



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ 2

Νικόλαος Χαρισίου,
Επικ. Καθηγητής
ncharisiou@uowm.gr

Αναστάσιος Τσιότσιας,
Υπ. Διδάκτορας
antsiotsias@uowm.gr
tasosfen@gmail.com

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

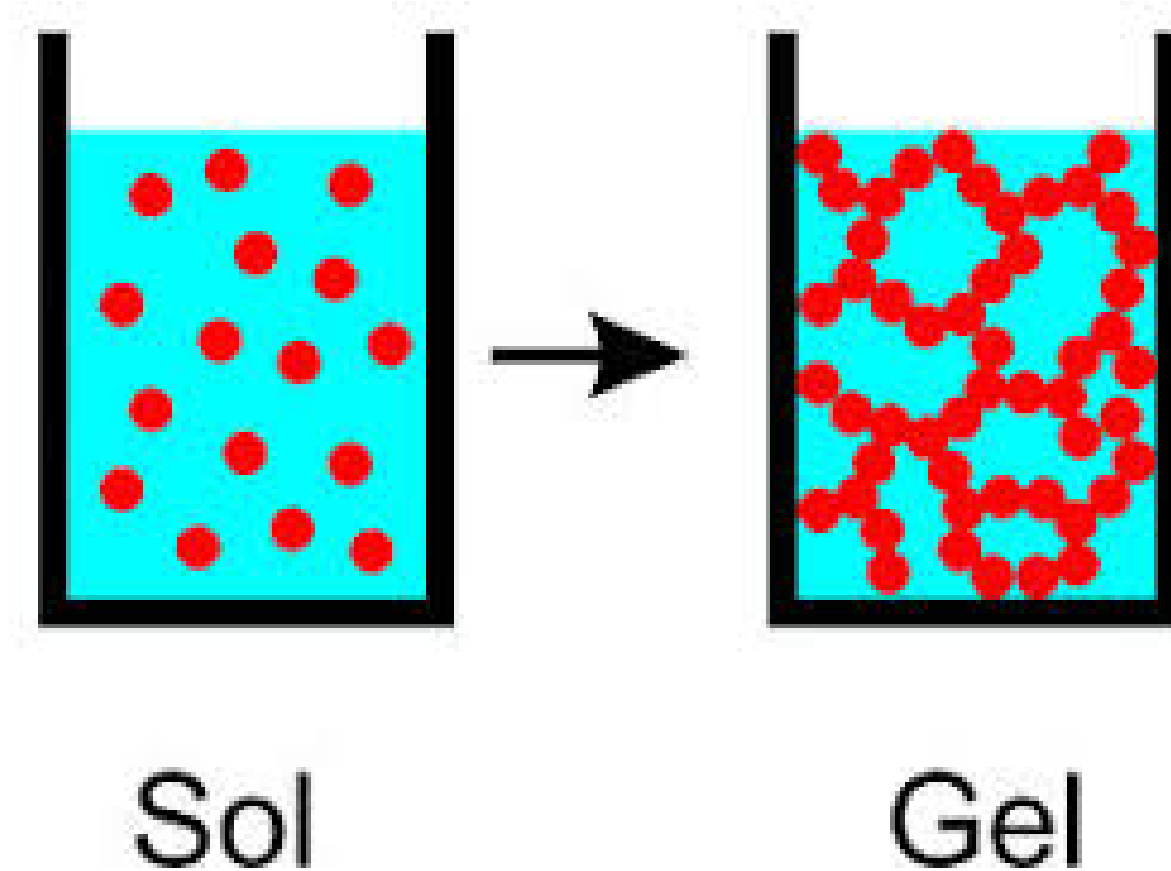


Ασκήσεις - Μάθημα 2^ο

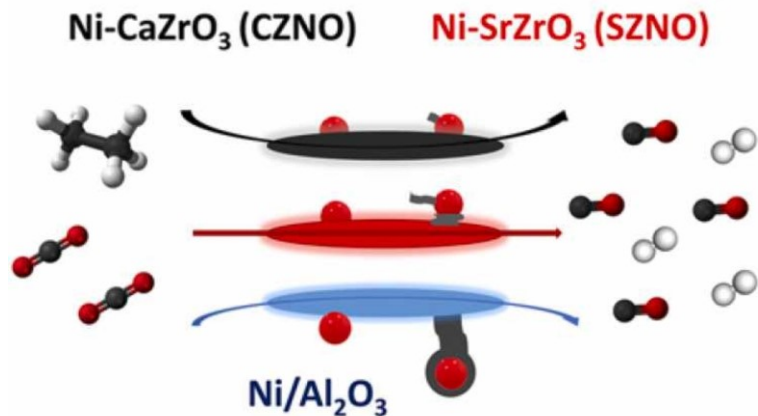
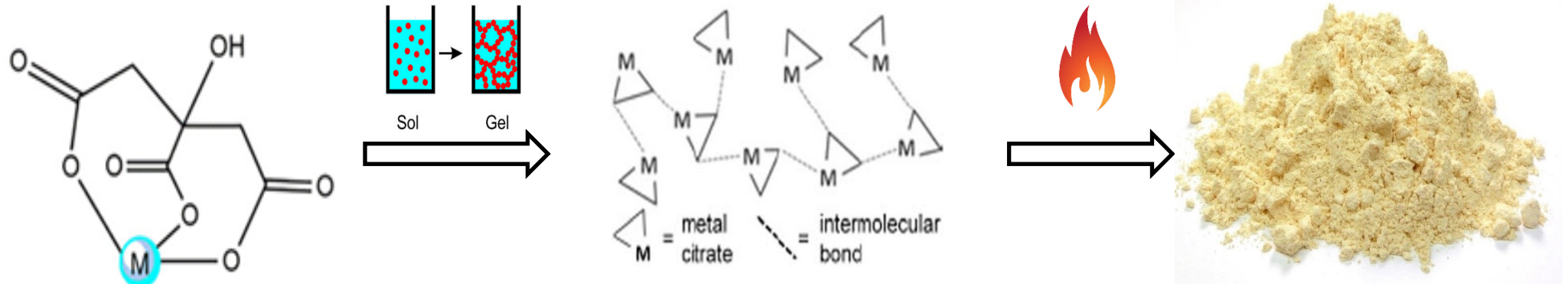


Μέθοδος Sol-gel

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



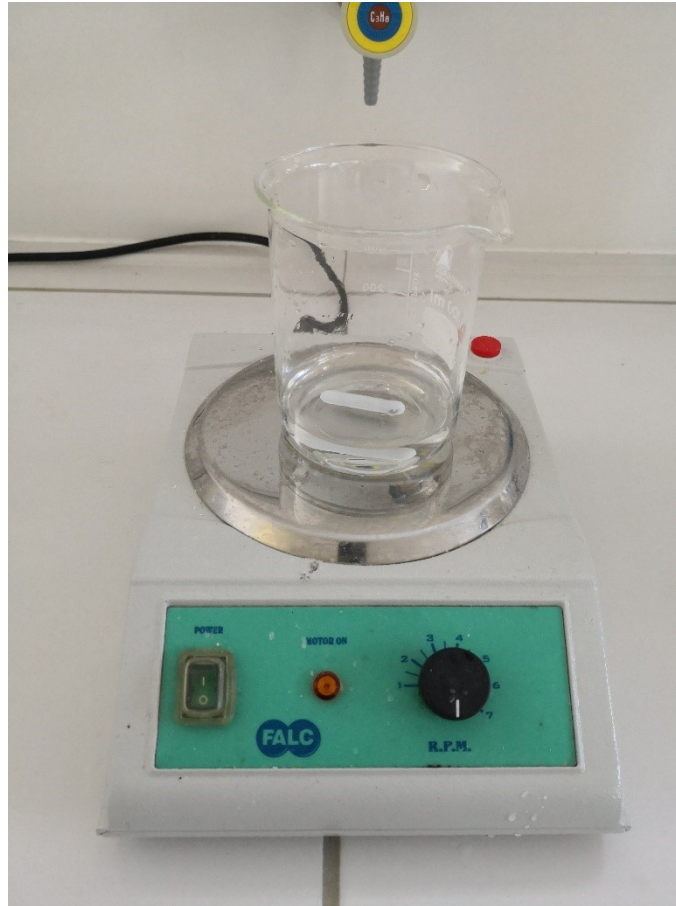
Παράδειγμα σύνθεσης Citrate Sol-gel στο εργαστήριο μας (CaZrNiO_x)

