



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΙ**

**Νικόλαος Χαρισίου,**  
**Επ. Καθηγητής**  
**[ncharisiou@uowm.gr](mailto:ncharisiou@uowm.gr)**

**Δρ. Γιώργος Σιακαβέλας**  
**Μεταδιδακτορικός**  
**ερευνητής**  
**[giorgosiakavelas@gmail.com](mailto:giorgosiakavelas@gmail.com)**

# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

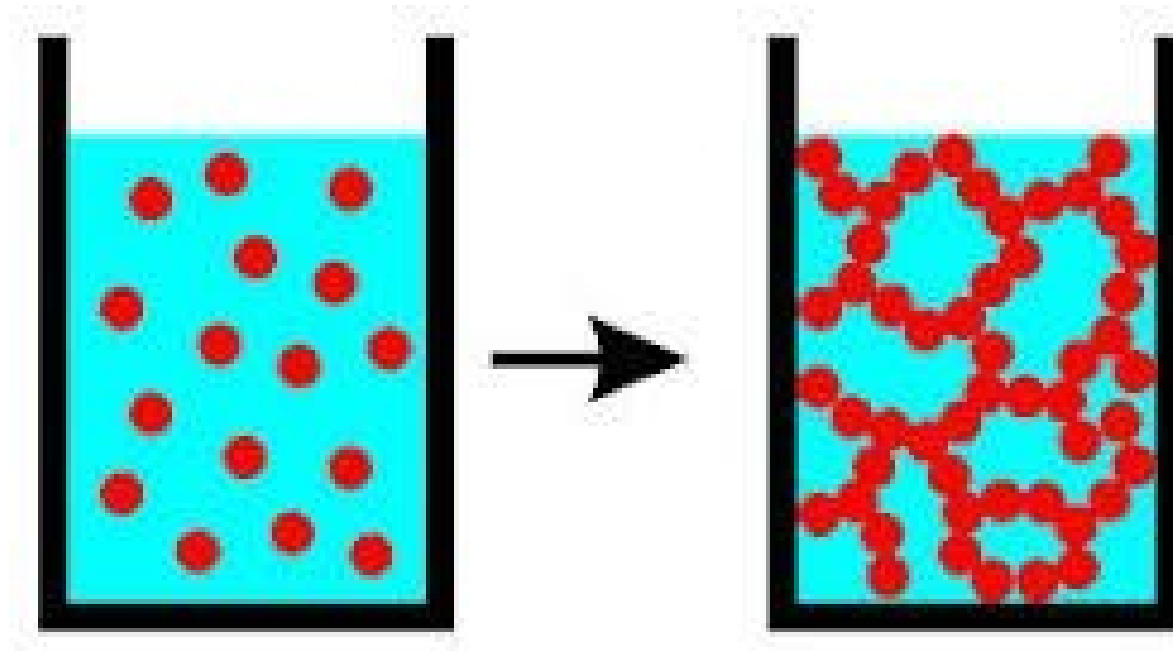


# Ασκήσεις - Μάθημα 2<sup>ο</sup>



# Μέθοδος Sol-gel

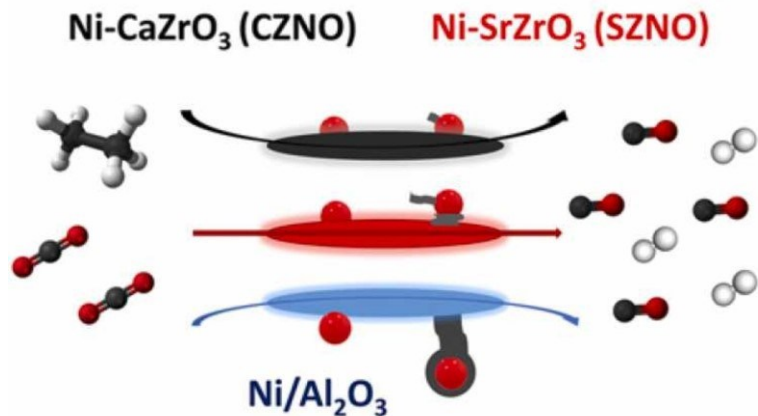
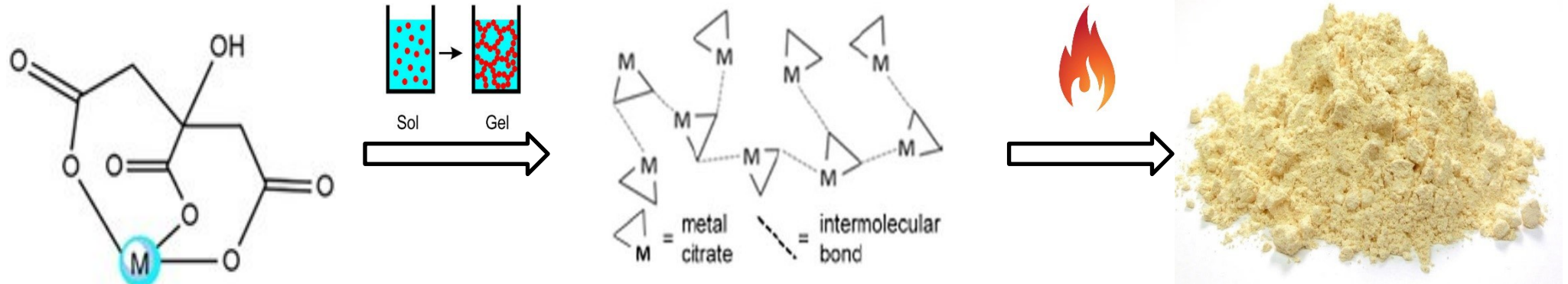
<https://www.youtube.com/watch?v=dICCNMtoJvk>



Sol

Gel

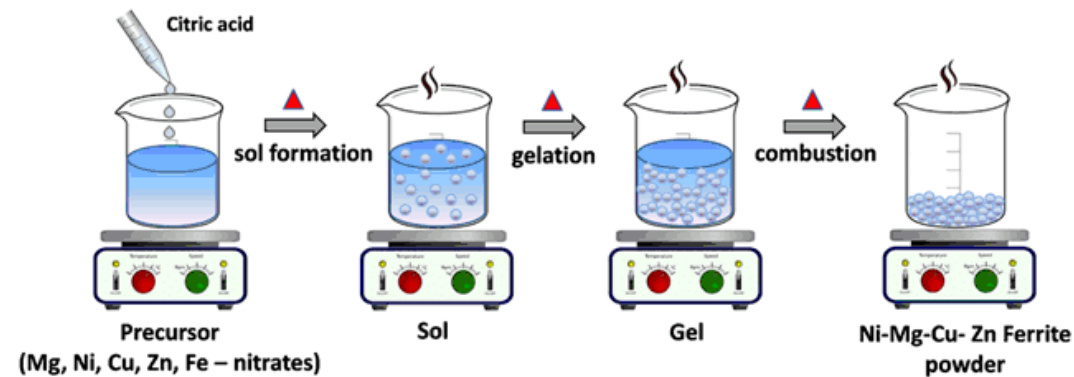
# Παράδειγμα σύνθεσης Citrate Sol-gel στο εργαστήριο μας ( $\text{CaZrNiO}_x$ )



*TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. Towards maximizing conversion of ethane and carbon dioxide into synthesis gas using highly stable Ni-perovskite catalysts. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2022, 61: 102046.*

## Χρήση κιτρικού οξέος

- Το κιτρικό οξύ γιατί παίζει πολλαπλούς ρόλους: πολυμεριστής, καύσιμο (σε περίπτωση καύσης gel) και ρυθμιστής pH.
- Μπορεί να δεσμεύσει μεταλλικά ιόντα (π.χ.  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  κ.λπ.) σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα κιτρικών μεταλλικών ιόντων.
- Αποτρέπει την πρόωρη καθίζηση των μεταλλικών ιόντων (π.χ.  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  κ.λπ.).



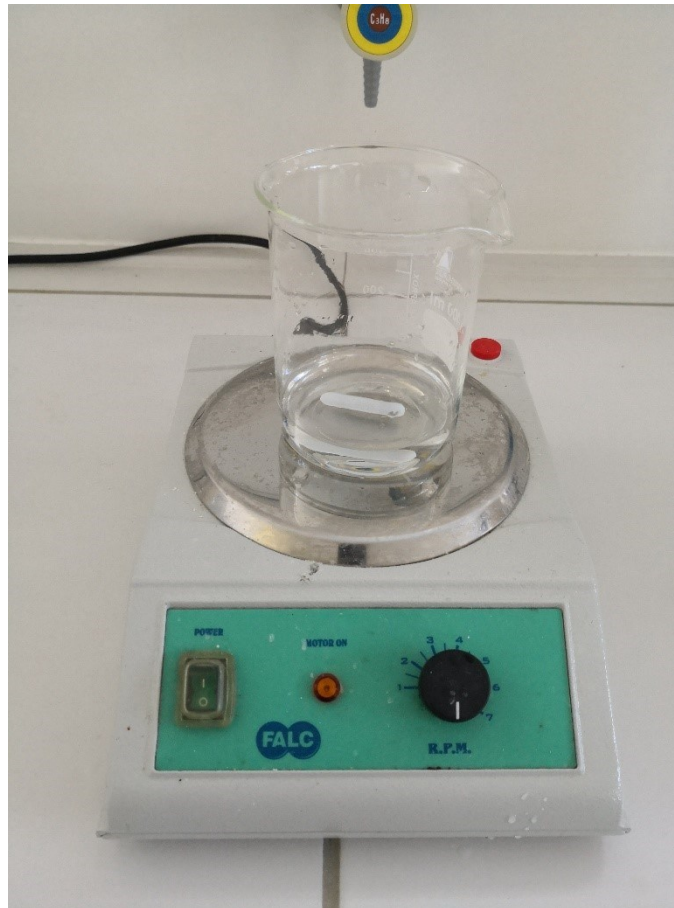
- Δημιουργείται τρισδιάστατο οργανικό δίκτυο, όπου τα μεταλλικά ιόντα “παγιδεύονται” μέσα στο gel.
- Εξασφαλίζει μοριακή ανάμειξη και πολύ καλή ομοιογένεια του τελικού οξειδίου μετά την πυρόλυση.

