85g.s/cm^3 . Η διαδικασία λήψης των φασμάτων Raman με χρήση της *Operando* τεχνικής ακολουθήθηκε πιστά για κάθε δείγμα και περιελάμβανε αρχικά την λήψη του φάσματος του καταλύτη στην οξειδωμένη κατάσταση ως φάσμα αναφοράς και στη συνέχεια λήψη των φασμάτων Raman υπό ροή αντιδρώντος μίγματος με διαφορετική σύσταση κάθε φορά. Ανάμεσα στη λήψη δύο φασμάτων για διαφορετικούς χρόνους παραμονής μεσολαβούσε επανοξείδωση του

[5-18]

εξεταζόμενου δείγματος στην υψηλότερη θερμοκρασία (500°C) με σκοπό να διασφαλιστεί η πλήρως οξειδωμένη κατάσταση του καταλύτη.

Είναι προφανές από τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.11 πως εκ πρώτης όψεως τα φάσματα Raman τόσο του καταλύτη με χαμηλή φόρτιση όσο και

Σχήμα 5.11: *Operando* φάσματα Raman των καταλυτών $3\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (αριστερά) και $15\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (δεξιά) σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (ODH αιθανίου) στους 500°C με $\text{W/F}=0.28, 0.55$ και 0.85 g.s/cm^3 Laser wavelength, 488nm ; laser power, $w = 40 \text{ mW}$; spectral slit width, $\text{ssw} = 7 \text{ cm}^{-1}$

του μονοστρωματικού καταλύτη είναι όμοια. Ωστόσο αν και η φασματοσκοπική συμπεριφορά δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις, τα αντίστοιχα καταλυτικά αποτελέσματα, όπως αυτά συγκεντρώνονται στον πίνακα 5.2 καταδεικνύουν τη διαφορετική καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών.

Πίνακας 5.2: Καταλυτικά αποτελέσματα των καταλυτών 3MoTi και 15MoTi κατά την διεξαγωγή *Operando* φασματοσκοπίας Raman

<i>Catalyst</i>	<i>W/F</i> (g.s/cm ³)	<i>Conversion</i> (%)	<i>C₂H₄ Yield</i> (%)	<i>Selectivity (%)</i>		
				C ₂ H ₄	CO	CO ₂
3MoTi	0,28	0,8	0,4	41,8	4,9	53,2
	0,55	1,6	0,6	38,3	3,8	57,9
	0,85	2,1	0,8	35,5	3,4	61,1
15MoTi	0,28	3,4	2,8	82,2	15,6	2,2
	0,55	7,1	5,1	71,1	25,4	3,5
	0,85	11,5	6,9	60,2	34,6	5,2

Όμως, οι σημαντικές αυτές διαφορές που παρατηρούνται στην καταλυτική αποτελεσματικότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων υποδηλώνουν τη συμμετοχή των μολυβδενικών διεσπαρμένων ειδών στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου. Έτσι, στα φάσματα Raman του σχήματος 5.11 έγινε περαιτέρω μελέτη στην επίδραση της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των καταλυτών, όπως καταγράφεται με αλλαγή στη σχετική ένταση του τερματικού δεσμού Mo=O των διεσπαρμένων MoO_x ειδών, με ταυτόχρονη συσχέτιση των αποτελεσμάτων αυτών με δεδομένα καταλυτικής ενεργότητας. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στα σχήματα 5.12 και 5.13 ως εξάρτηση της σχετικής έντασης του τερματικού δεσμού και της εκλεκτικότητας σε C₂H₄ και CO_x από τη σύσταση των αντιδρώντων (αυξανόμενου χρόνου παραμονής, W/F).

Σχήμα 5.12: Εξάρτηση της σχετικής έντασης του τερματικού δεσμού και της εκλεκτικότητας σε C_2H_4 και CO_x από την σύσταση των αντιδρώντων για το δείγμα 3MoTi

Σχήμα 5.13: Εξάρτηση της σχετικής έντασης του τερματικού δεσμού και της εκλεκτικότητας σε C_2H_4 και CO_x από την σύσταση των αντιδρώντων για το δείγμα 15MoTi

Η αλλαγή στη σχετική ένταση του τερματικού δεσμού όπως έχει προαναφερθεί και σε προηγούμενο εδάφιο, υποδηλώνει την απώλεια οξυγόνων από το συγκεκριμένο δεσμό, δηλαδή αποτελεί μέτρο αναγωγής του συγκεκριμένου είδους. Για το λόγο αυτό, στα σχήματα 5.12 και 5.13 η εξάρτηση του Mo=O δεσμού χαρακτηρίζεται ως αναγωγή του συγκεκριμένου δεσμού. Από τη μελέτη των πιο πάνω σχημάτων γίνεται προφανές πως αυξανόμενου του χρόνου παραμονής, W/F, παρατηρείται μια μείωση στη σχετική ένταση των τερματικών Mo=O δεσμών ενώ τα ταυτόχρονα καταλυτικά αποτελέσματα δείχνουν να εξαρτώνται τόσο από τον λόγο W/F όσο και από τη φόρτιση σε ενεργό συστατικό. Μια προσεκτική ματιά δείχνει ότι για κάθε δείγμα που εξετάστηκε, η μείωση της εκλεκτικότητας σε επιθυμητό αιθυλένιο, ή αντίστροφα η αύξηση της εκλεκτικότητας των παράπλευρων προϊόντων καύσεως, CO_x, είναι ανάλογη με τη μείωση της σχετικής έντασης των τερματικών δεσμών. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 3MoTi, η αναγωγή των Mo=O δεσμών είναι της τάξης του ~ 8% ενώ ταυτόχρονα ~ 8% παρατηρούμε μείωση στην εκλεκτικότητα του C₂H₄ όπως φαίνεται στο σχήμα 5.12 καθώς και στον πίνακα 5.2. Ανάλογα αποτελέσματα παρουσιάζει και ο καταλύτης 15MoTi με φόρτιση κοντά στην μονοστρωματική κάλυψη δείχνοντας αναγωγή των τερματικών δεσμών της τάξης του ~20% με αντίστοιχη αλλαγή στα καταλυτικά αποτελέσματα.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθούμε επιγραμματικά στις πιθανές μοριακές διαμορφώσεις των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο της βιβλιογραφικής επισκόπησης, οι πιθανές μοριακές διαμορφώσεις των διεσπαρμένων ειδών εξαρτώνται άμεσα από τη φόρτιση σε ενεργό συστατικό καθώς και από τον καταλυτικό φορέα και ποικίλουν ή εξελίσσονται από μονομερείς μοριακές δομές σε μεγαλύτερες ή και περισσότερες πολυμερικές διαμορφώσεις. Στο κεφάλαιο αυτό, μελετώντας τη φασματοσκοπική συμπεριφορά καταλυτών MoO₃/TiO₂ καταδείξαμε την επιλεκτική συμπεριφορά του φορέα TiO₂ στην δημιουργία κυρίως μονομερών μολυβδενικών διαμορφώσεων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, εξαιτίας της απουσίας ισχυρής κορυφής που να υποδηλώνει την παρουσία γεφυρών Mo – O – Mo. Έτσι, για τα MoO₃/TiO₂ καταλυτικά συστήματα οι πιθανές μοριακές διαμορφώσεις των διεσπαρμένων MoO_x ειδών παρουσιάζονται στο σχήμα 5.14.

Σχήμα 5.14: Μονοοξο (αριστερά) και Διοξο (δεξιά) διαμορφώσεις για τα διεσπαρμένων MoO_x είδη

Η συζήτηση για τις πιθανές διαμορφώσεις γίνεται στη βάση της διερεύνησης των δεσμών τύπου $\text{Mo} - \text{O}$ στην καταλυτική αποτελεσματικότητα των καταλυτών. Φαίνεται από την ανάλυση που έγινε στα σχήματα 5.12 και 5.13 πως η απώλεια οξυγόνου από τερματικούς δεσμούς $\text{Mo}=\text{O}$ συνεπάγεται μείωση στην καταλυτική αποτελεσματικότητα των δειγμάτων, όπως καταγράφεται από τη μείωση της εκλεκτικότητας στο επιθυμητό αιθυλένιο. Συνδυάζοντας το αποτέλεσμα αυτό με τις πιθανές μοριακές διαμορφώσεις μπορούμε να πούμε ότι ο μόνος δεσμός που μπορεί να συμμετέχει εκλεκτικά στην αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου, παρέχοντας του κατάλληλο πλεγματικό οξυγόνο, είναι αυτός του αγκυρωτικού δεσμού μεταξύ μολυβδενίου και φορέα, $\text{Mo} - \text{O} - \text{Ti}$. Το αποτέλεσμα αυτό, συνάδει με τη βιβλιογραφία για τέτοιου είδους καταλυτικά συστήματα και για αντιδράσεις που περιλαμβάνουν οξειδοαναγωγικές διαδικασίες όπως η ODH αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους [22,23,41], η εκλεκτική αναγωγή των NO_x με χρήση NH_3 καθώς [42] και της οξείδωσης της μεθανόλης [19,32]. Στο επόμενο κεφάλαιο ενισχύεται περισσότερο το συγκεκριμένο συμπέρασμα της σπουδαιότητας του αγκυρωτικού δεσμού στην καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων εξετάζοντας τόσο την φασματοσκοπική όσο και την καταλυτική συμπεριφορά μονοστρωματικών μολυβδενικών καταλυτών σε διαφορετικούς καταλυτικούς φορείς, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 και SiO_2 .

5.5 Καταλυτικές μετρήσεις

Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών μελετήθηκε εξετάζοντας την επίδραση α) της θερμοκρασίας αντίδρασης (για σταθερή τιμή του λόγου W/F), β) του λόγου W/F (σε σταθερή θερμοκρασία αντίδρασης) και γ) της φόρτισης σε MoO_3 και συνεπώς της επιφανειακής πυκνότητας. Στην ενότητα αυτή δεν θα παρουσιαστούν φασματοσκοπικά δεδομένα Raman διότι η φασματοσκοπική συμπεριφορά των $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ παρουσιάστηκε εκτενώς τόσο κάτω από *in situ* όσο και υπό *Operando* συνθήκες στα προηγούμενα εδάφια. Ωστόσο, πρέπει αναφερθεί ότι μερικά από τα καταλυτικά αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στην παρούσα ενότητα είναι κοινά με αυτά των καταλυτικών μετρήσεων που ελήφθησαν μέσω της *Operando* διαδικασίας. Για την αποφυγή σύγχυσης των καταλυτικών αποτελεσμάτων αξίζει να τονιστεί στην παρούσα φάση ότι για θερμοκρασία 500°C και λόγο $\text{W/F}=0.28, 0.55, 0.85\text{g.s/cm}^3$ τα καταλυτικά αποτελέσματα είναι όμοια με αυτά που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 5.3.2.

5.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή του C_2H_6

Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου προς αιθυλένιο εξετάστηκε στην θερμοκρασιακή περιοχή $420 - 500^\circ\text{C}$ για σταθερή τιμή του λόγου $\text{W/F } 0.85\text{g.s/cm}^3$. Στο σχήμα 5.15 εμφανίζεται το προφίλ της μετατροπής του C_2H_6 με την θερμοκρασία για όλους τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. Για όλα τα δείγματα καταλυτών, η μετατροπή αυξάνει εκθετικά με την αντίστοιχη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ενώ η σημαντικότερη αύξηση παρατηρείται για την μέγιστη θερμοκρασία που μελετήθηκε (500°C). Το προφίλ της μετατροπής του αιθανίου με τη θερμοκρασία είναι απόλυτα λογικό για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αλκανίων. Η μετατροπή του αιθανίου παρουσιάζει μέγιστη τιμή για τον καταλύτη με υψηλότερη φόρτιση 35MoTi (πέραν της μονοστρωματικής κάλυψης) και για την υψηλότερη θερμοκρασία που εξετάστηκε. Ωστόσο, η καταλυτική αποτελεσματικότητα θα αξιολογηθεί και σε συνδυασμό με την εκλεκτικότητα. Ο βαθμός μετατροπής του αιθανίου αποτελεί αφενός ένα μέτρο ικανότητας για ενεργοποίηση του

δεσμού C–H αφετέρου υστερεί σαν μέτρο αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας του καταλύτη στην παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος. Παρακάτω θα παρουσιαστούν α) η εξάρτηση της μετατροπής του αιθανίου συναρτήσει του λόγου W/F και β) η εξάρτηση της εκλεκτικότητας σε επιθυμητό C_2H_4 συναρτήσει της μετατροπής του C_2H_6 .

Σχήμα 5.15: Μετατροπή C_2H_6 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης για όλους τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ και για σταθερή τιμή του λόγου $\text{W/F}=0.85\text{g.s/cm}^3$

μετατροπή του αιθανίου είναι μικρότερης κλίμακας ενώ γίνεται περισσότερο σημαντική για τα δείγματα με υψηλότερες τιμές επιφανειακής πυκνότητας. Κατ' αντιστοιχία με την προηγούμενη εξάρτηση της μετατροπής από την θερμοκρασία αντίδρασης, και στην περίπτωση της επίδρασης του W/F στην μετατροπή του αιθανίου, ο καταλύτης 35MoTi δείχνει να κατέχει τις υψηλότερες τιμές μετατροπής για κάθε τιμή του λόγου W/F. Παρ' όλα αυτά, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο καταλύτης ο οποίος προσεγγίζει το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης, 15MoTi, με επιφανειακή πυκνότητα $5.9\text{Mo}/\text{nm}^2$, παρουσιάζει αρκετά υψηλές τιμές μετατροπής, κοντά σε αυτές που παρουσιάζει ο καταλύτης 35MoTi. Φαίνεται λοιπόν, ότι οι καταλύτες με επιφανειακές καλύψεις κοντά στο όριο του μονοστρώματος, δηλαδή για δείγματα με πολύ καλή διασπορά της ενεργού φάσης πάνω στον καταλυτικό φορέα, ευνοούν σημαντικά τη μετατροπή του αιθανίου σε κάθε περίπτωση θερμοκρασίας καθώς και επιλεγμένου χρόνου παραμονής. Επιπροσθέτως πρέπει να αναφερθεί ότι οι αντίστοιχες τιμές για τα καταλυτικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν για τον καθαρό φορέα TiO_2 ήταν πολύ χαμηλά, με την μετατροπή του αιθανίου να μη ξεπερνά το 1 – 2 %, ενώ η επίδραση των κρυσταλλιτών MoO_3 στην καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων, όπως αυτή εξετάσθηκε μελετώντας ως καταλύτη το καθαρό MoO_3 δείχνει να είναι αμελητέα (μετατροπή <1%).

5.5.3 Επίδραση του λόγου W/F στην εκλεκτικότητα προς C_2H_4

Όπως προαναφέρθηκε, συμπεράσματα για την καταλυτική αποτελεσματικότητα των δειγμάτων πρέπει να εξάγονται τόσο στη βάση του βαθμού μετατροπής του αιθανίου, μιας και αποτελεί μέτρο ικανότητας για ενεργοποίηση του C – H δεσμού, αλλά ταυτόχρονα σε συνδυασμό με δεδομένα εκλεκτικότητας προς το επιθυμητό προϊόν. Η εκλεκτικότητα σε παραγόμενο αλκένιο είναι ένα μέγεθος που καθορίζεται σημαντικά από το βαθμό μετατροπής του αντίστοιχου αλκανίου για αντιδράσεις οξειδωτικής αφυδρογόνωσης, και για το λόγο αυτό στο σχήμα 5.17 παρουσιάζεται η εξάρτηση της εκλεκτικότητας του C_2H_4 συναρτήσει των μετατροπών του C_2H_6 που επετεύχθησαν με διαδοχικές αλλαγές στο λόγο W/F.

Σχήμα 5.17: Εκλεκτικότητα προς C_2H_4 σε συνάρτηση με τη μετατροπή C_2H_6 για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ σε θερμοκρασία 500°C (τα διαφορετικά επίπεδα μετατροπής C_2H_6 και τα αντίστοιχα δεδομένα εκλεκτικότητας σε C_2H_4 προκύπτουν με αλλαγή του λόγου W/F για σταθερή θερμοκρασία)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.17, η εκλεκτικότητα προς επιθυμητό C_2H_4 ακολουθεί το γνωστό προφίλ που γενικά χαρακτηρίζει τις αντιδράσεις οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους σε στηριζόμενους οξειδικούς καταλύτες [31-37]. Για κάθε εξεταζόμενο δείγμα, η εκλεκτικότητα δείχνει να ελαττώνεται προοδευτικά με αύξηση της μετατροπής του αιθανίου. Σε όλο το εύρος των μετατροπών, την χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε αιθυλένιο παρουσιάζει ο καταλύτης με την χαμηλότερη επιφανειακή πυκνότητα (3MoTi) ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσίασε ο καταλύτης με φόρτιση κοντά στην μονοστρωματική κάλυψη για κάθε τιμή μετατροπής. Η μείωση της εκλεκτικότητας του επιθυμητού αιθυλενίου με αύξηση της μετατροπής του αλκανίου οφείλεται στις δευτερεύουσες αντιδράσεις καύσεως του αιθυλενίου ή του αιθανίου σε CO_x , αλλά αυτό θα συζητηθεί περαιτέρω στη συνέχεια.

5.5.4 Επίδραση της φόρτισης στην μετατροπή του C_2H_6 και στην εκλεκτικότητα του C_2H_4

Στο σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του C_2H_6 , της εκλεκτικότητας προς C_2H_4 καθώς και προς CO_x σε ένα κοινό διάγραμμα για δύο διαφορετικούς καταλύτες, αυτού με την χαμηλότερη κάλυψη, 3MoTi με $n_s=1.8\text{Mo}/\text{nm}^2$ (πάνω) και αυτού με τη

Σχήμα 5.18: Μετατροπή C_2H_6 και εκλεκτικότητες προς C_2H_4 και CO_x συναρτήσεων του χρόνου παραμονής W/F για τους καταλύτες $3\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (πάνω) και $15\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (κάτω)

μετατραπεί σε αιθυλένιο μέσω της συμμετοχής του κατάλληλου ενεργού μολυβδενικού κέντρου αλλά κυρίως ροφάται στην ακάλυπτη επιφάνεια του φορέα TiO_2 μετατρέποντάς το άμεσα σε CO_2 . Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύεται και από πειράματα οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αιθανίου που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως καταλύτη τον καθαρό φορέα TiO_2 που υποδεικνύουν τη μετατροπή του αιθανίου (μετατροπή $\sim 2\text{-}3\%$) σχεδόν πλήρως σε CO_2 (εκλεκτικότητα $\text{CO}_2 \sim 98\%$). Αντίθετα, σε υψηλότερες φορτίσεις πλησίον του ορίου της μονοστρωματικής κάλυψης, φαίνεται πως το αιθάνιο αρχικά μετατρέπεται σε αιθυλένιο και για μεγάλες τιμές του λόγου W/F η μείωση που προκαλείται στα επίπεδα της εκλεκτικότητας του C_2H_4 έχει ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη αύξηση στα επίπεδα της εκλεκτικότητας του CO υποδηλώνοντας την μερική καύση του C_2H_4 σε CO .

5.5.5 Επίδραση της επιφανειακής πυκνότητας Mo στην αρχική εκλεκτικότητα

Η επίδραση της επιφανειακής πυκνότητας Mo, n_s , στην εκλεκτικότητα προς C_2H_4 και CO_x φαίνεται καλύτερα στο σχήμα 5.20, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση της αρχικής εκλεκτικότητας (δηλαδή για μικρή τιμή του λόγου W/F ώστε να διασφαλίζεται μια πολύ μικρή μετατροπή στον διαφορικό αντιδραστήρα) από την επιφανειακή πυκνότητα. Η εκλεκτικότητα προς C_2H_4 αυξάνει μονότονα με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας μέχρι την τιμή $\sim 5.5\text{Mo/nm}^2$, που είναι και το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης, και εν συνεχεία μειώνεται σε μικρό βαθμό, παραμένοντας ωστόσο σε υψηλά επίπεδα $\sim 80\%$ και για υψηλότερες επιφανειακές πυκνότητες. Αντίστροφη συμπεριφορά παρουσιάζει η αρχική συνολική εκλεκτικότητα των προϊόντων καύσεως, CO_x , η οποία μειώνεται μονότονα ως το ίδιο όριο επιφανειακής πυκνότητας και εν συνεχεία παραμένει σταθερή σε τιμές $\sim 20\%$. Είναι προφανές, ότι η εκλεκτικότητα ποιοτικά είναι άμεσα εξαρτώμενη από την επιφανειακή πυκνότητα ενώ ποσοτικά φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα για καλύψεις έως και το μονόστρωμα παραμένοντας πρακτικά ανεπηρέαστη για φορτίσεις πέραν αυτού.

ποιοτική προσέγγιση για την ενεργότητα των καταλυτικών συστημάτων, όπως προέκυψε από τα αντίστοιχα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν.

Στο σχήμα 5.21 παρουσιάζουμε σε ένα κοινό διάγραμμα την εξάρτηση του αρχικού ρυθμού κατανάλωσης C_2H_6 και της παραγωγής C_2H_4 (ανά άτομο Mo) από την επιφανειακή

Σχήμα 5.21: Αρχικοί ρυθμοί κατανάλωσης C_2H_6 και παραγωγής C_2H_4 ανά κέντρο Mo (TOFs, s^{-1}) σε συνάρτηση με την επιφανειακή πυκνότητα n_s για θερμοκρασία 500°C και $W/F=0.28\text{g.s/cm}^3$

πυκνότητα. Τα δεδομένα αυτά ελήφθησαν υπό θερμοκρασία 500°C και για χρόνο παραμονής $W/F=0.28\text{g.s/cm}^3$ έτσι ώστε να διασφαλίζονται διαφορετικές συνθήκες (δηλαδή μικρές τιμές μετατροπών) για κάθε μελετώμενο καταλυτικό σύστημα. Τόσο για το ρυθμού κατανάλωσης C_2H_6 όσο και το ρυθμό παραγωγής C_2H_4 αρχικά παρατηρείται μια μείωση με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας ενώ στην συνέχεια παρατηρείται μονότονη αύξηση των ρυθμών μέχρι τον καταλύτη που προσεγγίζει το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Εν συνεχεία οι ρυθμοί ελαττώνονται με περαιτέρω αύξηση της φόρτισης πέραν του πειραματικού μονοστρώματος [5-33]

(15MoTi). Η μείωση αυτή στους ρυθμούς, για τιμές της επιφανειακής πυκνότητας πέραν της μονοστρωματικής κάλυψης πρέπει να συσχετιστεί με τη χαμηλή εγγενή ενεργότητα των κρυσταλλιτών MoO₃ που έχουν σχηματιστεί, όπως υποδεικνύουν τόσο τα φάσματα XRD όσο και η φασματοσκοπική μελέτη Raman. Η κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας από κρυσταλλίτες MoO₃ έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την μείωση στην προσβασιμότητα ή/και στη διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων Mo με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής ανά Mo.

Πρέπει να αναφερθεί στο συγκεκριμένο σημείο, ότι όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.21, ο ρυθμός κατανάλωσης αιθανίου για κάθε καταλύτη είναι σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερος από αυτό της παραγωγής του αιθυλενίου. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την μη εκλεκτική μετατροπή του αιθανίου σε αιθυλένιο, δηλαδή της συμμετοχής του επίσης και σε δευτερεύουσες αντιδράσεις καύσεως σε CO_x. Αν και για κάθε δείγμα, παρατηρείται μια σχεδόν σταθερή διαφορά μεταξύ της τιμής του ρυθμού κατανάλωσης του αιθανίου και αυτής της παραγωγής αιθυλενίου, για το δείγμα με χαμηλότερη επιφανειακή πυκνότητα (3MoTi) παρατηρούμε μια πολύ υψηλή τιμή ρυθμού κατανάλωσης αιθανίου σε σχέση με του αντίστοιχου TOF αιθυλενίου. Η σημαντική αυτή διαφορά αντικατοπτρίζει την έντονη μη εκλεκτική συνεισφορά του φορέα TiO₂ στην καταλυτική αποτελεσματικότητα του δείγματος αντανακλώντας μια φαινομενικά υψηλή ενεργότητα που όμως έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μη επιθυμητών προϊόντων καύσεως. Η προοδευτική αύξηση του ρυθμού ανά άτομο Mo για την παραγωγή αιθυλενίου με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας, n_s, πρέπει να συσχετιστεί άμεσα με την αυξημένη δραστηριότητα των μολυβδενικών επιφανειακών κέντρων μέχρι το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Αντίθετα, η μονότονη μείωση των ρυθμών τόσο της κατανάλωσης του αιθανίου όσο και της παραγωγής αιθυλενίου είναι άμεση συνέπεια αφενός της χαμηλής εγγενούς ενεργότητας του κρυσταλλικού MoO₃ που έχει δημιουργηθεί και αφετέρου της μειωμένης προσβασιμότητας των ενεργών μολυβδενικών κέντρων σαν άμεση συνέπεια της υπέρβασης του μονοστρώματος.

