



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Φ.Δ.Ν.Μ., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε  
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ



# ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΑΛΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (SCS)

---

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΟΥΒΑΡΙΤΑΚΗ ΜΑΡΙΝΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: ΚΑΘ. ΣΤ. ΠΟΛΥΜΕΝΗΣ (ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ)  
ΔΡ.ΓΚ. ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ)  
ΔΡ.Γ. ΒΕΚΙΝΗΣ (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ)

**ΑΘΗΝΑ 2014**

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία είχε ως στόχο την παραγωγή καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των εκπομπών αιθάλης σε πετρελαιοκινητήρες. Εφαρμόσθηκε η καινοτόμος μέθοδος σύνθεσης καύσης διαλύματος (Solution Combustion Synthesis- SCS) και έγινε έλεγχος της καταλυτικής δράσης των προϊόντων που παράχθηκαν μέσω της οξείδωσης αιθάλης παραγωγής σε εγκαταστάσεις θέρμανσης (λέβητες) και αιθάλης παραγωγής σε πετρελαιοκινητήρες κίνησης οχημάτων (λεωφορεία εταιρείας TSOKAS).

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών “Δημόκριτος” - Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δ”, σε συνεργασία με τον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 2013 – 2014. Η εργασία έγινε υπό τη επίβλεψη του Στυλιανού Πολυμένη, Επίκουρου Καθηγητή του ΕΜΠ, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την ανάθεσή της και την συνεχή παρακολούθηση κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση καθώς και το πειραματικό μέρος (εργαστηριακά πειράματα και μέθοδοι ανάλυσης αποτελεσμάτων) έγιναν στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δ” υπό την επίβλεψη της Δρ. Γκαλίνας Ξανθοπούλου, Ερευνήτριας, και του Δρ. Γεώργιου Βεκίνη, Διευθυντή Ερευνών, τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την ευκαιρία που μου έδωσαν να συνεργαστώ μαζί τους, αλλά και για την καθοδήγησή τους καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησής της Διπλωματικής Εργασίας μου.

Θα ήθελα να απευθύνω ακόμα ένα ευχαριστώ στον Υποψήφιο Διδάκτορα Καρανάσιο Κωνσταντίνο για την στήριξή του κατά την διάρκεια των πειραματικών εργασιών, για την απεριόριστη βοήθειά του κατά την διάρκεια των μετρήσεων XRD, SEM καθώς και για την υπομονή του στην εξήγηση λειτουργίας προγραμμάτων εφαρμογών επεξεργασίας αποτελεσμάτων.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα και πολύ καλό φίλο Γρηγόρη Γρηγοριάδη για τη βοήθειά και την στήριξη του σε στιγμές κρίσης καθώς και την συμφοιτήριά μου Όλγα Θώδα, με την οποία μοιραζόμασταν κοινά προβλήματα που αρκετές φορές επιλύαμε ομαδικά. Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Προηγμένων Κεραμικών για την ομαδικότητα και το ευχάριστο, φιλικό κλίμα που καλλιέργησαν, καθιστώντας την προσπάθεια αυτή ευκολότερη.

Τους γονείς μου και την αδελφή μου τους ευχαριστώ για αυτά και πολλά άλλα που μοιραζόμαστε στην οικογένειά μας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο αριθμός των πετρελαιοκίνητων οχημάτων αυξάνεται συνεχώς λόγω των καλών επιδόσεων του σύγχρονου κινητήρα ντίζελ και της χαμηλής κατανάλωση καυσίμου κίνησης. Ωστόσο οι εκπομπές των μηχανών εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ) ντίζελ - ιδίως η αιθάλη - αποτελούν έναν σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο και για αυτό τον λόγο έχουν προταθεί διάφορες λύσεις για την μείωση ή την αδρανοποίησή τους. Η πλέον υποσχόμενη λύση είναι η παγίδευση της αιθάλης (παγίδες αιθάλης - DPF) και στη συνέχεια η αφαίρεσή της με καταλυτική οξείδωση. Στο πρώτο στάδιο, τα ανθρακούχα σωματίδια διαχωρίζονται από την αέρια φάση με μηχανική διήθηση χρησιμοποιώντας ένα φίλτρο σωματιδίων εξαγωγής κινητήρων ντίζελ. Ακολουθεί η καύση τους στο εσωτερικό αυτού του φίλτρου. Ωστόσο, η καύση της αιθάλης πετρελαίου είναι γνωστό ότι είναι δύσκολο να επιτευχθεί ικανοποιητικά, επειδή αναφέρεται περίπου στους 550-600°C σε περιβάλλον με οξυγόνο, ενώ τα αέρια της εξάτμισης κινητήρων ντίζελ βρίσκονται ανάμεσα στους 200 έως 400 °C. Ως εκ τούτου η καταλυτική οξείδωση της αιθάλης είναι απαραίτητη.

Στην παρούσα εργασία μια σειρά καταλυτών παράχθηκε με την μέθοδο Σύνθεσης Καύσης Διαλύματος (Solution Combustion Synthesis- SCS) από μαγγάνιο, δημήτριο και νιτρικά χαλκού, διχρωμικό κάλιο, οξείδιο του χρωμίου (VI) και ουρία ή γλυκίνη ως καύσιμο, σε θερμοκρασία προθέρμανσης 500°C. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη που εξετάστηκαν αφορούν στην μορφολογία μικροδομής (SEM, EDAX), στην ατομική δομή (XRD) και στην κρυσταλλικότητα. Η καταλυτική οξείδωση της αιθάλης ΜΕΚ ντίζελ και της αιθάλης από καυστήρες λεβήτων θέρμανσης σε περιβάλλον με οξυγόνο μελετήθηκε μέσα σε έναν αντιδραστήρα με τη χρήση ενός μίγματος από 0,1 gr αιθάλης + και 0,3 gr κονιοποιημένου καταλύτη (< 20μm). Προκειμένου να υπάρχει το απαραίτητο για την οξείδωση οξυγόνο, η παροχή αέρα ρυθμίστηκε περίπου στα 600 ml/min και ο ρυθμός θέρμανσης περίπου στους 10°C/min. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η καύση εξαρτάται από τη σύσταση του καταλύτη. Οι καταλύτες που είναι βασισμένοι σε  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (ή  $\text{CrO}_3$ ) σε ουρία έδωσαν πολύ ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Αξιοσημείωτο είναι ότι στο σύστημα που περιέχει 10%  $\text{CrO}_3$  έγινε καταλυτική οξείδωση της αιθάλης από καυστήρα θέρμανσης σε θερμοκρασία μόνο 405°C, η οποία είναι 210°C χαμηλότερη από την θερμοκρασία καύσης της ίδιας αιθάλης χωρίς καταλύτες (615°C). Επίσης, στο παραπάνω σύστημα έγινε καταλυτική οξείδωση της αιθάλης ΜΕΚ ντίζελ σε θερμοκρασία μόνο 385°C, η οποία είναι 215°C χαμηλότερη από την θερμοκρασία καύσης της ίδιας αιθάλης χωρίς καταλύτες (600°C).

Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά για την εξέλιξη των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στους κινητήρες ντίζελ και επιδέχονται περαιτέρω πειραματική έρευνα.

## **ABSTRACT**

The number of diesel-engine equipped vehicles is continuously increasing due to both the good performance of modern diesel engines and their low fuel consumption. However, diesel engine emissions -in particular soot- are a known danger and various solutions have been proposed to reduce soot emissions. The most promising is soot capture and subsequent removal by catalytic oxidation. In the first stage, the carbonaceous particles are separated from the gas phase by mechanical filtration using a diesel particulate filter, followed by their combustion inside the filter. However, diesel soot combustion is known to be difficult to achieve satisfactorily, since this material burns at about 550–600 °C in oxygen, while diesel exhaust gases are generally at 200 to 400 °C. Therefore, catalytic soot oxidation is necessary.

In the present work, a range of catalysts was synthesized by Solution Combustion (SCS) from manganese, cerium and copper nitrates, potassium dichromate, chromium (VI) oxide and urea or glycine as fuel at pre-heating temperatures 500°C. The resulting materials were characterized by determination of their microstructural morphology (SEM, EDAX), atomic structure (XRD and crystallinity). Catalytic oxidation of soot from both oil fuel heating burners and diesel internal combustion engines (ICE) was studied in air environment in a reactor using a mixture of 0.1 gr soot + and 0.3 gr powdered catalyst (<20µm). In order to provide sufficient oxygen needed for the oxidation of the soot, air flow was adjusted to approximately 600 ml/min and the heating rate was adjusted to approximately 10°C/min. The results show that the temperature at which combustion initiates depends on the composition of the catalyst. Catalysts based on  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (or  $\text{CrO}_3$ ) in urea gave very promising results. Promisingly, the system containing 10%  $\text{CrO}_3$  showed that catalytic oxidation of *heating soot* started at a temperature of only 405°C which is as much as 210°C lower than the combustion temperature of the same soot without any catalysts (615°C). Also, the same system showed that catalytic oxidation of *diesel soot* started at a temperature of only 385°C which is as much as 215°C lower than the combustion temperature of the same soot without any catalysts (600°C).

These results are very important for the development of catalytic materials used in diesel engines and are the subject of further experimental research.

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	2
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	3
<b>ABSTRACT</b> .....	4
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b> .....	5
<b>1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ</b> .....	9
<b>1.1. Εισαγωγή στην Καύση Στερεής Φάσης (Solid State Combustion-SSC)</b> .....	10
1.1.1 Βασικές αρχές των μεθόδων (SHS-VCS) και θεμελιώδεις παράμετροι .....	10
1.1.2 Ιστορική αναδρομή, προηγούμενες έρευνες και εφαρμογές.....	10
1.1.3 Βιβλιογραφία .....	12
<b>1.2 Εισαγωγή στην Καύση Διαλύματος (Solution Combustion Synthesis-SCS)</b> .....	14
1.2.1 Βασικές αρχές της μεθόδου (SCS) και θεμελιώδεις παράμετροι .....	14
1.2.2 Εφαρμογές και παλαιότερες αναφορές .....	16
1.2.3 Βιβλιογραφία .....	16
<b>2. ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΕ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ ΝΤΙΖΕΛ, ΠΑΓΙΔΕΣ ΑΙΘΑΛΗΣ</b> .....	18
<b>2.1 Εισαγωγή στη χημική κατάλυση</b> .....	18
2.1.1 Καταλύτες αυτοκινήτων .....	19
2.1.2 Ο καταλύτης στον κινητήρα Ντίζελ .....	20
<b>2.2 Παγίδες Αιθάλης</b> .....	21
2.2.1 Υλικά κατασκευής παγίδων αιθάλης.....	22
2.2.2 Κριτήρια σύγχρονου σχεδιασμού συστήματος παγίδας αιθάλης .....	23
<b>3. ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ (SHS-SCS)</b> ...	24
<b>3.1 Βιβλιογραφική αναφορά στους καταλύτες αιθάλης</b> .....	24
3.1.1 Μειονεκτήματα χρησιμοποιούμενων καταλυτών .....	24
3.1.1.1 Καταλυτικές ιδιότητες κεραμικών.....	25
3.1.2 Έρευνες και αποτελέσματα πάνω σε καταλύτες αιθάλης .....	27
3.1.3 Παραγωγή καταλυτών και καταλυτών αιθάλης με την μέθοδο SHS.....	29
3.1.3.1 Καταλύτες SHS .....	29
3.1.3.2 Καταλύτες αιθάλης με την μέθοδο SHS .....	30
3.1.4 Παραγωγή καταλυτών αιθάλης με την μέθοδο SCS .....	31
<b>3.2 Πλεονεκτήματα της μεθόδου SCS</b> .....	31
<b>3.3 Σκοπός της παρούσας έρευνας</b> .....	32
<b>3.4 Βιβλιογραφία</b> .....	32
<b>1. ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ</b> .....	34
<b>1.1. Συστάσεις</b> .....	34

<b>1.2 Βήματα παρασκευής και καταλυτικού ελέγχου .....</b>	<b>35</b>
1.2.1 Δημιουργία διαλυμάτων .....	35
1.2.1 Φούρνος παραγωγής.....	35
<b>1.3 Αντιδραστήρας κατάλυσης αιθάλης.....</b>	<b>36</b>
<b>2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....</b>	<b>41</b>
<b>2.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) .....</b>	<b>41</b>
<b>2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....</b>	<b>43</b>
2.2.1 Αρχή της μεθόδου.....	43
2.2.2 Διάταξη οργάνου .....	44
2.2.3 Προετοιμασία δείγματος.....	45
<b>2.3 Βιβλιογραφία .....</b>	<b>46</b>
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Σειρά 1<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 40% Ουρία.....</b>	<b>48</b>
3.1.1 XRD-Αντιδράσεις.....	48
3.1.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)....	49
3.1.2 SEM .....	54
3.1.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης.....	55
3.1.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης.....	55
3.1.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης.....	56
3.1.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης.....	56
<b>3.2 Σειρά 2<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 20% Γλυκίνη.....</b>	<b>58</b>
3.2.1 XRD-Αντιδράσεις.....	58
3.2.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)....	59
3.2.2 SEM .....	64
3.2.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης.....	65
3.2.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης.....	65
3.2.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης.....	65
3.2.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης.....	66
<b>3.3 Σειρά 3<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %CrO<sub>3</sub>, % Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 40% Ουρία .....</b>	<b>67</b>
3.3.1 XRD-Αντιδράσεις.....	67
3.3.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)....	69
3.3.2 SEM .....	74
3.3.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης.....	75

3.3.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης.....	75
3.3.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης.....	75
3.3.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης.....	76
<b>3.4 Σειρά 4<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, % Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 40% Ουρία .....</b>	<b>77</b>
3.4.1 XRD-Αντιδράσεις.....	77
3.4.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)....	79
3.4.2 SEM .....	83
3.4.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης.....	84
3.4.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης.....	84
3.4.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης.....	84
3.4.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης.....	85
<b>3.5 Σειρά 5<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις 6.52gr Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 2.52gr Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, %Γλυκίνη.....</b>	<b>87</b>
3.5.1 XRD-Αντιδράσεις.....	87
3.5.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)....	89
3.5.2 SEM .....	94
3.5.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης.....	95
3.5.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης.....	95
3.5.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης.....	95
3.5.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης.....	96
<b>3.6 Σειρά 6<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις % Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40%Ουρία .....</b>	<b>97</b>
3.6.1 XRD-Αντιδράσεις.....	97
3.6.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)....	99
3.6.2 SEM .....	104
3.6.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης.....	105
3.6.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης.....	105
3.6.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης.....	105
3.6.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης.....	106
<b>4. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ .....</b>	<b>108</b>
<b>4.1 Σύγκριση οξειδωσης διαφορετικών ειδών αιθάλης σε σχέση με τον καλύτερο καταλύτη ΜΑΚ_11 .....</b>	<b>108</b>
<b>4.2 Σύγκριση 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> Σειράς .....</b>	<b>110</b>
<b>4.3 Σύγκριση 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> Σειράς .....</b>	<b>112</b>
<b>4.4 Βιβλιογραφία .....</b>	<b>113</b>

<b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	114
<b>6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b> .....	115



# A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## 1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύνθεση με την μέθοδο της καύσης (Combustion Synthesis-CS) έχει αναδειχθεί σε μια πολύ σημαντική μέθοδο για την σύνθεση και την παραγωγή προηγμένων κεραμικών υλικών (δομικά και λειτουργικά), καταλυτών, σύνθετων υλικών, κραμάτων, διμεταλλικών νανοϋλικών. Στην CS, η θερμότητα που εκλύεται κατά την εξώθερμη χημική αντίδραση (οξειδοαναγωγή ή μεταφορά ηλεκτρονίων) χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρήσιμων κεραμικών υλικών. Ανάλογα με τη φύση των αντιδρώντων (στοιχεία ή ενώσεις-στερεά, υγρά, αέρια) και τη θερμοκρασία που εκλύεται, η CS περιγράφεται ως:

- Αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (Self-propagating High Temperature Synthesis - SHS),
- Σύνθεση καύσης χαμηλών θερμοκρασιών (Low-temperature Combustion Synthesis - LCS),
- Εξώθερμη καύση διαλύματος μετάλλων (Solution Combustion Synthesis - SCS),
- Gel-Combustion,
- Sol-gel Combustion,
- Καύση αιωρήματος (Emulsion Combustion),
- Καύση όγκου (θερμική έκρηξη) κ.α.

Οι διαδικασίες σύνθεσης με τη μέθοδο καύσης χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες, ταχείς ρυθμούς θέρμανσης και σύντομους χρόνους αντίδρασης. Αυτά τα χαρακτηριστικά την καθιστούν μια περισσότερο ελκυστική μέθοδο παραγωγής τεχνολογικά χρήσιμων υλικών, σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής κεραμικών. Κάποια επιπλέον πλεονεκτήματα της CS είναι:

- Χρήση σχετικά απλού εξοπλισμού
- Σχηματισμός υψηλής καθαρότητας προϊόντων
- Σταθεροποίηση μετασταθών φάσεων και
- Σχηματισμός οποιουδήποτε μεγέθους και σχήματος προϊόντων [1]

## 1.1. Εισαγωγή στην Καύση Στερεής Φάσης (Solid State Combustion-SSC)

### 1.1.1 Βασικές αρχές των μεθόδων SHS-VCS και θεμελιώδεις παράμετροι

Στην καύση στερεής φάσης (SSC) τα αρχικά αντιδρώντα, τα ενδιάμεσα και τα τελικά προϊόντα βρίσκονται στην στερεά φάση. Η καύση στα στερεά αντιδρώντα μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους:

A. Αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (Self-propagating High temperature Synthesis - SHS)

B. Σύνθεση καύσης όγκου (Bulk or Volume Combustion Synthesis - VCS)

Και στις δύο περιπτώσεις, τα αντιδρώντα μορφοποιούνται ώστε να λάβουν συνήθως ένα κυλινδρικό σχήμα (pellet). Στη συνέχεια σε αυτό το δοκίμιο προκαλείται ανάφλεξη από μία εξωτερική πηγή (π.χ. πηλίο βολφραμίου, λέιζερ ή φούρνος μικροκυμάτων) είτε τοπικά (SHS) είτε σε όλο τον όγκο (VCS), η οποία προκαλεί μια εξωθερμική αντίδραση. Στην περίπτωση της SHS, η αντίδραση πρέπει να είναι ακραία εξωθερμική (π.χ. ανάλογα με το σύστημα  $\Delta H \approx 40 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  ή  $16800 \text{ J mol}^{-1}$ ) και το ποσοστό της παραγόμενης ενέργειας πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό της θερμότητας που διαχέεται, διαφορετικά η αντίδραση σταματάει και δεν είναι αυτοπροωθούμενη. Αυτό που χαρακτηρίζει την μέθοδο SHS είναι ότι σε συνέχεια της αρχικά τοπικής θέρμανσης, το «κύμα καύσης» ( $2000\text{-}4000^\circ\text{K}$ ) διαπερνά το ετερογενές μίγμα αντιδρώντων συνθέτοντας το επιθυμητό συμπυκνωμένο προϊόν. Στην VCS (θερμική έκρηξη), το δοκίμιο θερμαίνεται ομοιόμορφα κατά έναν ελεγχόμενο τρόπο, και η αντίδραση λαμβάνει χώρα ταυτοχρόνως σε όλο τον όγκο του μίγματος. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για αδύναμες εξωθερμικές αντιδράσεις που απαιτούν ενεργοποίηση με προθέρμανση ή μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. [1]

### 1.1.2 Ιστορική αναδρομή, προηγούμενες έρευνες και εφαρμογές

Η καύση στερεής φάσης (SSC) χρησιμοποιείται για την σύνθεση μιας ποικιλίας προηγμένων υλικών [23-30]. Στο άρθρο με τίτλο «Μορφές μέσα από τη φωτιά» από τον Varma [2] απεικονίζεται η απλότητα της SSC κατά την διαδικασία προετοιμασίας πυρίμαχων υλικών, διμεταλλικών ενώσεων και κραμάτων. Τα υλικά που παράχθηκαν και οι εφαρμογές τους είναι :

- Αργιλίδια- AlNi ( υλικά για την αεροδιαστημική και τους κινητήρες)
- Βορίδια- TiBi<sub>2</sub> (αποξεστικά και εργαλεία κοπής)
- Χαλκογόνα- MoS<sub>2</sub> (λιπαντικό υψηλών θερμοκρασιών)
- Υδρίδια- MgH<sub>2</sub> (αποθήκευση υδρογόνου)

- Νιτρίδια-  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (κεραμικά κομμάτια μηχανής)
- Οξειδία-  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$  (κελιά καύσης)
- Φωσφίδια- GaP (ημιαγωγοί)
- Πυριτίδια-  $\text{MoSi}_2$  (στοιχείο θέρμανσης υψηλής θερμοκρασίας)
- Τιτανίδια- TiNi ( κράμα «μνήμης σχήματος»)

Ένα ακόμα άρθρο με θέμα την «Σύνθεση με την μέθοδο καύσης προηγμένων υλικών: αρχές και εφαρμογές» [3] διαπραγματεύεται την θεωρία και την μοντελοποίηση των αντιδράσεων της SHS, βασισμένο στις πειραματικές παρατηρήσεις και χρησιμοποιώντας Time Resolved X-ray Diffraction (TRXRD) και υψηλής ταχύτητας καταγραφή εικόνας με μικροσκόπιο. Οι παραπάνω έρευνες δεν βοήθησαν μόνο στην κατανόηση της SSC μεθόδου αλλά και στην κατασκευή κατά παραγγελία συγκεκριμένων προϊόντων.

Οι πρόσφατες καινοτομίες στον τομέα της επεξεργασίας των υλικών περιλαμβάνουν τη διενέργεια SSC στον τομέα των εφαρμοσμένων ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων καθώς και βαρυτικών. Η σύνθεση καύσης σε ενεργοποιημένο πεδίο (Field Activated Combustion Synthesis- FACS) έχει χρησιμοποιηθεί από τον Munir και τους συνεργάτες του [4-9] για τη σύνθεση υλικών χαμηλής ενθαλπίας, όπως τα πυριτιούχα μέταλλα (V, Cr, W, Nb, Ta), οι διμεταλλικές ενώσεις (Fe-Al), τα λειτουργικά αναβαθμισμένα υλικά (Ti-C-Cu), τα σύνθετα υλικά ( $\text{TiB}_2\text{-TiAl}_3$ ) και τα ηλεκτρόδια ανόδου σε SOFC (Ni / YSZ). Ο κύριος περιορισμός της FACS εντοπίζεται στο ότι η διαδικασία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αντιδράσεις που σχηματίζουν υλικά με υψηλή αγωγιμότητα ( $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ) επειδή η πυκνότητα ρεύματος στη ζώνη θέρμανσης μειώνεται και οδηγεί στην εξαφάνιση του κύματος.

Παρομοίως ο Parkin και οι συνεργάτες του έχουν πραγματοποιήσει εκτεταμένες μελέτες σχετικά με την προετοιμασία μαλακών και σκληρών φερριτών με την μέθοδο SSC σε μέταλλα-οξειδία μετάλλων ή υπεροξειδία υπό την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [10-12]. Σε αυτές τις έρευνες παρατηρήθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης καύσης αυξάνεται με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου και οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών βελτιώνονται. Παραδείγματος χάριν το εξαφερριτικό βάριο που δημιουργήθηκε υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου, έχει μεγαλύτερη μαγνητική αντίσταση και σταθερότητα σε σχέση με αυτό που δημιουργήθηκε χωρίς μαγνητικό πεδίο. Παρομοίως ο σχηματισμός των τετραγωνικών  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ευνοείται με την παρουσία μαγνητικού πεδίου σε σχέση με το σχηματισμό κυβικών  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , ο οποίος λαμβάνει χώρα κατά προτίμηση με την απουσία μαγνητικού πεδίου.

Η σύνθεση με την μέθοδο της καύσης του TiC και των  $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$  -Al,  $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ,  $\text{ZrB}_2$  - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ,  $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$  έχει εξεταστεί υπό μικροβαρύτητα [3]. Αυτές οι μελέτες

δείχνουν ότι η βαρύτητα επηρεάζει σημαντικά την CS και δημιουργούνται πιο ομοιόμορφα μικροδομημένα προϊόντα. Αυτό δίνει επίσης τη δυνατότητα παραγωγής νανοϋλικών με υψηλό πορώδες. Ο Varma και οι υπόλοιποι [13] έχουν ερευνήσει την σύνθεση υλικών με βάση Ni-Al, ενισχυμένων με σωματίδια  $TiB_2$ , με την μέθοδο καύσης (CS) σε επίγειες συνθήκες και σε συνθήκες μικροβαρύτητας και έχουν ανακαλύψει ότι η μικροβαρύτητα οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών  $TiB_2$ . Επιπλέον, υπό μικροβαρύτητα παρατηρήθηκε συνολική μείωση των συντελεστών μετασχηματισμού μικροδομής.

Η σύνθεση με την μέθοδο στερεάς καύσης (SSC) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προετοιμασία μιας ποικιλίας καταλυτών όπως οι οξειντρίδες (υποστήριξη κυψελίδων για ευγενή μέταλλα), σύνθετα χαλκούχα,  $LnMCu_{n-\delta}$ ,  $Ln=Y$  ή La,  $M=Ca$ , Ba ή Sr (σύνθεση αιθυλενίου),  $LnCaB_6$  (οξειδωση του μεθανίου σε αιθυλένιο), κράματα Fe-Al (σύνθεση αμμωνίας), τροποποιημένα σπινέλια και οξείδια Fe-Cr (πυρόλυση του καυσίμου ντίζελ) [10,14]. Άλλα τεχνολογικά χρήσιμα υλικά που παρασκευάζονται με την SSC είναι: υλικά κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου ( $LaFeO_3$  ενισχυμένα με Sr και Ga) [15],  $La_{0.84}Sr_{0.16}CrO_3$  [16],  $La_{0.2}Sr_{0.8}Cr_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\chi}$  [17],  $La_{1-\chi}Sr_{\chi}MnO_3$  [18] (το κράμα αποθήκευσης υδρογόνου),  $Mg_2NiH_4$  [19] και πορώδες NiTi (βιοϊατρικό υλικό εμφυτεύματος) [20]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ένας αριθμός νανομεγεθών υλικών SiC, AlN και  $Si_3N_4$  έχουν δημιουργηθεί από την SSC στις πρόδρομες ουσίες τους που περιείχαν πτητικά αλογονίδια αμμωνίου [21] με την εφαρμογή μικροκυμάτων [22].

### 1.1.3 Βιβλιογραφία

1. Patil KC, Aruna ST, Tanu Minami. Combustion synthesis: An update. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 6 (2002) 507-512.
2. Varma A. Form from the fire. *Sci Am* 2001;283:44-7.
3. Varma A, Rogachev AS, Mukasyan AS, Hwang S. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications. *Adv Chem Eng* 1998;24:79–226.
4. Maglia F, Anselmi-Tamurini U, Bertolino N, Milanese C, Munir, ZA. Synthesis of Cr–Si intermetallic compounds by field-activated combustion synthesis. *J Mater Res* 2000;15:1098–109.
5. Gedevanishvili S, Munir ZA. The synthesis of TiB –TiAl composites by field-activated combustion. *Mater Sci Eng A* 1998;246:81–5.
6. Anselmi-Tamurini U, Maglia F, Spinolo G, Munir ZA. Nickel /yttria-stabilised zirconia cermets from combustion synthesis: effect of process parameters on product microstructure. *J Am Ceram Soc* 1998;81:1765–72.
7. Shon IJ, Munir ZA. Synthesis of TiC and TiC–Cu functionally graded materials by electrothermal combustion. *J Am Ceram Soc* 1998;81:3242–8.

8. Roberto T, Munir ZA. Effect of particle size on the reaction wavepropagation in the combustion synthesis of Al O –ZrO –Nb composites. *J Am Ceram Soc* 1999;82:1985–2077.
9. Carrillo-Heian EM, Graeve OA, Feng A, Faghih JA, Munir ZA. Modeling studies of the effect of thermal and electrical conductivities and relative density of field-activated self-propagating combustion synthesis. *J Mater Res* 1999;14:1949–58.
10. Merzhanov AG. SHS research and development handbook. Chernogolovka Russia: Russian Academy of Sciences; 1999.
11. Aguas MD, Affleck L, Parkin IP, Kuznetsov MV, Steer A, Pankhurs QA, Barquin LF, Roberts MA, Boamfa ML, Jos A, Perenboom AJ. The effect of large magnetic fields on solid state combustion reactions: novel microstructure, lattice contraction and reduced coercivity in barium hexaferrite. *J Mater Chem* 2000;10:235–7.
12. Affleck L, Aguas MD, Pankhurst QA, Parkin IP, Steer WA. Combustion synthesis of BaFe O in an external magnetic field: time-resolved X-ray diffraction (TRXRD) studies. *Adv Mater* 2000;18:1359–62.
13. Lau C, Mukasyan A, Pelekh A, Varma A. Mechanistic studies in combustion synthesis of NiAl–TiB<sub>2</sub> composites: effects of gravity. *J Mater Res* 2001;16:1614–25.
14. Xanthopoulou G. Oxide catalysts for pyrolysis of diesel fuel made by self propagating high temperature synthesis (SHS) Part II: Fe–Cr oxide catalysts based on chromite concentrates. *Appl Catal* 1999;187:79–88.
15. Ming Q, Nersesyan MD, Wagner A, Ritchie J, Richardson JT, Luss D, Jacobson AJ, Yang YL. Combustion synthesis and characterization of Sr and Ga doped LaFeO . *Solid State Ionics* 1999;122:113–21.
16. Wagner AL, Jacobson AJ, Richardson JT, Luss D. Reaction characteristics of La Sr CrO . *J Mater Sci* 1999;34:3035–41.
17. Ming Q, Hung J, Yang YL, Nersesyan MD, Jacobson AJ, Richardson JT, Luss D. Combustion synthesis of La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-χ</sub>. *Combust Sci Technol* 1998;138:279–85.
18. Ming Q, Nersesyan MD, Lin S, Richardson JT, Luss D, Shiryayev AA. A new route to synthesize La<sub>1-χ</sub>Sr<sub>χ</sub>MnO<sub>3</sub>. *J Mater Sci* 2000;35:3599–606.
19. Li L, Akiyama T, Yagi J. Activity and capacity of hydrogen storage alloy Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> produced by hydriding combustion synthesis. *J Alloys Comp* 2000;308:98–103.
20. Yong-hua L, Rong L, Yi-yi L. Pore characteristics of porous NiTi alloy fabricated by combustion synthesis. *J Alloys Comp* 2001;319:108–18.
21. Chun-Nan L, Shyan-Lung C. Combustion synthesis of aluminum nitride powder using additives. *J Mater Res* 2001;16:2200–8.
22. Vaidhyanathan B, Agarwal DK, Roy R. Novel synthesis of nitride powders by microwave-assisted combustion. *J Mater Res* 2000;15:974–81.
23. G.Xanthopoulou , Some Advanced Applications of SHS : An Overview, *Int. Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis*, no.4, v.20, 2011,pp 269-272.

24. G.Xanthopoulou, Catalytic Properties of the SHS products, *Advances in Science and Technology* Vol. 63 (2010) pp 287-296.
25. G.Xanthopoulou, Self-Propagating High-Temperature Synthesis as method of catalysts production, *Science of Central Asia, Review*, n.4, 2010, pp.35-55.
26. G.G.Xanthopoulou, G.A. Vekinis, "Catalytic pyrolysis of naphtha on the SHS catalysts", *Eurasian Chemico-Technological Journal*, v.12,n.1,2010,p. 17-21.
27. G. Xanthopoulou, G.Vekinis "Deep oxidation of methane using catalysts and carriers produced by self-propagating high- temperature synthesis", *Applied Catalysis A: General* 2000, 199:2:227-238.
28. G Xanthopoulou and G Vekinis, An overview of some environmental applications of the self-propagating high temperature synthesis", *Advances in Environmental Research*, v.5: 2, 2001, p.117-128.
29. G. Xanthopoulou, "SHS catalysts for conversion of methane to synthesis gases", to be submitted to *Applied Catalysis A: General*, 1999.
30. G.Xanthopoulou and G.Vekinis, "Influence of cooling conditions on the composition, microstructure and activity of SHS catalysts", *International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis*, 3,v.8,1999, p.287-298.

## **1.2 Εισαγωγή στην Καύση Διαλύματος (Solution Combustion Synthesis-SCS)**

### **1.2.1 Βασικές αρχές της μεθόδου (SCS) και θεμελιώδεις παράμετροι**

Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι βασισμένες στην καύση τεχνικές, γνωστές από την βιβλιογραφία ως Σύνθεση Καύσης (Combustion Synthesis-CS) ή Αυτοπροωθούμενη Σύνθεση Υψηλών Θερμοκρασιών (Self-Propagating High-temperature Synthesis (SHS)), συνιστούν αποτελεσματικές μεθόδους εξοικονόμησης ενέργειας για την παραγωγή μιας ποικιλίας προηγμένων υλικών [1-7]. Σε ότι αφορά την SHS, όταν προκληθεί η αρχική εξωθερμική αντίδραση ανάφλεξης με την επίδραση της θερμότητας που παράγεται από κάποια εξωτερική πηγή (για παράδειγμα φούρνου), τότε ακολουθεί ένα ταχύ κύμα αντίδρασης (τυπικά από 0,1 έως 10 cm/s) υψηλής θερμοκρασίας, το οποίο διαδίδεται μέσω του ετερογενούς μίγματος κατά έναν «αυτοσυντηρούμενο» τρόπο, δίχως την εφαρμογή επιπλέον ενέργειας [8].

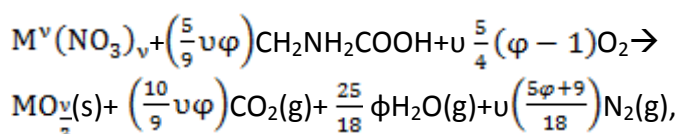
Στην περίπτωση της VSC (Volume Combustion Synthesis) το μίγμα θερμαίνεται ομοιόμορφα μέχρις ότου η αντίδραση να διαδοθεί αυτόματα σε όλον τον όγκο. Αυτός ο τρόπος σύνθεσης είναι λιγότερο ελεγχόμενος και χρησιμοποιείται κυρίως σε ασθενώς εξώθερμες αντιδράσεις που απαιτούν προθέρμανση πριν από την ανάφλεξη. Ωστόσο στο συμβατικό σύστημα CS, το μέσο της αρχικής αντίδρασης είναι ένα μίγμα σκόνης με χαρακτηριστική κλίμακα ετερογένειας στην περιοχή 1-100μm. Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες

αντίδρασης (>2000°K), καθιστά δύσκολο να συντεθούν υλικά νανομεγέθους με μεγάλη επιφάνεια, παρόλο που παρέχει ένα γρήγορο τρόπο παρασκευής προϊόντων με σταθερή κρυσταλλική μορφή.

Ένας συνδυασμός της CS και ενός αντιδρώντος διαλύματος οδηγεί στη μέθοδο σύνθεσης που ονομάζεται Καύση Διαλύματος (Solution Combustion-SC) [9-14]. Τυπικά η Καύση Διαλύματος (SC) περιλαμβάνει μία αυτοσυντηρούμενη αντίδραση σε διαλύματα μεταλλικών νιτριδίων και διάφορων καυσίμων (ουρία, γλυκίνη, υδραζίνη κλπ), τα οποία ταξινομούνται με βάση τη χημική τους δομή, δηλαδή το είδος των δραστικών ομάδων (για παράδειγμα αμίνη, υδροξύλιο, και καρβοξύλιο), συνδεδεμένα με την αλυσίδα υδρογονάνθρακα [14]. Η αντίδραση μεταξύ του καυσίμου και των ειδών που περιέχουν οξυγόνο, που σχηματίστηκαν κατά την αποσύνθεση των νιτρικών ειδών, παρέχει ταχεία αλληλεπίδραση υψηλής θερμοκρασίας. Σε ένα τυπικό σύστημα ένα αρχικό υγρό διάλυμα με τα επιθυμητά αντιδραστήρια, μετά την προθέρμανσή του σε μέτρια θερμοκρασία (~150-200 °C), αυτοαναφλέγεται κατά μήκος όλου του όγκου (λειτουργία VCS) που οδηγεί στο σχηματισμό λεπτών στερεών προϊόντων με προσαρμοσμένη σύνθεση.

Τα παρακάτω χαρακτηριστικά της SC συνεισφέρουν στις μοναδικές ιδιότητες των συντιθέμενων προϊόντων. Πρώτον το γεγονός ότι το αρχικό μίγμα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση (για παράδειγμα υδατικό διάλυμα), επιτρέπει την ανάμειξη των αντιδρώντων σε μοριακό επίπεδο και κατ' επέκταση την ακριβή και ομοιόμορφη διαμόρφωση της επιθυμητής σύνθεσης σε κλίμακα νάνο. Δεύτερον η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης (Tc) διασφαλίζει την καθαρότητα του προϊόντος και την υψηλή κρυσταλλικότητα. Αυτό το χαρακτηριστικό επιτρέπει σε κάποιον να παραλείψει ένα επιπλέον βήμα, αυτό της υψηλής θερμοκρασίας πύρωσης προϊόντος που ακολουθεί συνήθως την συμβατική προσέγγιση sol-gel, για να επιτευχθεί η επιθυμητή σύνθεση φάσης. Τρίτον η σύντομη διάρκεια της διαδικασίας και ο σχηματισμός διάφορων αερίων κατά την SC, αναστέλλουν την ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων και ευνοούν την σύνθεση νανομεγεθών σωματιδίων με υψηλή ειδική επιφάνεια [9-15].

Η στοιχειομετρική αντίδραση καύσης χρησιμοποιώντας έναν πρόδρομο νιτρικού μετάλλου ως οξειδωτικό και γλυκίνη ως καύσιμο φαίνεται παρακάτω:



Όπου  $M^v$  μέταλλο με σθένος  $v$  και  $u$  ο λόγος καυσίμου/οξειδωτικού. Τιμή  $\phi=1$  σημαίνει ότι το αρχικό μίγμα δεν απαιτεί ατμοσφαιρικό οξυγόνο για την πλήρη οξείδωση του καυσίμου, ενώ  $\phi > 1$  συνεπάγεται πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες

( $\phi < 1$  συνεπάγεται έλλειψη οξυγόνου). Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση το τελικό στερεό προϊόν της καύσης είναι οξειδίο μετάλλου [16].

### 1.2.2 Εφαρμογές και παλαιότερες αναφορές

Η βιβλιογραφία δείχνει ότι η SCS έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για την παραγωγή μίας ποικιλίας από διμερή και πολύπλοκα νανο-οξείδια [17-19]. Είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη σύνθεση υλικών νανοκλίμακας, που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μίας ποικιλίας (σήμερα πάνω από 1.000 διαφορετικές) λεπτών κόνεων οξειδίου για διάφορες προηγμένες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των καταλυτών, κυψελών καυσίμου και βιοτεχνολογίας [11,13].

Παρόλα αυτά είναι εκπληκτικό ότι ενώ ουσιαστικά όλες οι μελέτες τονίζουν τον χαρακτηρισμό των συντιθέμενων υλικών, λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες σχετικά με τις παραμέτρους ελέγχου καύσης και τους μηχανισμούς αντίδρασης της SCS. Σημειώνεται ότι αυτή η κατηγορία των συστημάτων καύσης περιλαμβάνει μια ποικιλία από μοναδικά χαρακτηριστικά που δεν μπορεί να περιγραφούν με βάση τα υπάρχοντα μοντέλα καύσης [8].

Η ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας δίνει επίσης την απάντηση στο ερώτημα «γιατί ανευρίσκονται τόσο λίγα αποτελέσματα όσον αφορά τον μηχανισμό SC;» Δεδομένου ότι στα περισσότερα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως η SHS και η VCS, είναι δύσκολο να παρακολουθηθεί η εξέλιξη των δεδομένων μιας αντίδρασης που πραγματοποιείται σε χρόνο λίγων δευτερολέπτων και σε θερμοκρασίες που ορισμένες φορές αγγίζει τους 1000 °C. Επίσης η πειραματικές συνθήκες της έντονης έκλυσης αερίου και της έκρηξης του στερεού προϊόντος δυσχεραίνουν την παρατήρηση του μηχανισμού αντίδρασης. [8]

### 1.2.3 Βιβλιογραφία

1. A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, Dokl. Chem. 204 (2) (1972) 429–431.
2. Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Mater. Sci.Rep. 3 (7/8) (1989) 277–365.
3. J.J. Moore, H.J. Feng, Prog. Mater. Sci. 39 (4/5) (1995) 243–273.
4. V. Hlavacek, J. Puszynski, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (2) (1996) 349–377.
5. A.G. Merzhanov, Int. J. SHS 6 (2) (1997) 119–164.
6. A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, S. Hwang, Adv. Chem. Eng. 24 (1998) 79–226.
7. A.S. Mukasyan, C. Lau, A. Varma, AIAA J. 43 (2) (2005) 225–246.
8. Alexander S. Mukasyan, Paul Epstein, Peter Dinka, Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007) 1789–1795.
9. P. Ravindranathanan, K.C. Patil, J. Mater. Sci. Lett. 5 (2) (1986) 221–222.