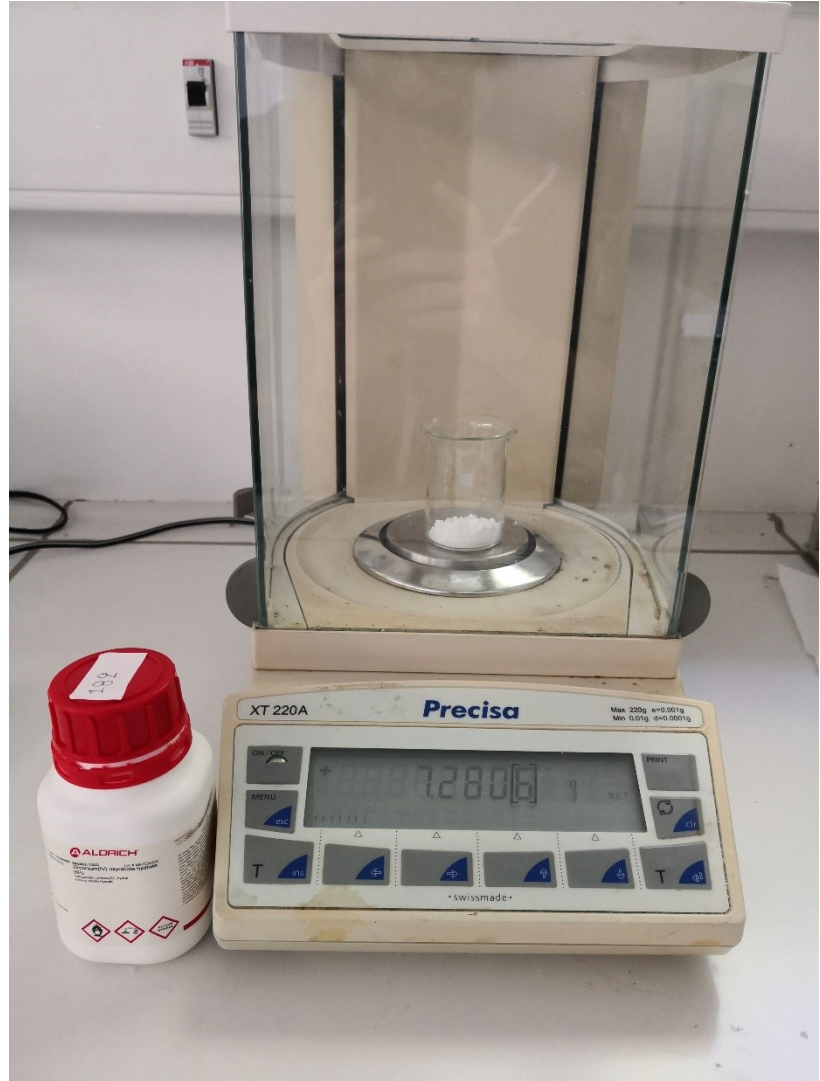
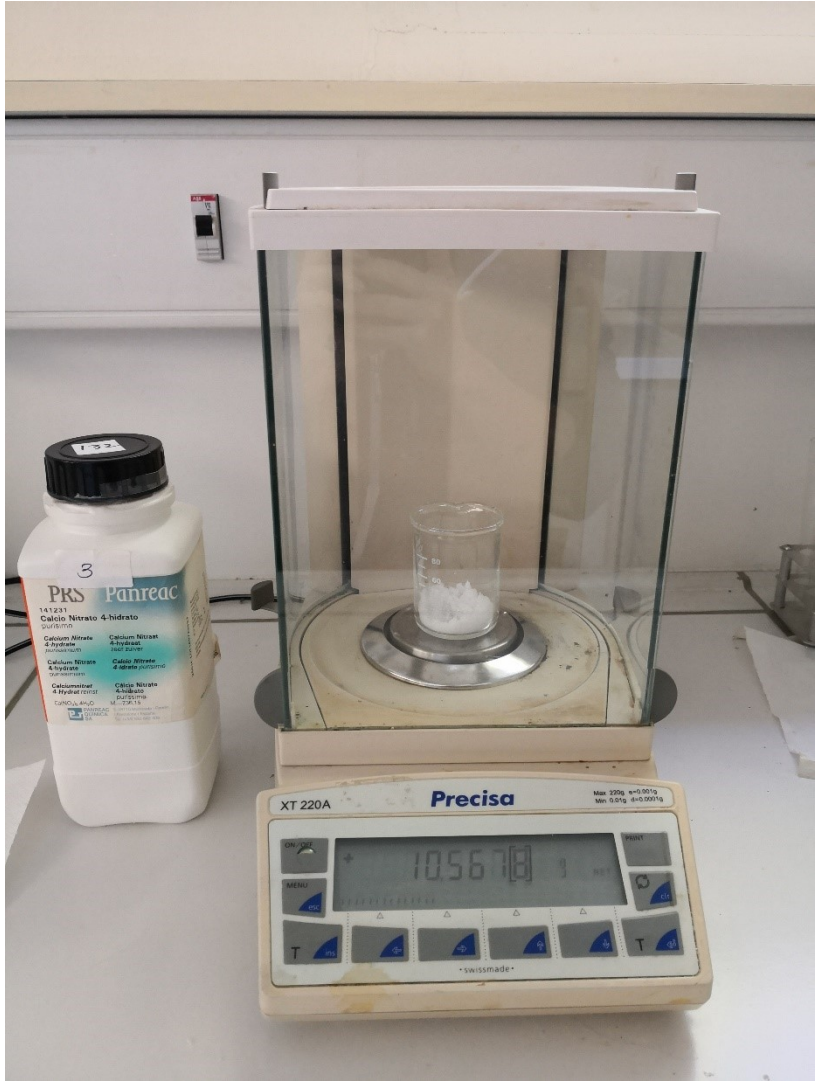


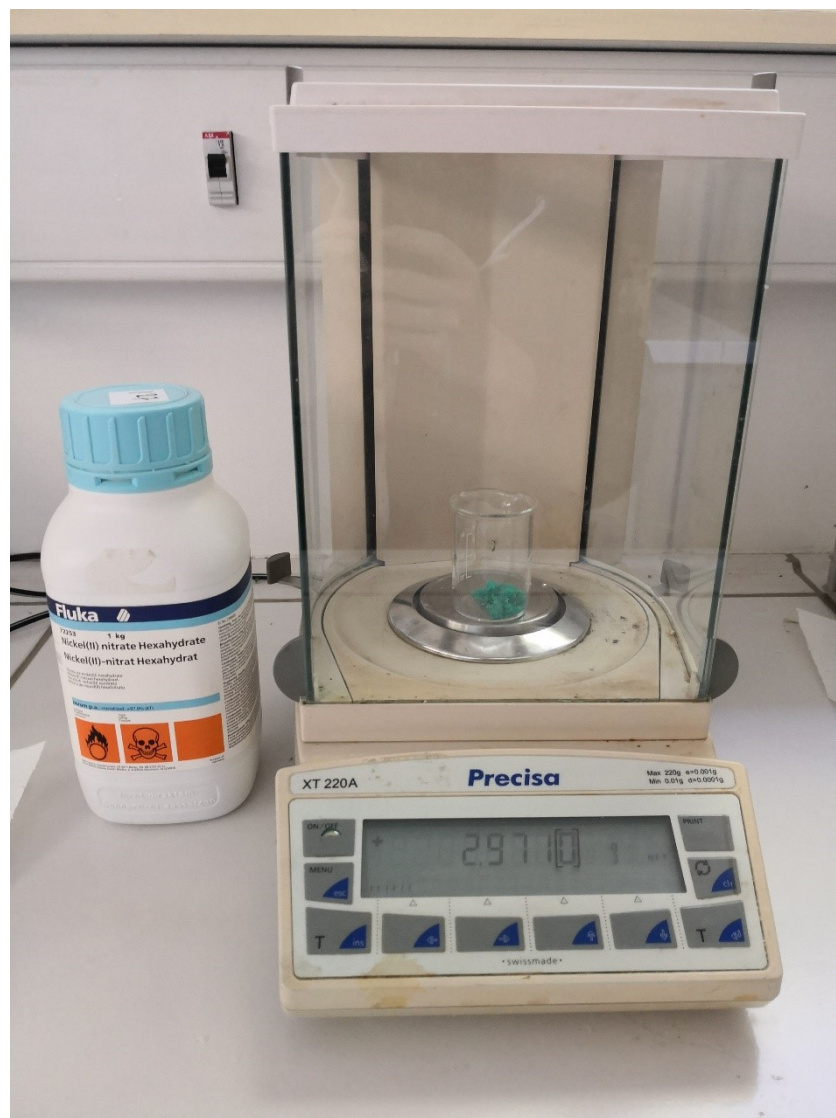
TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. Towards maximizing conversion of ethane and carbon dioxide into synthesis gas using highly stable Ni-perovskite catalysts. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 61: 102046.