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται για όλους τους καταλύτες MoO₃/TiO₂ οι υπολογισμένες τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης όπως υπολογίστηκαν από τις αντίστοιχες τιμές των TOFs αιθανίου για δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Παρατηρούμε πως οι ενέργειες ενεργοποίησης δεν διαφοροποιούνται σημαντικά για διαφορετική τιμή του λόγου W/F. Η

παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη επειδή οι ενέργειες ενεργοποίησης αφορούν την εγγενή ενεργότητα των καταλυτών. Έτσι από την εξέταση των δεδομένων αυτών προκύπτει ότι για πολύ χαμηλές φορτίσεις (3MoTi) παρουσιάζεται χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (~ 90 kJ/mol) αντικατοπτρίζοντας, θεωρητικά, υψηλή εγγενή ενεργότητα. Ωστόσο, η μη εκλεκτική πορεία που ακολουθεί η αντίδραση για τον καταλύτη 3MoTi, σε συνδυασμό με την χαμηλή τιμή της ενέργεια ενεργοποίησης που παρουσιάζεται για το ίδιο δείγμα μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή εγγενή ενεργότητα που παρουσιάζει ο φορέας TiO_2 και όχι τα επιφανειακά ενεργά MoO_x είδη. Για καταλύτες με μεγαλύτερη φόρτιση και κοντά στο μονόστρωμα, οι ενέργειες ενεργοποίησης συγκλίνουν στην τιμή ~ 140 kJ/mol, τιμή λογική και αναμενόμενη για μολυβδενικούς καταλύτες σε φορέα TiO_2 [18,31,41]. Για φορτίσεις πέραν της μονοστρωματικής κάλυψης (35MoTi) η ενέργεια ενεργοποίησης με τιμή ~ 175 kJ/mol αντανάκλα την εξαιρετικά χαμηλή ενεργότητα του καταλύτη εξαιτίας του σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλιτών MoO_3 μειώνοντας αφενός τη διαθεσιμότητα MoO_x ενεργών ειδών και αφετέρου τη προσβασιμότητα τους από τα αντιδρώντα.

Πίνακας 5.3: Ενέργειες ενεργοποίησης καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ βασισμένες σε δεδομένα TOF's αιθανίου

W/F [=] g.s./cm ³	Ενέργειες Ενεργοποίησης, E_a , [=] kJ/mol					
	<i>3MoTi</i>	<i>6MoTi</i>	<i>9MoTi</i>	<i>15MoTi</i>	<i>21MoTi</i>	<i>35MoTi</i>
0.28	93.7	115.2	130.5	143.4	143.3	175.7
0.85	90.7	115.2	137.4	142.8	140.4	176.3

Στο σχήμα 5.22 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι ρυθμοί κατανάλωσης αιθανίου και παραγωγής αιθυλενίου κανονικοποιημένοι ως προς την ειδική επιφάνεια BET των καταλυτών. Όπως παρατηρούμε, ο ρυθμός κατανάλωσης αιθανίου και ο ρυθμός παραγωγής αιθυλενίου ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζονται μονότονη αύξηση μέχρι και το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης, όπου και στη συνέχεια παραμένουν ανεπηρέαστοι στις ίδιες υψηλές τιμές. Παρόμοια συμπεριφορά των ρυθμών έχει επίσης παρατηρηθεί κατά το παρελθόν από τους Chen et.al. [38]. Αντίθετα από το σχήμα 5.21, στην περίπτωση των κανονικοποιημένων ρυθμών [5-35]

Σχήμα 5.22: Αρχικοί ρυθμοί κατανάλωσης C_2H_6 και παραγωγής C_2H_4 ανά μονάδα ειδικής επιφάνειας (m^2) σε συνάρτηση με την επιφανειακή πυκνότητα n_s για θερμοκρασία 500°C και $\text{W/F}=0.28\text{g.s/cm}^3$

ως προς την επιφάνεια, η μονότονη αύξηση στους ρυθμούς σχετίζεται άμεσα με την αυξημένη δραστηριότητα των επιφανειακών MoO_x ειδών εξαιτίας της παρουσίας περισσότερων διεσπαρμένων ειδών ανά μονάδα επιφάνειας σαν συνέπεια της προοδευτικής κάλυψής της.

Μελετώντας τα σχήματα 5.21 και 5.22 μπορούμε να παρουσιάσουμε πιθανές σχέσεις της μοριακής δομής με την καταλυτική ενεργότητα των $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ συστημάτων που μελετήθηκαν. Αν παρατηρήσουμε όμως καλύτερα το σχήμα 5.22 φαίνεται να παρουσιάζει σημαντική ομοιότητα με το σχήμα 5.20, που δείχνει την εξάρτηση της αρχικής εκλεκτικότητας σε αιθυλένιο συναρτήσει της επιφανειακής πυκνότητας. Από την ομοιότητα αυτή συμπεραίνουμε ότι τα καταλυτικά αποτελέσματα εξαρτώνται άμεσα από την τοπική δομή των MoO_x διεσπαρμένων ενεργών ειδών. Ανά μονάδα ειδικής επιφάνειας, φαίνεται πως η τοπική δομή δεν αλλάζει σημαντικά γεγονός που ενισχύεται σημαντικά και από τις πιθανές μοριακές διαμορφώσεις που παρουσιάσαμε σε προηγούμενη παράγραφο και που προκρίνει σαν κύριες μοριακές

διαμορφώσεις μονομερείς MoO_4 δομές. Αν συσχετίσουμε τώρα το συμπέρασμα αυτό και με τα συνδυασμένα αποτελέσματα (καταλυτικά και φασματοσκοπικά) των σχημάτων 5.12 και 5.13 που δείχνουν την αναγωγή των $\text{Mo}=\text{O}$ τερματικών δεσμών να σχετίζεται με τις αντιδράσεις καύσεως του αιθανίου και του αιθυλενίου μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα πως η καταλυτική ενεργότητα δεν είναι άμεσα εξαρτώμενη από τους τερματικούς $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμούς αλλά από τους αγκυρωτικούς δεσμούς του ενεργού συστατικού με τον φορέα $\text{Mo}-\text{O}-\text{Φορέας}$. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να ενισχυθεί από τα αποτελέσματα του σχήματος 5.21 που παρουσιάζει μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα ανά άτομο Mo εξαιτίας της μη προσβασιμότητας λόγω υπέρβασης της μονοστρωματικής κάλυψης.

5.6 Συμπεράσματα

Η εφαρμογή της μεθόδου Operando φασματοσκοπίας Raman-GC για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό υποστηριγμένων καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ οδήγησε σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα που σχετίζονται αφενός με τη μοριακή δομή των δειγμάτων και αφετέρου με τις καταλυτικές τους ιδιότητες. Από τη φασματοσκοπική μελέτη των καταλυτών σε περιβάλλον O_2 , διαπιστώθηκε ο σχηματισμός άμορφων απομονωμένων (δηλ. μονομερών) διεσπαρμένων μοριακών διαμορφώσεων MoO_x τόσο για χαμηλές όσο και για υψηλότερες φορτίσεις κοντά στην μονοστρωματική κάλυψη ενώ για φορτίσεις πάνω από το μονόστρωμα διαπιστώθηκε ο σχηματισμός κρυσταλλικού MoO_3 . Η παρουσία ασθενούς κορυφής που αποδίδεται σε δονήσεις $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ($\sim 925 \text{ cm}^{-1}$) στα φάσματα των καταλυτών με φόρτιση που προσεγγίζει το μονόστρωμα υποδηλώνει το σχηματισμό μεγαλύτερων πολυμερικών $(\text{MoO}_x)_n$ διαμορφώσεων σε μικρό όμως βαθμό. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα πως ο φορέας TiO_2 παρουσιάζει ένα είδος “επιλεκτικότητας” στη δημιουργία κυρίως μονομερών μολυβδενικών διαμορφώσεων τόσο για χαμηλές όσο και για υψηλότερες φορτίσεις. Επιπροσθέτως, η φασματοσκοπική μελέτη των δειγμάτων υπό την επίδραση διαφορετικών αέριων συνθηκών, οδήγησε στο συμπέρασμα πως αυξανόμενης της φόρτισης, τα MoO_x διεσπαρμένα είδη ανάγονται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα απομονωμένα είδη. Το αποτέλεσμα μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την υψηλότερη

εγγενή ενεργότητα που παρουσιάζουν οι καταλύτες με υψηλότερη φόρτιση στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου. Η αποτίμηση της καταλυτικής αποτελεσματικότητας των δειγμάτων μελετήθηκε εκτενώς εξετάζοντας μια σειρά από παραμέτρους (φόρτιση, θερμοκρασία αντίδρασης, W/F χρόνος παραμονής αντιδρώντων). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσίασαν σαν πιο ενεργό καταλύτη τον 15MoTi με φόρτιση κοντά στη μονοστρωματική κάλυψη. Για χαμηλές φορτίσεις παρατηρήθηκε έντονη συνεισφορά του φορέα TiO₂ στην μη εκλεκτική διάσπαση του αιθανίου σε προϊόντα καύσεως (CO₂) ενώ για φορτίσεις πέραν του μονοστρώματος παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των ρυθμών TOF πιθανότατα εξαιτίας της δημιουργίας κρυσταλλικού MoO₃ υποδηλώνοντας τη χαμηλή εγγενή ενεργότητα των δειγμάτων αυτών. Τέλος, ποσοτικοποίηση των φασματοσκοπικών μετρήσεων Raman, αναφορικά με την έκταση αναγωγής των Mo=O τερματικών δεσμών, καθώς και η μελέτη των καταλυτικών αποτελεσμάτων οδήγησαν στο συμπέρασμα πως η καταλυτική αποτελεσματικότητα δε σχετίζεται με τερματικούς δεσμούς.

Βιβλιογραφία

- [1] Ulrike Diebold, Surface Science Reports, 48, 2003, 53
- [2] V.E. Henrich, P.A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [3] A. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, Chem Rev 95 (1995), 735
- [4] M. Schiavello, Photoelectrochemistry, photocatalysis and photoreactors, Reidel, Dordrecht (1985)
- [5] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger and M. Gratzel, Phys Rev Lett 81 (1998), 2954
- [6] B. O'Regan and M. Gratzel, Nature 353 (1991), 737
- [7] F.H. Jones, Surf Sci Rep 42 (2001), 75
- [8] K. Bourikas, Ch. Kordulis and A. Lycourghiotis, Catal Rev 48 (2006), 363
- [9] Ulrike Diebold, The Chemical Physics of Solid Surfaces, 9, 2001, 443
- [10] T. Ohsaka, F. Izumi and Y. Fujiki, Journal of Raman Spectroscopy, Vol 7, No 6, 1978 321
- [11] M.C. Abello, M.f. Gomez, O. Ferretti, Appl. Catal.A: General 207 (2001) 421
- [12] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia and A. T. Bell, Journal of Catalysis, 189, 2000, 421
- [13] I.E. Wachs, G. Deoa, M. A. Vuurman, H. Hu, D. S. Kim and J.M. Jehng, Journal of Molecular Catalysis, J. Mol. Catal. 82 (1993) 443
- [14] I.E. Wachs, Catalysis Today, 27, 1996, 437
- [15] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He, Materials Letters 62 (2008) 2970
- [16] D. Y. Geng, Z.D. Zhang, M.Zhang, D. Li, X.P. Song and K.Y. Hu, Scripta Materialia 50 (2004) 983
- [17] Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley – VCH, 2008
- [18] J. L. G. Fiero, “Metal Oxides, *Chemistry and Applications*”, Taylor & Francis, 2006
- [19] H. Hu, I.E. Wachs, and S.R. Bare, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10897
- [20] M.A. Banares and I.E. Wachs, J. Raman Spectrosc. 33 (2002) 359
- [21] G. Tsilomelekis, A. Tribalis, A.G. Kalampounias, S. Boghosian, G. D. Panagiotou, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Studies in Surface Science and Catalysis, 175, 2010, 613

- [22] A.Christodoulakis, E.Heracleous, A.A Lemonidou, S.Boghosian, J.Catal. 242 (2006) 16
- [23] A.Christodoulakis, S.Boghosian, J.Catal. 260 (2008) 178
- [24] Α.Ε. Χριστοδουλάκης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005
- [25] E. Heracleous, A. A. Lemonidou, J. A. Lercher, Appl. Catal. A: General 264, 2004, 73
- [26] B. M. Weckhuysen, Phys. Chem. Chem. Phys, 5, 2003, 4351
- [27] X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, and I. E. Wachs, J. Phys. Chem B, 103, 1999, 618
- [28] X. Gao, J-M. Jehng and I. E. Wachs, J. Catal, 209, 2002, 43
- [29] M. A. Banares, M.V. Martinez-Huerta, X. Gao, J. L. G. Fierro and I. E. Wachs, Stud. Surf. Sci. Catal. 130, 2000, 3125
- [30] M.V. Martinez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernandez-Garcia, A. Juez-Iglesias, G. Deo, J.L.G. Fierro and M.A. Banares, J. Catal., 225, 2004, 240
- [31] E. Heracleous, A. F. Lee, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou, Catal. Lett. 88, 2003, 47
- [32] D. S. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, J. Catal., 146, 1994, 268
- [33] A. Christodoulakis, M. Machli, A. A. Lemonidou and S. Boghosian, J. Catal., 222, 2004, 293
- [34] A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, Catal. Today, 61, 2000, 333
- [35] E. Heracleous, J. Vakros, A. A. Lemonidou, Ch. Kordulis, Catal Today, 91-92, 2004, 289
- [36] Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley – VCH, 2008
- [37] Haber, J., Oxidation of hydrocarbons. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5. Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J., Eds. Wiley, VCH, 1997.
- [38] K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 198, 2001, 232
- [39] H. Rotten, M.V. Landav, M. Carrera, D. Goldfarb, M. Herskouitz, App. Cat. B. Environmental, 47, 2004, 111
- [40] V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J.Kozinski, App.Cat. B, Article in press
- [41] G. Tsilomelekis, A. Christodoulakis and S. Boghosian, Catal. Today, 127, 2007, 139
- [42] J.Due-Hansen, S. Boghosian, A. Kustov, P. Fristrup, G. Tsilomelekis, K. Stahl, C.H. Christensen and R. Fehrman, Journal of catalysis, 251, 2007, 459

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Μονοστρωματικοί MoO_3
καταλύτες

Εισαγωγή κεφαλαίου

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφερθήκαμε στην μελέτη καταλυτών οξειδίου του μολυβδενίου (MoO_3) υποστηριγμένων σε φορέα TiO_2 , και συγκεκριμένα στην επίδραση της φόρτισης του ενεργού συστατικού στα φασματοσκοπικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης καθώς και ο χρόνος παραμονής σε κάθε καταλυτική ιδιότητα των συστημάτων.

Στη βιβλιογραφία, οι στηριζόμενοι καταλύτες μεταλλοξειδίων και κυρίως των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, εξαιτίας της ικανότητας για πολύ καλή διασπορά τους πάνω στους καταλυτικούς φορείς, χαρακτηρίζονται για φορτίσεις/καλύψεις που πλησιάζουν τη μονοστρωματική κάλυψη (monolayer catalysts). Ωστόσο, τα δομικά χαρακτηριστικά καταλυτικών συστημάτων εξαρτώνται άμεσα από τη φύση και τη φόρτιση του ενεργού συστατικού καθώς επίσης και του φορέα/υπόστρωμα που έχει χρησιμοποιηθεί.

Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθεί η επίδραση του φορέα στα φασματοσκοπικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά μολυβδενικών καταλυτικών συστημάτων στηριζόμενων σε φορείς TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 και SiO_2 που προσεγγίζουν το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Συγκεκριμένα, μελετάται η δομή των διεσπαρμένων MoO_x επιφανειακών ειδών με χρήση *in situ* φασματοσκοπίας Raman ενώ γίνεται προσπάθεια για συσχέτιση της μοριακής δομής και της καταλυτικής ενεργότητας με χρήση *Operando* φασματοσκοπίας Raman.

6.1 Ιδιότητες μονοστρωματικών MoO_3 καταλυτών σε φορείς TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 και SiO_2

Οι καταλύτες που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού της πρόδρομης ένωσης $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa) στους αντίστοιχους φορείς [ZrO_2 (Norton, $55\text{m}^2/\text{g}$); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Engelhard, $183.9\text{m}^2/\text{g}$); TiO_2 (Alfa, $127\text{m}^2/\text{g}$) και SiO_2 (Alfa, $90.2\text{m}^2/\text{g}$)]. Οι πειραματικές – εργαστηριακές παράμετρος που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών αναφέρονται λεπτομερώς στο κεφάλαιο 4. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι η παρασκευή των καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κατά την εκπόνηση της διατριβής του κ. Α. Χριστοδουλάκη [3].

Στον πίνακα 6.1 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά όλων των υποστηριγμένων καταλυτών που παρασκευάστηκαν, ενώ τα δείγματα με διαφορετικό χρώμα υποδεικνύουν τα συστήματα που προσεγγίζουν τη θεωρητική μονοστρωματική κάλυψη και αποτελούν αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου.

Η σταδιακή αύξηση της φόρτισης σε ενεργό φάση έχει ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη προοδευτική μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη για όλα τα συστήματα, εκτός από την περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών σε TiO_2 , που η πτώση που παρατηρείται δεν είναι μονότονη. Στο παρελθόν, για υποστηριγμένους καταλύτες MoO_3 σε φορέα ZrO_2 έχει παρατηρηθεί αντίστοιχη ασυνέχεια στην μονότονη μείωση της ειδικής επιφάνειας αυξανόμενης της φόρτισης χωρίς να έχει αποδοθεί η συμπεριφορά κάπου συγκεκριμένα [1]. Η συμπεριφορά αυτή, μπορεί να αποδοθεί στο έμμεσο “σφράγισμα” κάποιων πόρων της TiO_2 από μεγαλύτερες MoO_x δομές ή ακόμη και από το σχηματισμό κρυσταλλικού MoO_3 (πέραν της μονοστρωματικής κάλυψης), που εξαιτίας του μεγέθους του συντελεί στο μπλοκάρισμα των πόρων [2]. Η προσθήκη MoO_3 ακόμα και σε χαμηλές ποσότητες μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση των ειδικών επιφανειών τέτοιου είδους στηριζόμενων καταλυτών είτε εξαιτίας της δημιουργίας μικρών επιφανειακών μολυβδενικών δομών που ‘μπλοκάρουν’ τους πόρους του φορέα (sealing) είτε κατακρήμνισης του φορέα (εισαγωγή ατόμων Mo στο πλέγμα της TiO_2). Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι η προοδευτική μείωση της διαθέσιμης, και συνεπώς μετρήσιμης επιφάνειας, σχετίζεται άμεσα και με την αντίστοιχη μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων του φορέα.

Πίνακας 6.1: Ιδιότητες στηριζόμενων μολυβδενικών καταλυτών

Catalyst	wt% MoO_3	Calcination	S.A. (m^2/g)	Surface density (Mo/nm^2)	Crystalline phases
2MoZr	2	600°C/4h	48.7	1.7	ZrO_2 (monoclinic)
4MoZr	4	600°C/4h	44.3	3.8	ZrO_2 (monoclinic)
5.5MoZr	5.5	600°C/4h	44.7	5.2	ZrO_2 (monoclinic)
7MoZr	7	600°C/4h	40.9	7.2	ZrO_2 (monoclinic)
10MoZr	10	600°C/4h	40.0	10.5	ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$
5MoAl	5	650°C/6h	185.7	1.1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
10MoAl	10	650°C/6h	178.2	2.3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
15MoAl	15	650°C/6h	160.8	3.9	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
20MoAl	20	650°C/6h	124.0	6.7	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
30MoAl	30	650°C/6h	100.2	12.5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
3MoTi	3	500°C /4h	68.1	1.8	TiO_2 (anatase)
6MoTi	6	500°C /4h	80.7	3.1	TiO_2 (anatase)
9MoTi	9.1	500°C /4h	82.5	4.6	TiO_2 (anatase)
15MoTi	15	500°C /4h	106.0	5.9	TiO_2 (anatase)
21MoTi	21.1	500°C /4h	107.9	8.2	TiO_2 , MoO_3
35MoTi	35	500°C /4h	86.3	17.0	TiO_2 , MoO_3
1MoSi	1	550°C /5h	86.6	0.5	SiO_2
2MoSi	2	550°C /5h	81.4	1.0	SiO_2
7MoSi	7	550°C /5h	75.7	3.9	SiO_2 , MoO_3

Τα φάσματα περίθλασης ακτινών X (XRD) των φρέσκων πυρωμένων καταλυτών με χαμηλή επιφανειακή πυκνότητα, καταδεικνύουν την πολύ καλή διασπορά της μολυβδενικής φάσης πάνω σε όλους τους φορείς, που εξ' αρχής είχαμε σαν στόχο. Για τα δείγματα σε φορέα TiO_2 τα φάσματα περίθλασης ακτινών X παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 5, ενώ για τους καταλύτες σε φορέα Al_2O_3 και ZrO_2 στην αναφορά [3]. Για τους στηριζόμενους καταλύτες σε φορέα SiO_2 η απόδοση των κρυσταλλικών φάσεων βασίστηκε μόνο σε φασματοσκοπικά δεδομένα Raman, που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια. Αντίθετα με τα φάσματα καταλυτών χαμηλής επιφανειακής πυκνότητας, για υψηλή φόρτιση παρατηρήθηκαν επιπρόσθετες κορυφές κρυσταλλικών φάσεων. Ειδικότερα για όλους τους καταλύτες πέραν της μονοστρωματικής κάλυψης παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του MoO_3 ενώ για τα συστήματα υποστηριγμένα σε ZrO_2 και Al_2O_3 ταυτοποιήθηκαν κορυφές που αποδίδονται στην ύπαρξη μεικτών κρυσταλλικών της ενεργού φάσης με το φορέα [$\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ και $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$]. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύονται και από την αντίστοιχη φασματοσκοπική μελέτη Raman των δειγμάτων, όπως αυτή θα συζητηθεί στην συνέχεια του κεφαλαίου.

6.2 *In situ* φασματοσκοπία Raman των υποστηριγμένων μολυβδενικών καταλυτών υπό οξειδωτικές συνθήκες

Η μοριακή δομή των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών ποικίλει μεταξύ των διαφορετικών φορέων και φορτίσεων και εξελίσσεται από μικρές μονομερείς δομές σε μεγαλύτερες μολυβδενικές ομάδες. Η σύσταση της επιφάνειας, η τοπική δομή της διεσπαρμένης μολυβδενικής φάσης, η φόρτιση σε MoO_3 και η φύση του φορέα αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες που πρέπει να καθοριστούν κατά την παρασκευή καταλυτών. Η

ετερογένεια των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών καθιστά αναγκαία την αναζήτηση των μοριακών χαρακτηριστικών και της τοπικής δομής των διαφόρων φάσεων που είναι παρούσες στην επιφάνεια των καταλυτών. Τα φάσματα Raman των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με το περιβάλλον που εκτίθενται οι καταλύτες. Η φασματοσκοπία Raman των καταλυτών κάτω από συνθήκες απουσία υγρασίας μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τους τερματικούς $\text{Mo}=\text{O}$ και γεφυρωτικούς $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ δεσμούς [4-8]. Επιπροσθέτως οι πληροφορίες αυτές εξαρτώνται άμεσα και από τη φόρτιση των καταλυτικών συστημάτων καθώς επίσης από τη θερμοκρασία και αέρια ατμόσφαιρα που τα περιβάλλουν. Στη συνέχεια της παραγράφου θα παρουσιαστούν τα φάσματα για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ κάτω από συνθήκες ροής O_2 και σε θερμοκρασία που διασφαλίζει την απουσία υγρασίας στην επιφάνεια των καταλυτών. Η φασματοσκοπική μελέτη που παρουσιάζεται διαχωρίζεται ανάλογα με το μελετώμενο καταλυτικό σύστημα παραθέτοντας αρχικά την εξέλιξη των φασμάτων Raman σαν συνάρτηση της φόρτισης. Στην συνέχεια γίνεται αναφορά στις καταλυτικές ιδιότητες μόνο των δειγμάτων που προσεγγίζουν τη μονοστρωματική κάλυψη, ενώ στο τέλος γίνεται προσπάθεια συσχέτισης των καταλυτικών αποτελεσμάτων με τη μοριακή δομή.