10. L.A. Chick, J. Liu, J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (8) (1997) 2109–2120.
11. K. Patil, S. Aruna, S. Ekambaram, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 158–165.
12. A.S. Mukasyan, C. Costello, K. Sherlock, D. Lafarga, A. Varma, *Sep. Purif. Tech.* 25 (2001) 117–126.
13. K. Patil, S. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.* 6 (2003) 507–517.
14. A. Varma, A.S. Mukasyan, K. Deshpande, P. Pranda, P. Erii, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 800 (2003) 113–124.
15. [14] K. Deshpande, A.S. Mukasyan, A. Varma, *Chem. Mater.* 16 (24) (2004) 4896–4904.
16. A. Kumar, E. E. Wolf and A. S. Mukasyan, *AIChE Journal* Volume 57, Issue 12, pages 3473–3479, December 2011.
17. Patil KC. *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2008.
18. Aruna ST, Mukasyan AS. *Combustion synthesis and nanomaterials*. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2008;12(3-4):44–50.

## 2. ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΕ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ ΝΤΙΖΕΛ, ΠΑΓΙΔΕΣ ΑΙΘΑΛΗΣ

### 2.1 Εισαγωγή στη χημική κατάλυση

Καταλύτης ονομάζεται μία χημική ουσία που με την παρουσία της διευκολύνει μια χημική αντίδραση, αλλάζει την ταχύτητα της, χωρίς όμως να λαμβάνει μέρος στην συγκεκριμένη αντίδραση (Σχήμα A2-1).



**Σχήμα A2-1:** Λειτουργία καταλύτη σε μια χημική αντίδραση

Οι καταλύτες που παράγουν οι ζωντανοί οργανισμοί είναι πρωτεΐνες και ονομάζονται ένζυμα.

Κάθε χημική αντίδραση είναι απλή ή σύνθετη. Στην απλή χημική αντίδραση συμμετέχουν μόνο τα προϊόντα και αντιδρώντα της αντίδρασης, ενώ στη σύνθετη συμμετέχουν και άλλες ουσίες. Μια σύνθετη χημική αντίδραση μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους διαδοχικές απλές αντιδράσεις και κάθε απλή αντίδραση χαρακτηρίζεται, υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, από μία ταχύτητα. Η ταχύτητα μιας σύνθετης αντίδρασης ισούται πρακτικά με την ταχύτητα της πιο αργής απλής αντίδρασης που συμμετέχει.

Ο καταλύτης αντικαθιστά τις απλές αντιδράσεις που συμμετέχουν σε μια σύνθετη αντίδραση με άλλες απλές αντιδράσεις, επηρεάζοντας έτσι την ταχύτητά τους. Ο χημικός δρόμος που θα ακολουθηθεί από τα αντιδρώντα (αυτός με τον καταλύτη

και αυτός χωρίς τον καταλύτη) εξαρτάται από την διαφορά ενθαλπίας στις απλές αντιδράσεις. Με άλλα λόγια ο καταλύτης επιτρέπει να διεξαχθεί η σύνθετη αντίδραση με λιγότερη απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον. Συνήθως ο καταλύτης επιταχύνει την αντίδραση.

### 2.1.1 Καταλύτες αυτοκινήτων

Παρόμοια με τον κινητήρα βενζίνης, ο κινητήρας ντίζελ εκπέμπει μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογονάνθρακες (HC) και οξειδία του αζώτου (NOx). Οι πετρελαιοκινητήρες παράγουν επίσης σημαντικά επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων (PM), τα οποία αποτελούνται κυρίως από ανθρακούχα αιθάλη και ένα πτητικό οργανικό κλάσμα υδρογονανθράκων (VOF) που έχει συμπυκνωθεί στην αιθάλη. Εγείρεται αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με αυτές τις εκπομπές σωματιδίων, καθώς υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις που συνδέουν τα PM με οξείες επιπτώσεις στην υγεία [1].

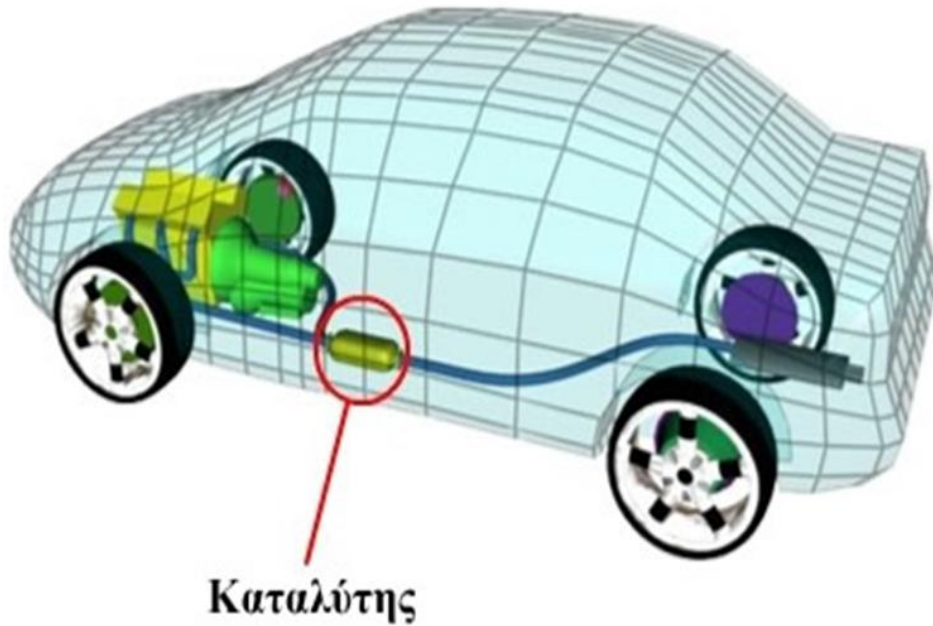
Στην περίπτωση λειτουργίας κινητήρα εσωτερικής καύσης αυτοκινήτου η χημική αντίδραση είναι η ένωση του οξυγόνου με τα προϊόντα της ατελούς καύσης, που παράγονται στο θάλαμο καύσης του κινητήρα του αυτοκινήτου. Ο καταλύτης αφαιρεί κατά ένα μεγάλο ποσοστό τις παραπάνω βλαβερές για τον άνθρωπο ουσίες που υπάρχουν στα καυσαέρια του κινητήρα.

Ο καταλυτικός μετατροπέας κινητήρα αυτοκινήτου είναι μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής καυσαερίων των βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων οχημάτων με στόχο τη μετατροπή των εκπεμπόμενων ρυπαντών σε αβλαβή για την ατμόσφαιρα καυσαέρια. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται με χημικές αντιδράσεις (π.χ. οξειδωση και αναγωγή), που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του καταλύτη.

Στις αντιδράσεις αυτές:

- Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>).  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
- Οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC) οξειδώνονται σε υδρατμούς (H<sub>2</sub>O).  $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- Τα οξειδία του αζώτου NOx ανάγονται σε ατμοσφαιρικό άζωτο (N<sub>2</sub>).  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$
- $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$

Η τοποθέτηση του καταλύτη γίνεται στη σωλήνωση εξαγωγής των καυσαερίων (Σχημα Α2-2).



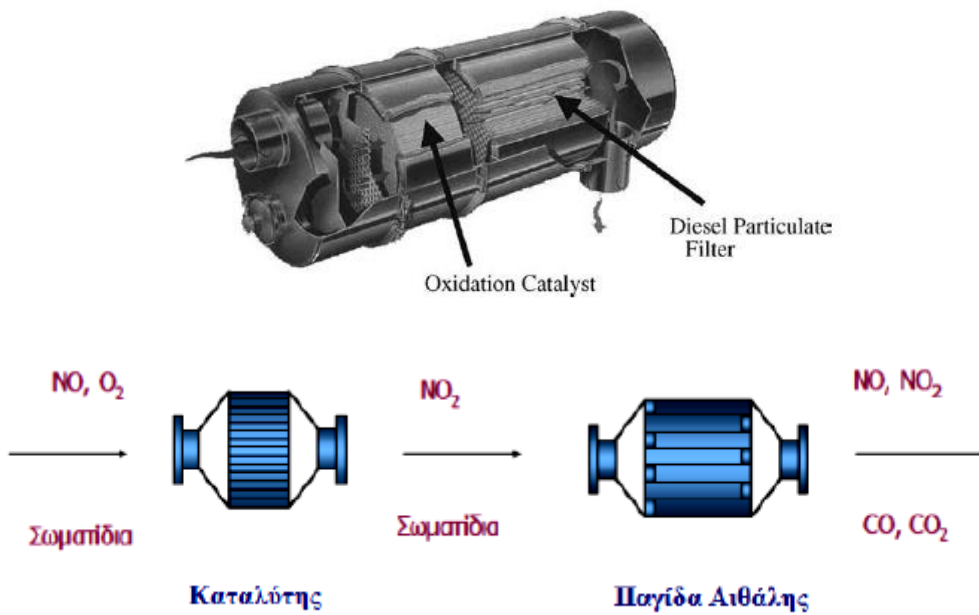
**Σχήμα A2-2 :** Τοποθέτηση καταλύτη

### 2.1.2 Ο καταλύτης στον κινητήρα Ντίζελ

Ο καταλυτικός μετατροπέας (που βασικά χρησιμοποιείται και στους πετρελαιοκινητήρες μεγάλων οχημάτων, φορτηγών, λεωφορείων κ.ο.κ) είναι ένας απλός οξειδωτικός καταλύτης με λίγο μεγαλύτερες διαστάσεις από τον αντίστοιχο οξειδωτικό ενός βενζινοκινητήρα (αυτοκινήτου ΙΧ). Το μεγαλύτερο μέγεθός του οφείλεται στην σημαντικά μεγαλύτερη παροχή καυσαερίων των παραπάνω κινητήρων ντίζελ από αυτών των βενζινοκινητήρων, καταρχήν λόγω μεγαλύτερου κυβισμού [2].

Το ευγενές μέταλλο που χρησιμοποιείται σε αυτού του είδους τους καταλύτες είναι ο λευκόχρυσος (πλατίνη, Pt). Ακριβώς μετά τον οξειδωτικό καταλύτη, τοποθετείται ένα ειδικό φίλτρο (DPF- Diesel particulate Filter) για τη συγκράτηση της αιθάλης (Σχήμα A2-3). Αυτό το φίλτρο είθισται να κατασκευάζεται από το ίδιο κεραμικό υλικό με αυτό του φορέα των καταλυτών. Ο συνδυασμός οξειδωτικού καταλύτη και φίλτρου μέσα στο ίδιο περίβλημα αναφέρεται ως CRT (Continuously Regenerating Trap) [1].

Αρχικά τα καυσαέρια του πετρελαιοκινητήρα εισέρχονται στον οξειδωτικό καταλύτη όπου μετατρέπονται οι HC και το CO σε θερμοκρασία περίπου 200 °C. Τα μικροσωματίδια της αιθάλης συλλέγονται από το δεύτερο σώμα (κλίνη) που λειτουργεί ως ένα φίλτρο. Όμως σε αυτό το τμήμα συνεχίζεται και η οξείδωση σε θερμοκρασία 200–400°C. Έχει παρατηρηθεί ότι η συγκράτηση των μικροσωματιδίων που γίνεται έχει απόδοση 90% και συγκρατούνται μικροσωματίδια διαμέτρου 40nm.



**Σχήμα A2-3 :** Σύστημα CRT, Οξειδωτικός καταλύτης και DPF

## 2.2 Παγίδες Αιθάλης

Τα φίλτρα σωματιδίων πετρελαίου (DPF) ή παγίδες αιθάλης (soot traps) ή φίλτρα αιθάλης (soot filters) είναι, ουσιαστικά, φίλτρα που συγκρατούν τα σωματίδια της αιθάλης και στη συνέχεια την οξειδώνουν (Σχήμα A2-4). Οι παγίδες αυτές τοποθετούνται στη σωλήνωση εξαγωγής των καυσαερίων μέσα από την οποία διέρχονται τα θερμά καυσαέρια. Τα πρώτα φίλτρα αιθάλης χρησιμοποιήθηκαν το 1985 σε κινητήρες οχημάτων Mercedes-Benz, αλλά λόγω προβλημάτων αποσύρθηκαν από την αγορά. Η χρήση τους στη συνέχεια περιορίστηκε σε βιομηχανικές εφαρμογές και εφαρμογές “εκτός δρόμου” μέχρι τη δεκαετία του 1990 που ξεκίνησαν προγράμματα μετασκευής βαρέων οχημάτων (heavy duty vehicles, HDV). Σήμερα, τα φίλτρα αιθάλης χρησιμοποιούνται στα περισσότερα επιβατηγά αυτοκίνητα ελαφρού τύπου (Light Duty Vehicles, LDV) στην Ευρώπη, στις Η.Π.Α. και στην Ιαπωνία. Η χρήση τους είναι πολύ συχνή και στα φορτηγά.



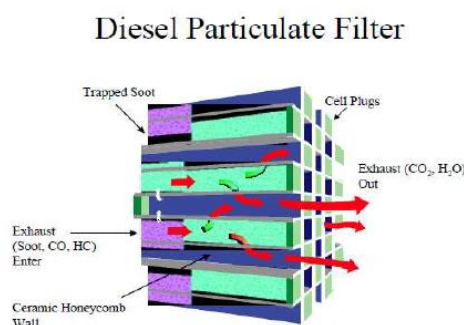
**Σχήμα A2-4:** Παγίδα Αιθάλης

Οι προδιαγραφές εκπομπών ρύπων Euro 4 για επιβατηγά οχήματα που ισχύουν από το 2005 έχουν θέσει όρια εκπομπών σωματιδίων αιθάλης τα οποία οι κατασκευαστές μπορούν να επιτύχουν και χωρίς τη χρήση φίλτρων αιθάλης, με εσωτερικά μέτρα (internal measures). Τα νέα όμως όρια εκπομπών Euro 5 που ισχύουν από το 2009 περιλαμβάνουν μια πολύ σημαντική μείωση της μάζας των εκπεμπόμενων σωματιδίων αιθάλης (Particulate Matter, PM) από 25 mg/km σε 4.5 mg/km. Επίσης έχει προστεθεί και περιορισμός του αριθμού των εκπεμπόμενων σωματιδίων στα  $6 \times 10^{11}$  σωματίδια/km.

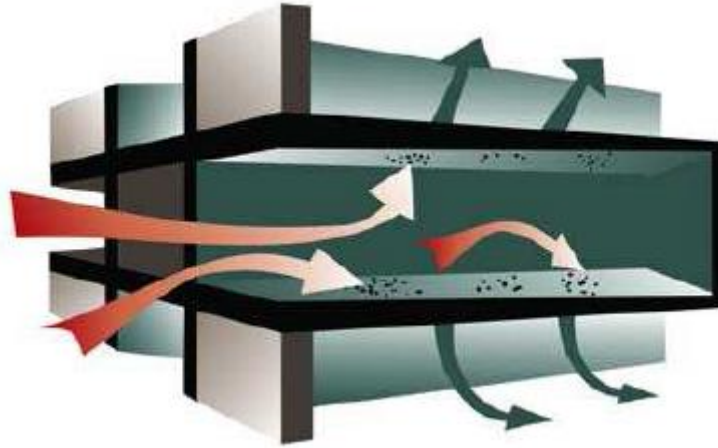
### 2.2.1 Υλικά κατασκευής παγίδων αιθάλης

Οι προδιαγραφές για το υλικό κατασκευής του φίλτρου είναι πολλές. Θα πρέπει να έχει αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 1000 °C), αλλά και σε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας. Ακόμα, θα πρέπει να έχει καλή μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα στο περιβάλλον του καυσαερίου (οξειδωτικά αέρια, τέφρα που προέρχεται από τα καταλυτικά πρόσθετα καυσίμου και τα λιπαντικά). Επιπλέον, το φίλτρο θα πρέπει να έχει χαμηλή πτώση πίεσης, δυνατότητα καταλυτικής επίστρωσης, μικρό μέγεθος και βάρος, χαμηλό κόστος, υψηλό βαθμό κατακράτησης σωματιδίων, και δυνατότητα κατακράτησης μεγάλης ποσότητας αιθάλης. Τα πιο διαδεδομένα υλικά κατασκευής φίλτρων αιθάλης είναι τα κεραμικά, όπως ο κορδιερίτης και το καρβίδιο του πυριτίου (SiC).

Παρόμοια με τον οξειδωτικό καταλύτη, ο πιο κοινός τύπος φίλτρου αιθάλης είναι ο κυψελωτός κεραμικός μονόλιθος (ceramic wall-flow monolith) με κυκλική ή ελλειψοειδή διατομή, ο οποίος διατρέχεται από ευθύγραμμα κανάλια συνήθως τετραγωνικής διατομής (Σχήμα A2-5). Η λειτουργία του κυψελωτού κεραμικού μονόλιθου φαίνεται στο Σχήμα A2-6. Στα κανάλια τοποθετείται βύσμα (plug) σε συγκεκριμένο μήκος εναλλάξ των άκρων των καναλιών στην είσοδο και στην έξοδο, έτσι ώστε το καυσαέριο να υποχρεώνεται να περάσει διαμέσου του πορώδους κεραμικού τοιχώματος προς τα γειτονικά κανάλια, εναποθέτοντας το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων στην επιφάνεια του καναλιού εισόδου.



**Σχήμα A2-5:** Δομή κεραμικού φίλτρου αιθάλης



**Σχήμα A2-6:** Λειτουργία του κυψελωτού κεραμικού φίλτρου (wall-flow filter).

Εδώ θα πρέπει να γίνει αναφορά στο ρόλο που παίζει στη λειτουργία του κεραμικού φίλτρου η μορφή του πορώδους, η οποία είναι ειδικά επιλεγμένη λόγω της δυσκολίας που υπάρχει όσον αφορά στο διαχωρισμό των σωματιδίων από τη ροή του καυσαερίου. Ο τρόπος κατασκευής του έχει ως σκοπό τη δημιουργία μεγάλων τραχειών επιφανειών μέσα στους πόρους καθώς και μακρών διαδρομών, δηλαδή πόρων μεγάλου βάθους. Επίσης, υπάρχουν και λιγότερο διαδεδομένοι τύποι φίλτρων όπως τα φίλτρα από κεραμικές ή μεταλλικές ίνες (ceramic and metal fibers) και τα φίλτρα από κεραμικό ή μεταλλικό αφρό (ceramic and metal foam). Στα καταλυτικά επικαλυμμένα φίλτρα, οι πιο κοινές επιστρώσεις που χρησιμοποιούνται είναι η αλουμίνα και ο ζεόλιθος σε συνδυασμό με πολύτιμα μέταλλα (συνήθως Pt, Rd, Pd).

### 2.2.2 Κριτήρια σύγχρονου σχεδιασμού συστήματος παγίδας αιθάλης

Για την εμπορική εφαρμογή είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση των σχεδιαστικών και λειτουργικών παραμέτρων της παγίδας αιθάλης ως μέρος του οχήματος. Οι στόχοι που πρέπει να επιτευχθούν είναι:

- Ικανοποιητικός βαθμός απόδοσης
- Αξιόπιστη λειτουργία
- Συμβατότητα με τα υπόλοιπα μέρη του οχήματος
- Ελαχιστοποίηση κόστους κατασκευής
- Ελαχιστοποίηση κόστους λειτουργίας
- Ικανοποιητική διάρκεια ζωής

### 3. ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ (SHS-SCS)

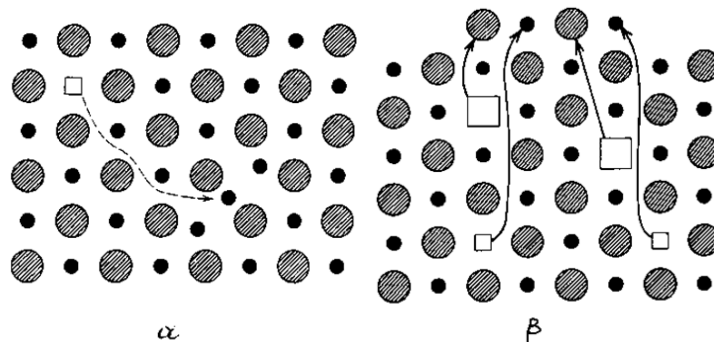
#### 3.1 Βιβλιογραφική αναφορά στους καταλύτες αιθάλης

##### 3.1.1 Μειονεκτήματα χρησιμοποιούμενων καταλυτών

Όλα τα υλικά παρουσιάζουν μεγάλη συγκέντρωση ατελειών και ελαττωμάτων. Οι ατέλειες αυτές μπορεί είναι σημειακές, όπως ατομικά κενά, γραμμικές ατέλειες όπως οι ελικοειδείς και γραμμικές διαταραχές (screw and edge dislocations) αλλά και τρισδιάστατες ατέλειες πλέγματος όπως είναι η επιφάνεια του υλικού.

Η ύπαρξη σημειακών ατελειών, και κυρίως το είδος των ατελειών και η συγκέντρωσή των σε κεραμικά υλικά, αλλάζει δραστικά πολλές από τις ιδιότητές των όπως η πυκνότητα, η θερμοκρασία τήξης, η ηλεκτρική και η θερμική αγωγιμότητα, οι συντελεστές διάχυσης και διάφορες οπτικές ιδιότητες. Ο κύριος λόγος που συμβαίνει αυτό, είναι η παραμόρφωση του πλέγματος.

Δύο σημαντικά είδη σημειακών ατελειών που δημιουργούνται με θερμική επεξεργασία των κρυσταλλικών δομών σε πολλά ιοντικά κεραμικά υλικά και έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες τους είναι οι ατέλειες Frenkel και οι ατέλειες Schottky (Σχήμα A3-1). Οι ατέλειες Frenkel δημιουργούνται όταν κάποιο άτομο (είτε ιόν είτε κατιόν) μετατοπίζεται από τη κανονική του θέση σε γειτονικό ενδο-ιοντικό χώρο (interstitial), δημιουργώντας ένα ιοντικό κενό (vacancy) και ένα ενδο-ιοντικό ιόν. Σε ιοντικά κεραμικά, και μόνο, και τα δύο ειδών ιόντα (κατιόντα και ανιόντα) μπορούν να δημιουργήσουν ατέλειες Frenkel. Εάν υπάρξει ταυτόχρονη δημιουργία κενών θέσεων από κατιόντα και ανιόντα, τότε οι ατέλειες που δημιουργούνται ονομάζονται Schottky.



**Σχήμα A3-1:** Αναπαράσταση της δημιουργίας των ατελειών Frenkel (α) και Schottky (β) στο πλέγμα κεραμικών υλικών.



Η συγκέντρωση ατελειών  $c$  σε κάποιο υλικό εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία και λαμβάνοντας υπόψη τη στατιστική Boltzmann για τον καθορισμό των μεταβάσεων των ιόντων, δίνεται από τον τύπο:  $c = \exp\left[-\frac{\Delta g}{2kT}\right]$ , όπου  $\Delta g$  είναι η ενέργεια δημιουργίας κάποιου ζευγαριού Frenkel και εξαρτάται από την εντροπία του συστήματος  $S$ , τη σταθερά Boltzmann,  $k$ , και την (απόλυτη) θερμοκρασία  $T$ . Για τα περισσότερα κεραμικά συστήματα, κυμαίνεται μεταξύ περίπου 4 και 10 eV. Από τη σχέση γίνεται φανερό ότι η θερμοκρασία είναι η σημαντικότερη παράμετρος δημιουργίας σημειακών ατελειών.

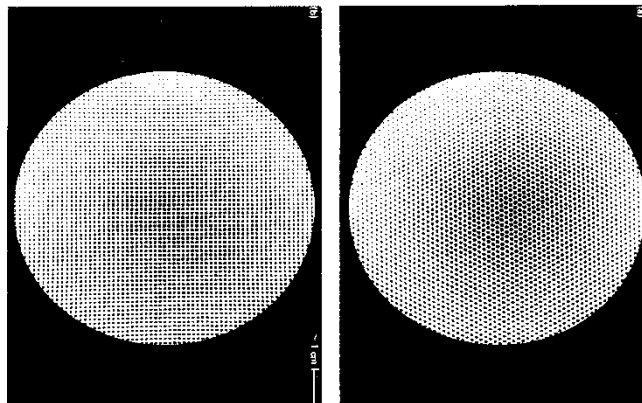
### 3.1.1.1 Καταλυτικές ιδιότητες κεραμικών

Μια από τις πιο σημαντικές επιπτώσεις ύπαρξης σημειακών ατελειών είναι η βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων πολλών κεραμικών υλικών. Σχεδόν όλες οι σημειακές ατέλειες έχουν επίπτωση στις καταλυτικές ιδιότητες. Η κατανόηση και σωστή ανάλυση των επιπτώσεων αυτών είναι εξαιρετικά πολύπλοκη αλλά οι βασικές αρχές είναι κατανοητές. Αναφέρουμε ότι ένα υλικό είναι καταλυτικό για κάποια χημική αντίδραση (π.χ. την μετατροπή υδρογονανθράκων σε χρήσιμα χημικά αέρια όπως το αιθυλένιο, την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και διαφόρων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια μηχανών εσωτερικής καύσης σε ακίνδυνα αέρια - καταλυτικός μετατροπέας - και πολλές άλλες), όταν αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης χωρίς το ίδιο να παίρνει μέρος στην αντίδραση και να καταναλώνεται.

Αν κάποιο υλικό έχει καταλυτικές ιδιότητες για συγκεκριμένη αντίδραση ή όχι εξαρτάται από την ύπαρξη στο πλέγμα (και κυρίως στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών) καταλλήλων “δραστικών κέντρων” (active centers) με τις απαραίτητες ιδιότητες (είδος ιόντων, μέγεθος και ένταση δεσμών μεταξύ των ιόντων κ.α.). Εάν με κάποιο τρόπο η συγκέντρωση δραστικών κέντρων αυξηθεί σε κάποιο καταλυτικό υλικό, τότε η καταλυτική του δραστηριότητα αυξάνει. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με ενδογενείς μετατροπές του πλέγματος είτε με αύξηση της ειδικής επιφάνειας (επιφάνεια υλικού ανά μονάδα μάζας,  $m^2/g$ ) του καταλύτη (αύξηση του πορώδους κτλ). Η χημική βιομηχανία στηρίζεται σε τεράστιο βαθμό σε καταλυτικές αντιδράσεις και έτσι η επιστήμη και τεχνολογία ανάπτυξης δραστικών καταλυτικών είναι εξαιρετικά σημαντική και ανεπτυγμένη - κυρίως σε επίπεδο βιομηχανικής και εστιασμένης έρευνας. Η ύπαρξη ατελειών Frenkel και Schottky αλλά και ατέλειες αντικατάστασης ιόντων του πλέγματος με διαφορετικά ιόντα, δημιουργούν πολλά δραστικά κέντρα και έτσι αυξάνουν τη δραστηριότητα πολλών καταλυτών.

Οι πιο δραστικοί καταλύτες για πολλές διεργασίες είναι τα ευγενή μέταλλα, πλατίνα Pt, παλλάδιο Pd, ρόδιο Rh που χρησιμοποιούνται σε πολλές διεργασίες, συνήθως

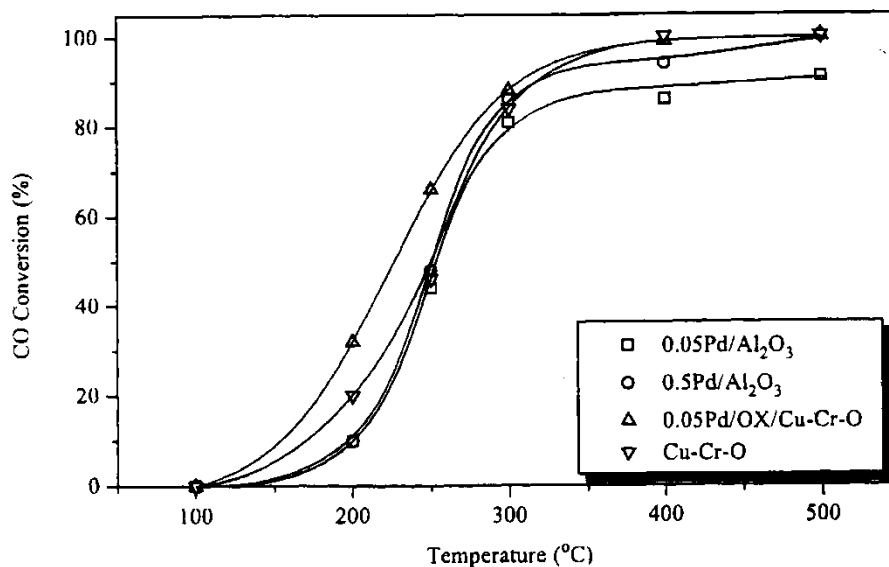
σαν μέρος κάποιου συστήματος. Π.χ. οι καταλυτικοί μετατροπείς καυσαερίων (Σχήμα A3-2) αποτελούνται από κεραμικές κυψελίδες (για ελεύθερη ροή καυσαερίων και αύξηση της ειδικής επιφάνειας) με λεπτή επικάλυψη πλατίνας ή παλλαδίου σε μορφή πολύ λεπτών κόνεων (περίπου 0.050-0.1% κ.β.). Σε αυτήν την εφαρμογή οι καταλύτες μετατρέπουν (οξειδώνουν ή ανάγουν) τα διάφορα επικίνδυνα αέρια που εκλύονται σε ακίνδυνα αέρια. Το μονοξείδιο του άνθρακα CO και διάφοροι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται και τα οξείδια του αζώτου ανάγονται για αυτό και ονομάζονται τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς. Για τη αύξηση της δραστηριότητάς τους (και μείωση της θερμοκρασίας στην οποία αρχίζουν να δρουν), προστίθενται διάφορα άλλα ιόντα στην κυψελίδα με τη μορφή ιόντων αντικατάστασης, τα οποία αυξάνουν τη συγκέντρωση δραστικών κέντρων στο πλέγμα. Να σημειωθεί ότι οι μετατροπείς αυτοί είναι αρκετά ασταθείς και πρέπει να ελέγχονται συχνά. Η δραστηριότητά τους μειώνεται κατακόρυφα εάν έρθουν σε επαφή με διάφορες ακαθαρσίες υγρών καυσίμων, όπως διάφορες θειούχες ενώσεις, και εάν υπερθερμανθούν πάνω από τους 700°C περίπου. Επίσης, οι συνεχείς δονήσεις μπορούν να τους καταστρέψουν. Για το λόγο αυτό αλλά και για τη μείωση του κόστους παραγωγής, γίνονται διάφορες προσπάθειες για τη βελτίωσή τους ή την αντικατάστασή τους από άλλα υλικά.



**Σχήμα A3-2:** Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας που χρησιμοποιείται σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Οι κεραμικές ενώσεις και τα οξείδια φαίνεται να προσφέρουν δυνατότητες αντικατάστασης των ευγενών μετάλλων ως καταλύτες, π.χ. οξείδια χαλκού-χρωμίου σε μορφή σπινελίου,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  προσφέρουν αρκετά καλή δραστηριότητα, και υψηλή σταθερότητα, για την οξείδωση του CO, χωρίς την ανάγκη χρήσης κυψελίδων ή κοκκώδους επικάλυψης [12]. Τελευταία, σύνθεση των υλικών αυτών έγινε με τη χρήση κύματος καύσης (combustion wave) και πολύ υψηλών ρυθμών θέρμανσης και ψύξης κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Το αποτέλεσμα ήταν να αυξηθεί σημαντικά η συγκέντρωση ατελειών Frenkel και Schottky (καθώς και διαταραχών

πλέγματος) στο πλέγμα και να αυξηθεί σημαντικά η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα A3-3).



**Σχήμα A3-3:** Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτες SHS Cu-Cr-O που παράγονται με τη μέθοδο της Αυτοπροωθούμενης Σύνθεσης Υψηλών Θερμοκρασιών (Self-propagating high-temperature synthesis, SHS). Σύγκριση με τριοδικούς συμβατικούς καταλύτες Pd σε κυψελοειδές Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [12]

### 3.1.2 Έρευνες και αποτελέσματα πάνω σε καταλύτες αιθάλης

Οι P.Ciambelli et al μελέτησαν τον Οκτώβριο του 1989 καταλύτες, για την οξείδωση της αιθάλης που παράγεται από τους πετρελαιοκινητήρες, τους οποίους παρασκεύασαν με την τότε πρωτοπόρο μέθοδο του εμποτισμού της γ-αλουμίνας με υδατικά διαλύματα μεταλλικών αλάτων (V, Cr, Mn, Ni, Cu, K) και την μετέπειτα πύρωση του μίγματος στους 700°C. Ο καταλύτης Cu-V-K παρουσίασε τα πιο αξιοσημείωτα αποτελέσματα καταφέροντας 95% οξείδωση της χρησιμοποιούμενης πειραματικής αιθάλης στους 640°C παρουσία οξυγόνου. [1]

Τον Μάιο του 1995 ο Guido Mul και η ομάδα του δημοσίευσαν την έρευνά τους πάνω σε καταλύτες βασισμένους σε Cu/K/Mo/Cl. Αυτοί οι καταλύτες παρασκευάστηκαν επίσης με την μέθοδο του εμποτισμού και οξείδωναν την αιθάλη ανάμεσα στους 327-417°C. [2]

Τον Σεπτέμβριο του ίδιου έτους ο John P.A. Neeft και η ομάδα του σύγκριναν το ποσοστό οξείδωσης της αιθάλης όταν υπήρχε «στενή» ή «χαλαρή» επαφή με το καταλυτικό υλικό (tight or loose contact). Απέδειξαν ότι το σύστημα αιθάλης με τους καταλύτες Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO αντίστοιχα σε στενή επαφή παρουσιάζουν

Θερμοκρασίες οξείδωσης κοντά στους 477-377°C, χωρίς να αναφέρεται το ποσοστό οξείδωσης της αιθάλης. Επίσης, σε αυτή την έρευνα οι CrO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφάνισαν αντίστοιχα θερμοκρασίες κατάλυσης 502°C, 402°C, 490°C και 347°C. [3]

Οι M.A Peralta et all μελέτησαν επίσης καταλύτες αιθάλης παρασκευασμένους με την μέθοδο του εμποτισμού το 2006. Τα αποτελέσματά του έδειξαν ότι οι καταλύτες Ba(x)/CeO<sub>2</sub> ήταν αρκετά αποδοτικοί και ενεργοί σε θερμοκρασίες οξείδωσης από 460°C έως 500°C.[4]

Σε μια άλλη έρευνα ο Qing Liang και η ομάδα του μετρώντας τις θερμοκρασίες οξείδωσης της αιθάλης χρησιμοποιώντας καταλύτες Mn-Ce, CuCe και CeO<sub>2</sub> κατέληξαν αντίστοιχα στους 348°C, 338°C και 380°C [5]. Για την κατασκευή των παραπάνω καταλυτών χρησιμοποιήθηκε η sol-gel μέθοδος η οποία ομοιότητες με την SCS.

Το 2008 ο M. Dhakad και η ομάδα του παρασκεύασαν καταλύτες αιθάλης με την μέθοδο της συν-καταβύθισης. Οι καταλύτες Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> παρουσίασαν τις καλύτερες θερμοκρασίες οξείδωσης της αιθάλης κοντά στους 440°C. [6]

Οι Shetian Liu et all δημοσίευσαν το 2002 την έρευνά τους που αφορούσε σε καταλύτες αιθάλης υποστηριζόμενους από μεταλλικά οξείδια. Συγκεκριμένα μελέτησαν συστήματα με Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M<sub>6</sub>O<sub>3</sub> και V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Οι θερμοκρασίες οξείδωσης της αιθάλης που παρουσιάστηκαν ήταν ανάμεσα στους 350 °C - 550°C. [7]

Η επιβεβαίωση για τους καταλύτες που υποστηρίζονταν από οξείδια του Co ήρθε από τους D.Uner, M.K.Demirkol και B.Dernaika το 2005. Χρησιμοποιώντας τους συγκεκριμένους καταλύτες παρατήρησαν πτώση της θερμοκρασίας οξείδωσης της αιθάλης από τους 500°C (αιθάλη παρασκευασμένη στο εργαστήριο) στους 385°C.[8]

Το 2009 οι Wenjuan Shan et all κατασκεύασαν καταλύτες MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> για την οξείδωση αιθάλης. Οι καταλύτες αυτοί οξείδωναν την αιθάλη πλήρως στους 600°C.[20]

Όπως φαίνεται στην βιβλιογραφία εκτός από τους Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καταλύτες ο CeO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται ευρέως για την αιθάλη και τις έρευνες για την οξείδωσή της. Οι Martín S. Gross et all το επιβεβαιώνουν με την έρευνά τους το 2011 που απέδειξε τελικά ότι το διοξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) οξειδώνει 100% την αιθάλη στους 550°C. [9]

### 3.1.3 Παραγωγή καταλυτών και καταλυτών αιθάλης με την μέθοδο SHS

#### 3.1.3.1 Καταλύτες SHS

Οι καταλύτες SHS παρουσιάζουν γενικά υψηλότερη δραστικότητα από τους συμβατικούς καταλύτες με την ίδια σύσταση, λόγω των ιδιοτεροτήτων της μεθόδου παρασκευής τους. Συγκεκριμένα, οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες καύσης κατά τη διαδικασία SHS καθώς και η μεγάλη ταχύτητα καύσης και ψύξης μετά την καύση, προδίδουν στα υλικά SHS πολύ υψηλή περιεκτικότητα δομικών ατελειών. Οι δομικές αυτές ατέλειες, στο ατομικό πλέγμα, δρουν ως καταλυτικά κέντρα όπου ολοκληρώνονται οι καταλυτικές αντιδράσεις.

Η μέθοδος SHS, μας επιτρέπει την ευελιξία παραγωγής μεγάλου εύρους τέτοιων καταλυτικών δραστικών κέντρων με ειδικές θερμικές κατεργασίες είτε κατά τη διάρκεια της SHS, είτε μετά την ολοκλήρωσή της, αφού πολλά υλικά SHS μπορούν να παραχθούν σε μετασταθή κατάσταση.

Συγκεκριμένα, οι καταλύτες  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , καθώς και  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , με μορφή σπινελίου (Mx-My-Oz), εάν παραχθούν με τη μέθοδο της SHS, παρουσιάζουν ευρεία κατανομή μεγέθους δομικών ατελειών, σε ατομικό επίπεδο, που τους καθιστά καταλυτικά ενεργούς, ειδικά για την ολοκλήρωση της οξειδωσης του μονοξειδίου σε διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και για πολλές άλλες αντιδράσεις. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι τα υλικά αυτά παρέχουν καταλυτική οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακόμα και των τριοδικών καταλυτών με βάση το Pd, Pt που χρησιμοποιούνται στα οχήματα. Ο κύριος λόγος είναι η χαμηλότερη ενέργεια που χρειάζεται η καταλυτική μετατροπή σε υλικά SHS. [10]

Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η μετατροπή του μονοξειδίου σε διοξείδιο του άνθρακα με καταλύτες SHS, γίνεται συντομότερα, σχεδόν αμέσως μετά την έναυση λειτουργίας της μηχανής εσωτερικής καύσης οχημάτων, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές του CO στο περιβάλλον.