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

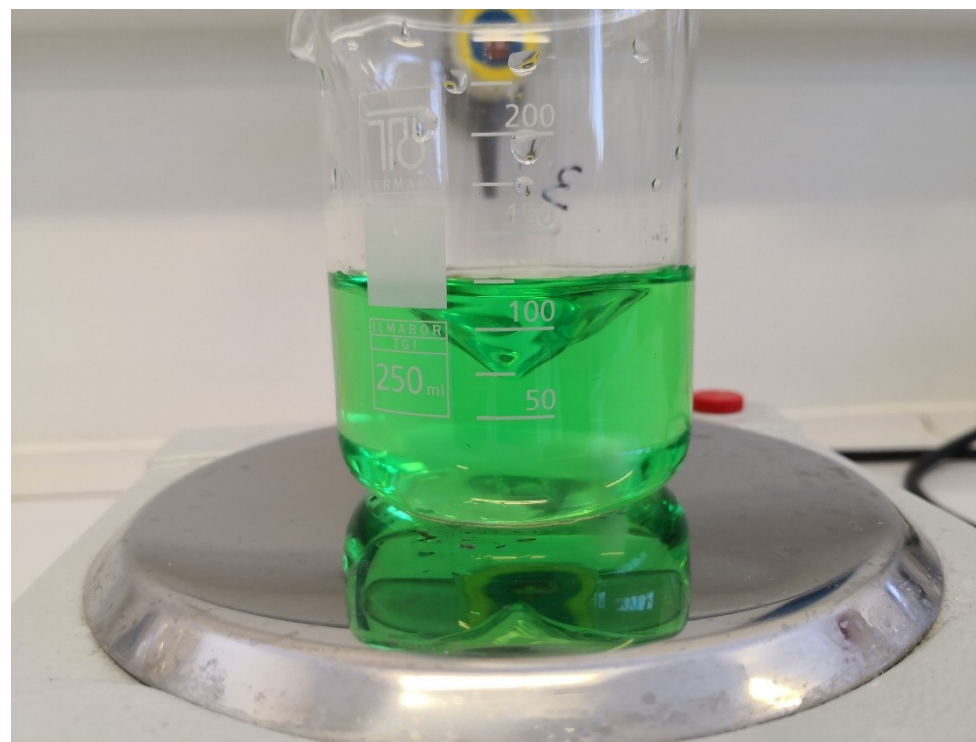
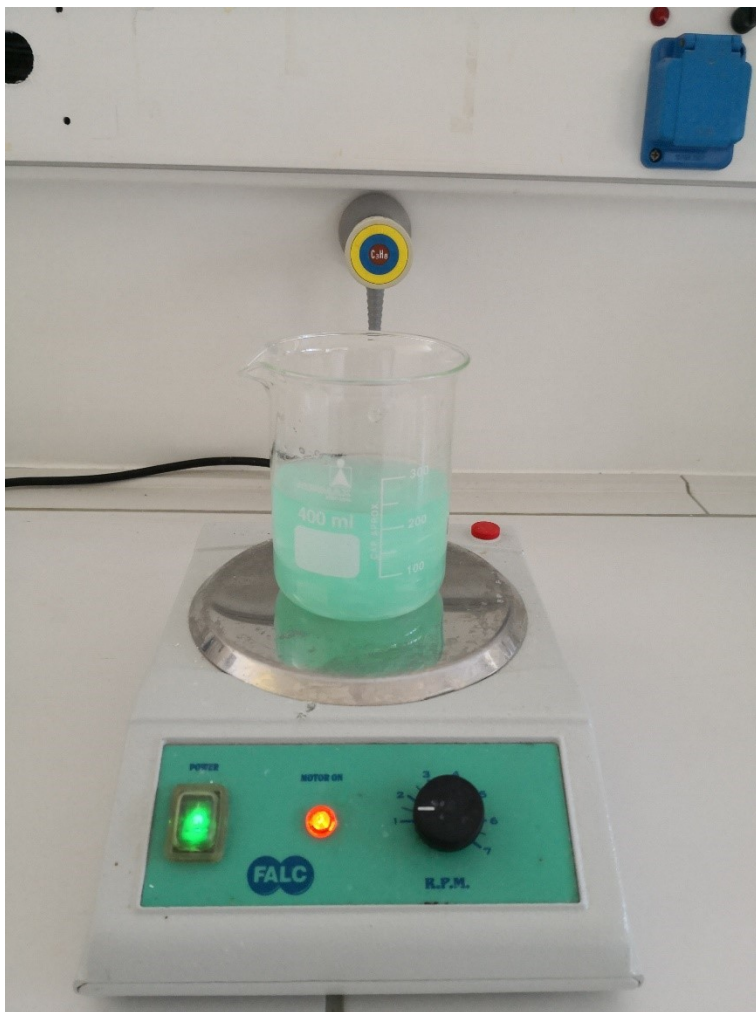








Διάλυση στο νερό και ανάμιξη σε θερμοκρασία δωματίου για λίγα λεπτά (10-15 min)



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



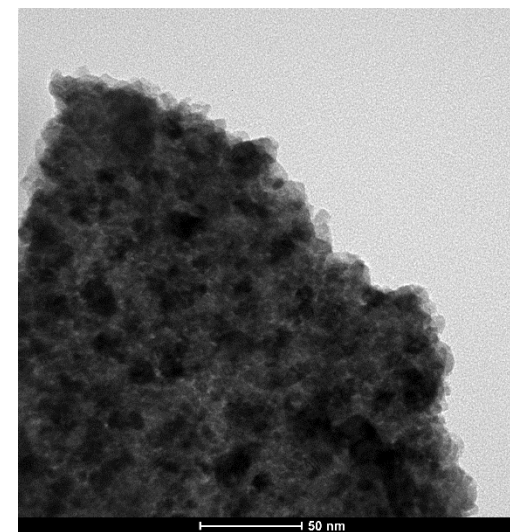
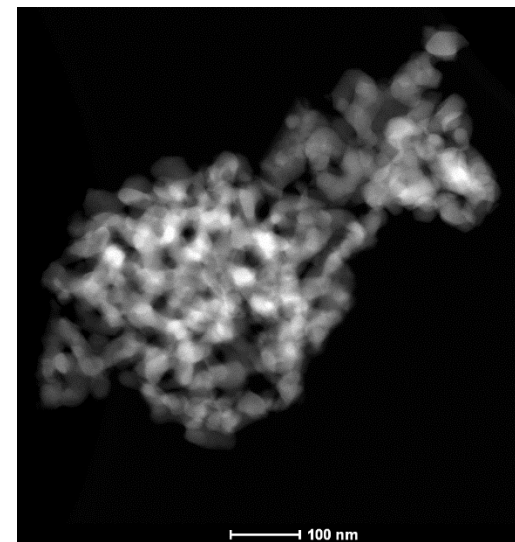
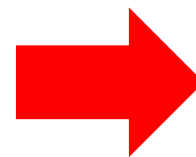