6.2.1 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$

Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η εξέλιξη των φασμάτων Raman των καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ σαν συνάρτηση της φόρτισης υπό ροή O_2 και σε θερμοκρασία 450°C . Η ισχυρή κορυφή που φαίνεται σε όλα τα φάσματα Raman σε συχνότητα $\sim 620\text{cm}^{-1}$ αποδίδεται στην συνεισφορά του φορέα στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, και συγκεκριμένα

στην μονοκλινική φάση του ZrO_2 [9]. Η κορυφή αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την κανονικοποίηση όλων των φασμάτων Raman με απώτερο στόχο να είναι προφανής η επίδραση της φόρτισης σε ενεργό συστατικό MoO_3 στα δονητικά χαρακτηριστικά των καταλυτών και συγκεκριμένα των Mo – O δεσμών. Όπως καταδεικνύεται από τα φάσματα Raman, με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας, n_s , η σταδιακή κάλυψη της επιφάνειας από διεσπαρμένα MoO_x είδη οδηγεί σε σταδιακή ενίσχυση των κορυφών που αφορούν δονήσεις των MoO_x ειδών συγκρίνοντας με την αντίστοιχη κορυφή της ZrO_2 . Για τον καταλύτη 2MoZr με επιφανειακή πυκνότητα $n_s = 1.7 \text{ Mo/nm}^2$ [φάσμα 6.1(a)], κορυφές που αφορούν δονήσεις της διεσπαρμένης μολυβδενικής φάσης παρατηρούνται σε συχνότητες $820 - 840 \text{ cm}^{-1}$ με ευρύ χαρακτήρα, 988 cm^{-1} (ισχυρή και καλά καθορισμένη) και $\sim 1004 \text{ cm}^{-1}$ (ασθενής). Με σταδιακή αύξηση της φόρτισης του MoO_3 , στα φάσματα 6.1(b) και 6.1(c) των καταλυτών με επιφανειακές πυκνότητες $n_s = 3.8 \text{ Mo/nm}^2$ και $n_s = 5.2 \text{ Mo/nm}^2$ αντίστοιχα, μπορούν να συνοψιστούν οι ακόλουθες παρατηρήσεις: (i) η κορυφή σε συχνότητα 988 cm^{-1} ενισχύεται σε ένταση και σταδιακά μετατοπίζεται σε υψηλότερη συχνότητα (996 cm^{-1})

Σχήμα 6.1: *In situ* φάσματα Raman $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλυτών υπό ροή O_2 και $T=450^\circ\text{C}$
 (a)2MoZr; (b)4MoZr; (c)5.5MoZr; (d1)7MoZr, fresh ; (d2)7MoZr, treated; (e)10MoZr.
 $\lambda_0=488.0\text{nm}$, laser power, $w=30\text{mW}$, spectral slit width, $\text{ssw}=8\text{cm}^{-1}$

στο φάσμα 6.1(c), (ii) η κορυφή σε συχνότητα 1004 cm^{-1} σταδιακά επικαλύπτεται κάτω από την ισχυρή κορυφή των 996 cm^{-1} , (iii) η ευρεία κορυφή στην περιοχή των $820 - 840\text{ cm}^{-1}$ ενισχύεται σε ένταση και σταδιακά μετατοπίζεται στο άνω άκρο του εύρους (840 cm^{-1}). Για τους καταλύτες 7MoZr και 10MoZr με αντίστοιχες επιφανειακές πυκνότητες $n_s = 7.2\text{ Mo/nm}^2$ και $n_s = 10.5\text{ Mo/nm}^2$, παρατηρούνται δύο ισχυρές οξείες κορυφές σε συχνότητες 743 cm^{-1} και 944 cm^{-1} οι οποίες ενισχύονται με αύξηση της φόρτισης και αποδίδονται στην παρουσία μεικτής κρυσταλλικής ένωσης της ενεργού φάσης με το φορέα και συγκεκριμένα της ένωσης $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ [3,9,11]. Ίδια συμπεράσματα είχαν εξαχθεί και από τα φάσματα περίθλασης XRD [3]. Για το φρέσκο δείγμα 7MoZr [σχήμα 6.1(d1)], παρατηρείται μια ασθενής οξεία κορυφή σε συχνότητα 822 cm^{-1} η οποία είναι χαρακτηριστική και αποδίδεται στη συνεισφορά νανοκρυσταλλικού MoO_3 το οποίο δεν ανιχνεύθηκε στα αντίστοιχα φάσματα περίθλασης XRD. Στο σημείο αυτό, αξιόλογο είναι να τονιστεί πως μετά από αλληπάλληλους κύκλους αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αιθανίου προς αιθυλένιο η κορυφή στα 822 cm^{-1} δεν εμφανίζεται στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του δείγματος [σχήμα 6.1(d2)]. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε αναδιασπορά του νανοκρυσταλλικού MoO_3 στην καταλυτική επιφάνεια των δειγμάτων κατά την διεξαγωγή οξειδωαναγωγικών κύκλων αντίδρασης ODH [12].

Για την απόδοση των διακριτών κορυφών των διεσπαρμένων επιφανειακών μολυβδενικών MoO_x ειδών πρέπει να είναι αρχικά γνωστές οι πιθανές μοριακές διαμορφώσεις των ειδών αυτών. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι πιθανές μοριακές διαμορφώσεις των MoO_x διεσπαρμένων ειδών ποικίλουν ανάλογα με την φόρτιση σε MoO_3 και την φύση του φορέα πάνω στον οποίο διασπείρονται. Οι διαμορφώσεις αυτές αποδίδονται σχηματικά στο σχήμα 6.2 και συμπεριλαμβάνουν όλα τα πιθανά διεσπαρμένα είδη που έχουν προταθεί κατά το παρελθόν τόσο από θεωρητικές μελέτες όσο και από πειραματικά αποτελέσματα ερευνητικών δραστηριοτήτων.

Σχήμα 6.2: Πιθανές μοριακές διαμορφώσεις των διεσπαρμένων επιφανειακών MoO_x ειδών. (a) μονομερές είδος με $\text{CN}=4$ (mono-oxo), (b) μονομερές είδος με $\text{CN}=4$ (di-oxo), (c) μονομερές είδος με $\text{CN}=5$ (mono-oxo), (d) διμερές είδος με $\text{CN}=5$, (e) ολιγομερές είδος με $\text{CN}=5$

Για τους $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλύτες, ο διαχωρισμός των κορυφών στην περιοχή των $\sim 1000\text{cm}^{-1}$ σε διακριτά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά στα 985 και 1000cm^{-1} υποδηλώνει το σχηματισμό επιφανειακών ειδών Mo με διαφορετικές τάξεις/μήκη δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$. Όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα που παρουσιάζεται τόσο μεγαλύτερης τάξης είναι ο αντίστοιχος δεσμός [6,7,13-15]. Έτσι, η κορυφή στα 1000cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$ σε απομονωμένα μονομερή είδη MoO_5 , με συμμετρία διαταραγμένης τετραγωνικής πυραμίδας, $\text{O}=\text{Mo}(\text{O}-\text{Zr})_4$. Η κορυφή στα 988cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$ ολιγομερών ειδών MoO_x τα οποία σχηματίζονται μέσω γεφυρώσεων $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ που οδηγούν στην εμφάνιση πρόσθετης ευρείας κορυφής στην περιοχή των 850cm^{-1} εξαιτίας δονήσεων $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ [1,6,9,16]. Η σφαίρα συναρμογής του Mo σε τέτοιου είδους ολιγομερείς ομάδες MoO_x , έχει από πολλούς ερευνητές χαρακτηριστεί ως ένα υψηλής διαταραχής οκτάεδρο [6,9,16]. Βέβαια, για ένα κανονικό οκτάεδρο ο αριθμός συναρμογής για το κεντρικό άτομο του μετάλλου θα πρέπει να είναι 6, ενώ στην περίπτωση των δομικών διαμορφώσεων που προτείνονται στη βιβλιογραφία, ο αριθμός συναρμογής του Mo είναι 5, παραπέμποντας περισσότερο σε [6-9]

πυραμιδική παρά οκταεδρική διάταξη των ατόμων Ο γύρω από το άτομο Mo. Για το λόγο αυτό, η συμμετρία αυτής της ομάδας θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή διαταραχή (με πιθανόν μία κενή θέση συναρμογής ή έναν μεγαλύτερου μήκους ασθενή δεσμό Mo-O αντιδιαμετρικά του τερματικού δεσμού Mo=O), ώστε να προσεγγίσει τη διαμόρφωση οκταέδρου γύρω από το άτομο Mo. Η σταδιακή μετατόπιση της κορυφής Mo=O σε υψηλότερες συχνότητες με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας έχει στο παρελθόν αποδοθεί (σε συνδυασμό με αποτελέσματα χαρακτηρισμού με άλλες τεχνικές) στην σταδιακή δημιουργία μεγαλύτερων πολυμερικών αλυσίδων. Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι η σημαντική εξασθένιση των αγκυρωτικών δεσμών Mo – O – Zr βασιζόμενοι στον κανόνα διατήρησης του σθένους [3,12].

6.2.2 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Για την περίπτωση υποστηριγμένων μολυβδενικών καταλυτών σε φορέα Al_2O_3 δε θα γίνει εκτενής αναφορά στο παρόν εδάφιο όσον αφορά την επίδραση της φόρτισης στα φάσματα Raman των δειγμάτων γιατί ήταν αντικείμενο της διατριβής του κ.Α. Χριστοδουλάκη [3]. Παρόμοια συμπεράσματα με αυτά που προαναφέρθηκαν για τα στηριζόμενα συστήματα σε ZrO_2 εξήχθησαν και για τους $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ καταλύτες, ενώ προσπάθεια συσχέτισης φασματοσκοπικών και καταλυτικών αποτελεσμάτων κατέδειξαν την πιθανότητα ύπαρξης άμορφων διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών με δύο τερματικούς δεσμούς (Σχήμα 6.2.b) [10]. Το αποτέλεσμα της ύπαρξης dioxo δομών συνέκλινε απόλυτα και με βιβλιογραφικές αναφορές του παρελθόντος, χωρίς βέβαια να αποτελεί και την απόλυτη πεποίθηση άλλων αναφορών που πρόκριναν τις monooxo δομές να είναι οι κυρίαρχες για όλα τα μολυβδενικά συστήματα σε οποιοδήποτε καταλυτικό φορέα. Στο κεφάλαιο 7, γίνεται προσπάθεια μελέτης της μοριακής δομής των άμορφων διεσπαρμένων MoO_x ειδών με χρήση συνδυασμένων φασματοσκοπικών τεχνικών *in situ* Raman και *in situ* IR και ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$. Η μελέτη αυτή έχει σα στόχο την αποσαφήνιση της πλέον πιθανής μοριακής διαμόρφωσης (μόνο-όξο ή δι-όξο) για τα MoO_x είδη της που είναι διεσπαρμένα πάνω στο φορέα.

6.2.3 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Για την περίπτωση υποστηριγμένων μολυβδενικών καταλυτών σε φορέα TiO_2 έγινε εκτενής αναφορά στο κεφάλαιο 5 γι' αυτό και στην παρούσα παράγραφο δε θα αναφερθούμε εκτενώς. Θα παρουσιαστούν ανακεφαλαιωτικά τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 5 με σκοπό να γίνει σύγκριση με τους μολυβδενικούς καταλύτες που είναι υποστηριγμένοι σε διαφορετικούς φορείς.

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάστηκε η επίδραση της φόρτισης του MoO_3 στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ υπό ροή O_2 στους 450°C . Συνοπτικά αναφέρουμε τα ακόλουθα: (α) η κορυφή στην περιοχή των $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις τερματικών δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$, (β) η ασθενής – ευρεία κορυφή στην περιοχή $860\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ με κέντρο στα $\sim 925\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις γεφυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Όπως προαναφέρθηκε, σε χαμηλές φορτίσεις MoO_3 , τα κυρίαρχα είδη στην επιφάνεια των καταλυτών είναι απομονωμένα είδη Mo , ενώ η αύξηση στη φόρτιση οδηγεί στην ανάπτυξη ολιγομερών/ πολυμερικών αλυσίδων σε μικρό όμως βαθμό. Έτσι θα μπορούσε να εξηγηθεί η μικρή ενίσχυση της ασθενούς κορυφής των γεφυρωτικών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ δεσμών ($\sim 925\text{ cm}^{-1}$) μέχρι το όριο των $\sim 5\text{ Mo/nm}^2$ που είναι το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης (15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$). Περαιτέρω αύξηση της φόρτισης οδηγεί στο σχηματισμό κρυσταλλικού MoO_3 όπως φαίνεται από τα φάσματα των καταλυτών 21% και 35 % σε MoO_3 . Οι τρεις κορυφές σε συχνότητες 390, 510, 630 cm^{-1} καθώς επίσης και μια ασθενής ευρεία κορυφή στα 790 cm^{-1} αποδίδονται στη συνεισφορά του φορέα της TiO_2 στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των καταλυτών, όπως αυτή παρουσιάστηκε στο σχήμα 5.2.

Είναι γεγονός ότι ανάλογα με τη φύση του φορέα διαφοροποιείται η τοπική δομή της επιφάνειας λόγω διαφορετικής αλληλεπίδρασης της ενεργού φάσης με τον εκάστοτε φορέα [4,6,8,40]. Η αποσαφήνιση των εκάστοτε μοριακών δομών έχει προκύψει από συνδυασμό πειραματικών φασματοσκοπικών δεδομένων καθώς και θεωρητικών μοντέλων. Οι συχνότητες δόνησης δεσμών $\text{Me}-\text{O}$ που λαμβάνονται από τη φασματοσκοπία Raman μπορούν να χρησιμοποιηθούν με σκοπό τον προσδιορισμό του μήκους και της ισχύος του αντίστοιχου δεσμού βάση τον κανόνα διατήρησης σθένους. Σε αντίθεση με τα $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλυτικά συστήματα, είναι αξιόλογο να αναφερθεί το γεγονός της σημαντικής

διαφοροποίησης των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών συναρτήσει της φόρτισης. Στους $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλύτες υπάρχει σημαντική ενίσχυση της κορυφής των $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ διαμορφώσεων με αύξηση της φόρτισης του MoO_3 εξαιτίας της σταδιακής αύξησης του βαθμού πολυμερισμού των επιφανειακών MoO_x ειδών. Εν αντιθέσει, η φασματοσκοπική συμπεριφορά των $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτών διαφέρει σημαντικά ως προς την αντίστοιχη ενίσχυση της κορυφής των $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ δεσμών. Παρατηρείται πως η αύξηση της φόρτισης δεν έχει ως αντίστοιχο αποτέλεσμα τη σημαντική ενίσχυση των κορυφών των $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ δεσμών πιθανότατα λόγω επιλεκτικής δράσης του φορέα TiO_2 στη δημιουργία κυρίως μονομερών μολυβδενικών ειδών κατά την παρασκευή των καταλυτών. Ίδια συμπεράσματα έχουν πρόσφατα δημοσιευθεί για μολυβδενικούς υποστηριγμένους καταλύτες σε φορέα TiO_2 που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο EDF. Μελετώντας κατά την διάρκεια της σύνθεσης τη χημεία της διεπιφάνειας του διαλύματος παρασκευής έγινε ταυτοποίηση των πιθανών μοριακών μολυβδενικών συμπλόκων που επικρατούν στη διεπιφάνεια συναρτήσει της συγκέντρωσης και του pH του διαλύματος. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύθηκαν απόλυτα και από φασματοσκοπική μελέτη Raman των υδατικών διαλυμάτων παρασκευής [17,18].

6.2.4 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης σε φορέα SiO_2 έχουν χαρακτηριστεί από πολλούς ως μια ξεχωριστή κατηγορία καταλυτικών συστημάτων [4,8,19]. Η διαφοροποίηση αυτή έγκειται στην ασθενή αλληλεπίδραση του φορέα SiO_2 με τα εκάστοτε εναποτιθέμενα ενεργά συστατικά. Όπως έχει προαναφερθεί, η μοριακή δομή των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών εξελίσσεται από μονομερείς MoO_4 ή MoO_5 δομές σε μεγαλύτερες $(\text{MoO}_x)_n$ καθώς και κρυσταλλικό MoO_3 με αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας πέραν της μονοστρωματικής κάλυψης. Για τους υποστηριγμένους $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλύτες, παρατηρείται η δημιουργία κρυσταλλικού MoO_3 ακόμα και σε σημαντικά χαμηλές φορτίσεις (σε σχέση με τους άλλους φορείς) εξαιτίας της χαμηλής δραστηριότητας των $\text{Si} - \text{OH}$ ομάδων του φορέα [16,20,21].

Σχήμα 6.4: In situ φάσματα Raman $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλυτών υπό ροή O_2 και $T=500^\circ\text{C}$.
Επίδραση της φόρτισης

Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η εξέλιξη των φασμάτων Raman των $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλυτών με τη φόρτιση κάτω από συνθήκες ροής O_2 και σε θερμοκρασία 500°C . Για τα δύο δείγματα με χαμηλή φόρτιση (1MoSi και 2MoSi), σε συχνότητες 604, 795 και $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην συνεισφορά του φορέα SiO_2 στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά Raman.

Στην περιοχή των $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ μπορούμε να παρατηρήσουμε δύο ισχυρές κορυφές σε συχνότητες 932 και $\sim 985\text{ cm}^{-1}$ καθώς επίσης και μια ασθενή κορυφή στους 910 cm^{-1} που πιθανότατα αποδίδονται σε δονήσεις διακριτών διεσπαρμένων MoO_x ειδών. Με περαιτέρω αύξηση της φόρτισης (7MoSi) τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά που επικρατούν είναι αυτά του κρυσταλλικού MoO_3 . Αξιόλογο είναι να αναφερθεί, πως παρατηρείται η παρουσία κρυσταλλικού MoO_3 ακόμα και σε σχετικά χαμηλές τιμές επιφανειακής πυκνότητας (για το δείγμα 7MoSi, $n_s=3.9\text{ Mo/nm}^2$), γεγονός που καταδεικνύει το χαμηλό όριο μονοστρωματικής κάλυψης εν αντιθέσει με άλλους φορείς. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν απόλυτα με την βιβλιογραφία για τα $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλυτικά συστήματα.

Στην παρούσα διατριβή δεν έχουν μελετηθεί σε μεγάλη έκταση τα $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλυτικά συστήματα. Παρ' όλα αυτά, αναφέρουμε στη συνέχεια μερικά αποτελέσματα από βιβλιογραφικές πηγές που έχουν βασιστεί σε δονητικές μελέτες Raman και IR για τις πιθανές μοριακές διαμορφώσεις που επικρατούν στην επιφάνεια του φορέα SiO_2 . Οι απόψεις στην βιβλιογραφία για τις μοριακές διαμορφώσεις των MoO_x διεσπαρμένων ειδών σε SiO_2 που επικρατούν δε θα μπορούσαμε να πούμε ότι συγκλίνουν απόλυτα. Ωστόσο, αποτελεί κοινή πεποίθηση πως η απουσία $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ γεφυρωτικών δεσμών καταδεικνύει την ύπαρξη κυρίως μονομερών μολυβδενικών δομών στην καταλυτική επιφάνεια [16,20-22]. Το αποτέλεσμα αυτό έχει ενισχυθεί σημαντικά από μελέτες EXAFS που δείχνουν ότι στη σφαίρα συναρμογής υπάρχει σχεδόν πλήρης απουσία $\text{Mo} - \text{Mo}$ γειτόνων στις $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ διαμορφώσεις [20,22]. Επιπροσθέτως, τα EXAFS αποτελέσματα παρουσιάζουν την ύπαρξη κυρίως ενός τερματικού $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμού ενώ ταυτόχρονα η συνύπαρξη των Raman/IR κορυφών σε συχνότητα 986 cm^{-1} και η εμφάνιση δύο κορυφών IR εξαιτίας ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ προκρίνουν την μονοομοιοδομή για τα μονομερή διεσπαρμένα είδη [20-23]. Από την άλλη πλευρά, *in situ* φάσματα Raman αφυδατωμένων $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλυτών έχουν ερμηνευτεί εναλλακτικά. Η παρουσία

ισχυρής οξείας κορυφής σε υψηλότερη συχνότητα ($\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$) έχει αποδοθεί στις δονήσεις $\nu_s(\text{Mo}=\text{O})$ των mono-oxo $\text{O}=\text{Mo}(\text{--O--Si})_4$ διαμορφώσεων ενώ στην περιοχή των $\sim 976\text{--}988 \text{ cm}^{-1}$ σε δονήσεις $\nu_s(\text{Mo}(=\text{O})_2)$ των $(\text{O}=\text{O})_2\text{Mo}(\text{--O--Si})_2$ επιφανειακών δομών. Η αναμενόμενη αντισυμμετρική δόνηση, ν_s , των $\text{Mo}(=\text{O})_2$ δεσμών αποδόθηκε στα αντίστοιχα φάσματα Raman σε έναν “ώμο” που εμφανίζεται λόγω ασυμμετρίας στην περιοχή των $\sim 965\text{--}975 \text{ cm}^{-1}$. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν ενισχυθεί περαιτέρω από DFT μελέτες σε $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλυτικά συστήματα υπολογίζοντας τις θεωρητικά αναμενόμενες κορυφές δόνησης για τα di-oxo $(\text{O}=\text{O})_2\text{Mo}(\text{--O--Si})_2$ μοριακές δομές [25]. Η γνώση των φασματοσκοπικών ιδιοτήτων οξο-αλογονιδίων του μολυβδενίου και η χρήση τους σαν ενώσεις αναφοράς, έχει αποτελέσει σημαντικό εργαλείο για την αντιστοίχιση κορυφών Raman με τις αντίστοιχες δονήσεις. Αρκετά αέρια mono-oxo οξο-αλογονίδια $\text{X}_4\text{Mo}=\text{O}$ έχουν μελετηθεί διεξοδικά και παρουσιάζουν $\text{Mo}=\text{O}$ δονήσεις που ποικίλουν στο εύρος $1008 - 1039 \text{ cm}^{-1}$ με αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του αλογονιδίου ($\text{Cl} < \text{F}$) ενώ ταυτόχρονα για το di-oxo $\text{Br}_2\text{Mo}(=\text{O})_2$ αέριο παρατηρούνται κορυφές σε χαμηλότερες συχνότητες [$\nu_s(\text{Mo}(=\text{O})_2)$ στα 995 cm^{-1} και $\nu_{as}(\text{Mo}(=\text{O})_2)$ στα 970 cm^{-1}] [7]. Πρόσφατα, από τους Lee and Wachs [42] παρουσιάστηκε εκτενής μελέτη καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ με χρήση φασματοσκοπιών *in situ* Raman και *in situ* UV-Vis DRS. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν προκρίνουν σαν πιθανές μοριακές διαμορφώσεις τόσο απομονωμένες $(\text{O}=\text{O})_2\text{Mo}(\text{--O--Si})_2$ di-oxo ενώσεις (συχνότητες δόνησης τερματικών δεσμών στο εύρος $976\text{--}991 \text{ cm}^{-1}$), όσο και mono-oxo $\text{O}=\text{Mo}(\text{--O--Si})_4$ δομές με τη συχνότητα δόνησης του $\text{Mo}=\text{O}$ τερματικού δεσμού να παρατηρείται στους 1020 cm^{-1} . Τα πειραματικά δεδομένα των Lee and Wachs [42] βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις των Bell et al. που προτάθηκαν πρόσφατα στη βιβλιογραφία [43]. Τα αποτελέσματα της DFT μελέτης για τις δονήσεις των τερματικών δεσμών για απομονωμένες MoO_4 di-oxo ενώσεις προβλέπουν $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ δονήσεις σε συχνότητες $995(\nu_s)/977(\nu_{as}) \text{ cm}^{-1}$ ενώ για μονομερής MoO_5 mono-oxo ενώσεις η δόνηση του τερματικού $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμού αναμένεται στο εύρος $1014\text{--}1017 \text{ cm}^{-1}$.

6.2.5 Μονοστρωματικοί καταλύτες

Τα φάσματα Raman που ελήφθησαν για τους υποστηριγμένους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ που προσεγγίζουν το θεωρητικό όριο της μονοστρωματικής κάλυψης υπό συνθήκες ροής O_2 και θερμοκρασία 450°C παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5. Όπως προαναφέρθηκε, τα καταλυτικά συστήματα με όριο κοντά σε αυτό του

Σχήμα 6.5: Μονοστρωματικοί MoO_3 καταλύτες σε φορείς Al_2O_3 (a), ZrO_2 (b), TiO_2 (c), και SiO_2 (d) υπό οξειδωτικές συνθήκες και θερμοκρασία 450°C .

μονοστρώματος, έχουν υπογραμμιστεί στον πίνακα 6.1. Είναι προφανές, πως στα φάσματα Raman όλων των καταλυτών δεν παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές του κρυσταλλικού MoO_3 , γεγονός που πιστοποιεί σαφώς την πολύ καλή διασπορά της ενεργού φάσης πάνω στους φορείς ακόμα και σε σχετικά υψηλές φορτίσεις.

Οι πίνακες 6.2 και 6.3 συνοψίζουν αντίστοιχα τις παρατηρούμενες πειραματικά συχνότητες Raman που αποδίδονται σε δονήσεις Mo – O δεσμών τόσο των απομονωμένων μονομερών όσο και των μεγαλύτερων πολυμερικών $(\text{MoO}_x)_n$ ειδών ενώ ταυτόχρονα συγκεντρώνονται και οι πιθανές προτεινόμενες μοριακές διαμορφώσεις των ειδών αυτών.