Το 1997 οι Yu.V. Tyurkin, E.N. Luzhkova και G.N. Pirogova, μελέτησαν οξείδια του τύπου σπινέλιο με βάση το Co, Ni, Cu, Mn, Cr και Al που είχαν παρασκευάσει με τη μέθοδο SHS. Η καταλυτική τους δραστικότητα μελετήθηκε για την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διαφόρων υδρογονανθράκων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υψηλότερη δραστικότητα παρουσιάζεται σε καταλύτες του συστήματος Co-Cr-Al. Η καταλυτική δραστικότητα εξαρτάται από τον λόγο Cu/Al στα σπινέλια και αυξάνεται με την αύξηση του Cr. Τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν σε συνθήκες SHS και είχαν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε δομικές ατέλειες, είχαν τη μεγαλύτερη δραστικότητα και σε όλες τις περιπτώσεις

υψηλότερη δραστικότητα από τα ίδια υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν με πυροσυσσωμάτωση μέσω αντίδρασης. Οι ίδιοι ανέφεραν ότι οι καταλύτες αυτοί που είχαν παραχθεί και ως συμπαγείς κυψελοειδείς μονολιθικοί πλίνθοι και χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, επίσης, παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα για τον καθαρισμό καυσαερίων (ολοκλήρωση καύσης). [11]

Οι Γ. Ξανθοπούλου και Γ. Βεκίνης το 1998, παρουσίασαν καταλύτες με βάση το σύστημα Cu-Cr-O σε δομή σπινελίου για την οξείδωση του CO. Οι καταλύτες είχαν παρασκευαστεί με τη μέθοδο SHS και είχαν βρεθεί να καταφέρνουν εφάμιλλα, αν όχι καλύτερα, αποτελέσματα με τους καλύτερους καταλύτες με βάση το Pd. Το πιο σημαντικό εύρημα ήταν ότι αυτά τα καταλυτικά υλικά είναι εξαιρετικά δραστικά από μόνα τους, χωρίς τη χρήση ευγενών μετάλλων και σε μορφή κόκκων μεγέθους 1-3mm και με ειδική επιφάνεια που είναι μόλις 1 m<sup>2</sup>/g. [12]

Το 2000 οι J.Mazurkiewicz, J.Jarosinski και R.Larucha παρουσίασαν μία μελέτη βιομηχανικής έρευνας όπου μέτρησαν τη μείωση της περιεκτικότητας σε διοξείδιο του άνθρακα των καυσαερίων μίας μονοκύλινδρης μηχανής εσωτερικής καύσης με καταλυτική οξείδωση σε καταλύτη CuCrO<sub>2</sub> και βρέθηκε ότι η χρήση CuCrO<sub>2</sub> ως καταλύτη καυσαερίων είναι τουλάχιστον ισοδύναμα με τον βιομηχανικό καταλύτη με βάση την πλατίνα που χρησιμοποιείται συνήθως για τον καθαρισμό καυσαερίων. [13]

### 3.1.3.2 Καταλύτες αιθάλης με την μέθοδο SHS

Το πρώτο βήμα στην έρευνα καταλυτών αιθάλης παρασκευασμένων με την μέθοδο SHS έγινε το 2008 από τον T.Hirano και την ομάδα του. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ήταν της μορφής La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, εμφάνιζαν μικρή ειδική επιφάνεια, άλλα είχαν την ίδια περίπου καταλυτική δράση με τους κοινούς χρησιμοποιούμενους καταλύτες.[14]

Οι Keita Taniguchi et all πρότειναν το 2009 την αντικατάσταση της μεθόδου παραγωγής καταλυτών αιθάλης με την SCS καθώς και την αντικατάσταση των πολύτιμων μετάλλων, όπως η πλατίνα, με καταλύτες LaFeO<sub>3</sub>. Η έρευνά τους έδειξε ότι αυτοί οι καταλύτες οξείδωναν την αιθάλη σε ποσοστό 50% στους 404°C.[15]

Οι έρευνες των παραπάνω συνεχίστηκαν ως και το 2011. Προτάθηκαν καταλύτες La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> παρασκευασμένοι με την μέθοδο SHS. Συγκεκριμένα ο καταλύτης La<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> εμφάνισε την καλύτερη θερμοκρασία κατάλυσης στους 442°C. Με περισσότερα στοιχεία πλέον οι συγγραφείς επαναπροτείνουν την αντικατάσταση των Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καταλυτών από La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> καταλύτες (υποκατεστημένους από κάλιο) και παρασκευασμένους με την SHS.[16]

### 3.1.4 Παραγωγή καταλυτών αιθάλης με την μέθοδο SCS

Τα βήματα της SHS ακολουθεί άλλη μία μέθοδος, η SCS, που λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των προϊόντων της θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή καταλυτών.[17]

Λίγοι έχουν ασχοληθεί μέχρι στιγμής με την παραγωγή καταλυτών με την μέθοδο SCS. Το 2006 ο Pietro Palmisano και η ομάδα του κατασκεύασαν καταλύτες  $\text{CeO}_2$  με την μέθοδο SCS. Στα πειράματά τους, η θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης έπεσε από τους 495 στους 362°C.[21]

Οι Debora Fino, Nunzio Russo, Guido Saracco και Vito Specchia ασχολήθηκαν το 2007 με την απομάκρυνση του  $\text{NO}_x$  και της αιθάλης των πετρελαιοκινητήρων. Είναι η πρώτη ερευνητική αναφορά στους καταλύτες με αυτή την μέθοδο. Οι καταλυτικές παγίδες που χρησιμοποίησαν ήταν σπινέλια (οξειδία μετάλλων) και η οξείδωση της αιθάλης πραγματοποιήθηκε ανάμεσα στους 300-500°C με σειρά απόδοσης των καταλυτών  $\text{CoCr}_2\text{O}_4 > \text{MnCr}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$ . [18]

Αργότερα το 2009 οι Nunzio Russo et al προετοίμασαν καταλύτες με την μέθοδο της SCS. Οι καταλύτες που παράχθηκαν ήταν βασισμένοι είτε σε μια La-Co υποστοιχειομετρία είτε ήταν αλκαλικοί μέταλλο-υποστηριζόμενοι περοβσκίτες  $\text{La}_{0.9}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{CoO}_3$ . Ο  $\text{La}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{CoO}_3$  παρουσίασε την καλύτερη απόδοση κάτω από «στενή» επαφή ( $T=393^\circ\text{C}$ ) και οι υπόλοιποι παρουσίασαν θερμοκρασίες οξείδωσης ανάμεσα στους 415-437°C.[19]

### 3.2 Πλεονεκτήματα της μεθόδου SCS

Η πιο σημαντική και ενδιαφέρουσα πτυχή της μεθόδου SCS είναι η μετατροπή ενός απλού μεταλλικού συστατικού σε ένα πολύ χρήσιμο κεραμικό με επιθυμητές ιδιότητες. Τα πλεονεκτήματά της είναι τα εξής:

- Αξιοποίηση της θερμότητας της αντίδρασης που παράγεται κατά την αντίδραση αντί για την ύπαρξη εξωτερικής ενέργειας.
- Χαμηλή ενεργειακή χωρητικότητα από τον εξοπλισμό εξαιτίας της απουσίας εξωτερικών πηγών ενέργειας.
- Υψηλή παραγωγικότητα εξαιτίας της υψηλής ταχύτητας καύσης και αντίδρασης.
- Απλά αντιδραστήρια με λιγότερα στάδια λειτουργίας και υψηλή θερμοκρασία καύσης.
- Δεν υπάρχουν σημαντικές ποσότητες απορριμμάτων της διεργασίας.

- Οι ακαθαρσίες χαμηλού σημείου βρασμού εξαερώνονται λόγω της θερμοκρασίας καύσης με αποτέλεσμα την υψηλή καθαρότητα και ποιότητα των προϊόντων υπό βέλτιστες συνθήκες.
- Σταθεροποίηση μετασταθών φάσεων.
- Είναι πολύ αποδοτική χρηματικά μέθοδος για την παραγωγή κεραμικών.
- Απαιτείται απλός και φθηνός εξοπλισμός.
- Σχηματισμός νανομεγεθών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια (απαραίτητη για καταλυτικά υλικά)

### 3.3 Σκοπός της παρούσας έρευνας

Με βάση όσα αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος γίνεται φανερό ότι η μέθοδος SCS παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα για δημιουργία καταλυτικών υλικών, από τις ατέλειες της δομής των παραγόμενων υλικών που οδηγεί σε πολλά ενεργά κέντρα, μέχρι την οικονομικότητα της μεθόδου, η οποία χρησιμοποιεί συμβατικά μηχανήματα και ελάχιστη ενέργεια. Επίσης είναι αξιοσημείωτη η δημιουργία προϊόντων με μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία είναι σημαντική απαίτηση για την αποδοτικότητα των καταλυτών.

Κατά συνέπεια, σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρασκευή, με τη μέθοδο της Καύσης Διαλύματος (SC) , υλικών για χρήση ως καταλύτες με βάση το Ce, το Mn, το Cr και το Co και στη συνέχεια ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους προκειμένου να διαπιστωθεί αν τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για την διάσπαση μορίων αιθάλης από τους κινητήρες ντίζελ και από καυστήρες ντίζελ θέρμανσης χώρου.

### 3.4 Βιβλιογραφία

1. P. Ciambelli, P. Corbo, P. Parrella, M. Scialò, S. Vaccaro, *Thermochimica Acta* Volume 162, Issue 1, 1 June 1990, Pages 83–89.
2. Guido Mul , John P.A. Neeft, Freek Kapteijn, Michiel Makkee, Jacob A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 6, Issue 4, 30 September 1995, Pages 339–352.
3. John P.A. Neeft, Michiel Makkee, Jacob A., *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 8, Issue 1, 29 February 1996, Pages 57–78.
4. M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Journal of Catalysis* Volume 242, Issue 1, 15 August 2006, Pages 118–130.
5. Qing Liang, Xiaodong Wu, Duan Weng, Haibo Xu, *Catalysis Today*, Volume 139, Issues 1–2, 15 December 2008, Pages 113–118.



6. M. Dhakad, T. Mitsuhashi, S. Rayalu, Pradip Doggali, S. Bakardjiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, Nitin Labhsetwar, *Catalysis Today* Volume 132, Issues 1–4, 31 March 2008, Pages 188–193.
7. Shetian Liu, Akira Obuchi, Junko Uchisawa, Tetsuya Nanba, Satoshi Kushiya, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 37, Issue 4, 8 July 2002, Pages 309–319.
8. D. Uner, M.K. Demirkol, B. Dernaika, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 61, Issues 3–4, 9 November 2005, Pages 334–345.
9. Martín S. Gross, María A. Ulla, Carlos A. Querini, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Volume 352, January 2012, Pages 86–94.
10. Παρασκευή σπινελίων του συστήματος Cu-Cr-O με τη μέθοδο SHS για χρήση ως καταλύτες οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα, Φ. Μπούκη, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2010.
11. Catalytic oxidation of CO by platinum group metals: from ultrahigh vacuum to elevated pressures, A.K. Santra, D.W. Goodman, *Electrochimica Acta*, Volume 47, 2002.
12. Environmental applications of controlled combustion synthesis, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, *Advanced Technologies based on Self-Propagating and Mechanochemical Reactions for Environmental Protection*, 2003
13. The catalyst obtained by the shs method applied to the catalytic combustion system in the piston engine, J. Mazurkiewicz, J. Jarosinski, R. Lapucha, *Journal of KONES*, Volume 17, 2000.
14. T. Hirano, T. Toshio, T. Watanabe, T. Akiyama, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 470, Issues 1–2, 20 February 2009, Pages 245–249.
15. Keita Taniguchi, Takahiro Hirano, Tsuyoshi Toshio, Tomohiro Akiyama, *Catalysis Letters* July 2009, Volume 130, Issue 3-4, pp 362-366 .
16. Keita Taniguchi, Noriyuki Okinaka, Tomohiro Akiyama, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 509, Issue 10, 10 March 2011, Pages 4084–4088.
17. G. Xantopoulou *Science of Central Asia*, July – August 2010 No 4, pages 45-55.
18. Debora Fino, Nunzio Russo, Guido Saracco και Vito Specchia *Powder Technology* Volume 180, Issues 1–2, 14 January 2008, Pages 74–78.
19. Nunzio Russo, Stefania Furfori, Debora Fino, Guido Saracco, Vito Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 83, Issues 1–2, 1 September 2008, Pages 85–95.
20. Wenjuan Shan, Na Ma, Jiali Yang, Xiaowei Dong, Chang Liu, LinglingWei, *Journal of Natural Gas Chemistry* Volume 19, Issue 1, January 2010, Pages 86–90.
21. Pietro Palmisano, Nunzio Russo, Paolo Fino, Debora Fino , Claudio Badini, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 69, Issues 1–2, 1 December 2006, Pages 85-92.

## B. ΠΕΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

#### 1.1. Συστάσεις

Παρατίθεται κατωτέρω ο συγκεντρωτικός πίνακας συστάσεων αντιδραστηρίων των παραχθέντων καταλυτών. Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν σε φούρνο προθερμασμένο στους 500°C.

ΣΕΙΡΑ 1η		ΣΕΙΡΑ 2η		ΣΕΙΡΑ 3η	
Δείγμα	Σύσταση	Δείγμα	Σύσταση	Δείγμα	Σύσταση
ΜΑΚ_1	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 90% Urea 40%	ΜΑΚ_29	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 80% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 20% Glycine 20%	ΜΑΚ_13	CrO <sub>3</sub> 40% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 60% Urea 40%
ΜΑΚ_5	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 30% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 70% Urea 40%	ΜΑΚ_8	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% Glycine 20%	ΜΑΚ_12	CrO <sub>3</sub> 30% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 70% Urea 40%
ΜΑΚ_7	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% Urea 40%	ΜΑΚ_4	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 20% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 80% Glycine 20%	ΜΑΚ_11	CrO <sub>3</sub> 10% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 90% Urea 40%
ΜΑΚ_28	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 60% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 40% Urea 40%	ΜΑΚ_2	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 90% Glycine 20%	ΜΑΚ_30	CrO <sub>3</sub> 3% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 97% Urea 40%
ΣΕΙΡΑ 4η		ΣΕΙΡΑ 5η		ΣΕΙΡΑ 6η	
Δείγμα	Σύσταση	Δείγμα	Σύσταση	Δείγμα	Σύσταση
ΜΑΚ_31	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 80% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 20% Urea 40%	ΜΑΚ_32	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 10%-0,904 gr	ΜΑΚ_33	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 40% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%, Urea 40%
ΜΑΚ_17	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 40% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 60% Urea 40%	ΜΑΚ_18	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 20%-1,808 gr	ΜΑΚ_24	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%, Urea 40%
ΜΑΚ_16	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 30% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 70% Urea 40%	ΜΑΚ_20	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 30%-2,71 gr	ΜΑΚ_26	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 20% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 80% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%, Urea 40%
ΜΑΚ_15	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 10% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 90% Urea 40%	ΜΑΚ_22	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 50%-4,52 gr	ΜΑΚ_27	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 90% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%, Urea 40%

**Πίνακας B1-1:** Συστάσεις αντιδραστηρίων παραχθέντων καταλυτών για οξείδωση αιθάλης Ντίτζελ

**Σημείωση:** Για την περίπτωση της οξείδωσης της αιθάλης θέρμανσης χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συστάσεις με αυτές που παρουσιάζονται στον Πίνακα B1-1 πλην των συστάσεων του ΜΑΚ\_29 (Σειρά 2<sup>η</sup>) που αντικαθίσταται από τον

ΜΑΚ\_6 με σύσταση  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  30%,  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  70% και γλυκίνη 20% και τον ΜΑΚ\_33 (Σειρά 6<sup>η</sup>) που αντικαθίσταται από τον ΜΑΚ\_25 με σύσταση  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  30%,  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  70%,  $La_2O_3$  10% και ουρία 40%.

## 1.2 Βήματα παρασκευής και καταλυτικού ελέγχου

### 1.2.1 Δημιουργία διαλυμάτων

Η ζύγιση των αντιδραστηρίων έγινε σε ζυγό (METTLER) ακρίβειας δύο δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια τα αντιδραστήρια λειοτριβούνται και αναμιγνύονται σε ιγδίο με τη βοήθεια προσθήκης 1,5 ml  $H_2O$  (για βέλτιστη ανάμιξη). Τέλος, το σχηματιζόμενο διάλυμα, σε μορφή αραιής πάστας, συλλέγεται σε ποτήρι ζέσεως και μεταφέρεται στον φούρνο παραγωγής.

### 1.2.1 Φούρνος παραγωγής



**Σχήμα Β1-1:** Χρησιμοποιούμενος φούρνος παραγωγής

Η αντίδραση εκκινεί με την επιβολή θερμικής ενέργειας μέσω της τοποθέτησης του διαλύματος αντιδραστηρίων σε φούρνο (Σχήμα Β1-1) της εταιρίας «Κ. ΜΠΟΝΗΣ α.ε.» τύπου Α30. Ο φούρνος προθερμαίνεται στους  $500^{\circ}C$  και η αντίδραση καύσης διαλύματος (SCS), όπως προβλεπόταν, είχε μικρή διάρκεια. Αρχικά από το αντιδρών διάλυμα διέφευγαν υδρατμοί και συνεπώς το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας του. Έπειτα ακολουθούσε η αντίδραση της SCS (σε χρόνο λίγων δευτερολέπτων), δηλαδή μια έκρηξη με την συνοδεία σπίθας ή μικρής φωτιάς και είτε αύξηση του όγκου του στεγνού αντιδρώντος προς τη δημιουργία του προϊόντος (Σχήμα Β1-2) είτε διασπορά του προϊόντος σε μορφή σκόνης μέσα στον φούρνο. Το τελευταίο ειδικά συνέβαινε κυρίως σε συστάσεις που ως καύσιμο χρησιμοποιούνταν η γλυκίνη. Προκειμένου να διασωθεί το αναγκαίο προς περαιτέρω ανάλυση προϊόν, τοποθετούνται κεραμικές πλάκες (πάχος 10mm) πάνω στα ποτήρια ζέσεως, που περιείχαν τις παραπάνω συστάσεις, κατά την εισαγωγή τους στον φούρνο θέρμανσης. Τέλος τα προϊόντα της καύσης συλλέγονται και αποθηκεύονται σε

ειδικά φακελάκια για περαιτέρω ανάλυση (έλεγχος καταλυτικής δράσης, XRD, SEM κλπ).

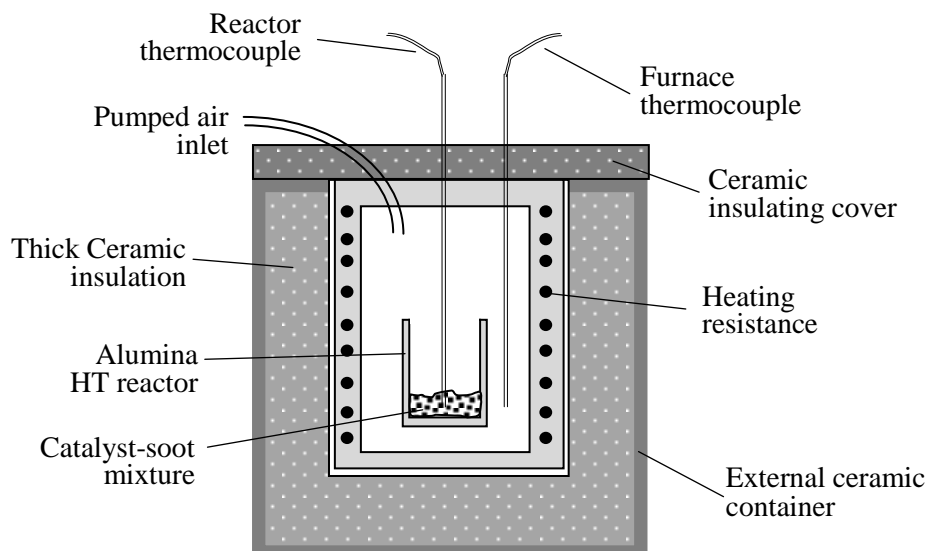


**Σχήμα B1-2:** Καταλύτης ο οποίος με την εφαρμογή θερμότητας το διάλυμα των αντιδραστηρίων αύξησε τον όγκο του

### 1.3 Αντιδραστήρας κατάλυσης αιθάλης

Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας γίνεται έλεγχος της καταλυτικής δράσης των συστημάτων που αναπτύχθηκαν στις παραπάνω παραγράφους. Για αυτόν τον λόγο στο Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένας καλοριμετρικός αντιδραστήρας που παρουσιάζεται στο Σχήμα B1-3α και B1-3β.

Ο αντιδραστήρας παρέχει τη δυνατότητα παρακολούθησης της αντίδρασης και μέτρησης της θερμοκρασίας χωρίς επίδραση από το περιβάλλον. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να βρεθεί η θερμοκρασία έναρξης της καταλυτικής αντίδρασης (T<sub>init</sub>).



**Σχήμα Β1-3α:** Διάγραμμα του καταλυτικού αντιδραστήρα όπου φαίνονται τα δύο θερμοστοιχεία μέτρησης θερμοκρασίας μέσα και έξω από την αντίδραση.

Ο κλίβανος αποτελείται από:

- Ένα κυλινδρικό κεραμικό δοχείο (εξωτερικής διαμέτρου 15 cm και εσωτερικής διαμέτρου 10 cm) ειδικά θερμομονωμένο από το περιβάλλον, όπου περιέχεται δεύτερο δοχείο-κλίβανος που φέρει την αντίσταση θέρμανσης τύπου Kanthal. (1)
- Τον αντιδραστήρα κατασκευασμένο από ειδικό κυλινδρικό σκεύος από Αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) με αντοχή στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που περιέχει τους προς εξέταση καταλύτες μαζί με την αναμεμειγμένη αιθάλη.(2)
- Ένα μικρό σωλήνα για την διοχέτευση του αναγκαίου αέρα, ώστε να επιτευχθεί η αντίδραση οξειδωσης της αιθάλης.(3)
- Δύο αισθητήρες θερμότητας (θερμοστοιχεία τύπου K) στο εσωτερικό του κλιβάνου, ο ένας εντός του κεραμικού αντιδραστήρα όπου γίνεται η καταλυτική αντίδραση και ο άλλος εκτός, αλλά μέσα στο σκεύος θέρμανσης.(4)
- Σύστημα μεταφοράς των δεδομένων σε Η/Υ.(5)
- Ρυθμιστής της θερμοκρασίας του συστήματος.(6)



**Σχήμα Β1-3β:** Μικρός κλίβανος κατάλυσης

Το ως άνω σύστημα επιτρέπει την συνεχή καταγραφή της θερμοκρασίας αντίδρασης μέσα στο κεραμικό σκεύος και έξω από αυτό. Η αύξηση της θερμοκρασίας δείχνει την έναρξη οξείδωσης.

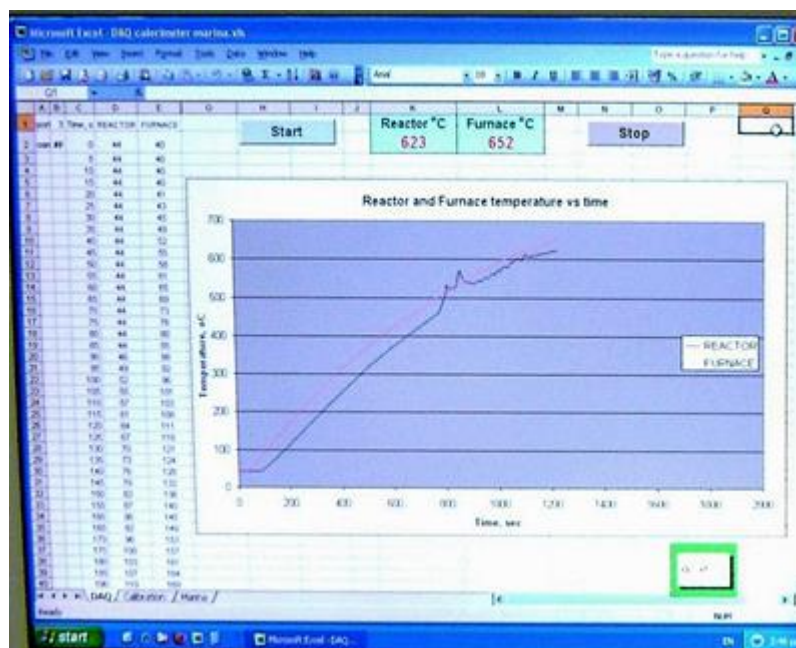
- i. Στις πρότυπες μετρήσεις (χωρίς καταλύτη) χρησιμοποιούνται 3 είδη αιθάλης:
  - α. Αιθάλη καυστήρα θέρμανσης (από λέβητα θέρμανσης πετρελαίου),
  - β. Ενεργός άνθρακας (Activated Carbon) και
  - γ. Αιθάλη ντίζελ κίνησης (εξαγωγή από κινητήρες ντίζελ λεωφορείων της εταιρείας TSOKAS)

Ακολουθούν μετρήσεις οξείδωσης του α. και του γ. είδους αιθάλης με τις συστάσεις καταλυτών που παρουσιάζονται στην παράγραφο 1.1.
- ii. Στο ειδικό κεραμικό σκεύος για την αντίδραση σε κάθε πειραματική μέτρηση ζυγίζονται και εισάγονται 0.3 gr του εξεταζόμενου καταλύτη και 0.1 gr της εξεταζόμενης αιθάλης (**αναλογία καταλύτη με αιθάλη 3:1**). Ειδικά για την



μέτρηση της θερμοκρασίας καύσης χωρίς καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν 0.1 gr αιθάλης και 0.3 gr  $Al_2O_3$  σκόνης που δεν επηρέαζαν την οξειδωση (ούτε στα προϊόντα της ούτε στην ταχύτητά της). Στον αντιδραστήρα **υπήρχαν πάντα αυστηρώς 0.4 gr** συνολική σκόνη δείγματος.

- iii. Οι αισθητήρες θερμότητας μετρούν την θερμοκρασία κάθε 5sec, μεταφέρουν και αποθηκεύουν αυτές τις μετρήσεις, μέσω ενός λογισμικού, σε ένα αρχείο excel, όπου δημιουργείται αυτομάτως ένα συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών (T κλιβάνου και T εσωτερικά του κεραμικού σκεύους). Σε αυτό το διάγραμμα φαίνεται η ακριβής θερμοκρασία στην οποία καίγεται η αιθάλη, όπως παρουσιάζεται στο *Σχήμα B1-3γ*.

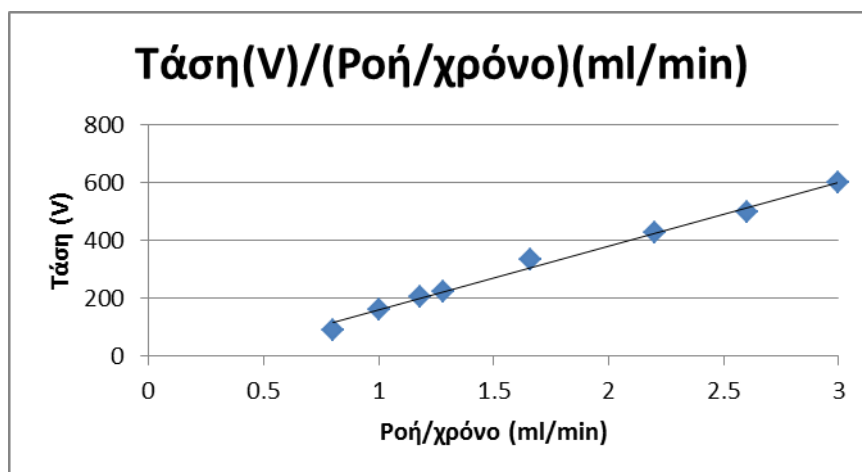


**Σχήμα B1-3γ:** Καταγραφή των θερμοκρασιών του αντιδραστήρα (μπλε γραμμή) και του κλιβάνου (κόκκινη γραμμή). Διακρίνεται η αρχή της αντίδρασης στους  $450^{\circ}C$  περίπου.

- iv. Η δραστικότητα κάθε καταλύτη χαρακτηρίζεται από την θερμοκρασία έναρξης αντίδρασης  $T_{init}$  και τη θερμοκρασία ολοκλήρωσης της αντίδρασης  $T_{out}$ . Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται πιο κάτω στα αποτελέσματα.
- v. Μετά το πέρας των μετρήσεων γίνεται ζύγιση της υπολειπόμενης σκόνης στο εσωτερικό του κεραμικού σκεύους, για να διαπιστωθεί αν η εξεταζόμενη αιθάλη οξειδώθηκε 100% (0.3 gr υπολειπόμενης σκόνης=0,3 gr καταλύτη άρα 100% οξείδωση αιθάλης)
- vi. Προκειμένου να γίνει η οξείδωση στο σύστημα καταλύτη-αιθάλης χρειάζεται συγκεκριμένη ποσότητα αέρα. Για τον λόγο αυτό και έπειτα από μετρήσεις της

ροής του αέρα στον μικρό σωλήνα σε σχέση με την τάση που επιβαλλόταν στον μικρό ηλεκτροκινητήρα του ανεμιστήρα προώθησης αέρα, η τελική τάση του ηλεκτροκινητήρα του ανεμιστήρα αέρα ρυθμίστηκε στα 3V (προσεγγιστικά) ώστε η ροή αέρα να είναι περίπου 600ml/min.

Τάση (V)	Χρόνος (sec)	ml/min
0.8	66	91
1	37	162
1.18	29	207
1.28	27	222
1.66	18	333
2.2	14	429
2.6	12	500
3	10	600



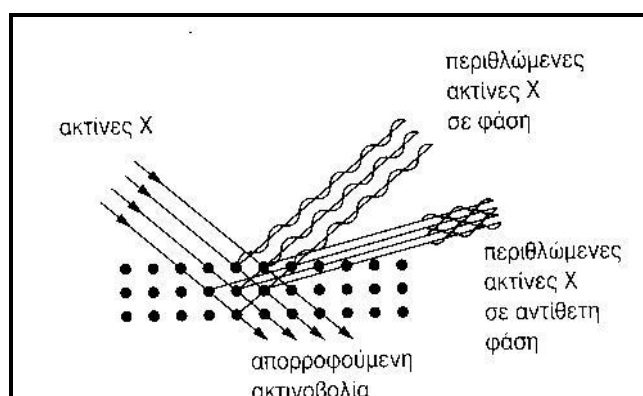


## 2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 2.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από το Γερμανό φυσικό W. Röntgen και είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Η χρήση των ακτίνων X για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής εισήχθη από τον Max Von Laue το 1912 και αναπτύχθηκε από τους W. και L. Bragg [1].

Όταν οι ακτίνες X διέρχονται από ένα κρύσταλλο, τότε μέρος από την ενέργειά τους απορροφάται από αυτόν. Η ενέργεια αυτή εκπέμπεται από τον κρύσταλλο, καθώς οι δομικές μονάδες του κρυστάλλου καθίστανται δευτερογενείς πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως περίθλαση των ακτίνων X. Οι δευτερογενείς ακτίνες X, που οφείλονται στην περίθλαση της πρωτογενούς ακτινοβολίας, είτε είναι σε φάση και συμβάλλουν δημιουργικά στην ενίσχυση της ακτινοβολίας, είτε είναι σε αντίθετη φάση και συμβάλλουν καταστρεπτικά στην απόσβεση της ακτινοβολίας (Σχήμα B2-1) [1].



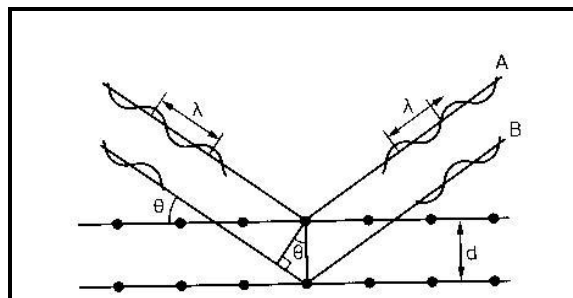
**Σχήμα B2-1:** Σχηματική παρουσίαση του φαινομένου της περίθλασης ακτίνων X σε κρυσταλλικό πλέγμα [1].

Λόγω συμμετρίας, το κρυσταλλικό πλέγμα συγκροτείται από παράλληλα επίπεδα (στρώματα), τα **κρυσταλλικά επίπεδα**, που περιέχουν το ίδιο είδος δομικών μονάδων. Στον κρύσταλλο έχουμε πολλές τέτοιες ομάδες κρυσταλλικών επιπέδων, καθεμιά από τις οποίες χαρακτηρίζεται από την απόσταση  $d$ , ανάμεσα σε δύο διαδοχικά παράλληλα επίπεδα. Κατά την περίθλαση των ακτίνων X από τον κρύσταλλο, ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης ως προς μια ομάδα παραλλήλων επιπέδων, είναι δυνατό να συμβεί ενίσχυση ή απόσβεση των δευτερογενών ακτίνων[1].

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας περίθλασης  $\theta$  των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων με εφαρμογή του νόμου του Bragg:  $n\lambda=2d\sin\theta$ ,

όπου  $n=1,2,3,\dots$  η τάξη της περίθλασης.

Στο Σχήμα B2-2 παριστάνεται σχηματικά ο νόμος του Bragg [1].



**Σχήμα B2-2:** Σχηματική ερμηνεία του νόμου Bragg [1].

Η XRD είναι μία ταχύτατη και ικανοποιητική μέθοδος για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ουσιών σε ένα μίγμα και ορισμένες φορές είναι η μόνη μέθοδος ανάλυσης η οποία μπορεί να καθορίσει ποιες μορφές μιας ένωσης είναι παρούσες (π.χ. διάκριση του γραφίτη από το διαμάντι κτλ). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την πιστοποίηση της ύπαρξης διαφόρων υδριτών και για ταυτοποίηση των οξειδίων διαφόρων μετάλλων και τέλος για τη διάκριση κρυσταλλικών ουσιών με παρόμοιες χημικές ιδιότητες (π.χ. KBr + NaCl) [2].

Η μέθοδος XRD μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτικό προσδιορισμό, μέσω μέτρησης της έντασης των κορυφών περίθλασης. Ωστόσο, η ακρίβεια του ποσοτικού προσδιορισμού περιορίζεται σημαντικά από το γεγονός ότι απαιτούνται διορθώσεις των λαμβανόμενων τιμών, λόγω των παρεμβολών μήτρας που συχνά παρατηρούνται. Μερική αντιμετώπιση του σφάλματος αυτού μπορεί να γίνει με τη χρήση εσωτερικών προτύπων [2].

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Siemens D 500 (Σχήμα B2-3).



**Σχήμα Β2-3:** Το περιθλασιόμετρο του εργαστηρίου ακτίνων-Χ

## 2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

### 2.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2  $\mu\text{m}$ . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope). [3]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Στα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. [3]

Για μη αγώγιμα δείγματα, όπως τα κεραμικά υλικά, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM, καθότι παρατηρείται συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για να καταστεί εφικτή η αγωγιμότητα του δείγματος είναι η επικάλυψή του με λεπτό μεταλλικό φιλμ, με επιμετάλλωση ή εξάχνωση μετάλλου υπό κενό.

Όταν η ακτίνα ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα, μπορούμε να έχουμε δύο διαφορετικά είδη σκέδασης, την ελαστική σκέδαση και τη μη ελαστική. Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Έπειτα, τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν 50-80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία  $180^\circ$  λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. [3]

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Στα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. [3]

Το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης, παρέχοντας έτσι πληροφορίες για τη μορφολογία και την τοπογραφία των επιφανειών των δειγμάτων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Επομένως, η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι το πρώτο βήμα για τη μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός στερεού.

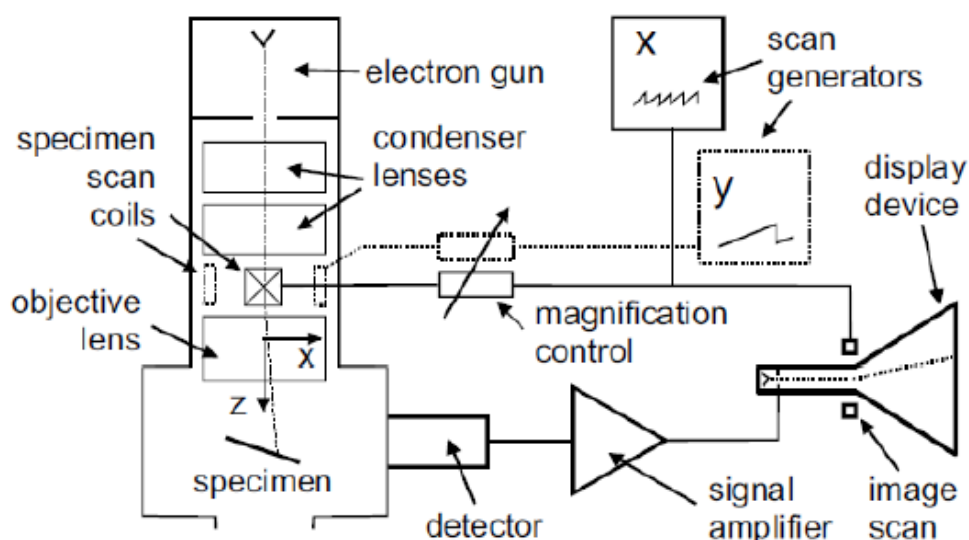
### **2.2.2 Διάταξη οργάνου**

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το

σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Στα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



**Σχήμα B2-4 :** Βασικά τμήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

### 2.2.3 Προετοιμασία δείγματος

Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Λειοτρίβιση των καταλυτικών δειγμάτων σε ιγδίο.
2. Μεταφορά των δειγμάτων σε συσκευή (Polaron E5100 Sputter Coater) όπου επικαλύπτονται με λεπτό στρώμα χρυσού της τάξης των nm. Η επικάλυψη γίνεται για να καταστούν τα δείγματα ηλεκτρικώς αγώγιμα και να αποφευχθούν φαινόμενα συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου και θερμικής αποσύνθεσης στην επιφάνειά τους, που θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα στην απεικόνιση της δομής τους.

3. Τα δείγματα τοποθετούνται στο SEM Quanta Inspect (Σχήμα Β2-5) από όπου λαμβάνονται φωτογραφίες για να γίνει αποτίμηση της μορφολογίας, της κρυσταλλικής τους δομής καθώς και των στοιχείων που βρίσκονται στα τελικά δείγματα των καταλυτών (EDAX).



**Σχήμα Β2-5:** Η συσκευή SEM που χρησιμοποιήθηκε

**Σχόλιο:** Λόγω περιορισμένου χρόνου χρήσης του μηχανήματος SEM εξετάστηκαν μόνο δύο συστάσεις από κάθε σειρά οι οποίες αξιολογούνται ως επαρκείς για την εξαγωγή αρχικών συμπερασμάτων.

### 2.3 Βιβλιογραφία

1. Λιοδάκης Σ., “Αναλυτική Χημεία”, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2006, σελ. 263- 265.
2. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., “Φασματομετρικές Μέθοδοι”, Εκδόσεις Συμμετρία, 2006, σελ. 383-408.
3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-Φ, Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι θερμοκρασίες οξείδωσης των διαφορετικών ειδών αιθάλης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Οξείδωση Αιθάλης χωρίς καταλύτη	
Είδος Αιθάλης	T(°C)
Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης	615
Αιθάλη Ντίζελ Κίνησης	600
Activated C	540

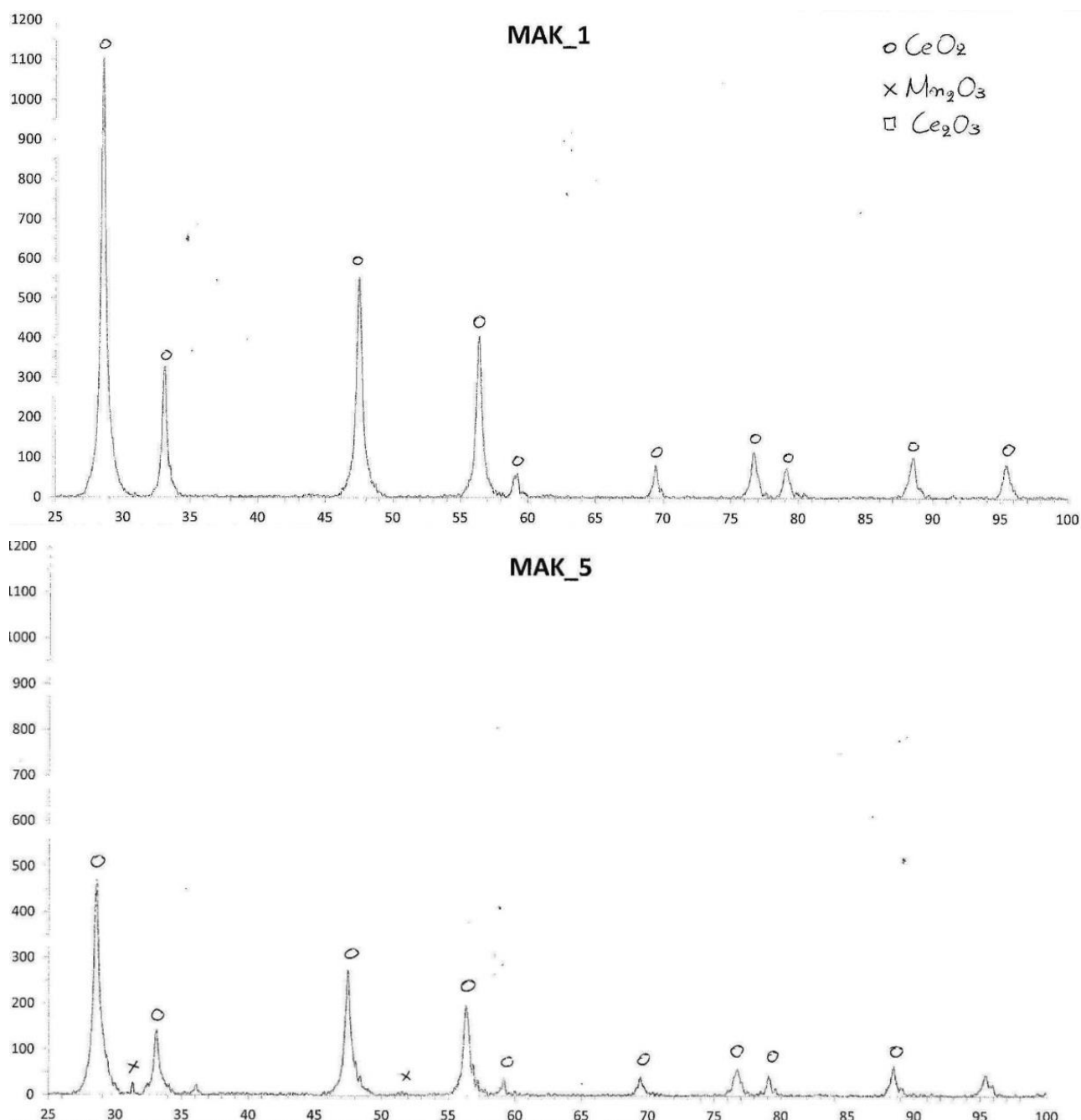
#### Σημειώσεις:

- **Tinit** η θερμοκρασία **έναρξης οξείδωσης** της αιθάλης και **Tout** η θερμοκρασία **ολοκλήρωσης οξείδωσης** της αιθάλης.
- Όπου αναφέρεται η αιθάλη καυστήρα θέρμανσης εννοείται η αιθάλη από πετρέλαιο λέβητα θέρμανσης.
- Όπου αναφέρεται η αιθάλη ντίζελ κίνησης εννοείται η αιθάλη από πετρέλαιο κίνησης οχήματος με κινητήρα ντίζελ (ΜΕΚ).