Μεταφορά σε κάψα πορσελάνης και ξηρανση overnight στους 120 °C

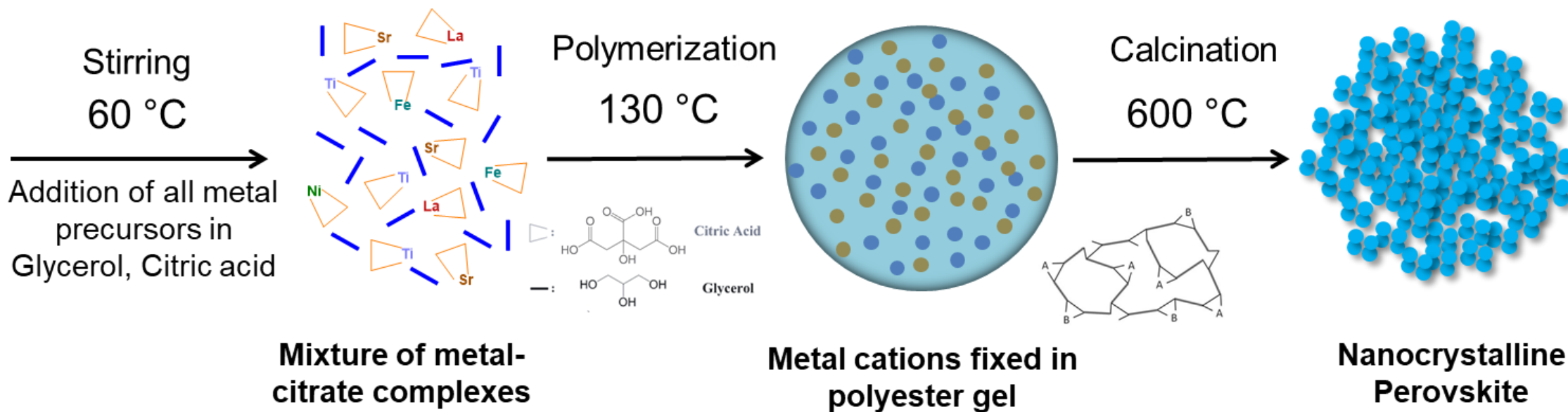
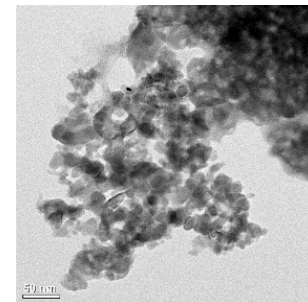
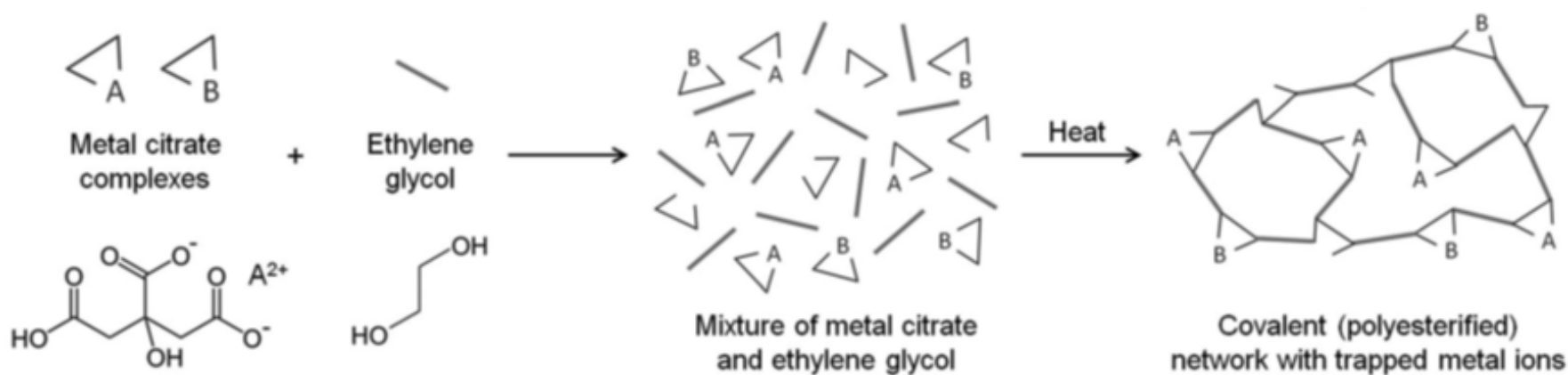




Πύρωση στους και 400 °C για 1 ώρα, καύση
κιτρικού οξέος και στους 800 °C για 4 ώρες,
κρυστάλλωση στερεού οξειδίου σε μορφή
νανοκρυσταλλικής σκόνης



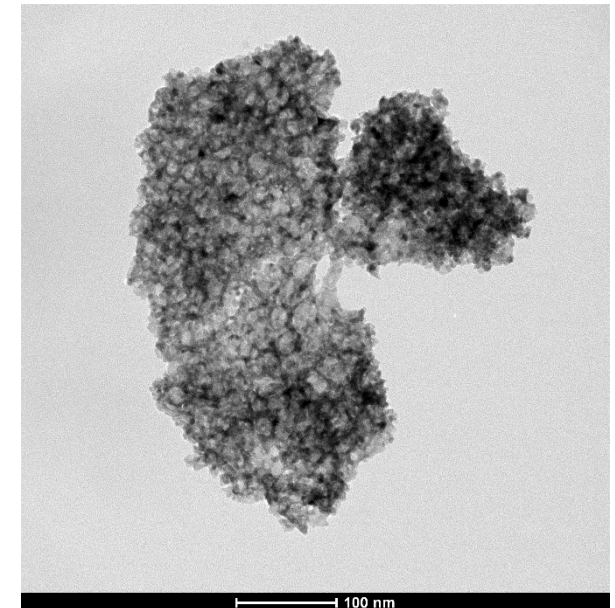
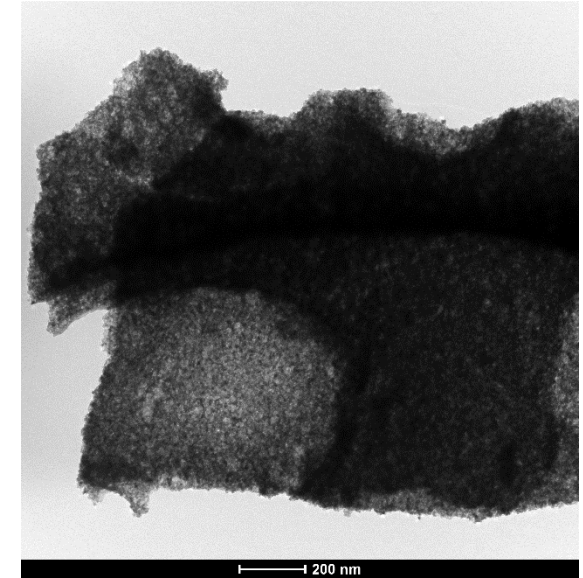
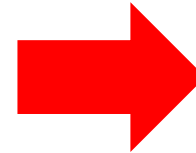
Σύνθεση Pechini





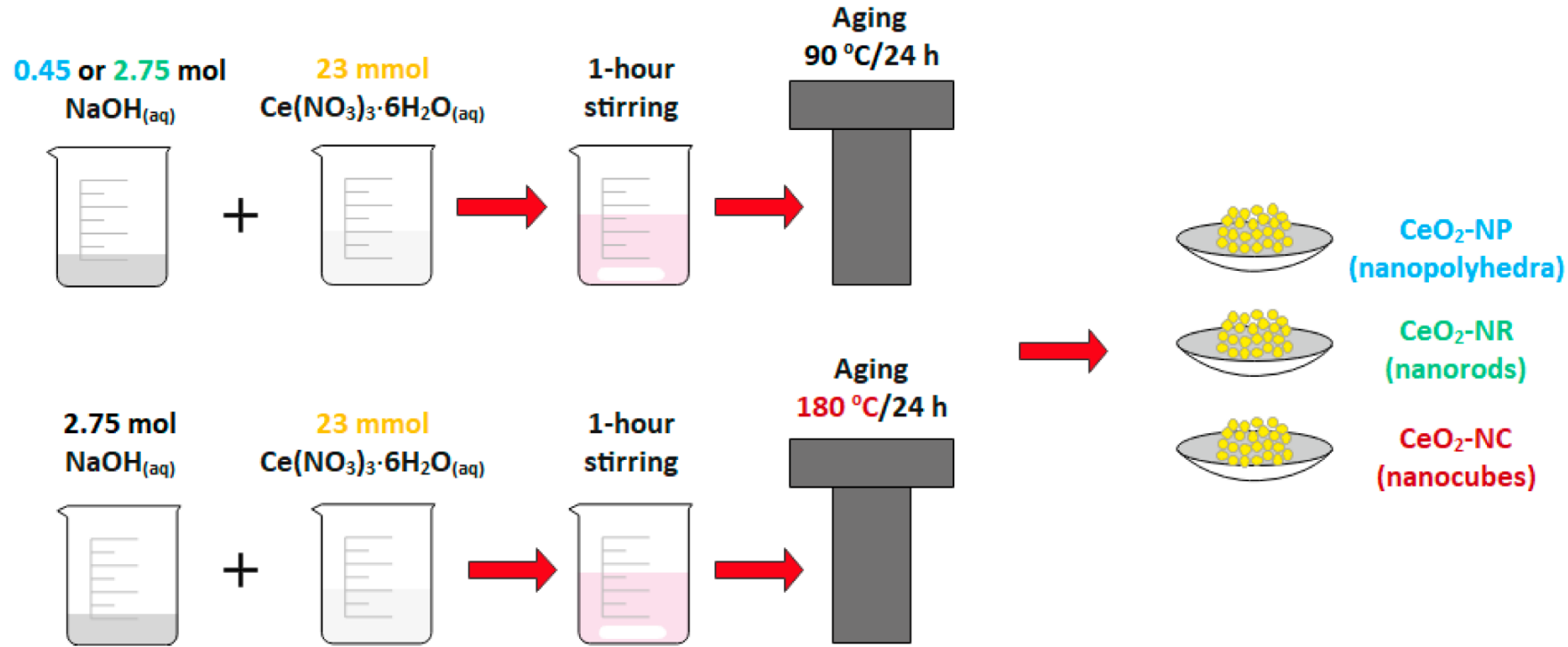
Σύνθεση Pechini

Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης (πολυμερισμού)
αιθυλενογλυκόλης και κιτρικού οξέος



TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. Enhancing CO₂ methanation over Ni catalysts supported on sol-gel derived Pr₂O₃-CeO₂: An experimental and theoretical investigation. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 318: 121836.

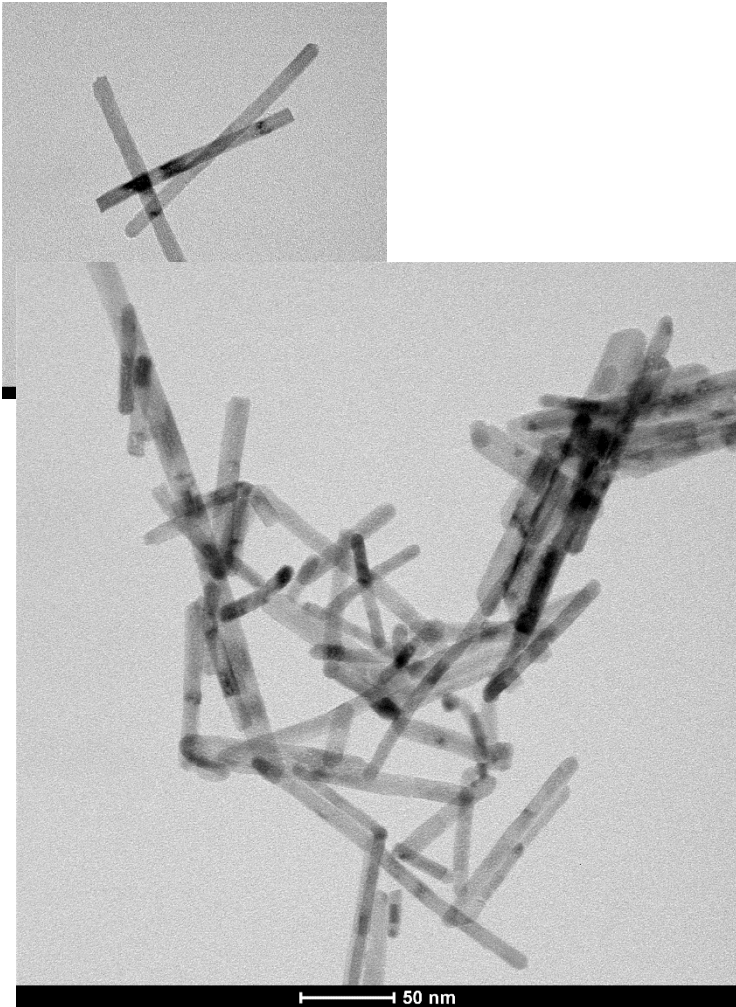
Υδροθερμική Σύνθεση CeO_2



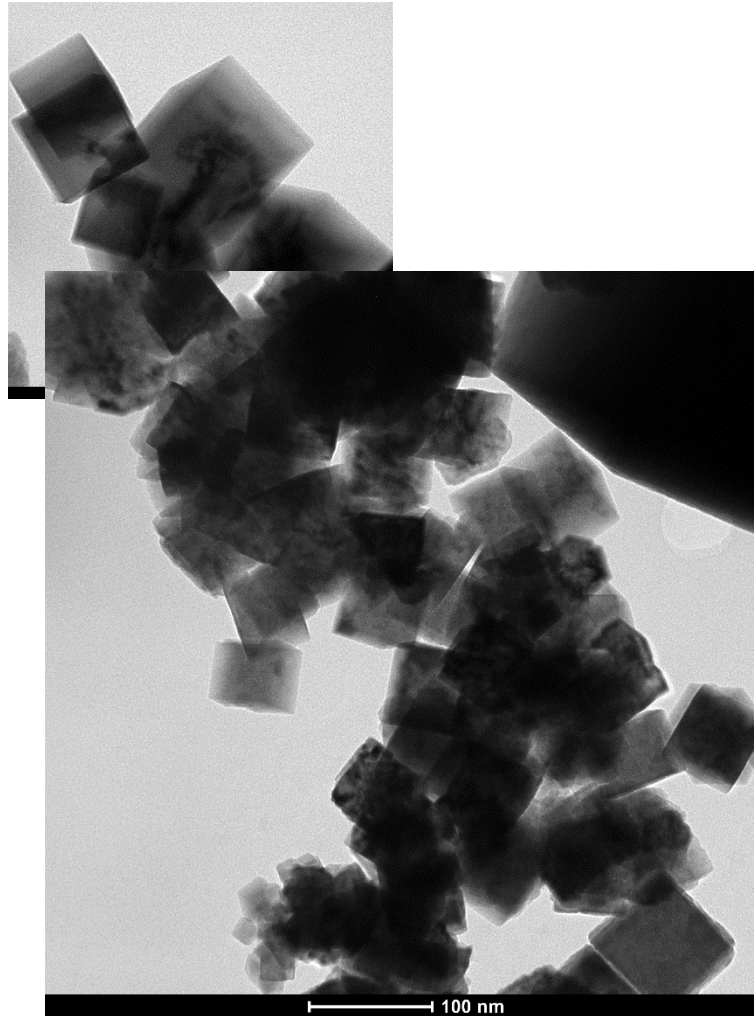
KONSOLAKIS, Michalis; LYKAKI, Maria. Facet-Dependent Reactivity of Ceria Nanoparticles Exemplified by CeO_2 -Based Transition Metal Catalysts: A Critical Review. *Catalysts*, 2021, 11.4: 452.

