



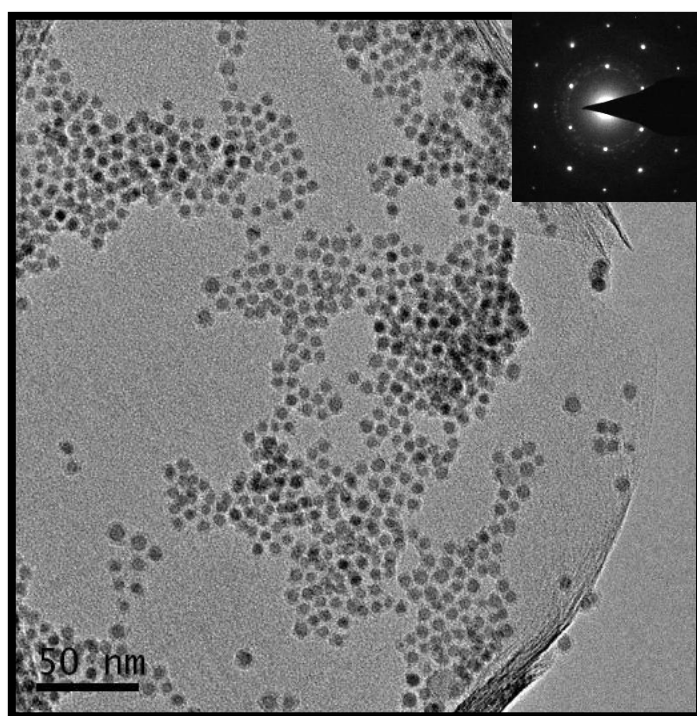
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ & ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΩΝ Ni₂P / ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΓΙΑ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Θωμάς Ι. Καραγιάννης

Επιβλέπουσα: Καθηγήτρια ΕΜΠ, Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη

Αθήνα, Φεβρουάριος 2016

Η εικόνα που χρησιμοποιείται στο εξώφυλλο έχει ληφθεί και επεξεργαστεί από τον Δρ. Μάριο Σ. Κατσιώτη και χρησιμοποιείται με την άδεια του.

Στην οικογένειά μου

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	vi
Abstract.....	vii
Πρόλογος.....	viii
Αλφαβητική Λίστα Αγγλικών Όρων.....	ix
1 Θεωρητικό Μέρος.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Η Διεργασία της Υδρογονοαποθείωσης.....	2
1.2.1 Περιγραφή Χημικών Αντιδράσεων.....	2
1.2.2 Περιγραφή Διεργασίας Διυλιστηρίου.....	7
1.3 Οι Καταλύτες Υδρογονοαποθείωσης.....	12
1.3.1 Εισαγωγή.....	12
1.3.2 Η Ενεργοποίηση των Καταλυτών.....	13
1.3.3 Ο Ρόλος του Νικελίου και του Κοβαλτίου.....	14
1.3.4 Εμπορικοί Καταλύτες.....	15
1.3.5 Καταλύτες με Άλλα Υποστρώματα.....	18
1.3.6 Καταλύτες με Υποστρώματα Άνθρακα.....	19
1.4 Τα Φωσφίδια του Νικελίου ως Καταλύτες Υδρογονοαποθείωσης.....	20
1.4.1 Εισαγωγή στα Φωσφίδια Μετάλλων Μεταπτώσεως.....	20
1.4.2 Τα Φωσφίδια του Νικελίου (Ni ₂ P).....	23
1.4.3 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Διάφορες Προσμίξεις.....	28
1.4.4 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Υπόστρωμα γ-Αλούμινας.....	32
1.4.5 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Πυριτικά Υποστρώματα.....	33
1.4.6 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Υποστρώματα Άνθρακα.....	36
1.4.7 Το Φωσφίδιο του Νικελίου σε Υπόστρωμα Γραφενίου.....	37
1.5 Σύνοψη Θεωρητικού Μέρους.....	45
2 Πειραματικό μέρος.....	48
2.1 Εισαγωγή.....	48
2.2 Περιγραφή του Συστήματος του Αντιδραστήρα.....	48
2.3 Προετοιμασία Διαλύματος.....	50
2.4 Προετοιμασία Καταλύτη.....	50
2.5 Η Πειραματική Διαδικασία.....	51
2.5.1 Η Πειραματική Διαδικασία Υδρογονοαποθείωσης.....	51
2.5.2 Ο Χειρισμός Δειγμάτων μετά την Αντίδραση.....	53

2.6	Ο Προσδιορισμός της Συγκέντρωσης με τη χρήση Αέριας Χρωματογραφίας	53
2.7	Το Πείραμα του Δείγματος Αναφοράς	55
2.8	Η Βαθμονόμηση του Συστήματος.....	56
3	Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	56
3.1	Το Πείραμα του Δείγματος Αναφοράς	56
3.2	Βαθμονόμηση	57
3.3	Ο Χαρακτηρισμός Καταλυτών Ni ₂ P/RGO μετά τη Σύνθεση.....	58
3.4	Αποτελέσματα Αντίδρασης Υδρογονοαποθείωσης	61
3.4.1	Καταλύτες χωρίς Υπόστρωμα	61
3.4.2	Καταλύτες Ni ₂ P σε Ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου.....	63
3.4.3	Σύγκριση των Καταλυτών Υδρογονοαποθείωσης	67
3.5	Χαρακτηρισμός Καταλυτών μετά τη Δεύτερη Αντίδραση Υδρογονοαποθείωσης.....	68
4	Συμπεράσματα.....	71
5	Βιβλιογραφία	73

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας Διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η δυνατότητα υδρογονοαποθείωσης μίας σειράς καινοτόμων νανοκαταλυτών με βάση το φωσφίδιο του νικελίου. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν, αποτελούνταν από νανοσωματίδια φωσφιδίων του νικελίου (Nickel Phosphide-Ni₂P) εναποτιθέμενα πάνω σε υπόστρωμα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (Reduced Graphene Oxide-RGO) σε διαφορετικά ποσοστά ενεργής φάσης κατά τη σύνθεση. Οι ενεργότητες των καταλυτών στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης καθορίστηκαν ως προς τη δυνατότητά τους να διασπάσουν το μόριο του διβενζοθειοφαινίου (Dibenzothiophene-DBT), ένα από τα πιο αντιπροσωπευτικά συμπλέγματα θείου όσον αφορά τη βιομηχανία πετρελαίου, που παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στη διάσπαση. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε και μια σειρά δευτερευόντων πειραμάτων στις ίδιες συνθήκες, χρησιμοποιώντας το συμβατικό καταλύτη του δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (Molybdenum Disulfide-MoS₂), αλλά και άλλους καταλύτες φωσφιδίων του νικελίου χωρίς υπόστρωμα. Όλες οι πειραματικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα στον ίδιο αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και οι μετρήσεις, που προσέφεραν τα προς μελέτη αποτελέσματα, προήλθαν από την ανάλυση των διαλυμάτων με αέριο χρωματογράφο, εξοπλισμένο με ανιχνευτή χημειοφωταύγειας θείου. Για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών πριν και μετά την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της Μικροσκοπίας Διέλευσης Ηλεκτρονίων (Transmission Electron Microscopy, TEM) και της Περίθλασης Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD). Η καταλυτική συμπεριφορά όλων των καταλυτικών υλικών αξιολογήθηκε και διαπιστώθηκε η άμεση σχέση μεταξύ της καταλυτικής δράσης και του μεγέθους των σωματιδίων του φωσφιδίου του νικελίου. Επιπροσθέτως, βρέθηκε ότι η χρήση του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ως υπόστρωμα βελτιώνει σημαντικά την απόδοση των νανοσωματιδίων του φωσφιδίου του νικελίου στη διάσπαση του διβενζοθειοφαινίου. Συγκεκριμένα, η χρήση του γραφενίου οδήγησε σε σημαντική μείωση των φαινομένων πυροσυσσωμάτωσης (sintering), των νανοσωματιδίων, ενώ ταυτόχρονα βελτίωσε την δυνατότητα της καταλυτικής διάσπασης, πιθανότατα λόγω των γνωστών ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων που είναι συνδεδεμένες με τις ενώσεις του γραφενίου. Στη συνέχεια αυτής της εργασίας περιγράφεται η πειραματική διαδικασία και η ανάλυση των αποτελεσμάτων, σε συγκεντρωτικά διαγράμματα και εικόνες που οδήγησαν στα παραπάνω συμπεράσματα.

Abstract

The focus of this thesis is the synthesis and characterization of novel nickel phosphide nanocatalysts (Ni_2P) deposited on reduced graphene oxide (RGO) with application for hydrodesulfurization processes (HDS). Following successful synthesis of unsupported nanoparticles, the most active phases were selected for deposition on RGO. The efficiency of the nano-engineered composites for HDS was established by measuring their capacity towards the catalytic decomposition of dibenzothiophene (DBT). DBT is considered to be one of the most refractory molecules for HDS processes, and an excellent representative of sulfurous compounds found in refinery feeds. All catalysts were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD) before and after hydrosulfurization testing. A batch reactor was used for the hydrosulfurization reaction under reductive atmosphere, while the decomposition of DBT was measured with a Gas Chromatographer equipped with Sulfur Chemiluminescence Detector (GC-SCD). Results were compared to the industrial standard catalyst of unsupported molybdenum disulfide (MoS_2) catalyst. The catalytic activity of all synthesized catalysts was found to be equal or better performing compared to MoS_2 , while valuable finds were obtained about the connection of Ni_2P particle size and RGO substrate with hydrodesulfurization ability. Specifically, reducing the particle size led to improved HDS performance. Most importantly, the positive effect of using RGO as a support on the removal of DBT was also identified. Catalysts supported on RGO exhibited higher catalytic activity even for low Ni_2P loadings, a fact that can be attributed to increased exposure of nanoparticles to the feed, in addition to charge transfer enhancement owed to the well-known electronic properties of graphene. Furthermore, the presence of RGO effectively prevented the sintering of nanoparticles, thus ensuring a stable catalytic behaviour for more than two testing cycles. Overall, the combined effect of optimized particle size and RGO loading resulted in producing a catalytic composite with high capacity for DBT decomposition and improved stability, a highly desirable candidate for industrial hydrodesulfurization processes.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί συνεργασία ανάμεσα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) και το Εργαστήριο Κατάλυσης του Τμήματος Χημικής Μηχανικής του Ινστιτούτου Πετρελαίου των Η.Α.Ε. (The Petroleum Institute, PI), όπου και πραγματοποιήθηκε το μεγαλύτερο τμήμα του πειραματικού μέρους. Η εργασία αυτή είναι το αποτέλεσμα άριστης συνεργασίας με την Δρ. Μπεάζη-Κατσιώτη Μαργαρίτα, Καθηγήτρια ΕΜΠ, και τον Δρ. Κατσιώτη Μάριο, Ερευνητικό Συνεργάτη στο PI. Ευχαριστώ θερμά και τους δύο για την καθοδήγηση και τις καταλυτικές συμβουλές που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, μέσω των οποίων κατάφερα να αποκτήσω ένα ώριμο τρόπο ερευνητικής σκέψης. Επιπλέον θα ήθελα να εκφράσω τι θερμές μου ευχαριστίες στον Δρ. Saeed Alhassan, Επικ. Καθηγητή PI, για την πολύτιμη καθοδήγησή του και τη μοναδική ευκαιρία που μου προσέφερε να εργαστώ ως μέλος της ερευνητικής του ομάδας στο PI. Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον Δρ. Βασίλειο Τζιτζιό, Ερευνητή στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, για τη μετάδοση των πολύτιμων γνώσεων και βοήθειας του, όπως και για την τελική σύνθεση του καταλυτικού συστήματος. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτρη Γουρνή, Καθηγητή στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, για τη σύνθεση και τη παροχή του υποστρώματος του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα μέλη της επιτροπής Δρ. Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ και Δρ. Καρώνη Δημήτρη, Αναπλ. Καθηγητή ΕΜΠ, για την υποστήριξη της παρούσας εργασίας.

Φεβρουάριος 2016

Θωμάς Ι. Καραγιάννης

Αλφαβητική Λίστα Αγγλικών Όρων

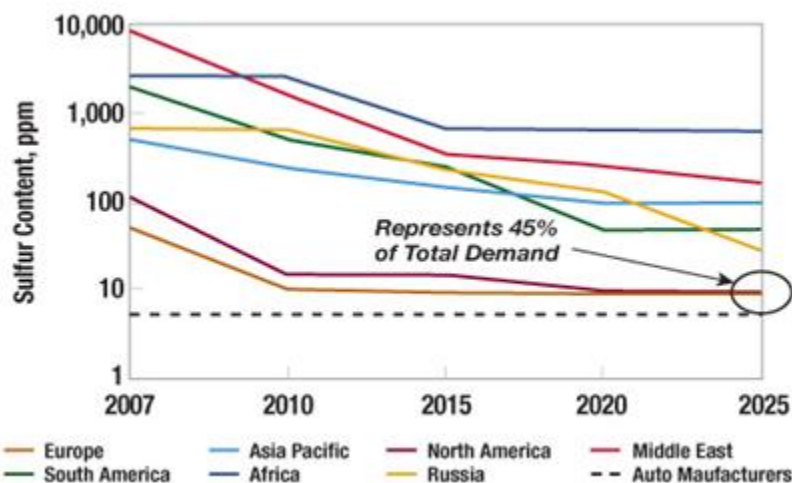
- 4,6-di-methyl-di-benzothiophene (4,6-DMDBT) - 4,6-διμέθυλο-διβενζοθειοφαίνιο
- Brunauer-Emmett-Teller method (BET) – Μέθοδος Μελέτης της Ειδικής Επιφάνειας
- Carbon Nanofibers (CNFs) – Νανοΐνες Άνθρακα
- Carbon Nanotubes (CNTs) – Νανοσωλήνες Άνθρακα
- Dibenzothiophene (DBT) - Διβενζοθειοφαίνιο
- Direct Desulfurization Pathway (DDS) – Οδός Άμεσης Απομάκρυνσης Θείου
- Elemental Analysis (EA) – Στοιχειακή Ανάλυση
- End of Run (EOR) – Κατάσταση στο Πέρασ της Διαδικασίας Υδρογονοαποθείωσης
- Fluid Catalytic Cracking (FCC) - Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης
- Gas Chromatographer with Sulfur Chemiluminescence Detector (GC-SCD) – Αέριος Χρωματογράφος με Ανιχνευτή Χημιοφωταύγειας Θείου
- High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) – Υψηλής Ανάλυσης Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων
- Hydrogen Evolution Reaction (HER) – Αντίδραση Παραγωγής Υδρογόνου
- Hydrodenitriazation (HDN) - Υδρογονοαζώτωση
- Hydrodesulfurization (HDS) – Υδρογονοαποθείωση
- Hydrogenation pathway (HYD) – Οδός Υδρογόνωσης
- Liquid Hour Space Velocity (LHSV) - Ταχύτητα Χωρου Αντιδραστήρα
- Molybdenum Disulfide (MoS_2) - Δισουλφίδιο του Μολυβδαινίου
- Nickel Phosphide (Ni_2P) - Φωσφίδια του Νικελίου
- Nitrogen doped Reduced Graphene Oxide (NRGO) - Ανηγμένο Οξειδίο του Γραφενίου με Προσμίξεις Αζώτου
- Parts Per Million (ppm) – Μέρη στο Εκατομμύριο
- Plug Flow Reactor (PFR) – Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής
- Rational Volume Activity (RVA) - Σχετική ογκομετρική ενεργότητα
- Reduced Graphene Oxide (RGO) - Ανηγμένο Οξειδίο του Γραφενίου
- Scanning Electron Microscopy (SEM) – Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων
- Space Velocity – Ταχύτητα Χώρου
- Straight Run Feedstocks – Απ' ευθείας Τροφοδοσία Πρώτων Υλών
- Temperature Programmed Reduction (TPR) – Αναγωγή Προγραμματισμένης Θερμοκρασίας
- Transition Metal Phosdides (TMPs) – Φωσφίδια Μετάλλων Μετάπτωσης
- Transmission Electron Microscopy (TEM) - Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων
- Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) – Ντίζελ Εξαιρετικά Χαμηλής Συγκέντρωσης σε Θείο
- US Environmental Protection Agency – Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος
- Vacuum Gas Oil (VGO) – Υπολείμματα κενού από την διύλιση του πετρελαίου
- X-Ray Diffraction (XRD) – Περίθλαση Ακτίνων Χ
- X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) – Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ

1 Θεωρητικό Μέρος

1.1 Εισαγωγή

Μια από τις σημαντικότερες βιομηχανικές κατεργασίες του αργού πετρελαίου και του φυσικού αερίου είναι αυτή της αποθείωσης καθώς όλοι οι υδρογονάνθρακες περιέχουν επικίνδυνες ποσότητες, (συνήθως πτητικών), ενώσεων θείου, όπως τα σουλφίδια, τα δισουλφίδια, τα θειοφαίνια τα βενζοθειοφαίνια, το υδρόθειο και τις μερκαπτάνες, με τα δύο τελευταία να είναι τα πιο επικίνδυνα. Υψηλές συγκεντρώσεις σε συμπυκνώματα θείου στα κλάσματα των υδρογονανθράκων, (συμπεριλαμβανόμενων των συμπυκνωμάτων του φυσικού αερίου), μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές εκλύσεις υδρόθειου (H₂S), ένωσης με υψηλή τοξικότητα [1, 2]. Η έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει κόπωση, απώλεια της όρεξης, κεφαλαλγία, ερεθισμούς, απώλεια μνήμης και ζάλη, ενώ η παρουσία υδρόθειου σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να αποβεί μοιραία, καθώς η ανίχνευση της δυσάρεστης οσμής δεν είναι δυνατή, (όπως είναι ανιχνεύσιμη σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις) και να έχει ως αποτέλεσμα το λεγόμενο «γλυκό θάνατο».

Οι τελευταίες οδηγίες σχετικά με το ποσοστό του θείου στα τελικά καύσιμα είναι ιδιαίτερα αυστηρές, με τη συγκέντρωση του θείου να μην ξεπερνά το όριο των 10ppm. Ειδικά τα τελευταία χρόνια η αναθεώρηση των οδηγιών ήταν συχνή με τα όρια κάθε φορά να πέφτουν όλο και περισσότερο. Στόχος είναι, να φτάσει η συγκέντρωση στο ντίζελ στα 2 ppm μέχρι το 2025. Χαρακτηριστικό είναι το παρακάτω γράφημα που δείχνει τη συγκέντρωση του θείου σε ppm στο ντίζελ σε συνάρτηση της χρονολογίας για τις διάφορες περιοχές του κόσμου.



Γράφημα 1: Συγκέντρωση θείου στα καύσιμα ως προς χρονολογία και ήπειρο [3].

Ο έλεγχος των ρύπων στα αέρια καύσης, των καυσίμων, είναι πολύ δύσκολο να ελεγχθεί. Αυτοί οι ρύποι είναι κυρίως SO_x, CO, NO_x, διάφορα σωματίδια μικρής διαμέτρου, ιχνοστοιχεία, ολεφίνες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και τα προϊόντα των αντιδράσεων

τους. Για τη μετρίαση των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον είναι πολύ σημαντικός ο έλεγχος των SO_x στα αέρια της εξάτμισης των καυσίμων, καθώς συμβάλλει στην όξινη βροχή, δηλητηριάζει τους καταλύτες στους καταλυτικούς μετατροπείς, στο μέρος της εξάτμισης των οχημάτων και συμβάλλει στο χημικό κύκλο που οδηγεί σε όζον και σε αιθαλομίχλη [3]. Για την απομάκρυνση του θείου από τους ορυκτούς υδρογονάνθρακες υπάρχει μια πληθώρα διαδικασιών που χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται τα μόρια των ενώσεων του θείου, που ανιχνεύονται σε μερικές διυλιστηριακές καθώς και στο αντίστοιχο καύσιμο.