Πίνακας 6.2: Σύνοψη φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών και πιθανές μοριακές διαμορφώσεις καταλυτών με χαμηλή φόρτιση

Catalyst	Low Coverage ($n_s < 1.7 \text{ Mo/nm}^2$)		
	Mo =O (cm^{-1})	Mo – O – Mo (cm^{-1})	Possible structures
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	994	850	Isolated, CN=4 (mono-oxo); [Κεφ.7] polymolybdate, CN=5 (low presence)
$\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$	1002	837	Isolated, CN=5 (mono-oxo); [Κεφ.7] polymolybdate, CN=5
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	994	~920	Isolated, CN=4 (mono-oxo ?) [Κεφ.7] Isolated, CN=4 (mono-oxo ?)
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	938/920, 988	830, 875	Isolated, CN=4 [42,44]

Πίνακας 6.2: Σύνοψη φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών και πιθανές μοριακές διαμορφώσεις καταλυτών με φόρτιση στο όριο της μονοστρωματικής κάλυψης

Catalyst	High Coverage (approximate monolayer)		
	Mo =O (cm^{-1})	Mo – O – Mo (cm^{-1})	Possible structures
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1002	855	polymolybdate, CN=5
$\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$	995	851	polymolybdate, CN=5
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	994	~900 – 930	Isolated, CN=4 (mono-oxo) [Κεφ.7] Isolated, CN=5 (mono-oxo) polymolybdate, CN=5 (low presence)
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	938/920, 988	830, 875	Isolated, CN=4 [42,44]

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες, είναι προφανές πως η επιλογή του φορέα/υποστρώματος είναι μια από τις κρίσιμότερες παραμέτρους που πρέπει να μελετηθεί κατά την παρασκευή των καταλυτών. Η εναπόθεση της ενεργού φάσης στην επιφάνεια διαφορετικών φορέων εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του υποστρώματος καθώς επίσης και των οξινοβασικών χαρακτηριστικών του φορέα με αποτέλεσμα η μοριακή δομή των διεσπαρμένων MoO_x ειδών να διαφέρει σημαντικά στα καταλυτικά συστήματα. Έτσι, παρατηρούμε πως τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές φορτίσεις, για όλα τα καταλυτικά συστήματα, η ανομοιογένεια στην μοριακή δομή έγκειται στην ύπαρξη πιθανών διεσπαρμένων δομών με πολλαπλότητα στον αριθμό των τερματικών δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$ καθώς επίσης και στην παρουσία ή μη δομών με γεφυρώσεις $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$. Ταυτόχρονα ο αριθμός συναρμογής της σφαίρας του Mo φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του φορέα, ενώ με τη σειρά του επηρεάζει τη μοριακή δομή των επιφανειακά διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών. Ωστόσο, η συζήτηση για τη μοριακή δομή καταλυτικών συστημάτων πρέπει να συσχετίζεται πάντα με τα αντίστοιχα καταλυτικά αποτελέσματα με σκοπό την διεξαγωγή σχέσεων μοριακής δομής και καταλυτικής ενεργότητας για την εκάστοτε μελετώμενη αντίδραση. Έτσι στην επόμενη

παράγραφο θα γίνει αναφορά στα καταλυτικά αποτελέσματα για τα μονοστρωματικά καταλυτικά συστήματα που ελήφθησαν κατά τη διεξαγωγή της παρούσας μελέτης.

6.3 Καταλυτική αποτελεσματικότητα μονοστρωματικών καταλυτών

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζεται η επίδραση του οξειδίου του μετάλλου του φορέα στα καταλυτικά αποτελέσματα που ελήφθησαν για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου προς αιθυλένιο. Η διαδικασία λήψης των καταλυτικών αποτελεσμάτων περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4 και ήταν ίδια για κάθε δείγμα που εξετάστηκε και παρουσιάζεται εδώ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης που εξετάστηκαν για τα καταλυτικά πειράματα ήταν εν γένει σταθερές και κυμάνθηκαν στο εύρος $420 - 540^\circ\text{C}$ ενώ για την περίπτωση των μολυβδενικών καταλυτών σε φορέα TiO_2 θερμοκρασιακοί περιορισμοί εξαιτίας μετασχηματισμού φάσης του φορέα δεν επέτρεψαν τη λήψη καταλυτικών αποτελεσμάτων πέραν των 500°C . Η επιλογή των συνθηκών χρόνου παραμονής είχε ως σκοπό κάθε φορά τη διατήρηση διαφορικών συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα (μετατροπή αιθανίου $<15\%$) γι' αυτό και οι τιμές του λόγου W/F διαφέρουν για τα εξεταζόμενα δείγματα. Ωστόσο, όλα τα καταλυτικά συστήματα εξετάστηκαν σε ένα τουλάχιστον κοινό W/F το οποίο ήταν 0.28g.s/cm^3 .

Το σχήμα 6.5 παρουσιάζει την εξάρτηση του ρυθμού κατανάλωσης του αιθανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλους τους μονοστρωματικούς καταλύτες στο εύρος των $420 - 540^\circ\text{C}$. Οι συνθήκες αντιδρώντος μίγματος επιλέχθηκαν έτσι ώστε οι συγκρίσεις να γίνουν για χρόνο παραμονής σταθερό με τιμή $\text{W/F}=0.28\text{g.s/cm}^3$. Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί που παρουσιάζουμε έχουν κανονικοποιηθεί με την επιφάνεια των καταλυτών και εκφράζονται ως $\mu\text{mol } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ converted/m}^2\text{s}$. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση των παρατηρούμενων ρυθμών που έχει εκθετική τάση. Επιπλέον σε σχέση με την επίδραση του φορέα παρατηρείται η ακόλουθη αλληλουχία για τους ρυθμούς : $\text{MoSi} < \text{MoTi} < \text{MoAl} < \text{MoZr}$. Ανάλογες διαφοροποιήσεις του ρυθμού με αλλαγή του φορέα έχουν αναφερθεί σε

υποστηριγμένους V_2O_5 καταλύτες για την ODH αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους ($\text{C}_2 - \text{C}_3$) [20,26,27] καθώς επίσης και για την οξείδωση της μεθανόλης [28]. Στα V_2O_5 υποστηριγμένα καταλυτικά συστήματα, τα αποτελέσματα έχουν δείξει έως και τρεις φορές υψηλότερες τιμές ρυθμών, γεγονός που αποδίδεται στην υψηλότερη εγγενή ενεργότητα του V απ'ότι το Mo [18]. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί, συγκρίσιμα αποτελέσματα για μολυβδενικούς υποστηριγμένους καταλύτες σε Al_2O_3 και TiO_2 για την ODH του αιθανίου με αυτά που φαίνονται στο σχήμα 6.5, με την διαφορά ότι οι καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ δείχνουν υψηλότερες τιμές ενεργότητας σε σχέση με τους αντίστοιχους $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [26]. Το προφίλ της μετατροπής με τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 6.6 για όλα τα μονοστρωματικά δείγματα και είναι παραπλήσια αυτού που δείχνουν οι ρυθμοί στο Σχήμα 6.5. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί πως για κάθε μελετώμενη θερμοκρασία η μετατροπή του αιθανίου για τον $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ μονοστρωματικό καταλύτη παρουσιάζει υψηλότερες τιμές μετατροπής, η οποία ανέρχεται ~20% για θερμοκρασία 540°C .

Σχήμα 6.5: Εξάρτηση ρυθμού της αντίδρασης ($\mu\text{mol C}_2\text{H}_6 \text{ converted/m}^2\text{s}$) από την θερμοκρασία για τους μονοστρωματικούς καταλύτες

Σχήμα 6.6: Εξάρτηση μετατροπής του αιθανίου από την θερμοκρασία για τους μονοστρωματικούς καταλύτες

Μελετήθηκε επιπροσθέτως η σχέση εκλεκτικότητας/μετατροπής για όλα τα καταλυτικά συστήματα στο εύρος $420 - 540^\circ\text{C}$ και για μια σειρά συνθηκών χρόνων παραμονής στο εύρος $0.05 - 1.35\text{g.s/cm}^3$ ανάλογα με τον καταλύτη. Το Σχήμα 6.7 παρουσιάζει την εξάρτηση της εκλεκτικότητας προς παραγόμενο αιθυλένιο από τη μετατροπή του αιθανίου σε θερμοκρασία 500°C τιμές W/F που οδηγούν στις αντίστοιχες μετατροπές για κάθε καταλύτη. Ο μονοστρωματικός $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλύτης παρουσιάζει μια πολύ χαμηλή καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία μονοστρωματικά δείγματα. Για τους μονοστρωματικούς μολυβδενικούς καταλύτες σε φορέα Al_2O_3 και TiO_2 παρατηρούμε μονότονη μείωση της εκλεκτικότητας σε αιθυλένιο με αύξηση της μετατροπής. Το δείγμα σε φορέα Al_2O_3 παρουσιάζει σε κάθε τιμή μετατροπής τις υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας. Ο καταλύτης σε φορέα ZrO_2 παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά, καθότι η εκλεκτικότητά του προς C_2H_4 είναι σχεδόν σταθερή αυξανόμενης της μετατροπής. Αποτέλεσμα αυτού είναι να παρουσιάζει υψηλές τιμές εκλεκτικότητας σε μεγάλες μετατροπές.

Σχήμα 6.7: Εξάρτηση εκλεκτικότητας C_2H_4 από την μετατροπή του C_2H_6 σε θερμοκρασία 500°C

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στη συμπεριφορά της εκλεκτικότητας στα παραπροϊόντα της ODH του αιθανίου. Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάστηκε η εξάρτηση όλων των προϊόντων της ODH αντίδρασης συναρτήσει της μετατροπής για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. Όπως παρατηρήθηκε, η εκλεκτικότητα προς C_2H_4 καθώς επίσης και προς CO_x εξαρτάται άμεσα τόσο από τη φόρτιση σε ενεργό συστατικό όσο και από τα επίπεδα μετατροπής. Μάλιστα, φαίνεται πως η σχέση μεταξύ φόρτισης – μετατροπής – εκλεκτικότητας μπορεί να συμβάλει στην κατανόηση του μηχανισμού της ODH αντίδρασης αλκανίων. Η ίδια συμπεριφορά για τη σχέση εκλεκτικότητας σε CO_x με τη μετατροπή είχε παρατηρηθεί και για τα $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλυτικά συστήματα, όπως αυτά παρουσιάζονται στη διδακτορική διατριβή του Α. Χριστοδουλάκη [3,10,12], και συγκλίνουν στις εξής παρατηρήσεις: (α) με αύξηση της μετατροπής του αιθανίου παρατηρείται αύξηση της εκλεκτικότητας προς CO_x , (b) η εκλεκτικότητα προς CO δείχνει να εξαρτάται άμεσα από τα επίπεδα της εκλεκτικότητας του αιθυλενίου και συγκεκριμένα φαίνεται να προέρχεται από δευτερεύουσες αντιδράσεις καύσεως

του επιθυμητού C_2H_4 και (c) η παραγωγή CO_2 οφείλεται κατά κύριο λόγο στην μη εκλεκτική μετατροπή του αιθανίου από ακάλυπτες θέσεις και κέντρα του φορέα. Συνδυάζοντας αυτές τις παρατηρήσεις με τα αποτελέσματα που προαναφέρθηκαν (Σχήμα 6.7) γίνεται φανερό πως η παρουσία σταθερών επιπέδων εκλεκτικότητας στην περίπτωση των $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλυτών είναι άμεσα συνυφασμένη με την πιθανή παρουσία πιο “εκλεκτικών” μολυβδενικών κέντρων για τη μετατροπή του αιθανίου ή “μη εκλεκτικών” κέντρων για την περαιτέρω καύση του αιθυλενίου σε CO_x .

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η εξάρτηση των φαινόμενων ρυθμών TOF (TOF: ρυθμός κατανάλωσης αιθανίου ανά άτομο Mo) από τη θερμοκρασία με τη μορφή διαγραμμάτων Arrhenius. Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius, εκφρασμένα ως ο $\ln\text{TOF}$ συναρτήσει του $1/T$, για τους MoO_3 καταλύτες υποστηριγμένους στους τέσσερις διαφορετικούς φορείς και φόρτιση πλησίον της μονοστρωματικής κάλυψης. Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων αυτών ήταν $420 - 540^\circ\text{C}$ και ο χρόνος παραμονής ήταν σταθερός για όλα τα δείγματα $W/F=0.28\text{g.s/cm}^3$. Σε κάθε θερμοκρασία οι ρυθμοί TOF ακολουθούν σειρά: $\text{MoZr} > \text{MoAl} > \text{MoTi} > \text{MoSi}$. Οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν από τις κλίσεις στα διαγράμματα Arrhenius, είχαν ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά: $E_a(\text{MoZr})=88\text{kJ/mol} < E_a(\text{MoAl})=97\text{kJ/mol} < E_a(\text{MoTi})=125\text{kJ/mol} < E_a(\text{MoSi})=278\text{kJ/mol}$. Η έλλειψη περισσότερων των δύο σημείων για την περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη σε φορέα SiO_2 οφείλεται στις χαμηλές – μη μετρήσιμες τιμές μετατροπής αιθανίου, γι’ αυτό η ενέργεια ενεργοποίησης του συγκεκριμένου δείγματος αναφέρεται μόνο ενδεικτικά. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά των παρατηρούμενων ρυθμών και των ενεργειών ενεργοποίησης για τα δείγματα σε διαφορετικό φορέα είναι γιατί η αύξηση της καταλυτικής αποτελεσματικότητας συνεπάγεται μεγαλύτερη ικανότητα διάσπασης του C – H δεσμού (ρυθμορυθμιστικό βήμα) το οποίο με τη σειρά του συνεπάγεται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης για το συγκεκριμένο βήμα [29].

Σχήμα 6.8: Διαγράμματα Arrhenius για τους μονοστρωματικούς καταλύτες για χρόνο παραμονής $W/F=0.28\text{g.s/cm}^3$

6.4. Επί των ενεργών κέντρων. Σχέσεις δομής – ενεργότητας/επίδραση του φορέα

Τα δεδομένα καταλυτικής αποτελεσματικότητας – ενεργότητας που ελήφθησαν για τα δείγματα μονοστρωματικών MoO_3 καταλυτών σε φορείς TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 και SiO_2 συγκλίνουν με τον γενικότερα αποδεκτό μηχανισμό που ακολουθούν για την αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους [32]. Στην βιβλιογραφία υποστηρίζεται πως η αντίδραση ODH αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους πάνω από καταλύτες οξειδίων πραγματοποιείται μέσω ενός μηχανισμού Mars-van Krevelen οξειδοαναγωγικού τύπου [4,33,34].

Σχήμα 6.9: Προτεινόμενος μηχανισμός για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου σε αιθυλένιο

* Ασθενώς ροφημένα ενδιάμεσα χημικά είδη στην καταλυτική επιφάνεια

Κατά το μηχανισμό αυτό στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης περιλαμβάνεται πλεγματοειδές οξυγόνο που κατά γενική ομολογία συμμετέχει στο ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης. Επίσης στα στάδια αυτά, δημιουργούνται ασθενώς ροφημένα ενδιάμεσα χημικά είδη. Η εξακρίβωση της φύσης του πλεγματοειδούς οξυγόνου που συμμετέχει στην ενεργοποίηση του δεσμού C – H αποτελεί μέχρι και σήμερα θέμα προς συζήτηση και περαιτέρω έρευνα. Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκαν καταλύτες MoO_3 υποστηριγμένοι σε διαφορετικούς φορείς με καλύψεις που βρίσκονται κοντά στο όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Όπως έχουν δείξει τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, η μοριακή δομή των επιφανειακά διεσπαρμένων MoO_x ειδών των στηριζόμενων καταλυτικών συστημάτων συγκλίνει στην παρουσία μονο-οξο τόσο μονομερών όσο και πολυμερικών δομών για κάθε καταλυτικό σύστημα (εκτός των $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ καταλυτών) ενώ η παρουσία Mo-O-Mo γειτονικών διαμορφώσεων καταδεικνύει την επιλεκτική δημιουργία πολυμερικών δομών ανάλογα με το φορέα που διασπείρεται η ενεργός φάση. Έτσι,

συσχετίσεις μοριακής δομής και καταλυτικής ενεργότητας, όσον αφορά το πλεγματοοξύ, πρέπει να γίνουν με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των Mo=O , Mo-O-Mo και Mo-O-Support (Zr , Al , Ti , Si) δεσμών στα καταλυτικά αποτελέσματα. Επίδραση των καταλυτικών αποτελεσμάτων από ακάλυπτες θέσεις του φορέα ή από κρυσταλλική φάση MoO_3 του ενεργού συστατικού είναι αμελητέα εξαιτίας της μονοστρωματικής φύσης των καταλυτών.

Η εξέταση της συνεισφοράς τερματικών Mo=O δεσμών στην καταλυτική αποτελεσματικότητα έχει κατά το παρελθόν διερευνηθεί. Οι πλειονότητα των αναφορών συγκλίνουν στο αποτέλεσμα της μη εκλεκτικής συνεισφοράς των δεσμών αυτών στο ρυθμορυθμιστικό βήμα τόσο για την αντίδραση της οξείδωσης της μεθανόλης όσο και για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου προς αιθυλένιο από καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ωστόσο, πρέπει να αξιολογηθεί με προσοχή και η άποψη πως δεσμοί Mo=O περιλαμβάνονται στο ενδιάμεσο και σημαντικό στάδιο της ενεργοποίησης του C-H δεσμού για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου από $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλύτες. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που παρουσιάσαμε στο κεφάλαιο 5 για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ για τη μελέτη της αναγωγής των τερματικών Mo=O δεσμών, όπως προέκυψε από φασματοσκοπική μελέτη Raman, κατέδειξαν την συμμετοχή των Mo=O δεσμών σε δευτερεύουσες αντιδράσεις καύσεως είτε του αιθανίου είτε του παραγώμενου αιθυλενίου.

Η πιθανή παρουσία ανομοιογένειας στον αριθμό των τερματικών δεσμών ανά άτομο ενεργού μετάλλου (π.χ. mono-oxo ή di-oxo δομές) θα μπορούσε να αποτελέσει σημαντική παράμετρο που πρέπει να διερευνηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό για την εξαγωγή σχέσεων μεταξύ μοριακής δομής και ενεργότητας των καταλυτών. Όπως καταδεικνύεται από τα αποτελέσματα της διερεύνησης της μοριακής δομής των καταλυτών με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ και σε συνδυασμό με φασματοσκοπικές τεχνικές Raman και FTIR, δομές με ένα τερματικό δεσμό ανά άτομο Mo (mono-oxo) είναι αυτές που κυριαρχούν τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλότερες φορτίσεις κοντά στο όριο του θεωρητικού μονοστρώματος (βλ. Κεφάλαιο 7). Επιπλέον, για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ η παρουσία γεφυρώσεων Mo-O-Mo θα μπορούσε να εξηγήσει την σημαντική διαφορά στην καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών αυτών σε σχέση με τους καταλύτες σε φορέα TiO_2 , που δεν παρουσιάζουν τέτοιου είδους γεφυρώσεις, παρ' όλα αυτά δε θα μπορούσε να εξηγήσει τις μεταξύ τους καταλυτικές

διαφορές. Έτσι, ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων για τη μοριακή δομή με την παρατηρούμενη διαφορά των καταλυτικών ενεργοτήτων για όλα τα συστήματα καταδεικνύει την αδυναμία ενίσχυσης της θεωρίας ότι το ενεργό κέντρο για την ODH του αιθανίου θα πρέπει να σχετίζεται είτε με δεσμούς $\text{Mo}=\text{O}$ είτε με δεσμούς $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$.

Εν' αντιθέσει, η σημασία των αγκυρωτικών δεσμών $\text{Mo} - \text{O} - \text{Support}$ έχει στο παρελθόν εκτενώς διερευνηθεί για αντιδράσεις καταλυτικής οξειδωσης από υποστηριγμένους καταλύτες οξειδίων μετάλλων. Οι τιμές των TOFs για στηριζόμενους βαναδικούς καταλύτες παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από το οξείδιο του φορέα στο οποίο έχουν διεσπαρεί και μπορούν να αλλάζουν μέχρι και 50 φορές. (titania>ceria>zirconia>niobia>alumina>silica) [35,36]. Με χρήση φασματοσκοπίας Raman βρέθηκε ότι οι ρυθμοί TOF δεν ανταποκρίνονται σημαντικά με αλλαγή της έντασης των $\text{V}=\text{O}$ τερματικών δεσμών. Τα συμπεράσματα αυτά ενισχύονται από φασματοσκοπικές μελέτες Raman καταλυτικών συστημάτων που έχουν σαν προωθητές K. Οι σημαντικές διαφορές στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά σχετίζονται άμεσα με την επιμήκυνση των τερματικών δεσμών τύπου $\text{Me}=\text{O}$ όπως παρουσιάζεται σε πρόσφατες πειραματικές [37] αλλά και θεωρητικές μελέτες με χρήση DFT [38,39]. Επιπλέον, τονίζεται η σπουδαιότητα των αγκυρωτικών δεσμών $\text{V} - \text{O} - \text{Support}$ στο ρυθμορυθμιστικό βήμα απορρίπτοντας την υπόθεση για εκλεκτική συμμετοχή των τερματικών δεσμών σε αυτό. Επίσης, για τις περιπτώσεις των μη εκλεκτικών διαδρομών των ενδιάμεσων αιθοξειδίων σε προϊόντα καύσεως CO_x , ο παράγοντας ο οποίος καθορίζει σημαντικά την εκλεκτικότητα των συστημάτων είναι το πόσο ισχυρή θα είναι η ρόφηση – σύνδεση του παραγόμενου αιθυλενίου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.

Επιπροσθέτως, η επίδραση του φορέα στην αποτελεσματικότητα καταλυτικών συστημάτων έχει εκτενώς μελετηθεί [4,6,19,33,40]. Ωστόσο, πρόσφατες συστηματικές μελέτες έχουν συγκλίνει στο αποτέλεσμα πως η καταλυτική ενεργότητα παρουσιάζει αντίστροφη συσχέτιση με την ηλεκτραρνητικότητα κατά Sanderson του κατιόντος του φορέα, για στηριζόμενους V_2O_5 καταλύτες στην αντίδραση της εκλεκτικής οξειδωσης της μεθανόλης [44]. Αντίστοιχη συσχέτιση της καταλυτικής ενεργότητας με την ηλεκτραρνητικότητα κατά Sanderson βρέθηκε και για τους μελετώμενους μονοστρωματικούς καταλύτες MoO_3 [40] και παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.10. Έτσι, η επίδραση του φορέα φαίνεται να αποτελεί ένα

φαινόμενο υποκαταστάτου (ligand effect) που σχετίζεται με την ηλεκτραρνητικότητα του κατιόντος M του φορέα, η μείωση της οποίας αυξάνει την βασικότητα του καταλυτικά ενεργού οξυγόνου του αγκυρωτικού δεσμού $\text{Me} - \text{O} - \text{Support}$ αυξάνοντας την ενεργότητα για οξειδοαναγωγικές δράσεις. Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις που φαίνονται στο σχήμα 6.10 οφείλονται στο γεγονός ότι οι ρυθμοί TOF's αιθανίου δεν ελέγχονται εξολοκλήρου μόνο από την εγγενή ενεργότητα των ενεργών κέντρων. Η διαθεσιμότητα και η προσβασιμότητα των ενεργών κέντρων αποτελούν έναν από τους σημαντικούς επιπρόσθετους παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την παρατηρούμενη καταλυτική αποτελεσματικότητα. Επιπλέον, η πιθανή ετερογένεια των διεσπαρμένων MoO_x ειδών, δηλαδή η ύπαρξη αφενός MoO_4 ή MoO_5 μονομερών με ένα ή δύο τερματικούς δεσμούς $\text{Mo}=\text{O}$ και αφετέρου $(\text{MoO}_x)_n$ πολυμερών, μπορεί να οδηγήσει σε ανομοιογένεια αγκυρωτικών $\text{Mo} - \text{O} - \text{Support}$ δεσμών (διαφορετικές τάξεις αλλά και διαφορετικό αριθμό αγκυρωτικών δεσμών ανά άτομο Mo).

Σχήμα 6.10: TOF's αιθανίου (500°C) σαν συνάρτηση της ηλεκτραρνητικότητας κατά Sanderson του κατιόντους του φορέα για τους μονοστρωματικούς καταλύτες

6.5 Συμπεράσματα

Εξετάσθηκε η επίδραση του φορέα/υποστρώματος για μονοστρωματικούς μολυβδενικούς καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, και $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ στα δομικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά τους. Από τις φασματοσκοπικές μετρήσεις διαπιστώθηκε η ισχυρή εξάρτηση των σχηματιζόμενων επιφανειακών MoO_x ειδών από το φορέα καθώς παρατηρήθηκε ευρεία γκάμα δομικών διαμορφώσεων για τους διαφορετικούς καταλύτες, που περιλαμβάνει μονομερείς μολυβδενικές μοάδες MoO_4 ή MoO_5 καθώς και μεγαλύτερες πολυμερικές δομές που συνδέονται μέσω γεφυρώσεων $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Η αποτίμηση της καταλυτικής αποτελεσματικότητας των μονοστρωματικών δειγμάτων ανέδειξε την ισχυρή επίδραση του φορέα στην εγγενή ενεργότητα των καταλυτών. Οι μελετώμενοι μονοστρωματικοί καταλύτες παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στις καταλυτικές τους ιδιότητες. Σε ότι αφορά την ενεργότητά τους, αυτή βρέθηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το μονοστρωματικό καταλύτη υποστηριγμένο σε φορέα ZrO_2 . Επιπροσθέτως, για τον καταλύτη σε φορέα ZrO_2 παρατηρήθηκε μια σταθερή εξάρτηση της εκλεκτικότητας προς C_2H_4 από τη μετατροπή, εν αντιθέσει με τους υπόλοιπους καταλύτες οι οποίοι παρουσίασαν μονότονη μείωση της εκλεκτικότητας με αυξανόμενη μετατροπή. Έτσι η ισχυρή εξάρτηση των καταλυτικών αποτελεσμάτων από τη φύση του υποστρώματος αναδεικνύει τη σπουδαιότητα των αγκυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{φορέα}$ στην ενεργότητά τους. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από τη συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ της ενεργότητας των καταλυτών, εκφρασμένη ως ρυθμός κατανάλωσης αιθανίου ανά άτομο Mo , με την ηλεκτραρνητικότητα κατά Sanderson του κατιόντος του φορέα. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η φύση του φορέα καθώς και το πλήθος των αγκυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{φορέα}$ αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που ελέγχουν την εκλεκτική και ταυτόχρονα αποτελεσματική λειτουργία των καταλυτών για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου προς αιθυλένιο.