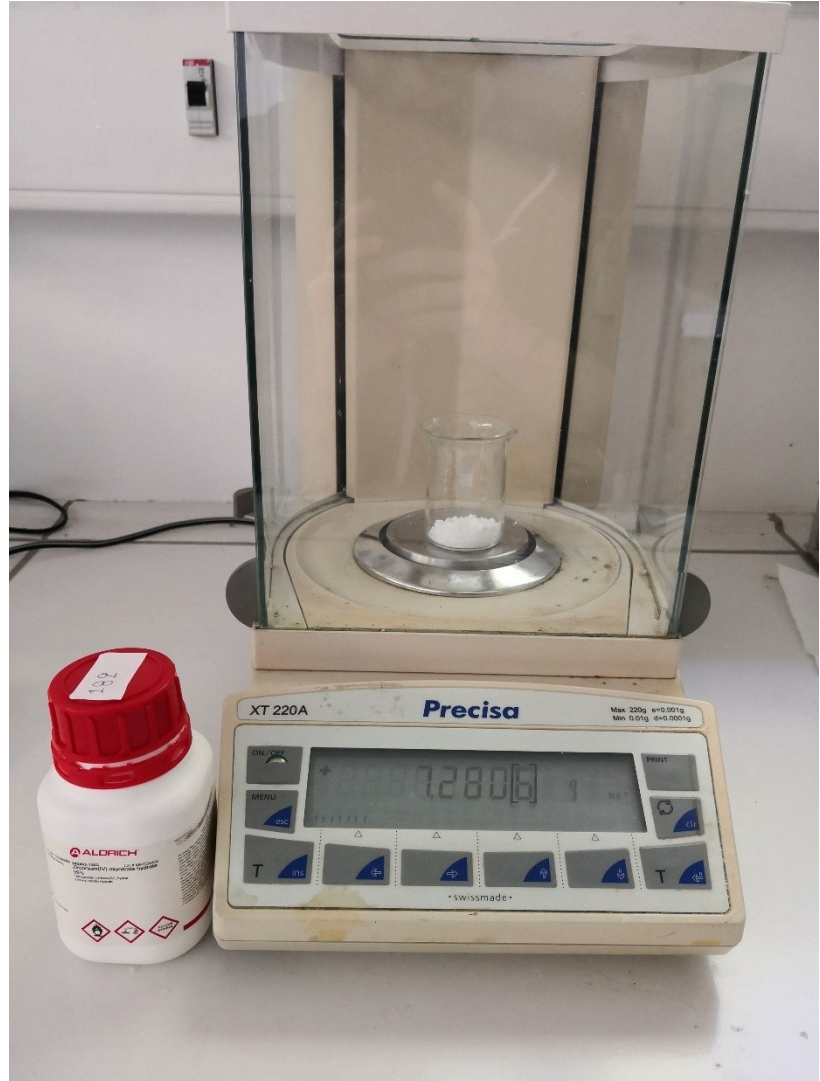
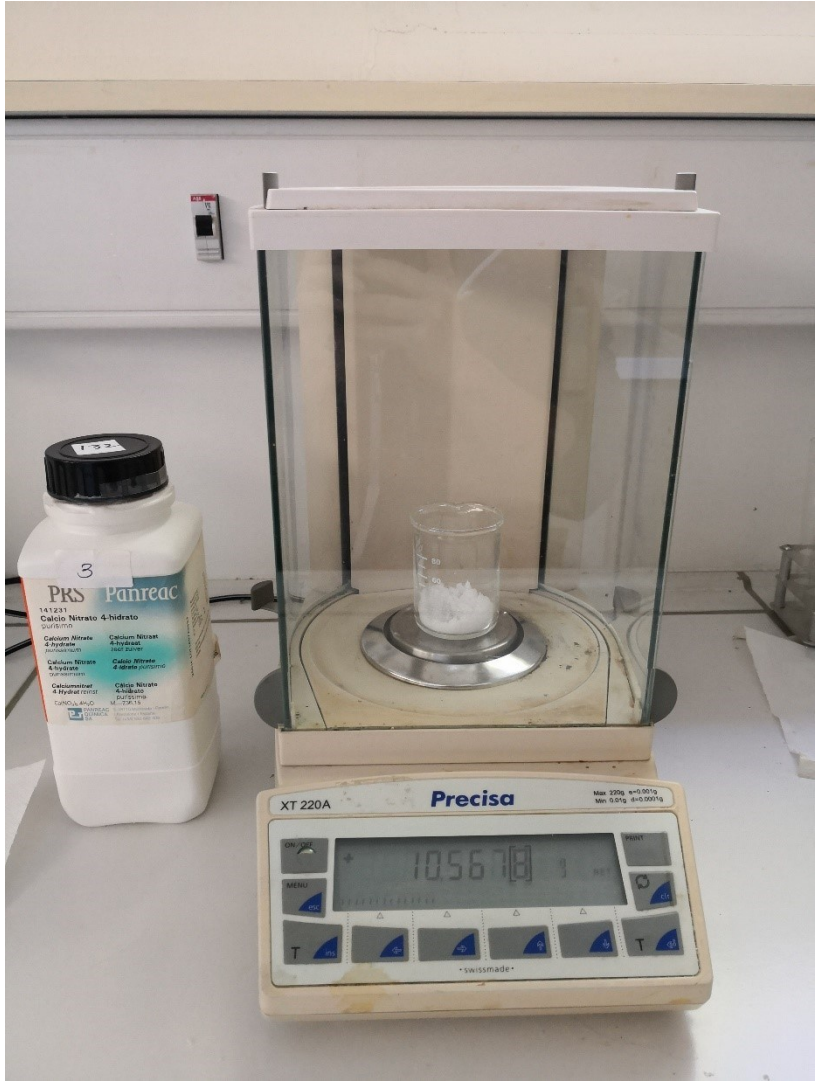




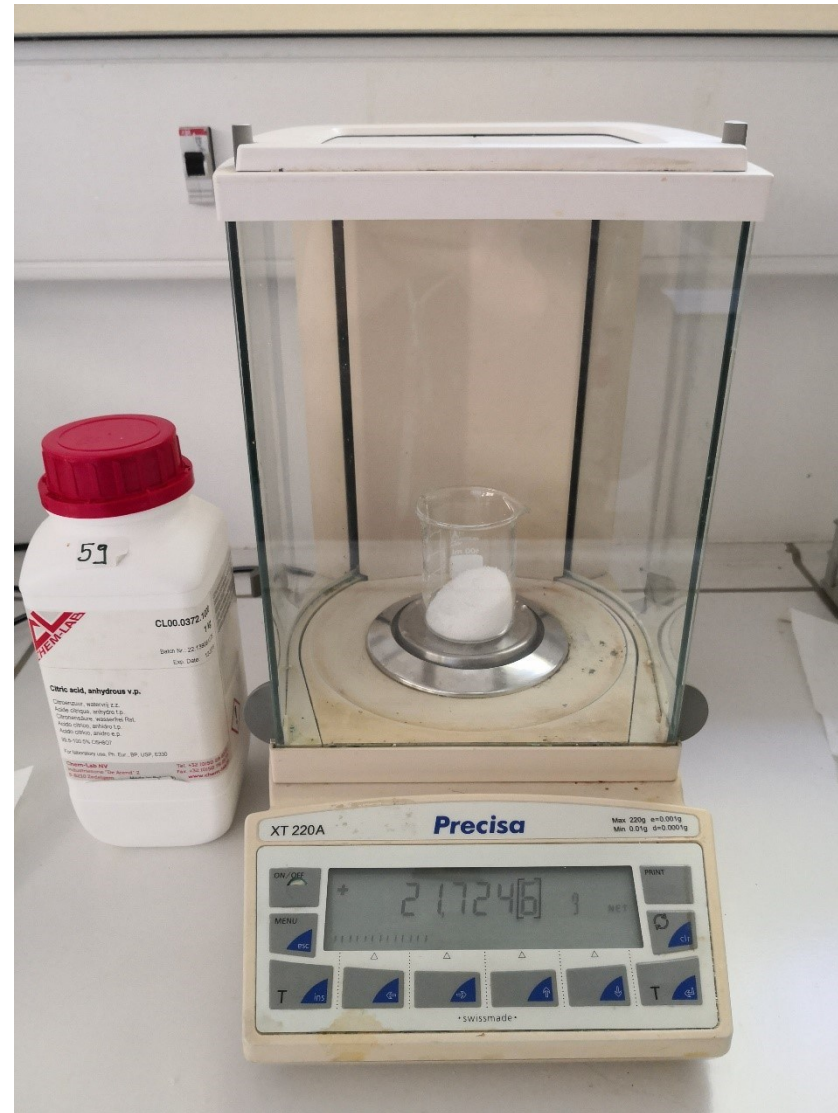
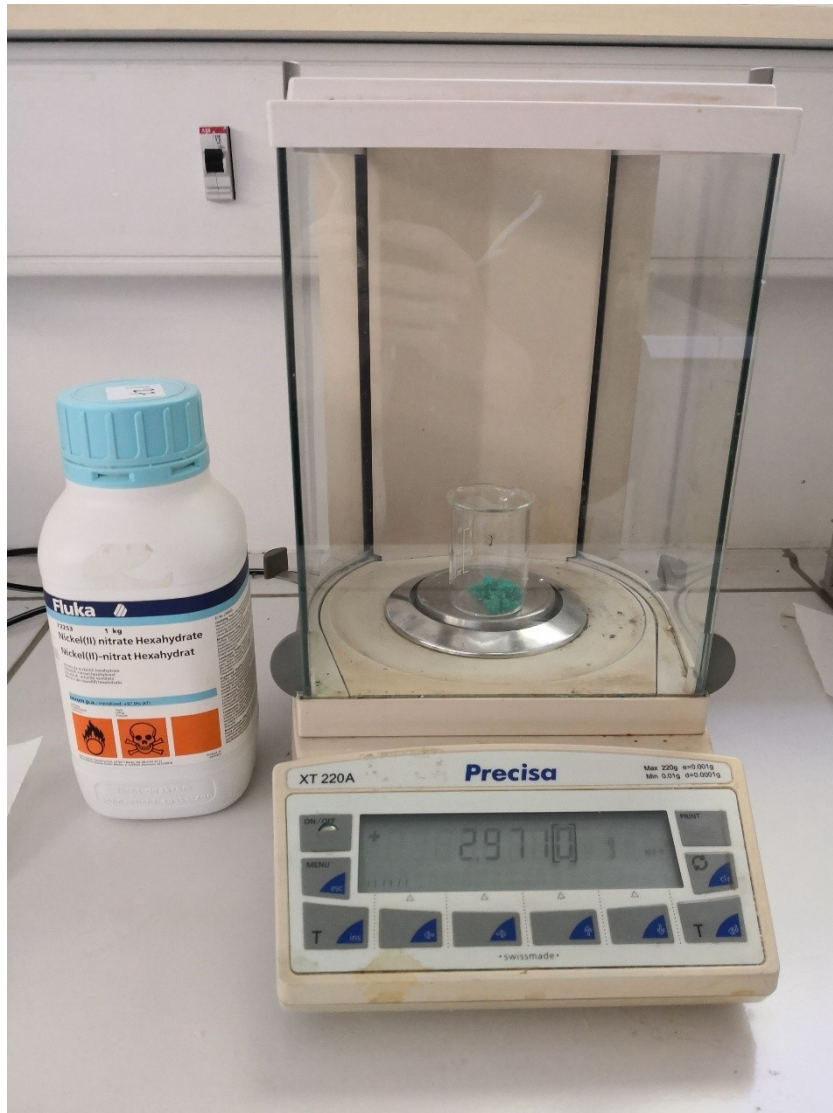