Πίνακας 1: Τυπικά μόρια θείου στις αντίστοιχες ροές του διυλιστηρίου [4].

Μόρια ενώσεων θείου	Ροές διυλιστηρίου	Καύσιμα
Μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, θειοφαίνια και τα αλκυλιωμένα παράγωγα τους, διβενζοθειοφαίνια και τα αλκυλιωμένα διβενζοθειοφαίνια	Νάφθα από μονάδες: <ul style="list-style-type: none"> Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης (Fluid Catalytic Cracking) Ανάκτηση θείου (Sulfur Recovery) Coker 	Βενζίνη (25° C-225° C)
Μερκαπτάνες, βενζοθειοφαίνιο και αλκυλιωμένα βενζοθειοφαίνια	Κηροζίνη, βαριά Νάφθα, Ελαφρά και Μεσαία Κλάσματα	Καύσιμο αεριωθούμενων (130° C -300° C)
Αλκυλιωμένα βενζοθειοφαίνια, διβενζοθειοφαίνια, αλκυλιωμένα διβενζοθειοφαίνια	Ελαφρά και Μεσαία Κλάσματα, LCO Ρευστοστερεάς Καταλυτικής Διάσπασης, Ατμοσφαιρικό αεριέλαιο	Ντίζελ (160° C-380° C)
Με περισσότερους ή τρείς πολυκυκλικούς δακτυλίους ενώσεων θείου, βενζοθειοφαίνια, βενζοαφθοθειοφαίνια, ναφθοθειοφαίνια και τα αλκυλιωμένα παράγωγα τους	Βαρύ αεριέλαιο, αεριέλαιο κενού, Υπολείμματα κενού	Καύσιμα έλαια

1.2 Η Διεργασία της Υδρογονοαποθείωσης

1.2.1 Περιγραφή Χημικών Αντιδράσεων

Η απομάκρυνση του οργανικού θείου από τα κλάσματα πετρελαίου παρουσία υδρογόνου ονομάζεται υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization). Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι η αφαίρεση των ενώσεων του θείου από τους υδρογονάνθρακες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή καυσίμων, λιπαντικών και λοιπών προϊόντων πετρελαίου ή φυσικού αερίου. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης είναι απαραίτητη η συμβολή καταλυτών, με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης να είναι

αρκετά υψηλές. Παρακάτω φαίνονται οι αντιδράσεις των κύριων ενώσεων θείου, παρουσία υδρογόνου [5].

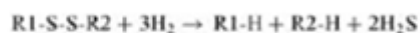
Μερκαπτάνες



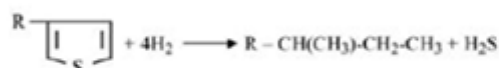
Σουλφίδια



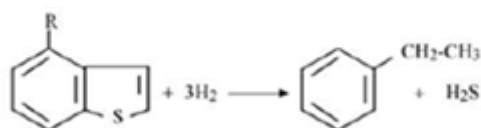
δι-σουλφίδια



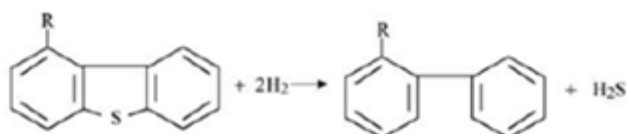
Θειοφαίνια



Βένζο-θειοφαίνια

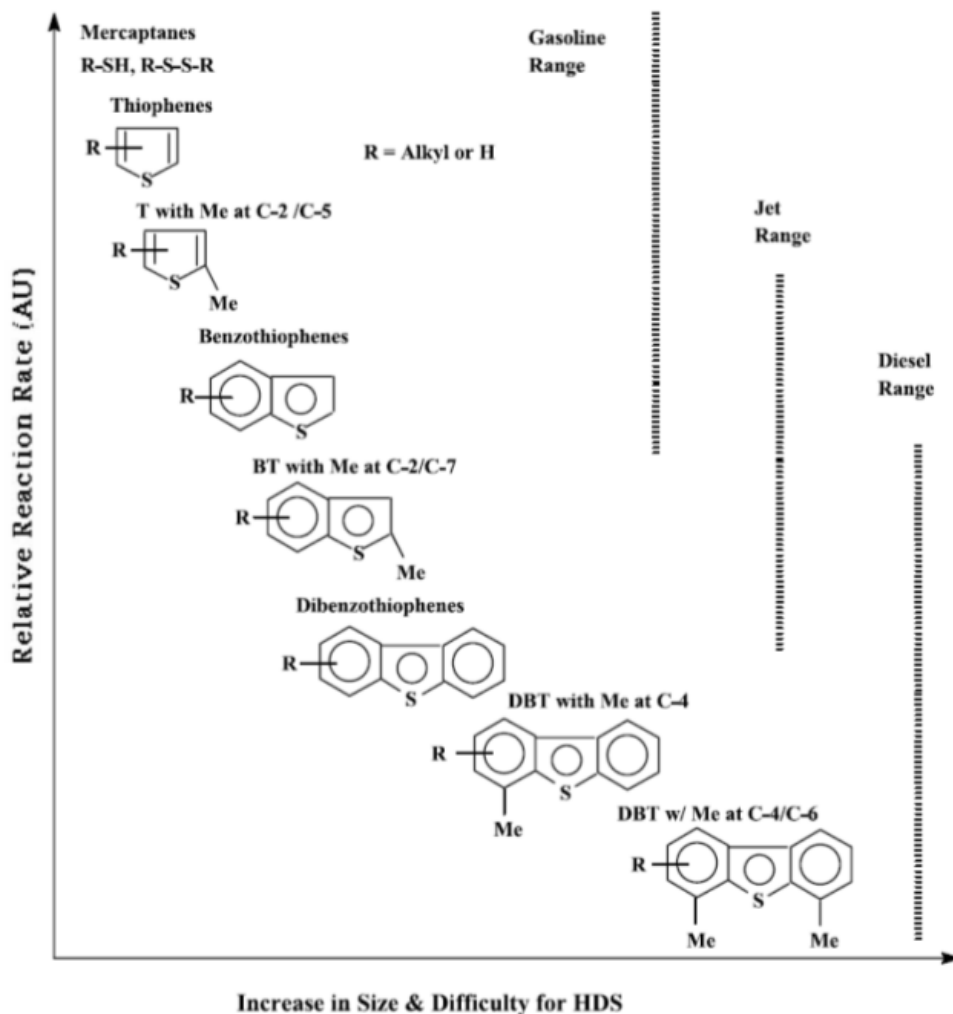


Δι-βένζο-θειοφαίνια



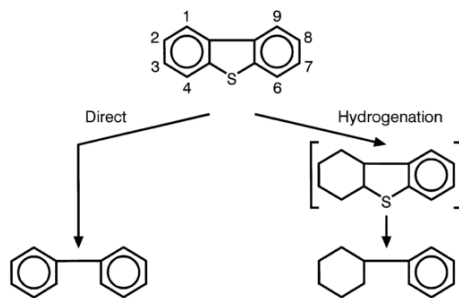
Γράφημα 2: Αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων, θειοφαινίων, βενζοθειοφαινίων και δι-βενζοθειοφαινίων [5].

Η επεξεργασία των παραπάνω ενώσεων με τις διεργασίες υδρογονοαποθείωσης δεν είναι το ίδιο εύκολη για όλα τα μόρια καθώς ποικίλει ανάλογα με τις ιδιότητες του κάθε μορίου. Η σειρά αποθείωσης αρχίζοντας από την πιο δραστική ένωση είναι οι μερκαπτάνες, τα σουλφίδια, τα δισουλφίδια, τα θειοφαίνια, τα βενζοθειοφαίνια και τα δι-βενζοθειοφαίνια με το 4,6-δι-μέθυλο-βενζοθειοφαίνιο να είναι το πιο δύσκολα αποθειούμεο μόριο[6]. Η κατάταξη με βάση τη δραστικότητα τους βασίζεται σε γνωστές πειραματικές παρατηρήσεις. Οι στερεοχημικές ιδιότητες των παραπάνω μορίων επηρεάζουν σημαντικά της διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης οι καθώς αλλάζει η αλληλεπίδραση τους με τα ενεργά κέντρα των καταλυτών. Παρακάτω απεικονίζεται σχηματικά η παραπάνω περιγραφή σχετικά με την δραστικότητα των μορίων [7].



Γράφημα 3: Αντίσταση στην υδρογονοαποθείωση διαφόρων μορίων των ενώσεων θείου ως προς το μέγεθος και τις θέσεις υποκατάστασης των αλκυλομάδων στο δακτύλιο [2].

Οι δύο κύριοι μηχανισμοί υδρογονοαποθείωσης είναι αυτός της άμεσης απομάκρυνσης του ατόμου του θείου από την ένωση (direct desulfurization pathway, DDS) και αυτός της υδρογόνωσης (hydrogenation pathway, HYD). Ο δεύτερος μηχανισμός αποτελείται από δύο στάδια, όπου οι δακτύλιοι αρχικά υδρογονώνονται και έπειτα απομακρύνεται το άτομο του θείου αφού ο δεσμός άνθρακα-θείου διασπάται και σχηματίζονται ταυτόχρονα οι δεσμοί άνθρακα-υδρογόνου και θείου-υδρογόνου. Και οι δύο αντιδράσεις είναι εξώθερμες και αντιστρεπτές με την αντίδραση της άμεσης απομάκρυνσης θείου να έχει προβάδισμα ως προς το ποσοστό αποθείωσης, καθώς η αντίδραση της υδρογόνωσης μπορεί να έχει περιορισμούς θερμοδυναμικής φύσεως. Αρκετή προσοχή πρέπει να δοθεί στην κατανόηση της επίδρασης του αζώτου, του θείου και των αρωματικών μορίων στην καταλυτική συμπεριφορά, καθώς αυτά τα μόρια εμφανίζουν ανασταλτικές δράσεις στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης [6, 8]. Παρακάτω εμφανίζεται η σχηματική απεικόνιση των δύο οδών για το μόριο του διβενζοθειοφαινίου που είναι αυτό, το οποίο θα μας απασχολήσει.

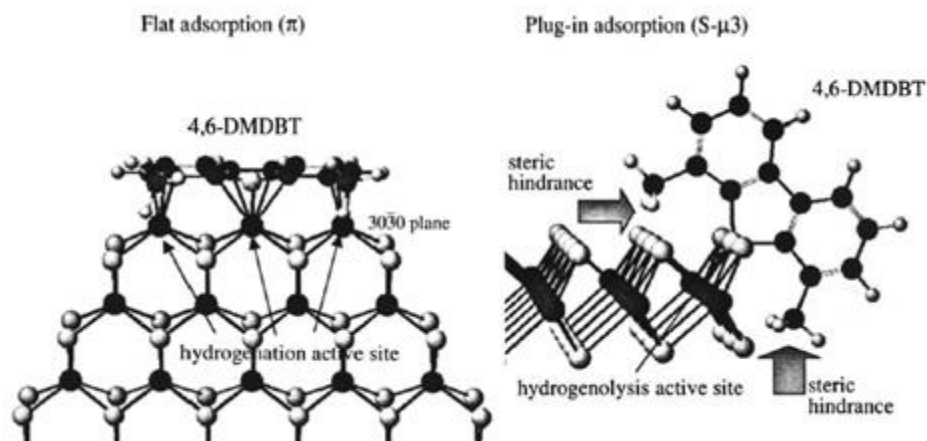


Γράφημα 4: Αναπαράσταση των δύο οδών υδρογονοαποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου [7].

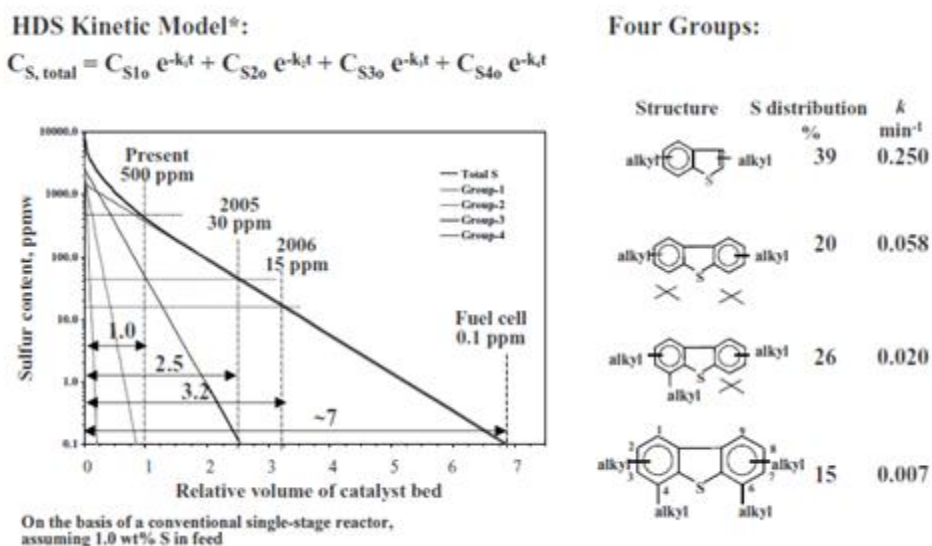
Για τις ενώσεις του θείου, όπου δεν υπάρχει δομική σύζευξη μεταξύ των μονήρων ζευγών του ατόμου του θείου και των ηλεκτρονίων του αρωματικού δακτυλίου, συμπεριλαμβανομένων των δισουλφιδίων, των σουλφιδίων, των θειολών, και του τετραϋδροθειοφαινίου, η υδρογονοαποθείωση πραγματοποιείται απευθείας μέσω της οδού της υδρογόνωσης. Οι παραπάνω ενώσεις θείου παρουσιάζουν, κατά μία τάξη μεγέθους, υψηλότερη δραστηριότητα στην υδρογονοαποθείωση συγκρινόμενη με εκείνης του θειοφαινίου, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας ηλεκτρονίων στο άτομο του θείου και του ασθενέστερου δεσμού μεταξύ του άνθρακα και του θείου [8].

Στο κλάσμα της νάφθας, το θειοφαίνιο είναι πολύ λιγότερο δραστικό από ότι οι θειόλες, τα σουλφίδια, τα δισουλφίδια και πρακτικά τα δισουλφίδια μπορούν να θεωρηθούν σχεδόν απείρως δραστικά στις εφαρμοζόμενες διεργασίες υψηλών μετατροπών. Παρόμοιες συνθήκες ισχύουν και στους αέριους υδρογονάνθρακες (gas oils), οι δραστηριότητες των αλκυλό-υποκατεστημένων 4-μέθυλο-διβενζοθειοφαινίων και 4,6-διμέθυλο-διβενζοθειοφαινίων (4,6-di-methyl-di-benzothiophene, 4,6-DMDBT) είναι πολύ χαμηλότερες από εκείνες των άλλων ενώσεων του θείου [8]. Κατά συνέπεια στην αντίδραση υψηλής υδρογονοαποθείωσης, η μετατροπή αυτών των διβενζοθειοφαινίων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις τελικές συγκεντρώσεις θείου. Οι Γκέιτς και Τορσοε επισήμαναν το 1997 ότι το 4-μεθυλό-διβενζοθειοφαίνιο και 4,6-διμέθυλο-διβενζοθειοφαίνιο είναι οι πλέον κατάλληλες ενώσεις για τις έρευνες των υποψηφίων καταλυτών και των μηχανισμών αντίδρασης [9].

Λόγω της πολυπλοκότητας της σύνθεσης του αργού πετρελαίου, στην εργαστηριακή έρευνα συνήθως εφαρμόζονται συγκεκριμένα μοντέλα μορίων στα διάφορα μίγματα ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά τους στην υδρογονοαποθείωση. Το θειοφαίνιο, το μίγμα θειοφαίνιο-τολουόλιο, το βενζοθειοφαίνιο, το διβενζοθειοφαίνιο, τα μίγματα διβενζοθειοφαινίου και φαινύλο/1-ναφθόλης και του διβενζοθειοφαινίου με κινολόνη, ινδόλη και καρβαζόλη, τα μεθύλο-υποκατεστημένα θειοφαίνια, το 4,6-διμεθυλο-διβενζοθειοφαίνιο και το 4,6-διμεθυλο-διβενζοθειοφαίνιο σε μίγματα με ναφθαλίνη και φαινανθρένιο έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στη βιβλιογραφία ώστε να μελετηθεί η κινητική και η συμπεριφορά των διεργασιών υδρογονοαποθείωσης. Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση των δύο οδών υδρογονοαποθείωσης του 4,6-διμεθυλό-διβενζοθειοφαινίου και η αλληλεπίδραση με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη καθώς και η στερεοχημική παρεμπόδιση λόγω των ακραίων μεθυλομάδων.






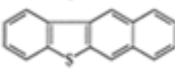
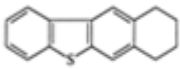
Γράφημα 5: Ρόφηση του 4,6-διμεθυλό-διβενζοθειοφαινίου στα ενεργά κέντρα υδρογόνωσης και υδρογονόλυσης [10].



Γράφημα 6: Μέγεθος καταλυτικής κλίνης για την παραλαβή ντίζελ συγκεκριμένης συγκέντρωσης θείου από τροφοδοσία gas oil με εμπορικό καταλύτη υδρογονοαποθείωσης [10].

Ο ρυθμός αντίδρασης, σε γενικές απλοποιημένες περιπτώσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί, ως ψευδοπρώτης τάξης, αλλά αυτή η περιγραφή, δεν διατηρείται όταν οι υπό εξέταση τροφοδοσίες είναι πραγματικές βιομηχανικές τροφοδοσίες πετρελαϊκών κλασμάτων, λόγω της πολύπλοκης φύσης τους. Στο παρακάτω σχήμα εμφανίζεται μια γενική μορφή του ρυθμού αντίδρασης για το κλάσμα του gas oil με το συμβατικό καταλύτη του δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (MoS₂) και έπειτα εμφανίζονται οι κινητικές σταθερές, για τα διάφορα μόρια, εστιάζοντας κυρίως στο διβενζοθειοφαινίο (DBT), το οποίο θα μελετηθεί στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Πίνακας 2: Κινητικές σταθερές της υδρογονοαποθειωτικής αντίδρασης για διάφορα ετεροκυκλικά μόρια ενώσεων του θείου [9].

Αντιδρόν	Δομή	Κινητική Σταθερά Ψευδοπρώτης τάξης (1/(g cat*s))
θειοφαίνιο		$1.38 \cdot 10^{-3}$
Βενζοθειοφαίνιο		$8.11 \cdot 10^{-4}$
Διβενζοθειοφαίνιο		$6.11 \cdot 10^{-5}$
Βενζο(b)ναφθο(2,3-d)θειοφαίνιο		$1.61 \cdot 10^{-4}$
7,8,9,10-τετραυδρό-βενζο(β)ναφθο(2,3-d)θειοφαίνιο		$7.78 \cdot 10^{-5}$

1.2.2 Περιγραφή Διεργασίας Διυλιστηρίου

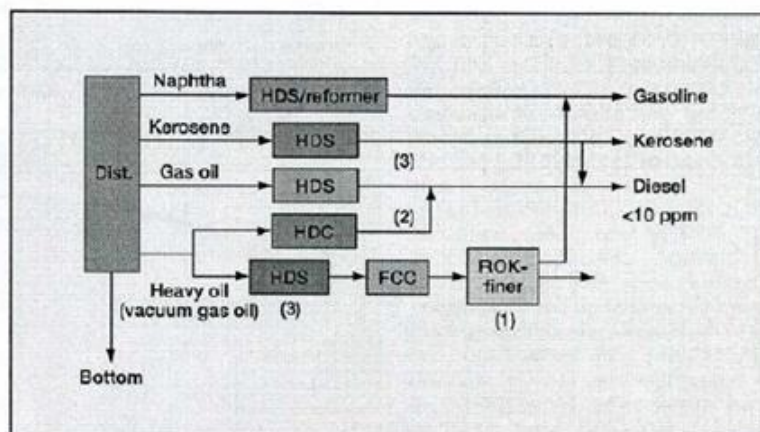
1.2.2.1 Εισαγωγή

Σε μία τυπική μονάδα καταλυτικής υδρογονοαποθείωσης, η τροφοδοσία απαερώνεται και αναμιγνύεται με υδρογόνο, που έχει προθερμανθεί μεταξύ 320° C και 420° C. Έπειτα τροφοδοτείται στον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης υπό μέγιστη πίεση 70 bars. Η υδρογονοεπεξεργασία των βαρέων υδρογονανθράκων μπορεί να απαιτεί πιέσεις υδρογόνου μέχρι και 100 με 200 bars καθώς και υψηλότερες θερμοκρασίες μεταξύ 370° C και 425° C [10].