Υδροθερμική Σύνθεση CeO_2

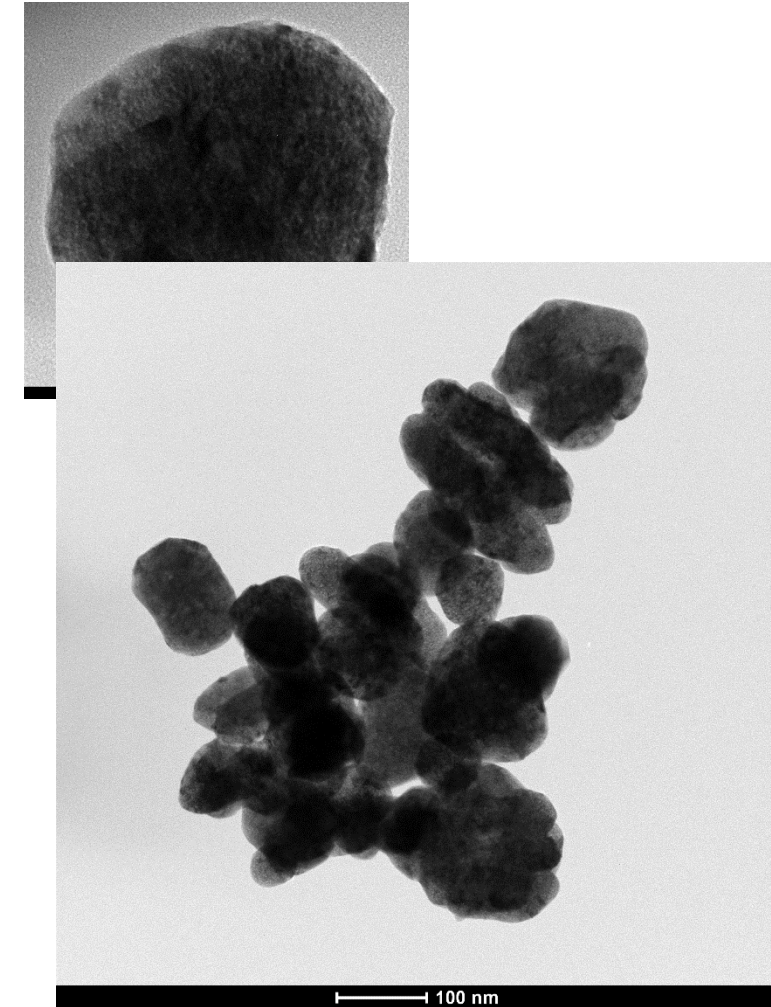
CeO_2 nanorods



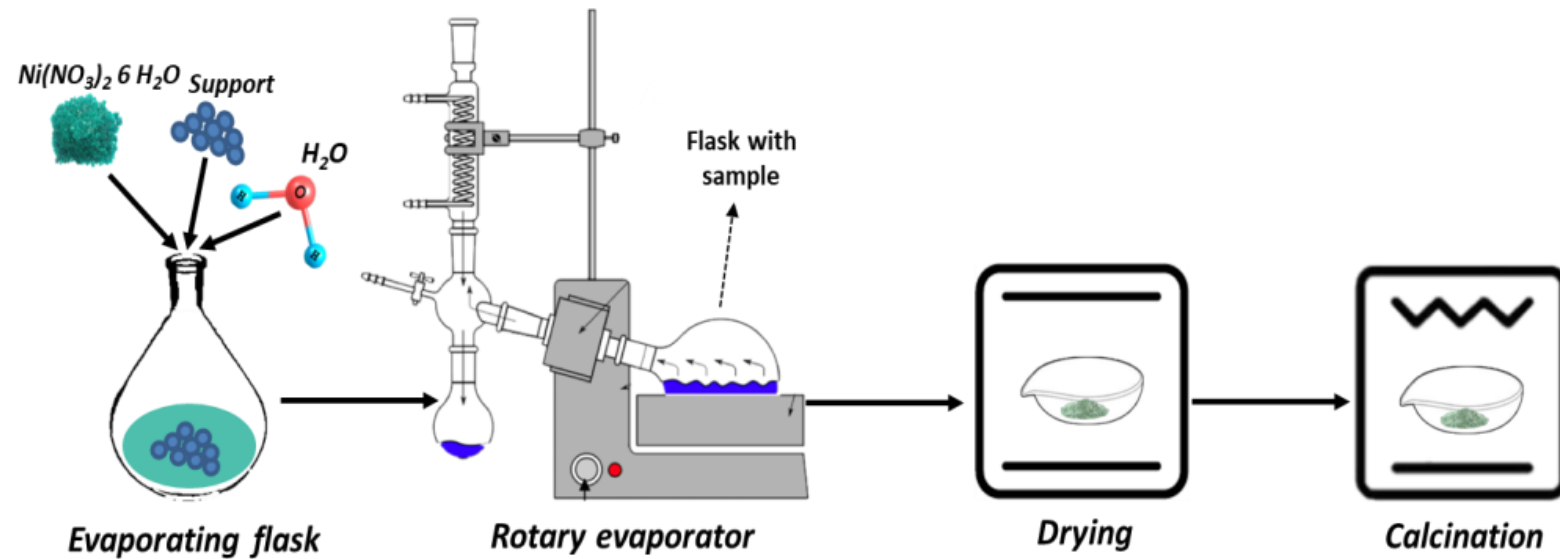
CeO_2 nanocubes



CeO_2 nanoparticles

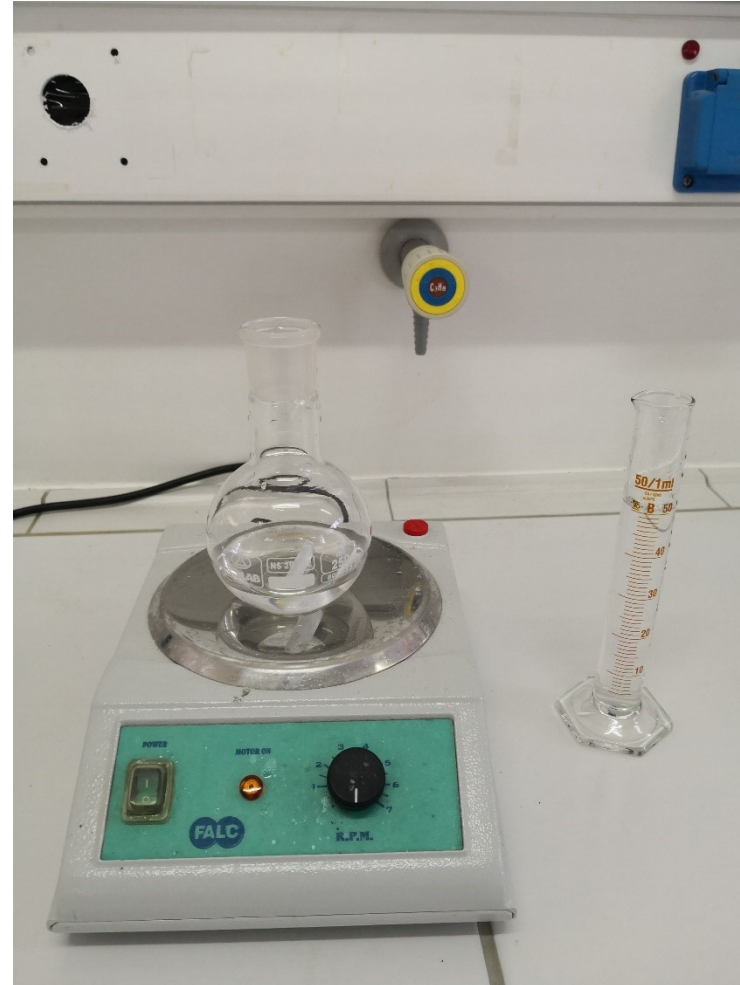


Παράδειγμα εισαγωγής καταλύτη Ni (10 wt%) σε υπόστρωμα CeO_2 με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού



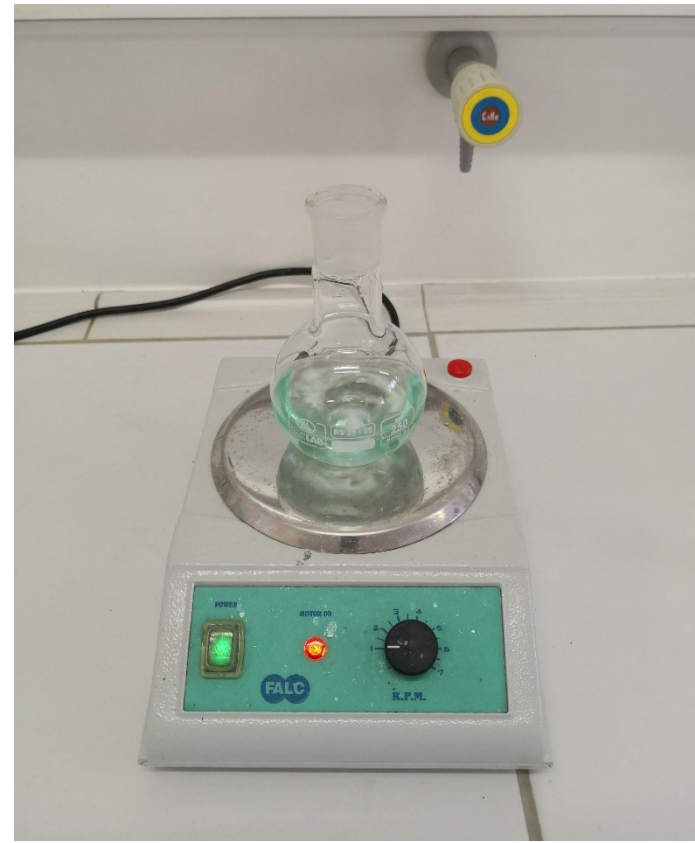


Χρήση ορισμένου όγκου νερού (συνήθως 100 ml)