# Χρήση ορισμένου όγκου νερού (150 ml) και ζύγιση των αντιδραστηρίων

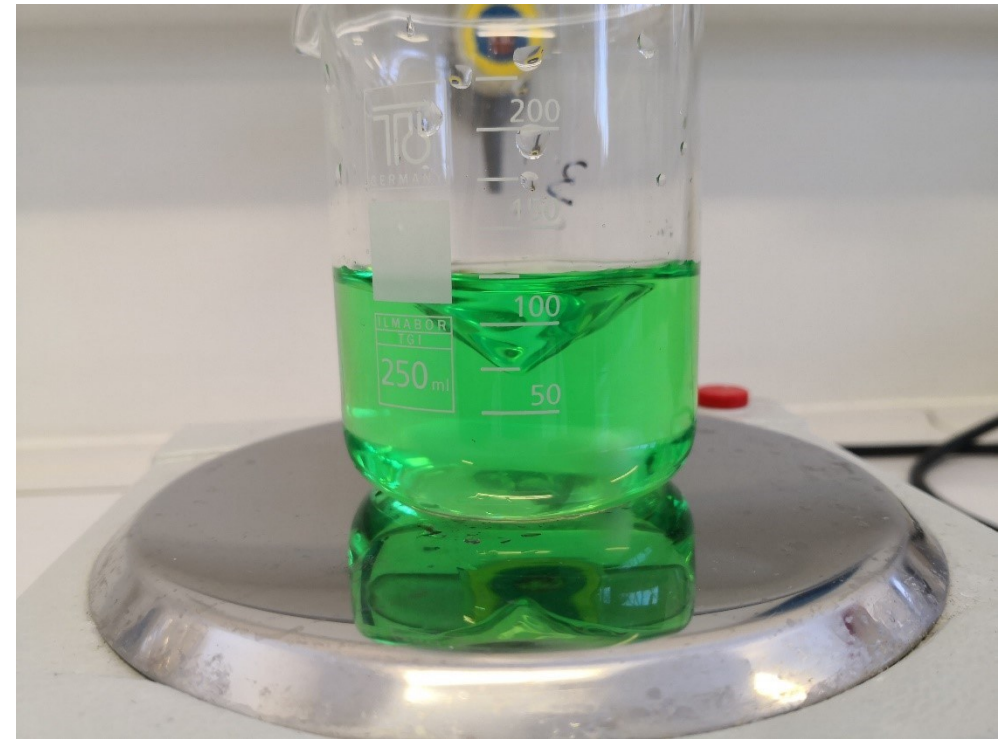
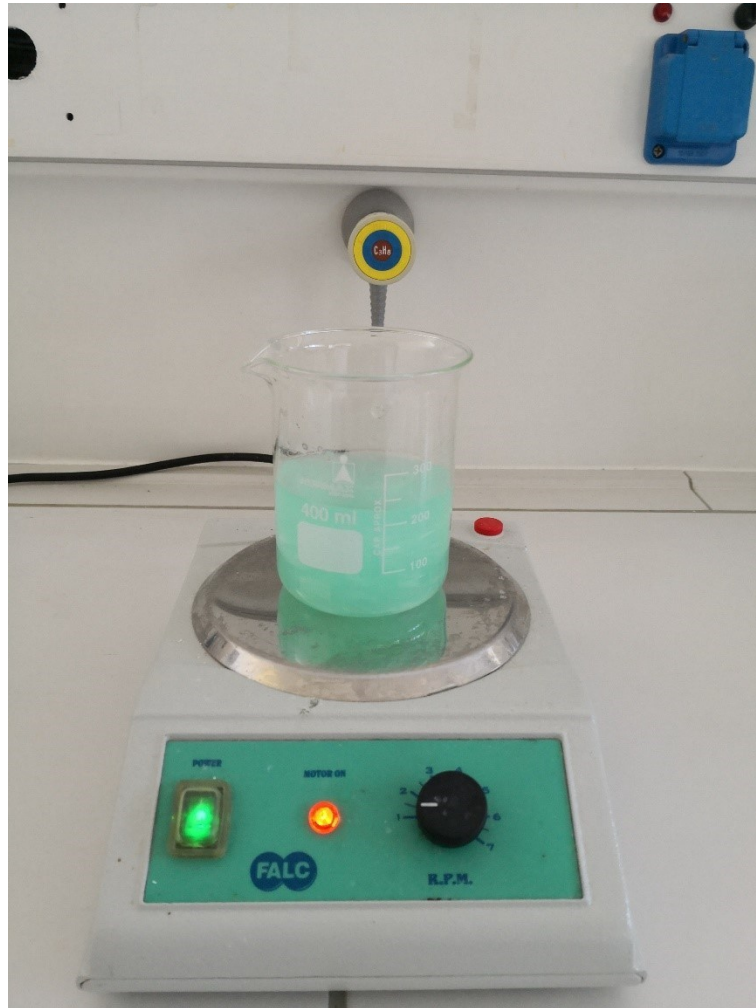








## Διάλυση στο νερό και ανάμιξη σε θερμοκρασία δωματίου για λίγα λεπτά (10-15 min)





# Εξάτμιση νερού/ συμπύκνωση υπό ανάμιξη σε υδατόλουτρο στους 80 - 90 °C για περίπου 4 ώρες



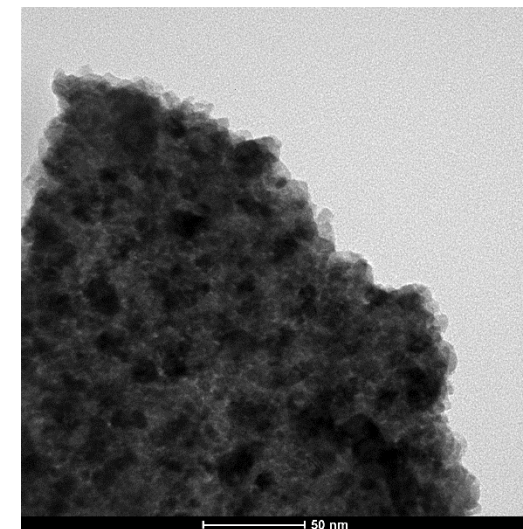
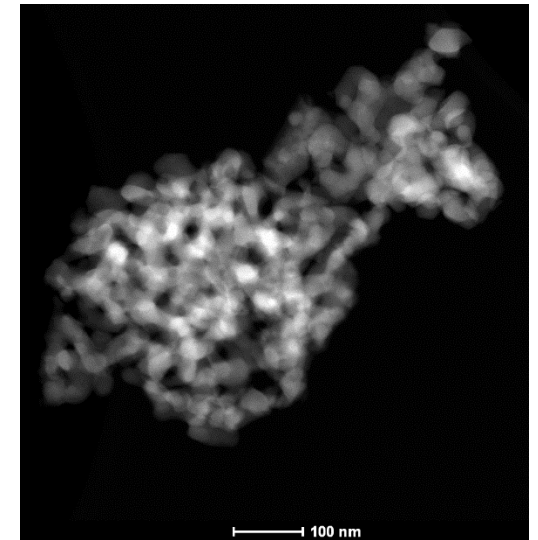
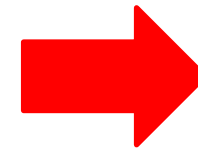