Οι επικρατούσες συνθήκες, κατά την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης, εξαρτώνται από τη σύσταση της υπό κατεργασία τροφοδοσίας και των επιθυμητών επιπέδων απομάκρυνσης του θείου από τα κλάσματα του πετρελαίου. Οι κυριότερες τροφοδοσίες είναι η νάφθα, η κηροζίνη, το gas oil και το gas oil κενού (VGO). Ως σημαντικότερες μεταβλητές στην εν λόγω διαδικασία θεωρούνται, η θερμοκρασία, η συνολική πίεση του αντιδραστήρα, η μερική πίεση του υδρογόνου (PPH₂), ο ρυθμός αναρροής του υδρογόνου και η ταχύτητα χώρου [6].

1.2.2.2 Η Περιγραφή του Εξοπλισμού

Η επόμενη εικόνα αποτελεί μια απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του διυλιστηριακού εξοπλισμού αποθείωσης των διαφόρων κλασμάτων πετρελαίου. Το κόστος των αντιδραστήρων είναι συνάρτηση του πάχους των τοιχωμάτων του και του βάρους του, με μέγιστη διάμετρο τα 4 με 6 μέτρα και λόγο ύψους προς διάμετρο μεγαλύτερο η ίσο του 5. Οι παραπάνω προδιαγραφές πρέπει να έρχονται σε συμφωνία με τις σχεδιαστικές αναλογίες του αντιδραστήρα που προέρχονται από το ρυθμό παροχής και τη ταχύτητα χώρου οι οποίες υπολογίζονται από τα κινητικά μοντέλα και την πίεση λειτουργίας.



Γράφημα 7: Απλοποιημένο Διάγραμμα ροής παραγωγής αποθειωμένου καυσίμου [5].

Ο πρώτος αντιδραστήρας υδρογονοεπεξεργασίας πληρώνεται με καταλύτη κοβαλτίου-μολυβδαινίου (CoMo) και ο δεύτερος με καταλύτη νικελίου-μολυβδαινίου (NiMo), των οποίων το κόστος είναι συνάρτηση των ταχυτήτων χώρου και υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη ως δεδομένο χρόνο ζωής του καταλύτη τα δύο χρόνια [8].

1.2.2.3 Η Συμβολή της Θερμοκρασίας

Οι αντιδράσεις που πρέπει να πραγματοποιηθούν για την απομάκρυνση του θείου ευνοούνται από την υψηλή θερμοκρασία, που όμως βοηθούν στο σχηματισμό κωκ, το οποίο επικάθεται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και τον απενεργοποιεί. Οι αντιδράσεις αποθείωσης είναι εξώθερμες και η θερμότητα της αντίδρασης είναι περίπου 22-32 kJ/mole υδρογόνου. Είναι απαραίτητη η εύρεση των κατάλληλων συνθηκών ώστε να είναι ικανοποιητικός τόσο ο ρυθμός της αντίδρασης όσο και ο χρόνος ζωής του καταλύτη. Το συνηθέστερο εύρος λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 329° C με 370° C και εξαρτάται από τη φύση του φορτίου, αλλά πρέπει να συμβιβάζεται με το μέγιστο επιτρεπτό όριο θερμοκρασίας λειτουργίας του καταλύτη (End of Run-EOR) του οποίου η θερμοκρασία σταδιακά αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Μετά το πέρας της αντίδρασης ο καταλύτης πρέπει να απομακρυνθεί και να οδηγηθεί για αναγέννηση ή οριστική απομάκρυνση[8].

1.2.2.4 Η Συμβολή της Πίεσης

Η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου αυξάνει το ρυθμό αντίδρασης και απομακρύνει τις επικαθήσεις κωκ από τον καταλύτη, αυξάνοντας το χρόνο ζωής του και μειώνοντας το βαθμό πλήρωσής του. Η ταχύτητα αντίδρασης αυξάνεται με την άνοδο της μερικής πίεσης του υδρογόνου και κατά συνέπεια της συνολικής πίεσης καθώς για το ίδιο αποτέλεσμα χρειάζεται μικρότερη ποσότητα καταλύτη. Η λειτουργία μιας μονάδας σε υψηλότερες πιέσεις μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την βελτίωση της διακίνησης της τροφοδοσίας_διατηρώντας τον ίδιο ρυθμό αποθείωσης [8].

1.2.2.5 Η Ταχύτητα Χώρου- Χρόνου

Η ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (Liquid Hour Space Velocity - LHSV) ορίζεται ως το κλάσμα της τροφοδοσίας ανά ώρα (m^3/hr) προς τον όγκο του καταλύτη (m^3). Οι αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης ευνοούνται από την μείωση της ταχύτητας χώρου καθώς ο ρυθμός αποθείωσης είναι συνάρτηση του κλάσματος της μερικής πίεσης υδρογόνου (PPH_2) προς την ταχύτητα χώρου και διατηρείται σταθερός για σταθερό ρυθμό αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία. Η ταχύτητα χώρου είναι η τελευταία παράμετρος που ρυθμίζεται, ώστε να είναι εντός επιτρεπτών ορίων η θερμοκρασία, η πίεση και η μερική πίεση υδρογόνου [7, 8, 11].

1.2.2.6 Ο Ρυθμός Αναρροής

Σε μια διεργασία υδρογονοαποθείωσης, το υδρογόνο διαχωρίζεται σε ένα δοχείο υψηλής πίεσης και ανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα μέσω ενός συμπιεστή και ενός θερμαντήρα. Αυτή η ροή αναμιγνύεται με τη νέα ροή της τροφοδοσίας που έχει ήδη θερμανθεί. Ο λόγος αναρροής είναι ο λόγος του υδρογόνου σε πίεση μίας ατμόσφαιρας και θερμοκρασίας $15^\circ C$ προς τον όγκο της νέας υγρής τροφοδοσίας σε θερμοκρασία $15^\circ C$ [7, 8, 12].

Πίνακας 3: Συνθήκες υδρογονοκατεργασίας για τα διάφορα διυλιστηριακά κλάσματα [5, 8].

Τύπος καυσίμου και Ιστορικές συνθήκες	Πίεση(MPa)	Ταχύτητα χώρου χρόνου (h^{-1})	Θερμοκρασία($^\circ C$)
Ιστορικά			
Νάφθα(gasoline)	1.38-3.45	2-8	290-370
Κηροζίνη/gas oil	3.45-8.27	2-4	315-400
Προεπεξεργασία Καταλυτικής Πυρόλυσης	5.17-13.8	1.0-3.0	370-425
Σύγχρονες Τάσεις			
Νάφθα(gasoline)	1.38-5.17	2-6	290-370
Κηροζίνη/gas oil	3.45-10.3	0.5-3.0	315-400
Προεπεξεργασία τροφοδοσίας Καταλυτικής Πυρόλυσης Ρευστοστερεάς κλίνης	6.9-20.7	0.5-2.0	370-425

1.2.2.7 Ο Καταλύτης

Ο καταλύτης αποτελείται από δύο μέρη, το καταλυτικό υπόστρωμα και το ενεργό μέρος. Το υπόστρωμα αποτελείται από στερεές ουσίες, κυρίως αλούμινα σε μορφή σφαιριδίων ή pellets, με μεγάλο πορώδες, υψηλή αντοχή στη θερμοκρασία και την πίεση και σταθερότητα στις συνθήκες του αντιδραστήρα υδρογονοαποθείωσης. Τα ενεργά κέντρα είναι τα εναποτιθέμενα σουλφίδια μετάλλων στο καταλυτικό υπόστρωμα. Οι κύριοι τύποι καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην υδρογονοαποθείωση είναι καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδενίου (Co-Mo) σε υπόστρωμα γάμα αλούμινας ($\gamma-Al_2O_3$) που αποτελεί και τον ευρέως χρησιμοποιούμενο καταλύτη υδρογονοαποθείωσης [13]. Οι καταλύτες

νικελίου-μολυβδενίου (Ni-Mo) σε υπόστρωμα αλούμινας έχουν επιπλέον την δυνατότητα της αφαίρεσης ενώσεων του αζώτου (απονιτροποίηση), πολλές εκ των οποίων έχουν διαβρωτικές ιδιότητες και είναι βλαβερές για την υγεία [14].

Οι πιο αποτελεσματικές διαδικασίες υδρογονοαποθείωσης πραγματοποιούνται υπό υψηλή μερική πίεση υδρογόνου, με χρήση καταλυτών μετάλλων μεταπτώσεως, συνήθως δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (MoS_2) ή σουλφιδίου του βολφραμίου (WS) που έχουν ενισχυθεί με κοβάλτιο ή νικέλιο. Στις περιπτώσεις αυτές επιτυγχάνεται η υψηλή αποθείωση των διαφόρων κλασμάτων πετρελαίου μετατρέποντας σχεδόν όλες τις ενώσεις του θείου σε υδρόθειο (H_2S) [15]. Αυτή η διαδικασία είναι η πλέον κατάλληλη για τις ενεργές ενώσεις που έχουν προσβάσιμα άτομα θείου, όπως οι θειόλες, τα σουλφίδια, και μερικά δισουλφίδια. Από την άλλη πλευρά, τα μεγαλύτερα συμπλέγματα, ιδιαίτερα εκείνα με στερεοχημικά παρεμποδισμένα άτομα θείου και κυρίως τα παράγωγα του θειοφαινίου (π.χ. τα βενζοθειοφαινία και τα διβενζοθειοφαινία) δεν μπορούν εύκολα να υδρογονοποιηθούν μέσω της διαδικασίας της υδρογονοαποθείωσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη κατανάλωση υδρογόνου και ακραίες συνθήκες λειτουργίας, παράγοντες που έχουν μεγάλο αντίκτυπο στο κόστος της διεργασίας [8, 10].

1.2.2.8 Σημεία Προσοχής στη Διαδικασία της Υδρογονοαποθείωσης

Στις υπάρχουσες τεχνολογίες υπάρχουν αρκετά σημεία τα οποία χρήζουν μεγάλης προσοχής και αξίζει να αναφερθούν. Πρώτα από όλα όσον αφορά τη χρήση των καταλυτών ο βαθμός απόδοσης για τα στερεοχημικά παρεμποδισμένα μόρια κυμαίνεται μόνο μεταξύ 40 και 55%, και ο έλεγχος της θερμοκρασίας εντός των καταλυτικών κλινών δεν αποτελεί ελέγξιμο παράγοντα. Επιπλέον, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να αποδοθεί στις μηχανικές αντοχές των καταλυτικών σωματιδίων και στις μεταλλικές εναποθέσεις των επιφανειών τους καθώς αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες των αντιδράσεων [7]. Ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται μεταξύ δύο και τεσσάρων ωρών λόγω φαινομένων ανόμοιας κατανομής της υγρής φάσης, που έχουν σαν αποτέλεσμα την ανεπαρκή επαφή της με τον καταλύτη, οπότε ο σχεδιασμός του καταλυτικού αντιδραστήρα αποτελεί σημαντική παράμετρο. Τέλος η μεγάλη τροφοδοσία υδρογόνου μπορεί να έχει αρνητικά αποτελέσματα καθώς η επανασυμπύεση μεγάλων ποσοτήτων συμβάλλει αρκετά στα πάγια και λειτουργικά κόστη [8].

Προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή αποθείωση του ντίζελ, είναι μείζονος σημασίας η βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας σχεδιάζοντας νέους καταλύτες προκειμένου να υδρογονοαποθειώνεται κυρίως το μόριο του 4,6-διμεθυλο-διβενζοθειοφαινίου χωρίς να μεταβάλλονται οι συνθήκες της αντίδρασης. Έπειτα είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός ενός νέου αντιδραστήρα ώστε να ικανοποιούνται καταλλήλως οι παραπάνω συνθήκες και εν τέλει η αναπροσαρμογή ολόκληρης της διαδικασίας. Οι βασικοί ανασταλτικοί παράγοντες είναι η παρουσία πολυαρωματικών συστατικών και του αζώτου, καθώς επίσης και η παρουσία του υδρόθειου. Για τη διαδικασία παραγωγής ντίζελ με ιδιαίτερα μικρή συγκέντρωση θείου (Ultra Low Sulfur Diesel-ULSD) προτείνεται ο δείκτης υδρογόνου, (το

κλάσμα του κυκλοφορούντος υδρογόνου εντός του αντιδραστήρα ως προς το καταναλισκόμενο υδρογόνο), να είναι μεταξύ 4 και 4.5 για λειτουργία με κατ' ευθείαν τροφοδοσία των πρώτων υλών (straight run feedstocks) και 5 με 6 για τροφοδοσία των πρώτων κατακερματισμένων υλών [8]. Η αποθείωση σε τόσο χαμηλά επίπεδα απαιτεί κορεσμό των αρωματικών ενώσεων και έτσι οι περισσότερες μονάδες παραγωγής ντίζελ υπερχαμηλής συγκέντρωσης θείου, λειτουργούν σε πιέσεις 62 με 76 bar, αυξάνοντας σημαντικά το κόστος επένδυσης. Όμως αυτή η διαφορά στο κόστος μπορεί να αντισταθμιστεί από την ταχύτητα χώρου (space velocity) [2].

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας μετάλλων και ανόργανων στοιχείων στο αργό πετρέλαιο, μειώνεται η ενεργότητα του καταλύτη στις αντιδράσεις παραγωγής ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο αλλά και στα άλλα κλάσματα, τα οποία πρέπει να υπακούουν στις προδιαγραφές, καθώς δημιουργούνται ανεπιθύμητες επικαθίσεις στα ενεργά κέντρα των καταλυτών. Για την παραγωγή προϊόντων μικρής περιεκτικότητας σε θείο είναι σημαντική η επεξεργασία της τροφοδοσίας της καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης αποδόμησης (Fluid Catalytic Cracking - FCC) με μια μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας του gasoil κενού (VGO), που όμως αποτελεί αρκετά κοστοβόρα διαδικασία. Η προ-επεξεργασία της τροφοδοσίας της καταλυτικής κλίνης πρέπει να γίνεται με καλά σχεδιασμένο συνδυασμό καταλυτών, με πιο πρόσφορο συνδυασμό, αυτόν των καταλυτών νικελίου-μολυβδαινίου(NiMo) και κοβαλτίου-μολυβδαινίου (CoMo) και τη λειτουργία του αντιδραστήρα με υδρογόνο σε πίεση 131-152 atm, με ακόμα μεγαλύτερες πιέσεις στο τέλος της διαδικασίας (End of Run-EOR) [5, 8]. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται από πολλά διυλιστήρια ανά τον κόσμο με χαρακτηριστικό παράδειγμα το διυλιστήριο NPRC στην Ιαπωνία που επεξεργάζεται πετρέλαιο προερχόμενο από τις χώρες της Αραβικής χερσονήσου.

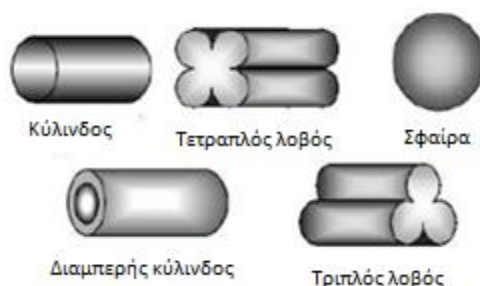
Η λύση για την υψηλή αποθείωση προφανώς απαιτεί βελτιστοποίηση των βιομηχανικών διαδικασιών όπως αύξηση της θερμοκρασίας της διεργασίας, μείωση της ωριαίας ταχύτητας χώρου υγρού και προφανώς ανάπτυξη νέων καταλυτών οι οποίοι να χαρακτηρίζονται από υψηλή δραστηριότητα και επιλεκτικότητα. Βέβαια η διαφοροποίηση των συνθηκών δεν είναι πάντα δυνατή διότι η υψηλότερη πίεση επιφέρει κορεσμό των ολεφινών, η υψηλότερη θερμοκρασία οδηγεί σε σχηματισμό κωκ, συνεπώς απενεργοποίηση των καταλυτών και μια χαμηλή ωριαία ταχύτητα χώρου υγρού που μειώνει το χρόνο ζωής του καταλύτη.

Τα στοιχεία που έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο στο κόστος και την απόδοση είναι η πίεση λειτουργίας της μονάδας, ο όγκος του αντιδραστήρα, τα εσωτερικά μέρη του αντιδραστήρα και εν τέλει τα λειτουργικά κόστη λόγω της παροχής υδρογόνου και του καταλύτη.

1.3 Οι Καταλύτες Υδρογονοαποθείωσης

1.3.1 Εισαγωγή

Ο αποδοτικότερος τρόπος ώστε να ξεπεραστούν τα εμπόδια που αναφέρθηκαν προηγουμένως καθώς και για να τηρηθούν οι καινούργιες προδιαγραφές σε σχέση με την περιεκτικότητα του θείου στα τελικά πετρελαϊκά προϊόντα, δεν είναι ο σχεδιασμός μεγαλύτερων αντιδραστήρων και η αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας τους, αλλά ο σχεδιασμός νέων καταλυτικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες υδρογονοαποθείωσης με σκοπό την αύξηση της απόδοσής τους [4].



Γράφημα 8: Σχήματα καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας [16].

Τα καταλυτικά συστήματα υδρογονοαποθείωσης μπορεί να έχουν διάφορα σχήματα και μεγέθη όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα. Για την επεξεργασία ελαφρών και βαρέων gasoil οι πόροι του καταλύτη έχουν διάμετρο της τάξης των 75 με 85 Å και για την επεξεργασία των υπολειμμάτων έχουν διάμετρο 150 με 250 Å. Οι διαστάσεις των καταλυτών είναι 0.238 με 0.635 εκατοστά για κυλίνδρους, 0.127-0.254 εκατοστά για τριβόλους και τετραπλούς λοβούς, 0.159-0.635 εκατοστά για σφαιρικούς και 0.635 εκατοστά για διαμπερείς κυλίνδρους [16].

Το πρόβλημα της απομάκρυνσης του θείου είναι στενά συνδεδεμένο με την απομάκρυνση του αζώτου λόγω του ότι οι ενώσεις του αζώτου είναι ισχυροί αναστολείς της υδρογονοαποθείωσης, ιδιαίτερα για τα υψηλά επίπεδα μετατροπής που απαιτούνται για την υψηλής απόδοσης υδρογονοαποθείωση. Σημαντική έρευνα κατά τα τελευταία χρόνια έχει επικεντρωθεί στην εύρεση πιο ενεργών σουλφιδικών καταλυτών για την αντιμετώπιση των υφιστάμενων περιορισμών. Οι προσεγγίσεις που γίνονται αποσκοπούν στη βελτιστοποίηση της σύνθεσης των θειούχων καταλυτών, χρησιμοποιώντας νέα καταλυτικά υποστρώματα, εξερευνώντας νέα συστατικά, βελτιώνοντας τις διαδικασίες παρασκευής και ενεργοποίησης τους [10].