Βιβλιογραφία 6

- [1] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia and A. T. Bell, Journal of Catalysis, 189, 2000, 421
- [2] M.C. Abello, M.f. Gomez, O. Ferretti, Appl. Catal.A: General 207 (2001) 421
- [3] Α.Ε. Χριστοδουλάκης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005
- [4] J. L. G. Fiero, “Metal Oxides, Chemistry and Applications”, Taylor & Francis, 2006
- [5] B. M. Weckhuysen, Phys. Chem. Chem. Phys, 5, 2003, 4351
- [6] G. Mestl, T. K. K. Srinivasan, Catal. Rev. Sci. Eng. 40(4) (1998) 451
- [7] G. Busca, Journal of Raman Spectroscopy, 33, 2002, 348
- [8] E. L. Lee and I.E Wachs, J.Phys. Chem. C, 111, 2007, 14410
- [9] S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 10059
- [10] A. Christodoulakis, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, Journal of Catalysis 242 (2006) 16
- [11] Auray, M.; Querton, M.; Tarte, P. Acta Crystallogr. 1986, C42, 257
- [12] A.Christodoulakis, S.Boghosian, J.Catal. 260 (2008) 178
- [13] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds, 6th ed. Wiley – Interscience , New York, 2009
- [14] Richard L. McCreery, Raman Spectroscopy of Chemical Analysis, Wiley – Interscience, 200
- [15] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, Handbook of Spectroscopy, WILEY-VCH, 2003
- [16] H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10897
- [17] G. Tsilomelekis, A. Tribalis, A.G. Kalampounias, S. Boghosian, G. D. Panagiotou, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Studies in Surface Science and Catalysis, 175, 2010, 613
- [18] G.D.Panagiotou, T Petsi, K. Bourikas, A.G. Kalampounias, S.Boghosian, C. Kordulis, A. Lycourghiotis,

- [19] Umit. S. Ozkan, Design of Heterogeneous Catalysts: New Approaches based on Synthesis, Characterization and Modeling, WILEY-VCH, 2009
- [20] M. de Boer, A.J. van Dillen, D.C. Koningsberger, J.W. Geus, M.A. Vuurman, and I.E. Wachs, Catal. Lett. 11, 1991, 227
- [21] R. Radhakrishnan, C. Reed, S.T. Oyama, M. Seman, J.N. Kondo, K. Domen, Y. Ohminami, and K. Asakura, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8519
- [22] M. Cornac, A. Janin, and J.C. Lavalley, Polyhedron 5, 1986, 183
- [23] M. de Boer, Ph.D. dissertation, Universiteit Utrecht, The Netherlands, 1992
- [24] E. L. Lee, I. E. Wachs, Journal of Catal., Vol. 258, 2008, 103
- [25] K. Hamaroui, S Cristol, E. Payen, J-F. Paul, Journal of Molecular structure : THEOCHEM 903, 2009, 73
- [26] E. Heracleous, M. Machli, A.A. Lemonidou and I.A. Vasalos, J. Mol. Catal. A: Chem. 232, 2005, 29
- [27] A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell and E. Iglesia, J. Catal. 181, 1999, 205
- [28] L.J. Burcham, M. Badlani and I.E. Wachs, J. Catal. 203, 2001, 104
- [29] E.A. Mamedov and V.C. Corberán, Appl. Catal. A 127, 1995, 1
- [30] D.S. Kim, I.E. Wachs and K. Segawa, J. Catal. 146, 1994, 268
- [31] H. Hu and I.E. Wachs, J. Phys. Chem. 99, 1995, 10911
- [32] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B 106, 2002, 5421
- [33] Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley – VCH, 2008
- [34] Haber, J., Oxidation of hydrocarbons. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5. Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J., Eds. Wiley, VCH, 1997
- [35] M.A. Banares, Catal. Today 51, 1999, 319
- [36] I.E. Wachs, Catal. Today, 27, 1996, 437
- [37] J. Due-Hansen, S. Boghosian, A. Kustov, P.r Fristrup, G. Tsilomelekis, K. Ståhl, C. Hviid Christensen, R. Fehrmann, Journal of Catal., 251, 2007, 459
- [38] Si-Ahmed, H., Calatayud, M., Minot, C., Lozano-Diz, E., Lewandowska, A.E., Bañ ares, M.A., Catal. Today 126, 2007, 96

- [39] A.E. Lewandowska, M. Calatayud, E. Lozano-Diz, C. Minot, M.A. Banares, Catalysis Today 139,2008, 209
- [40] G. Tsilomelekis, A. Christodoulakis and S. Boghosian, Catal. Today, 127, 2007, 139
- [41] H. Tian, C. A. Roberts and I. E. Wachs, J. Phys. Chem. C 114, 2010, 14110
- [42] E. L. Lee and I. E. Wachs, J. Phys. Chem. C, 111, 2007, 14410
- [43] S. Chempath, Y. Zhang, A.T. Bell, J. Phys. Chem. C, 111, 2007, 1291
- [44] I.E. Wachs, Catal. Today 100, 2005, 79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Μοριακή Δομή και Ισοτοπική Υποκατάσταση

Εισαγωγή Κεφαλαίου

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα διεσπαρμένα μολυβδενικά είδη $[(\text{MoO}_x)_n]$ υποστηριγμένα σε οξειδικούς φορείς συγκαταλέγονται μεταξύ των αποτελεσματικότερων καταλυτικών συστημάτων για μια πληθώρα χημικών αντιδράσεων όπως η μετάθεση ολεφινών, η οξειδωτική αφυδρογόνωση αλκανίων χαμηλού μοριακού βάρους (ODH) καθώς και επίσης η εκλεκτική αναγωγή των NO_x με χρήση NH_3 κλπ. Η σύσταση και η τοπική δομή της επιφάνειας των καταλυτών, η φύση και ο χαρακτήρας του υποστρώματος / φορέα, η φόρτιση σε ενεργό μολυβδενική φάση καθώς επίσης και η μέθοδος παρασκευής είναι μια σειρά από παραμέτρους που επηρεάζουν εν γένει τη μοριακή δομή των καταλυτικών συστημάτων καθώς επίσης άμεσα και την εκλεκτικότητα των καταλυτών. Η μοριακή δομή των ένυδρων διεσπαρμένων μεταλλοξειδίων πάνω σε διάφορους φορείς έχει καθοριστεί τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιώντας πληθώρα φασματοσκοπικών τεχνικών όπως: Raman, IR, UV-Vis, solid state NMR και EXAFS/XANES. Όλες οι μελέτες συγκλίνουν στο αποτέλεσμα πως οι μοριακή δομή των διεσπαρμένων ειδών της καταλυτικά ενεργού φάσης πάνω σε φορείς κάτω από ένυδρες συνθήκες είναι αρκετά όμοια μ' αυτή που παρουσιάζεται σε υδατικά διαλύματα των μεταλλοξειδίων σε ίδιο pH.

Επιπλέον, η μοριακή δομή των καταλυτικών συστημάτων αποκρίνεται άμεσα στις αλλαγές του περιβάλλοντος που θα εκτεθούν. Κάτω από συνθήκες αντίδρασης η πλειονότητα των καταλυτών βρίσκονται απουσία υγρασίας με αποτέλεσμα η μοριακή τους δομή να διαφέρει σημαντικά από αυτή των ενυδατωμένων καταλυτικών συστημάτων. Έτσι, είναι πλέον αποδεκτό, πως ο χαρακτηρισμός καταλυτικών συστημάτων πρέπει να πραγματοποιείται κάτω από πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Τα τελευταία χρόνια δομικές πληροφορίες για τη μοριακή δομή των διεσπαρμένων ειδών κάτω από συνθήκες αντίδρασης έχουν ληφθεί χρησιμοποιώντας *in situ* φασματοσκοπικές τεχνικές για πλειάδα καταλυτικών συστημάτων. Από τις τεχνικές UV-Vis, solid state NMR και EXAFS/XANES έχει καθοριστεί ο αριθμός συναρμογής ατόμων O του κατιόντος του μετάλλου (π.χ. MO_4 , MO_5 ή MO_6) καθώς επίσης και η παρουσία πιθανών M–O–M δομικών διαμορφώσεων.

Η μοριακή δομή των υποστηριγμένων μολυβδενικών καταλυτικών συστημάτων εξελίσσεται από μονομερείς μοριακές δομές σε χαμηλές φορτίσεις σε μεγαλύτερες πολυμερικές MoO_x δομές αυξανόμενης της φόρτισης. Ανάλογα της φύσης του φορέα – υποστρώματος έχει παρατηρηθεί η δημιουργία μεικτών κρυσταλλικών δομών (π.χ. $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [8], $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ [5,9]) όταν η φόρτιση σε ενεργό συστατικό ξεπεράσει το όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Το είδος της κρυσταλλικής φάσης που σχηματίζεται για καλύψεις πέραν της μονοστρωματικής εξαρτάται ιδιαίτερα από τις συνθήκες πύρωσης. Η παρουσία ετερογένειας στα διεσπαρμένα μολυβδενικά είδη καθιστά αναγκαία τη συστηματική μελέτη τέτοιων συστημάτων με σκοπό την εξαγωγή σχέσεων μεταξύ των δομικών και ταυτόχρονα των καταλυτικών ιδιοτήτων. Αναπάντητα ερωτήματα, όπως εάν τα επιφανειακά μολυβδενικά είδη είναι διεσπαρμένα σε διάταξη τετραγωνικής πυραμίδας $\text{O}=\text{Mo}(\text{--O--M})_4$ (αριθμός συναρμογής 5), ή σαν τετράεδρα με ένα τερματικό δεσμό $\text{O}=\text{Mo}(\text{--O--M})_3$ (μονο-όξο) ή με δύο τερματικούς δεσμούς $(\text{O=})_2\text{Mo}(\text{--O--S})_2$ (S= μέταλλο του φορέα) υπάρχουν μέχρι και σήμερα και αποτελούν αντικείμενο έρευνας και αντιπαράθεσης. Αν και έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη πρόοδος στο να διασαφηνιστεί η μοριακή δομή διεσπαρμένων οξειδίων σε SiO_2 (τα αποτελέσματα συγκλίνουν στην ύπαρξη τόσο μονο-όξο όσο και δι-όξο δομές) από μελέτες DFT και συνδυασμός φασματοσκοπικών τεχνικών, πληροφορίες για τον πλήρη καθορισμό των επιφανειακών ειδών σε άλλους κοινούς φορείς (π.χ. Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) είναι ελλιπείς εξαιτίας της μεγάλης διασποράς με άμεσο αποτέλεσμα την συνύπαρξη μονομερών ειδών και μεγαλύτερων πολυμερικών ομάδων.

Οι φασματοσκοπίες Raman και IR συγκαταλέγονται μεταξύ των ισχυρών τεχνικών χαρακτηρισμού για καταλυτικά συστήματα που παρέχουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες. Ο συνδυασμός των δονητικών φασματοσκοπιών Raman και IR με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικά ισχυρό εργαλείο για διάκριση μεταξύ μονο-όξο και πολύ-όξο διαμορφώσεων των διεσπαρμένων MoO_x ειδών. Ο αντικειμενικός στόχος του κεφαλαίου αυτού είναι η διερεύνηση και αποσαφήνιση της μοριακής δομής των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών σε φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 και TiO_2 με χρήση φασματοσκοπίας Raman, φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) καθώς επίσης και ισοτοπικής εναλλαγής με $^{18}\text{O}_2$ κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες.

7.1. In situ φάσματα Raman των οξειδικών καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ υπό ροή $^{16}\text{O}_2(\text{g})$

Για τα δείγματα καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ με φορτίσεις 5 και 15% κ.β. ελήφθησαν *in situ* φάσματα Raman σε συνθήκες O_2 και σε θερμοκρασία 450°C . Οι επιφανειακές πυκνότητες για τα δύο δείγματα ήταν 1.1 και 3.9 Mo/nm^2 αντίστοιχα, ενώ το θεωρητικό όριο της μονοστρωματικής κάλυψης για μολυβδενικούς καταλύτες υποστηριγμένους σε Al_2O_3 είναι $\sim 5 \text{ Mo/nm}^2$ [1-4]. Στο σχήμα 7.1 παρουσιάζονται η εξέλιξη στα φάσματα Raman για τις δύο διαφορετικές φορτίσεις κάτω από συνθήκες ροής O_2 και θερμοκρασία 450°C . Στο φάσμα του δείγματος 5MoAl με επιφανειακή πυκνότητα $n_s=1.1 \text{ Mo/nm}^2$ εμφανίζεται μια ισχυρή οξεία κορυφή στα 994 cm^{-1} και μια ευρεία ασθενής κορυφή στα $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$. Σύμφωνα με αρκετές μελέτες, τα κυρίαρχα είδη για χαμηλές φορτίσεις σε φορέα Al_2O_3 είναι κυρίως απομονωμένα είδη Mo (monomeric Mo sites) ενώ ταυτόχρονα έχει παρατηρηθεί και η δημιουργία μικρών πολυμερικών μολυβδενικών ομάδων (polymeric $[(\text{MoO}_x)_n]$ sites) [4,5]. Έτσι, η κορυφή στα 994 cm^{-1} έχει αποδοθεί σε δονήσεις τερματικών δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$ ενώ η κορυφή στα $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ σε δονήσεις γεφυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ των πολυμερικών διαμορφώσεων.

Αυξανόμενης της φόρτισης παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά Raman του καταλύτη 15MoAl οι οποίες συνοψίζονται ως εξής: προοδευτική μετατόπιση της κορυφής $\text{Mo}=\text{O}$ από τα 994 στα 1002 cm^{-1} και μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες της κορυφής $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ στα 855 cm^{-1} με παράλληλη αύξηση στη σχετική της ένταση. Η μετατόπιση της κορυφής του τερματικού δεσμού αυτή έχει αποδοθεί σε προηγούμενες μελέτες στην συνεισφορά κυρίως τερματικών δεσμών των πολυμερικών $[(\text{MoO}_x)_n]$ ομάδων στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά δειγμάτων με υψηλότερη φόρτιση, γεγονός που ενισχύεται από την ταυτόχρονη ενίσχυση της κορυφής $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ εξαιτίας μεγαλύτερου βαθμού πολυμερισμού των MoO_x επιφανειακών αλυσίδων [6-10]. Μια τέτοια αύξηση στο βαθμό πολυμερισμού, θα προκαλέσει μια αύξηση του αριθμού $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ γεφυρών ανά Mo που θα οδηγήσει σε μια αντίστοιχη αύξηση της σχετικής της κορυφής δόνησης $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ έναντι της κορυφής δόνησης $\text{Mo}=\text{O}$.

Σχήμα 7.1: *In situ* φάσματα Raman καταλυτών MoO₃/Al₂O₃ υπό ροή ¹⁶O₂ και θερμοκρασία 450°C: (a) 5MoAl; (b) 15MoAl. Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹

Σχήμα 7.2: *In situ* φάσματα Raman καταλυτών MoO₃/ZrO₂ υπό ροή ¹⁶O₂ και θερμοκρασία 450°C: (a) 2MoZr; (b) 5.5MoZr Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹

Αντίστοιχα συμπεράσματα εξήχθησαν και από τη μελέτη των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών υπο ροή $^{16}\text{O}_2$ των $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλυτών. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα Raman στην περιοχή των 1000 cm^{-1} , είναι χαρακτηριστικές δονήσεων τερματικών δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$ (κατ' αντιστοιχία με την περίπτωση της Al_2O_3) των $(\text{MoO}_x)_n$ ειδών που βρίσκονται διεσπαρμένα στην επιφάνεια. Ο διαχωρισμός των κορυφών στην περιοχή αυτή σε διακριτά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά στα 985 και 1000 cm^{-1} υποδηλώνει το σχηματισμό επιφανειακών ειδών Mo με διαφορετικές τάξεις/μήκη δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$. Όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα που παρουσιάζεται τόσο μεγαλύτερης τάξης είναι ο αντίστοιχος δεσμός. Έτσι, η κορυφή στα 1000 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$ σε απομονωμένα μονομερή είδη MoO_5 , με συμμετρία διαταραγμένης τετραγωνικής πυραμίδας, $\text{O}=\text{Mo}(\text{O}-\text{Zr})_4$. Η κορυφή στα 988 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$ ολιγομερών ειδών MoO_x τα οποία σχηματίζονται μέσω γεφυρώσεων $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ που οδηγούν στην εμφάνιση ευρείας κορυφής στην περιοχή των 850 cm^{-1} εξαιτίας δονήσεων $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ [6-10].

Σε προηγούμενη διδακτορική διατριβή [11] με την χρήση των εμπειρικών εξισώσεων που έχουν προταθεί από τους Hardcastle & Wachs [12,13] έγινε απόπειρα για τον υπολογισμό της συχνότητας δόνησης των αγκυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Zr}$ για ολιγομερείς $(\text{MoO}_x)_n$ ομάδες. Βασιζόμενοι στον κανόνα διατήρησης σθένους, στις παρατηρούμενες συχνότητες δόνησης των τερματικών $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμών καθώς και των γεφυρωτικών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ δεσμών υπολογίστηκε ότι η αναμενόμενη θέση της κορυφής που αποδίδεται σε δονήσεις $\text{Mo}-\text{O}-\text{Zr}$ δεσμών θα πρέπει να είναι $\sim 670\text{ cm}^{-1}$. Παρ' όλα αυτά όμως, η απόδειξη της ορθότητας μιας τέτοιας “εικασίας” όσον αφορά δονήσεις $\text{Mo}-\text{O}-\text{Zr}$ αγκυρωτικών δεσμών καθίσταται υπερβολικά δύσκολη εξαιτίας των ισχυρών κορυφών που παρουσιάζονται σε συχνότητες κάτω των 750 cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις του πλέγματος της μονοκλινικής ZrO_2 [6]. Η αύξηση της φόρτισης MoO_3 προκαλεί αντίστοιχες φασματοσκοπικές διαφοροποιήσεις με αυτά που παρατηρήθηκαν στους υποστηριγμένους καταλύτες σε Al_2O_3 . Έτσι, συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις αυτές, φαίνεται πως αυξανόμενη της φόρτισης παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στον πληθυσμό κυρίως πολυμερικών διεσπαρμένων ειδών MoO_x που αντικατοπτρίζεται από την ταυτόχρονη ενίσχυση της σχετικής έντασης των γεφυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Η ταυτόχρονη διεύρυνση του χαρακτήρα αυτής της κορυφής σχετίζεται άμεσα με τη συνύπαρξη “συγγενών” διαμορφώσεων

από διεσπαρμένα πολυμερικά είδη (διμερή, τριμερή, κλπ) με άμεσο αποτέλεσμα την παρουσία επιφανειακών διεσπαρμένων ειδών με ένα μέσο βαθμό πολυμερισμού.

Στο σχήμα 7.3 παρουσιάζουμε τα *in situ* φάσματα Raman για τα μολυβδενικά συστήματα σε φορέα TiO_2 για δύο φορτίσεις, $3\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ($n_s=1.8\text{Mo}/\text{nm}^2$) και $15\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ($n_s=5.9\text{Mo}/\text{nm}^2$). Εκτενής αναφορά στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτικών συστημάτων, έγινε στο Κεφάλαιο 5. Στο παρόν εδάφιο συνοψίζουμε για ακόμα μια φορά τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλύτες. Σε συχνότητα 994 cm^{-1} η οξεία κορυφή αποδίδεται σε δονήσεις τάσης τερματικών $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμών ενώ η ευρεία κορυφή των $\sim 925\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στην $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ των γεφυρωτικών δεσμών $(\text{MoO}_x)_n$ πολυμερικών ειδών. Δονήσεις που αφορούν τα διεσπαρμένα μολυβδενικά είδη σε συχνότητες χαμηλότερες των 700 cm^{-1} δεν μπορούν να ανιχνευτούν εξαιτίας της ύπαρξης ισχυρών κορυφών που αποδίδονται στα δονητικά χαρακτηριστικά του φορέα TiO_2 και συγκεκριμένα της Anatase φάσης. Για τους μολυβδενικούς καταλύτες σε TiO_2 δεν παρατηρείται σημαντική ενίσχυση των $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ κορυφών και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η κορυφή του τερματικού

Σχήμα 7.3: In situ φάσματα Raman καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ και θερμοκρασία 450°C : (a) 3MoTi ; (b) 15MoTi Laser wavelength, 488nm ; laser power, $w=40\text{ mW}$; spectral slit width, $ssw=7\text{ cm}^{-1}$

Mo=O δεσμού παραμένει στην ίδια συχνότητα με αύξηση της φόρτισης, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ο φορέας TiO_2 παρουσιάζει ένα είδος “επιλεκτικότητας” στην δημιουργία κυρίως μονομερών επιφανειακών μολυβδενικών διαμορφώσεων ακόμα και σε υψηλές φορτίσεις κοντά στο όριο της μονοστρωματικής κάλυψης. Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτό, σε συνδυασμό με την απουσία της 925 cm^{-1} κορυφής σε πολύ χαμηλές φορτίσεις ενισχύει το συμπέρασμα ότι η κορυφή αυτή αποδίδεται σε γεφυρώσεις τύπου Mo – O – Mo και όχι τύπου Mo – O – *Support* αγκυρώσεων. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται σημαντικά και από πρόσφατη μελέτη μολυβδενικών καταλυτικών συστημάτων σε φορέα TiO_2 που παρασκευάστηκαν με διαφορετική μέθοδο (EDF) με χρήση *in situ* φασματοσκοπίας Raman [14]. Στο παρελθόν, εκτενής φασματοσκοπική μελέτη Raman μονοστρωματικών μολυβδενικών και βαναδικών καταλυτών σε φορέα TiO_2 που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους οδήγησε το συμπέρασμα πως η μέθοδος παρασκευής δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη μοριακή δομή των διεσπαρμένων ειδών μετά την πύρωση των καταλυτών [15]. Ωστόσο, το συμπέρασμα αυτό δεν αναιρεί την ανάγκη της συστηματικής μελέτης της εξάρτησης της δομής των μοριακών διαμορφώσεων από τη μέθοδο παρασκευής, ιδιαίτερα δε της παρακολούθησης του τρόπου που εξελίσσονται οι δομές με τη θερμοκρασία (από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος προς τη θερμοκρασία ξήρανσης και σταδιακά μέχρι τη θερμοκρασία πύρωσης). Σημειωτέον ότι η καταλυτική αποτελεσματικότητα καταλυτών παρασκευασμένων από διαφορετικές μεθόδους παρασκευής μπορεί να διαφέρουν σημαντικά [38].

Η παρουσία ετερογένειας στα διεσπαρμένα μολυβδενικά είδη καθιστά αναγκαία τη συστηματική μελέτη τέτοιων συστημάτων με σκοπό την εξαγωγή σχέσεων μεταξύ των δομικών και των καταλυτικών ιδιοτήτων. Αναπάντητα ερωτήματα, όπως εάν τα επιφανειακά μολυβδενικά είδη είναι διεσπαρμένα σε διάταξη τετραγωνικής πυραμίδας $\text{O}=\text{Mo}(\text{O}-M)_4$ (αριθμός συναρμογής 5), σαν τετράεδρα με ένα τερματικό δεσμό $\text{O}=\text{Mo}(\text{O}-M)_3$ (μονο-όξο) ή με δύο τερματικούς δεσμούς $(\text{O}=\text{O})_2\text{Mo}(\text{O}-S)_2$ (S = μέταλλο του φορέα) υπάρχουν μέχρι και σήμερα. Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές συγκαταλέγονται μεταξύ των ισχυρών τεχνικών χαρακτηρισμού για καταλυτικά συστήματα που παρέχουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες. Έτσι ο συνδυασμός φασματοσκοπίας Raman και IR παρέχει συμπληρωματικές πληροφορίες για τη μελέτη της μοριακής δομής των [7-8]

καταλυτών με αξιόπιστα αποτελέσματα. Για το σκοπό αυτό, στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζεται η μελέτη των καταλυτικών συστημάτων με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες υπό ροή $^{16}\text{O}_2$.

7.2 In situ φάσματα IR των οξειδικών καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ υπό ροή $^{16}\text{O}_2(\text{g})$

Στο Σχήμα 7.4 παρουσιάζονται τα *in situ* FTIR φάσματα των καταλυτικών συστημάτων $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ που μελετήθηκαν υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ και θερμοκρασία 450°C . Δυστυχώς,

Σχήμα 7.4: In situ φάσματα IR καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ και θερμοκρασία 450°C

λόγω κορεσμού της φασματικής περιοχής $750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στην περιοχή που αναμένονται οι κορυφές των δονήσεων τάσης $\text{Mo}=\text{O}$, μελετάται μόνο η περιοχή των αρμονικών ή/και συνδυασμών. Για κάθε δείγμα που μελετήθηκε παρατηρήθηκε η ύπαρξη μιας απλής κορυφής στο εύρος $1950\text{-}1985\text{ cm}^{-1}$ η οποία σε κάθε περίπτωση αποδίδεται στην πρώτη αρμονική ταλάντωση των δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$. Όπως και στα φάσματα Raman, έτσι και στην περίπτωση των φασμάτων υπερύθρου (Σχήμα 7.4), κατ' αντιστοιχία για κάθε σειρά δειγμάτων παρατηρήθηκε πως αυξανόμενης της φόρτισης ενισχύοταν η ένταση της κορυφής $\text{Mo}=\text{O}$.