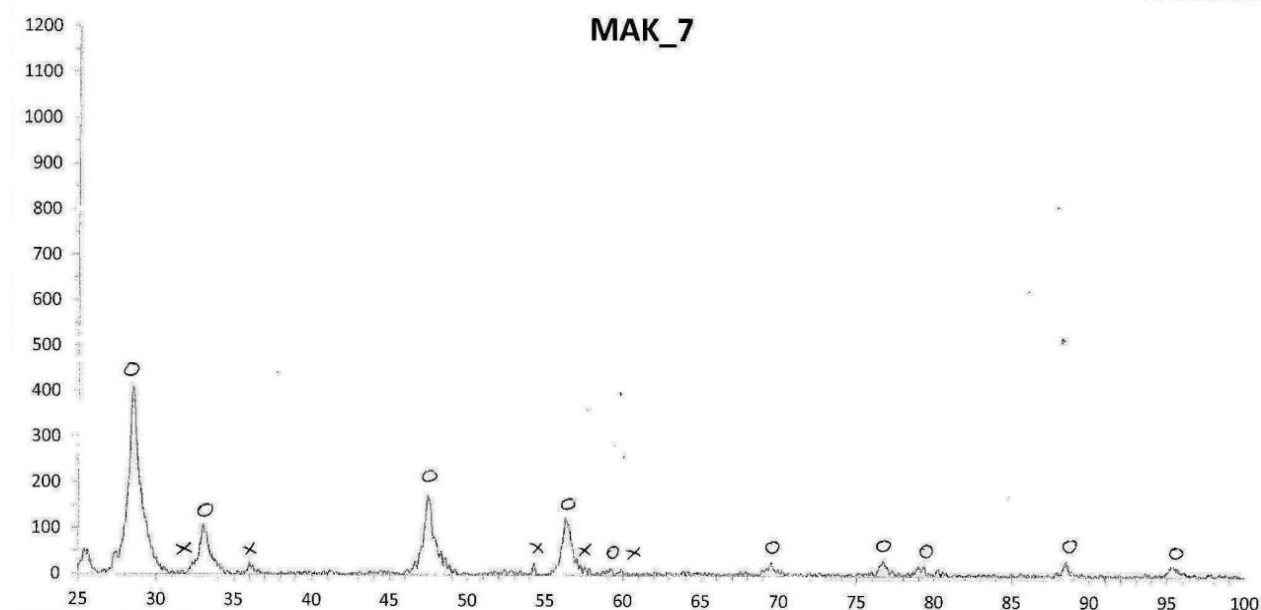
### 3.1 Σειρά 1<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 40% Ουρία

#### 3.1.1 XRD-Αντιδράσεις

Στο *table B3-1* παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD των δειγμάτων MAK\_1, MAK\_5 και MAK\_7.







**Table B3-1:** Διαγράμματα XRD Σειράς 1<sup>ης</sup>

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με XRD:

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 1/2\text{O}_2$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

### 3.1.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)

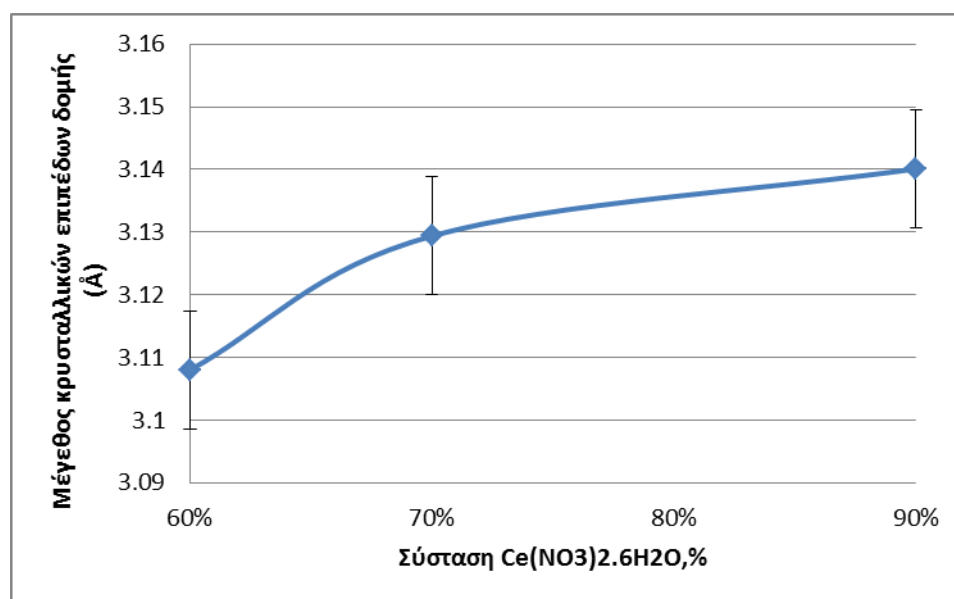
Στον Πίνακα B3-1 υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d – Νόμος του Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D - Εξίσωση του Scherrer:  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ ) σε σχέση με την σύσταση  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (κορυφή 1 1  $\text{CeO}_2$  στο XRD) ενώ στα Διαγράμματα B3-1 και B3-2 παρουσιάζονται σχηματικά αυτές οι μεταβολές.

Στα Διαγράμματα B3-3 και B3-4 παρουσιάζεται σχηματικά η επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα και στα Διαγράμματα B3-5 και B3-6 παρουσιάζεται σχηματικά η ενδεχόμενη επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα.

**Σημείωση:** στην εφαρμογή του νόμου του Bragg και της εξίσωσης του Scherrer  $n=1$ ,  $\lambda=1.5408 \text{ \AA}$  (μήκος λυχνίας),  $K=0,89$  (σταθερά του Scherrer) και  $\beta$  το πλάτος στο μέσο ύψος της μεγαλύτερης κορυφής στο XRD.

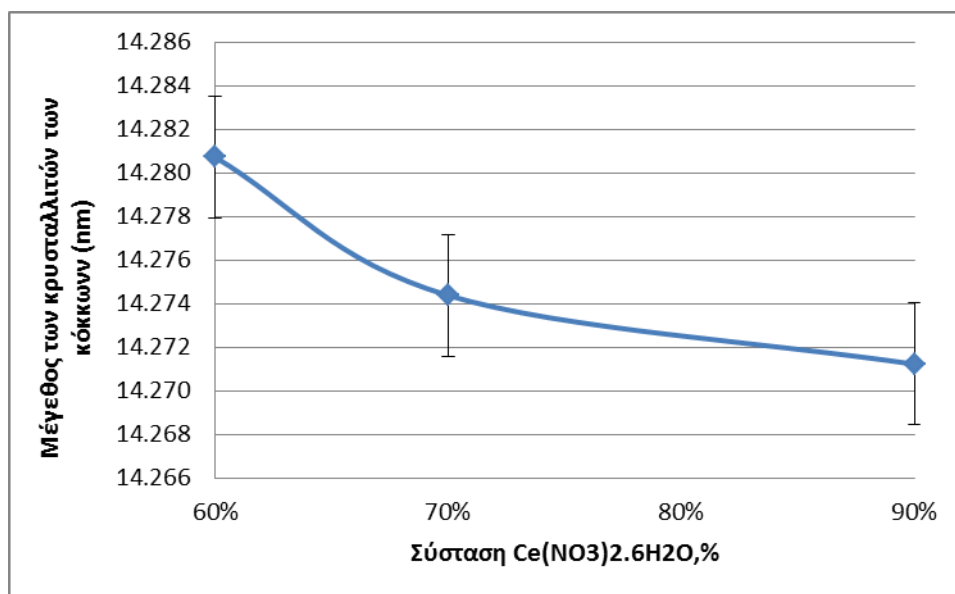
κορυφή	1η Σειρά				
	d (Å)	D (nm)	Tinit Αιθάλης Θέρμανσης ( °C)	Tinit Αιθάλης Diesel ( °C)	Σύσταση %Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O
1 1 1 CeO <sub>2</sub>					
ΜΑΚ_1	3.1401	14.271	580	580	90%
ΜΑΚ_5	3.1294	14.274	593	445	70%
ΜΑΚ_7	3.108	14.281	565	495	60%

**Πίνακας Β3-1:** Μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) σε σχέση με την σύσταση Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O



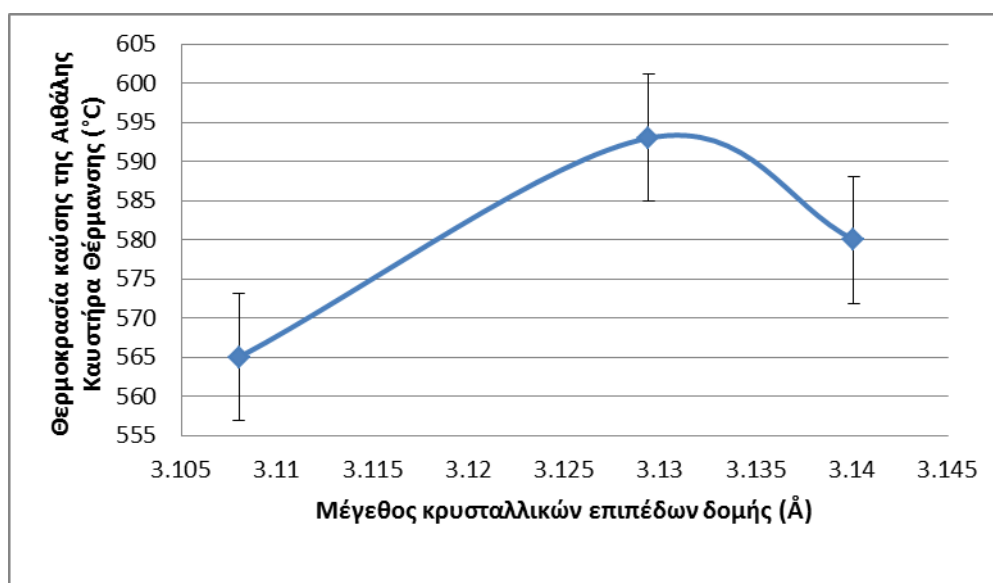
**Διάγραμμα Β3-1:** Μεταβολή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) από την σύσταση Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

- Παρατηρείται ότι το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων του CeO<sub>2</sub> αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Κανονικά θα έπρεπε να μειώνεται επειδή το ιόν Ce<sup>4+</sup> (0,92 Å) αντικαθίσταται από το ιόν Mn<sup>3+</sup> (0,68 Å). Αυτό όμως δεν συμβαίνει λόγω της έντονης εξώθερμης αντίδρασης που δημιουργείται εξαιτίας της ουρίας.

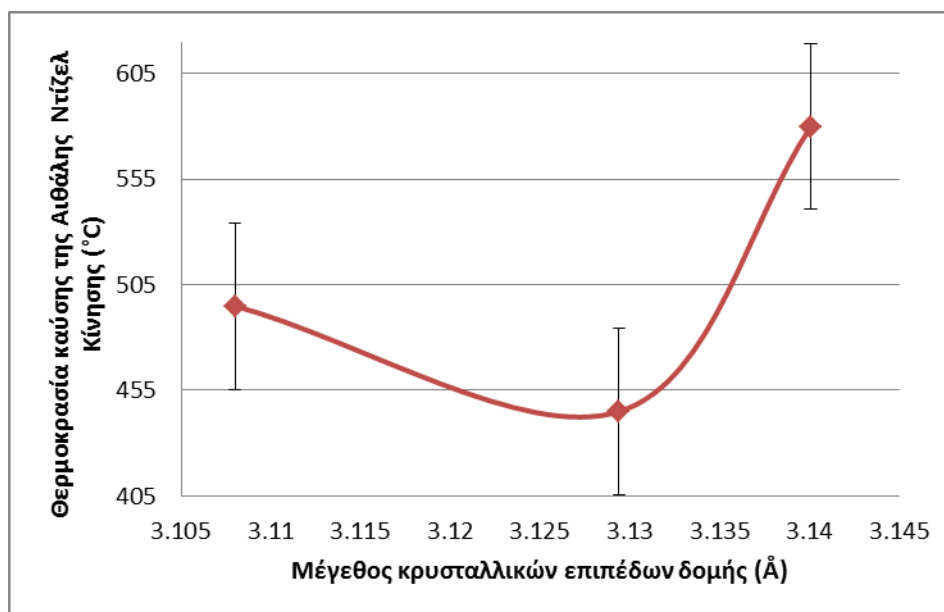


**Διάγραμμα B3-2:** Μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) από την σύσταση  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Παρατηρείται ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων και άρα η εμφάνιση κρυσταλλικών μορφών στον καταλύτη μειώνεται κατά την αύξηση της σύστασης του  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

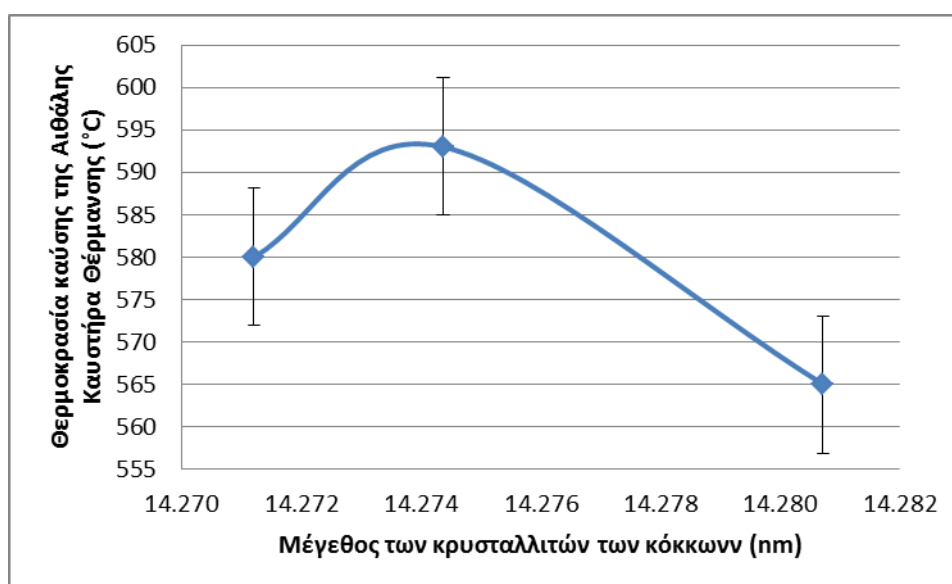


**Διάγραμμα B3-3:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

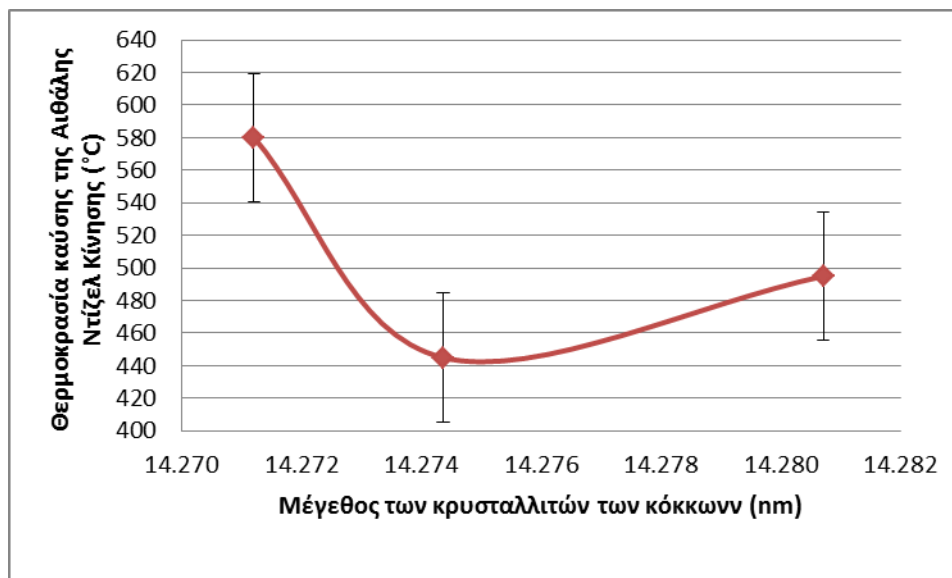


**Διάγραμμα Β3-4:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (565°C – MAK\_7: 60%  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d=3.108 \text{ \AA}$ .
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (445°C – MAK\_5: 70%  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d=3.129 \text{ \AA}$ .



**Διάγραμμα Β3-5:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

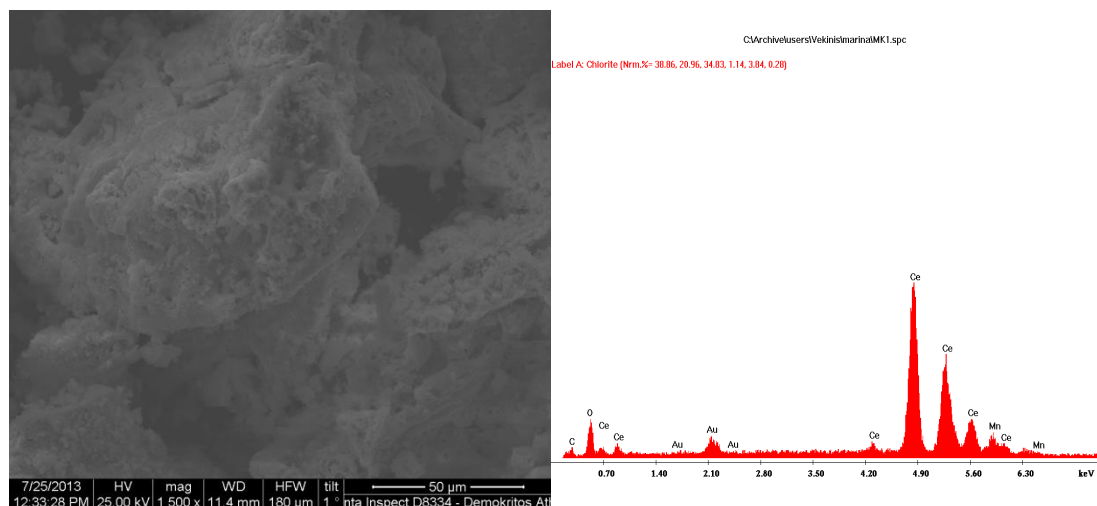


**Διάγραμμα Β3-6:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

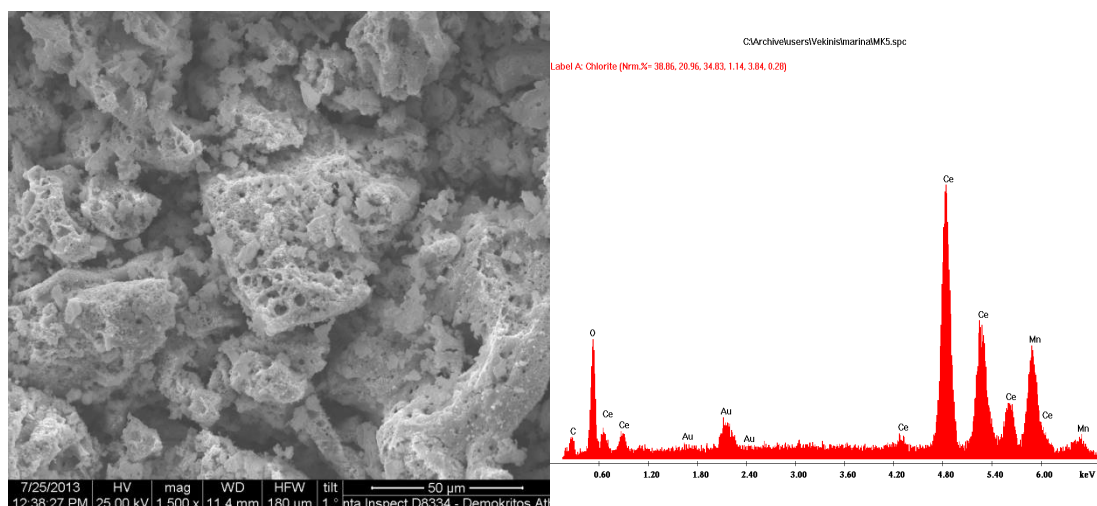
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (565°C – MAK\_7: 60%  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων  $D = 14.281$  nm.
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (445°C – MAK\_5: 70%  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων  $D = 14.274$  nm.

### 3.1.2 SEM

Στα Σχήματα B3-1 και B3-2 παρατίθενται οι φωτογραφίες των καταλυτών MAK\_1 και MAK\_5 αντίστοιχα κατά την εξέτασή τους με το SEM.



**Σχήμα B3-1:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_1



**Σχήμα B3-2:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_5

**Σχόλιο:** Το EDAX των SEM μετρήσεων των δειγμάτων επιβεβαιώνει την ύπαρξη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν με το XRD. Τα προϊόντα ήταν σε μορφή νανομεγεθών κόκκων, για αυτό το λόγο δεν διακρίνεται κάποια κρυσταλλικότητα στα 50 μm στα οποία λαμβανόταν η μέτρηση από το SEM. Για να εμφανιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα σε αυτά τα προϊόντα πρέπει να γίνει μέτρηση TEM.

### 3.1.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης

#### 3.1.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης

Στον Πίνακα Β3-2 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης.

Δείγμα	Σύσταση	Tinit ( °C)	Tout ( °C)	ΔT
ΜΑΚ_1	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 90% Urea 40%	580	664	84
ΜΑΚ_5	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 30% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 70% Urea 40%	593	650	57
ΜΑΚ_7	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% Urea 40%	565	865	300
ΜΑΚ_28	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 60% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 40% Urea 40%	505	655	150

**Πίνακας Β3-2:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης θέρμανσης καυστήρα ανήκει στον καταλύτη **ΜΑΚ\_28**.

### 3.1.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης

Στον Πίνακα Β3-3 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξειδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης.

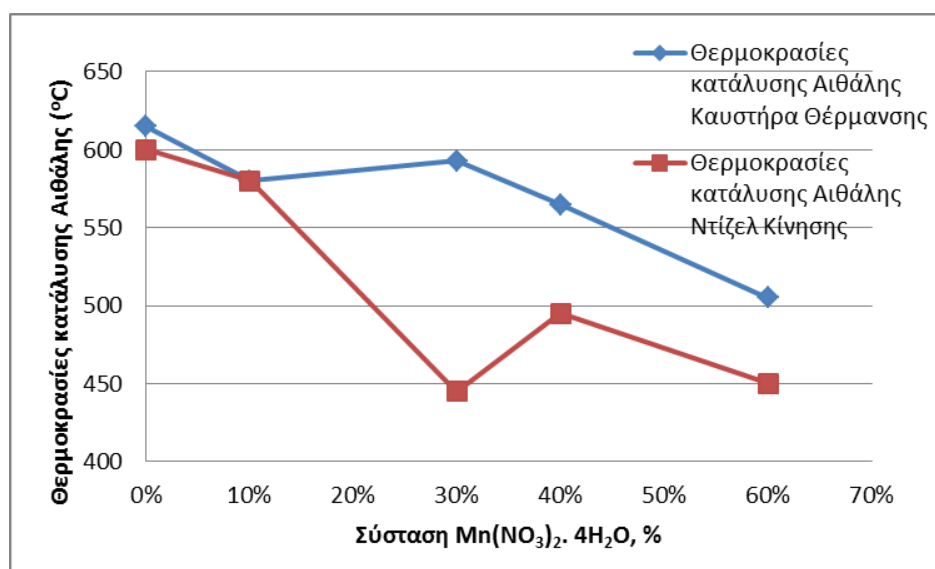
Δείγμα	Σύσταση	T <sub>init</sub> (°C)	T <sub>out</sub> (°C)	ΔT
MAK_1	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 90% Urea 40%	580	640	60
MAK_5	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 30% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 70% Urea 40%	445	490	45
MAK_7	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% Urea 40%	495	550	55
MAM_28	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 60% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 40% Urea 40%	450	585	135

**Πίνακας Β3-3:** Θερμοκρασίες οξειδωσης αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξειδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ανήκει στον καταλύτη **MAK\_5**.

### 3.1.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης

Στο Διάγραμμα Β3-7 παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με την % σύσταση Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O για τους καταλύτες 1<sup>ης</sup> Σειράς.



**Διάγραμμα Β3-7:** Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με % σύσταση Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Σειρά 1<sup>η</sup>)

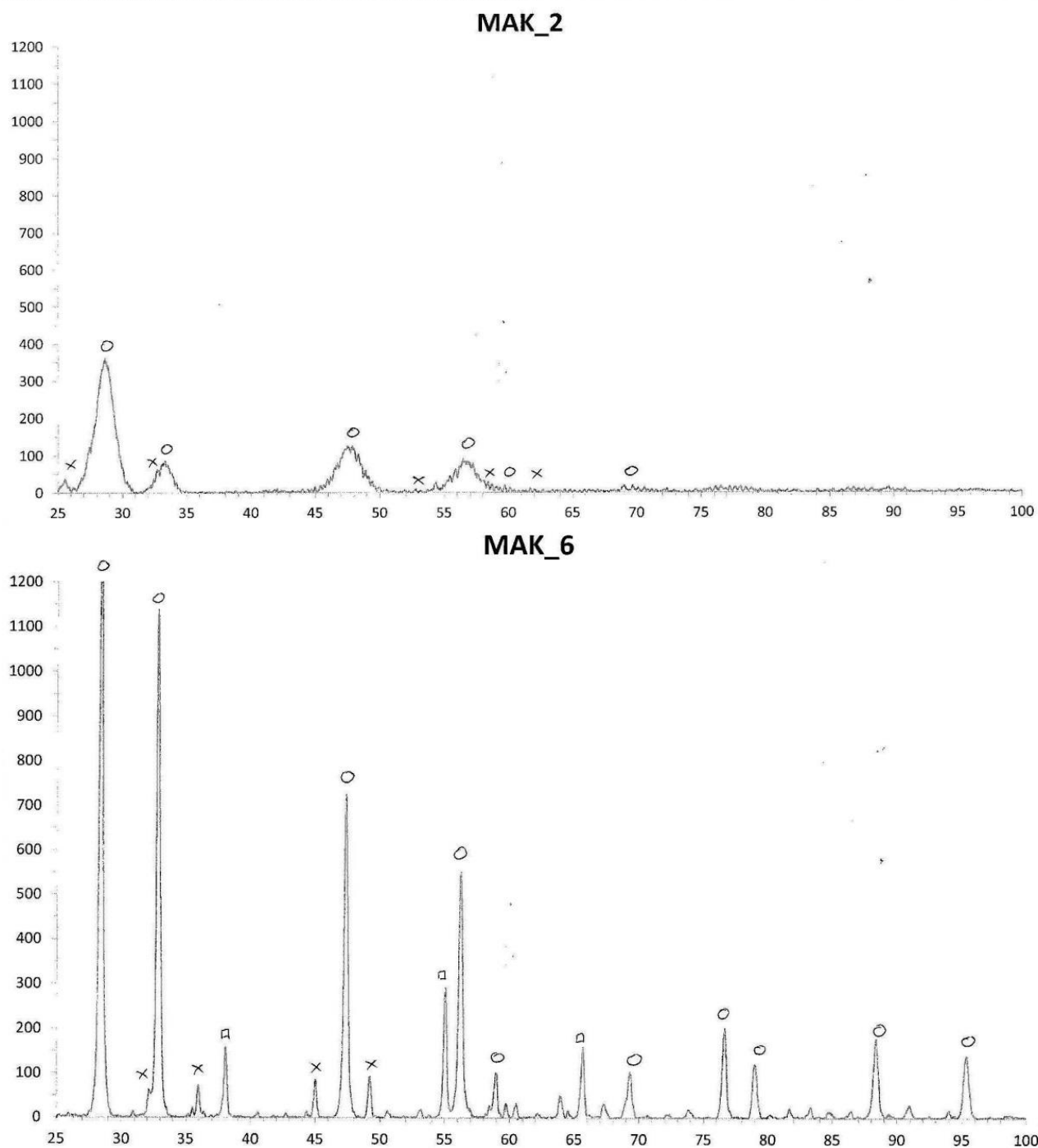


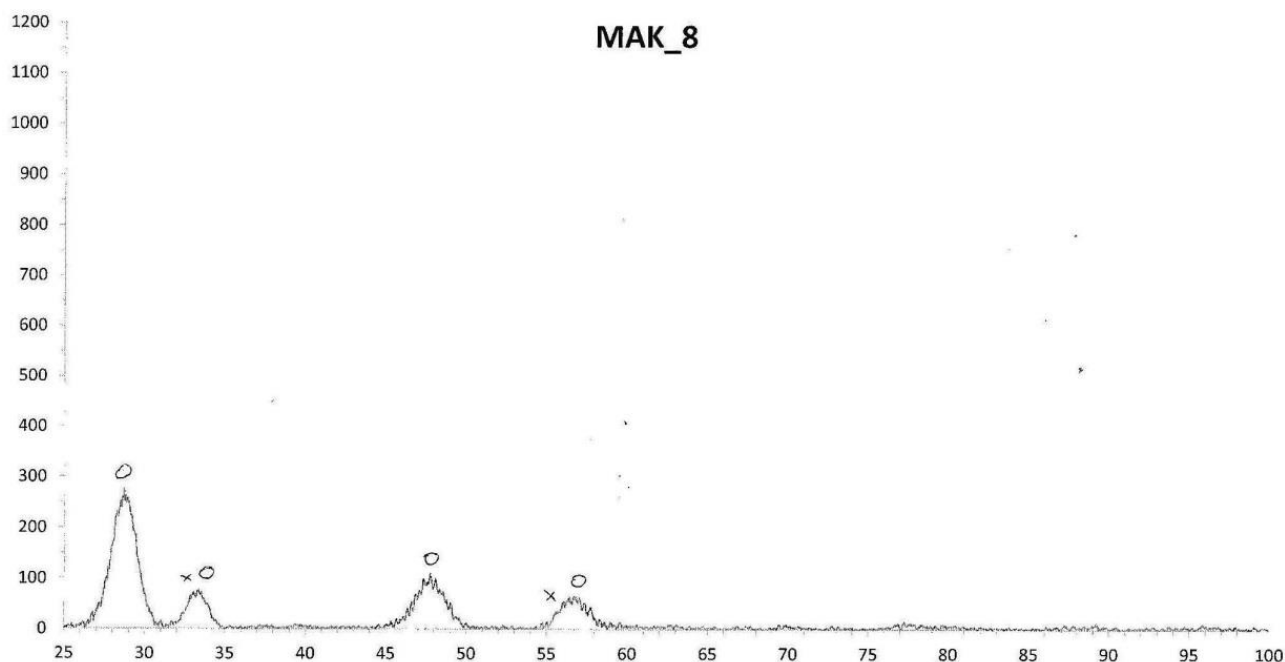
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη καυστήρα θέρμανσης ο καλύτερος καταλύτης (MAK\_28) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 615°C στους 505°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 110°C)
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη ντίζελ κίνησης ο καλύτερος καταλύτης (MAK\_5) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 600°C στους 445°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 155°C)

### 3.2 Σειρά 2<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 20% Γλυκίνη

#### 3.2.1 XRD-Αντιδράσεις

Στο *table B3-2* παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD των δειγμάτων MAK\_2, MAK\_6 και MAK\_8.





**Table B3-2:** Διαγράμματα XRD Σειράς 2<sup>ης</sup>

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με XRD:

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 1/2\text{O}_2$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 11/4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$

### 3.2.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)

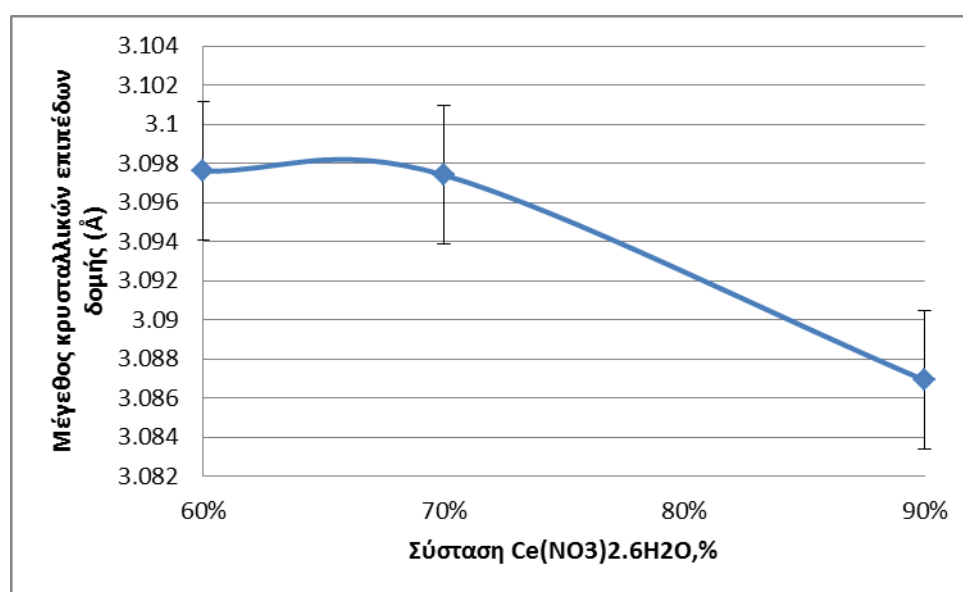
Στον Πίνακα B3-4 υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d - Νόμος του Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D - Εξίσωση του Scherrer:  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ ) σε σχέση με την σύσταση  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (κορυφή 1 1 1  $\text{CeO}_2$  στο XRD) ενώ στα Διαγράμματα B3-8 και B3-9 παρουσιάζονται σχηματικά αυτές οι μεταβολές.

Στα Διαγράμματα B3-10 και B3-11 παρουσιάζεται σχηματικά η επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα και στα Διαγράμματα B3-12 και B3-13 παρουσιάζεται σχηματικά η ενδεχόμενη επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα.

Σημείωση: στην εφαρμογή του νόμου του Bragg και της εξίσωσης του Scherrer  $n=1$ ,  $\lambda=1.5408 \text{ \AA}$  (μήκος λυχνίας),  $K=0,89$  (σταθερά του Scherrer) και  $\beta$  το πλάτος στο μέσο ύψος της μεγαλύτερης κορυφής στο XRD.

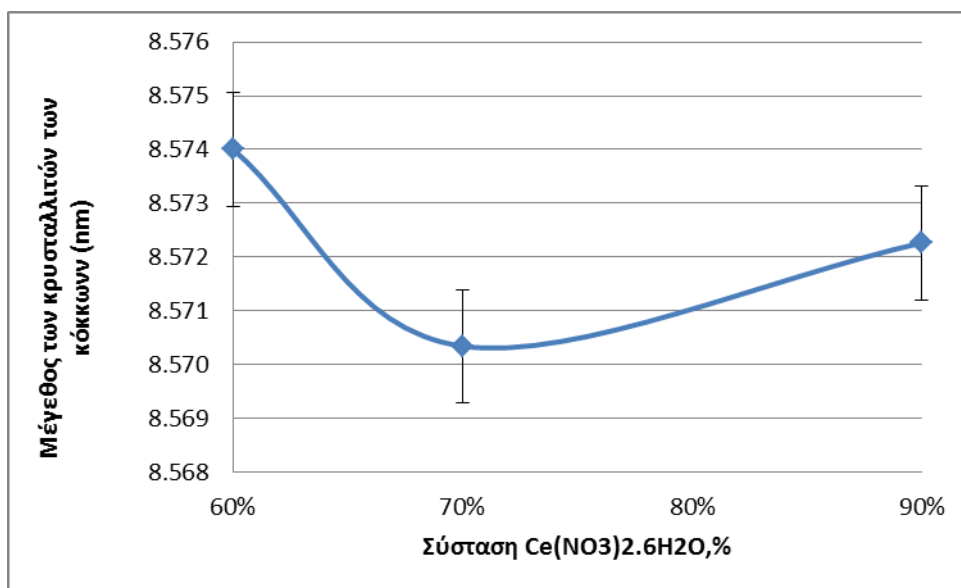
κορυφή	2η Σειρά				
	d (Å)	D (nm)	Tinit Αιθάλης Θέρμανσης ( °C)	Tinit Αιθάλης Diesel ( °C)	Σύσταση %Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O
1 1 1 CeO <sub>2</sub>					
ΜΑΚ_2	3.0869	8.572	540	470	90%
ΜΑΚ_6	3.0974	8.570	500	490	70%
ΜΑΚ_8	3.0976	8.574	510	445	60%

**Πίνακας Β3-4:** Μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) σε σχέση με την σύσταση Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O



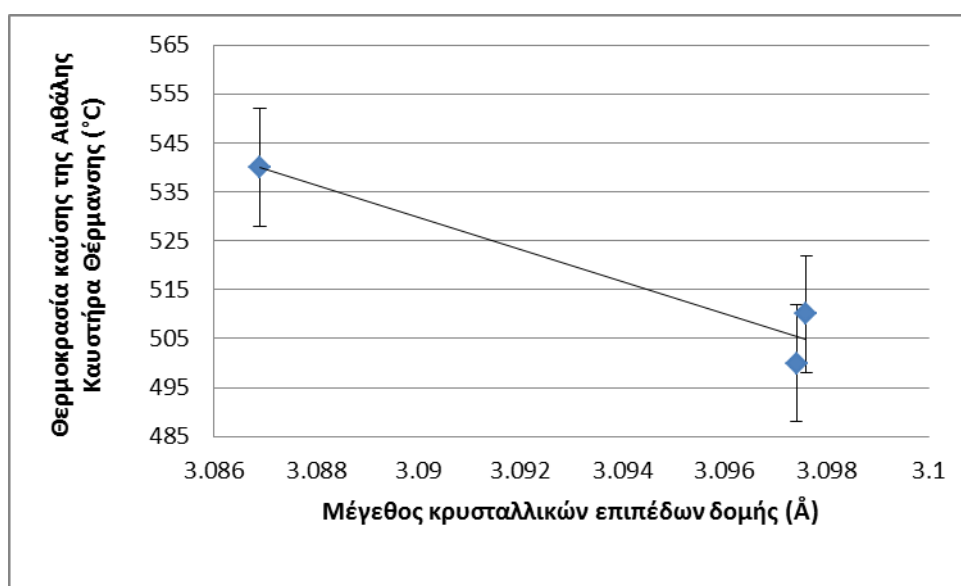
**Διάγραμμα Β3-8:** Μεταβολή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) από την σύσταση Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

- Το ιόν Ce<sup>4+</sup> (0.92 Å) αντικαθίσταται από το ιόν Mn<sup>3+</sup> (0,68 Å) και έτσι παρατηρούμε μείωση του μεγέθους των κρυσταλλικών επιπέδων δομής.