Οι βασικές συνθέσεις των εμπορικά χρησιμοποιούμενων καταλυτών υδροαποθείωσης αποτελούνται από δισουλφίδια του μολυβδαινίου (MoS_2) με προσμίξεις κοβάλτιου (Co) ή νικελίου (Ni), καθώς αυξάνουν σημαντικά την καταλυτική δράση, σε υποστρώματα πορώδους γ-αλούμινας ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) που αποτελεί και το πιο διαδεδομένο υπόστρωμα λόγω

των καλών μηχανικών και επιφανειακών της ιδιοτήτων. Η συνήθης εμφάνιση τους στην βιβλιογραφία είναι Co-Mo-S/ γ -Al₂O₃, Ni-Mo-S/ γ -Al₂O₃ [14, 15].

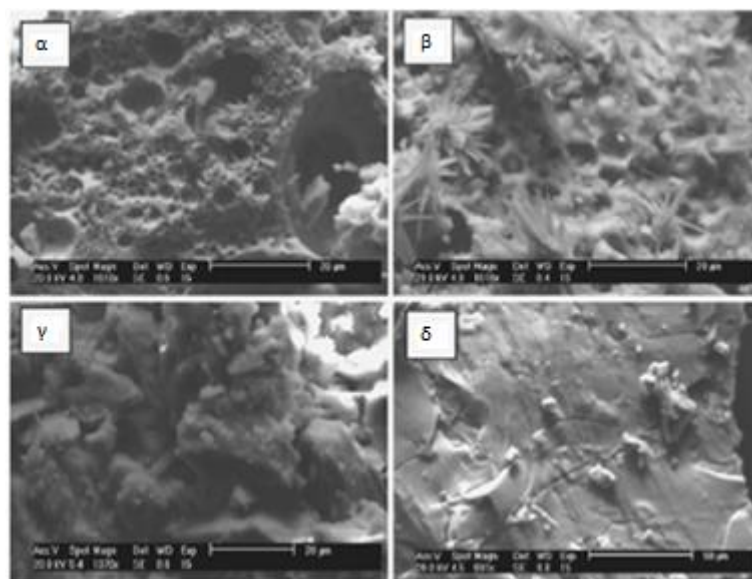
Αρκετά πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί ενισχύοντας τα παραπάνω καταλυτικά συστήματα με τη παρουσία διαφόρων ενισχυτικών στοιχείων όπως το βόριο, ο φωσφόρος, το διοξείδιο του πυριτίου και με περισσότερα του ενός βοηθητικών στοιχείων (π.χ., Ni-Co-Mo/ γ -Al₂O₃). Επίσης έχουν γίνει πολλές έρευνες τροποποιώντας αρκετούς παράγοντες και μεθόδους παρασκευής αλλάζοντας αρκετές φορές το υπόστρωμα της ενεργούς φάσης του καταλύτη [17].

1.3.2 Η Ενεργοποίηση των Καταλυτών

Οι καταλύτες κατά την παραγωγή τους έχουν μορφή οξειδίων η οποία δεν έχει πρακτικά κάποια καταλυτική δράση στις αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η ενεργοποίησή τους μέσω της διαδικασίας της θείωσης προκειμένου να πάρουν την τελική ενεργοποιημένη σουλφιδική μορφή τους. Αυτή η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε *in-situ* είτε *ex-situ*.

Η *in-situ* ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης όπου η καταλυτική κλίνη έρχεται σε επαφή με θειούχα υγρή τροφοδοσία ή μίγμα όξινου αερίου υδρόθειου (H₂S) και υδρογόνου (H₂).

Η *ex-situ* ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα πριν η καταλυτική κλίνη πληρωθεί και αρχίσει η διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης. Έπειτα, ενώ έχει φορτωθεί η καταλυτική κλίνη στον αντιδραστήρα ακολουθεί το στάδιο της ενεργοποίησής του με τη βοήθεια υδρογόνου και με θέρμανση. Αυξάνοντας την θερμοκρασία θείωσης υπό τις κατάλληλες συνθήκες θα ήταν δυνατή η τροποποίηση των ενεργών δομών με αρκετά υψηλότερη ενεργότητα ανά άτομο [8].



Εικόνα 1: Εικόνες SEM καταλύτη CoMoS (α,β) *in situ* επεξεργασία (γ,δ) *ex situ* επεξεργασία [12].

Η ex-situ διαδικασία οδηγεί σε ένα καταλύτη γενικά πιο ενεργό. Ενδεικτικά φαίνεται να μετατρέπεται το 84.9% των μορίων του διβενζοθειοφαινίου (DBT) σε διάρκεια 5 ωρών με τον κλασικό CO-Mo-S καταλύτη.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας και κινητικής μελέτης της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης για καταλύτες CoMoS με in situ (A) και ex situ επεξεργασία (B) [12].

Καταλύτης	Μετατροπή Διβενζοθειοφαινίου(%)	Λόγος οδών Αντίδρασης (HYD/DDS)	Κινητική σταθερά $K \cdot 10^{-6}$
CoMoS-A	59.43	0.15	2.75
CoMoS-B	84.91	0.02	4.11

1.3.3 Ο Ρόλος του Νικελίου και του Κοβαλτίου

Η προσθήκη των ατόμων νικελίου και κοβαλτίου, διαταράσσει τη δομή του καταλύτη του δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (MoS_2), μειώνοντας την ενέργεια πρόσδεσης των μοριακών συμπλόκων θείου στα άκρα του καταλύτη δημιουργώντας κενές θέσεις, αυξάνοντας έτσι την γενική καταλυτική δράση. Τα άτομα κοβαλτίου προτιμούν τις πλευρές όπου υπάρχει θείο ενώ τα άτομα του νικελίου όπου υπάρχει μολυβδαίνιο. Υπό ιδανικές συνθήκες η υδρογονοαποθείωση για τα στερεοχημικά παρεμποδισμένα μόρια, τα οποία αποτελούν και τα περισσότερο ανενεργά, συμβαίνει μέσω της οδού της υδρογόνωσης αντί για την οδό της απευθείας απομάκρυνσης θείου η οποία είναι και αυτή που υπερισχύει σε αυτές τις περιπτώσεις [13].

Γενικά οι καταλύτες νικελίου-μολυβδαινίου είναι πιο ενεργοί στην οδό της υδρογόνωσης σε σχέση με τους καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδαινίου, όμως για μικρές μερικές πιέσεις υδρογόνου και μεγάλες ταχύτητες χώρου οι καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδαινίου υπερισχύουν. Η συγκέντρωση αζώτου έχει αντιστρόφως ανάλογη σχέση με την ενεργότητα των καταλυτών και παρουσιάζει μεγαλύτερο ανασταλτικό ρόλο στην οδό υδρογόνωσης από ότι στην οδό απευθείας απομάκρυνσης θείου. Για αυτό το λόγο οι καταλύτες νικελίου-μολυβδαινίου προτιμούνται για την υδρογονοαπονιτροποίηση των πετρελαϊκών παραγώγων (Hydrodenitritization - HDN) [7].

Η παρακάτω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγραφούν οι κινητικές υψηλής αποθείωσης στο κλάσμα του ντίζελ για τους δύο τύπους καταλυτών, κοβαλτίου-μολυβδαινίου και νικελίου-μολυβδαινίου.

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{k \cdot C_S^n \cdot P_{H_2}^a}{1 + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}} + \frac{k \cdot C_S^m \cdot P_{H_2}^b}{1 + K_F \cdot C_F}$$

Στην έκφραση του ρυθμού αποθείωσης ο πρώτος όρος είναι αυτός που περιγράφει την οδό απευθείας απομάκρυνσης θείου, ο οποίος είναι ανάλογος της αύξησης της μερικής πίεσης του υδρογόνου και αντιστρόφως ανάλογος της μερικής πίεσης του υδρόθειου. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την οδό της υδρογόνωσης και είναι επίσης ανάλογος της μερικής πίεσης του υδρογόνου αλλά αντιστρόφως ανάλογος της παρουσίας αρωματικών

συστατικών και συγκεκριμένα ετεροκυκλικών μορίων (F), (k =κινητική σταθερά της αντίδρασης, P_{H_2} , P_{H_2S} μερική πίεση υδρογόνου και υδρόθειου, C_s συγκέντρωση θείου, C_F συγκέντρωση ετεροκυκλικών μορίων [7]. Για τους καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδαινίου ο δεύτερος όρος μπορεί να παραληφθεί με τη προσέγγιση του αποτελέσματος να παραμένει αρκετά καλή. Η ακριβής τιμή της σταθεράς αντίδρασης (k) μπορεί να υπολογιστεί αν υποθέσουμε ότι η μερική πίεση του υδρόθειου μπορεί να εκφραστεί σε όρους συγκέντρωσης θείου. Για τους καταλύτες νικελίου-μολυβδαινίου και οι δύο όροι είναι απαραίτητοι.

1.3.4 Εμπορικοί Καταλύτες

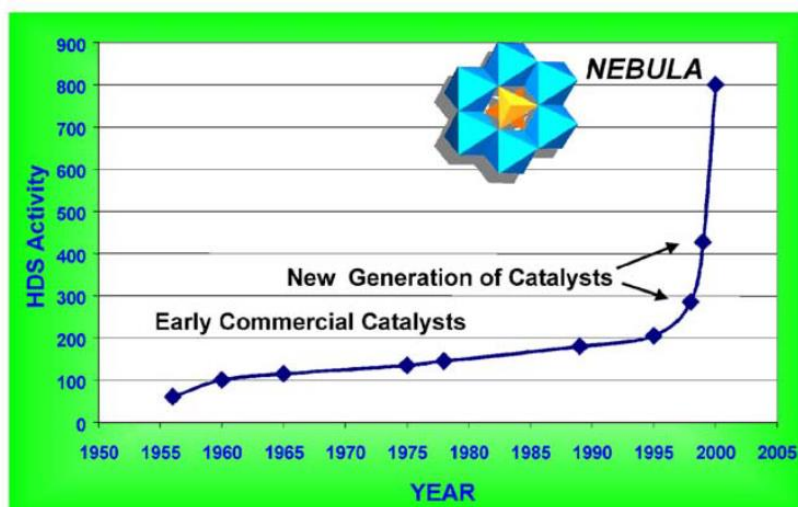
Είναι λογικό να έχουν δημιουργηθεί πολυάριθμες πατέντες καταλυτών όσον αφορά τη διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης. Οι παραδοσιακές πατέντες μπορεί να αφορούν μονομεταλλικούς καταλύτες, διμεταλλικούς καταλύτες και πολυμεταλλικούς καταλύτες. Εκτός από τους παραδοσιακούς καταλύτες, που υφίστανται σε πατέντες υπάρχουν και διάφοροι συνδυασμοί με μέταλλα μεταπτώσεως. Ανάμεσα σε αυτά τα νέα υλικά είναι τα σουλφίδια Fe, V, NbS₃, Ru, Pd, Rh, Pt, Re, Cr-Ni-Mo, με μη ευγενή μέταλλα, με Mo, Ni-Mo-Mn, Cr-Mo-W, Fe-Mo-W, MoS₂/TaS₂/WS₂, Li, Co, Ni, Pb, Cd, Cu, Al, Ce, In, Sr or Zr, Mo/W και με διάφορα συστήματα στοιχείων ενίσχυσης όπως Fe, Ni, Cu, Zn, Mn ή Ru, Ni-Mo-Nb και Mn-Fe-Ni-Cu-Cd-Ga [11].

Παρόλο το μεγάλο αριθμό πατεντών υπάρχει μόνο ένας πολύ μικρός αριθμός εμπορευματοποιημένων μακροσκοπικών καταλυτών που έχουν βιομηχανική εφαρμογή στην υδρογονοαποθείωση. Αυτό συμβαίνει γιατί πρέπει ο καταλύτης να συμβαδίζει στον τρόπο δράσης του με την υπάρχουσα βιομηχανική μονάδα γεγονός που δεν συμβαίνει συχνά. Επιπλέον οι περισσότεροι από τους παραπάνω καταλύτες έχουν μεγάλο ποσοστό μετάλλων της 8^{ης} και 6^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα, που κάνει το κόστος τους για βιομηχανική εφαρμογή απαγορευτικό. Όσον αφορά τους εμπορευματοποιημένους καταλύτες, οι οικογένειες καταλυτών NEBULATM (New Bulk Activity) και STARSTM (Super type II Active Reaction Sites) είναι οι πιο γνωστές [11].

1.3.4.1 Οι Καταλύτες NEBULATM

Οι καταλύτες της οικογένειας NEBULATM (NEBULA-1 και NEBULA-20) είναι μεταλλικοί μακροσκοπικοί καταλύτες χωρίς καθόλου πορώδη συστατικά. Αποτελεί εγγεγραμμένο εμπορευματοποιημένο προϊόν της ExxonMobil που αναπτύχθηκε μεταξύ της Albemarle Catalyst (πρώην Akzo Nobel Catalysts) και την ExxonMobil. Η αποδοτικότητα των καταλυτών αυτών είναι τόσο μεγάλη που επιτρέπει στα διυλιστήρια να παράγουν ντίζελ υψηλής καθαρότητας ως προς θείο, σε μονάδες οι οποίες είχαν δημιουργηθεί για να παράγουν ντίζελ με τους κλασικούς καταλύτες, που προσέγγιζαν την περιεκτικότητα σε θείο της τάξης των 500ppm. Συνεπώς συμβάλλουν διπλά στην μείωση του κόστους καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο πάγιος εξοπλισμός του διυλιστηρίου. Όπως φαίνεται με την τρομερή καινοτομία του NEBULATM, είναι δυνατή η επίτευξη έως και 4 φορές υψηλότερης καταλυτικής δράσης, σε σχέση με τους κλασικούς καταλύτες. Οι καταλύτες

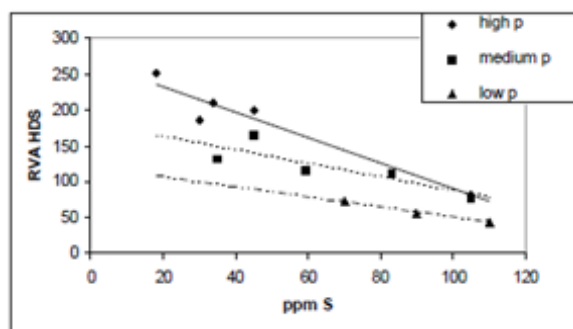
NEBULA™ όχι μόνο βοηθάνε στο να παραχθεί προϊόν εντός των νέων απαιτητικότητας προδιαγραφών με πολύ χαμηλότερο κόστος λόγω της καταλυτικής τους δράσης, αλλά οι συνθήκες της αντίδρασης να είναι πολύ πιο ήπιες και με μεγαλύτερη παραγωγική δυνατότητα, γεγονός με τεράστιο αντίκτυπο στα υψηλά λειτουργικά κόστη μιας διυλιστηριακής μονάδας [18].



Γράφημα 9: Πρόοδος ανά τα έτη της απόδοσης των καταλυτών [19].

1.3.4.2 Οι Καταλύτες STARS™

Οι καταλύτες STARS™ είναι αρκετά ικανοί καταλύτες στην απομάκρυνση θείου από στερεοχημικά μόρια που εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση στην υδρογονοαποθείωση. Οι δύο εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες της επωνυμίας STARS™ που υπάρχουν είναι ο νικελίου-μολυβδαινίου KF848-STARS™, ο κοβαλτίου-μολυβδαινίου KF757-STARS™ και ο KF760-STARS™. Με αυτούς τους καταλύτες η ενεργοποίηση μέσω θείωσης πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία λόγω του διαφορετικού ενδιάμεσου Mo^{+5} [11].

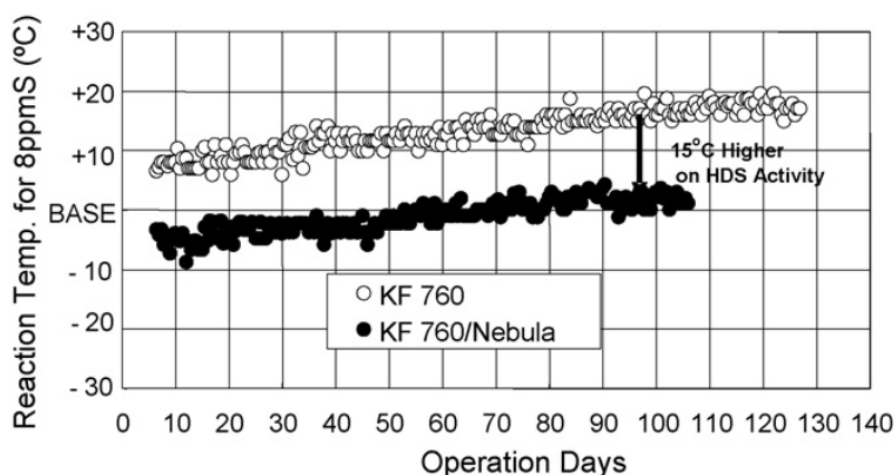


Γράφημα 10: Σχετική ογκομετρική ενεργότητα υδρογονοαποθείωσης (Rational Volume Activity-RVA) ως προς τη συγκέντρωση θείου στο ντίζελ σε διάφορες πιέσεις για τους καταλύτες KF848 και KF757 [18].

Αυτοί οι καταλύτες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, όταν χρησιμοποιείται για την προκατεργασία των

τροφοδοσιών πριν από τις διεργασίες της υδρογονοπυρόλυσης και της καταλυτικής κλίνης. Σημαντικό γεγονός αποτελεί ότι φαίνεται να βελτιώνεται και η διεργασία της υδρογονοαπαζώτωσης, που είναι εξίσου σημαντική με την υδρογονοαποθείωση .

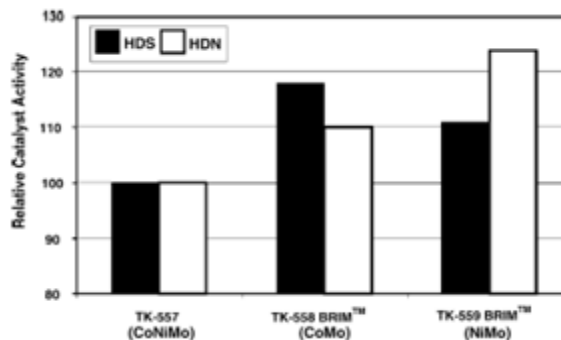
Σε πολλές περιπτώσεις η εγγενής ενεργότητα του NEBULA™ είναι πολύ υψηλή και η βέλτιστη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί με συνδυασμό του NEBULA™ και του KF760 STARS™. Η σταθερότητα και η κατανάλωση υδρογόνου που επιδεικνύει το μίγμα των δύο καταλυτών είναι συγκρινόμενη με αυτήν του KF760 για παραγωγή προϊόντος με 8 ppm θείου αλλά σε θερμοκρασία λειτουργίας χαμηλότερη κατά 15° C [11].



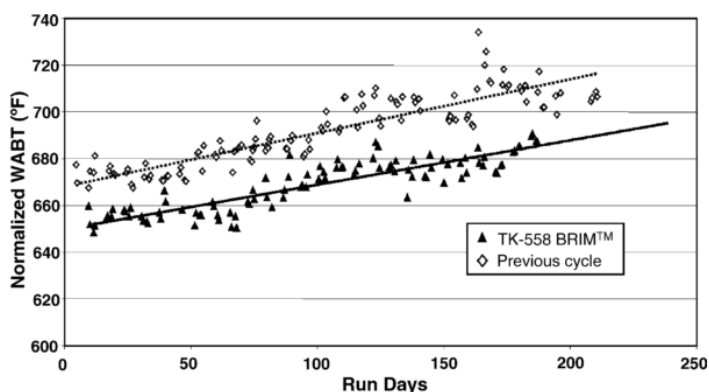
Γράφημα 11: Συμπεριφορά καταλυτών STARS™ και μίγματος STARS™/NEBULA™ [11].