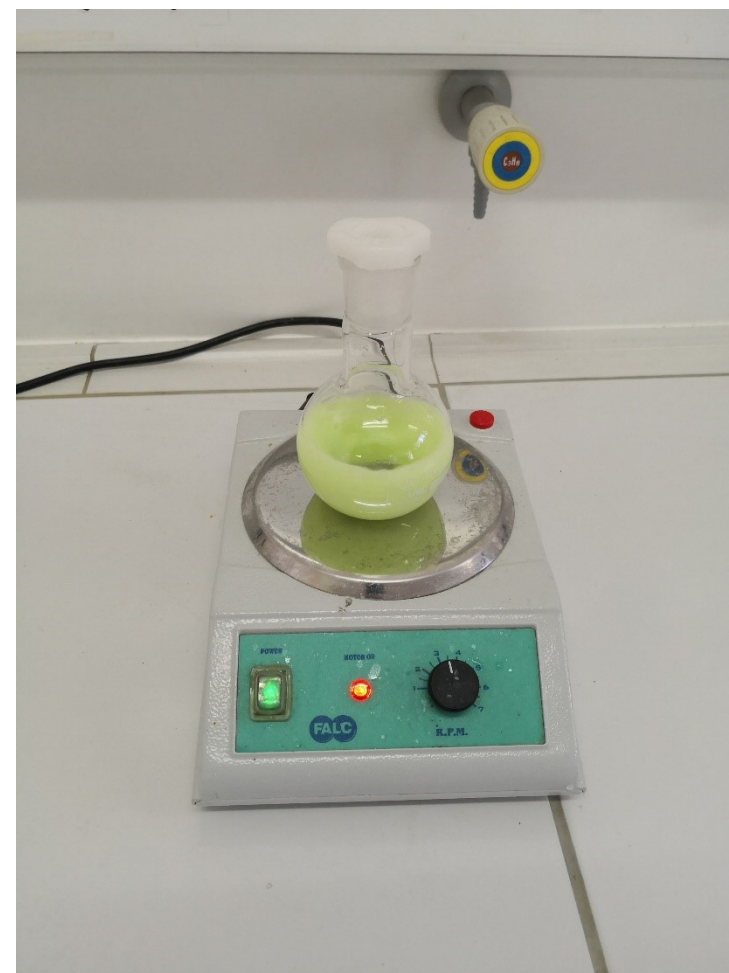


Ζύγιση πρόδρομου άλατος ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), απόχυση στη σφαιρική φιάλη και ανάδευση



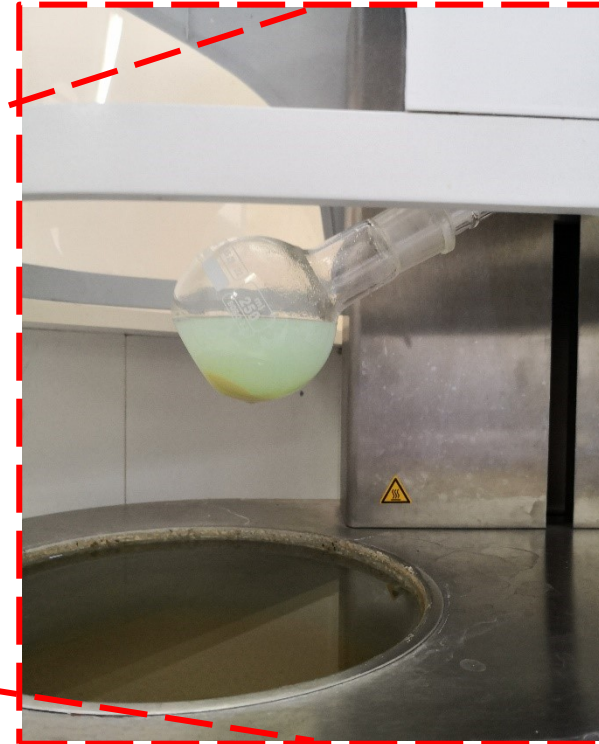
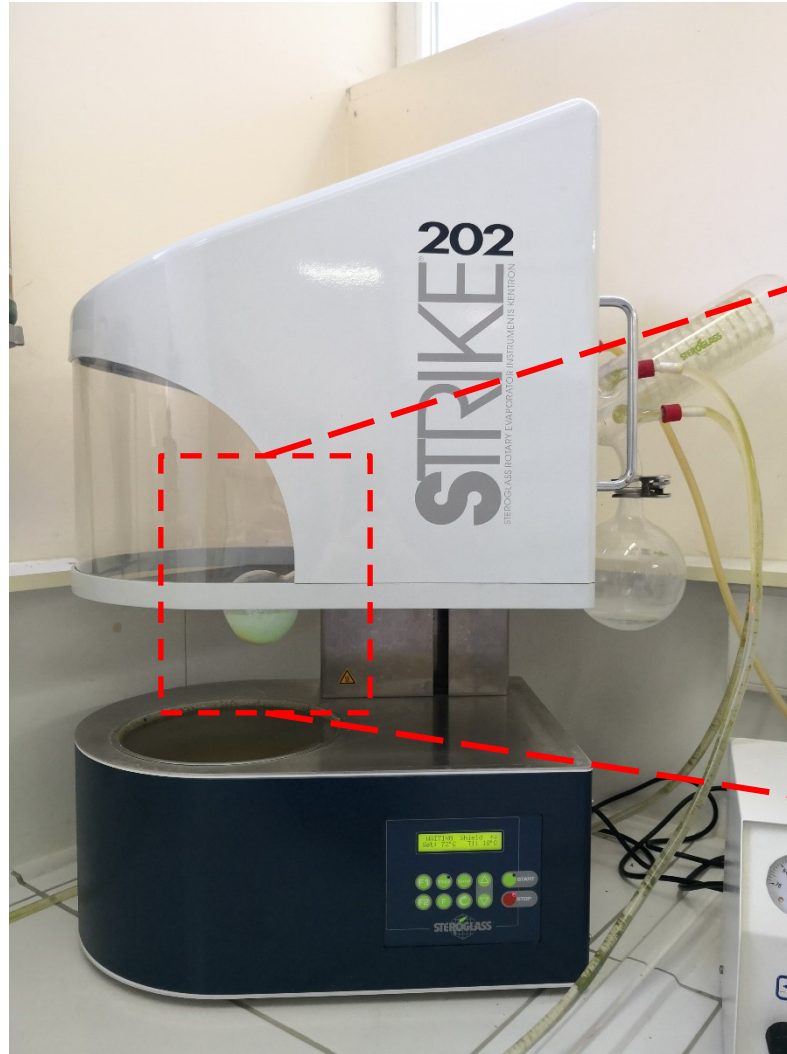


Ζύγιση φορέα (CeO_2), απόχυση στη σφαιρική φιάλη και ανάδευση



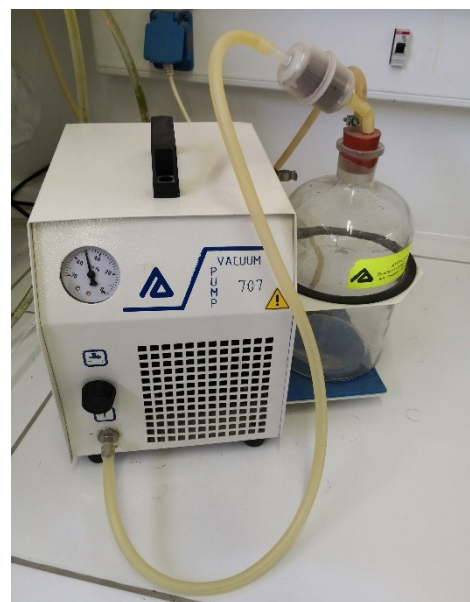


Μεταφορά σφαιρικής φιάλης στον περιστροφικό εξατμιστή

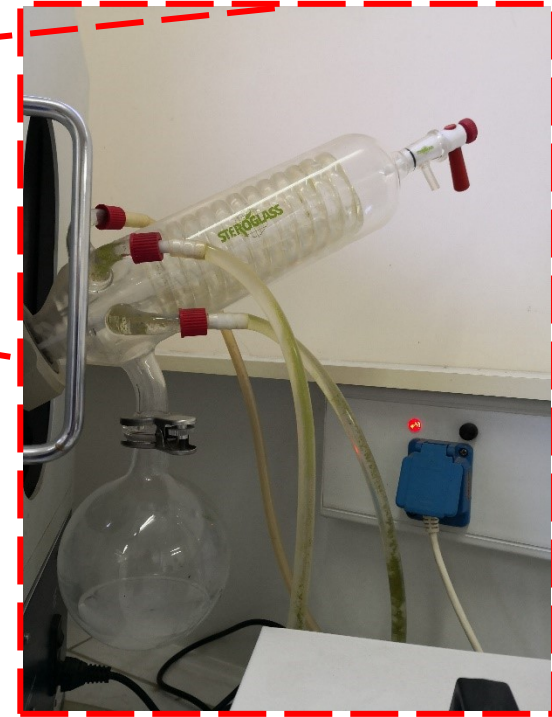




Ρύθμιση συνθηκών (72 °C, 60 rpm, 50 cmHg)