Το σχήμα 7.5 παρουσιάζει τα *in situ* φάσματα FTIR στους 450°C υπό συνθήκες ροής $^{16}\text{O}_2$ και για τους μολυβδενικούς καταλύτες σε φορέα TiO_2 . Για τα δείγματα των οποίων η φόρτιση ήταν κάτω της μονοστρωματικής κάλυψης παρατηρήθηκε μια κορυφή (πρώτη αρμονική του δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$) που ενισχύοταν αυξανόμενης της φόρτισης σε συχνότητα 1965 cm^{-1} . Η συχνότητα της κορυφής αυτής παραμένει σταθερή στους 1965 cm^{-1} ανεπηρέαστη από τη φόρτιση. Με υπέρβαση του ορίου του μονοστρώματος (6 Mo/nm^2), στα φάσματα υπερύθρου (Σχ.7.5.f και Σχ.7.6.f) εμφανίζεται μια κορυφή στα 1945 cm^{-1} με την ταυτόχρονη δημιουργία ενός “ώμου” στα 1865 cm^{-1} που αποδίδονται στην παρουσία του κρυσταλλικού MoO_3 , του οποίου το *in situ* φάσμα IR συμπεριλαμβάνεται στο σχήμα 7.5.h για σύγκριση. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συμφωνούν με αντίστοιχες φασματοσκοπικές μελέτες IR που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν τόσο για τα συστήματα $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [16,21], $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ [17,21] όσο και για το σύστημα $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ [18-21]. Τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού MoO_3 βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [22-24].

Σχήμα 7.5: In situ φάσματα IR καταλυτών MoO₃/TiO₂ υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ και θερμοκρασία 450°C

Ο συνδυασμός φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και FTIR παρέχει συμπληρωματικές πληροφορίες για τη δομή των καταλυτών. Επιπροσθέτως η διερεύνηση των δονητικών ιδιοτήτων συμπλόκων αναφοράς (model compounds) έχει οδηγήσει σε σημαντικά αποτελέσματα που συνδυάζοντάς τα κατάλληλα μπορούν να αντληθούν αξιόπιστα συμπεράσματα για την μοριακή δομή των διεσπαρμένων MeO_x ειδών πάνω σε καταλυτικούς φορείς [25-30]. Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται συχνότητες δόνησης από αέρια σύμπλοκα αναφοράς μετάλλων μετάπτωσης. Η παρατήρηση μιας απλής κορυφής στην περιοχή των αρμονικών δονήσεων στα δονητικά φάσματα IR για όλα τα καταλυτικά συστήματα (Σχήματα 7.4 και 7.5) αποτελεί μια πρώτη ένδειξη της ύπαρξης κυρίως μονο-οξο επιφανειακά διεσπαρμένων μολυβδενικών δομών σε κάθε φορέα [21, 28]. Στον πίνακα 7.2 συνοψίζονται τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά Raman και IR που ελήφθησαν για όλα τα καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν και αφορούν δονήσεις των τερματικών $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμών. Όπως παρατηρούμε από τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα των καταλυτών, η κορυφή του $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμού στην περιοχή των αρμονικών συχνοτήτων δεν είναι σε διπλάσια συχνότητα από αυτή της θεμελιώδους $\text{Mo}=\text{O}$ δόνησης. Αυτή η διαφορά που παρατηρήθηκε αποδίδεται στην αναρμονικότητα της δόνησης των $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμών, η οποία αποτελεί και τον κύριο λόγο για την παρατήρηση μεταπτώσεων πέραν της θεμελιώδους $\nu_{\text{Mo}=\text{O},1\leftarrow 0}$. Αξιοποιώντας τις παρατηρούμενες συχνότητες της θεμελιώδους Raman $\nu_{\text{Mo}=\text{O},R}$, της πρώτης IR αρμονικής $2\nu_{\text{Mo}=\text{O},IR}$ δόνησης και υιοθετώντας διατομική προσέγγιση για το δονητή $\text{Mo} - \text{O}$, υπολογίσαμε τους “διορθωμένους” θεμελιώδεις κυματαριθμούς $\omega_{\text{Mo}=\text{O}}$ και τις σταθερές αναρμονικότητας $x_{\text{Mo}=\text{O}}$ με χρήση των εξισώσεων [31] :

$$\nu_{\text{Mo}=\text{O},1\leftarrow 0} = \omega_{\text{Mo}=\text{O}}(1 - 2x_{\text{Mo}=\text{O}})$$

$$\nu_{\text{Mo}=\text{O},2\leftarrow 0} = 2\omega_{\text{Mo}=\text{O}}(1 - 3x_{\text{Mo}=\text{O}})$$

Πίνακας 7.1: Σύμπλοκα αναφοράς και συχνότητες δόνησης τερματικών δεσμών $Me=O$

Metal	Metal oxide oxo structure	Reference compound	$\nu_s(M=O)/\nu_{as}(M=O)$ cm^{-1}
<i>Mo</i>	Mono-oxo Di-oxo	$X_4Mo=O$ $Cl_2Mo(=O)_2$	1008-1048 (X=Cl<F) 997/971
<i>V</i>	Mono-oxo Di-oxo	$X_3V=O$ $[F_2V(=O)_2]^-$	1025-1058 (X=Br<Cl<F) 970/962
<i>W</i>	Mono-oxo Di-oxo	$X_4Mo=O$ $(Si-O)_2W(=O)_2$	1010-1055 (X=Br<Cl<F) 998/972

Πίνακας 7.2: Δονητικές ιδιότητες $Mo=O$ τερματικού δεσμού των MoO_3/Al_2O_3 , MoO_3/ZrO_2 και MoO_3/TiO_2 καταλυτών. Παρατηρούμενες θεμελιώδεις Raman και IR συχνότητες, “διορθωμένοι” κυματαριθμοί θεμελιώδους δόνησης και σταθερές αναρμονικότητας.

Καταλύτες	$\nu_{Mo=O, 1\leftarrow 0}$ (Raman)/ cm^{-1}	$\nu_{Mo=O, 2\leftarrow 0}$ (IR) / cm^{-1}	$\omega_{Mo=O}$ / cm^{-1}	$\chi_{Mo=O}$
5MoAl	994	1970	1012	0.009
15MoAl	1002	1984	1022	0.010
2MoZr	985	1950	1005	0.010
5.5MoZr	995	1965	1020	0.012
3MoTi	994	1965	1017	0.011
6MoTi	994	1965	1017	0.011
9MoTi	994	1965	1017	0.011
15MoTi	994	1965	1017	0.011

Οι υπολογισμένες τιμές των σταθερών αναρμονικότητας κυμαίνονται σε κάθε περίπτωση στην τιμή ~ 0.01 και είναι απόλυτα λογικές. Οι “διορθωμένες” συχνότητες ανταποκρίνονται στις συχνότητες της θεμελιώδους δόνησης που αναμένονται στην περίπτωση μόνο αρμονικών ταλαντώσεων. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.2 για τις “διορθωμένες” συχνότητες $\omega_{Mo=O}$ της θεμελιώδους δόνησης, φαίνεται πως οι δονήσεις αυτές $Mo=O$ παρουσιάζονται ξεκάθαρα σε συχνότητες μεγαλύτερες των 1000 cm^{-1} . Για τις συχνότητες των τερματικών δεσμών μολυβδενικών συμπλόκων αναφοράς, όπως παρουσιάζεται και στον πίνακα 7.1, σε συχνότητες πάνω από τους 1000 cm^{-1} παρατηρούνται δονήσεις τάσης $Mo=O$ δεσμών για μονο-οξο ενώσεις. Έτσι, συνδυάζοντας τα δεδομένα του πίνακα 7.1 από βιβλιογραφικές αναφορές με τα αποτελέσματα που υπολογίσαμε για όλους τους καταλύτες και συγκεντρώνονται στον πίνακα 7.2, προκύπτει μια πρώτη ένδειξη ότι πιθανότατα οι μοριακές διαμορφώσεις των μολυβδενικών ειδών σε κάθε φορέα σχηματίζουν κυρίως μονο-οξο δομές. Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται εκτενέστερη ερμηνεία των φασματοσκοπικών δεδομένων που ελήφθησαν.

7.3 Δονητική φασματοσκοπία, ερμηνεία και στοιχεία δομικών διαμορφώσεων

Όπως προαναφέρθηκε, η εξέταση και ερμηνεία φασματοσκοπικών αποτελεσμάτων όταν είναι συνεπής γίνεται στη βάση της κοινής ανάλυσης πολλαπλών δεδομένων. Έτσι ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και IR μπορεί να παρέχει πολλές φορές τόσο όμοιες όσο και διαφορετικές αλλά ταυτόχρονα συμπληρωματικές πληροφορίες στην κατεύθυνση της διερεύνησης των μοριακών διαμορφώσεων και της μοριακής δομής των οξειδικών φάσεων στα μελετώμενα καταλυτικά συστήματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο διαχωρισμός μεταξύ μονο-οξο και δι-οξο διαμορφώσεων. Μια μονο-οξο δομή τύπου $M=O$, θα παρουσιάζει μία και μόνο κορυφή εξαιτίας δονήσεων τάσης στην ίδια συχνότητα τόσο στα φάσματα Raman όσο και στα φάσματα IR, ενώ ταυτόχρονα μία απλή κορυφή αναμένεται στην περιοχή των αρμονικών δονήσεων στο φάσμα IR. Αντίθετα στην περίπτωση δι-οξο διαμορφώσεων τύπου $[M=(O)_2]$ στο φάσμα Raman αναμένεται η παρουσία

ισχυρής συμμετρικής δόνησης, ν_s , και ασθενούς αντισυμμετρικής δόνησης, ν_{as} , σε χαμηλότερο κυματαριθμό σε απόσταση $10\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ από την ν_s . Στην φασματοσκοπία IR, για di-oxo διαμορφώσεις, η συμμετρική δόνηση ν_s είναι ασθενής και η αντισυμμετρική ν_{as} ισχυρή ενώ παρατηρείται πολλαπλός διαχωρισμός στην περιοχή των αρμονικών λόγω παρουσίας των δονήσεων $2\nu_s, 2\nu_{as}$ και δονήσεων του συνδυασμού $\nu_s + \nu_{as}$. Οι μονομερείς di-oxo ενώσεις δεν είναι εύκολο να ανιχνευθούν. Ωστόσο, σαν τέτοιου τύπου di-oxo διαμορφώσεις μπορούμε να αναφέρουμε τα ιόντα $[\text{O}_2\text{VCl}_2]^-$ και $[\text{O}_2\text{VF}_2]^-$ καθώς και το μόριο O_2MoCl_2 . Τα μόρια παρουσιάζονται ως διαταραγμένα τετράεδρα και χαρακτηρίζονται από μια σφαίρα συναρμογής στην C_{2v} ομάδα [28]. Σε αυτή την περίπτωση, η αντισυμμετρική δόνηση είναι πλέον ισχυρή στα φάσματα IR και ασθενής στα φάσματα Raman. Αξιόλογο είναι να αναφερθεί πως στην περιοχή των αρμονικών δονήσεων πρέπει αναμένονται τρεις κορυφές εξαιτίας των δύο αρμονικών ταλαντώσεων (symmetric and asymmetric overtones) αλλά και σε δονήσεις συνδυασμού (combination bands). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μόριο SO_2Cl_2 [28]. Πολλές κατά το παρελθόν έρευνες δραστηριοποιήθηκαν στη μελέτη καταλυτικών συστημάτων χρησιμοποιώντας κυρίως την περιοχή των αρμονικών δονήσεων εξαιτίας της μεγαλύτερης ευαισθησίας σε αλλαγές [19-21]. Η ευαισθησία αυτή έγκειται καθαρά στους κανόνες επιλογής φασμάτων Raman και IR. Έτσι για παράδειγμα, μια πιθανή παρατηρούμενη μετατόπιση για τον τερματικό δεσμό $\text{Mo}=\text{O}$ κατά 5 cm^{-1} της θεμελιώδους δόνησης θα έχει περίπου 10 cm^{-1} μετατοπιστεί στην περιοχή των αρμονικών μεταπτώσεων με άμεσο αποτέλεσμα να είναι ευκολότερα ανιχνεύσιμη. Ωστόσο, σε μια εις βάθος μελέτη θα πρέπει να υπολογίζεται και η πιθανότητα της συνύπαρξης συμμετρικής και αντισυμμετρικής δόνησης λόγω εκφυλισμού των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών κατά την παρουσία di-oxo δομών με την γωνία $\text{O}=\text{M}=\text{O}$ να είναι 90° .

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα εδάφια για τα $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτικά συστήματα, τόσο για χαμηλές όσο και για υψηλότερες φορτίσεις μέχρι την μονοστρωματική κάλυψη συγκλίνουν στην παρουσία μοριακών διαμορφώσεων με ένα τερματικό δεσμό $\text{Mo}=\text{O}$. Η συνύπαρξη Raman και IR θεμελιώδους συχνότητας χρησιμοποιώντας τους διορθωμένους κυματαριθμούς θεμελιώδους δόνησης που υπολογίστηκαν ενισχύουν επίσης σημαντικά το συμπέρασμα αυτό. Όπως έχει αναφερθεί και έχει

υιοθετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες σαν εμπειρικός κανόνας, οι κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των Mo=O δεσμών και παρατηρούνται σε συχνότητες μεγαλύτερες των 1000 cm^{-1} για καταλύτες MoO₃/Al₂O₃ ανταποκρίνονται είναι ενδεικτικές mono-oxo MoO_x διεσπαρμένων ομάδων όπως προκύπτει από δονητικά χαρακτηριστικά (Mo=O δονήσεις) οξο-αλογονιδίων συμπλόκων αναφοράς. Ωστόσο, πρόσθετη πληροφορία από την συχνότητας δόνησης των Mo=O δεσμών μπορεί να συσχετιστεί με την ύπαρξη είτε μονομερών (υψηλότερες συχνότητες) ή μεγαλύτερων πολυμερικών διεσπαρμένων ομάδων (χαμηλότερες συχνότητες). Έτσι, είναι αξιόλογο να αναφερθεί ότι τα συμπεράσματα που έχουν μέχρι στιγμής προκύπτει από τα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman και IR καθώς επίσης και από την αντιστοίχιση των συχνοτήτων με αυτών των μοντέλων-συμπλόκων αναφοράς συγκλίνουν στην παρουσία κυρίως απομονωμένων μονομερών MoO₄ ομάδων για την περίπτωση της TiO₂ ενώ αύξηση στη φόρτιση προκαλεί την δημιουργία μικρών (MoO_x)_n εξαιτίας της παρατήρησης Mo – O – Mo γεφυρώσεων. Τα συμπεράσματα αυτά συμφωνούν απόλυτα με πρόσφατες DFT μελέτες των διεσπαρμένων οξομολυβδενικών ειδών σε φορέα TiO₂ που προτείνουν μια τετραεδρική mono-oxo διάταξη O=Mo(– O – Ti)₃ να είναι η σταθερότερη στην κυριαρχούσα (101) επιφάνεια της ανατάσης [42]. Στην ίδια θεωρητική μελέτη οι υπολογισμοί δείχνουν την ύπαρξη μιας απλής κορυφής σε συχνότητα 1004 cm^{-1} , αρκετά κοντά στην τιμή του διορθωμένου κυματαριθμού της θεμελιώδους δόνησης που υπολογίστηκε και σε πολύ καλή συμφωνία με τις συχνότητες των mono-oxo συμπλόκων αναφοράς. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι οι di-oxo διαμορφώσεις είναι λιγότερο ευσταθείς για τη μειωμένη (001) επιφάνεια της ανατάσης ενώ το ζευγάρι συμμετρικών και αντισυμμετρικών, ν_s/ν_{as} αναμένεται σε συχνότητες $986/974\text{ cm}^{-1}$, αποκλείοντας έτσι το ενδεχόμενο της παρουσίας di-oxo ενώσεων στα εξεταζόμενα καταλυτικά συστήματα. Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματα για mono-oxo τετραεδρικά διεσπαρμένα μολυβδενικά είδη πάνω σε φορέα TiO₂ είναι σε απόλυτη συμφωνία και ερευνητικές μελέτες Mo L_{III}-edge XANES που προτείνουν MoO_x είδη με τέσσερα άτομα οξυγόνου στη σφαίρα συναρμογής του Mo για χαμηλές φορτίσεις στην ανατάση κρυσταλλική φάση της TiO₂.

Αντίστοιχες θεωρητικές μελέτες DFT έχουν πραγματοποιηθεί πρόσφατα και για καταλυτικά συστήματα MoO₃ υποστηριγμένα σε φορέα Al₂O₃ [29]. Οι μελέτες αυτές κατέδειξαν ότι στα MoO₃/Al₂O₃ καταλυτικά συστήματα οι απομονωμένες μοριακές

μολυβδενικές δομές που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη σταθερότητα στην κυριαρχούσα (110) επιφάνεια της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι διεσπαρμένα είδη $\text{O}=\text{Mo}(\text{O}-\text{Al})_4$ με τη θεωρητικά υπολογισμένη δόνηση τάσης του τερματικού δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ να αναμένεται σε συχνότητα 1015 cm^{-1} , αρκετά κοντά στο διορθωμένο κυματαριθμό θεμελιώδους δόνησης που υπολογίστηκε (1012 cm^{-1}) και παρουσιάζεται στον πίνακα 7.2. Κατ' αντιστοιχία με τις DFT μελέτες σε $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλύτες, έτσι και στη μελέτη αυτή υπολογίστηκε πως di-oxo μορφές μπορούν να διασπαρθούν σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με σαφώς μικρότερη πιθανότητα στη μειοψηφούσα (100) επιφάνεια του φορέα με το ζευγάρι συμμετρικών και αντισυμμετρικών, ν_s/ν_{as} να αναμένεται σε συχνότητες $980/960\text{ cm}^{-1}$. Έτσι, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά, ενισχύεται ακόμα περισσότερο το συμπέρασμα της παρουσίας mono-oxo τόσο απομονωμένων MoO_5 μονομερών όσο και μεγαλύτερων $(\text{MoO}_x)_n$ πολυμερικών δομών για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

7.4 In situ φασματοσκοπία Raman σε συνδυασμό με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$

Η μελέτη δονητικών χαρακτηριστικών των δεσμών μετάλλου – οξυγόνου των οξο-μεταλλικών φάσεων που εναποτίθενται πάνω σε οξειδικούς καταλυτικούς φορείς παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη μοριακή δομή των καταλυτικών συστημάτων. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές Raman και IR σε συνδυασμό με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής με ^{18}O μπορούν να οδηγήσουν στην διάκριση μεταξύ των πιθανών διαμορφώσεων $(\text{MoO}_x)_n$ ειδών της επιφάνειας σε ότι αφορά το πλήθος των τερματικών δεσμών ανά άτομο μετάλλου [mono-oxo $\text{M}=\text{O}$, di-oxo $\text{M}(=\text{O})_2$, tri-oxo $\text{M}(=\text{O})_3$]. Για mono-oxo δομές, στα φάσματα Raman μετά την ισοτοπική αλλαγή αναμένονται δύο κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των $\text{M}=\text{O}$ και $\text{M}=\text{O}$ δεσμών ενώ για di-oxo δομές αναμένονται τρεις κορυφές ($^{16}\text{O}=\text{M}=\text{O}$, $^{16}\text{O}=\text{M}=\text{O}$ και $^{18}\text{O}=\text{M}=\text{O}$). Για tri-oxo δομές αντίστοιχα αναμένονται τέσσερις κορυφές εξαιτίας των δονήσεων των ακόλουθων διαμορφώσεων : M^{16}O_3 , $\text{M}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $\text{M}^{18}\text{O}_2^{16}\text{O}$, M^{18}O_3 . Οι ισοτοπικές μετατοπίσεις των κορυφών εξαιτίας του βαρύτερου ^{18}O μπορούν να υπολογιστούν με την

[7-17]

παραδοχή διατομικού μοντέλου αρμονικού ταλαντωτή από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\nu_{M=^{16}O}}{\nu_{M=^{18}O}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{m_M} + \frac{1}{m_m^{16}O}}}{\sqrt{\frac{1}{m_M} + \frac{1}{m_m^{18}O}}}$$

, και χρησιμοποιώντας τους ισοτοπικούς λόγους για κάθε μέταλλο μετάπτωσης που παρατίθενται στον πίνακα 7.3.

Στη συνέχεια παραθέτουμε αρχικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ ενώ συζήτηση περί των αποτελεσμάτων αυτών θα ακολουθήσει σε επόμενο εδάφιο.

Πίνακας 7.3: Ισοτοπικοί λόγοι για διάφορα μέταλλα μετάπτωσης

Transition Metal Ion (M)	Isotopic Ratio
<i>Cr</i>	<i>1.0454</i>
<i>Mo</i>	<i>1.0513</i>
<i>Nb</i>	<i>1.0510</i>
<i>W</i>	<i>1.0554</i>
<i>V</i>	<i>1.0452</i>
<i>Re</i>	<i>1.0555</i>

7.4.1. Καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Στα σχήματα 7.6 και 7.7 παρουσιάζεται η εξέλιξη των φασμάτων Raman των καταλυτών 5MoAl (1.1 Mo/nm²) και 15MoAl (3.9 Mo/nm²) κατά την ισοτοπική εναλλαγή $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ σε θερμοκρασία 450°C και μετά από διαδοχικούς κύκλους αναγωγής/οξειδωσης ($^{18}\text{O}_2$). Για τη διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών κύκλων χρησιμοποιήθηκαν αέρια τροφοδοσίας, 4.5% H₂/N₂ και 2% $^{18}\text{O}_2/\text{He}$, ενώ η διάρκεια τόσο της οξειδωσης όσο και της αναγωγής υπολογίστηκε να είναι ~15 min ύστερα από πειράματα προσομοίωσης στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό ένα αντίστοιχο μείγμα 2% $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ (βλ. Κεφάλαιο 4).

Σχήμα 7.6: Εξέλιξη φασμάτων Raman για τον καταλύτη 5MoAl κατά την διάρκεια διαδοχικών κύκλων 4.5% H₂/N₂ / 2% ¹⁸O₂/He σε θερμοκρασία 450°C . Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹

Σχήμα 7.7: Εξέλιξη φασμάτων Raman για τον καταλύτη 15MoAl κατά την διάρκεια διαδοχικών κύκλων $4.5\% \text{ H}_2/\text{N}_2$ / $2\% \text{ }^{18}\text{O}_2/\text{He}$ σε θερμοκρασία 450°C . Laser wavelength, 488nm ; laser power, $w = 40 \text{ mW}$; spectral slit width, $\text{ssw} = 7 \text{ cm}^{-1}$

Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ισοτοπικής υποκατάστασης παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4. Κάθε μελετώμενος καταλύτης αρχικά υπέστη πλήρη οξείδωση με $^{16}\text{O}_2$ για περίπου 1hr όπου και λαμβάναμε το φάσμα του ως φάσμα αναφοράς. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι οξείδωσης/αναγωγής ($^{18}\text{O}_2/\text{H}_2$) ενώ κάθε 5 οξειδοαναγωγικούς κύκλους γινόταν λήψη του φάσματος Raman υπό ροή 2% $^{18}\text{O}_2/\text{He}$. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στις ακόλουθες παρατηρήσεις και επικεντρώνονται στα δονητικά χαρακτηριστικά των Mo – O δεσμών :

- i. Οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις των $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμών και παρατηρούνται σε συχνότητες 994 cm^{-1} για τον 5MoAl και 1002 cm^{-1} για τον 15MoAl καταλύτη σταδιακά μειώνονται σε ένταση, ενώ νέες κορυφές εμφανίζονται σε συχνότητες 947 cm^{-1} για τον 5MoAl και 950 cm^{-1} για τον 15MoAl καταλύτη. Οι νέες αυτές κορυφές αποδίδονται στις δονήσεις των κορυφών από $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμούς ενώ η παρατηρούμενη και σταδιακή ενίσχυση της έντασής τους οφείλεται στην εξέλιξη του φαινομένου της ισοτοπικής υποκατάστασης.
- ii. Κατά την ισοτοπική υποκατάσταση μόνο μία νέα κορυφή εμφανίζεται στην περιοχή των δονήσεων τάσης για τους $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμούς τόσο για τον καταλύτη 5MoAl όσο και για τον 15MoAl.
- iii. Μετά τη διεξαγωγή ~ 30 κύκλων αναγωγής/οξείδωσης παρατηρήθηκε ότι το $\sim 90\%$ της ισοτοπικής εξέλιξης είχε πραγματοποιηθεί για κάθε καταλυτικό δείγμα από τους 15-20 κύκλους αναγωγής/οξείδωσης.
- iv. Οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις των γεφυρωτικών Mo – O – Mo δεσμών και παρατηρούνται σε συχνότητες 850 cm^{-1} για τον 5MoAl και 855 cm^{-1} για τον 15MoAl καταλύτη μετατοπίζονται σταδιακά σε συχνότητες 825 cm^{-1} και 818 cm^{-1} αντίστοιχα.
- v. Η τελική θέση της κορυφής $\text{Mo}=\text{O}$ (μετά από 30 κύκλους αναγωγής/οξείδωσης με ^{18}O) φαίνεται να παραμένει ανεπηρέαστη για τον καταλύτη με τη χαμηλότερη επιφανειακή πυκνότητα (5MoAl). Στην περίπτωση του καταλύτη με μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα (15MoAl) παρατηρείται μικρή μετατόπιση της κορυφής του δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ σε χαμηλότερες συχνότητες ήταν προφανής (από 1002 σε 999 cm^{-1})

Στους πίνακες 7.3 και 7.4 συνοψίζονται όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες θεωρητικά αναμενόμενες που υπολογίστηκαν (βασιζόμενοι σε ισοτοπικό λόγο ίσο με 1,0513).