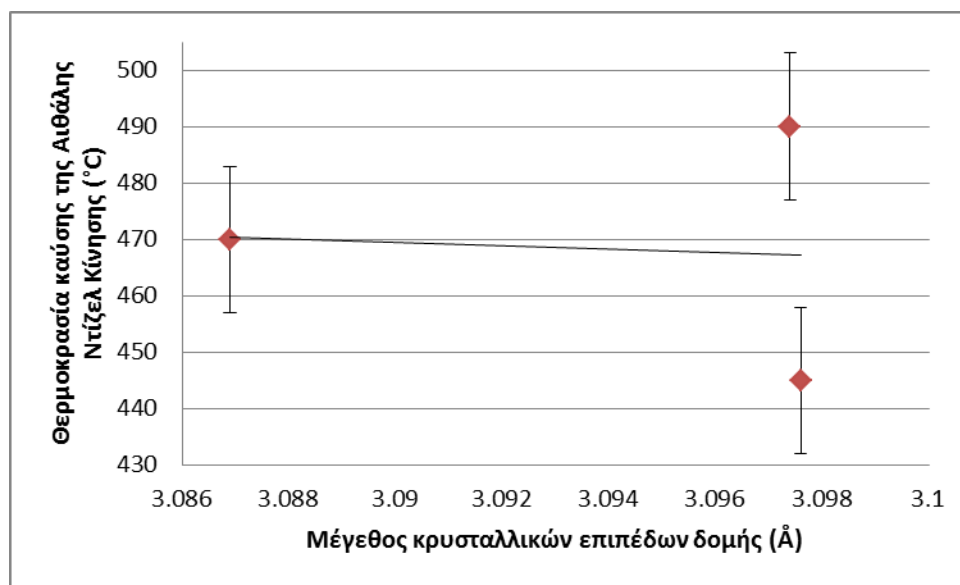


**Διάγραμμα B3-9:** Μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) από την σύσταση  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Παρατηρείται ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων και άρα η εμφάνιση κρυσταλλικών μορφών στον καταλύτη μειώνεται κατά την αύξηση της σύστασης του  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

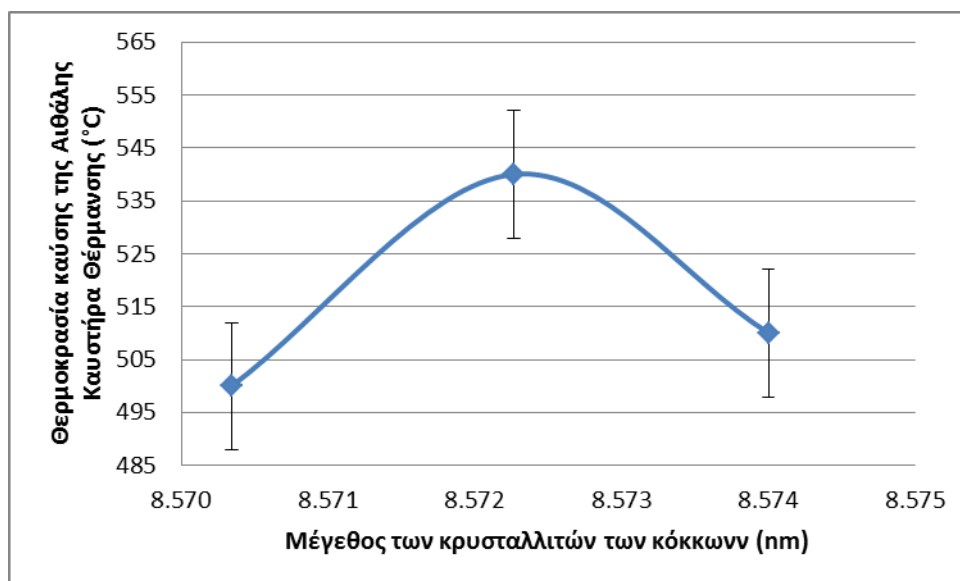


**Διάγραμμα B3-10:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

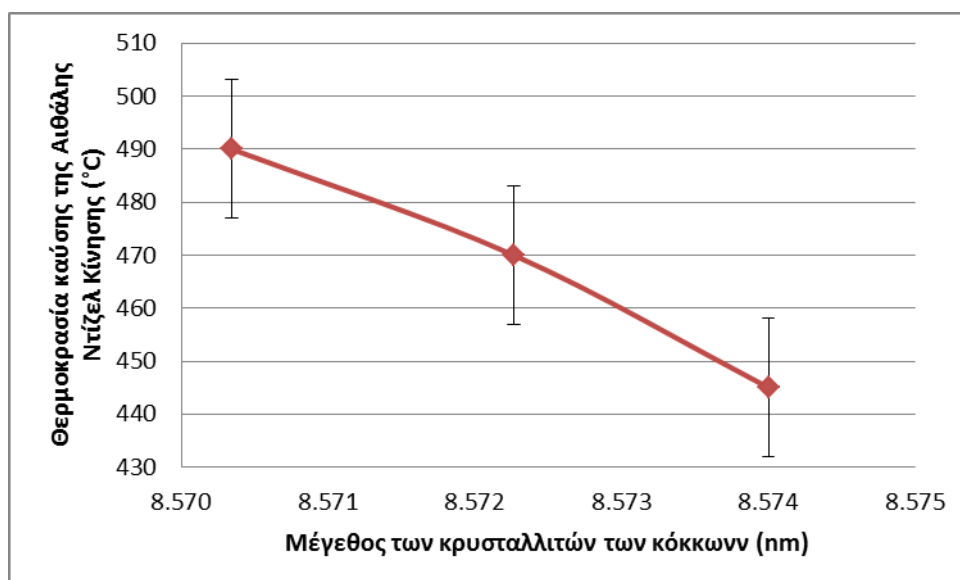


**Διάγραμμα B3-11:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (500°C – MAK\_6: 70%  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d=3.0974 \text{ \AA}$ .
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (445°C – MAK\_8: 60%  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d=3.0976 \text{ \AA}$ .
- Το σημείο (3.0976,510) θεωρείται θερμοκρασιακό σφάλμα, για αυτό στο Διάγραμμα B3-10 εφαρμόστηκε η γραμμή τάσης (χωρίς να διαγράφεται το παραπάνω σημείο).
- Τα παραπάνω διαγράμματα υποδεικνύουν ότι το  $CeO_2$  δεν παίζει καταλυτικό ρόλο για την αιθάλη ντίζελ κίνησης σε αυτό το σύστημα συστάσεων.



**Διάγραμμα Β3-12:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

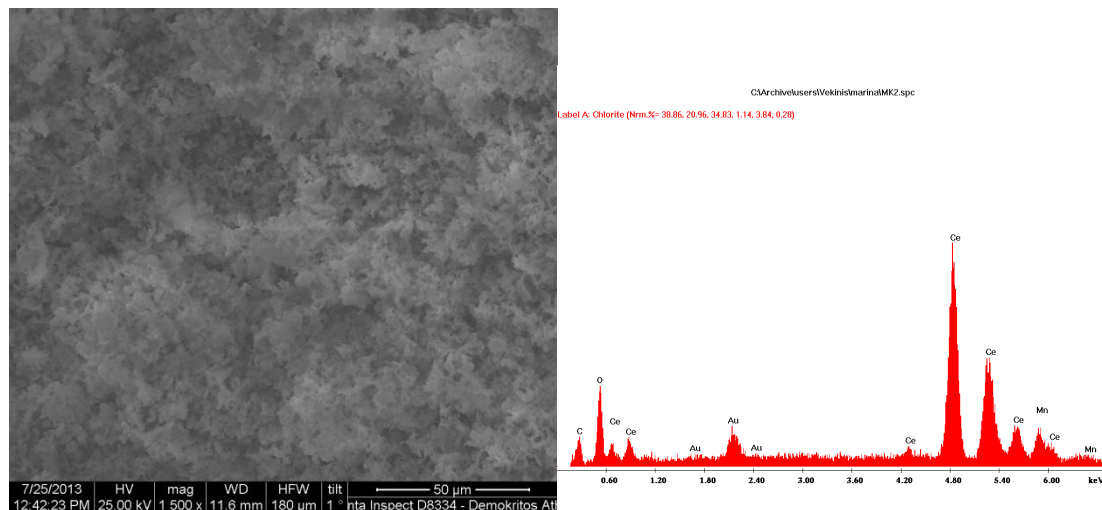


**Διάγραμμα Β3-13:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της Αιθάλης Ντίζελ Κίνησης

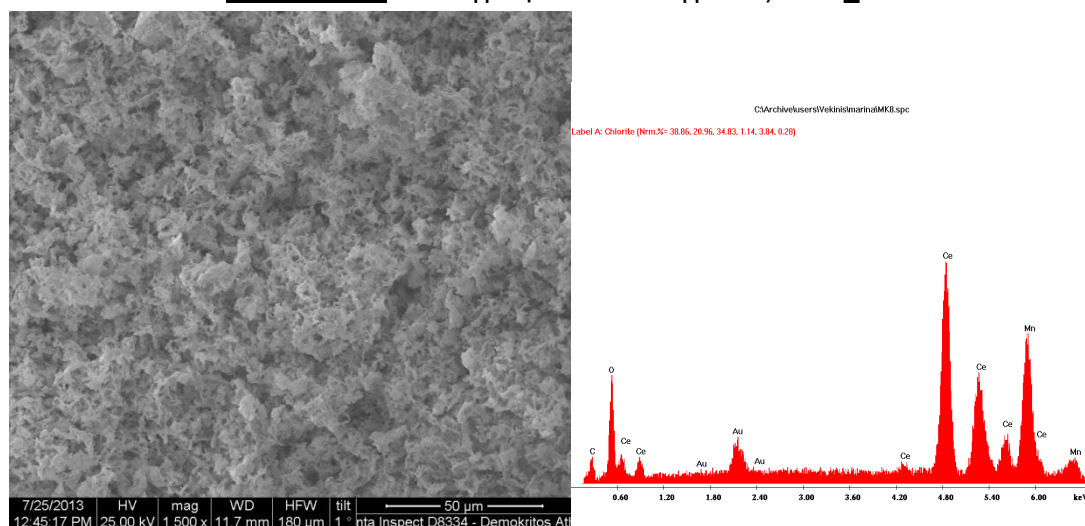
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης θέρμανσης (500°C – MAK\_6: 70%  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων  $D= 5.570$  nm.
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (445°C – MAK\_8: 60%  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων  $D= 8.574$  nm.

### 3.2.2 SEM

Στα Σχήματα B3-3 και B3-4 παρατίθενται οι φωτογραφίες των καταλυτών MAK\_1 και MAK\_5 αντίστοιχα κατά την εξέτασή τους με το SEM.



**Σχήμα B3-3:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_2



**Σχήμα B3-4:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_8

**Σχόλιο:** Το EDAX των SEM μετρήσεων των δειγμάτων επιβεβαιώνει την ύπαρξη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν με το XRD. Τα προϊόντα ήταν σε μορφή νανομεγεθών κόκκων, για αυτό το λόγο δεν διακρίνεται κάποια κρυσταλλικότητα στα 50 μm στα οποία λαμβανόταν η μέτρηση από το SEM. Για να εμφανιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα σε αυτά τα προϊόντα πρέπει να γίνει μέτρηση TEM.



### 3.2.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης

#### 3.2.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης

Στον Πίνακα B3-5 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης.

Δείγμα	Σύσταση	Tinit ( °C)	Tout	ΔT
ΜΑΚ_2	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 90% Glycine 20%	540	630	90
ΜΑΚ_4	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 20% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 80% Glycine 20%	550	720	170
ΜΑΚ_6	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 30% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 70% Glycine 20%	500	660	160
ΜΑΚ_8	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 60% Glycine 20%	510	650	140

**Πίνακας B3-5:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης ανήκει στον καταλύτη **ΜΑΚ\_6**.

#### 3.2.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης

Στον Πίνακα B3-6 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης.

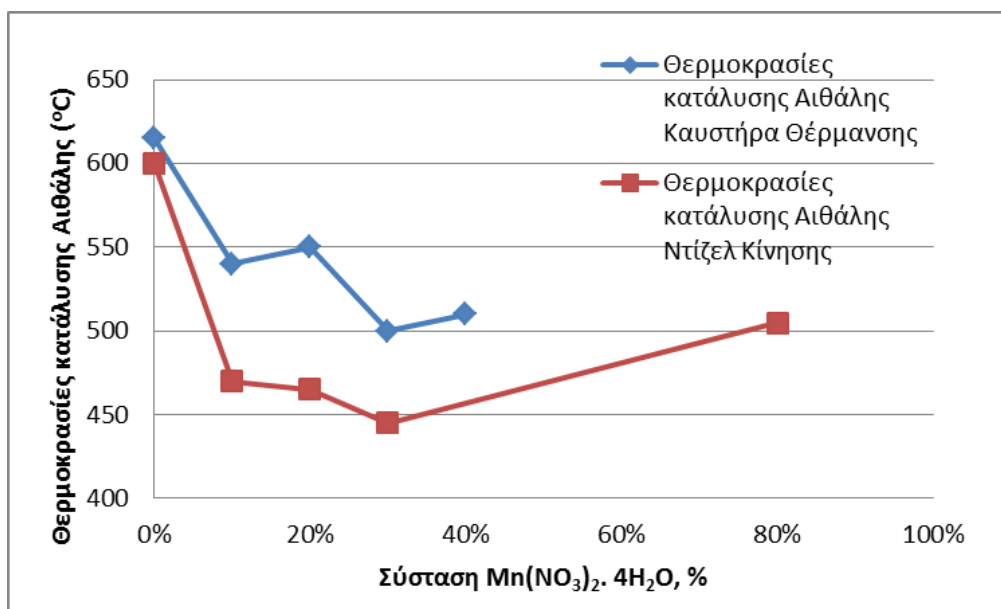
Δείγμα	Σύσταση	Tinit ( °C)	Tout ( °C)	ΔT
ΜΑΚ_29	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 80% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 20% Glycine 20%	505	625	120
ΜΑΚ_8	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 60% Glycine 20%	445	525	80
ΜΑΚ_4	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 20% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 80% Glycine 20%	465	570	105
ΜΑΚ_2	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O 90% Glycine 20%	470	480	10

**Πίνακας B3-6:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ανήκει στον καταλύτη **ΜΑΚ\_8**.

### 3.2.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης

Στο Διάγραμμα Β3-14 παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με την % σύσταση  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  για τους καταλύτες 2<sup>ης</sup> Σειράς.



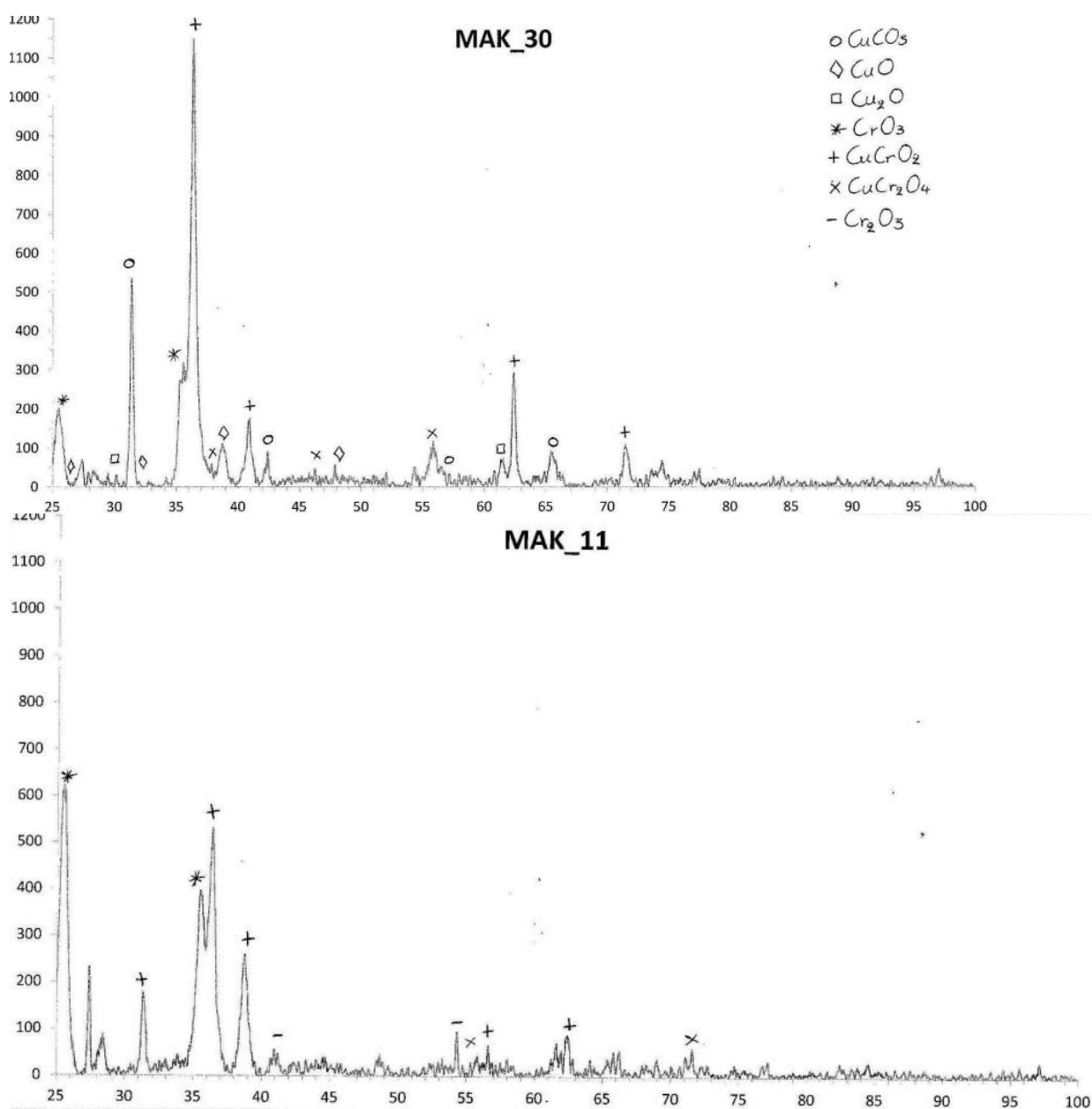
**Διάγραμμα Β3-14:** Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με % σύσταση  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Σειρά 2<sup>η</sup>)

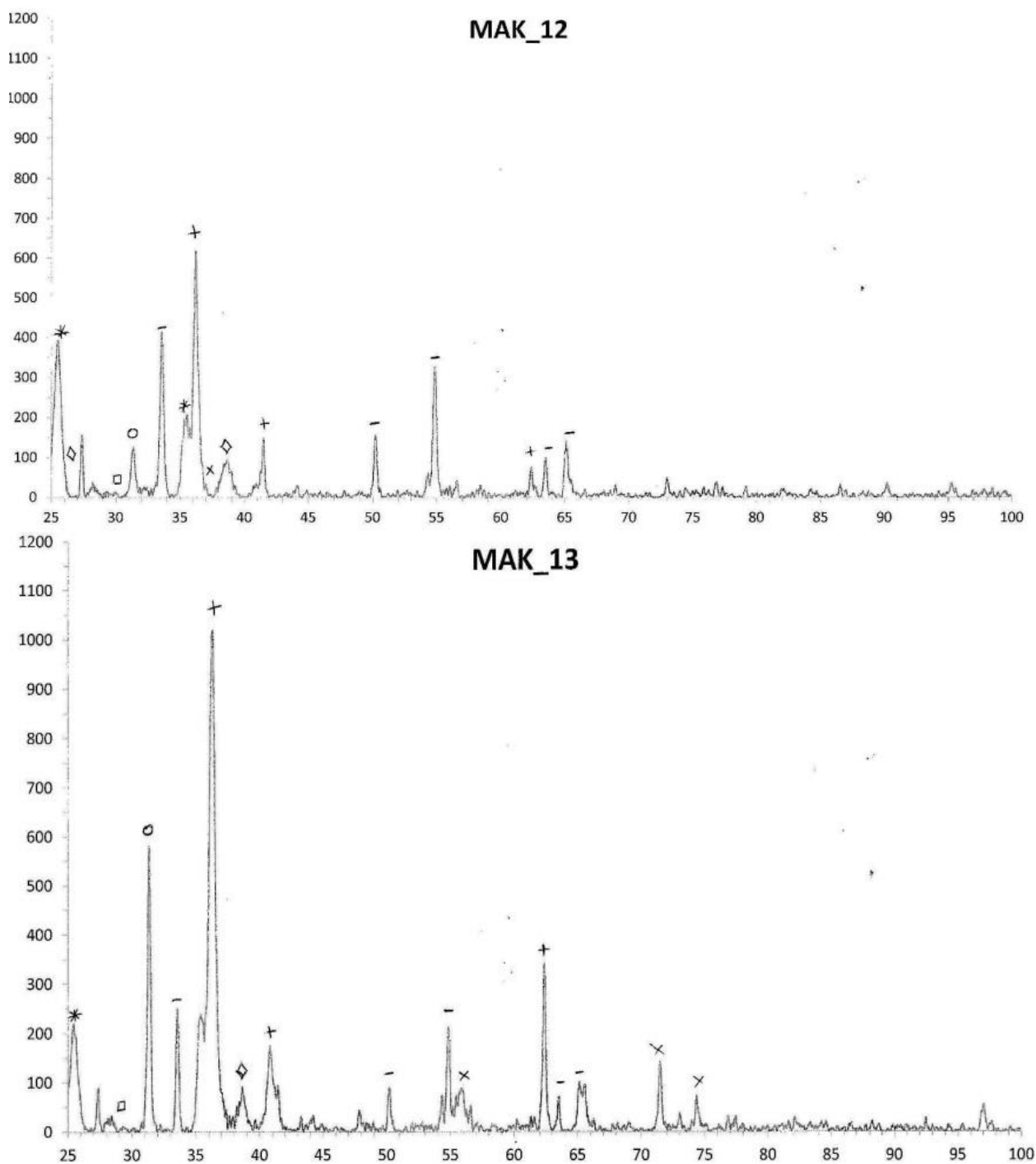
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη καυστήρα θέρμανσης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_6) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 615°C στους 500°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 115°C)
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη ντίζελ κίνησης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_8) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 600°C στους 445°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 155°C).

### 3.3 Σειρά 3<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %CrO<sub>3</sub>, % Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 40% Ουρία

#### 3.3.1 XRD-Αντιδράσεις

Στο *table B3-3* παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD των δειγμάτων MAK\_30, MAK\_11, MAK\_12 και 13.





**Table B3-3:** Διαγράμματα XRD Σειράς 3<sup>ης</sup>

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με XRD:

- $\text{CrO}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{CuCO}_3 + \text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CrO}_3 + \text{CuCrO}_2 + \text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$  (114°C)
- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$
- $2\text{CuCrO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$

- $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$
- $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$  (196°C)
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NO}_2 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuO} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{CuCrO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{CrO}_3 + \text{Cu} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$
- $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$
- $4\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuCrO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
- $3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuCrO}_2 + \text{CuO}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuCrO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

### 3.3.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)

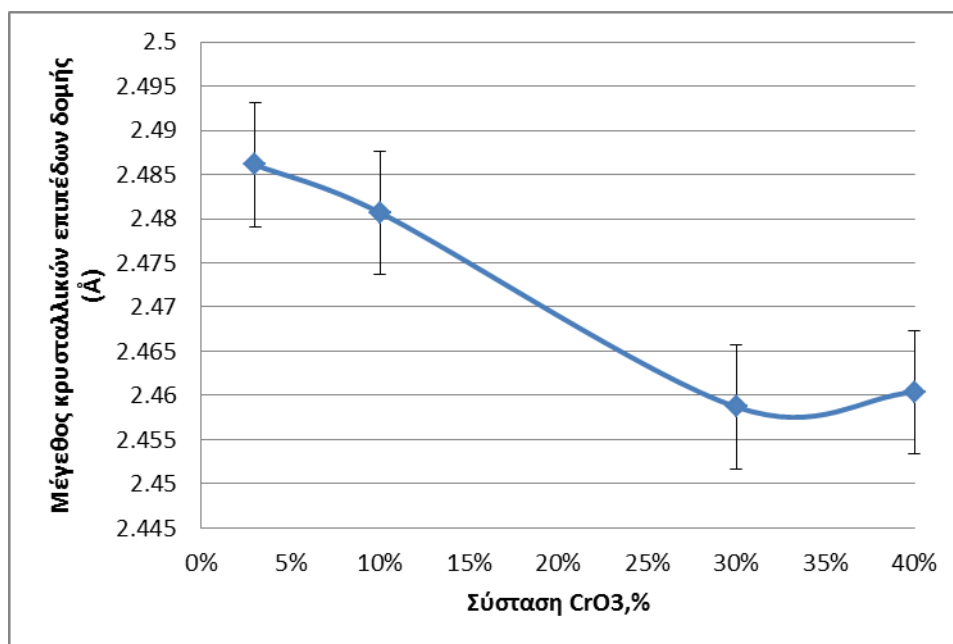
Στον Πίνακα B3-7 υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d - Νόμος του Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) και το μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D - Εξίσωση του Scherrer:  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ ) σε σχέση με την σύσταση  $\text{CrO}_3$  (κορυφή 0 1 2  $\text{CuCrO}_2$  στο XRD) ενώ στα Διαγράμματα B3-15 και B3-16 παρουσιάζονται σχηματικά αυτές οι μεταβολές.

Στα Διαγράμματα B3-17 και B3-18 παρουσιάζεται σχηματικά η επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα και στα Διαγράμματα B3-19 και B3-20 παρουσιάζεται σχηματικά η ενδεχόμενη επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα.

Σημείωση: στην εφαρμογή του νόμου του Bragg και της εξίσωσης του Scherrer  $n=1$ ,  $\lambda=1.5408 \text{ \AA}$  (μήκος λυχνίας),  $K=0,89$  (σταθερά του Scherrer) και  $\beta$  το πλάτος στο μέσο ύψος της μεγαλύτερης κορυφής στο XRD.

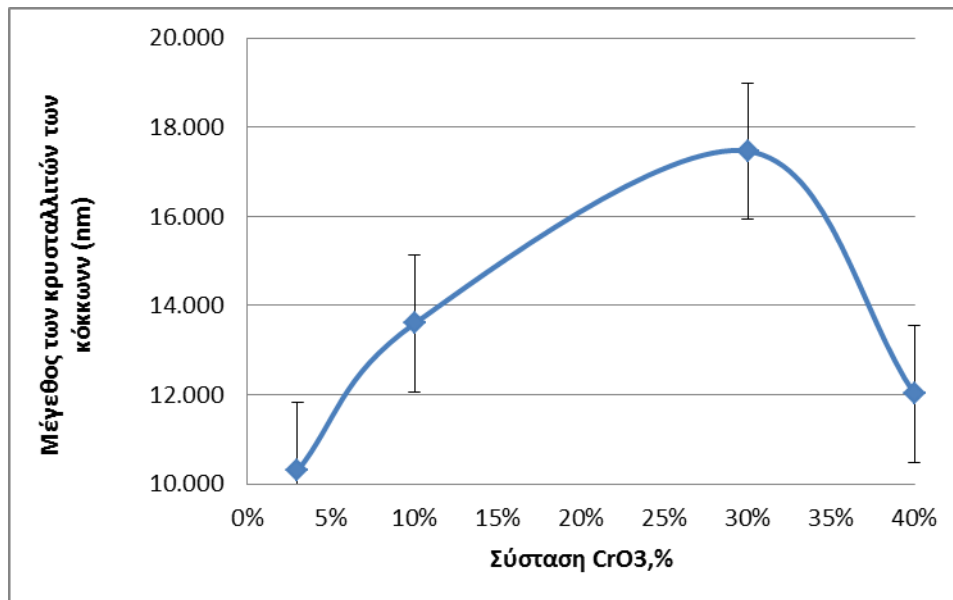
κορυφή 0 1 2 $\text{CuCrO}_2$	3η Σειρά				
	d (Å)	D (nm)	Τίτι Αιθάλης Θέρμανσης ( °C)	Τίτι Αιθάλης Diesel ( °C)	Σύσταση % $\text{CrO}_3$
ΜΑΚ_30	2.4861	10.301	478	450	3%
ΜΑΚ_11	2.4807	13.596	405	385	10%
ΜΑΚ_12	2.4587	17.464	470	429	30%
ΜΑΚ_13	2.4604	12.018	565	425	40%

**Πίνακας B3-7:** Μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) σε σχέση με την σύσταση  $\text{CrO}_3$



**Διάγραμμα B3-15:** Μεταβολή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) από την σύσταση CrO<sub>3</sub>

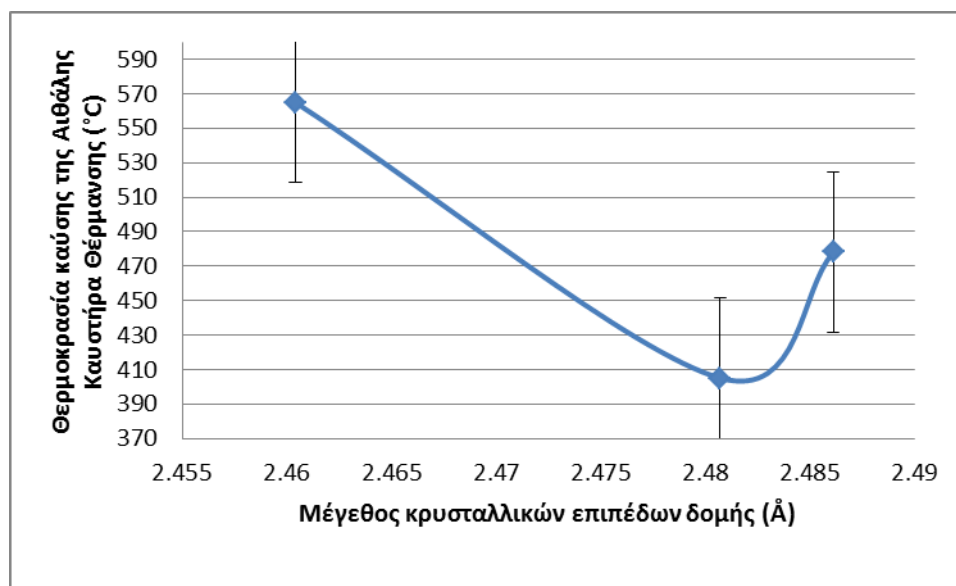
- Το ιόν Cu<sup>4+</sup> (0.72 Å) αντικαθίσταται από το ιόν Cr<sup>6+</sup> (0,52 Å) για αυτό και όσο αυξάνεται η σύσταση του CrO<sub>3</sub> μικραίνει το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής.



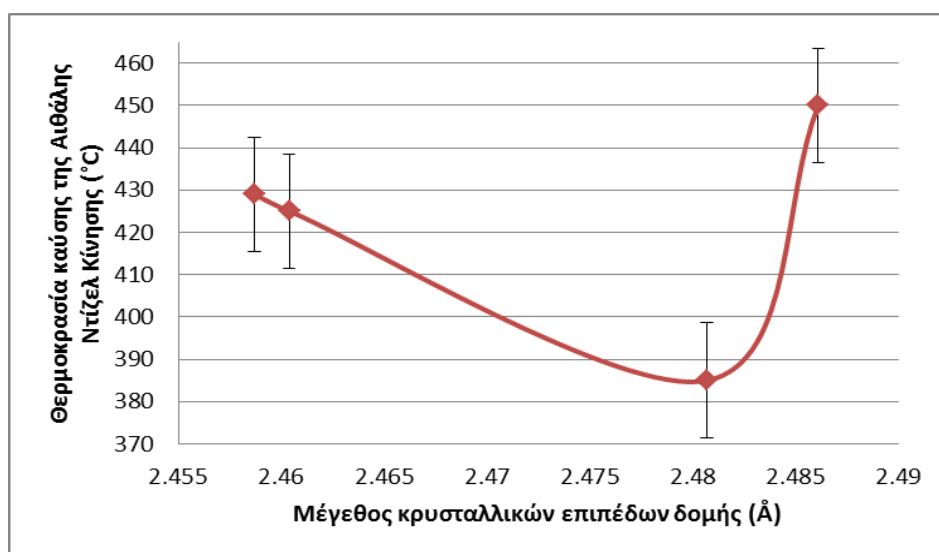
**Διάγραμμα B3-16:** Μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) από την σύσταση CrO<sub>3</sub>

- Λόγω της χρήσης ουρίας ως καύσιμο και της έντονης εξώθερμης αντίδρασης που αυτή προκαλεί, δημιουργούνται υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης οι οποίες ενδεχομένως να επιτρέπουν την τήξη των υλικών. Έτσι τα προϊόντα οδηγούνται σε μερική ανακρυστάλλωση, η οποία εμφανίζεται ως μικρότερο

μέγεθος κρυσταλλιτών. Για αυτό το λόγο παρατηρούμε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων.



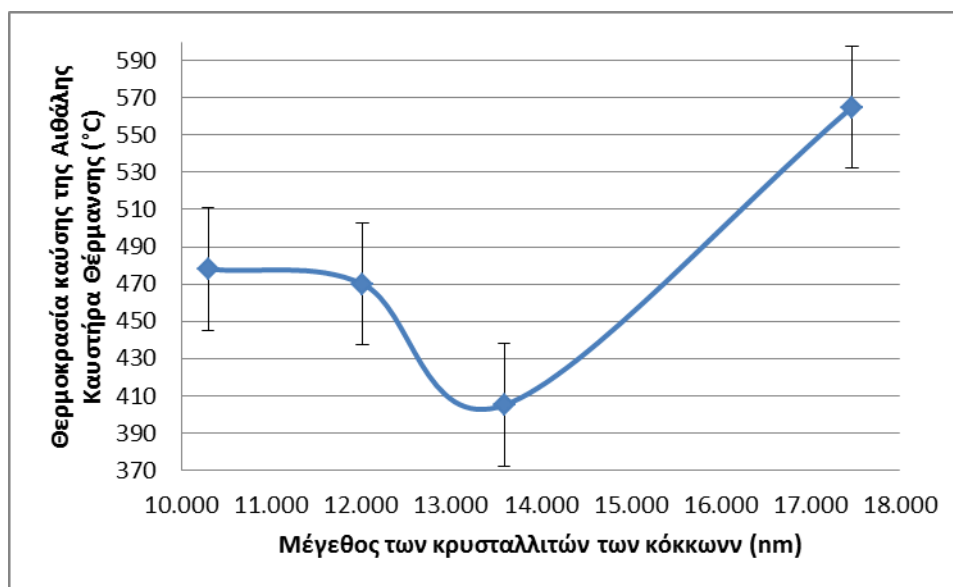
**Διάγραμμα B3-17:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης



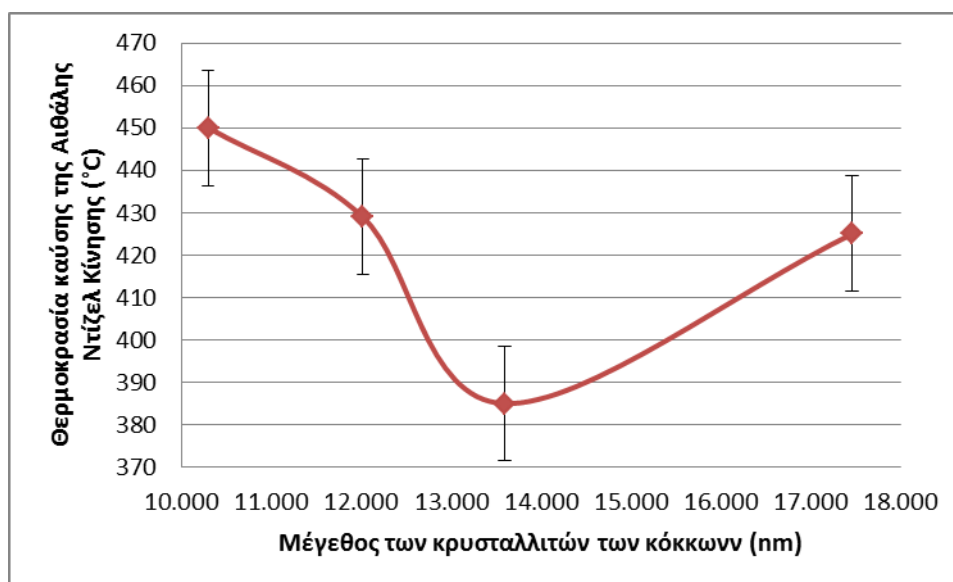
**Διάγραμμα B3-18:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (405°C – MAK\_11: 10% CrO<sub>3</sub>) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής d=2.4807 Å.
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (385°C – MAK\_11: 10% CrO<sub>3</sub>) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής d= 2.4807 Å.

- Τα παραπάνω διαγράμματα υποδεικνύουν ότι το  $\text{CuCrO}_2$  παίζει καταλυτικό ρόλο και για τα δύο είδη αιθάλης που χρησιμοποιήθηκαν.
- Στο διάγραμμα B2-17 η τιμή της θερμοκρασίας καύσης της αιθάλης  $470^\circ\text{C}$  μπορεί να θεωρηθεί σφάλμα και για αυτό δεν λαμβάνεται υπόψη κατά την διεξαγωγή των συμπερασμάτων.



**Διάγραμμα B3-19:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης



**Διάγραμμα B3-20:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Παρατηρούμε πως όταν υπάρχει η στοιχειομετρία της αντίδρασης  $\text{CuO} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{CuCrO}_2 + \text{O}_2$  υπάρχει μεγαλύτερη θερμοκρασία καύσης και άρα περισσότερες διεργασίες συσσωμάτωσης (μεγαλύτερο μέγεθος των κρυσταλλιτών των

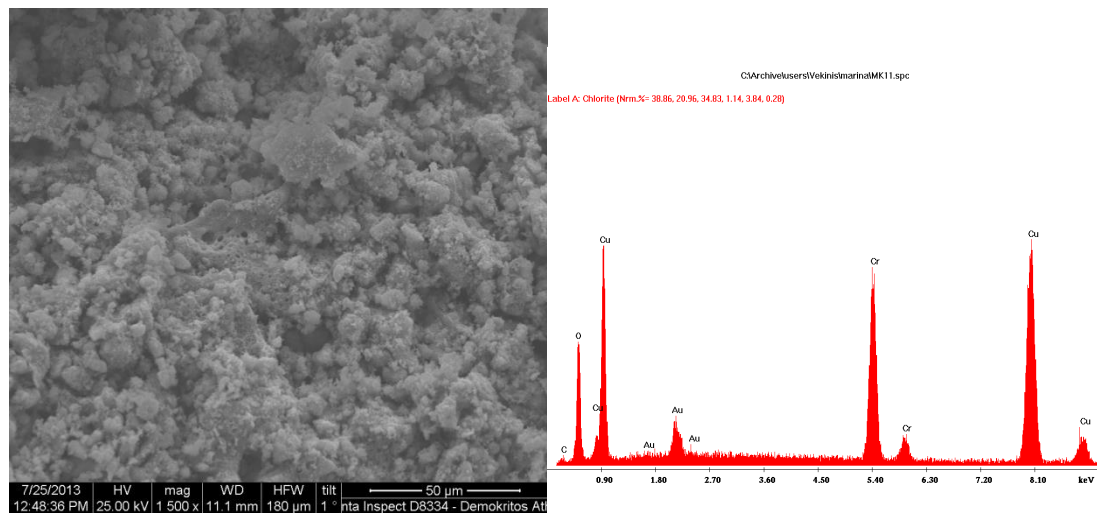


κόκκων). Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (405°C – ΜΑΚ\_11: 10% CrO<sub>3</sub>) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων D= 13.596 nm.

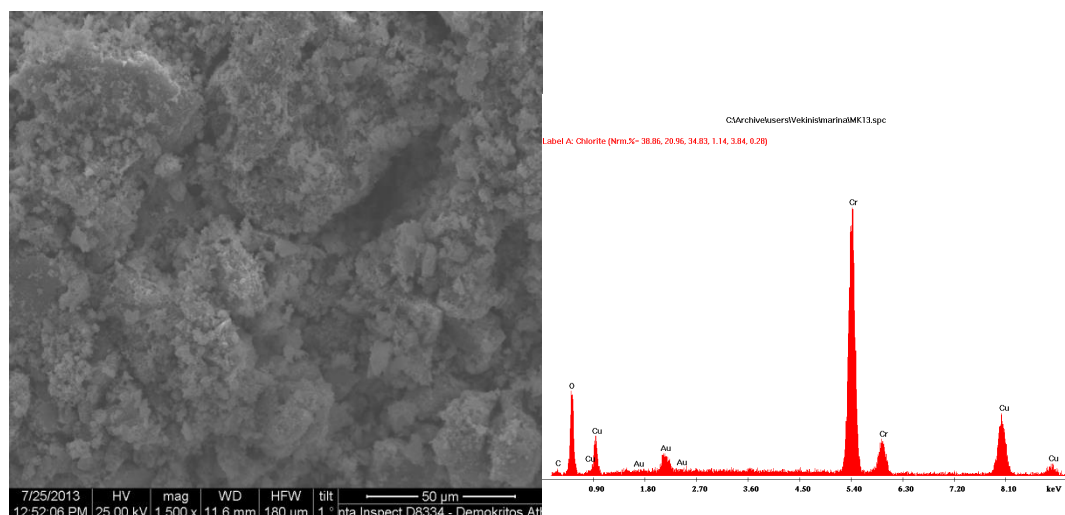
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (385°C – ΜΑΚ\_11: 10% CrO<sub>3</sub>) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων D= 13.596 nm.

### 3.3.2 SEM

Στα Σχήματα B3-5 και B3-6 παρατίθενται οι φωτογραφίες των καταλυτών MAK\_11 και MAK\_13 αντίστοιχα κατά την εξέτασή τους με το SEM.