1.3.4.3 Οι Καταλύτες BRIM™

Η εταιρεία Haldor Topsøe έχει αναπτύξει νέα υποστρώματα, με νέες διαδικασίες προετοιμασίας, που οδηγούν σε μια νέα οικογένεια καταλυτών, υψηλής ενεργότητας στη διαδικασία της υδρογονοκατεργασίας. Αυτοί οι καταλύτες ονομάζονται BRIM™, οι οποίοι βελτιστοποιούν το κέντρο «brim» για την περίπτωση της οδού της υδρογόνωσης αλλά επίσης αυξάνουν και το ρυθμό στην περίπτωση της οδού της απευθείας απομάκρυνσης του θείου. Οι δύο πρώτοι εμπορικοί καταλύτες αυτής της εταιρείας είναι ο TK-558 BRIM™ (CoMo) και ο TK-559 BRIM™ (NiMo), που χρησιμοποιούνται στην προκατεργασία της τροφοδοσίας της καταλυτικής κλίνης αποδόμησης. Αυτοί οι καταλύτες εμφανίζουν τρομερή σταθερότητα και υψηλή ενεργότητα και έχουν υιοθετηθεί από πολλά διυλιστήρια. Επιπλέον από την ίδια εταιρεία έχει παραχθεί και ο καταλύτης TK-576 BRIM™ (CoMo) με σκοπό την παραγωγή ντίζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο [13].



Γράφημα 12: Σχετική καταλυτική ενεργότητα στην υδρογονοαποθείωση και υδρογονοαπαζώτωση των καταλυτών BRIM™ [13].



Γράφημα 13: Απόδοση των καταλυτών BRIM™ στο πρώτο και στο δεύτερο κύκλο υδρογονοαποθείωσης της εισόδου της καταλυτικής κλίνης αποδόμησης [13].

1.3.5 Καταλύτες με Άλλα Υποστρώματα

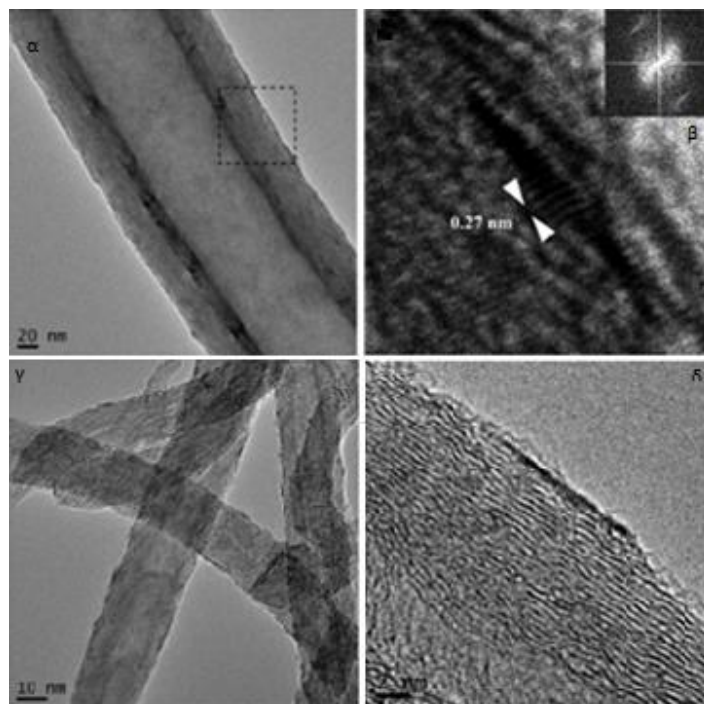
Στη βιομηχανική κλίμακα καταλυτικών αντιδράσεων ρευστοποιημένων ή σταθερών κλινών, η σταθερότητα του πορώδους των πληρωτικών υλικών είναι μεγάλης σημασίας και έχει μεγάλο αντίκτυπο στο χρόνο ζωής της διεργασίας. Η μορφολογία του πληρωτικού υλικού και η ομογενοποιημένη κατανομή του στη ρευστή φάση κατά τη διάρκεια της έκβασης είναι μείζονος σημασίας προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα πτώσης πίεσης [8].

Η ενίσχυση της διασποράς των ενεργών συστατικών είναι ένας τρόπος για την αύξηση της δραστηριότητας των καταλυτών υδρογονοαποθείωσης. Στην περίπτωση των κλασικών καταλυτών κοβαλτίου-μολυβδαινίου, νικελίου-μολυβδαινίου με υπόστρωμα γ-αλούμινας, η διασπορά των ενεργών συστατικών, όπως η θειοποιημένη φάση κοβαλτίου-μολυβδαινίου (CoMoS) και η θειοποιημένη φάση νικελίου-μολυβδαινίου (NiMoS) είναι αρκετά δύσκολη λόγω των ισχυρής πολικότητας και της περιορισμένης επιφανειακής περιοχής του υποστρώματος της γ-αλούμινας, παρόλα αυτά η γ-αλούμινα είναι ευρέως διαδεδομένη λόγω της ιδιαίτερης θερμικής και μηχανικής αντοχής που εμφανίζει.

Η μελέτη για χρήση άλλων υποστρωμάτων διαφορετικής φύσης από τη κλασική γ-αλούμινα έχει λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον με τη μελέτη μεγάλης ποικιλίας υλικών όπως υλικά με κύριο συστατικό τους το τιτάνιο, όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)[20], διάφορα μεσοπορώδη υλικά, όπως διάφοροι τύποι ζεόλιθων[21, 22], και μίγματα αλουμινίου και πυριτίου. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στη μελέτη καταλυτικών υποστρωμάτων με κύριο συστατικό τη πυριτία (SiO_2)[23] καθώς εμφανίζει αρκετά καλές ιδιότητες τόσο στη σύνδεσή τους με την ενεργή φάση όσο και στη συμβολή τους στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης. Δυστυχώς όμως στην πλειοψηφία των περιπτώσεων παρά την θετική αλληλεπίδραση της ενεργούς φάσης με το υπόστρωμα, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της γενικής δράσης της υδρογονοαποθείωσης, διαπιστώθηκε ότι λάμβαναν χώρα και άλλα χημικά φαινόμενα, στα οποία παρατηρήθηκε ασθενής συνάφεια μεταξύ του υποστρώματος και της ενεργούς φάσης, που οδήγησαν σε αλλοτροπικές μορφές της ενεργούς φάσης καθώς και αποκόλληση αυτής μετά το πέρας της διεργασίας.

1.3.6 Καταλύτες με Υποστρώματα Άνθρακα

Οι Stevens - Edmonds έθεσαν τα θεμέλια στην έρευνα για την ανάπτυξη καταλυτών βασισμένων σε υποστρώματα άνθρακα, κυρίως σε υποστρώματα νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) και σε υποστρώματα νανοϊνών άνθρακα (CNFs). Αρκετές μελέτες έχουν γίνει πάνω στην προετοιμασία καταλυτών σε υπόστρωμα άνθρακα τόσο για πιλοτικές όσο και βιομηχανικές εφαρμογές στην υδρογονοεπεξεργασία παραγώγων του πετρελαίου [24]. Αυτού του είδους τα υποστρώματα φαίνεται να μπορούν να αναστείλουν εν μέρει τη δημιουργία κωκ, να εμφανίσουν μικτότερες αλληλεπιδράσεις υποστρώματος-μέταλλου και υψηλότερες ενεργότητες ανά μονάδα μάζας καταλύτη. Φαίνεται ξεκάθαρα πως η μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ του υποστρώματος άνθρακα και των μεταλλικών πρόδρομων είναι το κλειδί για την επίτευξη υψηλότερης δραστηριότητας, καθώς διευκολύνει την υψηλότερη θείωση και το σχηματισμό περισσότερων ενεργών θειοποιημένων φάσεων κοβαλτίου-μολυβδαινίου (CoMoS) με δομές τύπου II [25], που αποτελούν τις δομές με πολλές στοιβάδες και συνεπώς με πολλά ενεργά κέντρα. Έχει επίσης αναφερθεί ότι τα υποστρώματα άνθρακα μπορούν να σταθεροποιήσουν τα σωματίδια σουλφιδομένου μολυβδαινίου (MoS_2), αποφεύγοντας τη συσσωμάτωση των μικρών δομών και συνεπώς οδηγώντας σε μεγαλύτερη και σταθερότερη διασπορά.



Εικόνα 2: Εικόνες του MoS₂/CNFs με α)TEM και β)HRTEM και του MoS₂/CNTs με γ)TEM και δ)HRTEM [26].

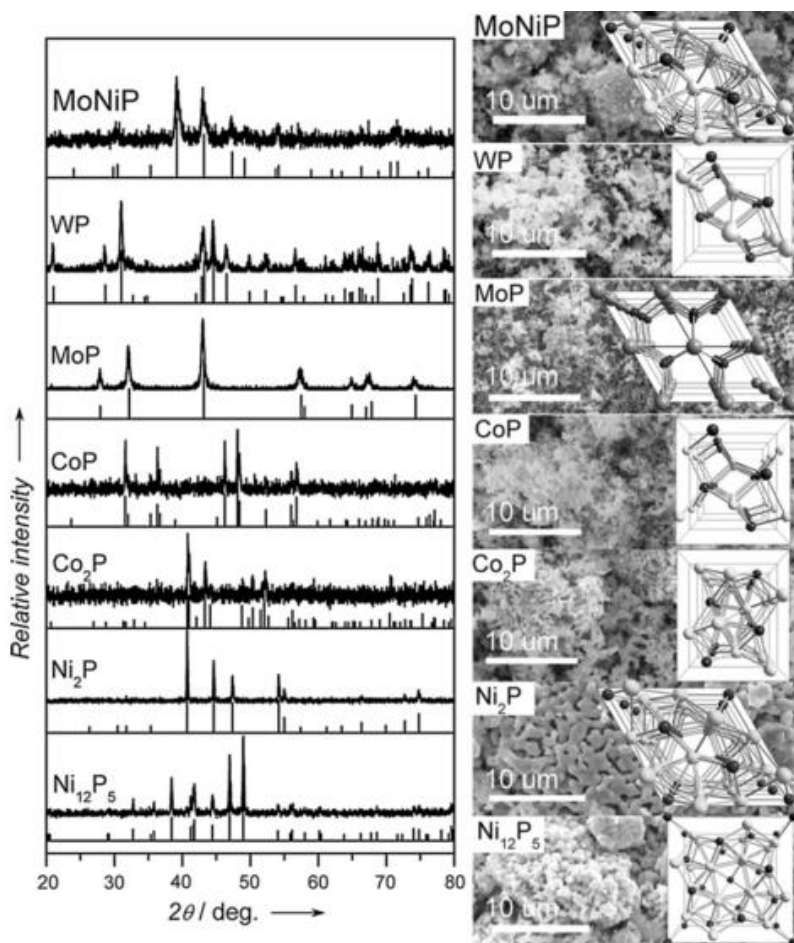
Στις παραπάνω εικόνες εμφανίζονται οι ομογενοποιημένως διασκορπισμένοι νανοκρύσταλλοι δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (MoS₂) πάνω σε υποστρώματα νανοϊνών άνθρακα (CNFs) (α,β) και νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) (γ,δ) . Σύμφωνα με την εικόνα (γ) και τη σύγκρισή της με την εικόνα (α) φαίνεται ότι στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα η επιφάνεια του επικαλυπτόμενου υποστρώματος είναι μικρότερη, φαινόμενο που πιθανόν αποδίδεται στην ύπαρξη μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα από ότι αυτής των νανοϊνών άνθρακα. Όμως η κύρια μορφολογική διαφορά του τρόπου επικάλυψης μεταξύ των δύο διαφορετικών υποστρωμάτων είναι ότι στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα φαίνεται πάντα να γίνεται μονοστρωματική επικάλυψη των δομών του δισουλφιδίου του μολυβδαινίου.

1.4 Τα Φωσφίδια του Νικελίου ως Καταλύτες Υδρογονοαποθείωσης

1.4.1 Εισαγωγή στα Φωσφίδια των Μετάλλων Μετάπτωσης

Η θερμοκρασία της τάξης των 340°-360°C και οι πιέσεις των 3.0-5.0 MPa, κατά τις οποίες διενεργείται η διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης των κλασμάτων του πετρελαίου αποτελούν ακραίες συνθήκες, τόσο για την τροφοδοσία όσο και για το σύστημα του καταλύτη. Παρ' όλα αυτά όμως, φαίνεται να μην είναι επαρκείς για να επιτευχθούν συγκεντρώσεις θείου μικρότερες από 15 ppm. Η αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας οδηγεί σε αποδόμηση των πετρελαϊκών παραγώγων λόγω παράπλευρων μη

επιθυμητών αντιδράσεων. Συνεπώς ο μόνος τρόπος για την επίτευξη των στόχων ως προς τη συγκέντρωση του θείου είναι η ανάπτυξη αποδοτικότερων καταλυτών. Ένα αναπάντητο ερώτημα είναι εάν η καταλυτική λειτουργία των συμβατικών σουλφιδωμένων καταλυτών κοβαλτίου-μολυβδαινίου και νικελίου-μολυβδαινίου θα μπορούσε να βελτιωθεί [27], έτσι ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα σε θείο των τελικών προϊόντων για την επίτευξη των προαναφερθέντων στόχων συγκέντρωσης θείου. Σύμφωνα με την τελευταία οδηγία της Αμερικάνικης Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (US Environmental Protection Agency), είναι απαραίτητη η μείωση της συγκέντρωσης του θείου από 30 ppm στα 10 ppm μέχρι τον Ιανουάριο του 2017 [28]. Αξίζει να επισημανθεί ότι ο παρών τελικός στόχος για το 2025 είναι οι συγκέντρωση θείου στο ντίζελ να φτάσει τα 2 ppm.



Γράφημα 14: Γραφήματα XRD, εικόνες SEM και κρυσταλλικές δομές διαφόρων μεταλλικών φωσφιδίων [27]

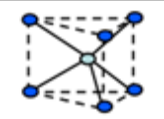

Για παράδειγμα, ένας εμπορικός θειοποιημένος καταλύτης νικελίου-μολυβδαινίου σε υπόστρωμα γ-αλούμινας, παρουσιάζει μετατροπή διβενζοθειοφαινίου της τάξης του 76%, οπότε οι προσδοκίες δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλες ειδικά για υδρογονάνθρακες χαμηλής ποιότητας, όπως αυτοί των Canadian oil sands που είναι πλούσιοι σε 4,6-δι-μεθυλο-διβενζοθειοφαινίο, το οποίο λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης οδηγεί μέχρι και σε 5 με 10 φορές αργότερους χρόνους στην αντίδραση της υδρογόνωσης [23]. Ως εκ τούτου, μια εκτενής έρευνα επικεντρώνεται στη διερεύνηση νέων καταλυτικών συστημάτων.

Υπάρχουν αρκετές προσεγγίσεις ώστε να παραχθούν καλύτεροι καταλύτες, αλλάζοντας είτε τα ενεργά συστατικά τους είτε τα υποστρώματά τους. Η έρευνα στους εναλλακτικούς καταλύτες υδρογονοκατεργασίας περιλαμβάνει τα καρβιδικά, νιτρικά, φωσφιδικά υλικά, με ευγενή μέταλλα και μέταλλα μεταπτώσεως [29].

Τα φωσφίδια των μεταβατικών μετάλλων (Transition Metal Phosphides-TMPs) είναι μια ιδιαίτερως ενδιαφέρουσα ομάδα καθώς η ζώνη σθένους με τη ζώνη αγωγιμότητας έχουν πολύ μικρή απόσταση, συνεπώς είναι καλοί ηλεκτρονιοακοί αγωγοί. Επίσης εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα σε όξινα και βασικά περιβάλλοντα σε σχέση με τις καθарές μεταλλικές δομές. Επιπλέον η σύνθεσή τους είναι σχετικά φτηνή και η διαδικασία της εύκολη, που οδηγεί σε μια πληθώρα διαφορετικών φάσεων ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες [30]. Αυτή η ομάδα υλικών, έχει μελετηθεί ευρέως, για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction- HER). Αντιθέτως, η μελέτη αυτής της ομάδας υλικών, ως προς την υδρογονοεπεξεργασία, είναι αρκετά πρόσφατη [29].

Συνήθως είναι μέταλλα τριών διαστάσεων τα οποία υιοθετούν ιστροπικές δομές και έχουν εμφανίσει εξαιρετικά αποτελέσματα στην υδρογονοαποθείωση [31], συγκρίσιμα με αυτά των μετάλλων που ανήκουν στην ομάδα της πλατίνας. Αν αναλογιστεί κάποιος την αρκετά δελεαστική τιμή τους, την θερμική σταθερότητα τους, την μηχανική αντοχή και την αρκετά μεγάλη ανοχή που έχουν στη δηλητηρίαση είναι μια ομάδα υλικών αρκετά δελεαστική για διαδικασίες υδρογονοαποθείωσης καθώς και για άλλες υδρογονοκατεργαστικές αντιδράσεις. Τα φωσφίδια με μεταπτωτικά μέταλλα είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στο υδρόθειο λόγω του σχηματισμού ενός θειομένου στρώματος φωσφόρου στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Από ότι φαίνεται πάνω στα ενεργά κέντρα των μεταλλικών φωσφιδίων σπάει ο δεσμός α-C-S και ο δεσμός β-C-H στον trans σχηματισμό [29].

Πίνακας 5: Στοιχειομετρική αναλογία, δομή, σύνθεση και ιδιότητες των τριών τύπων μεταλλικών φωσφιδίων [29].

Μονοφωσφίδια M_xP_y ($x=y$)	Πλούσια σε Μέταλλα Φωσφίδια M_xP_y ($x>y$)	Πλούσια σε φώσφορο Φωσφίδια M_xP_y ($x<y$)
		
Τριγωνικός σχηματισμός γύρω από το άτομο του φωσφόρου	Δεκατετραεδρικός συντονισμός γύρω από το άτομο του φωσφόρου	Διάφορες δομές με αλυσίδες φωσφόρου-φωσφόρου
MoP, WP, TiP, VP, CrP MnP, FeP, CoP, RuP, ZrP	Ni ₂ P, FeP, Co ₂ P, Ti ₅ P ₃ , Ru ₂ P	PdP ₂ , NiP ₂ , ZnP ₂ , TiP ₂ , CdP ₂ , CuP ₂ , CdP ₄
Μεγάλη Σκληρότητα και Αντίσταση στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες	Μεγάλες θερμικές και ηλεκτρικές αγωγιμότητες	Ασταθής μετάσταση σε μονοφωσφιδικά ή πλούσια σε μέταλλο φωσφίδια κατά τη θέρμανση

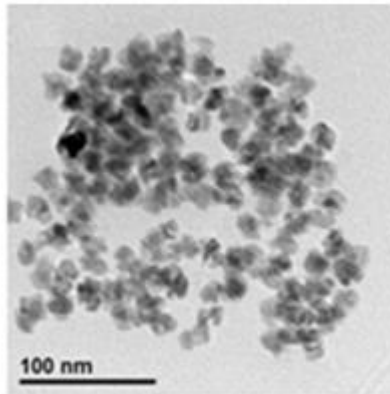
Η αντοχή στη διάβρωση που επιδεικνύουν τα φωσφίδια των μεταβατικών μετάλλων προκύπτουν αρχικά, από το γεγονός ότι η διάλυση των μετάλλων, ευνοείται λιγότερο, θερμοδυναμικά, όταν αυτά είναι συνδεδεμένα με άτομα φωσφόρου. Επιπλέον τα μεταλλικά φωσφίδια πολλές φορές δημιουργούν άμορφα υμένα που δεν εμφανίζουν μεταβολές στο όριο των κόκκων των σωματιδίων και τέλος κατά την οξειδωση ο φώσφορος μπορεί να σχηματίσει φωσφορικό άλας, που είναι πολύ λιγότερο διαλυτό σε σχέση με τις άλλες τυπικές ιοντικές φάσεις που σχηματίζονται από τη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Μεταλλικά φωσφίδια της φάσης M_3P (Ni_3P , Cr_3P , Fe_3P , Ti_3P) διαλύονται μόνο σε θερμά οξειδωμένα οξέα, όπως το HNO_3 , ενώ τα φωσφίδια των μετάλλων με δομή της μορφής MP (CrP , VP , TiP , TaP) διαλύονται μόνο σε θερμό νιτροϋδροχλωρικό οξύ (βασιλικό ύδωρ), γεγονός που υποδεικνύει ότι η μεγάλη παρουσία φωσφόρου αυξάνει τη διαβρωτική αντοχή των φωσφιδίων [30]. Τα μεταλλικά φωσφίδια κατηγοριοποιούνται σε τρεις ομάδες ανάλογα με τον ατομικό λόγο του φώσφορου ως προς το μέταλλο [29].