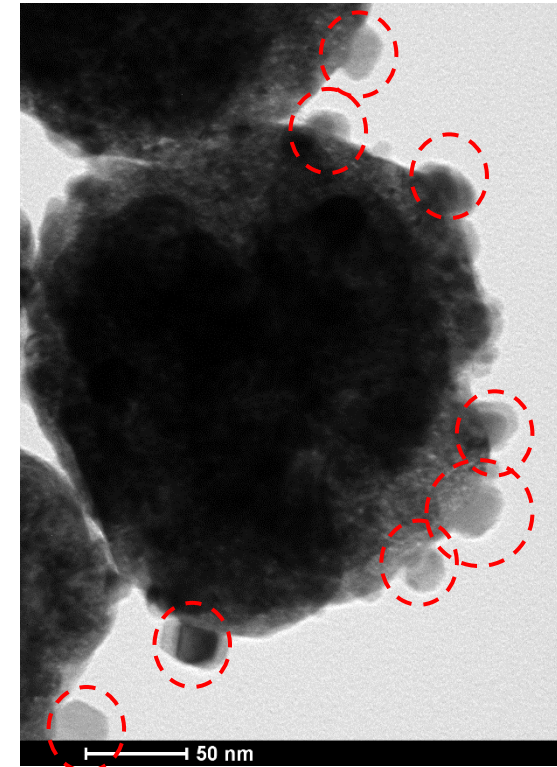
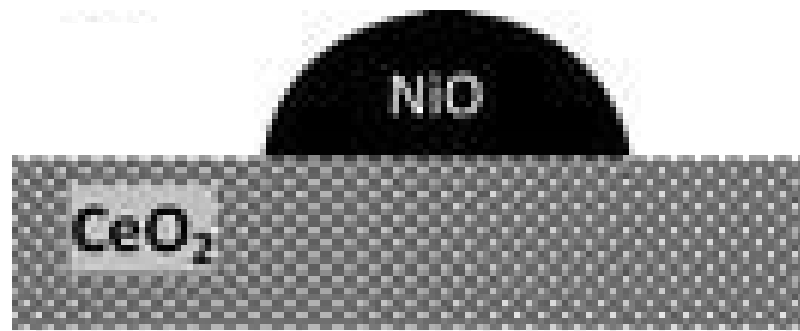


Λειτουργία του περιστροφικού εξατμιστή ως την πλήρη απομάκρυνση του νερού (~ 3-5 h)





- 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



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 Pb^{2+} και I^- σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα;

Δίνεται το γινόμενο διαλυτότητας του PbI_2 στους $25\text{ }^\circ\text{C}$: $K_{\text{sp}} = 1,4 \cdot 10^{-8}$

Λύση



Ο PbI_2 καταβυθιστεί ως ίζημα



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

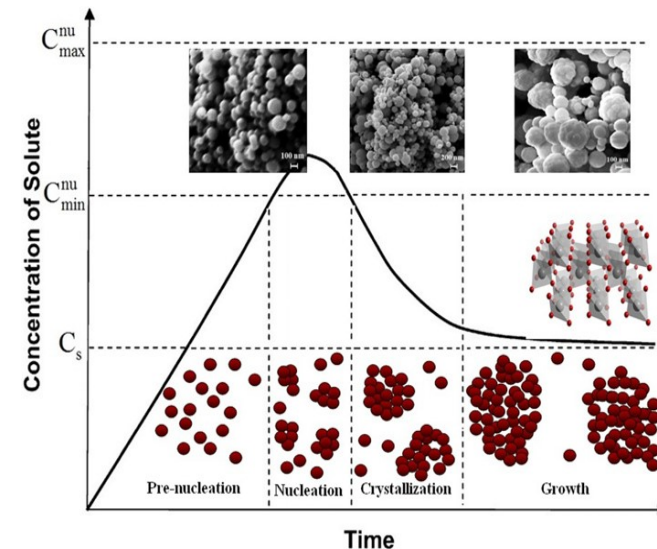
$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = C \cdot (2C)^2 = 4C^3$$

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

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

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

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





ΑΣΚΗΣΗ 2



Θέλετε να παρασκευάσετε με τη μέθοδο citrate sol-gel έναν φορέα δημητρίας (CeO_2) τροποποιημένης με ζirkονία (ZrO_2) σε αναλογία mol $\text{Ce}:\text{Zr} = 1:1$ (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.

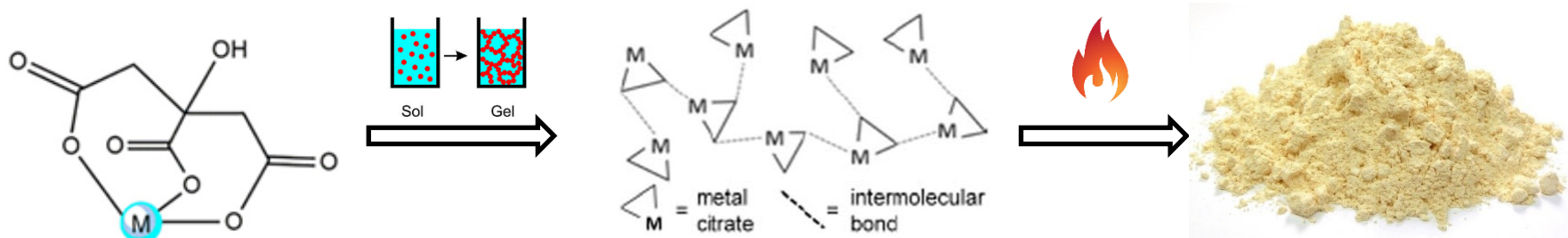
Συνολικά θα γίνει προσθήκη στο υδατικό διάλυμα:

- 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 3



Σε μία μελέτη παρασκευάστηκαν δύο καταλύτες NiRu/ Al_2O_3 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_2O_3 . Ως πρόδρομη ένωση του Ni χρησιμοποιήθηκε στερεό άλας $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και ως πρόδρομη ένωση του Ru χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ένωσης $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 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_2O_3 , ενώ ο δεύτερος καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού και 5 g Al_2O_3 .

(S_{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 3



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/ Al_2O_3 με χρήση υποστρώματος 5 g Al_2O_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

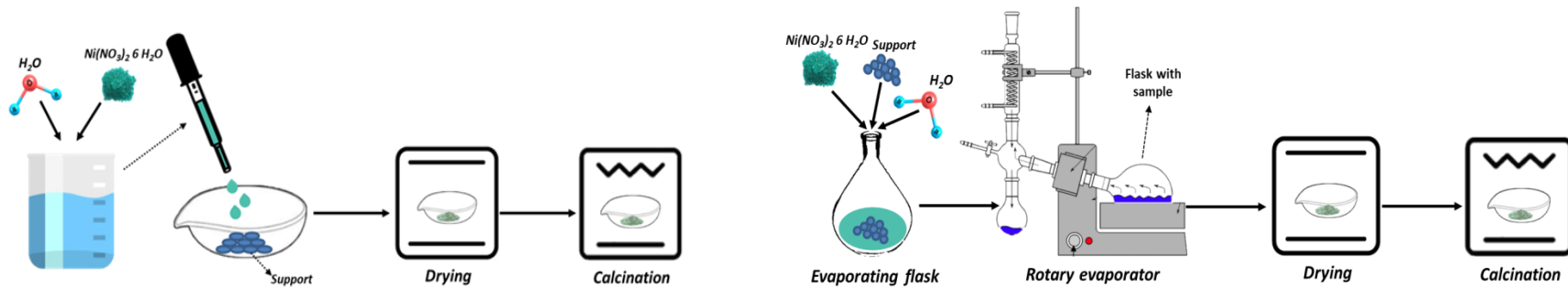
Λύση

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/ Al₂O₃, άρα 89% Al₂O₃ 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(NO₃)₂·6H₂O, 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)(NO₃)₃ σε αραιό νιτρικό οξύ με περιεκτικότητα σε Ru 1,5% w/v, θα χρειαστούμε:

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