# Μεταφορά σε κάψα πορσελάνης και ξήρανση overnight στους 120 °C



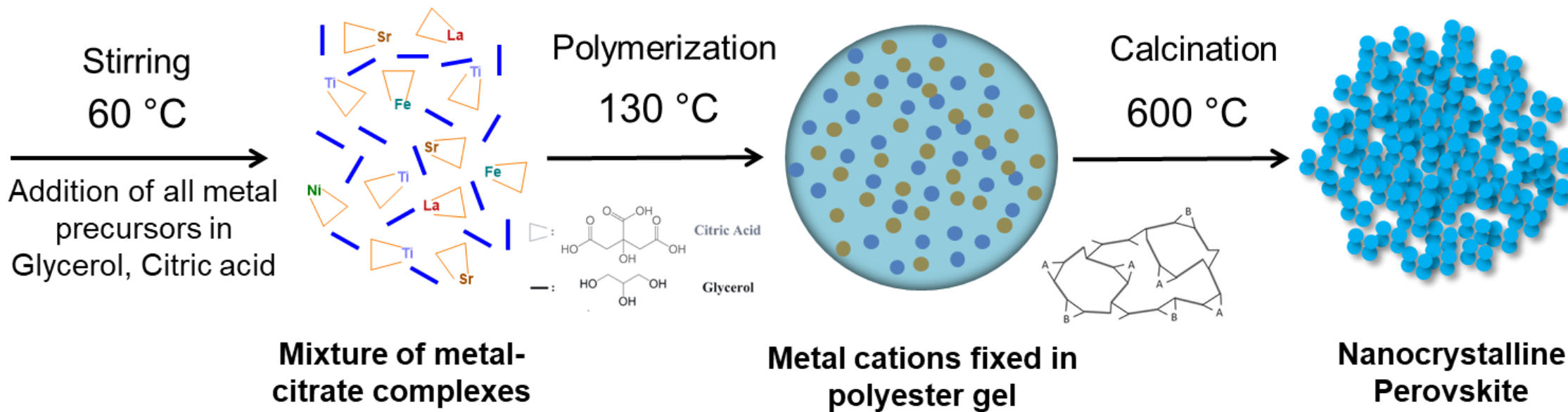
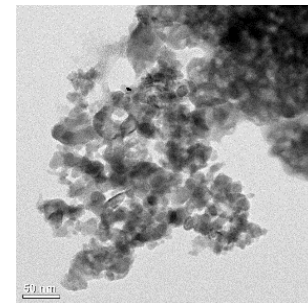
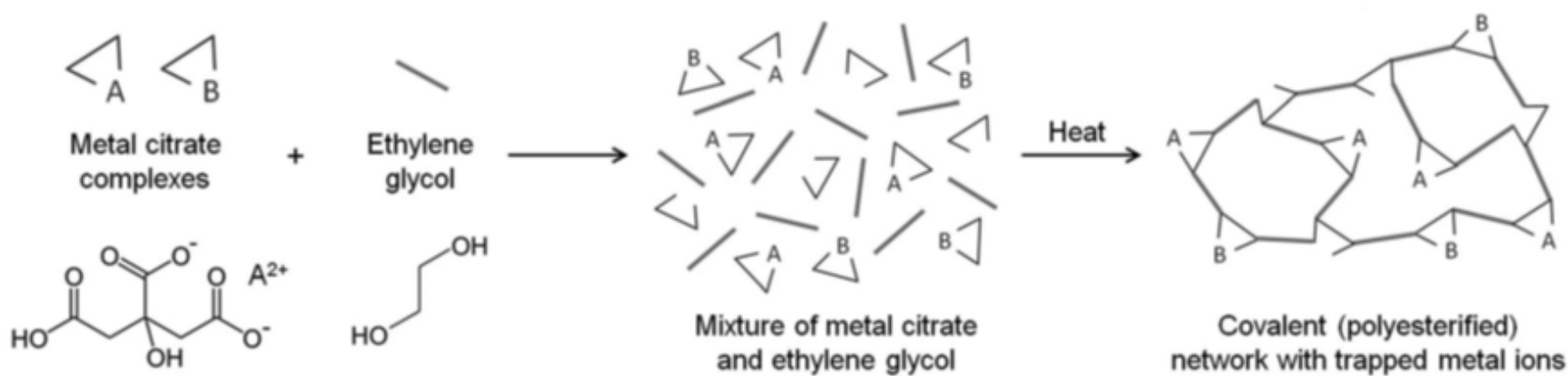


Πύρωση στους και 400 °C για 1 ώρα, καύση  
κιτρικού οξέος και στους 800 °C για 4 ώρες,  
κρυστάλλωση στερεού οξειδίου σε μορφή  
νανοκρυσταλλικής σκόνης





# Σύνθεση Pechini



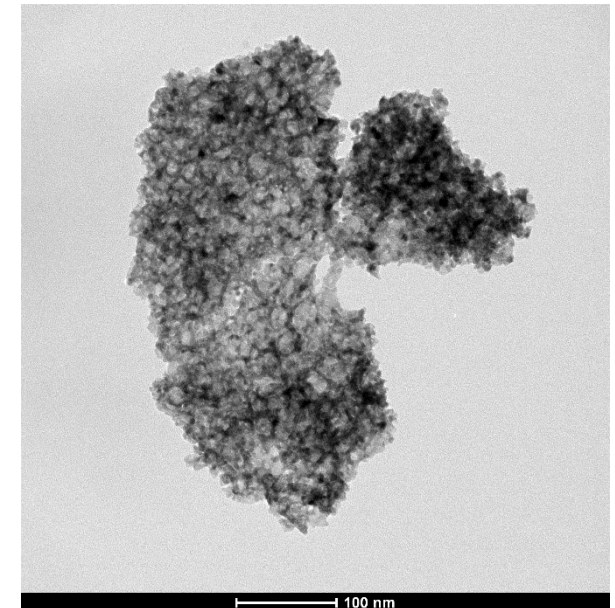
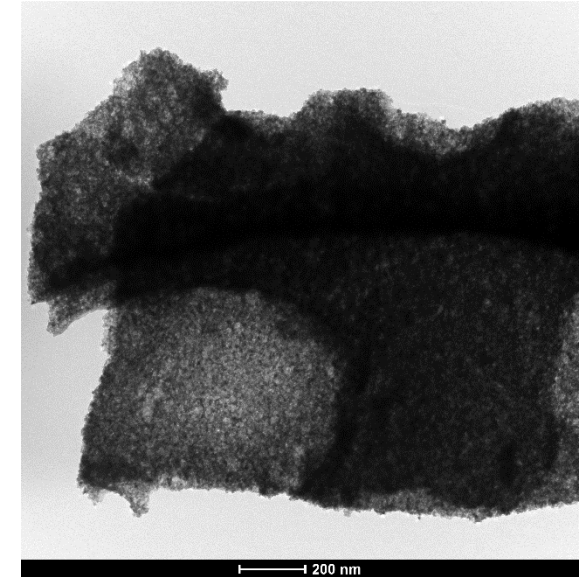
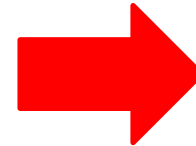
Ο πολυμερισμός:

1. Αυξάνει το μέγεθος και τη συνδεσιμότητα των σωματιδίων.
2. Είναι η χημική διαδικασία συμπύκνωσης που οδηγεί στη μετατροπή του αρχικού διαλύματος σε ένα στερεό πηκτό υλικό.



# Σύνθεση Pechini

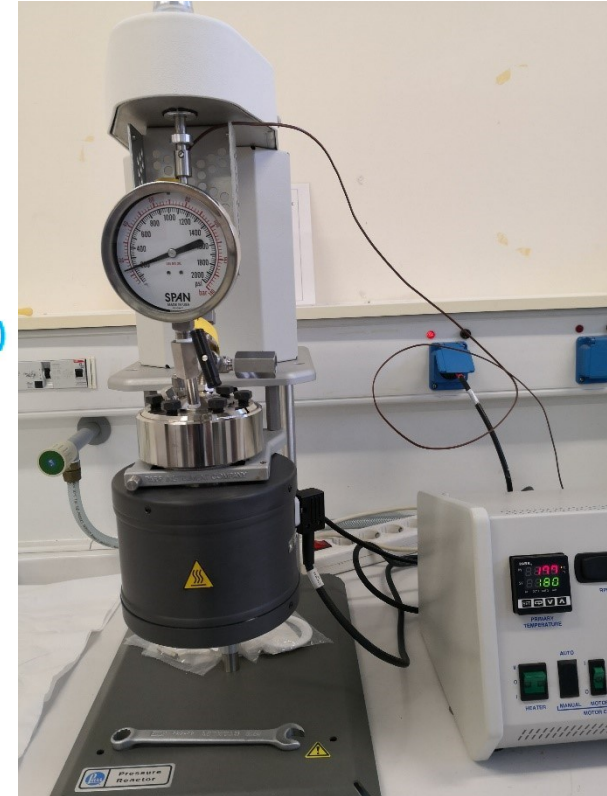
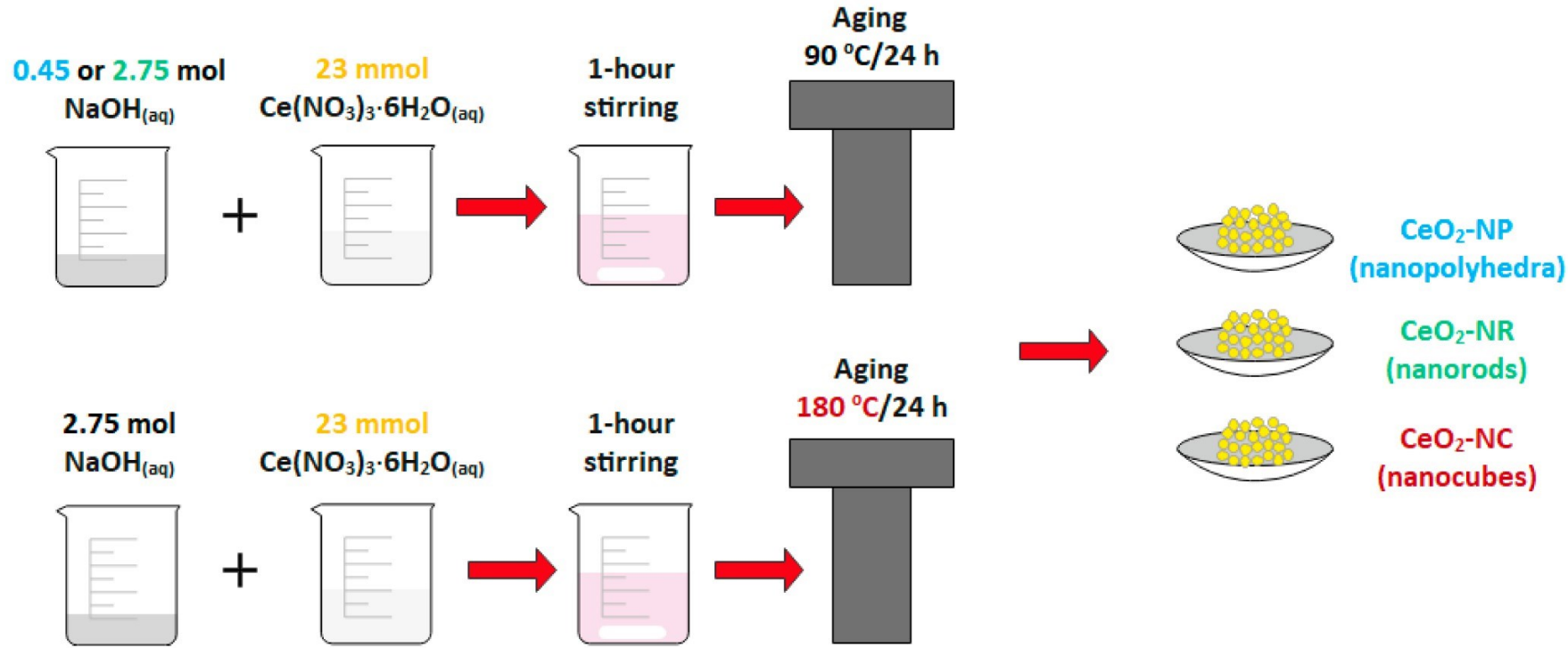
Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης (πολυμερισμού)  
αιθυλενογλυκόλης και κιτρικού οξέος



*TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. Enhancing CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts supported on sol-gel derived Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>: An experimental and theoretical investigation. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 318: 121836.*



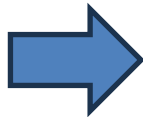
# Υδροθερμική Σύνθεση $\text{CeO}_2$



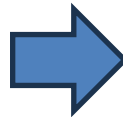
KONSOLAKIS, Michalis; LYKAKI, Maria. Facet-Dependent Reactivity of Ceria Nanoparticles Exemplified by  $\text{CeO}_2$ -Based Transition Metal Catalysts: A Critical Review. *Catalysts*, 2021, 11.4: 452.