Με τη χρήση των φωσφορικών καταλυτών μετάλλων μεταπτώσεως λαμβάνονται κάποιες πολύ σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες που είναι δύσκολο να αποκτηθούν με τους συμβατικούς σουλφιδομένους καταλύτες. Για παράδειγμα τα τρία ισομερή του κυκλοεξυλενοβενζολίου παρατηρήθηκαν από την υδρογονοαποθειωτική διαδικασία του 1,2,3,4-τετραυδρο-διβενζοφαινίου (TH-DBT) και του 4α,9β-εξαυδρο-διβενζοθειοφαινίου (HH-DBT) με καταλύτη φωσφιδίου του νικελίου (Ni_2P), τα οποία δεν παρατηρήθηκαν στα μεταλλικά σουλφίδια ή στα ευγενή μέταλλα όταν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Στην μελέτη των διασπορών των τριών κύριων ενδιάμεσων και των υπόλοιπων παραγώγων φάνηκε ότι η υδρογόνωση και η β-εξάλειψη διαπλέχτηκαν στο στη διαδικασία της αντίδρασης της υδρογονοαποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου πάνω στο μακροσκοπικό φωσφίδιο του νικελίου. Το διβενζοθειοφαινίο και το 1,2,3,4-τετραύδρο-διβενζοφαινίο, προήλθαν κυρίως από την υδρογονωτική οδό ενώ η αποθείωση του 4α,9β-εξαυδρο-διβενζοθειοφαινίου προήλθε, κυρίως μέσα από την β-εξάλειψη. Ενδεικτικά αξίζει να αναφερθεί ότι το φωσφίδιο του μολυβδαινίου εμφανίζει πολύ καλή διασπορά πάνω σε υπόστρωμα πυριτίας ($200 m^2/g$) και υδρογονοαποθειωτική δράση στο θειοφαινίο, τέσσερις φορές μεγαλύτερη από αυτήν του κλασικού $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας $370^\circ C$ [29].

Λόγω αυτών των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους που τους επιτρέπουν να έχουν σταθερές δομές και ποικίλες χημικές ιδιότητες, τα φωσφίδια των μεταβατικών μετάλλων χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα εφαρμογών. Μερικές από αυτές είναι η χρήση ως υλικά ανόδου σε μπαταρίες λιθίου, στην ομογενή κατάλυση, στην παραγωγή υδρογόνου και στην καταλυτική αντίδραση υδρογονοαποθείωσης, εφαρμογή η οποία μελετήθηκε και στην παρούσα Διπλωματική εργασία [30].

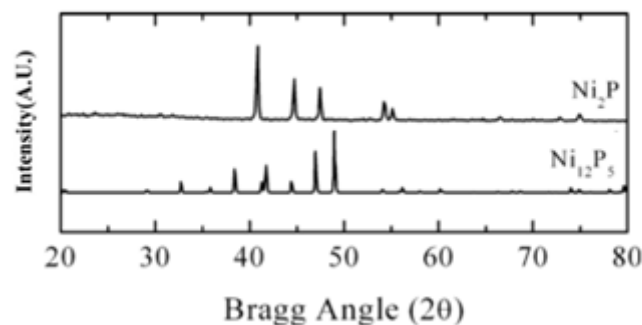
1.4.2 Τα Φωσφίδια του Νικελίου (Ni_2P)

Μεταξύ των διαφόρων φωσφιδίων μεταπτώτικων μετάλλων, το φωσφίδιο του νικελίου (Ni_2P) επιδεικνύει την υψηλότερη ικανότητα υδρογονοαποθείωσης σε σχέση με τα άλλα μεταλλικά φωσφίδια όπως το Fe_2P , το CoP , το Co_2P , το MoP και το WP .



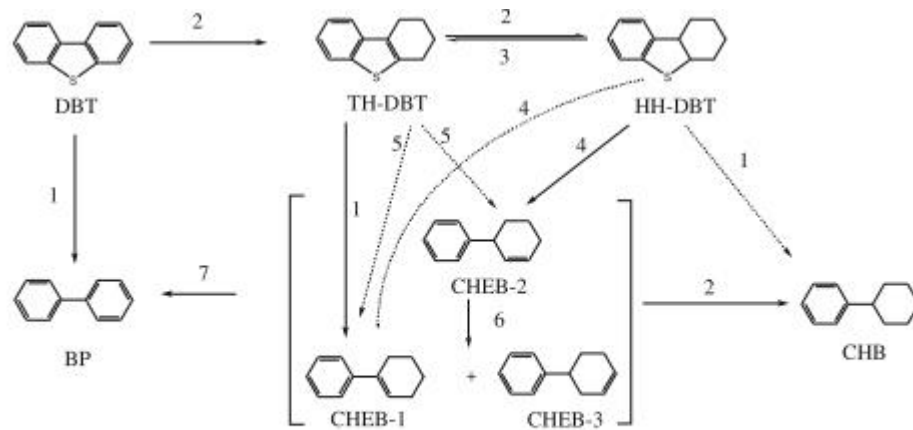
Εικόνα 3: Εικόνα TEM σωματιδίων Ni_2P εξαγωγικής κρυσταλλικής φάσης [32]

Επιπλέον, η δομή Ni_2P είναι η πιο ενεργή μεταξύ άλλων φωσφιδίων του νικελίου όπως $Ni_{12}P_5$, Ni_5P_4 και NiP_2 . Η παρατηρημένη δραστηριότητα των φωσφιδίων μεταβατικών μετάλλων στην υδρογονοαποθείωση του διβενζοθειοφαινίου ακολουθεί την παρακάτω γενική δραστηριότητα $Fe_2P < CoP < MoP < WP < Ni_2P$, σύμφωνα με έρευνες σχετικά με την δραστηριότητά τους στην ταυτόχρονη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου (3000 ppm S) και την αντίδραση υδρογονοαπαζώτωσης της κινολίνης (2000 ppm N) σε θερμοκρασίες 370°C και 3.1 MPa. Η σύγκριση έγινε βασισμένη για καταλυτικά συστήματα με ισότιμα ενεργά κέντρα για πού μετρήθηκαν με 240 mol μονοξειδίου του άνθρακα (CO) με τη μέθοδο της χημειορόφησης. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του γραφήματος XRD για το κρυσταλλικό πλέγμα του Ni_2P είναι οι $2\theta = 40.6^\circ, 44.5^\circ, 47.1^\circ$ και 54.1° , του $Ni_{12}P_5$ είναι $2\theta = 38.5^\circ, 41.9^\circ, 47.1^\circ$ και 49.0° [33], ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές για το κρυσταλλικό πλέγμα του Ni_5P_4 είναι οι $2\theta = 28.8^\circ, 30.2^\circ, 31.6^\circ, 43.9^\circ, 47.8^\circ, 53.0^\circ$ [34, 35].

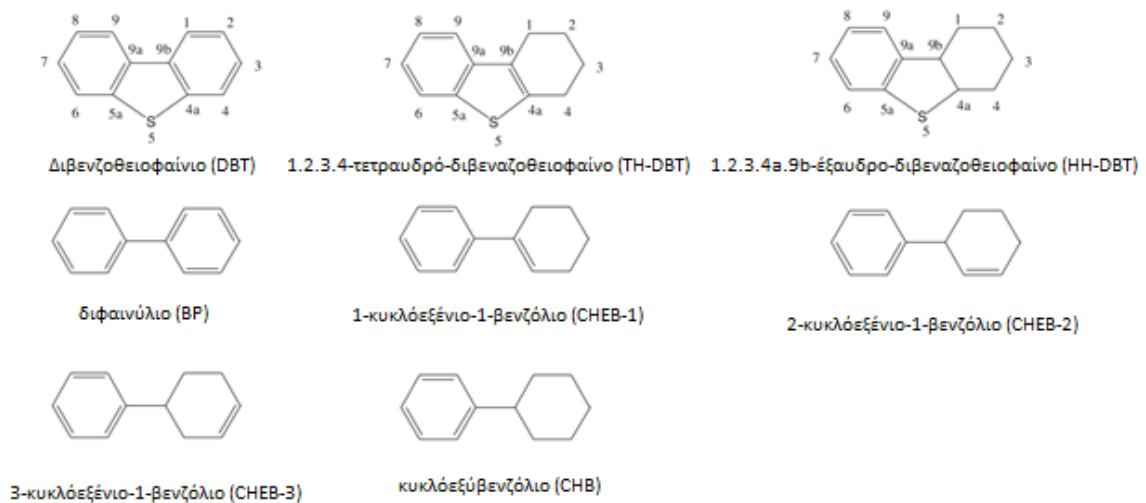


Γράφημα 15: Διάγραμμα XRD μακροσκοπικών εξαγωγικών Ni_2P και $Ni_{12}P_5$ [33]

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η διαδικασία υδρογονοαποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου και των προϊόντων του που μελετήθηκαν κατά την αντίδραση πάνω σε μακροσκοπικό καταλύτη Ni_2P .

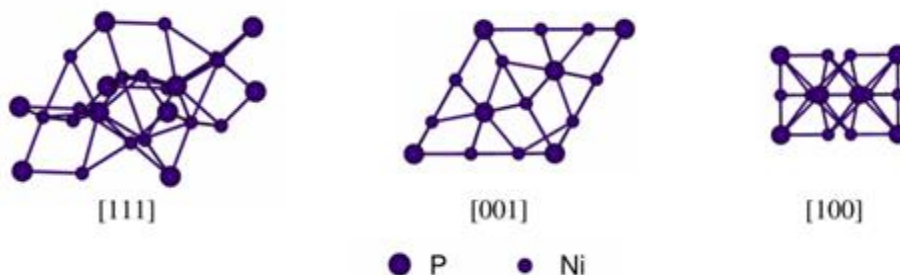


1. Υδρογονόλυση, 2. Υδρογόνωση, 3. Αποϋδρογόνωση, 4. β-αποδόμηση, 5. Αναντιστροφή διπλού δεσμού από β-αποδόμηση και Υδρογόνωση, 6. Ισομερισμός, 7. Αποπρωτονίωση



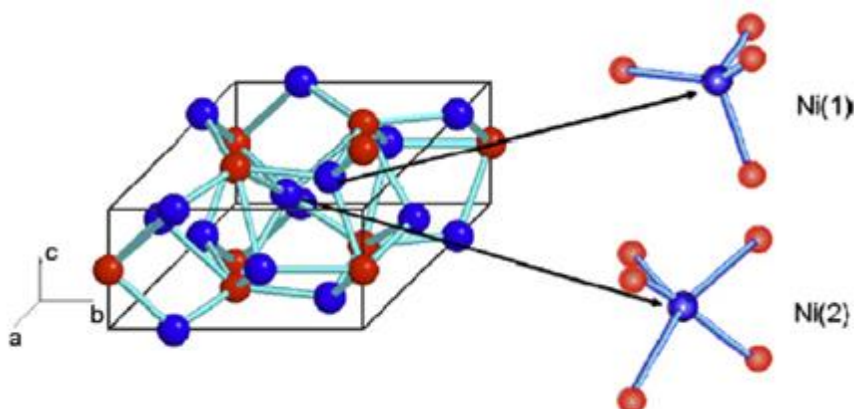
Γράφημα 16: Αναπαράσταση των βημάτων και των προϊόντων της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου σε μακροσκοπικό φωσφίδιο του νικελίου (Ni_2P).

Αρκετές μελέτες έχουν γίνει σχετικά με τρόπο συσχέτισης της υψηλής ενεργότητας του Ni_2P με τα δομικά του χαρακτηριστικά. Η κρυσταλλική δομή του Ni_2P είναι ένα εξαγωνικό κελί με ομάδα συμμετρίας χώρου $P6_2m, D^2_{3h}$ και με πλεγματικές παραμέτρους $a=b=0.5889nm$ και $c=0.3382nm$. Η δομή που υιοθετεί το φωσφίδιο του νικελίου εμφανίζεται στη παρακάτω εικόνα.



Γράφημα 17: Δομή μοναδιαίων κελίων Ni_2P στα επίπεδα $[1\ 1\ 1]$, $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 0\ 0]$ [29].

Στην παρακάτω σχηματική αναπαράσταση του πλέγματος του Ni_2P εμφανίζονται τα άτομα του φωσφόρου να περικυκλώνονται από 9 άτομα νικελίου σε δύο διαφορετικούς σχηματισμούς. Σε αυτούς τους σχηματισμούς τα άτομα του νικελίου σχηματίζουν τριγωνικά πρίσματα γύρω από το άτομο του φωσφόρου. Οι δύο τύποι σχηματισμών των ατόμων νικελίου είναι οι Ni(1) και οι Ni(2) με τα αντίστοιχα P(1) και P(2) που σχηματίζουν δύο διαφορετικά τριγωνικά πρίσματα. Το ένα Ni(1) άτομο βρίσκεται σε μία σχεδόν τετραεδρική διάταξη και περιβάλλεται από 4 κοντινά γειτονικά άτομα φωσφόρου (2 P(2) σε απόσταση 0.2209nm και 2 P(1) σε απόσταση 0.2266nm) και 8 λιγότερο κοντινά γειτονικά άτομα νικελίου (2 Ni(1) στα 0.2613nm, 2 Ni(2) στα 0.2605nm και 4 Ni(1) στα 0.26783nm). Το άλλο άτομο Ni(2) είναι σε διάταξη τετραγωνικής πυραμίδας περιβαλλόμενο από 5 κοντινά γειτονικά άτομα φωσφόρου (1 άτομο P(2) στην κορυφή σε απόσταση 0.2369nm και 4 P(1) που βρίσκονται στη βάση σε απόσταση 0.2456nm) και 6 αμέσως κοντινότερα γειτονικά άτομα νικελίου (2 Ni(1) στα 0.2605nm, 4 Ni(2) στα 0.2783nm). Από ότι φαίνεται τα άτομα του νικελίου Ni(1) είναι αυτά που πιθανώς να εμπλέκονται στην απευθείας απομάκρυνση του θείου ενώ τα άτομα Ni(2) είναι αυτά που πιθανώς να εμπλέκονται στην οδό της υδρογόνωσης μέσω της προσρόφησης υδροξυλίων (OH) και υδρογόνου (H). Έτσι τα άτομα Ni(2) εμφανίζουν τη μεγαλύτερη καταλυτική δυνατότητα στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης [28].



Γράφημα 18: Σχηματική αναπαράσταση του κρυστάλλου του Ni_2P και των ειδών Ni(1) Ni(2) [28].

Τα φωσφίδια του νικελίου μπορούν να παραχθούν από φωσφορικά αναγμένες και φωσφορώδεις ενώσεις μέσω της κλασικής και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενης μεθόδου προετοιμασίας, που είναι η αναγωγή προγραμματισμένης θερμοκρασίας (temperature programmed reduction, TPR) μέσω οξειδωμένων πρόδρομων στις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες των 500-600°C, η οποία αποφέρει πολυδιασπειρόμενα νανοσωματίδια [29].

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αναγωγής με προγραμματισμένη θερμοκρασία είναι ότι αποτελεί μια διαδικασία η οποία απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλες χρονικές περιόδους καθώς και ότι το μέγεθος των σωματιδίων δεν είναι πάντα το ελέγξιμο [36]. Άλλες μέθοδοι είναι η μετάθεση, από πρόδρομες ενώσεις στερεής κατάστασης, σε υψηλές θερμοκρασίες, η θερμοδιαλυτική αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες, με μεθόδους πλάσματος κ.λπ. Αυτές οι μέθοδοι όμως έχουν αρκετά τοξικές πρόδρομες ενώσεις και

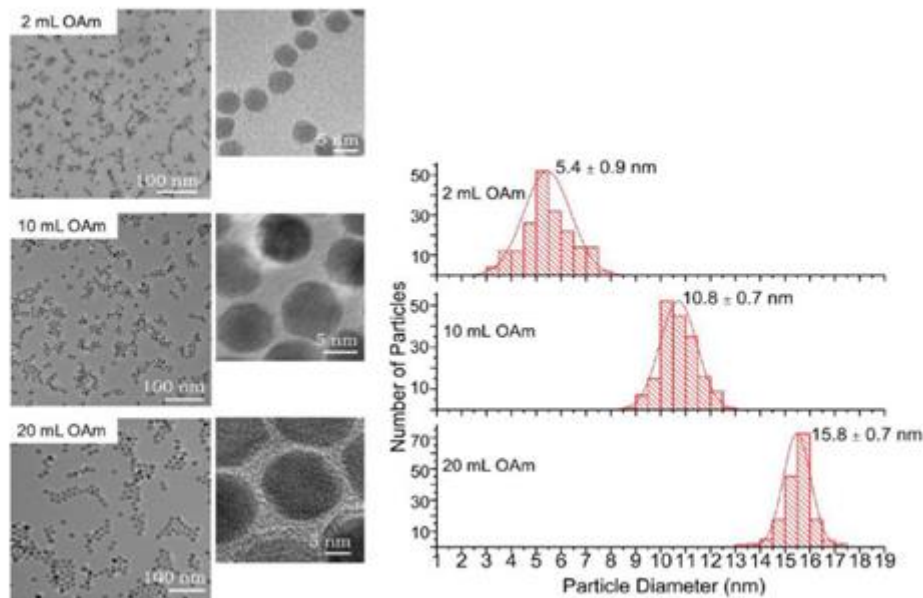
χρειάζονται πολύωρες και υψηλής θερμοκρασίας αντιδράσεις. Συνεπώς είναι απαραίτητο να εξερευνηθούν νέες συνθετικές μέθοδοι οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, μη κοστοβόρες, απλές και βολικές [37].

Πίνακας 6: Περιγραφή της *in situ* προγραμματισμένης θερμοκρασιακής αναγωγής [32].