**Σχήμα B3-5:** Φωτογραφία SEM δείγματος **MAK\_11**



**Σχήμα B3-6:** Φωτογραφία SEM δείγματος **MAK\_13**

Σχόλιο: Το EDAX των SEM μετρήσεων των δειγμάτων επιβεβαιώνει την ύπαρξη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν με το XRD. Τα προϊόντα ήταν σε μορφή νανομεγεθών κόκκων, για αυτό το λόγο δεν διακρίνεται κάποια κρυσταλλικότητα στα 50 μm στα οποία λαμβανόταν η μέτρηση από το SEM. Για να εμφανιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα σε αυτά τα προϊόντα πρέπει να γίνει μέτρηση TEM.

- Παρατηρούμε από το EDAX ότι κάτω από τις συνθήκες της SCS (μεγάλες ταχύτητες αντιδράσεων και υψηλές θερμοκρασίες) την δημιουργία σπινελίων Cu-Cr-O. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αντικατάσταση του Cu από το Cr.

### 3.3.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης

#### 3.3.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης

Στον Πίνακα Β3-8 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης.

Δείγμα	Σύσταση	Tinit (°C)	Tout(°C)	ΔT
ΜΑΚ_11	CrO3 10% Cu(NO3)2. 3H2O 90% Urea 40%	405	568	163
ΜΑΚ_12	CrO3 30% Cu(NO3)2. 3H2O 70% Urea 40%	435	565	130
ΜΑΚ_13	CrO3 40% Cu(NO3)2. 3H2O 60% Urea 40%	470	550	80
ΜΑΚ_30	CrO3 3% Cu(NO3)2. 3H2O 97% Urea 40%	478	610	132

**Πίνακας Β3-8:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης θέρμανσης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης θέρμανσης ανήκει στον καταλύτη **ΜΑΚ\_11**.

#### 3.3.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης

Στον Πίνακα Β3-9 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης.

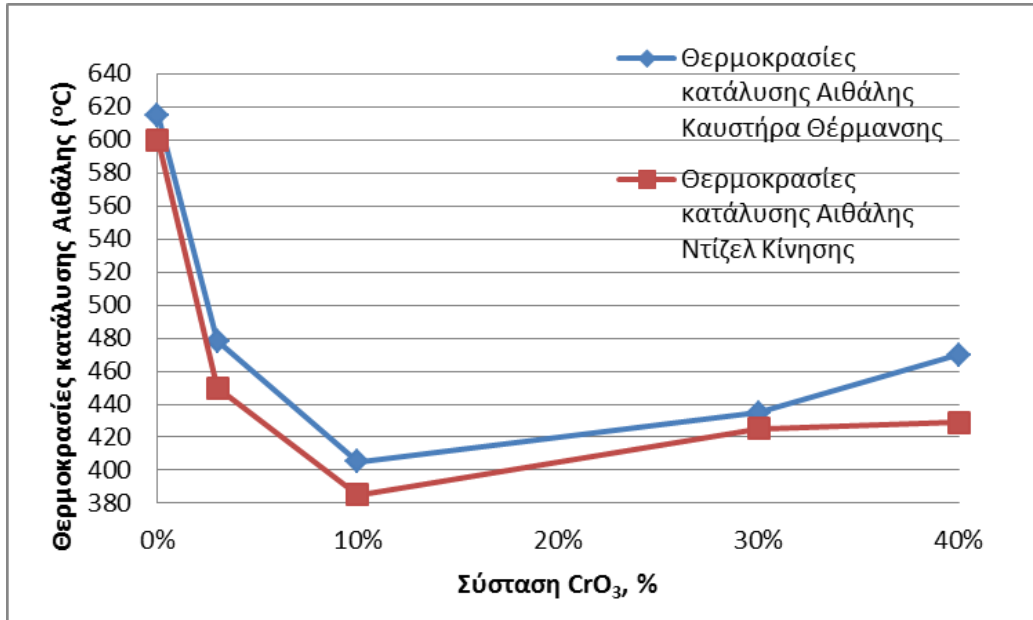
Δείγμα	Σύσταση	Tinit (°C)	Tout (°C)	ΔT
ΜΑΚ_13	CrO3 40% Cu(NO3)2. 3H2O 60% Urea 40%	429	610	181
ΜΑΚ_12	CrO3 30% Cu(NO3)2. 3H2O 70% Urea 40%	425	725	300
ΜΑΚ_11	CrO3 10% Cu(NO3)2. 3H2O 90% Urea 40%	385	585	200
ΜΑΚ_30	CrO3 3% Cu(NO3)2. 3H2O 97% Urea 40%	450	525	75

**Πίνακας Β3-9:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ανήκει στον καταλύτη **ΜΑΚ\_11**.

### 3.3.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης

Στο Διάγραμμα Β3-21 παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με την % σύσταση  $\text{CrO}_3$  για τους καταλύτες 3<sup>ης</sup> Σειράς.



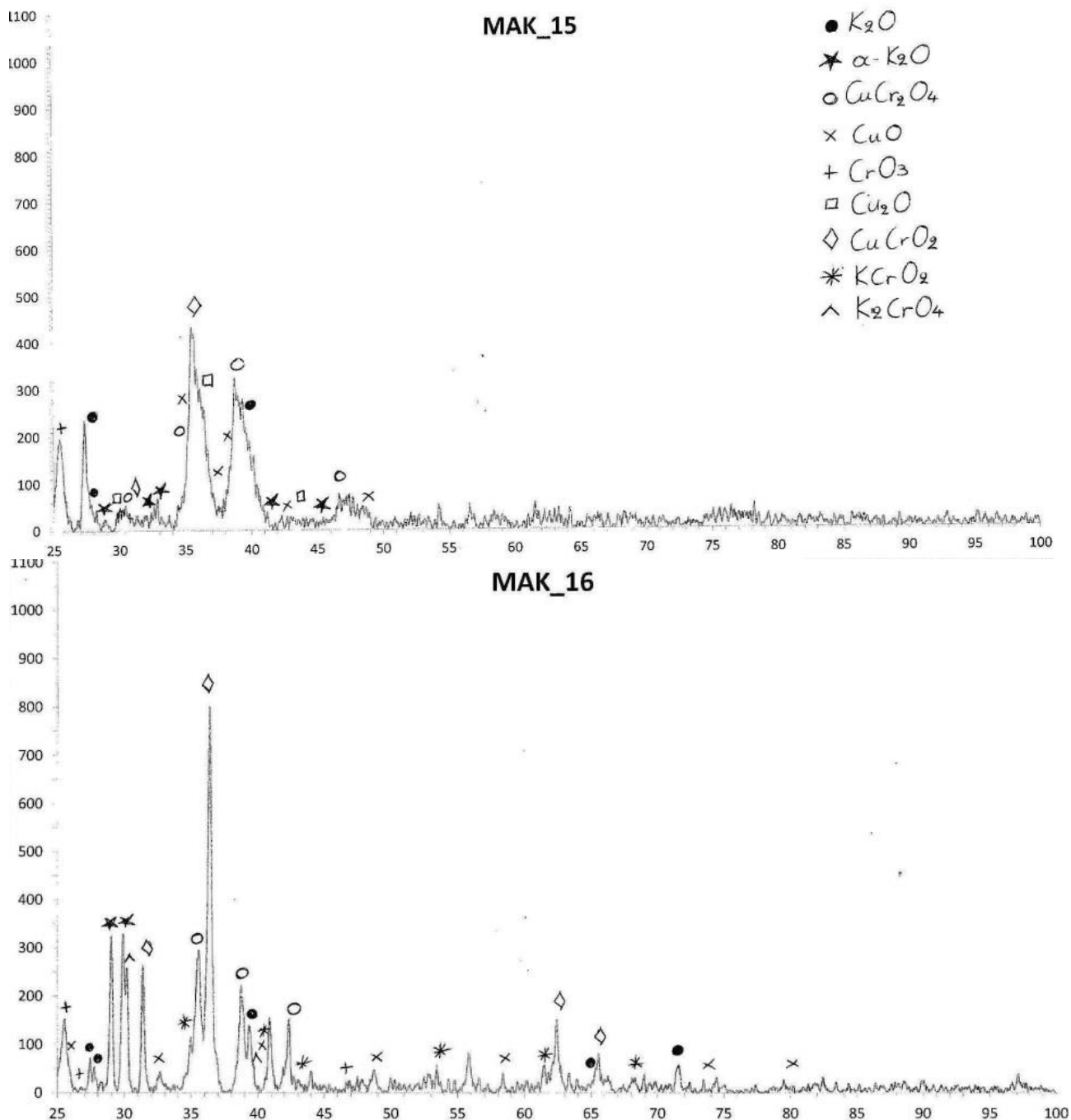
**Διάγραμμα Β3-21:** Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με % σύσταση  $\text{CrO}_3$  (Σειρά 3<sup>η</sup>)

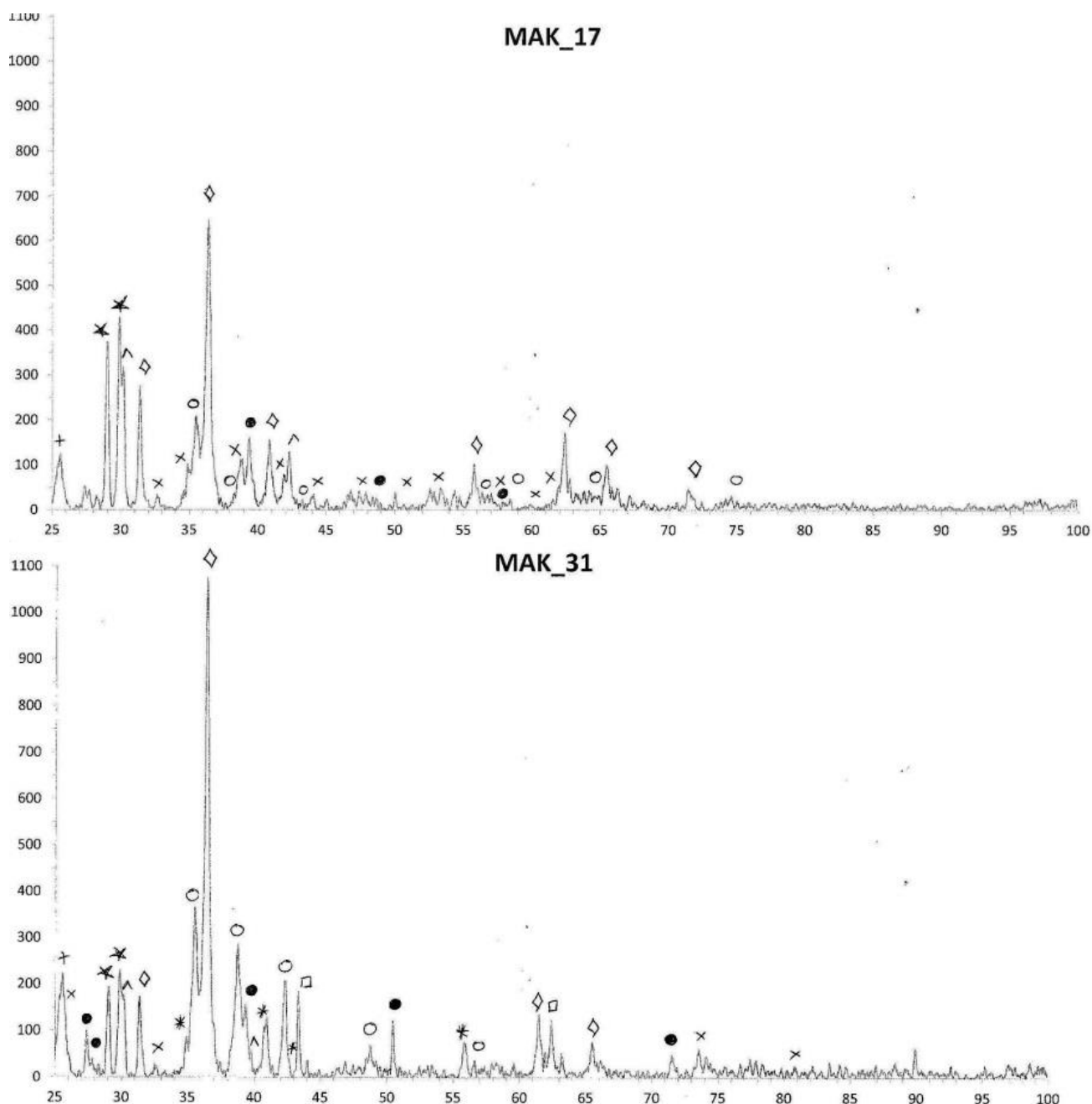
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη καυστήρα θέρμανσης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_11) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 615°C στους 405°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 210°C)
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη ντίζελ κίνησης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_11) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 600°C στους 385°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 215°C)

### 3.4 Σειρά 4<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις %K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, % Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 40% Ουρία

#### 3.4.1 XRD-Αντιδράσεις

Στο *table B3-4* παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD των δειγμάτων MAK\_15, MAK\_16, MAK\_17 και 31.





**Table B3-4:** Διαγράμματα XRD Σειράς 4<sup>ης</sup>

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με XRD:

- $K_2Cr_2O_7 + Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + CO(NH_2)_2 \rightarrow K_2O + KCrO_2 + K_2CrO_4 + CuO + Cu_2O + CrO_3 + CuCrO_2 + CuCr_2O_4 + CO_2 + H_2O + NO + NO_2$
- $K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2O + CrO_3$  (αποσύνθεση στους 500°C)
- $K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2O + Cr_2O_3$  (αποσύνθεση στους 500°C)
- $K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 + CrO_3$
- $K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2KCrO_2 + 3/2O_2$
- $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \rightarrow CuO + 3H_2O + NO + NO_2 + O_2$  (114°C)

- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$
- $2\text{CuCrO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$
- $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$
- $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$  (196°C)
- $\text{CuO} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{CuCrO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{CrO}_3 + \text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$
- $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$
- $4\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuCrO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$
- $3\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuCrO}_2 + \text{CuO}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuCrO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

### 3.4.1.1 Νόμος του Bragg(d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)

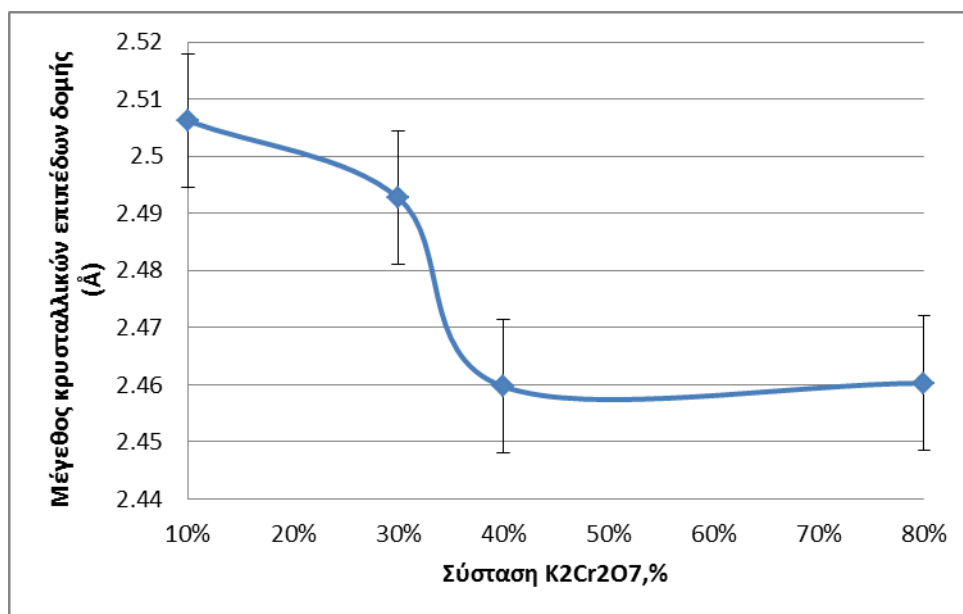
Στον Πίνακα B3-10 υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d - Νόμος του Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D - Εξίσωση του Scherrer:  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ ) σε σχέση με την σύσταση  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (κορυφή 0 1 2  $\text{CuCrO}_2$  στο XRD) ενώ στα Διαγράμματα B3-22 και B3-23 παρουσιάζονται σχηματικά αυτές οι μεταβολές.

Στα Διαγράμματα B3-24 και B3-25 παρουσιάζεται σχηματικά η επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα και στα Διαγράμματα B3-26 και B3-27 παρουσιάζεται σχηματικά η ενδεχόμενη επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα.

Σημείωση: στην εφαρμογή του νόμου του Bragg και της εξίσωσης του Scherrer  $n=1$ ,  $\lambda=1.5408 \text{ \AA}$  (μήκος λυχνίας),  $K=0,89$  (σταθερά του Scherrer) και  $\beta$  το πλάτος στο μέσο ύψος της μεγαλύτερης κορυφής στο XRD.

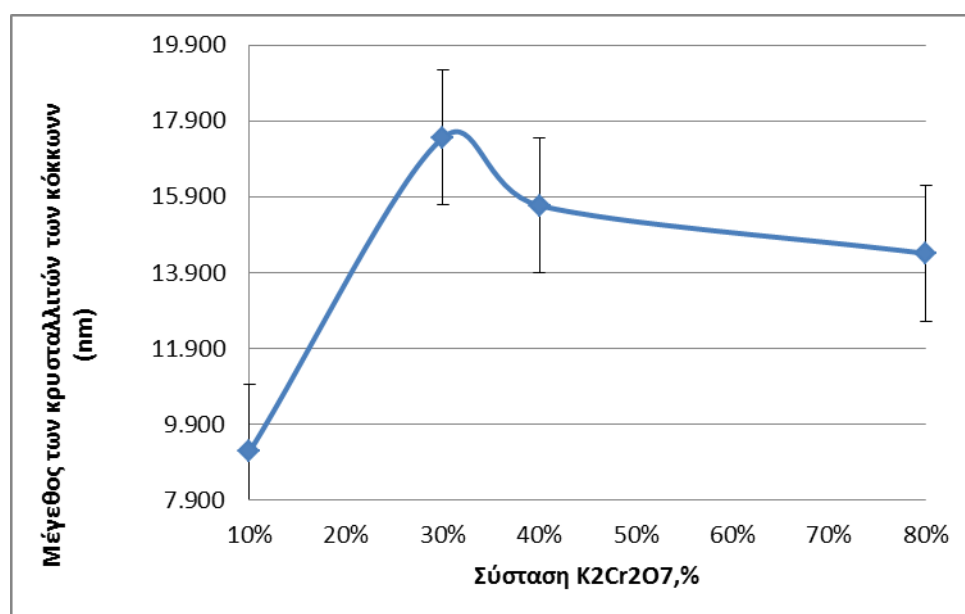
κορυφή	4η Σειρά				
	d (Å)	D (nm)	Τίτλι Αιθάλης Θέρμανσης ( °C)	Τίτλι Αιθάλης Diesel ( °C)	Σύσταση % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0 1 2 $\text{CuCrO}_2$					
MAK_15	2.5062	9.182	445	465	10%
MAK_16	2.4927	17.456	455	490	30%
MAK_17	2.4597	15.668	435	445	40%
MAK_31	2.4603	14.403	425	470	80%

**Πίνακας B3-10:** Μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) σε σχέση με την σύσταση  $\text{CrO}_3$



**Διάγραμμα B3-22:** Μεταβολή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) από την σύσταση K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

- Το ιόν Cu<sup>4+</sup> (0.72 Å) αντικαθίσταται από το ιόν Cr<sup>6+</sup> (0,52 Å) για αυτό και όσο αυξάνεται η σύσταση του CrO<sub>3</sub> μικραίνει το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής.

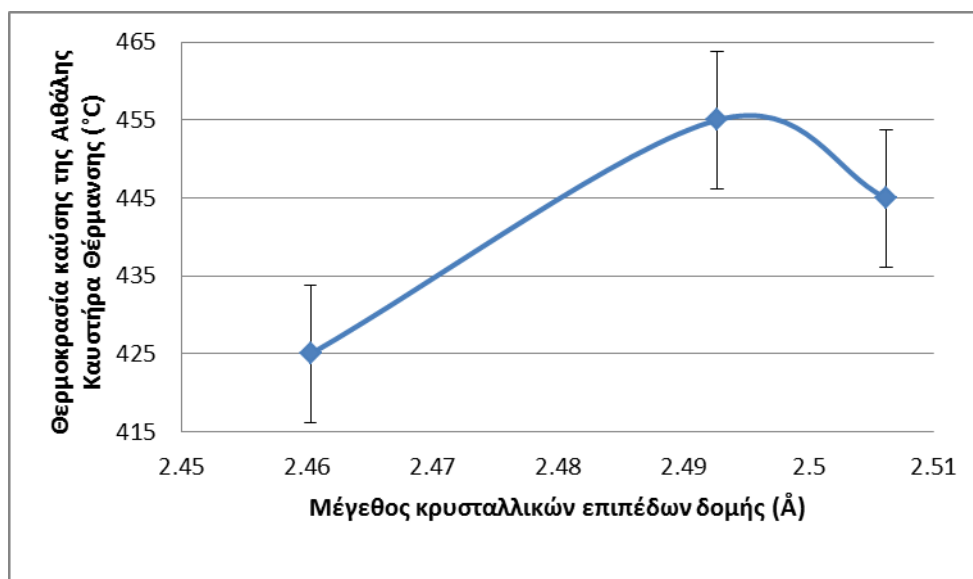


**Διάγραμμα B3-23:** Μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) από την σύσταση K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

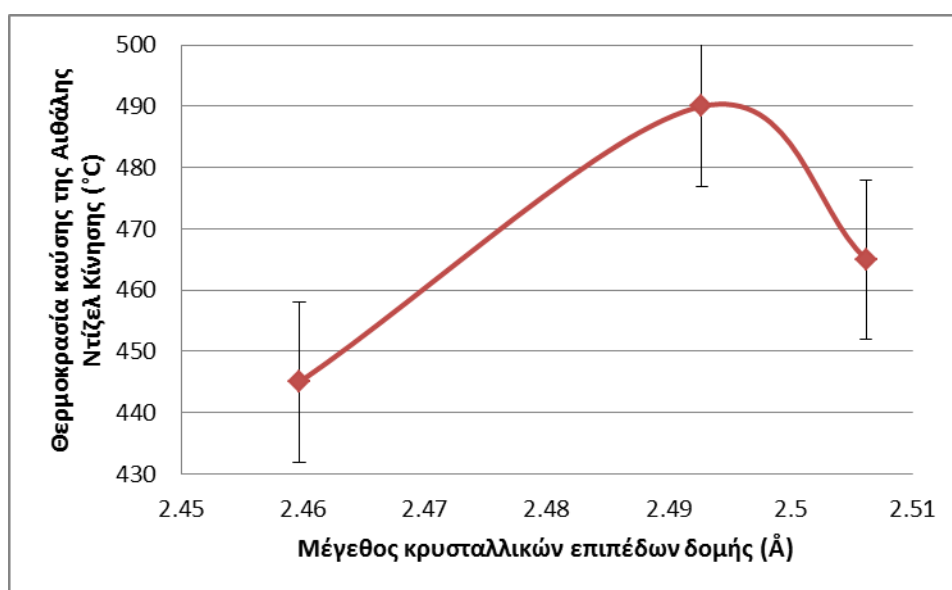
- Λόγω της χρήσης ουρίας ως καύσιμο και της έντονης εξώθερμης αντίδρασης που αυτή προκαλεί, δημιουργούνται υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης οι οποίες ενδεχομένως να επιτρέπουν την τήξη των υλικών. Έτσι τα προϊόντα οδηγούνται σε μερική ανακρυστάλλωση, η οποία εμφανίζεται ως μικρότερο



μέγεθος κρυσταλλιτών. Για αυτό το λόγο παρατηρούμε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων.



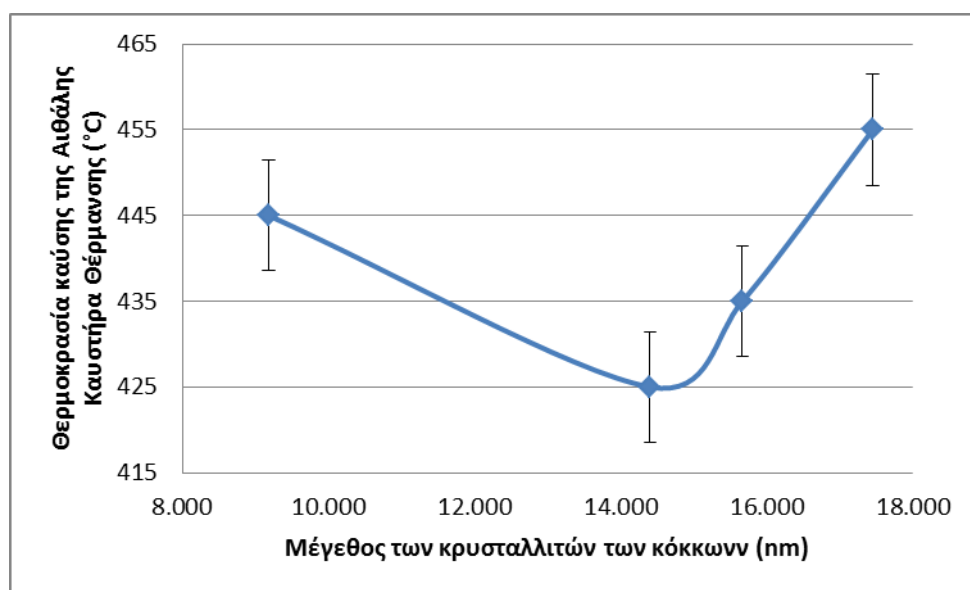
**Διάγραμμα B3-24:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης



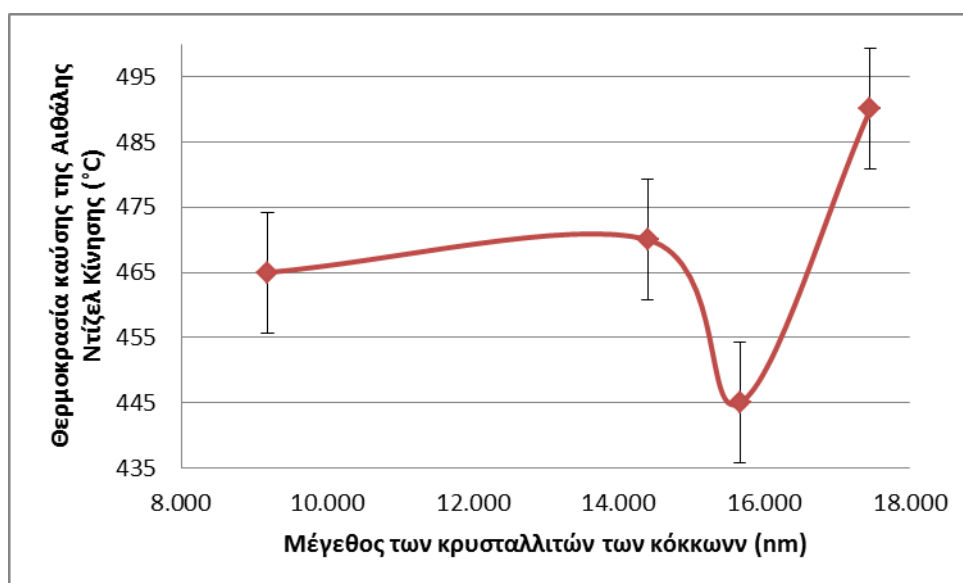
**Διάγραμμα B3-25:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (425°C – ΜΑΚ\_31: 80%  $K_2Cr_2O_7$ ) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d=2.4603 \text{ \AA}$ .

- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (445°C – ΜΑΚ\_17: 40% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής d= 2.4597 Å.
- Τα παραπάνω διαγράμματα υποδεικνύουν ότι το CuCrO<sub>2</sub> παίζει καταλυτικό ρόλο και για τα δύο είδη αιθάλης που χρησιμοποιήθηκαν.
- Στα Διαγράμματα Β3-24 και Β3-25 τα σημεία (2.4597,435) και (2.4603,470) αντίστοιχα θεωρούνται σφάλματα και δεν λαμβάνονται υπόψη κατά την δημιουργία των διαγραμμάτων.



**Διάγραμμα Β3-26:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

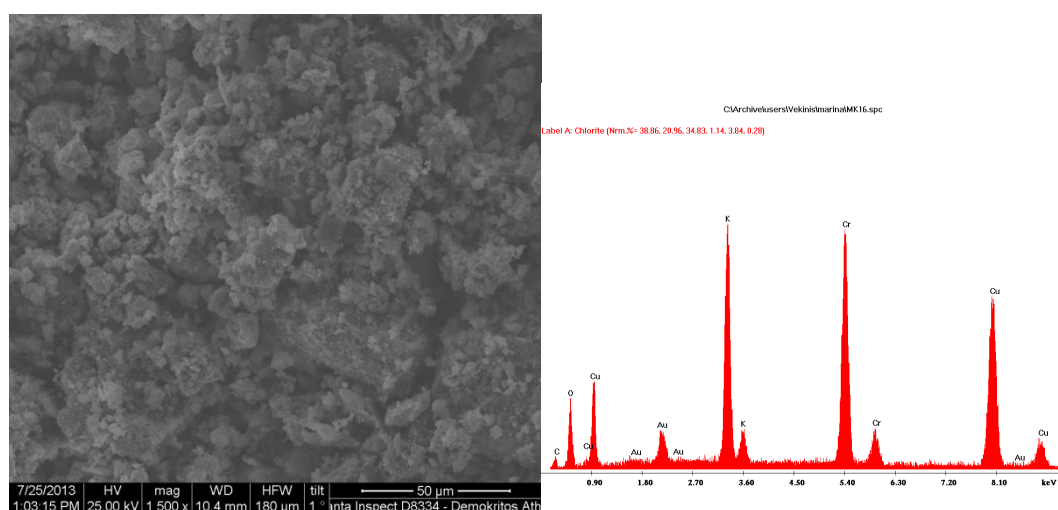


**Διάγραμμα Β3-27:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

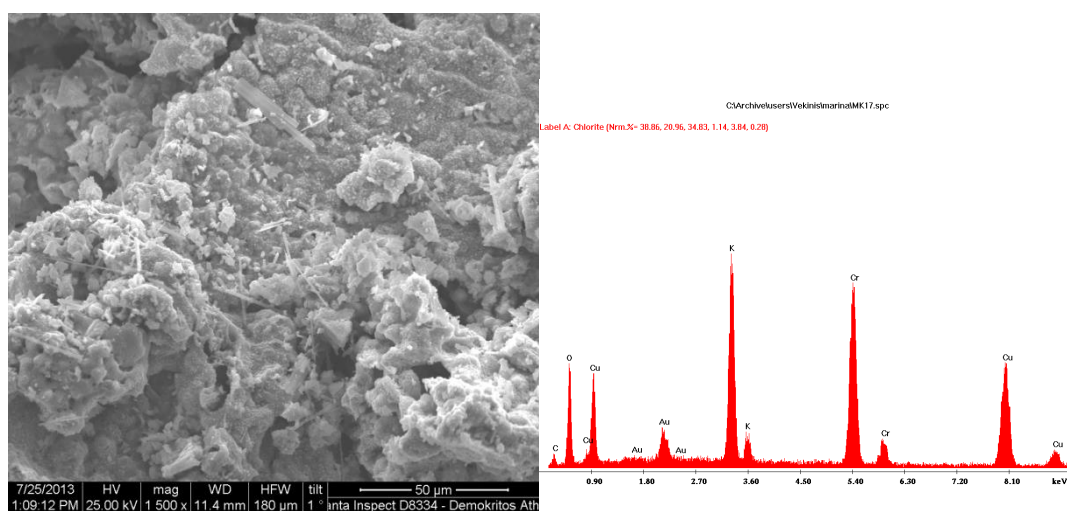
- Παρατηρούμε πως όταν υπάρχει η στοιχειομετρία της αντίδρασης  $\text{CuO} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{CuCrO}_2 + \text{O}_2$  υπάρχει μεγαλύτερη θερμοκρασία καύσης και άρα περισσότερες διεργασίες συσσωμάτωσης (μεγαλύτερο των κρυσταλλιτών των κόκκων).
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης ( $425^\circ\text{C}$  – MAK\_31: 80%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων  $D = 13.596 \text{ nm}$ .
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ( $445^\circ\text{C}$  – MAK\_17: 40%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων  $D = 13.596 \text{ nm}$ .

### 3.4.2 SEM

Στα Σχήματα B3-7 και B3-8 παρατίθενται οι φωτογραφίες των καταλυτών MAK\_16 και MAK\_17 αντίστοιχα κατά την εξέτασή τους με το SEM.



**Σχήμα B3-7:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_16



**Σχήμα B3-8:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_17

Σχόλιο: Το EDAX των SEM μετρήσεων των δειγμάτων επιβεβαιώνει την ύπαρξη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν με το XRD. Τα προϊόντα ήταν σε μορφή νανομεγεθών κόκκων, για αυτό το λόγο δεν διακρίνεται κάποια κρυσταλλικότητα στα 50 μm στα οποία λαμβανόταν η μέτρηση από το SEM. Για να εμφανιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα σε αυτά τα προϊόντα πρέπει να γίνει μέτρηση TEM.

- Παρατηρούμε από το EDAX ότι κάτω από τις συνθήκες της SCS (μεγάλες ταχύτητες αντιδράσεων και υψηλές θερμοκρασίες) την δημιουργία σπινελίων K-Cu-Cr-O.

### 3.4.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης

#### 3.4.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης

Στον Πίνακα B3-11 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης.

Δείγμα	Σύσταση	T <sub>init</sub> (°C)	T <sub>out</sub> (°C)	ΔT
MAK_31	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 80% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O 20% Urea 40%	425	545	120
MAK_15	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 10% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O 90% Urea 40%	445	585	140
MAK_16	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 30% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O 70% Urea 40%	455	550	95
MAK_17	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 40% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O 60% Urea 40%	435	570	135

**Πίνακας B3-11:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης ανήκει στον καταλύτη **MAK\_31**.

#### 3.4.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης

Στον Πίνακα B3-12 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης.

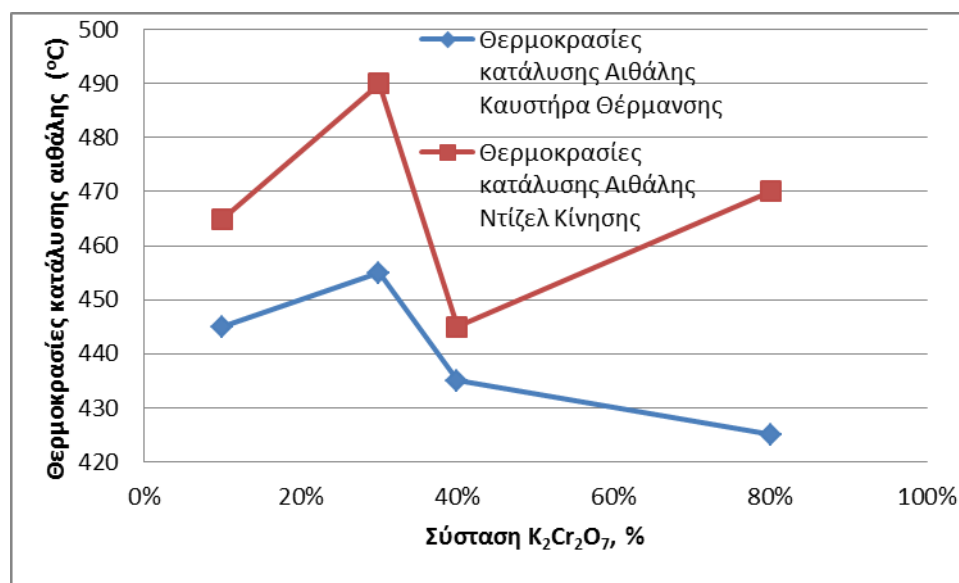
Δείγμα	Σύσταση	Tinit (°C)	Tout (°C)	ΔT
MAK_31	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 80% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 20% Urea 40%	470	550	80
MAK_17	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 40% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 60% Urea 40%	445	530	85
MAK_16	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 30% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 70% Urea 40%	490	560	70
MAK_15	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 10% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O 90% Urea 40%	465	560	95

**Πίνακας B3-12:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ανήκει στον καταλύτη **MAK\_17**.

### 3.4.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης

Στο *Διάγραμμα B3-14* παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με την % σύσταση K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> για τους καταλύτες 4<sup>ης</sup> Σειράς.



**Διάγραμμα B3-28:** Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με % σύσταση K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Σειρά 4<sup>η</sup>)

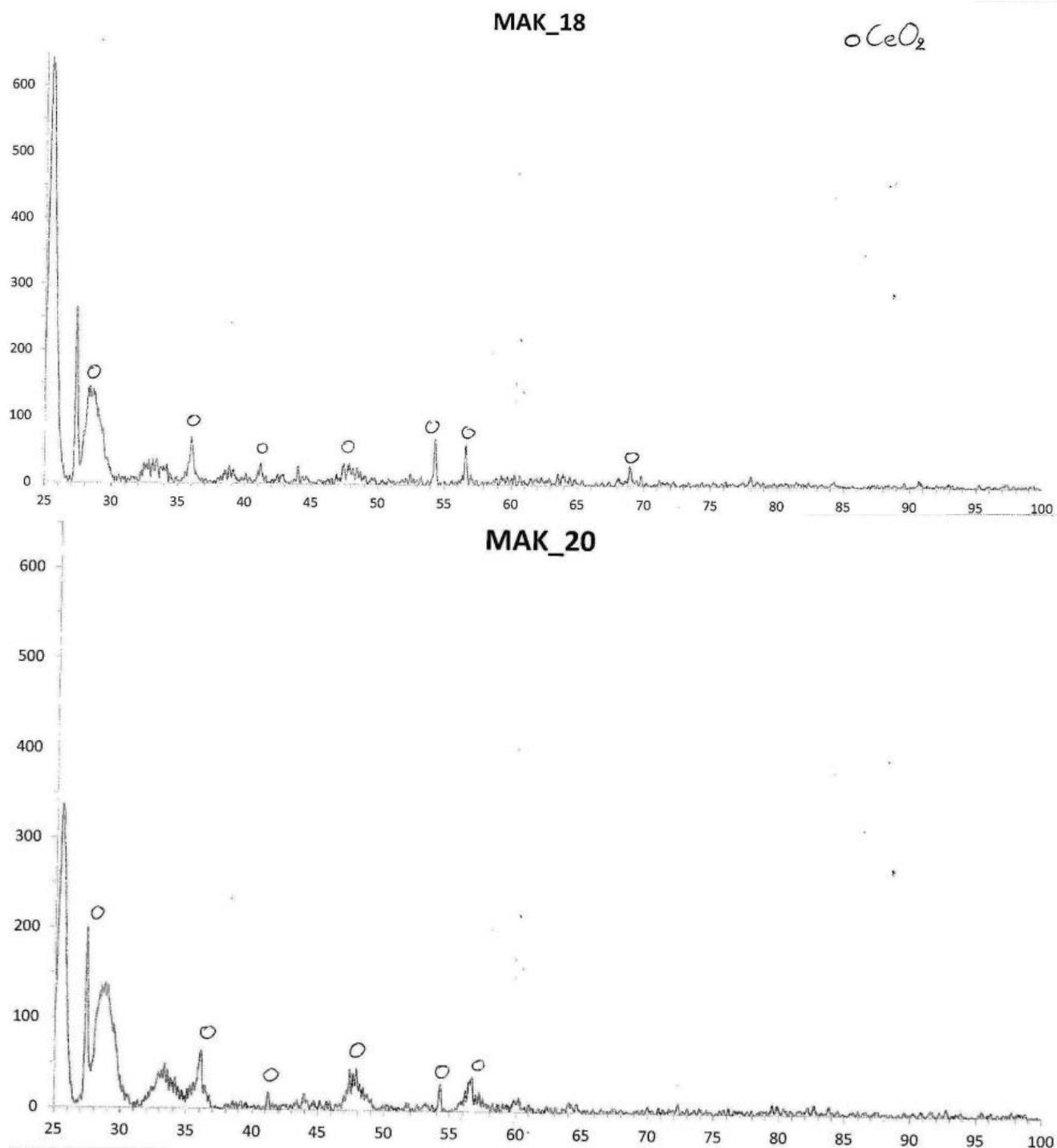
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη καυστήρα θέρμανσης ο καλύτερος καταλύτης (MAK\_31) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 615°C στους 425°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 190°C)

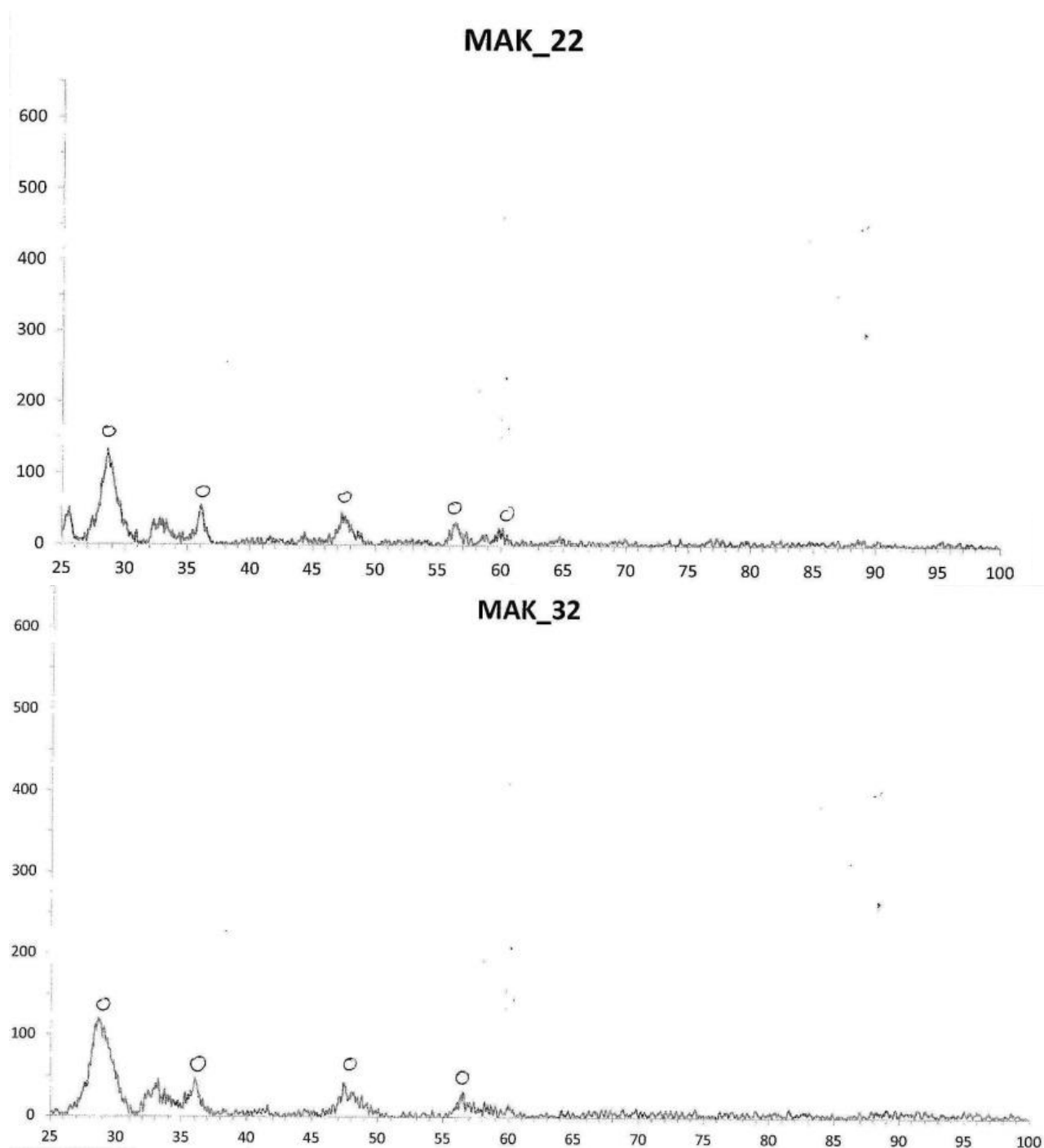
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη νίζελ κίνησης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_17) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 600°C στους 445°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 155°C).