7.4.2. Καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$

Στα σχήματα 7.8 και 7.9 παρουσιάζεται η εξέλιξη των φασμάτων Raman των καταλυτών 2MoZr ($1.7\text{Mo}/\text{nm}^2$) και 5.5MoZr ($5.2\text{Mo}/\text{nm}^2$) κατά την ισοτοπική εναλλαγή $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ σε θερμοκρασία 450°C και μετά από αλληπάλληλους κύκλους αναγωγής/οξειδωσης ($^{18}\text{O}_2$). Μετά την ολοκλήρωση των διαδοχικών κύκλων αναγωγής/οξειδωσης, το φάσμα που ανταποκρίνεται στην μέγιστη δυνατή υποκατάσταση (30^{05} κύκλος) επαναλήφθηκε χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα, με σκοπό να διαχωριστούν οι δύο διακριτές κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή των τερματικών δεσμών $\text{Mo}=\text{O}$.

Οι αντίστοιχες παρατηρήσεις που έγιναν κατά την μελέτη της ισοτοπικής αντικατάστασης των $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλυτικών συστημάτων για χαμηλές αλλά και για υψηλότερες φορτίσεις συνοψίζονται στην συνέχεια και συγκεντρώνονται στους πίνακες 7.3 και 7.4 μαζί με τους αντίστοιχους θεωρητικούς υπολογισμούς.

- i. Οι κυριαρχούσες κορυφές εξαιτίας δονήσεων των δεσμών $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ σε συχνότητες 985 cm^{-1} για τον 2MoZr και 995 cm^{-1} για τον 5.5MoZr καταλύτη σταδιακά μειώνονται σε ένταση. Παράλληλα παρατηρείται η εμφάνιση μιας νέας κορυφής για κάθε περίπτωση (936 cm^{-1} για τον 2MoZr και 943 cm^{-1} για τον 5.5MoZr) οι οποίες σταδιακά ενισχύονται με την πάροδο των κύκλων αναγωγής/οξειδωσης εξαιτίας της προοδευτικής ισοτοπικής αντικατάστασης και αποδίδονται στις δονήσεις των $\text{Mo}=\text{}^{18}\text{O}$ δεσμών.
- ii. Οι κορυφές των τερματικών δεσμών $\text{Mo}=\text{}^{18}\text{O}$, που εμφανίζονται ύστερα από τους διαδοχικούς κύκλους αναγωγής/οξειδωσης, παρουσιάζονται και για τα δύο μελετώμενα δείγματα να έχουν ίδια «γεωμετρικά» χαρακτηριστικά με αυτά των αντίστοιχων κορυφών των $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ δεσμών. Συγκεκριμένα τα διακριτά χαρακτηριστικά των κορυφών $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ που αποδίδονται στα διαφορετικά μοριακά διεσπαρμένα είδη [τερματικός δεσμός πολυμερικών

ειδών (υψηλές συχνότητες) και τερματικός δεσμός απομονωμένων μονομερών ειδών (χαμηλές συχνότητες)] παρατηρούνται και για τις νέες Mo=¹⁸O κορυφές (936 έναντι 943cm⁻¹ για το είδος Mo=¹⁸O και 985 έναντι 995 cm⁻¹ για το Mo=¹⁶O).

- iii. Κατ' αντιστοιχία με την περίπτωση των MoO₃/Al₂O₃ καταλυτών, σχεδόν το 90% της προόδου στην ¹⁸O/¹⁶O υποκατάσταση που επιτυγχάνεται μετά από 30 κύκλους αναγωγής/οξειδωσης έχει πραγματοποιηθεί μετά από 20 κύκλους αναγωγής/οξειδωσης και για τους δύο μολυβδενικούς καταλύτες σε φορέα ZrO₂
- iv. Οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις των γεφυρωτικών Mo – O –Mo δεσμών και παρατηρούνται σε συχνότητες 837 cm⁻¹ για τον 2MoZr και 850 cm⁻¹ για τον 5.5MoZr καταλύτη αφενός μετατοπίζονται σταδιακά σε συχνότητες 810 cm⁻¹ και 817 cm⁻¹ αντίστοιχα , αφετέρου δε διευρύνονται αισθητά.
- v. Η τελική θέση της κορυφής Mo=¹⁶O μετά από 25-30 κύκλους αναγωγής/οξειδωσης και ισοτοπική ¹⁸O/¹⁶O υποκατάσταση φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη φόρτιση του καταλύτη σε ενεργό συστατικό. Πιο συγκεκριμένα, για τον καταλύτη με τη χαμηλότερη επιφανειακή πυκνότητα (2MoZr) παρατηρείται μικρή μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες (983 έναντι 985cm⁻¹) ενώ στην περίπτωση του καταλύτη με μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα (5.5MoZr) φαίνεται η μετατόπιση της κορυφής του δεσμού Mo=¹⁶O σε χαμηλότερες συχνότητες να είναι σημαντικότερη (990 έναντι 995 cm⁻¹)

Σχήμα 7.8: Εξέλιξη φασμάτων Raman για τον καταλύτη 2MoZr κατά την διάρκεια διαδοχικών κύκλων 4.5% H₂/N₂ / 2% ¹⁸O₂/He σε θερμοκρασία 450°C. Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹, High resolution (HR) ssw = 2.5 cm⁻¹

Σχήμα 7.9: Εξέλιξη φασμάτων Raman για τον καταλύτη 5.5MoZr κατά την διάρκεια διαδοχικών κύκλων 4.5% H₂/N₂ / 2% ¹⁸O₂/He σε θερμοκρασία 450°C. Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹, High resolution (HR) ssw = 2.5 cm⁻¹

7.4.3. Καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Πειράματα ισοτοπικής αντικατάστασης $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ σε συνδυασμό με φασματοσκοπικές μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν και για τους μολυβδενικούς καταλύτες υποστηριγμένους σε φορέα TiO_2 τόσο για χαμηλές όσο και για υψηλότερες φορτίσεις. Τα σχήματα 7.10 και 7.11 παρουσιάζουν την εξέλιξη των φασμάτων Raman για τα δείγματα 3MoTi και 15MoTi αντίστοιχα κατά τη διεξαγωγή $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ υποκατάστασης. Κατ' αντιστοιχία με τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$), για τη διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών κύκλων χρησιμοποιήθηκαν αέρια τροφοδοσίας, 4.5% H_2/N_2 και 2% $^{18}\text{O}_2/\text{He}$, ενώ η διάρκεια τόσο της οξείδωσης όσο και της αναγωγής ήταν ~15min.

Οι ακόλουθες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για τα πειράματα ισοτοπικής αντικατάστασης στους $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλύτες:

- i. Οι κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ (στους 994 cm^{-1} τόσο για τον 3MoTi (Σχήμα 7.10) όσο και για τον 15MoTi (Σχήμα 7.11)) σταδιακά υφίστανται μείωση στην έντασή τους. Παράλληλα, νέες κορυφές εμφανίζονται (στους 944 cm^{-1} τόσο για τον 3MoTi (Σχήμα 7.10) όσο και για τον 15MoTi (Σχήμα 7.11)) που παραμένουν σε σταθερή θέση (944 cm^{-1}) και σταδιακά ενισχύονται σε ένταση αυξανόμενου του αριθμού των κύκλων αναγωγής/οξείδωσης, εκδηλώνοντας έτσι την πρόοδο στην $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ υποκατάσταση.
- ii. Μόνο μια νέα κορυφή παρατηρείται στην περιοχή των δονήσεων τάσης των δεσμών $\text{Mo}=\text{}^{18}\text{O}$.
- iii. Σχεδόν το 90% της προόδου που επιτυγχάνεται μετά από 30 κύκλους αναγωγής/οξείδωσης έχει αποκατασταθεί μετά από 15-20 κύκλους κάτω από τις συνθήκες που επελέγησαν.
- iv. Η θέση της κορυφής $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ σταδιακά μετατοπίζεται προς χαμηλότερους κυματάρθμους (από 994 σε 988 cm^{-1} για τον 3MoTi (Σχήμα 7.10) και από 994 σε 987 cm^{-1} για τον 15MoTi (Σχήμα 7.11)) μετά την περάτωση των εκτελεσθέντων κύκλων $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ υποκατάστασης. Επιπλέον, αξιόλογο είναι να αναφερθεί ότι εν αντιθέσει με τις προηγούμενες περιπτώσεις καταλυτών $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, η παρατηρούμενη μετατόπιση της θέσεως της $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ κορυφής παρατηρείται πριν την εμφάνιση της $\text{Mo}=\text{}^{18}\text{O}$ κορυφής.

Σχήμα 7.10: Εξέλιξη φασμάτων Raman για τον καταλύτη 3MoTi κατά την διάρκεια διαδοχικών κύκλων 4.5% H₂/N₂ / 2% ¹⁸O₂/He σε θερμοκρασία 450°C. Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width) ssw = 2.5 cm⁻¹

Σχήμα 7.11: Εξέλιξη φασμάτων Raman για τον καταλύτη 15MoTi κατά την διάρκεια διαδοχικών κύκλων $4.5\% \text{H}_2/\text{N}_2$ / $2\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{He}$ σε θερμοκρασία 450°C . Laser wavelength, 488nm ; laser power, $w = 40 \text{ mW}$; spectral slit width) $\text{ssw} = 2.5 \text{ cm}^{-1}$

Στον πίνακα 7.4 που ακολουθεί συνοψίζονται κάποιες σημαντικές παρατηρήσεις από όλα τα πειράματα ισοτοπικής υποκατάστασης μαζί με τις αντίστοιχες θεωρητικά υπολογισμένες συχνότητες για κάθε δόνηση δεσμών Mo = O ενώ στον πίνακα 7.5 συγκεντρώνονται τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των γεφυρωτικών Mo – O – Mo δεσμών.

Πίνακας 7.4: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές κυματαριθμών δόνησης του δεσμού Mo=O των υποστηριζόμενων MoO₃ καταλυτών

<i>Catalyst sample</i> (Mo/nm ²)	<i>Mo=¹⁶O</i> (Raman)	<i>Mo=¹⁸O</i>		<i>Mo=¹⁶O</i> (Raman) (Τελική θέση)
		(Raman)	(calculated)	
<i>5MoAl (1.1)</i>	<i>994</i>	<i>947</i>	<i>945</i>	<i>994</i>
<i>15MoAl (3.9)</i>	<i>1002</i>	<i>950</i>	<i>953</i>	<i>999</i>
<i>2MoZr (1.7)</i>	<i>985</i>	<i>936</i>	<i>937</i>	<i>983</i>
<i>5,5MoZr (5.2)</i>	<i>995</i>	<i>943</i>	<i>946</i>	<i>990</i>
<i>3MoTi (1.8)</i>	<i>994</i>	<i>944</i>	<i>945</i>	<i>988</i>
<i>15MoTi (5.9)</i>	<i>994</i>	<i>944</i>	<i>945</i>	<i>987</i>

Πίνακας 7.5: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές κυματαριθμών δόνησης του δεσμού Mo–O–Mo των υποστηριζόμενων MoO₃ καταλυτών

<i>Catalyst sample</i> (Mo/nm ²)	<i>Mo – ¹⁸O – Mo</i> (Raman)	<i>Mo – ¹⁸O – Mo</i>	
		(Raman)	(calculated)
<i>5MoAl (1.1)</i>	<i>850</i>	<i>825</i>	<i>809</i>
<i>15MoAl (3.9)</i>	<i>855</i>	<i>818</i>	<i>813</i>
<i>2MoZr (1.7)</i>	<i>837</i>	<i>810</i>	<i>796</i>
<i>5,5MoZr (5.2)</i>	<i>851</i>	<i>817</i>	<i>809</i>
<i>3MoTi (1.8)</i>	<i>----</i>	<i>----</i>	<i>----</i>
<i>15MoTi (5.9)</i>	<i>----</i>	<i>----</i>	<i>----</i>

7.5 Επίδραση ισοτοπικής υποκατάστασης στα δονητικά χαρακτηριστικά – Προτεινόμενες μοριακές διαμορφώσεις

Όλες οι παρατηρήσεις που έγιναν στην παρούσα μελέτη πειράματα ισοτοπικής αντικατάστασης $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ σε συνδυασμό με *in situ* φασματοσκοπία Raman καθώς και η συνδυασμένη ερμηνεία των φασμάτων *in situ* Raman και *in situ* FTIR σε ατμόσφαιρα $^{16}\text{O}_2$ συγκλίνουν στην πρόταση για παρουσία μονο-οξο μοριακών διαμορφώσεων για τα διεσπαρμένα είδη $(\text{MoO}_x)_n$ στους φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 και TiO_2 . Ίδια συμπεράσματα έχουν αναφερθεί κατά το παρελθόν για καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ υψηλής φόρτισης [35]. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή υιοθετεί σε μεγάλο βαθμό τη στρατηγική της αναφοράς [35]. Αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα ισοτοπικής υποκατάστασης που να διερευνούν τη μοριακή δομή $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλυτών δεν έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Ωστόσο, η παρούσα προτεινόμενη πρόταση για μονο-οξο διεσπαρμένα MoO_4 είδη σε $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ καταλύτες είναι σε συμφωνία με θεωρητικά αποτελέσματα που βασίστηκαν σε DFT υπολογισμούς [32]. Στην συνέχεια του εδαφίου γίνεται εκτενής επεξήγηση στις επιπτώσεις της ισοτοπικής υποκατάστασης $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ στη δομή των καταλυτών σε μοριακό επίπεδο.

Η πρώτη σημαντική ένδειξη από τα $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ πειράματα που προκρίνει την ύπαρξη μονο-οξο δομής σχετίζεται με την παρουσία δύο μόνο κορυφών στην περιοχή των $\text{M}=\text{O}$ δονήσεων που οφείλονται στις δονητικές μορφές $\text{M}=\text{O}^{16}$ και $\text{M}=\text{O}^{18}$ δεσμών, όπως καταδεικνύεται από τα σχήματα 7.6 – 7.11. Όπως προαναφέρθηκε, για μονο-οξο δομές, στα φάσματα Raman μετά την ισοτοπική αλλαγή αναμένονται δύο κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των $\text{M}=\text{O}^{18}$ και $\text{M}=\text{O}^{16}$ δεσμών ενώ για di-οξο δομές αναμένονται τρεις κορυφές ($^{16}\text{O}=\text{M}=\text{O}^{16}$, $^{16}\text{O}=\text{M}=\text{O}^{18}$ και $^{18}\text{O}=\text{M}=\text{O}^{18}$). Η δεύτερη ένδειξη που οδηγεί στο παραπάνω συμπέρασμα είναι η πρόβλεψη της θεωρητικά υπολογισμένης $\text{M}=\text{O}^{18}$ κορυφής, βασιζόμενοι στην υπόθεση διατομικού μοντέλου και απλού αρμονικού ταλαντωτή με ισοτοπικό λόγο 1.0513. Όπως παρατίθενται συγκεντρωτικά στον πίνακα 7.3, οι θεωρητικές προβλέψεις για την κορυφή του $\text{M}=\text{O}^{18}$ βρίσκονται σε απόλυτη σχεδόν συμφωνία με τις πειραματικά παρατηρούμενες συχνότητες. Ωστόσο οι προβλέψεις για τον $\text{Mo} - ^{18}\text{O} - \text{Mo}$ δε συμφωνούν απόλυτα με τις πειραματικά παρατηρούμενες (βλ. Πίνακα [7-30]

7.4) διότι είναι βασισμένες πάλι σε υπόθεση Mo – O διατομικού ταλαντωτή, κάτι που αποκλίνει σημαντικά από την πραγματικότητα.

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του κεφαλαίου, υπάρχει μια εξεζητημένη πιθανότητα ταύτισης των κυματαριθμών συμμετρικής και της αντισυμμετρικής δόνησης λόγω εκφυλισμού των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών σε di-oxo διαμορφώσεις με γωνία O=Mo=O ίση με 90°. Ωστόσο, είναι μάλλον απίθανο να συμβαίνει αυτή η ιδιαιτερότητα σε όλα τα μελετώμενα καταλυτικά συστήματα (MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/ZrO₂ και MoO₃/TiO₂) τόσο για χαμηλές όσο και για υψηλές φορτίσεις (δεδομένου των διαφοροποιήσεων των καταλυτικών συστημάτων όσον αφορά τον αριθμό συναρμογής του Mo, της πολλαπλότητας των διαμορφώσεων των διεσπαρμένων (MoO_x)_n ειδών). Επιπλέον, πληροφορίες που αφορούν γωνίες O=Mo=O di-oxo μολυβδενικών συμπλόκων αναφοράς αναφέρουν ότι στη πλειοψηφία αυτών των συμπλόκων οι γωνίες O=Mo=O είναι μεγαλύτερες των 100°. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δουλειά των Hanne Thomassen και Kenneth Hedberg [41] που μελέτησαν τα μήκη των Mo=O δεσμών καθώς και τις γωνίες O=Mo=O για τα MoO₂Cl₂ και MoO₂Br₂ μόρια βρίσκοντας πως η γωνία O=Mo=O κυμαίνεται από 107.8 – 109° και στα δύο συστήματα. Μια επιπλέον σημαντική ένδειξη της παρουσίας διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών με έναν Mo=O τερματικό δεσμό προκύπτει από τα *in situ* φάσματα FTIR. Η απουσία πολλαπλών κορυφών στην περιοχή των αρμονικών δονήσεων για τα μελετώμενα συστήματα (καθότι η ύπαρξη συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεων καθώς επίσης και δονήσεων συνδυασμού που θα παρατηρούνταν αν υπήρχαν di-oxo O=Mo=O διαμορφώσεις) προκρίνει σαν επιτρεπτές μοριακές δομές τις mono-oxo.

Είναι αξιόλογο σε αυτό το σημείο να αναφερθούμε επιπλέον στην παρατήρηση που έγινε όσον αφορά την τελική θέση των τερματικών δεσμών Mo=¹⁶O που δεν υπέστησαν ισοτοπική υποκατάσταση. Η παρατήρηση αυτή, όπως προκύπτει από τα σχήματα 7.6 – 7.11, διαφοροποιείται σημαντικά τόσο για τα διαφορετικά καταλυτικά συστήματα όσο και για ίδιους καταλύτες αλλά με διαφορετική επιφανειακή πυκνότητα. Πρέπει να τονιστεί πως στα φάσματα των καταλυτών MoO₃/ZrO₂ και MoO₃/TiO₂, που παρουσιάζουν υψηλότερο λόγο σήμα/θόρυβο, η μετατόπιση του Mo=¹⁶O δεσμού γίνεται εμφανής από τα αρχικά κιόλας στάδια των διαδοχικών ισοτοπικών υποκαταστάσεων (~5-10 κύκλους αναγωγής/οξειδωσης με ¹⁸O) εν αντιθέσει με την περίπτωση των MoO₃/Al₂O₃ καταλυτών που η μετατόπιση παρατηρείται σε μικρό βαθμό στο

τέλος των υποκαταστάσεων. Εν γένει, η μετατόπιση μιας κορυφής ενός δεσμού είναι άμεσα συνυφασμένη με τη διαταραχή του μήκους του αντίστοιχου δεσμού. Έτσι, στην περίπτωση μας, το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε διαταραχή του μήκους (επιμήκυνση) και της ισχύος (εξασθένηση) του δεσμού $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ εξαιτίας της υποκατάστασης οξειδικών κέντρων που είναι πλησίον στο $\text{}^{16}\text{O}$ του τερματικού $\text{M}=\text{}^{16}\text{O}$ δεσμού. Τέτοιου είδους κέντρα μπορούν να ανήκουν τόσο σε γεφυρωτικούς $\text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{Mo}$ δεσμούς των πολυμερικών $(\text{MoO}_x)_n$ δομών όσο και των αγκυρωτικών $\text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{S}$ (S = άτομο μετάλλου του φορέα) Το φαινόμενο αυτό, παρατηρήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Φασματοσκοπίας Υψηλών Θερμοκρασιών και στη βιβλιογραφία ονομάστηκε ως “δονητικό ισοτοπικό φαινόμενο υποκατάστασης $\text{}^{18}\text{O}_2/\text{}^{16}\text{O}_2$ επόμενων κοντινότερων γειτόνων” (Next – Nearest – Neighbor $\text{}^{18}\text{O}_2/\text{}^{16}\text{O}_2$ substitution vibrational isotope effect) και επεξηγείται στη συνέχεια [36,37]. Το αποτελεσματικό πυρηνικό φορτίο (effective nuclear charge) του $\text{}^{18}\text{O}$ είναι χαμηλότερο εξαιτίας του υψηλότερου αριθμού των νετρονίων με άμεσο αποτέλεσμα μια μικρή μείωση στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων $\text{}^{18}\text{O}$ που εμπλέκονται στους $\text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{Mo}$ ή/και $\text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{S}$ δεσμούς. Παράλληλα η μικρή μείωση στην ηλεκτραρνητικότητα σημαίνει μια μικρή αύξηση στην βασικότητα (ικανότητα πρόσδοσης e^-) των θέσεων αυτών με αποτέλεσμα τη συνολική ελαφριά ισχυροποίηση των $\text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{Mo}$ ή/και $\text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{S}$ δεσμών στους οποίους το $\text{}^{16}\text{O}_2$ έχει υποκατασταθεί με $\text{}^{18}\text{O}_2$. Άμεση απόρροια αυτού είναι η εξασθένηση του τερματικού δεσμού $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ που συνοδεύεται από μετατόπιση της κορυφής του σε χαμηλότερες συχνότητες.

Ωστόσο, όπως γίνεται προφανές από την εξέλιξη των φασμάτων κατά την διάρκεια των διαδοχικών κύκλων υποκατάστασης $\text{}^{18}\text{O}_2/\text{}^{16}\text{O}_2$ (βλ. σχήματα 7.6 – 7.11) οι μετατοπίσεις δεν είναι ίδιες για όλους του καταλύτες. Για παράδειγμα, στο σχήμα 7.6 του καταλύτη 5MoAl δεν παρατηρείται καμία μετατόπιση της $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ κορυφής ακόμα και μετά από 30 κύκλους αναγωγής/οξειδωσης με $\text{}^{18}\text{O}$, ενώ σε όλους τους υπόλοιπους καταλύτες οι μετατοπίσεις κυμαίνονται ανάλογα με το φορέα και τη φόρτιση σε ενεργό συστατικό. Για τον καταλύτη 5MoAl, όπως συζητήθηκε, η ευρεία κορυφή στην περιοχή των 850 cm^{-1} των γεφυρωτικών $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ δεσμών είναι εξαιρετικά ασθενής, γεγονός που καταδεικνύει τον χαμηλό “βαθμό πολυμερισμού” των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών, και επομένως την ύπαρξη κυρίως μονομερών απομονωμένων δομών. Έτσι, η έλλειψη μεγάλου αριθμού γεφυρώσεων **κοντά** στα

άτομα οξυγόνου των τερματικών δεσμών μειώνει την πιθανότητα $\text{Mo} - {}^{18}\text{O} - \text{Mo}$ υποκαταστάσεων, που θα οδηγούσε στην μετατόπιση της $\text{Mo} = {}^{16}\text{O}$ κορυφής. Επιπροσθέτως, είναι γνωστό πως ο φορέας Al_2O_3 ανάγεται πολύ δύσκολα [38] με άμεσο αποτέλεσμα τη μειωμένη ικανότητα των $\text{Mo} - {}^{16}\text{O} - \text{S}$ για ισοτοπική υποκατάσταση. Έτσι, η προαναφερθείσα υποκατάσταση $\text{Mo} - {}^{18}\text{O} - \text{Mo}$ ή/και $\text{Mo} - {}^{18}\text{O} - \text{S}$ δεσμών άμεσα κοντινών στον τερματικό δεσμό δεν λαμβάνει χώρα σε τέτοιο βαθμό ώστε να υπάρχει προφανής επίδραση στην θέση της $\text{M} = {}^{16}\text{O}$ κορυφής ακόμα και μετά από 30 οξειδοαναγωγικούς κύκλους. Εν αντιθέσει, για τον καταλύτη 15MoAl , καθώς επίσης και για τους 2MoZr και 5.5MoZr η σταδιακή ισοτοπική υποκατάσταση ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ των γεφυρώσεων ($\text{Mo} - {}^{16}\text{O} - \text{Mo} \rightarrow \text{Mo} - {}^{18}\text{O} - \text{Mo}$) ευθύνεται για την μετατόπιση της κορυφής των $\text{Mo} = {}^{16}\text{O}$ δεσμών σε χαμηλότερες συχνότητες η οποία φαίνεται να είναι ανάλογη της φόρτισης σε MoO_3 (μετατόπιση $\text{Mo} = {}^{16}\text{O}$ vs. έντασης $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ κορυφής). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά και από την κοινή πεποίθηση που επικρατεί στη διεθνή βιβλιογραφία πως καταλύτες με υψηλή φόρτιση, συνεπώς μεγαλύτερης έκτασης $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ πολυμερικών διαμορφώσεων, ανάγονται με μεγαλύτερη ευκολία [39,40]. Επομένως, τα ενδιάμεσα βήματα αναγωγής στους οξειδοαναγωγικούς κύκλους μπορούν να δημιουργήσουν κενές $\text{Mo} - * - \text{Mo}$ θέσεις που μπορούν με τη σειρά τους να υποκατασταθούν από ${}^{18}\text{O}$. Μολονότι έχουμε αναφέρει ως μόνη ισοτοπική οδό την $\text{Mo} - {}^{16}\text{O} - \text{Mo} \rightarrow \text{Mo} - {}^{18}\text{O} - \text{Mo}$ υποκατάσταση γεφυρώσεων να ευθύνεται για την μετατόπιση της θέσεως των τερματικών δεσμών, πρέπει ταυτόχρονα να διερευνηθεί και η πιθανότητα υποκατάστασης των αγκυρωτικών $\text{Mo} - {}^{16}\text{O} - \text{S}$ δεσμών. Στο σχήμα 7.12 παρουσιάζονται τα *in situ* φάσματα Raman του καταλύτη 5.5MoZr σε θερμοκρασία 450°C και υπό ροή ${}^{16}\text{O}_2$ (αρχική οξειδωμένη κατάσταση) και $2\% {}^{18}\text{O}_2/\text{He}$ μετά από 10 διαδοχικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζουμε τα φάσματα Raman και σε χαμηλότερες συχνότητες με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της υποκατάστασης στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά και του φορέα ZrO_2 . Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής υποκατάστασης, όπως προκύπτουν από το σχήμα 7.12 συμφωνούν απόλυτα με αυτά του σχήματος 7.9 (εμφάνιση κορυφών εξαιτίας $\text{Mo} = {}^{18}\text{O}$ και $\text{Mo} - {}^{18}\text{O} - \text{Mo}$ υποκαταστάσεων καθώς επίσης και μετατόπιση της $\text{Mo} = {}^{16}\text{O}$ κορυφής εξαιτίας του “δονητικό ισοτοπικό φαινόμενο υποκατάστασης ${}^{18}\text{O}_2/{}^{16}\text{O}_2$ επόμενων κοντινότερων γειτόνων”) ενώ ταυτόχρονα οι κορυφές που αποδίδονται στη μονοκλινική ZrO_2 παραμένουν ανεπηρέαστες.