Χρήση  
 $\text{NaOH}$



Έλεγχος του pH – Προώθηση της υδρόλυσης του  $\text{Ce}^{3+}$



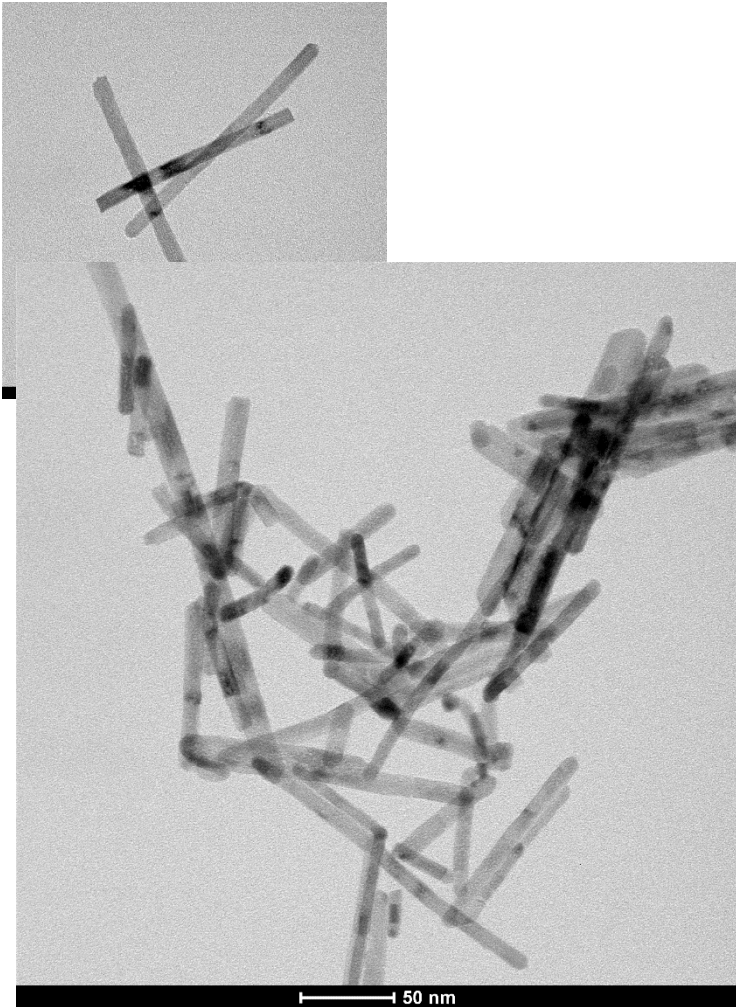
Η αρχική πηγή του Ce (συνήθως  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  βρίσκεται σε διάλυμα με  $\text{Ce}^{3+}$  ιόντα



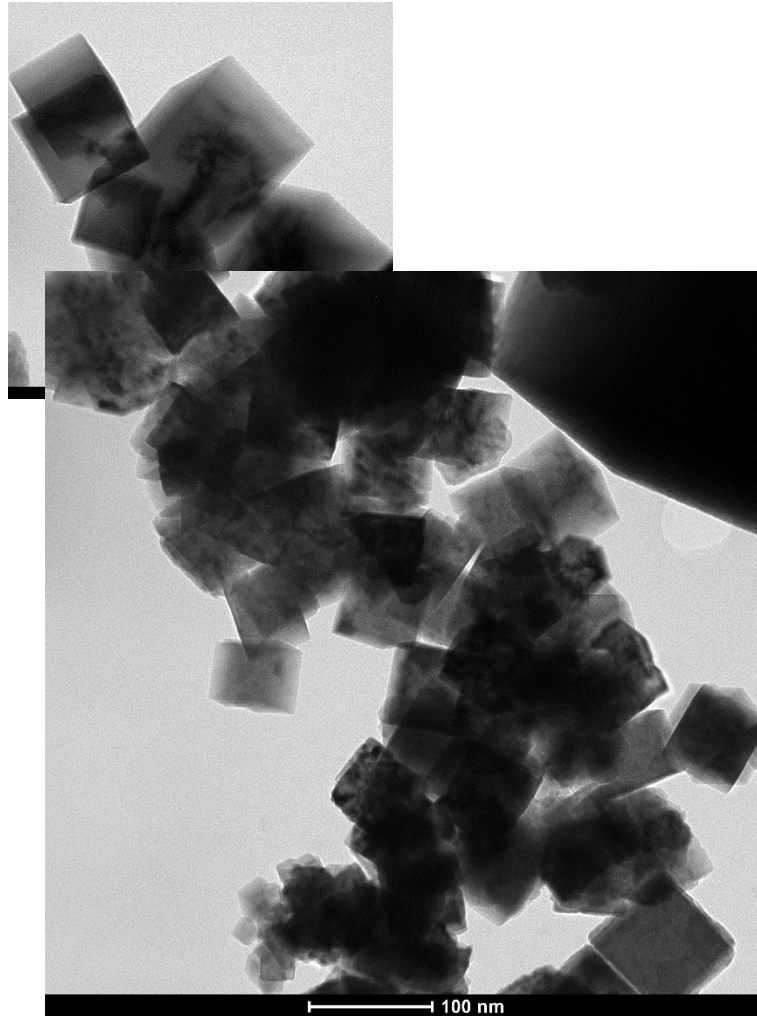
Για να σχηματιστεί  $\text{CeO}_2$ , πρέπει να προηγηθεί υδρόλυση και καθίζηση του  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (ή  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  μετά από οξείδωση):