### 3.5 Σειρά 5<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις 6.52gr Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 2.52gr Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, % Γλυκίνη

#### 3.5.1 XRD-Αντιδράσεις

Στο *table B3-5* παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD των δειγμάτων MAK\_18, MAK\_20, MAK\_22 και 32.





**Table B3-5:** Διαγράμματα XRD Σειράς 5<sup>ης</sup>

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με XRD:

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 1/2\text{O}_2$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 11/4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$



### 3.5.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)

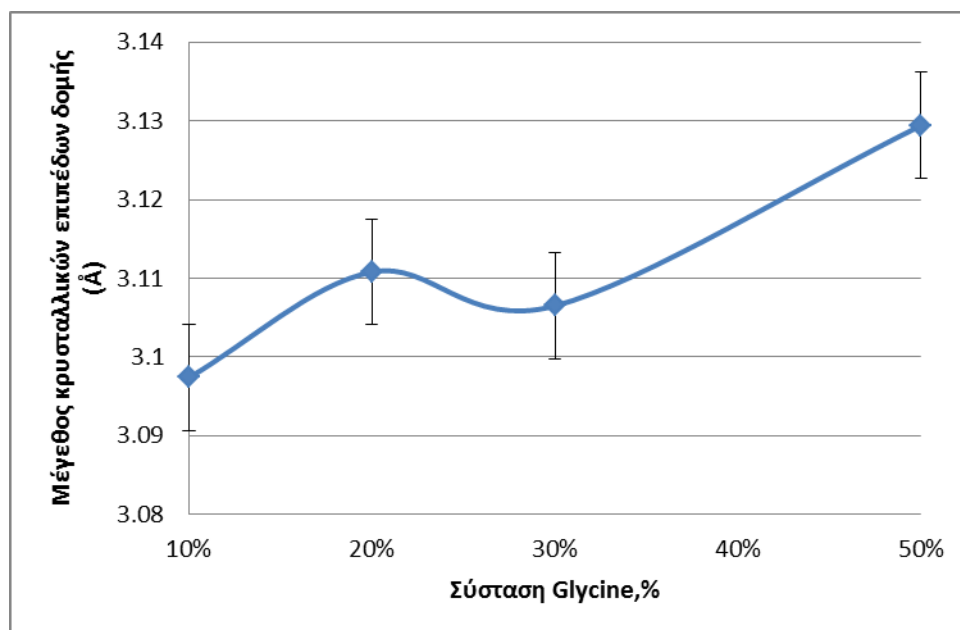
Στον Πίνακα B3-13 υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d - Νόμος του Bragg:  $n\lambda=2d\sin\theta$ ) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D - Εξίσωση του Scherrer:  $D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$ ) σε σχέση με την σύσταση γλυκίνης (κορυφή 1 1 1 CeO<sub>2</sub> στο XRD) ενώ στα Διαγράμματα B3-29 και B3-30 παρουσιάζονται σχηματικά αυτές οι μεταβολές.

Στα Διαγράμματα B3-31 και B3-32 παρουσιάζεται σχηματικά η επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα και στα Διαγράμματα B3-33 και B3-34 παρουσιάζεται σχηματικά η ενδεχόμενη επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα.

Σημείωση: στην εφαρμογή του νόμου του Bragg και της εξίσωσης του Scherrer  $n=1$ ,  $\lambda=1.5408 \text{ \AA}$  (μήκος λυχνίας),  $K=0,89$  (σταθερά του Scherrer) και  $\beta$  το πλάτος στο μέσο ύψος της μεγαλύτερης κορυφής στο XRD.

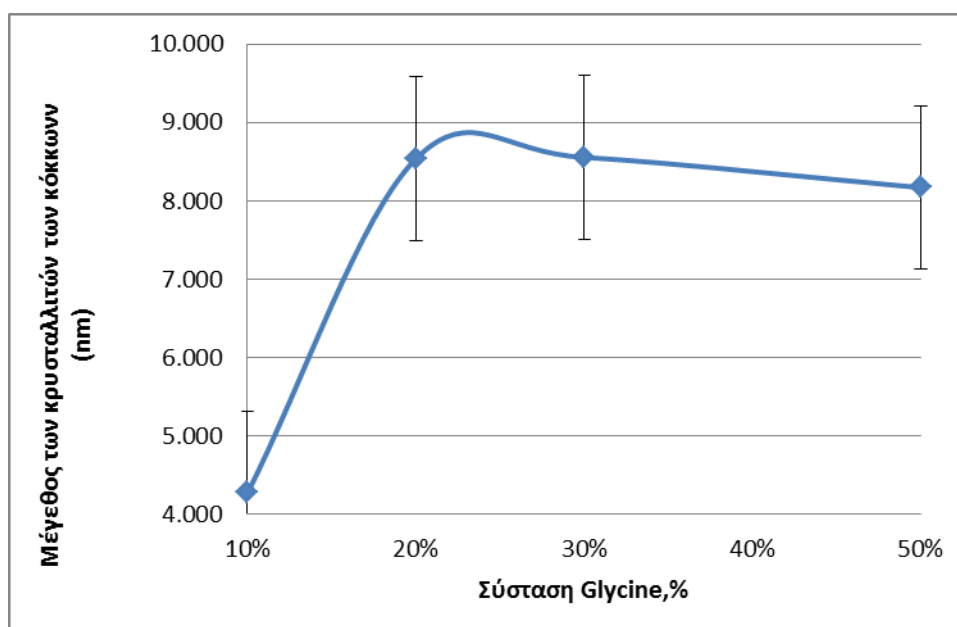
κορυφή	5η Σειρά				
	d (Å)	D (nm)	Tinit Αιθάλης Θέρμανσης ( °C)	Tinit Αιθάλης Diesel ( °C)	Σύσταση %Glycine
1 1 1 CeO <sub>2</sub>					
ΜΑΚ_32	3.0974	4.278	534	480	10%
ΜΑΚ_18	3.1108	8.537	520	425	20%
ΜΑΚ_20	3.1065	8.555	530	430	30%
ΜΑΚ_22	3.1294	8.170	540	420	50%

**Πίνακας B3-13:** Μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) σε σχέση με την σύσταση γλυκίνης



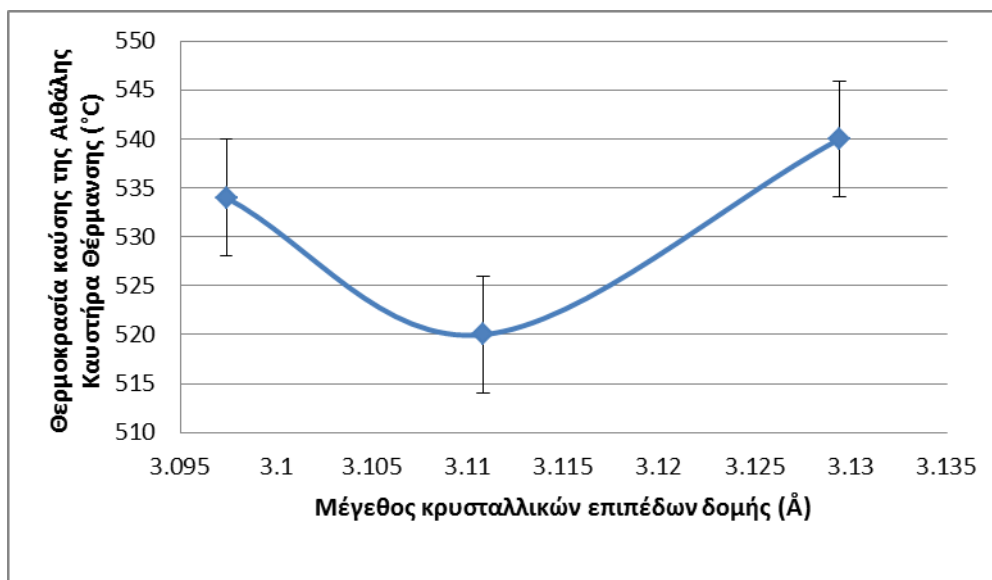
**Διάγραμμα B3-29:** Μεταβολή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) από την σύσταση γλυκίνης

- Κανονικά θα έπρεπε το ιόν  $Ce^{4+}$  (0.92 Å) να αντικαθίσταται από το ιόν  $Mn^{3+}$  (0,68 Å) και υπάρχει μείωση των κρυσταλλικών επιπέδων δομής. Εξαιτίας της αυξανόμενης σύστασης της γλυκίνης όμως και των έντονων εκρήξεων που δημιουργεί κατά την καύση, παρατηρούμε αύξηση των κρυσταλλικών επιπέδων δομής.

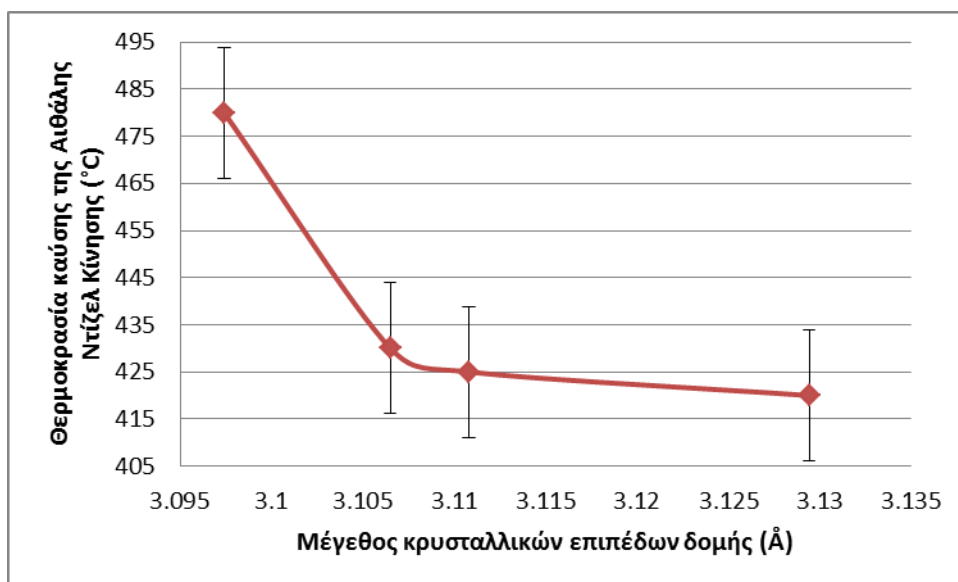


**Διάγραμμα B3-30:** Μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) από την σύσταση γλυκίνης

- Εξαιτίας της ύπαρξης της γλυκίνης και της έντονης αντίδρασης καύσης, λόγω της εξωθερμικής ενέργειας που αυτή προκαλεί, παρατηρούμε αρχικά την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων και άρα την εμφάνιση κρυσταλλικών μορφών στον καταλύτη και αργότερα την μείωση του, κατά την αύξηση της σύστασης της γλυκίνης.

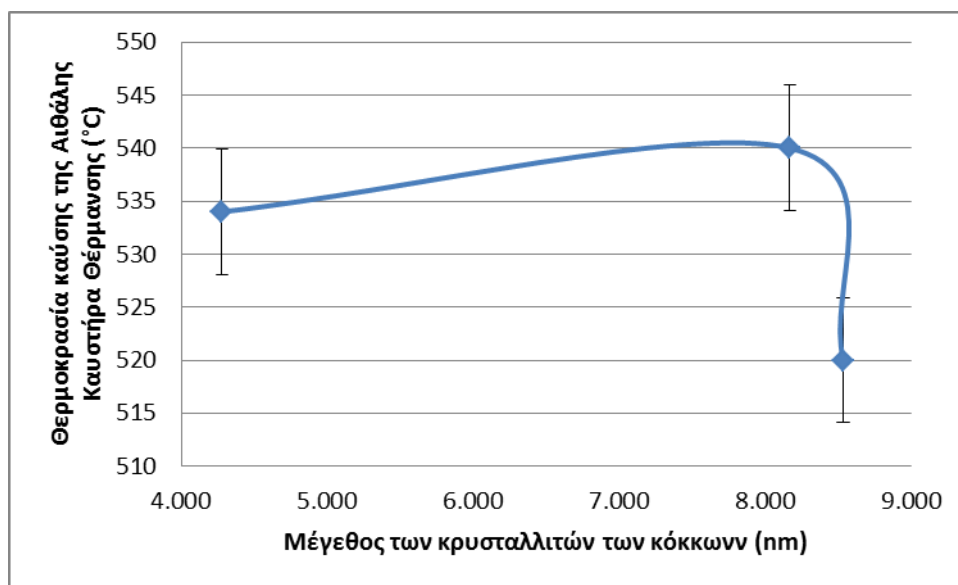


**Διάγραμμα Β3-31:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

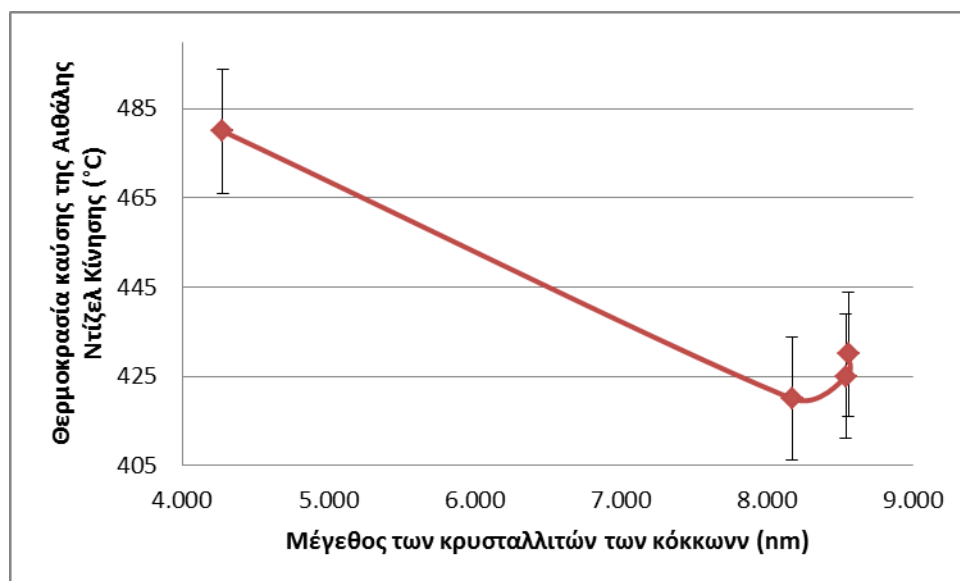


**Διάγραμμα Β3-32:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (520°C – ΜΑΚ\_18: 20% γλυκίνη) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d=3.1108 \text{ \AA}$ .
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης (420°C – ΜΑΚ\_22: 50% γλυκίνη) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d= 3.1294 \text{ \AA}$ .
- Το σημείο (3.1065,530) του Διαγράμματος Β3-31 θεωρείται σφάλμα και δεν λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχεδιασμό του διαγράμματος.
- Πολλά από τα προϊόντα της καύσης με γλυκίνη είναι καύσιμα και σε αυτές τις συνθήκες η ταχύτητα με την οποία κρύνει το δείγμα είναι πιο μεγάλη. Αυτό επηρεάζει την διεργασία αντικατάστασης του ιόντος  $\text{Ce}^{4+}$  από το  $\text{Mn}^{3+}$  και για αυτόν τον λόγο σε μεγάλα ποσοστά γλυκίνης η παραπάνω διεργασία δεν πραγματοποιείται. Έτσι εξηγείται η μεγαλύτερη τιμή του  $d$  για τον καταλύτη ΜΑΚ\_22 (50% γλυκίνη).



**Διάγραμμα Β3-33:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλικών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

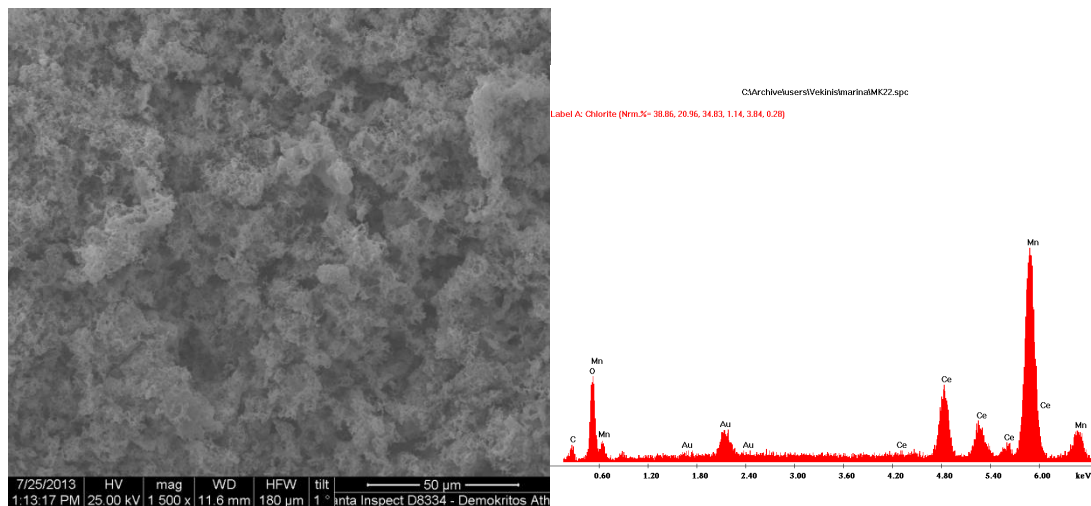


**Διάγραμμα Β3-34:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης νίτζελ κίνησης

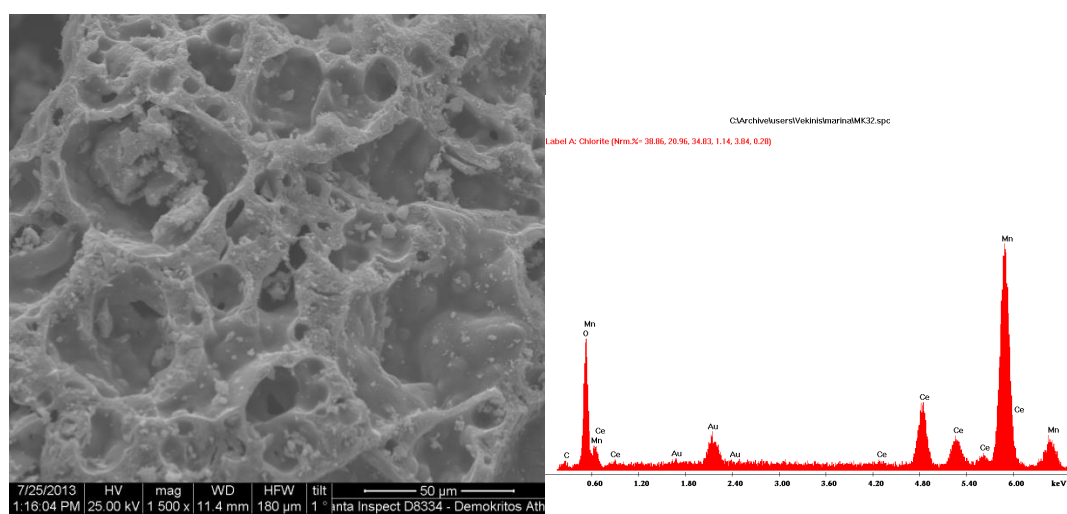
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης (520°C – ΜΑΚ\_18: 20% γλυκίνη) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων D= 8.537 nm.
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης νίτζελ κίνησης (420°C – ΜΑΚ\_22: 50% γλυκίνη) εμφανίζεται για μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων D= 8.170 nm.
- Το σημείο (8.555,530) του Διαγράμματος Β3-33 θεωρείται σφάλμα και δεν λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχεδιασμό του διαγράμματος.

### 3.5.2 SEM

Στα Σχήματα B3-9 και B3-10 παρατίθενται οι φωτογραφίες των καταλυτών MAK\_22 και MAK\_32 αντίστοιχα κατά την εξέτασή τους με το SEM.



**Σχήμα B3-9:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_22



**Σχήμα B3-10:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_32

**Σχόλιο:** Το EDAX των SEM μετρήσεων των δειγμάτων επιβεβαιώνει την ύπαρξη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν με το XRD. Τα προϊόντα ήταν σε μορφή νανομεγεθών κόκκων, για αυτό το λόγο δεν διακρίνεται κάποια κρυσταλλικότητα στα 50 μm στα οποία λαμβανόταν η μέτρηση από το SEM. Για να εμφανιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα σε αυτά τα προϊόντα πρέπει να γίνει μέτρηση TEM.

### 3.5.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης

#### 3.5.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης

Στον Πίνακα B3-14 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης.

Δείγμα	Σύσταση	Tinit ( °C)	Tout ( °C)	ΔT
MAK_32	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 10%-0,904 gr	534	664	130
MAK_18	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 20%-1,808 gr	520	640	120
MAK_20	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 30%-2,71 gr	530	640	110
MAK_22	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 50%-4,52 gr	540	670	130

**Πίνακας B3-14:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης ανήκει στον καταλύτη **MAK\_18**.

#### 3.5.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης

Στον Πίνακα B3-15 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης.

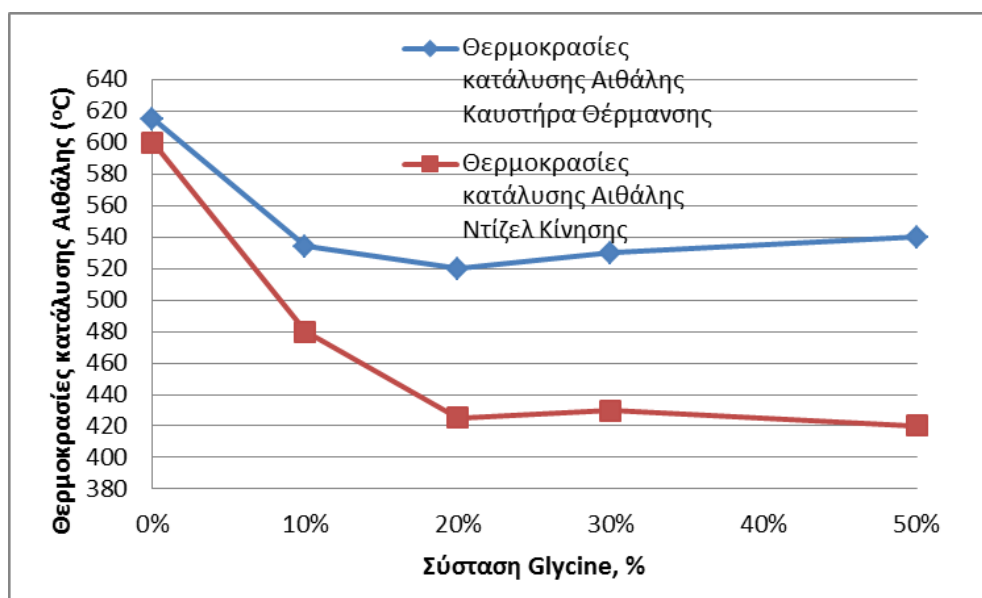
Δείγμα	Σύσταση	Tinit ( °C)	Tout ( °C)	ΔT
MAK_32	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 10%-0,904 gr	480	630	150
MAK_18	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 20%-1,808 gr	425	565	140
MAK_20	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 30%-2,71 gr	430	560	130
MAK_22	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 6,52 gr Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 2,52 gr Glycine 50%-4,52 gr	420	485	65

**Πίνακας B3-15:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ανήκει στον καταλύτη **MAK\_22**.

### 3.5.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης

Στο Διάγραμμα Β3-35 παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με την % σύσταση γλυκίνης για τους καταλύτες 5<sup>ης</sup> Σειράς.



**Διάγραμμα Β3-35:** Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με % σύσταση γλυκίνης (Σειρά 5<sup>η</sup>)

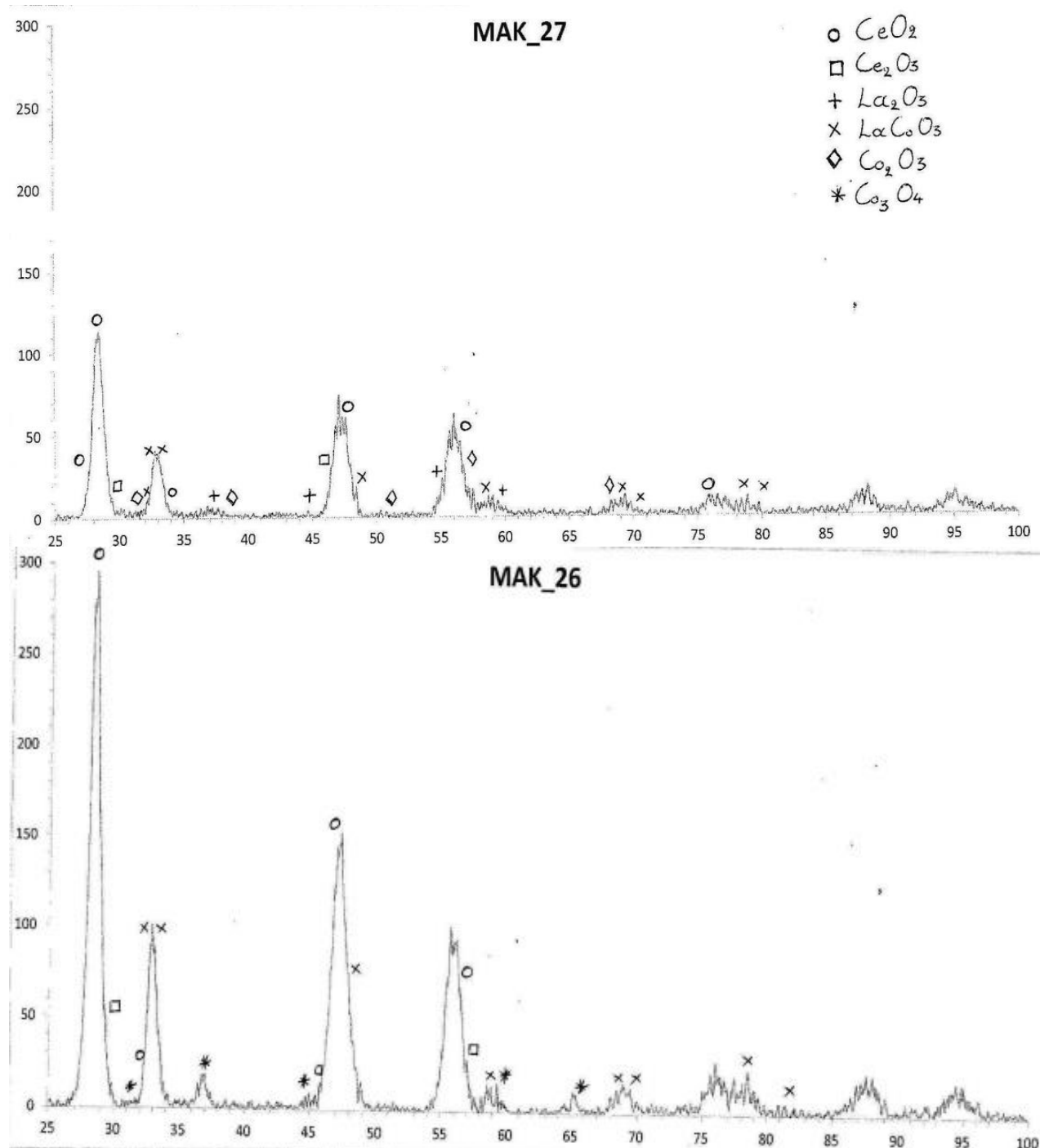
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη καυστήρα θέρμανσης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_18) μειώνει την θερμοκρασία οξειδωσης από τους 615°C στους 520°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 95°C)
- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη ντίζελ κίνησης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_22) μειώνει την θερμοκρασία οξειδωσης από τους 600°C στους 420°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 180°C).

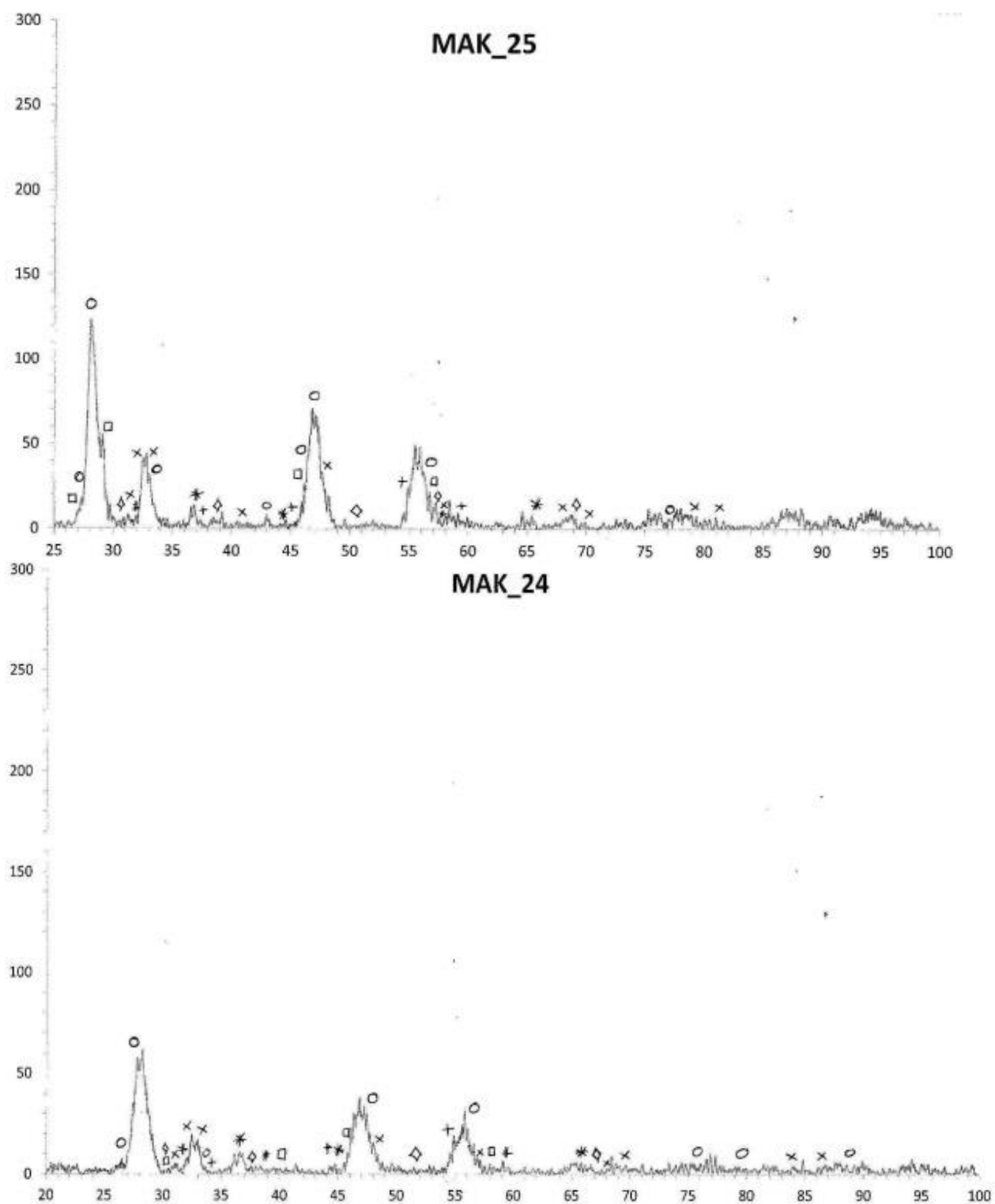


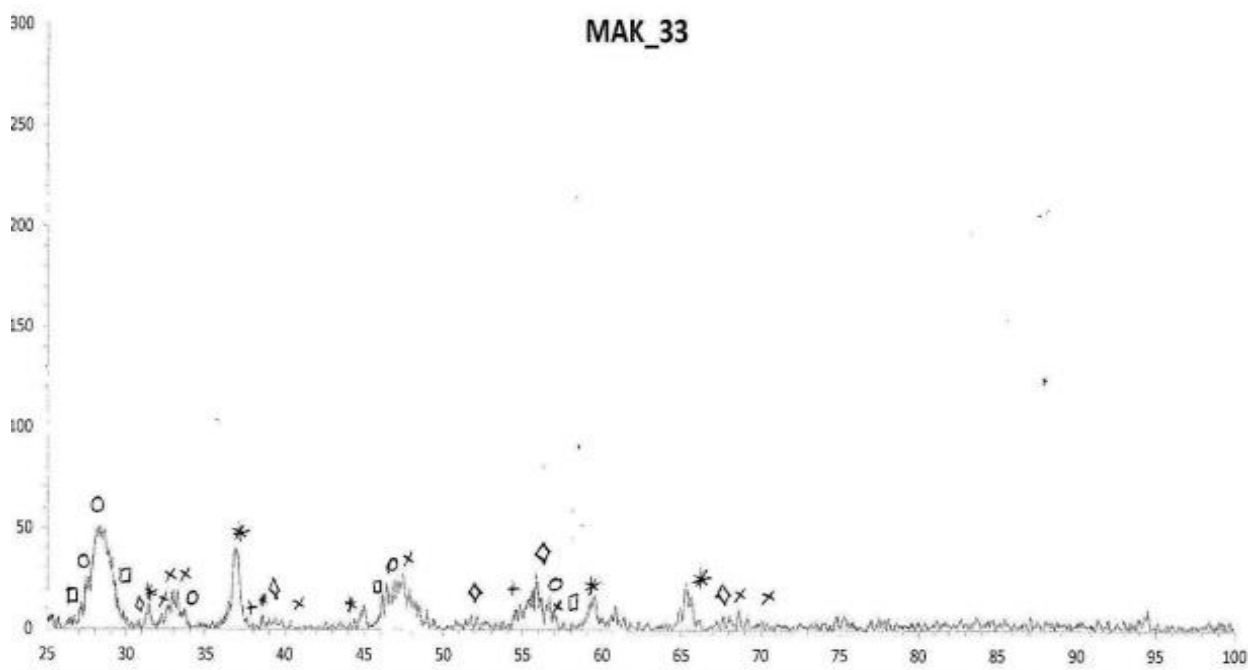
### 3.6 Σειρά 6<sup>η</sup>: Καταλύτες με βάση τις συστάσεις % $\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10% $\text{La}_2\text{O}_3$ , 40% Ουρία

#### 3.6.1 XRD-Αντιδράσεις

Στο *table B3-6* παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD των δειγμάτων MAK\_27, MAK\_26, MAK\_25, MAK\_24 και MAK\_33.







**Table B3-6:** Διαγράμματα XRD Σειράς 6<sup>ης</sup>

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με XRD:

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{LaCoO}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 1/2\text{O}_2$
- $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoO} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$
- $\text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3$
- $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$
- $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{LaCoO}_3 + 1/2\text{O}_2$
- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

### 3.6.1.1 Νόμος του Bragg (d) – Μέγεθος κρυσταλλιτών μέσα σε κόκκους (D)

Στον Πίνακα B3-16 υπολογίζεται το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d - Νόμος του Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D - Εξίσωση του Scherrer:  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ ) σε σχέση με την σύσταση  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (κορυφή 1 1 1  $\text{CeO}_2$  στο XRD) ενώ στα Διαγράμματα B3-36 και B3-37 παρουσιάζονται σχηματικά αυτές οι μεταβολές.

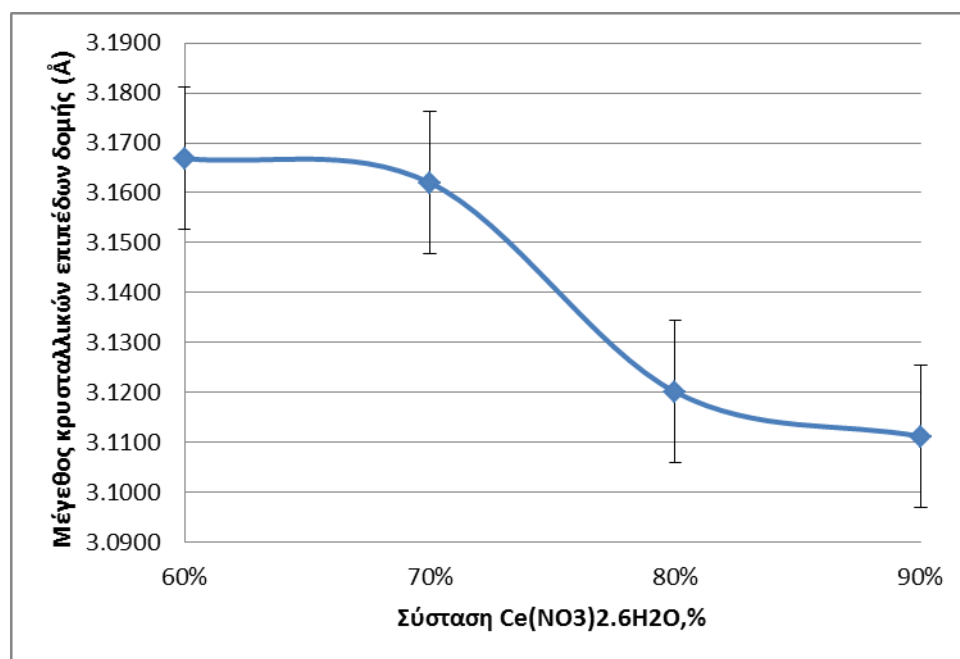
Στα Διαγράμματα B3-38 και B3-39 παρουσιάζεται σχηματικά η επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα και στα

Διαγράμματα B3-40 και B3-41 παρουσιάζεται σχηματικά η ενδεχόμενη επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης αντίστοιχα.