Πρόγραμμα Α	Πρόγραμμα Β
Θέρμανση από τους 25 °C μέχρι τους 120 °C με ρυθμό 5 °C/min	Θέρμανση από τους 25 °C μέχρι τους 400 °C με ρυθμό 2.5 °C/min
Παραμονή για 1 ώρα στους 120 °C Ρυθμός παροχής υδρογόνου: 250cm ³ /min	Παραμονή στους 400 °C για 1 ώρα
Θέρμανση από τους 120 °C μέχρι τους 400 °C με ρυθμό 5 °C/min	Θέρμανση Από τους 400 °C μέχρι τελική θερμοκρασία, 2.5 °C/min
Παραμονή για 1 ώρα στους 400 °C	Παραμονή στη τελική θερμοκρασία για 3 ώρες
Θέρμανση από τους 400 °C μέχρι τελική θερμοκρασία, 2.5 °C/min	-
Παραμονή στη τελική θερμοκρασία για 3 ώρες	-

Είναι μείζονος σημασίας το μέγεθος των νανοσωματιδίων να βρίσκεται μεταξύ 5 και 20 nm προκειμένου να έχουν τον επιθυμητό αριθμό ενεργών κέντρων λόγω της υψηλής επιφανειακής περιοχής αυτού του μεγέθους. Για αυτόν το λόγο η εφαρμογή του Ni₂P χωρίς υπόστρωμα δεν είναι ευρεία, επειδή δημιουργούνται συσσωματώματα με πολύ μικρή επιφανειακή περιοχή, και συνεπώς χρειάζεται ένα υπόστρωμα με αρκετά μεγάλη επιφανειακή περιοχή ώστε να γίνει η κατάλληλη διασπορά της ενεργούς φάσης [36]. Αναφορικά, η μετατροπή του διβενζοθειοφαινίου στο μακροσκοπικό φωσφίδιο του νικελίου έφτασε μόλις το 35%. Η ενεργότητα αυτών των καταλυτών στην υδρογονοαποθείωση είναι άμεσα συνυφασμένη με τη χημειορόφηση του οξυγόνου (O₂).

Γενικά, η διαδικασία ελέγχου του μεγέθους και της καθαρής φάσης μεταλλικών φωσφιδίων, ώστε να υπάρχουν καλά διεσπαρμένα νανοσωματίδια σφαιρικού σχήματος, είναι αρκετά δύσκολη καθώς δεν υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία που να περιγράφει κάποιους συγκεκριμένους παράγοντες και κάποια συγκεκριμένα μεθοδολογία. Είναι αρκετά δύσκολο να αποφευχθούν οι λιγότερο ενεργές φάσεις, Ni₁₂P₅ και Ni₅P₄, καθώς αυτές σχηματίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος που συντελείται η αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης (300°C-350°C) [36]. Σημαντικό ρόλο παίζει η ποσότητα της χρησιμοποιούμενης ολεϋλαμίνης στο αρχικό διάλυμα προετοιμασίας των νανοσωματιδίων. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα στην κατανομή μεγέθους και στη διασπορά των νανοσωματιδίων Ni₂P ανάλογα με την παρουσία της ολεϋλαμίνης, όπου φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο περιορισμός της χρήσης της στις πρόδρομες ενώσεις συμβάλει σημαντικά στις μακροσκοπικές μορφολογικές ιδιότητες της ενεργούς φάσης.

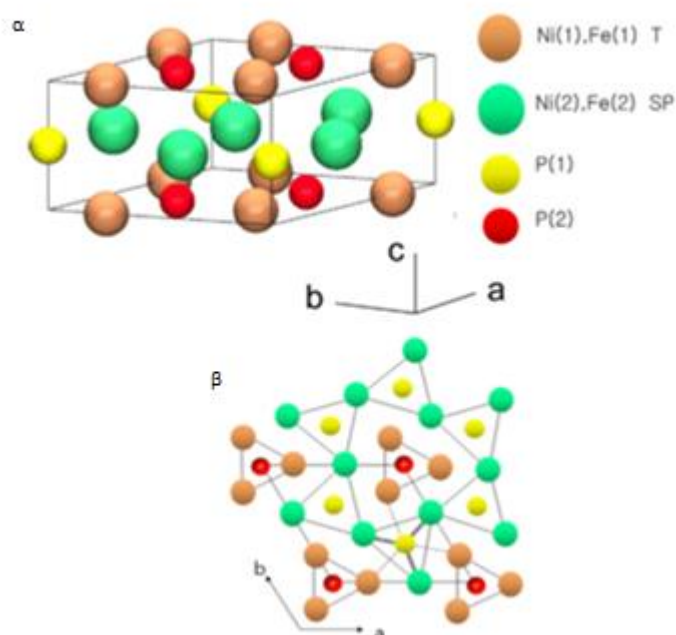


Γράφημα 19: Εικόνες TEM και γραφήματα διασποράς μεγέθους νανοσωματιδίων του Ni_2P σε υπόστρωμα SiO_2 , ανάλογα με την ποσότητα χρησιμοποιούμενης ολεϋλαμίνης κατά τη σύνθεση [36].

Παρατηρήθηκε ότι όταν ο μοριακός λόγος $[Ni : P]$ είναι μεγαλύτερος από 2.8 τα ενδιάμεσα σωματίδια, φάσεων $Ni_{12}P_5$ και Ni_5P_4 , είναι άμορφα και οδηγούν σε μακροσκοπικά φωσφιδικά σωματίδια [36]. Αυτές οι μορφολογικές αποκλίσεις πιθανώς να οφείλονται στο μεγάλο μέγεθος των σωματιδίων νικελίου σε σχέση με αυτά των σωματιδίων νικελίου και φωσφόρου που έχει σαν αποτέλεσμα διαφορετικούς χρόνους διάχυσης [38]. Σε μικρότερους λόγους P/Ni στις πρόδρομες οξειδωμένες ενώσεις παρατηρούνται αρκετές προσμίξεις $Ni_{12}P_5$ στη δομή του Ni_2P . Μελέτη που έγινε από τον Kucernak et al. [30] πάνω στη συμβολή του φωσφόρου σε καταλύτες φωσφιδίων του νικελίου για εφαρμογές παραγωγής υδρογόνου, έδειξε ότι ξεπερνώντας το γνωστό όριο περιεκτικότητας σε φώσφορο, που είναι το 15%, αυξάνεται η αντοχή τους στη διάβρωση σε αλκαλικά περιβάλλοντα.

1.4.3 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Διάφορες Προσμίξεις

Οι Zhao et al [28], χρησιμοποίησαν σίδηρο (Fe) προκειμένου να εξετάσουν τη φύση των ενεργών κέντρων του φωσφιδίου του νικελίου (Ni_2P) μιας και τα δύο κρυσταλλικά πλέγματα του Fe_2P και του Ni_2P υιοθετούν την ίδια εξαγωνική κρυσταλλική δομή, με τη φάση Fe_2P να είναι εντελώς αδρανής ως προς τη διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης, καθώς σχηματίζονται ισχυροί δεσμοί με τα άτομα του θείου. Στο παρακάτω σχήμα, ενδεικτικά, παρουσιάζεται η ίδια κρυσταλλική δομή των δύο μορίων, που αναφέρθηκαν παραπάνω, μέσα από δύο οπτικές γωνίες και στον παρακάτω πίνακα οι κρυσταλλικές τους διαστάσεις.



Γράφημα 20: Κρυσταλλικές δομές των Ni_2P και Fe_2P . Τα πορτοκαλί άτομα αναπαριστούν αυτά που βρίσκονται στην τετραεδρική δομή (T) και τα πράσινα αυτά στην δομή τετραγωνικής πυραμίδας. α) πλάγια απεικόνιση, β) κάτοψη [28].

Πίνακας 7: Σύγκριση κρυσταλλικών διαστάσεων των Ni_2P και Fe_2P [28].

	a	b	c
Ni_2P	0.5859	0.5859	0.3382
Fe_2P	0.5867	0.5867	0.3458

Προκειμένου να ογκομετρηθεί η επιφάνεια των μεταλλικών ατόμων και να υπολογιστεί μια προσέγγιση των ενεργών κέντρων των καταλυτών των φωσφιδίων των μεταβατικών μετάλλων, έλαβαν χώρα μετρήσεις μη αναστρέψιμης προσρόφησης μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν μίγματα φωσφιδίου του νικελίου και του σιδήρου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίας ($(Ni_xFe_{1-x})_2P/SiO_2$) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσροφητική ικανότητα του υλικού σε μονοξείδιο του άνθρακα ακολουθούσε την ίδια πορεία με την περιεκτικότητα του νικελίου στο μίγμα. Η ηλεκτρονική αλληλεπίδραση των ατόμων του νικελίου και του σιδήρου μελετήθηκε με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-X (X-Ray photoelectron spectroscopy-XPS). Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η καθαρή προσφορά ηλεκτρονίων από το άτομο του σιδήρου στο άτομο του νικελίου είναι αντιφατική καθώς το άτομο του νικελίου έχει περισσότερα d ηλεκτρόνια από ότι αυτό του σιδήρου, όμως το άτομο του νικελίου έχει μεγαλύτερη ηλεκτροαρνητικότητα (1.91) σε σχέση με την ηλεκτροαρνητικότητα του σιδήρου (1.81). Επίσης το άτομο του νικελίου έχει μεγαλύτερη ηλεκτροσυμπάθεια (112kJ/mol) σε σχέση με αυτήν του σιδήρου, που είναι (15.7kJ/mol). Συνεπώς τα αποτελέσματα του μοντέλου Blyholder, στο οποίο υπολογίζεται η προσροφητική ικανότητα των μετάλλων σε μονοξείδιο του άνθρακα, είναι λογικά. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι

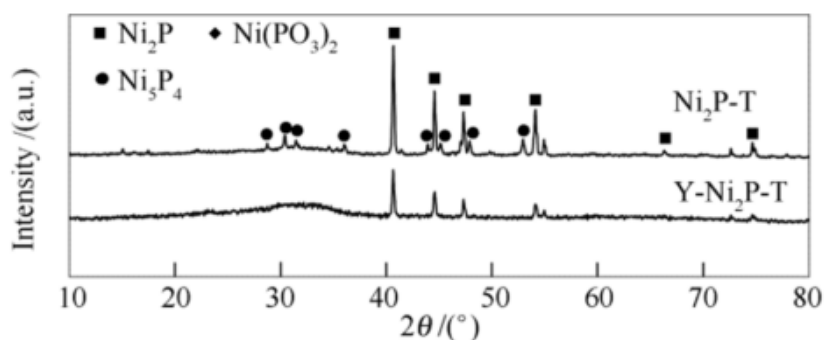
με την αύξηση του περιεχομένου σιδήρου στην κρυσταλλική δομή, η συχνότητα ταλάντωσης των δεσμών μεταξύ του μονοξειδίου του άνθρακα και του μετάλλου οδήγησαν σε χαμηλότερους κυματαριθμούς που έχει σαν αποτέλεσμα την εξασθένηση του μεταξύ τους δεσμού. Η προσθήκη του σιδήρου συνέβαλε στην αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του νικελίου, συνεπώς και σε αύξηση της καταλυτικής του δυνατότητας στην υδρογονοαποθείωση. Αυτή όμως η αύξηση της ικανότητας υδρογονοαποθείωσης είχε μεγάλη εκλεξιμότητα κατά την οδό της άμεσης απομάκρυνσης του θείου (DDS) που σημαίνει ότι αύξησε την ύπαρξη ατόμων Ni(1) στην επιφάνεια του καταλύτη [28].

Επιπλέον μελετήθηκαν οι δυνατότητες ενός αριθμού διμεταλλικών φωσφιδίων όπως το Ni_xMo_yP , Co_xMo_yP και το Ni_xCo_yP . Παραδόξως αυτές οι διμεταλλικές φωσφιδικές φάσεις δεν έδειξαν την ενισχυμένη δραστικότητα στις περιπτώσεις των φωσφιδίων του νικελίου, μολυβδαινίου και κοβαλτίου, έκτος από την περίπτωση του Co_xNi_yP όπου παρατηρήθηκε αύξηση της μετατροπής της τάξης του 50% [28].

Σημαντική αύξηση στην ενεργότητα και βέλτιστη περίπτωση εμφάνισε η πρόσθεση 4% του Ni_2P πάνω στον αρχικό σουλφιδόμενο καταλύτη (MoS_2) για το σχηματισμό καταλύτη NPMS/ $\gamma-Al_2O_3$. Αυτό το φαινόμενο μάλλον εμφανίζεται λόγω της καλής διασποράς που επιτεύχθηκε υπό αυτά τα ποσοστά. Με τη καταλυτική δράση να είναι από 2 έως 3 φορές υψηλότερη για 4% από ότι για 2% ή 8% σε πλήρωση σε Ni_2P [39].

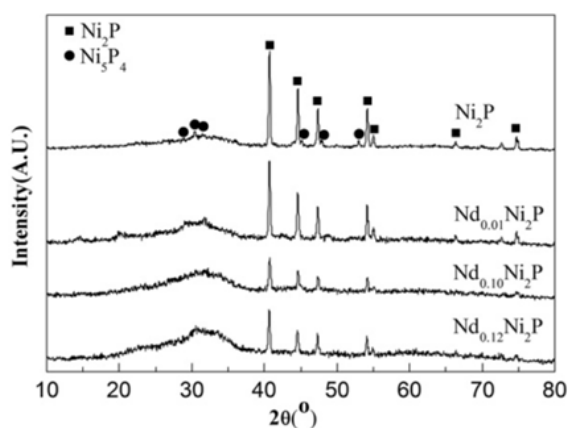
Τα μέταλλα σπάνιων γαιών εμφανίζουν εξαιρετικές φυσικές, χημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες λόγω του ασυμπλήρωτου 4f τροχιακού τους. Συνεπώς έχουν χρησιμοποιηθεί για να ενισχύσουν την ενεργότητα, την επιλεκτικότητα και τη θερμική σταθερότητα πολλών καταλυτών [34, 35, 40]. Δυστυχώς όμως η αυξημένη τιμή τους και η σπανιότητά τους αναστέλλει την ευρεία χρήση της εφαρμογής τους.

Τα αποτελέσματα του Feng et al. [34] έδειξαν ότι η παραγωγή καταλυτικών πρόδρομων με την μέθοδο της αναγωγής προγραμματισμένης θερμοκρασίας και με την προσθήκη υτρίου (Υ) μπορεί να αναστείλει τον σχηματισμό της λιγότερο ενεργούς φάσης Ni_5P_4 και να ενισχύσει τον σχηματισμό της ενεργούς φάσης Ni_2P . Η παρουσία του υτρίου αύξησε δραματικά την επιφανειακή περιοχή και οδήγησε στον σχηματισμό μικρότερων και καλύτερα διασπαρμένων νανοσωματιδίων του Ni_2P . Η μετατροπή του διβενζοθειοφαινίου παρουσία του καταλύτη με προσμίξεις υτρίου, προσέγγισε το 91%, ποσοστό μεγαλύτερο κατά 29% από τη μετατροπή που επιτεύχθηκε με τον μακροσκοπικό καταλύτη Ni_2P . Αυτό το φαινόμενο, αποδίδεται λογικά στο γεγονός ότι η προσθήκη υτρίου μπορεί να προκαταβάλει την ύπαρξη πλειοψηφίας ατόμων φωσφόρου και συνεπώς να είναι δυνατή η έκθεση περισσότερων ενεργών κέντρων του νικελίου.



Γράφημα 21: Γραφήματα XRD του καταλύτη Ni_2P με πρόσμιξη υτρίου μέσω παραγωγής με τη διαδικασία αναγωγής προγραμματισμένης θερμοκρασίας [34].

Έρευνα που διεξήχθη από τους ίδιους επιστήμονες, αυτή τη φορά με προσμίξεις νεοδυμίου (Nd) είχε αρκετά παρόμοια αποτελέσματα στις δομικές ιδιότητες και τις καταλυτικές δυνατότητες του μακροσκοπικού καταλύτη φωσφιδίου του νικελίου[35]. Τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα σε σχέση με αυτά έπειτα από την εισαγωγή υτρίου, καθώς ο καταλύτης $Nd_{0.1}Ni_2P$ εμφάνισε μετατροπή του διβενζοθειοφαινίου 97%, μεγαλύτερη κατά 35% σε σχέση με αυτή του μακροσκοπικού φωσφιδίου του νικελίου. Η εισαγωγή του νεοδυμίου στο κρυσταλλικό πλέγμα εμφανίζει μια διεύρυνση της κορυφής που ανήκει σε άμορφη φάση στη θέση όπου θα έπρεπε να εμφανίζονται οι κορυφές της δομής του Ni_5P_4 , γεγονός που δείχνει ότι η ύπαρξή του προκαταβάλλει τον σχηματισμό της πιο αδρανούς αυτής φάσης.



Γράφημα 22 : Γραφήματα XRD των καταλυτών Ni_2P με διάφορα ποσοστά πρόσμιξης νεοδυμίου [35].

Η επιφανειακή περιοχή της πιο ενεργής δομής που παρατηρήθηκε, δηλαδή της $Nd_{0.1}Ni_2P$, μετρήθηκε με τη μέθοδο μέτρησης της ειδικής επιφάνειας BET (Brunauer-Emmett-Teller) να είναι της τάξης των $24.64m^2g^{-1}$, η οποία είναι διπλάσια από αυτήν του μακροσκοπικού καταλύτη Ni_2P . Συνεπώς η παρουσία του νεοδυμίου συμβάλει στον σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων με υψηλή διασπορά. Αυτή η ένδειξη πιστοποιήθηκε

και από την αρκετά μεγαλύτερη προσρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τον αρχικό μακροσκοπικό καταλύτη.

1.4.4 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Υπόστρωμα γ-Αλούμινας

Όπως είναι γνωστό η γ-αλούμινα είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο υπόστρωμα καταλυτών για τις διεργασίες υδρογονοαποθείωσης. Όμως στην περίπτωση των μεταλλικών φωσφιδίων είναι αρκετά δύσκολη η χρήση της γιατί η αναγωγή του φωσφόρου απαιτεί θερμοκρασίες της τάξης των 600° C. Με τη χρήση της κλασικής μεθόδου αναγωγής προγραμματισμένης θερμοκρασίας για τη σύνθεση των πρόδρομων φαίνεται να υπάρχει μεγάλη αλληλεπίδραση μεταξύ του PO₄³⁻ με το υπόστρωμα αλούμινας και να σχηματίζονται φάσεις AlPO₄ που δεν μπορούν εύκολα να αναχθούν, ούτε σε μεγάλες θερμοκρασίες, και συνεπώς αναστέλλουν το σχηματισμό και τη διασπορά των ενεργών μεταλλικών φωσφιδίων στο υπόστρωμα. Συνεπώς το πλεόνασμα φωσφόρου οδηγεί σε αντίθετα από τα επιθυμητά αποτελέσματα καθώς μπλοκάρει τους πόρους του υποστρώματος. Τα φωσφορώδη (Phosphites) (P(III)) και ιδιαιτέρως τα υποφωσφορώδη (hypophosphites) (P(I)) είναι ευκολότερο να αναχθούν από ότι τα φωσφορικά (phosphates) (P(V)) και έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της επιθυμητής φάσης Ni₂P σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [29].

Πίνακας 8: Μετατροπή του διβενζοθειοφαινίου σε καταλύτη Ni₂P/γ-Al₂O₃ [38].

P/Ni	Πλήρωση Καταλύτη %	Μετατροπή διβενζοθειοφαινίου
2	10	20
3	10	30
4	10	27
3	5	19
3	15	22
3	20	20

Πίνακας 9: Φυσικοχημικά δεδομένα καταλυτών Ni₂P/γ-Al₂O₃ [38].