# Υδροθερμική Σύνθεση $\text{CeO}_2$

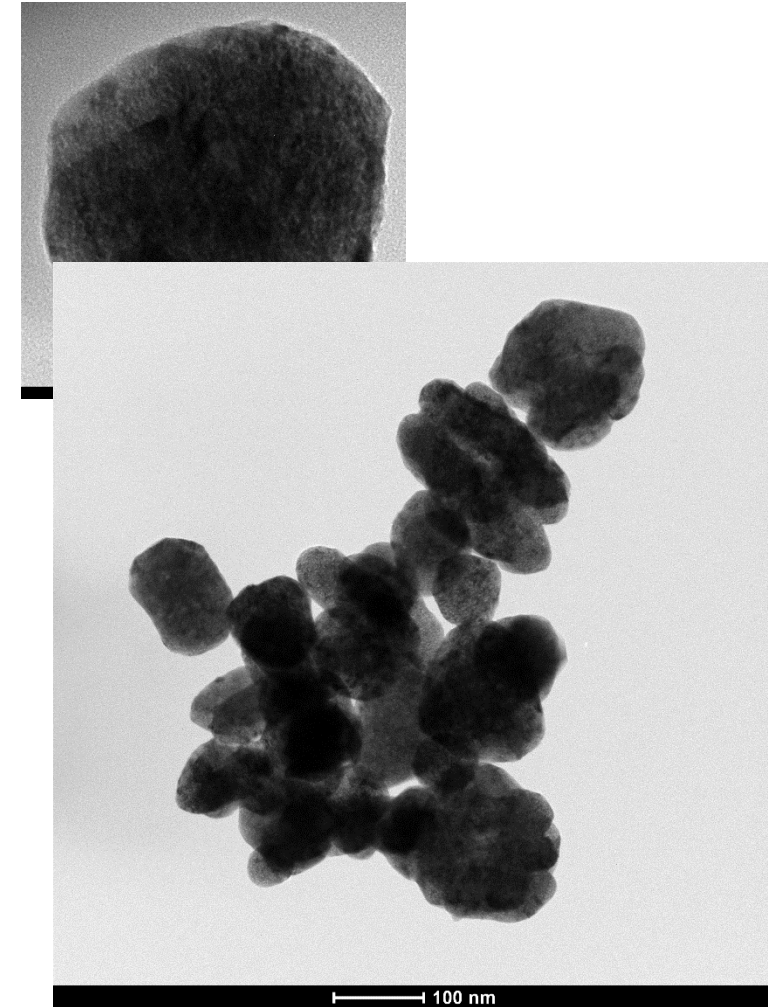
$\text{CeO}_2$  nanorods



$\text{CeO}_2$  nanocubes

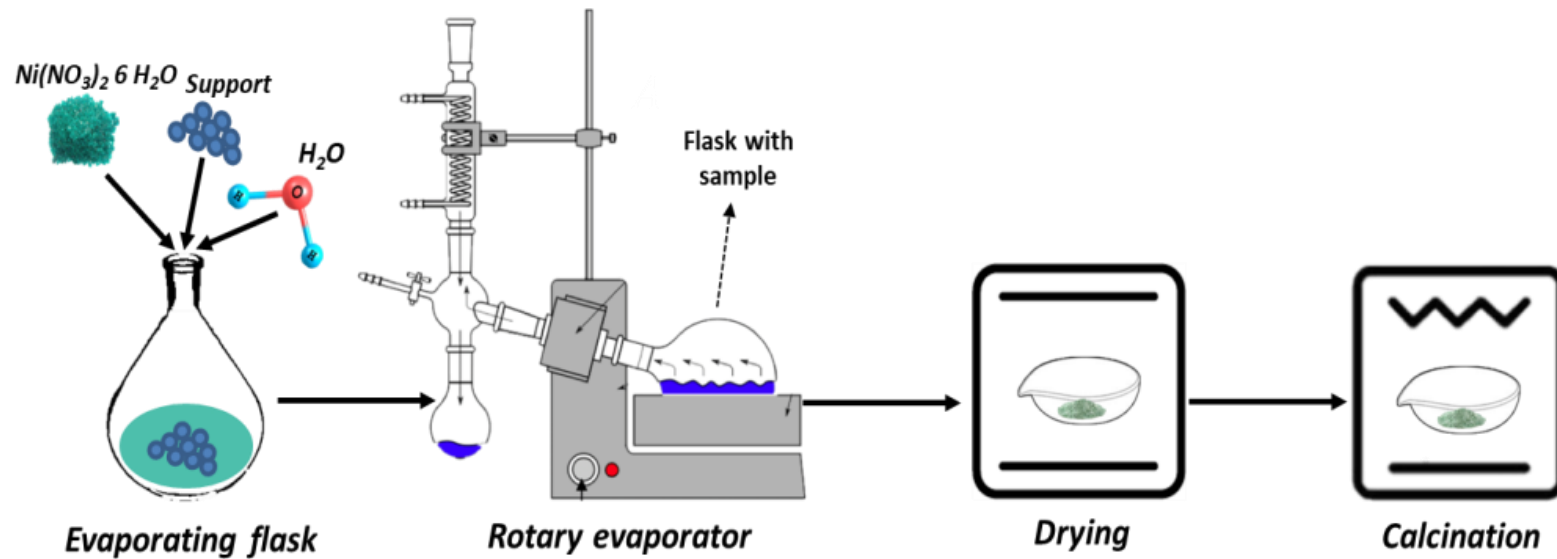


$\text{CeO}_2$  nanoparticles





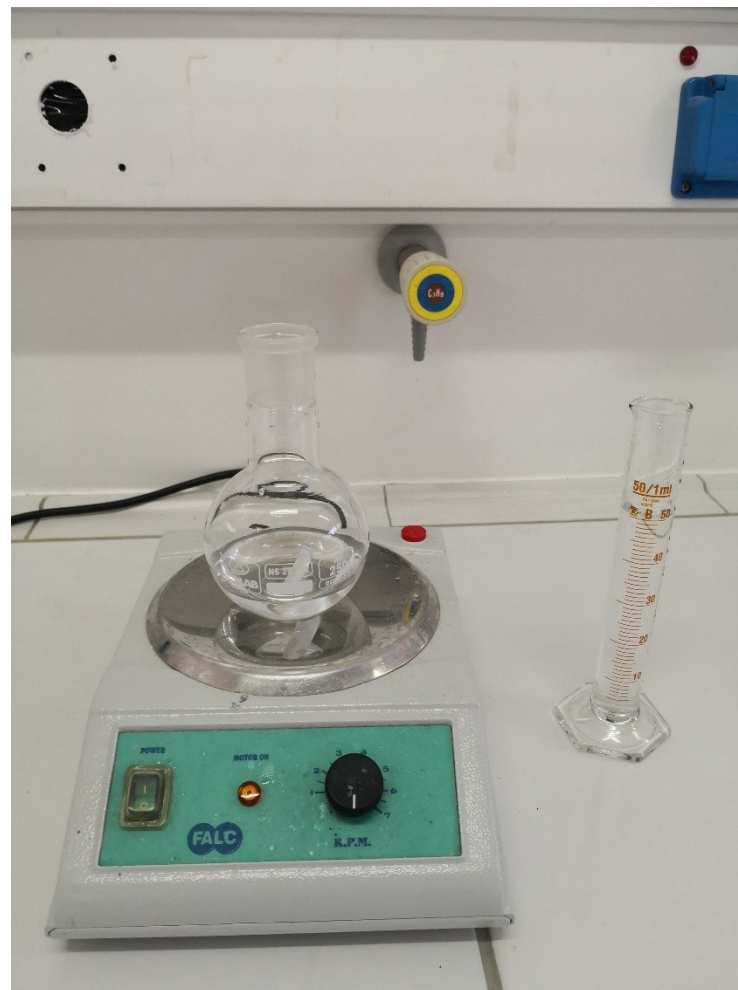
# Παράδειγμα εισαγωγής καταλύτη Ni (10 wt%) σε υπόστρωμα $\text{CeO}_2$ με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού





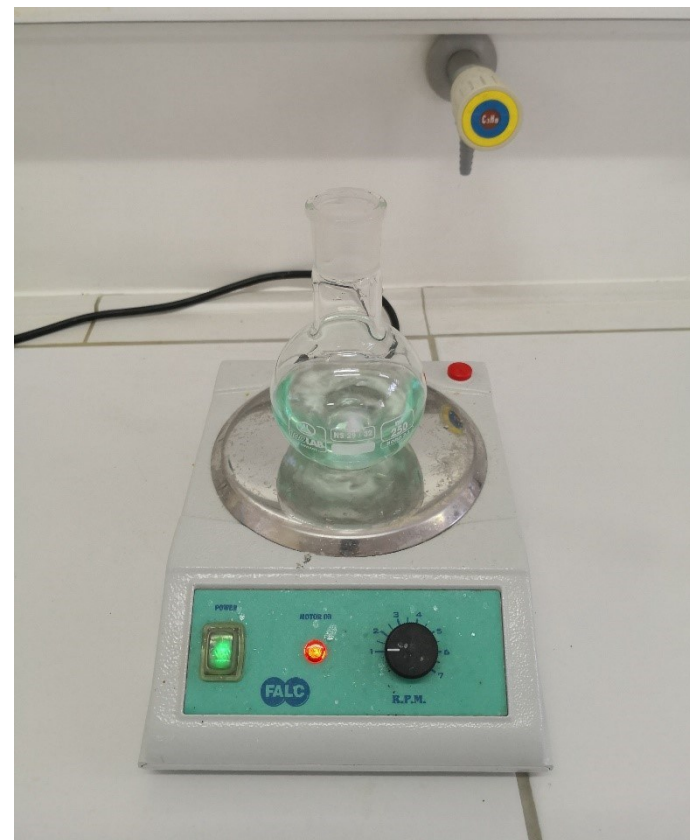


# Χρήση ορισμένου όγκου νερού (συνήθως 100 ml)



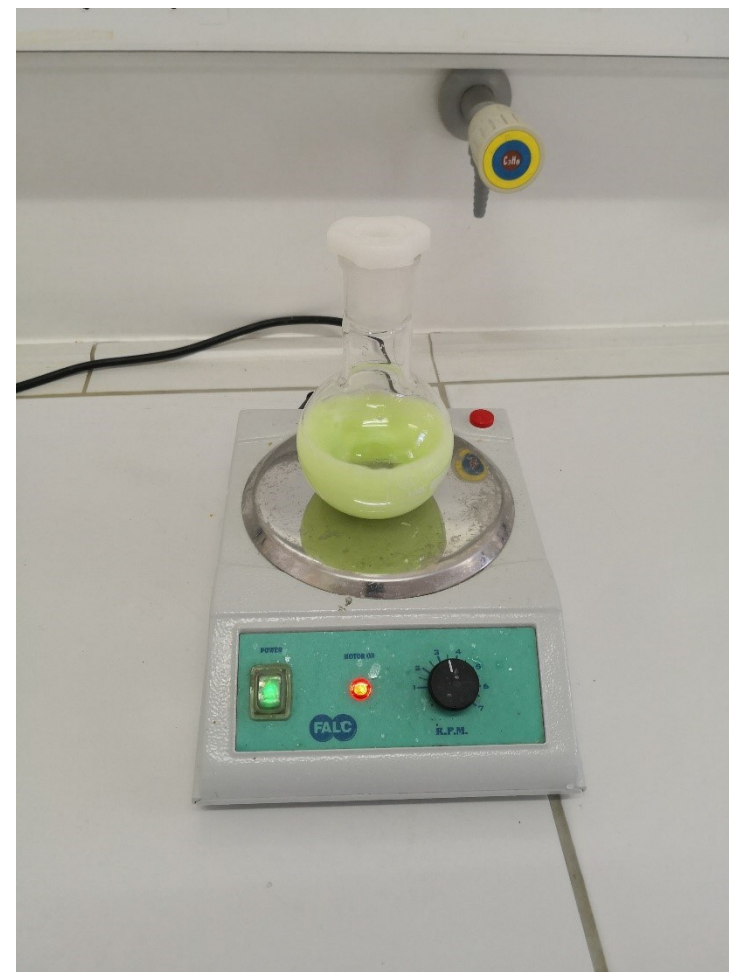
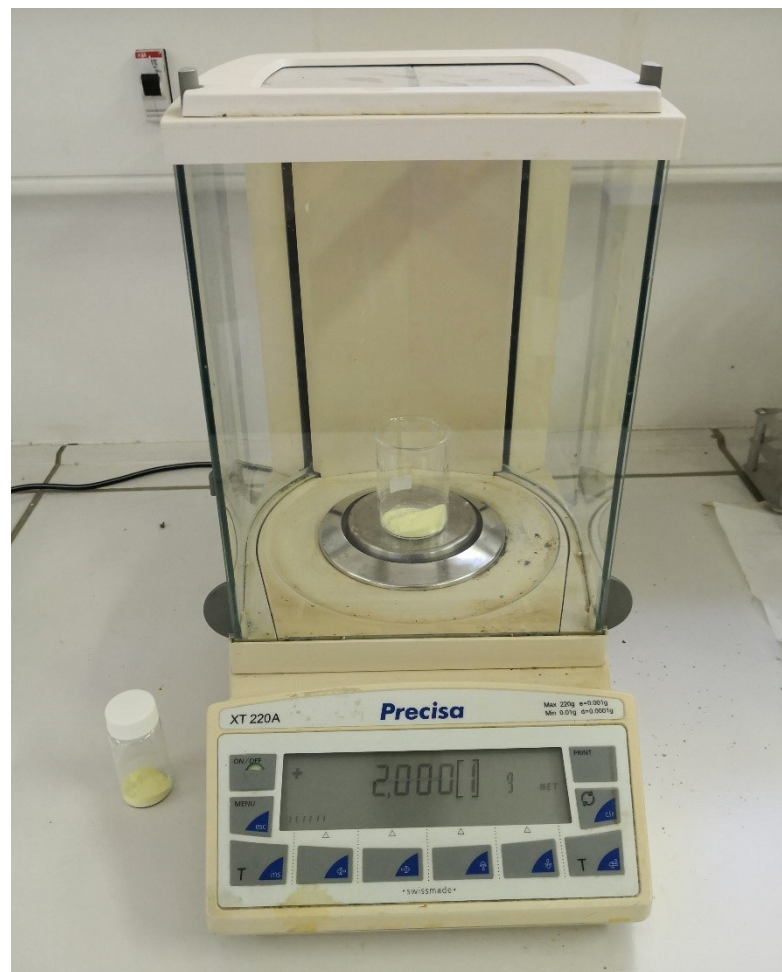