Σημείωση: στην εφαρμογή του νόμου του Bragg και της εξίσωσης του Scherrer  $n=1$ ,  $\lambda=1.5408 \text{ \AA}$  (μήκος λυχνίας),  $K=0,89$  (σταθερά του Scherrer) και  $\beta$  το πλάτος στο μέσο ύψος της μεγαλύτερης κορυφής στο XRD.

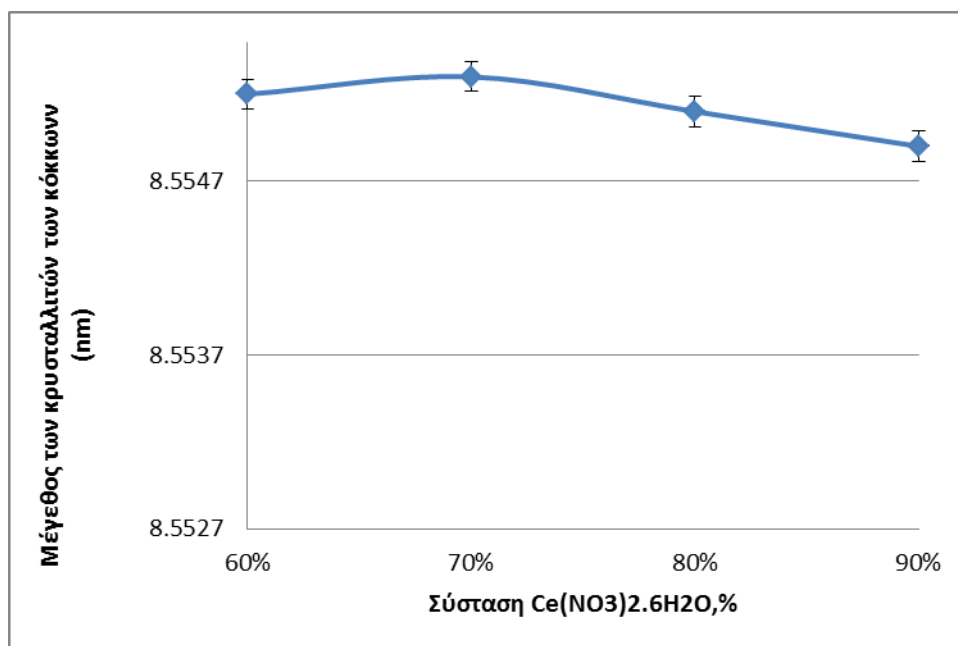
κορυφή	6η Σειρά				
	d (Å)	D (nm)	Τίτlit Αιθάλης Θέρμανσης ( °C)	Τίτlit Αιθάλης Diesel ( °C)	Σύσταση %Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
MAK_27	3.1112	8.5549	600	480	90%
MAK_26	3.1201	8.5551	540	534	80%
MAK_25	3.1620	8.5553	590	500	70%
MAK_24	3.1669	8.5552	530		60%
MAK_33	3.1694	8.5555		490	40%

**Πίνακας B3-16:** Μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) και μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) σε σχέση με την σύσταση Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O



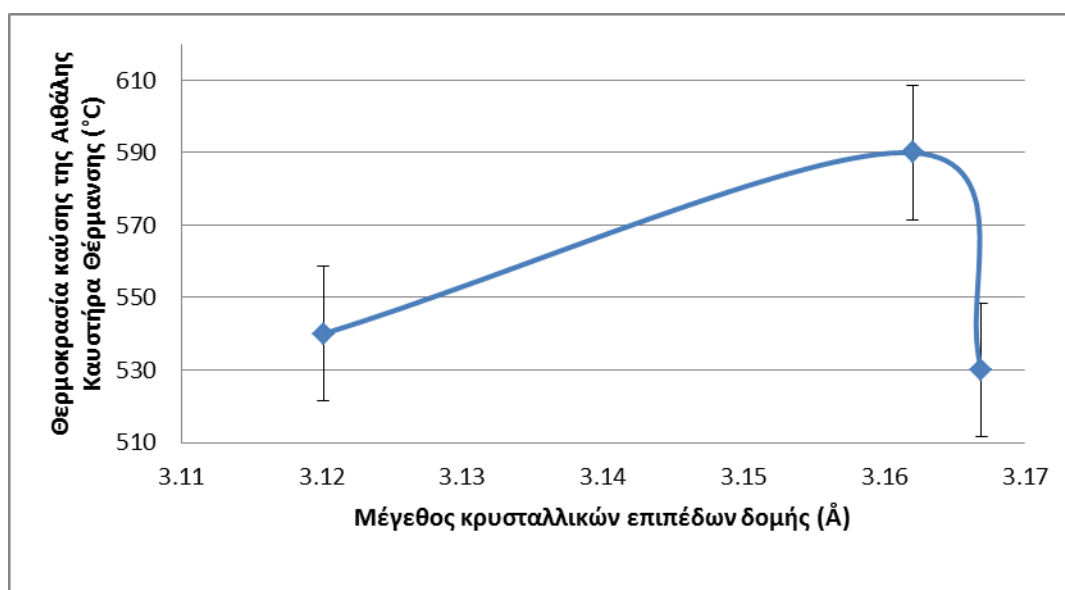
**Διάγραμμα B3-36:** Μεταβολή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) από την σύσταση Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

- Το ιόν Ce<sup>4+</sup> (0,92 Å) αντικαθίσταται από το ιόν Mn<sup>3+</sup> (0,68 Å) όσο αυξάνεται το ποσοστό του Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Για αυτό το λόγο μειώνεται το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής.

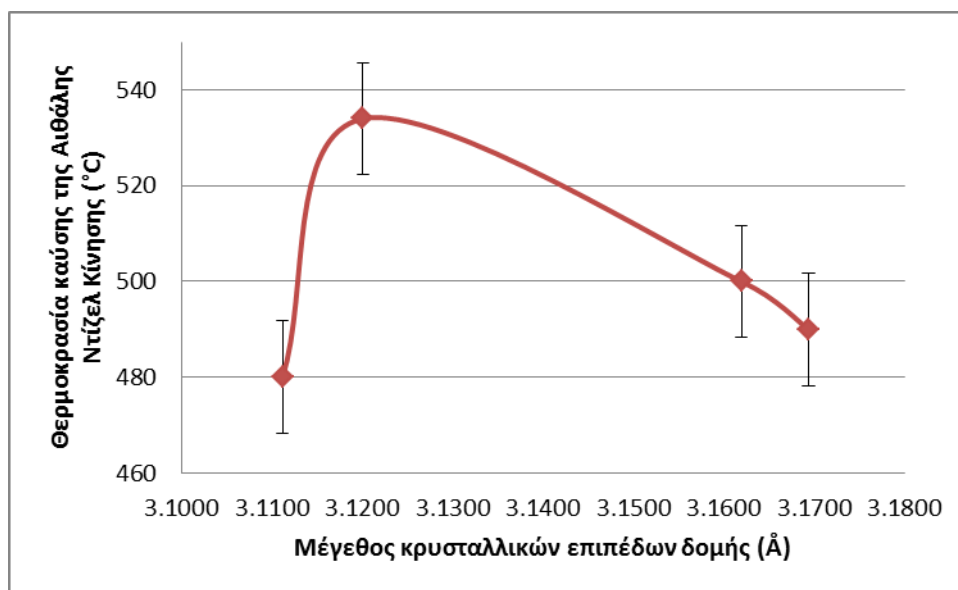


**Διάγραμμα B3-37:** Μεταβολή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) από την σύσταση  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

- Δεν υπάρχει καμία αξιοσημείωτη εξάρτηση της αύξησης της σύστασης του  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  σε σχέση με το μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων.

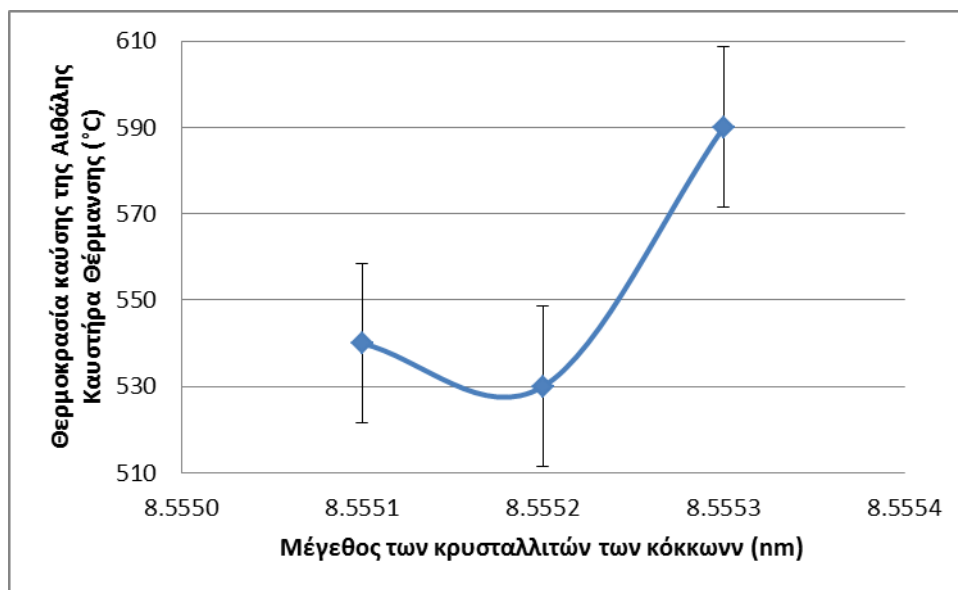


**Διάγραμμα B3-38:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

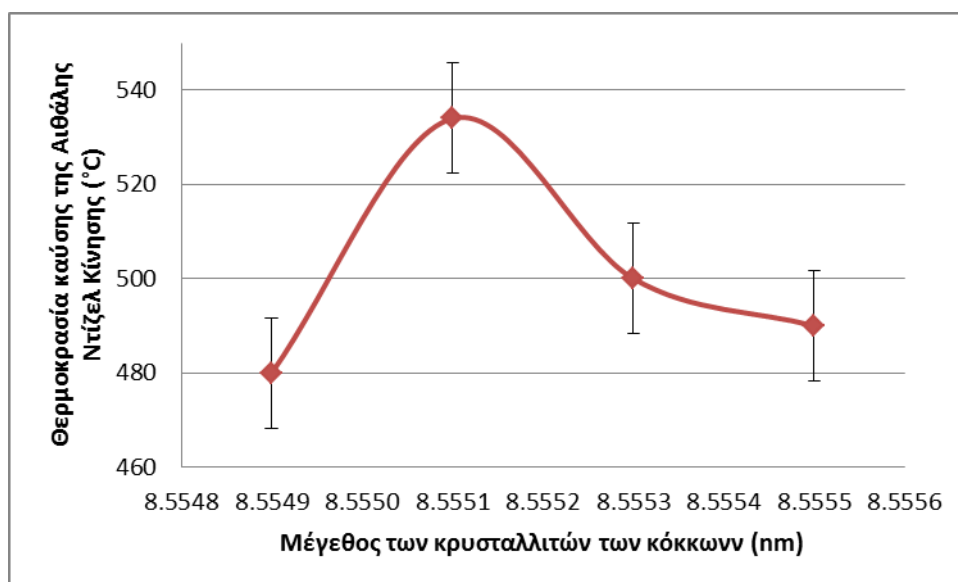


**Διάγραμμα B3-39:** Επιρροή των κρυσταλλικών επιπέδων δομής (d) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης

- Στο διάγραμμα XRD της σειράς (Table B3-6) οι μοναδικές καθαρές κορυφές που εμφανίζονται ήταν αυτές του  $\text{CeO}_2$ . Όμως στο διάγραμμα T(d) δεν παρατηρούμε εξάρτηση της θερμοκρασίας από τα κρυσταλλικά επίπεδα δομής. Αυτό σημαίνει ότι ο  $\text{CeO}_2$  καταλύτης αυτού του συστήματος δεν παίζει κανέναν καταλυτικό ρόλο.
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης ( $530^\circ\text{C}$  – MAK\_24: 60%  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d=3.1669 \text{ \AA}$ .
- Η καλύτερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ( $480^\circ\text{C}$  – MAK\_27: 90%  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) εμφανίζεται για μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων δομής  $d= 3.1112 \text{ \AA}$ .
- Στο Διάγραμμα B3-38 το σημείο (3.1112,600) θεωρείται σφάλμα και δεν λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχεδιασμό του διαγράμματος.



**Διάγραμμα B3-40:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

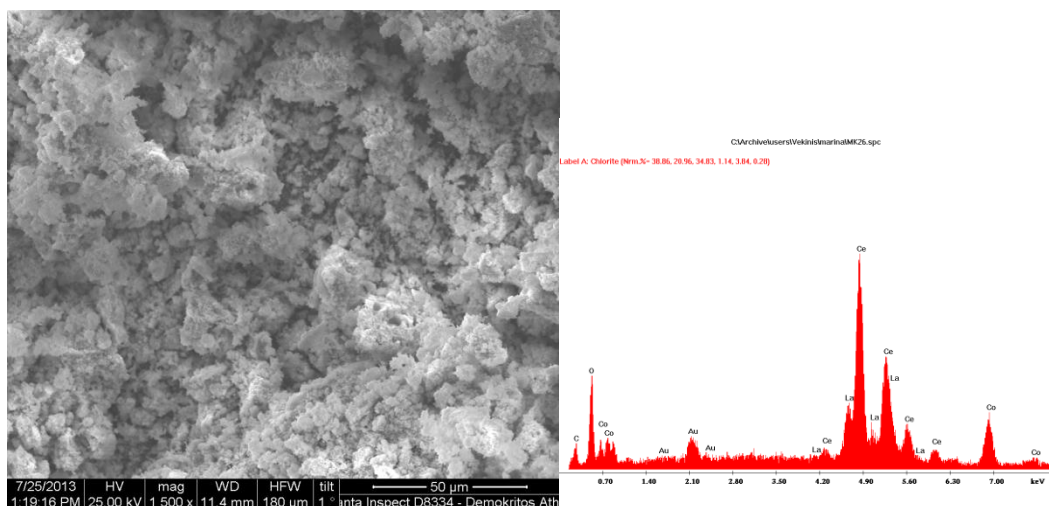


**Διάγραμμα B3-41:** Επιρροή του μεγέθους των κρυσταλλιτών των κόκκων (D) στις θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης ντίζελ

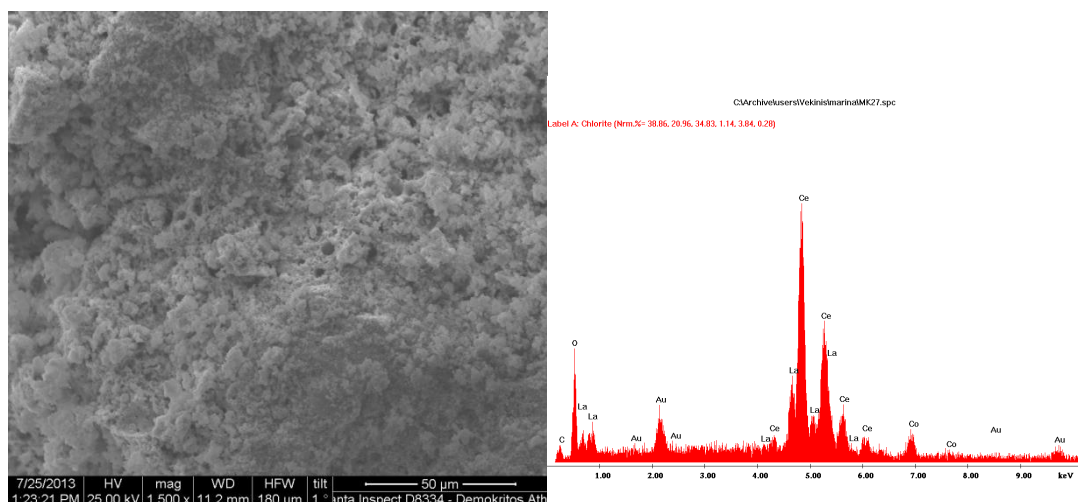
- Δεν υπάρχει καμία αξισημείωτη εξάρτηση της θερμοκρασίας καύσης των δύο ειδών αιθάλης από το μέγεθος των κρυσταλλιτών των κόκκων.

### 3.6.2 SEM

Στα Σχήματα B3-11 και B3-12 παρατίθενται οι φωτογραφίες των καταλυτών MAK\_26 και MAK\_27 αντίστοιχα κατά την εξέτασή τους με το SEM.



**Σχήμα B3-11:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_26



**Σχήμα B3-12:** Φωτογραφία SEM δείγματος MAK\_27

**Σχόλιο:** Το EDAX των SEM μετρήσεων των δειγμάτων επιβεβαιώνει την ύπαρξη των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν με το XRD. Τα προϊόντα ήταν σε μορφή νανομεγεθών κόκκων, για αυτό το λόγο δεν διακρίνεται κάποια κρυσταλλικότητα στα 50 μm στα οποία λαμβανόταν η μέτρηση από το SEM. Για να εμφανιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα σε αυτά τα προϊόντα πρέπει να γίνει μέτρηση TEM.



### 3.6.3 Θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης κατάλυσης

#### 3.6.3.1 Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης

Στον Πίνακα B3-17 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης.

Δείγμα	Σύσταση	Tinit (°C)	Tout (°C)	ΔT
ΜΑΚ_24	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	530	590	60
ΜΑΚ_25	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 30% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 70% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	590	650	60
ΜΑΚ_26	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 20% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 80% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	540	630	90
ΜΑΚ_27	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 90% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	600	650	50

**Πίνακας B3-17:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης ανήκει στον καταλύτη **ΜΑΚ\_24**.

#### 3.6.3.2 Αιθάλη ντίζελ κίνησης

Στον Πίνακα B3-18 παρατίθενται οι θερμοκρασίες αρχής και ολοκλήρωσης της οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης.

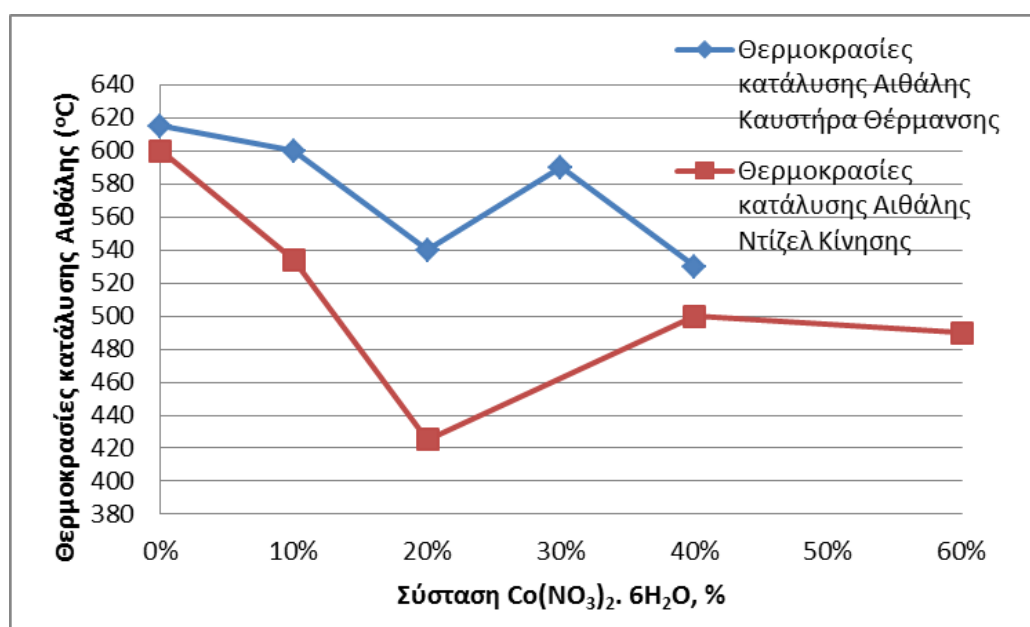
Δείγμα	Σύσταση	T <sub>init</sub> (°C)	T <sub>out</sub>	ΔT
ΜΑΚ_33	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 60% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 40% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	490	570	60
ΜΑΚ_24	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 40% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	500	560	60
ΜΑΚ_26	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 20% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 80% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	534	592	58
ΜΑΚ_27	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10% Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 90% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Urea 40%	480	540	60

**Πίνακας Β3-18:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης ντίζελ

- Η σύσταση καταλύτη με την καλύτερη θερμοκρασία οξείδωσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης ανήκει στον καταλύτη **ΜΑΚ\_27**.

### 3.6.3.3 Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης

Στο Διάγραμμα Β3-42 παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με την % σύσταση Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O για τους καταλύτες 6<sup>ης</sup> Σειράς.



**Διάγραμμα Β3-42:** Σύγκριση θερμοκρασιών κατάλυσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και αιθάλης ντίζελ σε σχέση με % σύσταση Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Σειρά 6<sup>η</sup>)

- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη καυστήρα θέρμανσης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_24) μειώνει την

θερμοκρασία οξείδωσης από τους 615°C στους 530°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 85°C)

- Συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες κατάλυσης με και χωρίς καταλύτες για την αιθάλη νίζελ κίνησης ο καλύτερος καταλύτης (ΜΑΚ\_27) μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης από τους 600°C στους 480°C (διαφορά θερμοκρασίας στους 120°C)

## 4. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

### 4.1 Σύγκριση οξείδωσης διαφορετικών ειδών αιθάλης σε σχέση με τον καλύτερο καταλύτη MAK\_11

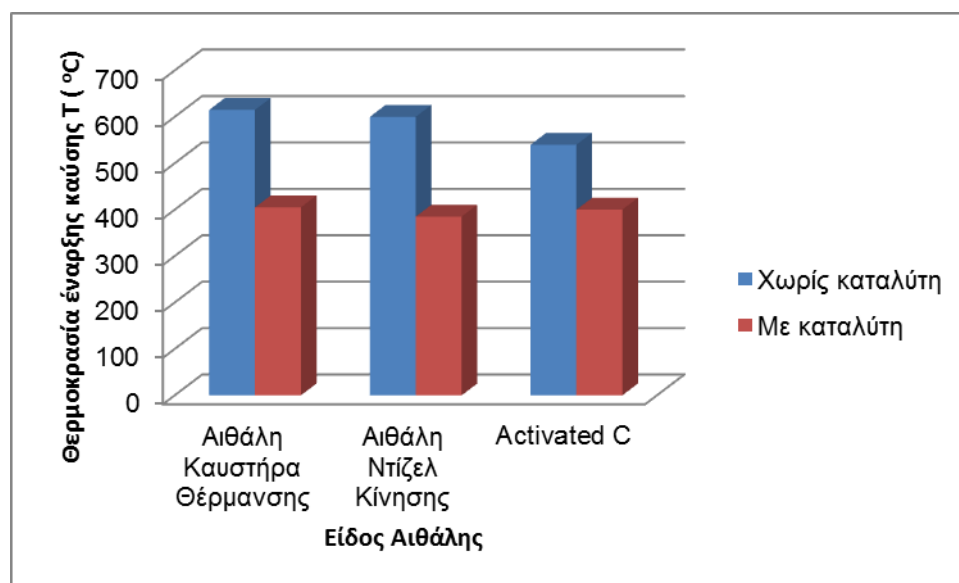
Υπενθυμίζεται η σύσταση του καταλύτη MAK\_11 της 3<sup>ης</sup> Σειράς συστάσεων: 40% CrO<sub>3</sub>, 60% Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O και 40% Ουρία.

Στον Πίνακα B4-1 παρατίθενται οι θερμοκρασίες οξείδωσης των διαφόρων ειδών αιθάλης με και χωρίς τον καταλύτη MAK\_11.

Οξείδωση Αιθάλης χωρίς καταλύτη		Οξείδωση Αιθάλης με καταλύτη	
Είδος Αιθάλης	T(°C)	Είδος Αιθάλης	T(°C)
Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης	615	Αιθάλη Καυστήρα Θέρμανσης	405
Αιθάλη Ντίζελ Κίνησης	600	Αιθάλη Ντίζελ Κίνησης	385
Activated C	540	Activated C	400

**Πίνακας B4-1:** Θερμοκρασίες οξείδωσης αιθάλης με και χωρίς τον καταλύτη MAK\_11

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το Διάγραμμα B4-1 σύγκρισης της οξείδωσης των διαφορετικών ειδών αιθάλης σε σχέση με τον καταλύτη MAK\_11.



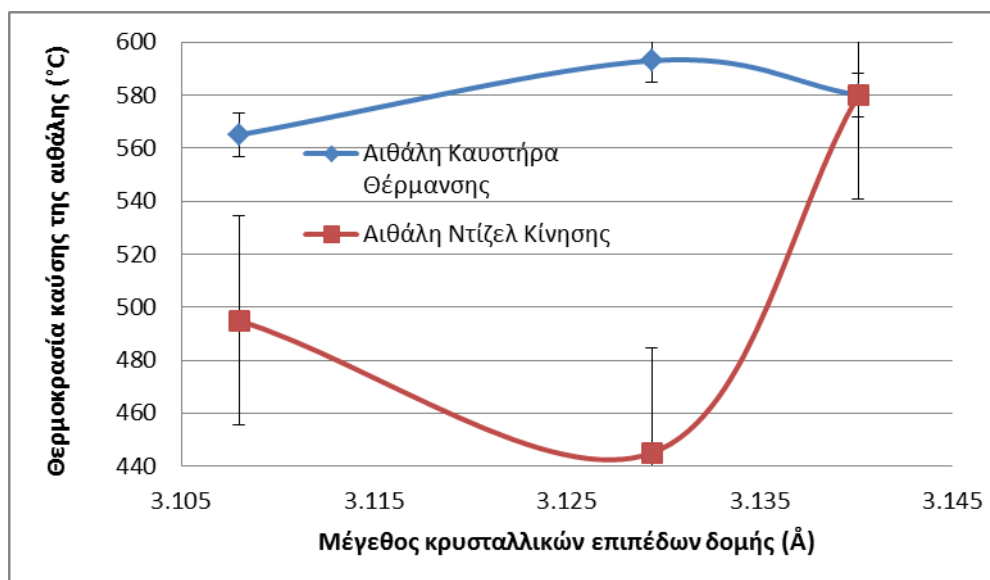
**Διάγραμμα B4-1:** Σύγκριση θερμοκρασιών οξείδωσης αιθάλης καυστήρα θέρμανσης, αιθάλης ντίζελ κίνησης και Activated C με και χωρίς τον καταλύτη MAK\_11

- Αξιοσημείωτο είναι ότι έγινε καταλυτική οξείδωση της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης σε θερμοκρασία μόνο 405°C, η οποία είναι 210°C χαμηλότερη από την θερμοκρασία καύσης της ίδιας αιθάλης χωρίς καταλύτες (615°C).

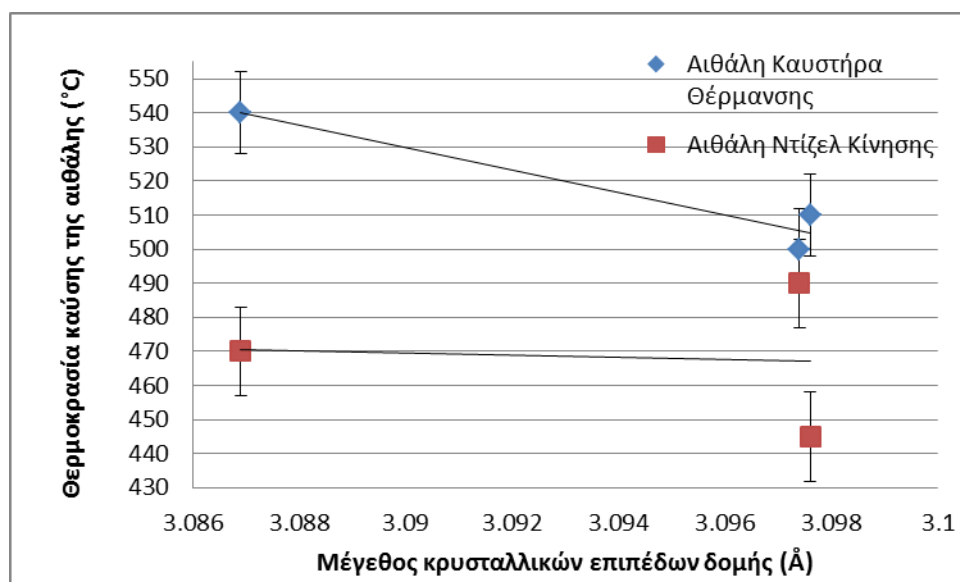
- Επίσης, έγινε καταλυτική οξείδωση της αιθάλης ντίζελ κίνησης σε θερμοκρασία μόνο 385°C, η οποία είναι κατά 215°C χαμηλότερη από την θερμοκρασία καύσης της ίδιας αιθάλης χωρίς καταλύτες (600°C).
- Τα πειράματα σχετικά με τον Activated C έγιναν για την διερεύνηση της αποδοτικότητας του καταλύτη σε άλλα είδη αιθάλης. Το αποτέλεσμα ήταν 140°C χαμηλότερη θερμοκρασία (400°C) οξείδωσης από την αρχική θερμοκρασία των 540°C.

## 4.2 Σύγκριση 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> Σειράς

Κατωτέρω παρατίθενται τα συγκριτικά *Διαγράμματα B4-2* και *B4-3* καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής για την 1<sup>η</sup> και την 2<sup>η</sup> Σειρά αντίστοιχα.



**Διάγραμμα B4-2:** Συγκριτικό διάγραμμα καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ σε σχέση με το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής για την 1<sup>η</sup> Σειρά



**Διάγραμμα B4-3:** Συγκριτικό διάγραμμα καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ σε σχέση με το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής για την 2<sup>η</sup> Σειρά

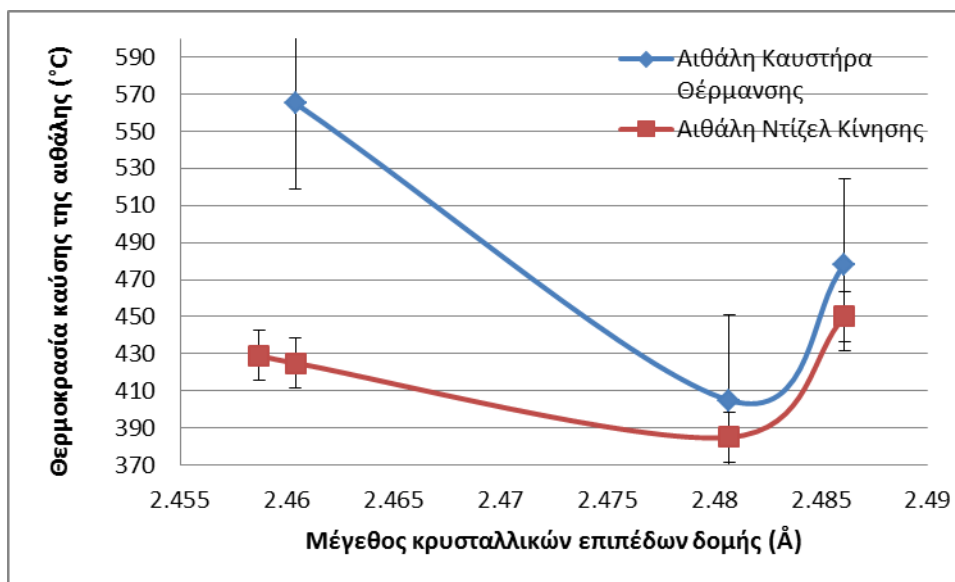
- Σε αυτές τις δύο σειρές έχουν χρησιμοποιηθεί καταλυτικά υλικά παρασκευασμένα από τις ίδιες ακριβώς συστάσεις  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και

$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  με μόνη διαφορά την προσθήκη του καυσίμου. Η 1<sup>η</sup> Σειρά έχει ως καύσιμο την ουρία ενώ η 2<sup>η</sup> την γλυκίνη.

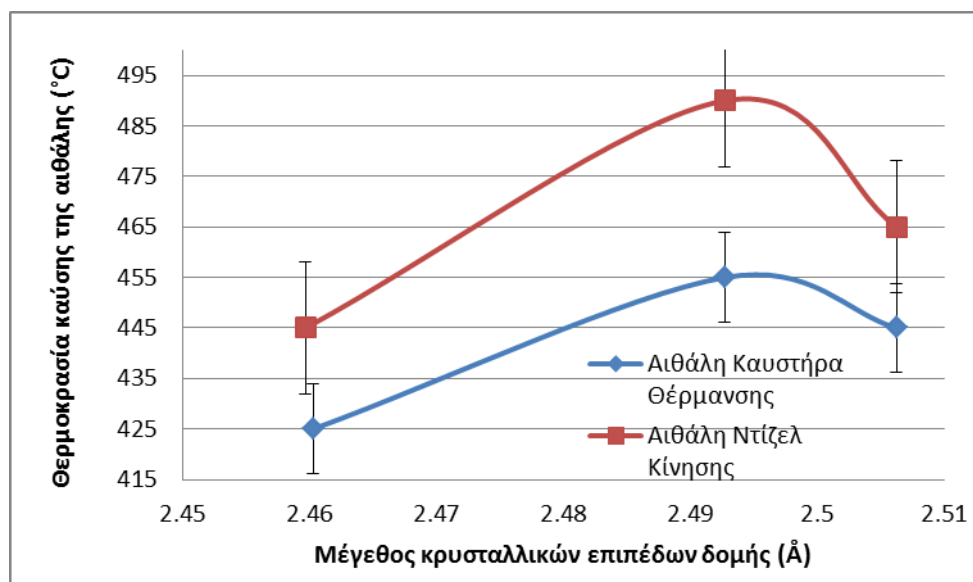
- Παρατηρούμε ότι και οι δύο σειρές παρουσιάζουν την ίδια χαμηλότερη θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης στους 445οC αλλά για διαφορετικές συστάσεις.
- Στην 1<sup>η</sup> Σειρά οι θερμοκρασίες καύσης της αιθάλης είναι γενικά ψηλότερες. Το πιο βασικό στοιχείο είναι η σύσταση των υλικών παρασκευής (όσο περισσότερο  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  υπάρχει στην αρχική σύσταση τόσο περισσότερα  $Mn^{3+}$  εισχωρούν στην κρυσταλλική δομή του  $Ce^{4+}$ .
- Στην 2<sup>η</sup> Σειρά την ευκολία της αντικατάστασης των παραπάνω ιόντων επηρεάζει η ενέργεια. Για να εισχωρήσει το  $Mn^{3+}$  στην κρυσταλλική δομή του  $Ce^{4+}$  απαιτείται αντιθέτως περισσότερη αρχική ποσότητα  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Αυτό συμβαίνει γιατί με την προσθήκη της γλυκίνης γίνονται αντιδράσεις με υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Η γλυκίνη παράγει περισσότερα αέρια κατά την καύση (παραγωγή καταλύτη), άρα αποδίδει λιγότερη θερμοκρασία κατά την καύση της αιθάλης. Αυτό σημαίνει ότι χρειάζεται λιγότερη ενέργεια κατά την παραγωγή του καταλύτη, δημιουργώντας υλικά με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και συνεπώς με καλύτερη καταλυτική δράση.

### 4.3 Σύγκριση 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> Σειράς

Κατωτέρω παρατίθενται τα συγκριτικά *Διαγράμματα B4-4* και *B4-5* καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής για την 1<sup>η</sup> και την 2<sup>η</sup> Σειρά αντίστοιχα.



**Διάγραμμα B4-4:** Συγκριτικό διάγραμμα καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής για την 3<sup>η</sup> Σειρά



**Διάγραμμα B4-5:** Συγκριτικό διάγραμμα καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης και της αιθάλης ντίζελ κίνησης σε σχέση με το μέγεθος των κρυσταλλικών επιπέδων δομής για την 4<sup>η</sup> Σειρά

- Πρόκειται για τις δύο πιο αποδοτικές σειρές καταλυτικά. Ο βασικός λόγος είναι η ύπαρξη του  $\text{CuCrO}_2$ , το οποίο όπως έχει αποδειχθεί από την έρευνα και την



βιβλιογραφία είναι αποδοτικός καταλύτης. Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι οι καλύτεροι καταλύτες από τις σειρές που μελετήθηκαν έχουν μέγεθος κρυσταλλικών επιπέδων περίπου  $d=2.46 - 2.48 \text{ \AA}$ .

- Η διαφορά στις θερμοκρασίες κατάλυσης της αιθάλης στις παραπάνω σειρές εξηγείται από το K που υπάρχει στις αρχικές συστάσεις της 4<sup>ης</sup> Σειράς. Το K κατεβάζει την δραστικότητα του καταλύτη επειδή παράγει το K<sub>2</sub>O το οποίο μπλοκάρει τα ενεργά κέντρα του καταλύτη CuCrO<sub>2</sub> [1].
- Στο Διάγραμμα B3-5 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία καύσης της αιθάλης ντίζελ κίνησης είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία καύσης της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης. Κανονικά η αιθάλη καυστήρα θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε περιέχει λιγότερες ακόρεστες ενώσεις από την αιθάλη ντίζελ κίνησης γεγονός που σημαίνει ότι απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να σπάσουν οι δεσμοί αυτών των ενώσεων. Στην περίπτωση όμως της 4<sup>ης</sup> Σειράς υπάρχει κάποια φάση στην σύνθεση του καταλύτη που σπάει ευκολότερα τους δεσμούς της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης.

#### 4.4 Βιβλιογραφία

1. G Xanthopoulou, "Oxidative dehydrodimerization of methane using manganese based catalysts made by self-propagating high-temperature combustion synthesis", Chemical Engineering and Technology, 24(2001)10, 1025-1034.

## **5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στην παρούσα ερευνητική διπλωματική εργασία μελετήθηκαν 6 συστήματα καταλυτικών υλικών με διαφορετικές αρχικές συστάσεις βασισμένες στο Ce, το Mn, το Cu, το Cr, το K και το Co. Τα υλικά παράχθηκαν με την πρωτοπόρα μέθοδο σύνθεσης Καύσης Διαλύματος (SC) σε θερμοκρασίες προθέρμανσης 500°C.

Η μελέτη της δομής των παραγόμενων κεραμικών υλικών απέδειξε την ύπαρξη σημειακών ατελειών, ιδιότητα απαραίτητη για την περαιτέρω μελέτη της καταλυτικής τους δράσης. Οι ατέλειες στη δομή είναι κέντρα καταλυτικής δραστηριότητας, έτσι το παραγόμενο υλικό δε χρειάζεται τόσο μεγάλη ειδική επιφάνεια όση σε συμβατικούς καταλύτες για να προκύψει το ίδιο αποτέλεσμα. Για την επιβεβαίωση ύπαρξης των στοιχείων που αναγνωρίστηκαν στην μέτρηση του XRD, ακολούθησε μέτρηση με ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Ο καταλυτικός έλεγχος των υλικών έγινε μέσα σε έναν αντιδραστήρα με τη χρήση ενός μίγματος από 0,1 gr αιθάλης + και 0,3 gr κονιοποιημένου καταλύτη (< 20μm). Προκειμένου να υπάρχει το απαραίτητο για την οξείδωση οξυγόνο, η παροχή αέρα ρυθμίστηκε περίπου στους 600 ml/min και ο ρυθμός θέρμανσης περίπου στους 10°C/min.

Τα αποτελέσματα της σειράς με αρχικά αντιδρώντα CrO<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O και ουρία ήταν τα καλύτερα με οξείδωση της αιθάλης καυστήρα θέρμανσης σε θερμοκρασία μόνο 405°C (210°C χαμηλότερη από την θερμοκρασία καύσης της ίδιας αιθάλης χωρίς καταλύτες). Επίσης, στην παραπάνω σειρά προέκυψε καταλυτική οξείδωση της αιθάλης ντίζελ κίνησης σε θερμοκρασία μόνο 385°C (215°C χαμηλότερη από την θερμοκρασία καύσης της ίδιας αιθάλης χωρίς καταλύτες).

## **6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

Η μελέτη αυτή οδήγησε σε περαιτέρω προβληματισμούς για μελλοντική έρευνα, που θα έχει σχέση με :

- Παραγωγή νέων καταλυτών και νέων συστάσεων με την μέθοδο SCS
- Έλεγχος με περισσότερες μεθόδους ανάλυσης (ποροσιμετρία, selectivity, BET, FTIR) στις πετυχημένες συστάσεις.
- Έλεγχος κατάλυσης σε σχέση με την επαφή του καταλύτη με την αιθάλη (tight and loose contact με αιθάλη).
- Εφαρμογή και έλεγχος αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων σε σύστημα προσομοίωσης παραγωγής της αιθάλης (ροή καυσαερίου) μηχανής εσωτερικής καύσης ντίζελ.
- Σύγκριση με χρησιμοποιούμενους καταλύτες (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) στα ίδια είδη αιθάλης