Σχήμα 7.12: Εξέλιξη φασμάτων Raman για τον καταλύτη 5.5MoZr μετά το πέρας 10 διαδοχικών κύκλων 4.5% H₂/N₂ / 2% ¹⁸O₂/He σε θερμοκρασία 450°C. Laser wavelength, 488nm; laser power, w = 40 mW; spectral slit width, ssw = 7 cm⁻¹, High resolution (HR) ssw = 2.5 cm⁻¹

Έτσι γίνεται προφανές πως κάτω από τις συνθήκες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, ο φορέας ZrO₂ ανάγεται πολύ δύσκολα με αποτέλεσμα οι Mo – ¹⁶O – S δεσμοί να μην συνεισφέρουν σημαντικά στη μετατόπιση της θέσης της κορυφής των Mo=¹⁶O δεσμών.

Κατ' αντιστοιχία με όσα προαναφέρθηκαν, διαταραχές στο μήκος και στην ισχύ των $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ δεσμών παρατηρήθηκαν και για τους καταλύτες MoO_3 σε φορέα TiO_2 όπως συμπεραίνεται από την μετατόπιση των αντίστοιχων κορυφών. Στην περίπτωση των μολυβδενικών καταλυτών σε TiO_2 οι παρατηρούμενες μετατοπίσεις της κορυφής των $\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O}$ δεσμών μπορούν να συσχετιστούν με την σταδιακή ισοτοπική υποκατάσταση πρωτίστως των αγκυρωτικών δεσμών ($\text{Mo} - \text{}^{16}\text{O} - \text{Ti} \rightarrow \text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{Ti}$) και σε σαφώς μικρότερο βαθμό εξαιτίας υποκατάστασης τύπου $\text{Mo} - \text{}^{16}\text{O} - \text{Mo}' \rightarrow \text{Mo} - \text{}^{18}\text{O} - \text{Mo}'$. Το αποτέλεσμα αυτό είναι άμεση απόρροια των φασματοσκοπικών παρατηρήσεων που καταδεικνύουν μικρή παρουσία πολυμερικών μολυβδενικών $(\text{MoO}_x)_n$ ειδών εξαιτίας της απουσίας ισχυρής κορυφής που αποδίδεται σε γεφυρωτικά $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ είδη. Έτσι η επίδραση των άμεσων κοντινών γειτόνων (Next – Nearest – Neighbor effect) του ατόμου του οξυγόνου του τερματικού δεσμού μπορεί να αναπαρασταθεί από την επόμενη ακολουθία:

Σχήμα 7.13: Προτεινόμενος μηχανισμός ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ των απομονωμένων MoO_4 διαμορφώσεων

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με DFT υπολογισμούς για τη μελέτη της αναγωγιμότητας μολυβδενικών υποστηριγμένων καταλυτών σε φορέα TiO_2 βρέθηκε πως τα μονομερή οξομολυβδενικά διεσπαρμένα είδη ανάγονται πιο δύσκολα υπό συνθήκες παρουσίας H_2 απ' ότι ο φορέας TiO_2 και ειδικότερα η φάση anatase. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς, ο πιο πιθανός μηχανισμός της αναγωγής με μοριακό H_2 περιλαμβάνει αρχικά διάσπαση του μοριακού H_2 , το οποίο είναι το πρώτο στάδιο της διαδικασίας της αναγωγής, και στη συνέχεια ρόφηση του ατόμου του H σε επιφανειακά άτομα O των $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ δεσμών. Η προσθήκη ατόμου H σε άτομο O που συνδέεται με Mo είναι πολύ λιγότερο πιθανή. Η αναγωγή των $\text{Mo}=\text{O}$ θέσεων

ευνοείται πολύ λιγότερο από την αναγωγή του TiO_2 . Τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο. Σύμφωνα με το προτεινόμενο σενάριο, τα άτομα ^{16}O των επιφανειακών $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ διαμορφώσεων μπορούν να υποκατασταθούν πρώτα από άτομα

Σχήμα 7.14: *In situ* φάσματα Raman του καταλύτη 15MoTi σε θερμοκρασία 450°C υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ καθώς επίσης υπό ροή 2% $^{18}\text{O}_2/\text{He}$ έπειτα από επιτυχείς διαδοχικούς κύκλους αναγωγής/οξείδωσης. . Laser wavelength, 488nm; laser power, $w = 40 \text{ mW}$; spectral slit width, $\text{ssw} = 7 \text{ cm}^{-1}$, High resolution (HR) $\text{ssw} = 2.5 \text{ cm}^{-1}$

^{18}O , ενώ εν συνεχεία η κινητικότητα της εναποτιθέμενης μολυβδενικής φάσης “ενεργοποιεί” έναν μηχανισμό διάχυσης/spillover κατά τον οποίο άτομα ^{16}O που ανήκουν στους αγκυρωτικούς δεσμούς των MoO_4 μονομερών μπορούν σταδιακά να υποκατασταθούν από άτομα ^{18}O σύμφωνα με το σχήμα 7.13.

Στο σχήμα 7.14 παρατίθενται τα *in situ* φάσματα Raman του καταλύτη 15MoTi στο πλήρες φασματικό πεδίο που περιλαμβάνει τη συνεισφορά του φορέα TiO_2 στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του καταλύτη. Λήφθηκε αρχικά οξειδωμένο φάσμα του καταλύτη υπό ροή $^{16}\text{O}_2$ καθώς επίσης και φάσματα έπειτα από 5, 10 και 15 κύκλους αναγωγής/οξείδωσης με 2% $^{18}\text{O}_2/\text{He}$. Η επίδραση της ισοτοπικής αντικατάστασης στα δονητικά χαρακτηριστικά του καταλύτη (εμφάνιση νέας κορυφής εξαιτίας της ύπαρξης νέων $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμών) καθώς επίσης και η επίδραση των “άμεσα κοντινότερων γειτόνων” του οξυγόνου του τερματικού δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ στη μετατόπιση της κορυφής του παρατηρούνται ξεκάθαρα στα φάσματα Raman, ενώ οι κορυφές που αποδίδονται στα δονητικά χαρακτηριστικά του φορέα TiO_2 μετατοπίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες. Οι μετατοπίσεις είναι ανάλογες με τη μετατόπιση της κορυφής των τερματικών $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμών παρουσιάζοντας μια διαφορετική συμπεριφορά απ’ ότι στους $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ καταλύτες υποδεικνύοντας μια εναλλακτική οδό υποκατάστασης. Ο προτεινόμενος μηχανισμός ισοτοπικής αντικατάστασης για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 7.15.

Σχήμα 7.15: Προτεινόμενος μηχανισμός ισοτοπικής αντικατάστασης επιφανειακών MoO_4 ειδών σε καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

7.6 Συμπεράσματα

Οι δονητικές φασματοσκοπίες Raman και FTIR κάτω από ελεγχόμενες *in situ* συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της μοριακής δομής των καταλυτικών συστημάτων $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. Η φασματοσκοπία Raman σε συνδυασμό με πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ οδήγησε σε αξιόλογα συμπεράσματα αναφορικά με τη μοριακή δομή των διεσπαρμένων μολυβδενικών ειδών υπό το πρίσμα της διάκρισης μεταξύ mono-oxo και di-oxo δομών. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων από τα πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ καθώς και των δονητικών χαρακτηριστικών των καταλυτών, που προέκυψαν από τις φασματοσκοπικές μετρήσεις Raman και FTIR συγκλίνουν στην παρουσία mono-oxo μολυβδενικών δομών για όλους τους καταλύτες ($\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$) τόσο για χαμηλές όσο και για φορτίσεις κοντά στη μονοστρωματική κάλυψη. Η υποκατάσταση ατόμων ^{16}O που βρίσκονται κοντά στους τερματικούς $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμούς με ^{18}O προκαλεί μικρή μετατόπιση της κορυφής $\text{Mo}=\text{O}$ σε χαμηλότερες συχνότητες. Το φαινόμενο αυτό, που παρατηρείται και εξηγείται για πρώτη φορά, ονομάστηκε “δονητικό ισοτοπικό φαινόμενο υποκατάστασης $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ επόμενων κοντινότερων γειτόνων” (Next – Nearest – Neighbor $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ substitution vibrational isotope effect) και λαμβάνει χώρα επιλεκτικά για κάθε καταλύτη. Η επιλεκτικότητα αυτή, φαίνεται να εξαρτάται άμεσα από την ικανότητα αναγωγής του εκάστοτε φορέα η οποία ελέγχει σημαντικά το μηχανισμό ισοτοπικής υποκατάστασης των καταλυτών. Έτσι, για τους καταλύτες $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ και $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, που παρουσιάζουν χαμηλή αναγωγιμότητα, η ισοτοπική υποκατάσταση $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ λαμβάνει χώρα αρχικά στους τερματικούς $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμούς και στους γεφυρωτικούς $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ δεσμούς των πολυμερικών διαμορφώσεων. Εν αντιθέσει, στην περίπτωση των $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ η υποκατάσταση $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ξεκινά από θέσεις $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ η οποία εξελίσσεται σε σταδιακή υποκατάσταση $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ των αγκυρωτικών δεσμών $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$ (surface diffusion/spillover) ενώ μετέπειτα υποκαθίστανται οι τερματικοί $\text{Mo}=\text{O}$ δεσμοί.

Βιβλιογραφία

- [1] Hu, H., Wachs, I. E., Bare, S. R., *J. Phys. Chem* **1995**, 99, 10897
- [2] Xie, S.; Chen, K.; Bell, A. T.; Iglesia, E., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10059
- [3] I.E. Wachs, G. Deoa, M. A. Vuurman, H. Hu, D. S. Kim and J.M. Jehng, *Journal of Molecular Catalysis*, *J. Mol. Catal.* 82 (1993) 443
- [4] I.E. Wachs, *Catalysis Today*, 27, 1996, 437
- [5] A. Christodoulakis, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 16
- [6] S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10059
- [7] G. Mestl, T. K. K. Srinivasan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40(4) (1998) 451
- [8] H. Liu, P. Cheung, E. Iglesia, *J. Catal* 217 (2003) 222
- [9] B. M. Weckhuysen, J. – M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7382
- [10] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421
- [11] Α.Ε. Χριστοδουλάκης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005
- [12] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Raman Spectr.* 21 (1990) 683
- [13] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5031
- [14] G. Tsilomelekis, A. Tribalis, A.G. Kalampounias, S. Boghosian, G. D. Panagiotou, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, 2010, 613
- [15] T. Machei, J. Haber, A.M. Turek and I.E. Wachs, *App.Catalysis*, 70, 1991, 115
- [16] F.R. Brown, L. E. Makovsky and K.H. Rhee, *Journal of catalysis*, 50, 1977, 162
- [17] T. Ono, H. Miyata and Y. Kubokawa. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **83**, 1987, 1761
- [18] H. Zhu, M. Shen, Y. Wu, X. Li, J. Hong, B. Liu, X. Wu, L. Dong, and Y. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11720
- [19] K.Y.S. Ng and E. Gulari, *Journal of Catalysis*, 92, 1985, 340
- [20] G. Ramis, G. Busca and V. Lorenzelli, *Applied Catalysis*, 32, 1987, 305
- [21] G. Busca and J.C. Lavalley, *Spectrochimica Acta*, Vol. 42A, No. 4, 1986, 44

- [22]G.S. Zakharova, C. Taschner, V.L. Volkov, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhard, B. Buchner, Solid State Sciences 9, 2007, 1028
- [23]V.L. Volkov, G.S. Zakharova and M.V. Kuznestov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol.53, No11, 2008, 1686
- [24]L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J.C. Lassegues, Spectrochimica Acta Parta A, 51, 1995, 1323
- [25]I.E. Wachs, Catalysis Today, 100, 2005, 79
- [26]S. Chempath, Y. Zhang and A. T. Bell, K. Phys. Chem. C, 111, 2007, 1291
- [27]I.E. Wachs, Y. Chen, J.M. Jehng, L.E. Briand, T. Tanaka, Catalysis Today, 78, 2003, 13
- [28]G. Busca, Journal of Raman Spectroscopy, 33, 2002, 348
- [29]J. Handzlik and P. Sautet, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 14456
- [30]E. L. Lee and I.E Wachs, J. Phys. Chem. C, 111, 2007, 14410
- [31]K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds, 6th ed. Wiley – Interscience, New York, 2009
- [32]K. Hamaroui, S. Cristol, E. Payen, J-F. Paul, Journal of Molecular structure : THEOCHEM 903, 2009, 73
- [33]N. Magg, B. Immaraporn, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Baumer, J. Dobler, Z. Wui, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P. C. Stairs, J. Sauer, J-J. Freund, Journal of Catalysis, 226, 2004, 88
- [34]H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare, J. Phys. Chem. 99, 1995, 10897
- [35]B. M. Weckjuysen, J. M. Jehng, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. B 104, 2000, 7382
- [36]G. Tsilomelekis and S. Boghosian, Catal Today, 158, 2010, 146
- [37]G. Tsilomelekis and S. Boghosian, accepted to Journal of Physical chemistry C
- [38]A. Lycourghiotis, private communication
- [39]M. A. Banares, M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, J.L.G. Fierro, I. E. Wachs, Catal. Today, 61, 2000, 295
- [40]B. M. Weckjuysen, I.E. Wachs, J. Phys. Chem 100, 1996, 14437
- [41]H. Thomassen and K. Hedberg, Journal of molecular structure 273, 1992, 197

[42]K. Hamaroui, S Cristol, E. Payen, J-F. Paul, Journal of Molecular structure : THEOCHEM 903, 2009, 73

Βιογραφικό Σημείωμα

Ονοματεπώνυμο : Γεώργιος Α. Τσιλομελέκης

Ημ. Γέννησης : 2 Μαρτίου 1984, Λαμία

Υπηκοότητα : Ελληνική

Επικοινωνία : Tel.: +30 6972 778 473

Email: tsilo@chemeng.upatras.gr

gtsilomelekis@yahoo.com

Σπουδές

- Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2006
- MSc στο ερευνητικό πεδίο “*Ενέργεια και Περιβάλλον*” Πανεπιστήμιο Πατρών, 2011
- Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών 2011

Υποτροφίες-Διακρίσεις

1995 – 2001: Αριστεία και βραβεία προόδου από το Υπουργείο Παιδείας και Θρησκευμάτων

2002 – 2003: Υποτροφία από το τμήμα Χημικών Μηχανικών (Υποτροφία Κεβρεκίδη)

2006 – 2010: Υποτροφίες από το Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών
Υψηλής Θερμοκρασίας (Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ).

Ερευνητική Εμπειρία

- Ιούλιος 2004: Πρακτική άσκηση στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία στον Τομέα Μελετών και Ανάπτυξης
- Φεβρουάριος 2005 – Ιούλιος 2006: Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, Διπλωματική Εργασία
- Νοέμβριος 2006 – Ιανουάριος 2011 : Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης και εκπόνηση διδακτορικής διατριβής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών

Ερευνητικές περιοχές ενδιαφέροντος

- *Ετερογενής κατάλυση*
- *In situ Raman / FTIR φασματοσκοπίες*
- *Operando Raman / FTIR φασματοσκοπίες*
- *Σχέσεις δομής-ενεργότητας καταλυτικών συστημάτων*

Διδακτική Εμπειρία:

- Θερμοδυναμική I (3 times)
- Θερμοδυναμική II (twice)
- Μεταφορά μάζας

Πειραματική εμπειρία-ικανότητες

- *In situ* and Operando φασματοσκοπία Raman
- *In situ* FTIR
- Παρασκευή και χαρακτηρισμός καταλυτικών συστημάτων
- Μετρήσεις καταλυτικής αποτελεσματικότητας
- Πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής σε συνδυασμό με *in situ* φασματοσκοπία Raman

- Σχεδιασμός οπτικών κυψελίδων
- Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET
- Αέρια χρωματογραφία (GC) με ανιχνευτή TCD

Ξένες γλώσσες και υπολογιστές:

- Αγγλικά (Lower Certificate in English, University of Michigan).
- Εμπειρία στη χρήση περιβάλλοντος Windows, MacOS και Linux
- Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint).

Συνέδρια-Συμπόσια-Σεμινάρια

1. **G. Tsilomelekis**, P. Tsourapas, A. Christodoulakis and S. Boghosian, “*Molecular structure and catalytic activity relationships of molybdena supported catalysts for the ODH of ethane*”, 9th Panhellenic Symposium on Catalysis, Lefkada, Greece October 6-7th, 2006. (Poster)
2. **G. Tsilomelekis**, J. Due_Hansen, R. Fehrmann and S. Boghosian, “*Influence of preparation method and composition of ZrO₂ support on the molecular structure and catalytic activity of V₂O₅ catalysts for the Selective catalytic Reaction of No by NH₃*”, 9th Panhellenic Symposium on Catalysis, Lefkada, Greece October 6-7th, 2006. (Oral)
3. A. Christodoulakis, **G. Tsilomelekis**, P. Tsourapas and S. Boghosian, “*Structure-activity relationships for molybdena-based catalysts used for ethane ODH*” 2nd CONCORDE Conference, Thessalomiki, Greece, 2006
4. **G. Tsilomelekis**, A. Christodoulakis and S. Boghosian, “*Monolayer MoO₃ supported catalysts on ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂ for the ODH of ethane*”, 6th Panhellenic Conference in Chemical Engineering, Athens, Greece May 31th – June 2nd, 2007 (Oral)

5. **G. Tsilomelekis**, J. Due_Hansen, R. Fehrmann and S. Boghosian, “*On the active sites of supported V_2O_5 catalysts for the Selective catalytic Reaction of No by NH_3 . Molecular structure and catalytic activity relationships*”, 6th Panhellenic Conference in Chemical Engineering, Athens, Greece May 31th – June 2nd, 2007 (Oral)
6. S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, **G.Tsilomelekis**, S. Boghosian, A.A. Lemonidou, Aristotle University Thessaloniki, “*Oxidative Dehydrogenation Of Propane Over Vanadia Catalysts Supported On Non-Porous, Microporous And Mesoporous Silicate Supports*”, EUROPACAT V-III, Turku / Åbo, Finland, August 26th-31th 2007
7. **G. Tsilomelekis**, and S. Boghosian, “*Molecular structure and catalytic activity of MoO_3/TiO_2 catalysts for the ODH of ethane*”, 10th Panhellenic Symposium on Catalysis, Metsovo, Greece October 3-4th, 2008. (Oral)
8. S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, **G.Tsilomelekis**, S. Boghosian, A.A. Lemonidou,, Aristotle University Thessaloniki, “*Effect of structure of mesoporous silicate supports on the surface and catalytic properties of supported VO_x catalysts*”, 10th Panhellenic Symposium on Catalysis, Metsovo, Greece October 3-4th, 2008.
9. **G. Tsilomelekis**, and S. Boghosian, “*Relationship between molecular structure and catalytic activity of molybdena supported catalysts on TiO_2 for the ODH of ethane*”, 7th Panhellenic Conference in Chemical Engineering, Patras, Greece June 3th – 5th, 2009 (Oral)
10. **G. Tsilomelekis**, A. Christodoulakis and S. Boghosian, “*Molecular Structure and Catalytic Activity of Supported Molybdena Catalysts for the ODH of Ethane*”, Operando II, Toledo, Spain April 23th – 27nd, 2006 (Poster)
11. **G. Tsilomelekis**, and S. Boghosian, “*Molecular structure and reactivity of MoO_3/TiO_2 catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane*”, Operando III, April 19th – 23th, 2009, Rostock-Warnemünde, Germany (Poster)

12. **G. Tsilomelekis**, Boghosian S., "Structure Performance relationships for $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for the ODH of ethane studied by Operando Raman spectroscopy", CLEAR Summer School in Catalysis, Sithonia, Greece, May 24th – 29th (2009) (poster)
13. **G. Tsilomelekis**, A. Tribalis, A.G. Kalampounias, S. Boghosian, G.D. Panagiotou, K. Bourikas, Chr. Kordulis and A. Lycourghiotis, "Temperature-dependent evolution of molecular configurations of oxomolybdenum species on $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts monitored by in situ Raman spectroscopy", 10th Intl Symposium-PREPA10, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11th-15th 2010\
14. **G. Tsilomelekis** and S. Boghosian, "Study of molecular structure of MoO_3 catalysts supported on Al_2O_3 , ZrO_2 and TiO_2 by means of In situ Raman and IR spectroscopies combined with isotopic $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Exchange experiments", 11th Panhellenic Symposium on Catalysis Athens, Greece, October 22th - 23th 2010
15. A. Tribalis, **G. Tsilomelekis** and S. Boghosian, "Molecular structure and catalytic activity relationships of TiO_2 supported transition metal oxides catalysts for the ODH of ethane" , 11th Panhellenic Symposium on Catalysis Athens, Greece, October 22th - 23th 2010

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά με κριτές

1. **Tsilomelekis, G**; Christodoulakis, A; Boghosian, S
"Support effects on structure and activity of molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane"
Catalysis Today, Volume 127, Issues 1-4, 30 September 2007, Pages 139-147
2. Johannes Due-Hansen, Soghomon Boghosian, Arkady Kustov, Peter Fristrup, **George Tsilomelekis**, Kenny Ståhl, Claus Hviid Christensen, Rasmus Fehrmann

- “Vanadia-based SCR catalysts supported on tungstated and sulfated zirconia: Influence of doping with potassium”
Journal of Catalysis, Volume 251, Issue 2, 25 October 2007, Pages 459-473
3. S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, **G. Tsilomelekis**, S. Boghosian, A.A. Lemonidou
“Propane oxidative dehydrogenation over vanadia catalysts supported on mesoporous silicas with varying pore structure and size”
Catalysis Today, Volume 141, Issues 3-4, 30 March 2009, Pages 245-253
4. **George Tsilomelekis**, Antonios Tribalis, Angelos G. Kalampounias, Soghomon Boghosian, George D. Panagiotou, Kyriakos Bourikas, Christos Kordulis, Alexis Lycourghiotis
“Temperature – dependent evolution of molecular configurations of oxomolybdenum species on MoO₃/TiO₂ catalysts monitored by *in situ* Raman spectroscopy”
Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 175, 2010, Pages 613-616
5. **George Tsilomelekis**, Soghomon Boghosian
“Structural and vibrational properties of molybdena catalysts supported on alumina and zirconia studied by *in situ* Raman and FTIR spectroscopies combined with ¹⁸O/¹⁶O isotopic substitution”
Catalysis Today, 158, 2010, Pages 146-155
6. **George Tsilomelekis**, Soghomon Boghosian
“*In situ* Raman and FTIR Spectroscopy of Titania-Supported Molybdenum(IV) Oxide Catalysts Combined with ¹⁸O/¹⁶O Exchange: Molecular Structure, Vibrational Properties and Vibrational Isotope Effects”
Journal of Physical Chemistry C, 115, 2011, Pages 1246-2154