# Ζύγιση πρόδρομου άλατος ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), απόχυση στη σφαιρική φιάλη και ανάδευση





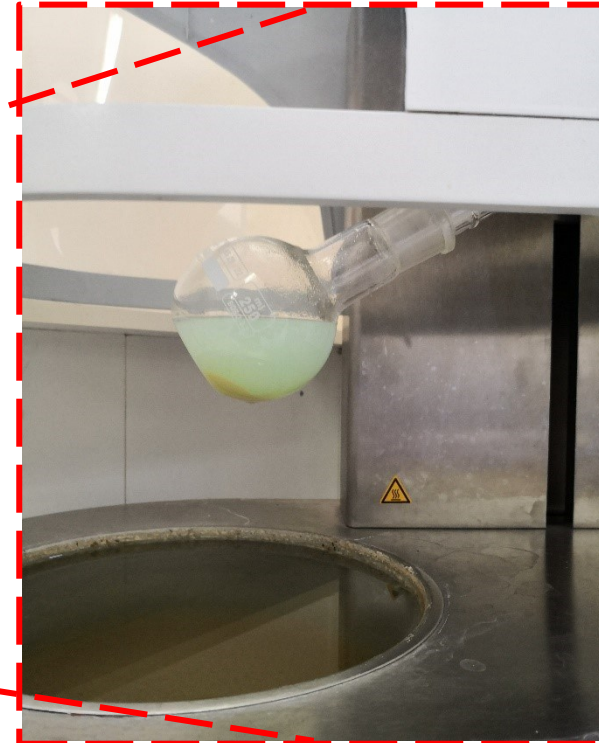
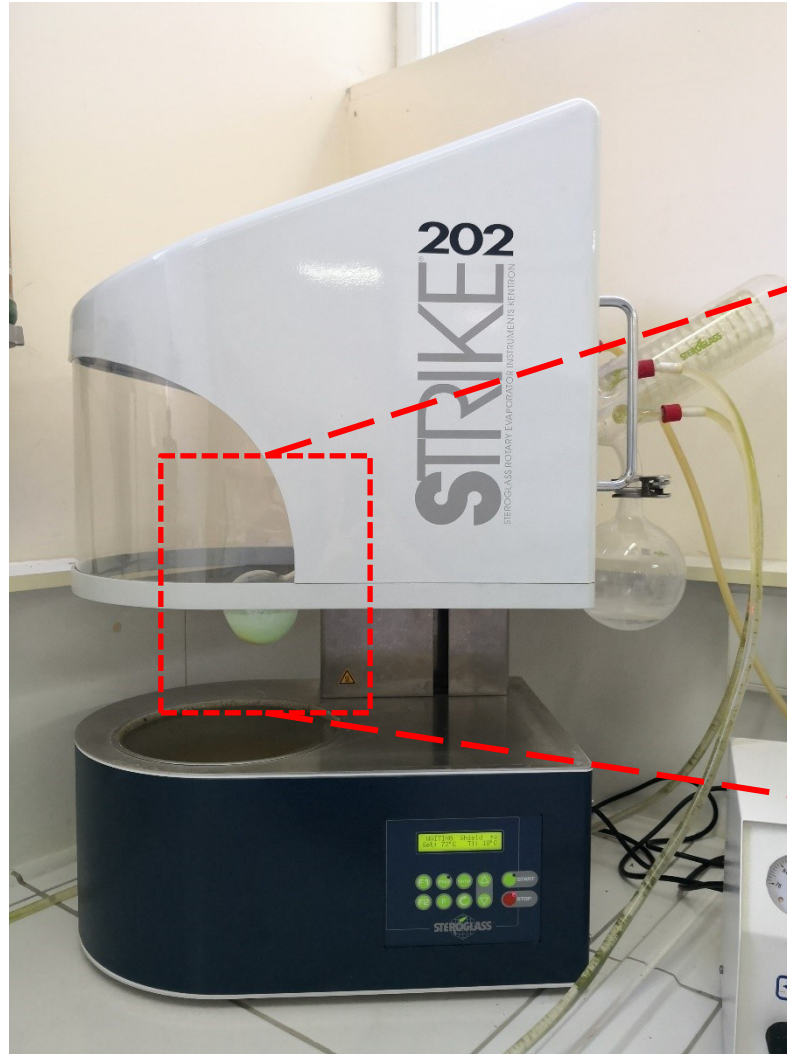
# Ζύγιση φορέα ( $\text{CeO}_2$ ), απόχυση στη σφαιρική φιάλη και ανάδευση







# Μεταφορά σφαιρικής φιάλης στον περιστροφικό εξατμιστή





# Ρύθμιση συνθηκών (72 °C, 60 rpm, 50 cmHg)



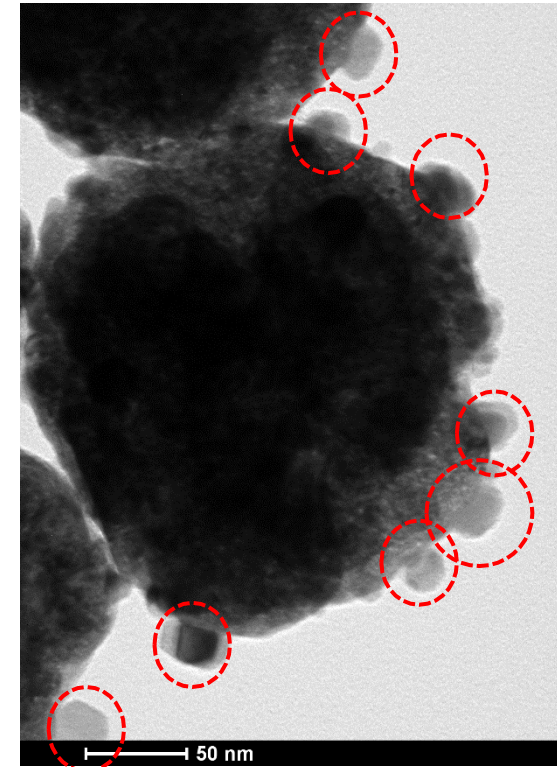
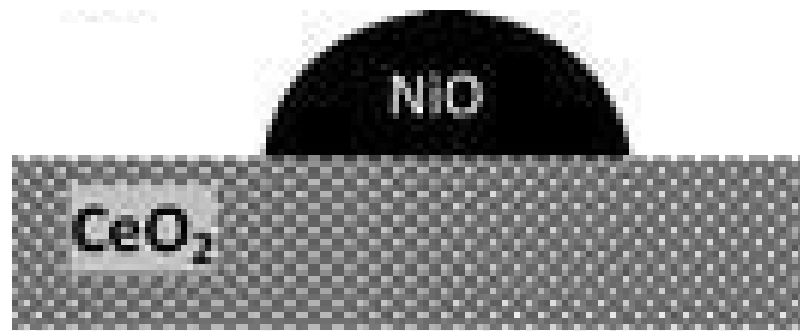


# Λειτουργία του περιστροφικού εξατμιστή ως την πλήρη απομάκρυνση του νερού (~ 3-5 h)





- **Ξήρανση στους 90 °C, overnight**
- **Απόξυση από τη σφαιρική φιάλη (με μεγάλη προσοχή) και μεταφορά σε κάψα πορσελάνης**
- **Πύρωση στους 400 – 900 °C (ανάλογα με την εφαρμογή) για 4 h**





# ΑΣΚΗΣΗ 1



Θέλετε να παρασκευάσετε με τη μέθοδο citrate sol-gel έναν φορέα δημητριάς ( $\text{CeO}_2$ ) τροποποιημένης με ζirkονία ( $\text{ZrO}_2$ ) σε αναλογία mol Ce:Zr = 1:1 (τελικό προϊόν  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ). Κατά την παρασκευή θέλετε σε υδατικό διάλυμα να διαλύσετε συνολικά 0,05 mol μεταλλικών κατιόντων καθώς επίσης και κιτρικό οξύ σε αναλογία mol ως προς τα κατιόντα 1:1,5 (επί 1,5 mol κιτρικού οξέος). Υπολογίστε τις ποσότητες όλων των πρόδρομων αλάτων των μετάλλων που θα χρειαστείτε, καθώς και του κιτρικού οξέος σε γραμμάρια. Υπολογίστε επίσης το θεωρητικό τελικό βάρος του οξειδίου που θα προκύψει μετά από πύρωση.

Δίνονται τα μοριακά και ατομικά βάρη:

- i.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 434, 22 g/mol
- ii.  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 339,32 g/mol
- iv. Κιτρικό οξύ ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) : 192,12 g/mol
- v. Δημήτριο (Ce): 140,116 g/mol
- vi. Ζirkόνιο (Zr): 91,224 g/mol
- vii. Οξυγόνο (O): 15,999 g/mol





# Λύση

Από τα 0,05 mol μεταλλικών κατιόντων για την επιθυμητή αναλογία 1:1 ( $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ) θα αντιστοιχούν 0,025 mol Ce και 0,025 mol Zr, ενώ για το κιτρικό οξύ θα χρειαστούν 0,075 mol, βάσει της αναλογίας 1:1,5.

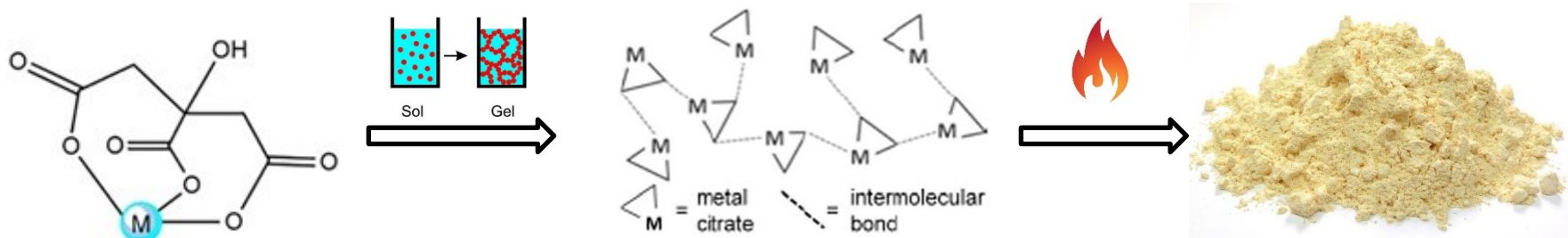
Συνολικά θα γίνει προσθήκη στο υδατικό διάλυμα:

- i.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : m = n \cdot M_r = 0,025 \text{ mol} \cdot 434,22 \text{ g/mol} = 10,8555 \text{ g}$
- ii.  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : m = n \cdot M_r = 0,025 \text{ mol} \cdot 339,32 \text{ g/mol} = 8,483 \text{ g}$
- iii. Κιτρικό οξύ ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) :  $m = n \cdot M_r = 0,075 \text{ mol} \cdot 192,12 \text{ g/mol} = 14,409 \text{ g}$

Τα θεωρητικά mol του τελικού προϊόντος θα είναι 0,05 mol ( $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ) και το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος θα είναι:

$$M_r = 0,5 \cdot A_r(\text{Ce}) + 0,5 \cdot A_r(\text{Zr}) + 2 \cdot A_r(\text{O}) = 0,5 \cdot 140,116 + 0,5 \cdot 91,224 + 2 \cdot 15,999 = 70,058 + 45,612 + 31,998 = 147,668 \text{ g/mol}$$

$$\text{Άρα: } m = n \cdot M_r = 0,05 \text{ mol} \cdot 147,668 \text{ g/mol} = 7,3834 \text{ g}$$





## ΑΣΚΗΣΗ 2



Σε μία μελέτη παρασκευάστηκαν δύο καταλύτες NiRu/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας την αλουμίνα ως υπόστρωμα ( $S_{\text{BET}} = 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_p = 0,9 \text{ ml/g}$ ). Και οι 2 καταλύτες παρασκευάστηκαν με σκοπό την επίτευξη σύστασης καταλύτη 1% Ru, 10% Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ως πρόδρομη ένωση του Ni χρησιμοποιήθηκε στερεό άλας Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και ως πρόδρομη ένωση του Ru χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ένωσης Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> σε αραιό νιτρικό οξύ με περιεκτικότητα σε Ru 1,5% w/v. Ο πρώτος καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με χρήση όγκου διαλύματος 10 φορές μεγαλύτερο από τον όγκο πόρων του υποστρώματος και 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ ο δεύτερος καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού και 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

( $S_{\text{BET}}$  : Ειδική επιφάνεια,  $V_p$  : Όγκος πόρων)

α) Ποιος θα είναι ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή καταλύτη με υγρό εμποτισμό και ποιος για την παρασκευή καταλύτη με ξηρό εμποτισμό;



## ΑΣΚΗΣΗ 2 - συνέχεια



β) Ποια θα είναι η μάζα του άλατος  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε g και ο όγκος διαλύματος ένωσης  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  σε αραιό νιτρικό οξύ σε ml που θα χρησιμοποιήσετε για την παρασκευή του καταλύτη 1% Ru, 10% Ni/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με χρήση υποστρώματος 5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Δίνονται τα ατομικά και μοριακά βάρη:

- i. Νικέλιο (Ni) : 58,693 g/mol
  - ii. Ρουθήνιο (Ru) : 101,07 g/mol
  - iii.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 290,79 g/mol
- $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$  in dilute nitric acid: Ru 1,5% w/v





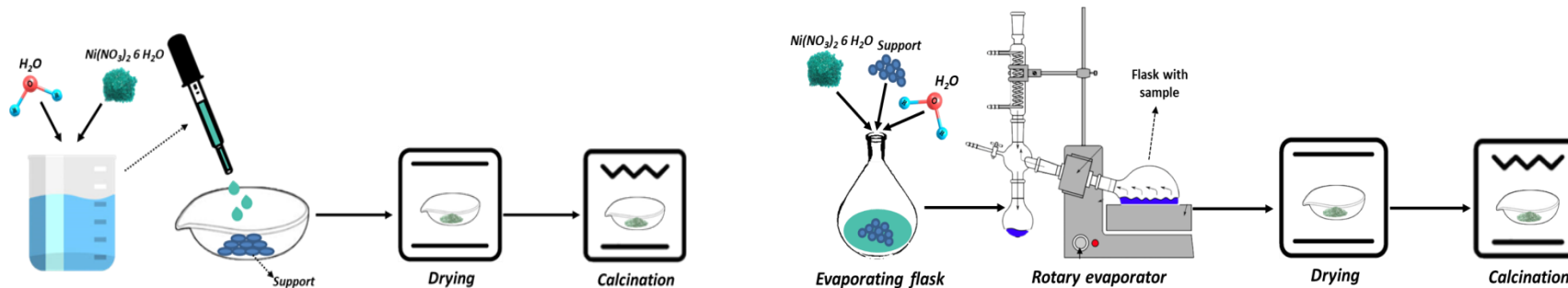
# Λύση

α) Για τον ξηρό εμποτισμό (dry impregnation or incipient wetness), ο όγκος διαλύματος που θα χρησιμοποιηθεί για τη διάλυση των πρόδρομων αλάτων θα πρέπει να είναι ίσος με τον όγκο πόρων της συνολικής ποσότητας του υποστρώματος, Δηλαδή θα ισχύει:

$$V_{\text{dry}} = 0,9 \text{ ml/g} \cdot 5 \text{ g} = 4,5 \text{ ml διαλύματος}$$

Για τον υγρό εμποτισμό (wet impregnation), ο όγκος διαλύματος που θα χρησιμοποιηθεί για τη διάλυση των πρόδρομων αλάτων δίνεται στην εκφώνηση ως 10 φορές τον όγκο πόρων της συνολικής ποσότητας του υποστρώματος, Δηλαδή θα ισχύει:

$$V_{\text{wet}} = 10 \cdot 4,5 \text{ ml} = 45 \text{ ml διαλύματος}$$





# Λύση



β) Για τον υπολογισμό της ποσότητας των πρόδρομων ενώσεων, θα κοιτάξουμε αρχικά την τελική σύσταση καταλύτη που επιθυμούμε: 1% Ru, 10% Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, άρα 89% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά βάρος. Ιδανικά, το τελικό βάρος του καταλύτη μετά τον εμποτισμό (και μετά από αναγωγή) θα είναι:

$$m_{\text{cat}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} / 0,89 = 5 \text{ g} / 0,89 = 5,6180 \text{ g}$$

- Το Ni θα είναι το 10% του βάρους του καταλύτη, άρα:

$$m_{\text{Ni}} = 0,1 \cdot 5,6180 \text{ g} = 0,5618 \text{ g} \text{ θα είναι η μάζα Ni που χρειαζόμαστε}$$

$$n_{\text{Ni}} = m_{\text{Ni}} / A_r = 0,5618 \text{ g} / 58,693 \text{ g/mol} = 0,009572 \text{ mol Ni}$$

Και τα mol αυτά του Ni θα προκύψουν από το άλας Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, η μάζα του οποίου θα χρειαστούμε είναι:

$$m = n \cdot M_r = 0,009572 \text{ mol} \cdot 290,79 \text{ g/mol} = 2,783 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

- Το Ru θα είναι το 1% του βάρους του καταλύτη, άρα:

$$m_{\text{Ru}} = 0,01 \cdot 5,6180 \text{ g} = 0,05618 \text{ g} \text{ θα είναι η μάζα Ru που χρειαζόμαστε}$$

Από διάλυμα ένωσης Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> σε αραιό νιτρικό οξύ με περιεκτικότητα σε Ru 1,5% w/v, θα χρειαστούμε:

$$V = m_{\text{Ru}} / (1,5\%) = 0,05618 \text{ g} / 0,015 \text{ g ml}^{-1} = 3,745 \text{ ml} \text{ διαλύματος}$$



## ΑΣΚΗΣΗ 3



α) Συμπληρώστε την αντίδραση καταβύθισης με τους κατάλληλους στοιχειομετρικούς συντελεστές βάσει των αντιδρώντων που σας δίνονται.

- Νιτρικός μόλυβδος και ιωδιούχο νάτριο

β) Ποια θα είναι η συγκέντρωση διαλυμένων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{I}^-$  σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα;

Δίνεται το γινόμενο διαλυτότητας του  $\text{PbI}_2$  στους  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :  $K_{\text{sp}} = 1,4 \cdot 10^{-8}$



# Λύση



Ο  $\text{PbI}_2$  καταβυθιστεί ως ίζημα



Έστω κατά τη διάλυση η συγκέντρωση των  $\text{Pb}^{2+}$  είναι  $C$ , βάσει στοιχειομετρίας, η συγκέντρωση των  $\text{I}^-$  θα είναι  $2C$ .

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = C \cdot (2C)^2 = 4C^3$$

$$4C^3 = 1,4 \cdot 10^{-8} \Rightarrow C^3 = 3,5 \cdot 10^{-9} \Rightarrow$$

$$C_s = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{και} \quad [\text{I}^-] = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ωστόσο για την καταβύθιση ιζήματος θα πρέπει οι συγκεντρώσεις να είναι μεγαλύτερες, ώστε να επιτευχθεί υπερκορεσμός και η συγκέντρωση  $C$  να ξεπεράσει μία οριακή τιμή  $C_{nu, min}$  που είναι μεγαλύτερη της  $C_s$