Ni/P Πρόδρομη ένωση	Φάσεις με XRD	Σύνθεση συμπαγούς υλικού	Σύνθεση επιφάνειας	BET (m ² /g)	Χημειοροφητική δυνατότητα (μmolO ₂ /g)	Δυνατότητα Υδρογονοαποθείωσης (mmolT _H /g _{cat} *s)
0.5	Ni ₁₂ P ₅	Ni _{1.88} P _{1.00}	Ni _{2.32} P _{1.00}	66	123	0.0014
0.8	Ni ₁₂ P ₅	Ni _{1.23} P _{1.00}	-	62	47	0.0039
1.0	Ni ₁₂ P ₅ , Ni ₂ P	Ni _{1.03} P _{1.00}	-	63	85	0.0036
1.5	Ni ₁₂ P ₅ , Ni ₂ P	Ni _{0.66} P _{1.00}	-	61	60	0.0073
2.0	Ni ₂ P	Ni _{0.57} P _{1.00}	Ni _{0.25} P _{1.00}	62	89	0.012
2.5	Ni ₂ P	Ni _{0.47} P _{1.00}	-	53	54	0.0073

Σε χαμηλότερους λόγους P/Ni παρατηρήθηκαν αρκετές προσμίξεις της φάσης Ni₁₂P₅ τόσο στους καταλύτες με υπόστρωμα αλούμινας όσο και πυριτίας. Αυτή η φάση εμφανίζει πολύ μικρή ενεργότητα λόγω της ενσωμάτωσης αρκετά μεγάλων ποσοστών θείου στο πλέγμα υπό τις συνθήκες υδρογονοαποθείωσης. Η ενεργότητα αυτών των καταλυτών στην υδρογονοαποθείωση επηρεάζεται πολύ από το μοριακό κλάσμα P/Ni των οξειδωμένων προδρόμων, με τις καλύτερες ιδιότητες να παρουσιάζονται στην καθαρή φάση Ni₂P με την όσο δυνατώτερη μείωση του πλεονάσματος του φωσφόρου.

1.4.5 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Πυριτικά Υποστρώματα

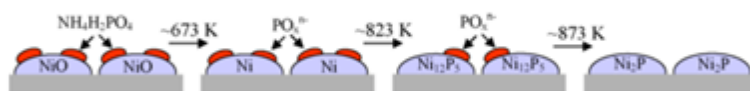
Η αλούμινα παρόλο που αποτελεί πολύ καλό υπόστρωμα για τους κλασικούς θειομένους καταλύτες δεν φαίνεται να είναι το ίδιο καλή ως φορέας των μεταλλικών φωσφιδίων διότι αντιδρά με το φώσφορο και δημιουργεί αλουμινικές ενώσεις φωσφόρου στην επιφάνεια. Για αυτό το λόγο τα υποστρώματα πυριτίας φαίνονται να είναι ανώτερα από τα υποστρώματα αλούμινας καθώς δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις της παραπάνω περιγραφόμενης φύσης.

Οι καταλύτες Ni₂P/SiO₂ εμφανίζουν μοναδικές οξειδωτικές ιδιότητες, που πιθανόν να προκύπτουν από τις ηλεκτρονιακές ιδιότητές τους λόγω της διατήρησης της μεταλλικής φύσης της ενεργούς φάσης. Μελέτες στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των καταλυτών Ni₂P/SiO₂, έγιναν με υπολογισμούς συναρτήσεων πυκνότητας (density functional calculations), που έδειξαν ότι ο αριθμός της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα μεταλλικά φωσφίδια ακολουθούσε τη σειρά MoS₂/SiO₂ < MoP/SiO₂ < Ni₂P/SiO₂. Το παραπάνω αποτέλεσμα συμβάδιζε με τα αποτελέσματα της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης του θειοφαινίου. Επισημάνθηκε, ότι η ηλεκτρονιακή μεταφορά από το μεταλλικό κατιόν του καταλύτη μπορούσε να βελτιώσει την ενεργότητα της υδρογονοαποθείωσης του μη μεταλλικού στοιχείου, διευκολύνοντας την αποσύνδεση του μορίου του υδρογόνου και την απορρόφηση αυτού του θειοφαινίου. Επίσης φάνηκε να εμφανίζει διττή φύση, τόσο μεταλλική όσο και μεσαίας οξύτητας, που φαίνεται να είναι υπεύθυνη για την υψηλή ενεργότητα υδρογονοαποθείωσης και την αντίσταση στα αζωτούχα μόρια. Έτσι είναι δυνατή η πρωτονίωση και η υδρογονογέννηση πάνω στο μεταλλικό νικέλιο και στα όξινα μέρη PO-H [29]. Για αυτόν τον καταλύτη η απόδοση της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης ήταν ιδιαίτερως υψηλή της τάξης του 97-99% και η επιλεξιμότητα ως προς την οδό υδρογόνωσης ήταν 95% για το μόριο του 4,6-δι-μεθυλό-διβενζοθειοφαινίου [38].

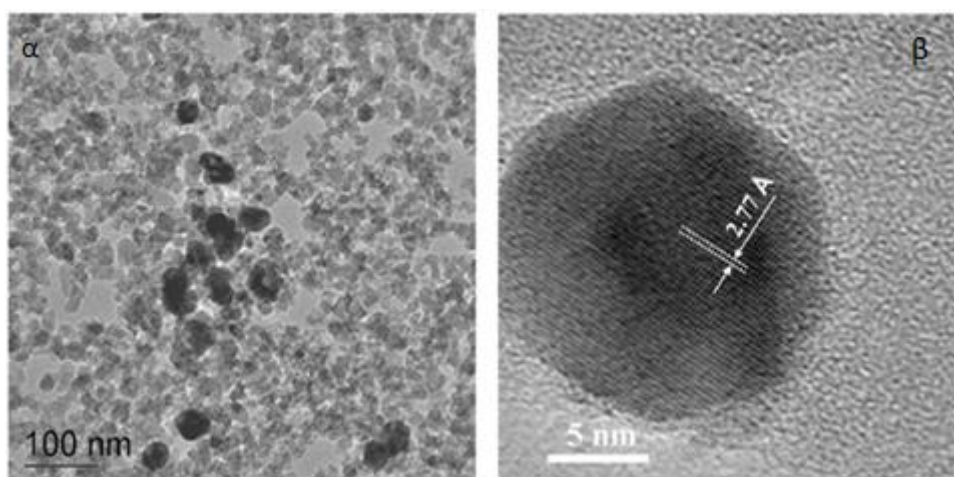
Μετά την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης, εμφανίστηκαν δεσμοί νικελίου-θείου λόγω μιας θειοποιημένης φωσφορικής φάσης στα σωματίδια του Ni₂P, που δίνει έναυσμα για σχηματισμό μικρότερων δεσμών νικελίου-νικελίου (Ni-Ni) και μικρότερο αριθμό συντονισμού από ότι στους αρχικούς καταλύτες [29].

Οι Galbokka *et al.* [36] συνέθεσαν φωσφίδια του νικελίου, φάσης Ni₂P πάνω σε υποστρώματα πυριτίας σχηματίζοντας σφαιρικά κοίλα και μακροσκοπικά νανοσωματίδια χωρίς φωσφιδικές προσμίξεις και προσπάθησαν να ελέγξουν το μέγεθος των σωματιδίων. Ο καταλύτης που σχημάτισαν αρχικά ήταν Ni₂P/SiO₂ με φόρτωση καταλύτη 9.4% κατά

βάρος στο υπόστρωμα. Ο Ογαμα έδειξε ότι κατά την αναγωγή προγραμματισμένης θερμοκρασίας ένα πλεόνασμα του φωσφόρου δημιουργεί PH_3 και ένα άλλο μέρος παραμένει προσκολλημένο με το υπόστρωμα πυριτίας, φαινόμενα που αναστέλλουν τη δράση του καταλύτη.



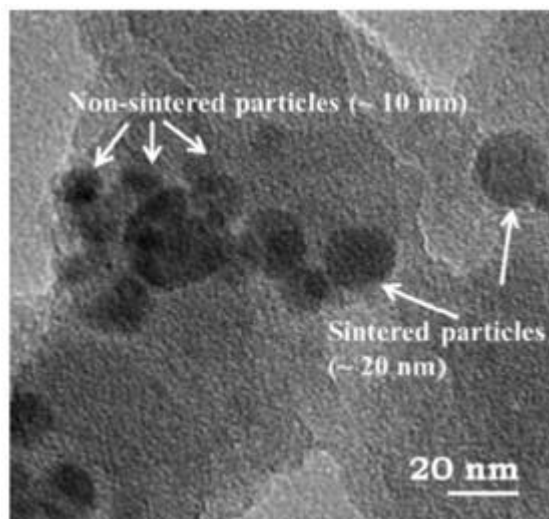
Γράφημα 24: Αναπαράσταση δομής καταλύτη $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ κατά το σχηματισμό του με την αναγωγή προγραμματισμένης θερμοκρασίας [38].



Εικόνα 4: Εικόνα TEM α) υψηλής β) χαμηλής ανάλυσης καταλυτών 30 wt% $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$ [38]

Η κρυσταλλικότητα των καταλυτών μετρήθηκε να είναι 15 nm για τους καταλύτες $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ και 22 nm για τους καταλύτες $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης αποδόθηκε στη μεταφορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του πλέγματος της πυριτίας που σημαίνει ότι η μέθοδος της εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα δεν είχε το επιθυμητό αποτέλεσμα γεγονός που επιβεβαιώνεται καθώς φαίνεται να υπάρχει κάποια μοριακή απώλεια φωσφόρου λόγω της δομής Ni_{12}P_5 . Κύριο ρόλο στο φαινόμενο της συσσωμάτωσης έχει η θερμοκρασία και όχι το ποσοστό πλήρωσης ή ο χρόνος, έπειτα από αναλύσεις που έγιναν στους καταλύτες για ένα εύρος θερμοκρασιών υδρογονοαποθείωσης 200° με 650°C [36].

Μέσα από την ανάλυση των αποτελεσμάτων μετά τη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης σε αυτούς τους καταλύτες φάνηκε ότι οι μεταβολές στη διαδικασία της εναπόθεσης της ενεργούς φάσης στο υπόστρωμα πυριτίας δεν είχε καμία ανασταλτική συμπεριφορά ως προς την συσσωμάτωση της ενεργούς φάσης. Έτσι φαίνεται ότι η συσσωμάτωση είναι πολύ δύσκολο να αποφευχθεί για τις θερμοκρασίες της υδρογονοαποθείωσης και σημαντικό αντίκτυπο να έχουν οι ιδιότητες του υποστρώματος του καταλύτη ώστε να προκαταβάλλεται αυτό το φαινόμενο σε αυτές τις θερμοκρασίες. Το υπόστρωμα πυριτίας φαίνεται να έχει ασθενείς αλληλεπιδράσεις με το ενεργό μέρος του καταλύτη Ni_2P [36].



Εικόνα 5: Εικόνα TEM του καταλύτη Ni_2P/SiO_2 μετά την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης [36].

Φάνηκε ότι όσο αυξάνεται η διασπορά των σωματιδίων Ni_2P τόσο μειώνεται το μήκος του δεσμού νικελίου-φωσφόρου, ενώ ο δεσμός νικελίου-νικελίου αυξάνεται όσο αυξάνεται η διασπορά. Συνεπώς υποτέθηκε ότι τα πιο καλά διεσπαρμένα σωματίδια περιέχουν περισσότερα άτομα φωσφόρου και ότι αυτά τα διαπλεγματικά άτομα μεγαλώνουν την απόσταση μεταξύ των ατόμων νικελίου και ασθενούν το δεσμό νικελίου-νικελίου. Ο μικρός δεσμός νικελίου-νικελίου μπορεί να θειοθεί πολύ εύκολα. Διάφορες μελέτες που έγιναν στον καταλύτη Ni_2P/SiO_2 μεταβάλλοντας συνεχώς τον ατομικό λόγο του νικελίου με το φωσφόρο στις πρόδρομες ενώσεις, έδειξαν ότι τα δείγματα με αρχικό λόγο $Ni/P=1/2$, είχαν σαν αποτέλεσμα πολύ καλύτερη, διεσπαρμένη και σταθερή ενεργή φάση με υψηλότερη ενεργότητα από ότι δείγματα με χαμηλό ποσοστό φωσφόρου [29].

Πίνακας 10: Φυσικοχημικά δεδομένα καταλυτών Ni_2P/SiO_2 [38]

Ni/P Πρόδρο- μη ένωση	Φάσεις με XRD	Μακρο- σκοπικού υλικού	Σύνθεση επιφά- νειας	BET (m^2/g)	Χημειοροφητική ικανότητα ($\mu mol O_2/g$)	Δυνατότητα Υδρογονο- αποθείωσης ($mmol Th/g_{cat} * s$)
0.4	$Ni_{12}P_5$	$Ni_{2.46}P_{1.00}$	$Ni_{2.32}P_{1.00}$	105	214	693
0.5	$Ni_{12}P_5$, Ni_2P	$Ni_{1.88}P_{1.00}$	-	90	144	1970
0.8	Ni_2P	$Ni_{1.64}P_{1.00}$	$Ni_{2.23}P_{1.00}$	79	130	2750
1.0	Ni_2P	$Ni_{1.33}P_{1.00}$	-	79	76	2130
1.5	Ni_2P	$Ni_{0.89}P_{1.00}$	-	51	19	805
2.0	Ni_2P	$Ni_{0.58}P_{1.00}$	-	36	12	575

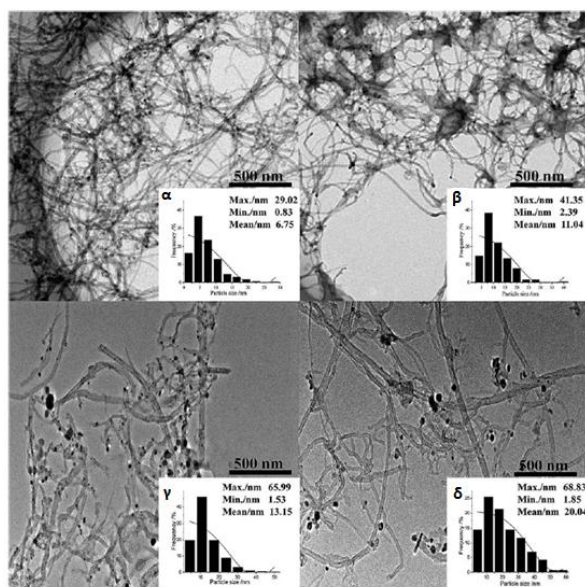
Το πυριτικό υπόστρωμα MCM-41 εμφανίζει πολλές ομοιότητες με το υπόστρωμα πυριτίας αλλά έχει πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια η οποία εγγυάται πολύ υψηλότερη διασπορά της ενεργούς φάσης του καταλύτη. Η εναπόθεση νανοσωματιδίων φωσφιδίου του νικελίου με in situ αναγωγή φάνηκε να είναι αποδοτικότερη από την κλασική διαδικασία αναγωγής-παθητικοποίησης-αναγωγής. Η μεσοπορώδης ιεραρχική δομή του

MCN-41, που αποτελείται από πυριτικά και αλουμινοπυριτικά στερεά και αναπτύχθηκε από την Mobil Oil Corporation ως καταλυτικό υπόστρωμα, επιτρέπει την εύκολη διάχυση των καταλυτικών πρόδρομων ενώσεων και των πολυαρωματικών ενώσεων θείου, κατά την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης [29]. Ενδεικτικά ο καταλύτης Ni₂P/MCN-41 με μεγάλη διασπορά ενεργούς φάσης εμφάνισε μικρότερη απώλεια ατόμων φωσφόρου ακόμα και σε μεγάλες αναγωγικές θερμοκρασίες, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα μικρότερα σωματίδια εμφανίζουν δυνατότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του φωσφόρου και του νικελίου [32].

Ένα άλλο πυριτικό υπόστρωμα είναι ο SBA-15 που έχει μεγαλύτερη διάμετρο πόρων και θερμική σταθερότητα από ότι ο MCN-41. Όταν στο συγκεκριμένο υπόστρωμα διασπάρθηκε η ενεργή καταλυτική φάση του Ni₂P, η κύρια οδός της υδρογονοαποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου είναι η απευθείας απομάκρυνση θείου (DDS) με επιλεξιμότητα μεγαλύτερη του 65% [23].

Οι καταλύτες Ni₂P/SiO₂ και Ni₂P/MCN-41 είχαν εξαιρετικά αποτελέσματα σχετικά με την ανασταλτική παρουσία αζώτου σε τροφοδοσία κινολίνης. Πιθανώς η έλλειψη αναστολής να οφείλεται στις πολύ καλά διεσπαρμένες και αρκετά πλατιές ενεργές φάσεις που προέρχονται από τις προαναφερθείσες ιδιότητες των δεσμών. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για να αποτραπεί η ανασταλτική φάση των στοιχείων του αζώτου και του θείου, είναι πολύ σημαντική η μεγάλη διασπορά της ενεργούς φάσης [29].

1.4.6 Τα Φωσφίδια του Νικελίου με Υποστρώματα Άνθρακα



Εικόνα 6: Εικόνες TEM για Ni₂P/CNTs με βαθμό πλήρωσης α) 10%, β) 20%, γ) 30% και δ) 40% κατά βάρος [41].

Ο Ogata [42] ήταν ο πρώτος που εισήγαγε τη μελέτη αυτού του είδους καταλυτών στην υδρογονοαποθείωση. Γενικά τα υποστρώματα άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοϊνες άνθρακα, τα γραφένια κ.λ.π. εμφάνισαν εξαιρετικές ιδιότητες ως υποστρώματα καταλυτών λόγω της σταθερής αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα που

προκαταβάλλει τα συσσωματικά φαινόμενα αλλά επίσης και λόγω του ότι, κατά όπωσ φαίνεται, συμβάλουν και στη καταλυτική δράση.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν πολλά υποσχόμενο υλικό ως υπόστρωμα στις διαδικασίες υδρογονοαποθείωσης. Φαίνεται λόγω της ιδιαίτερης δομής τους να μπορούν να επηρεάσουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες του μακροσκοπικού φωσφιδίου του νικελίου.

Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται από τα 6.7 στα 20 nm καθώς αυξάνεται το ποσοστό πλήρωσης του καταλύτη στους νανοσωλήνες άνθρακα. Φάνηκε επιπλέον το πολύ ενδιαφέρον φαινόμενο ότι όσο μικρότερο είναι το νανοσωματίδιο του κυρίως καταλύτη τόσο και η διασπορά του πάνω στο υπόστρωμα είναι καλύτερη, γεγονός που συμβάλει στην αναστολή της συσσωμάτωσης.

Οι Liu *et al.* [43] επιβεβαίωσαν ότι ο ρόλος των ατόμων του φωσφόρου στο Ni₂P είναι αρκετά σημαντικός, ταυτόχρονα όμως και περίπλοκος, καθώς εικάζεται ότι οι ιδιαίτερες καταλυτικές ιδιότητες οφείλονται στην ασθενή φύση των δεσμών νικελίου-φωσφόρου που επιτρέπουν μια υψηλή ενεργότητα στην υδρογονοεπεξεργασία. Επίσης το ποσοστό των ενεργών κέντρων του νικελίου πάνω στην επιφάνεια μειώνει τις ιδιότητες της σύνδεσης με το φώσφορο και προκαταβάλλει το φαινόμενο της απενεργοποίησης. Τα άτομα του φωσφόρου φαίνεται να μην λειτουργούν ως υδρογονοαποθειωτικά κέντρα και να παρέχουν μέτριες διασυνδέσεις.

Η διαδικασία εναπόθεσης των ενεργών φάσεων σε αυτά τα υποστρώματα είναι αρκετά χρονοβόρα και κοστοβόρα. Η εφαρμογή μιας προετοιμασίας που απαιτεί λιγότερο χρόνο καθώς και μικρότερες θερμοκρασίες θα ήταν αρκετά συμφέρουσα. Τέλος σχεδόν σε καμία μελέτη δεν έγινε ανάλυση των καταλυτικών ιδιοτήτων μετά τη διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης, όπου τα προς αντίδραση μίγματα περιείχαν κατά μέσο όρο 10% διβενζοθειοφαίνιο σε διάλυμα δεκανίου, σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (Plug Flow Reactor-PFR) με εύρος λειτουργίας από 280 °C έως 370°C, προκειμένου να πιστοποιηθούν τα πολύ πιθανά φαινόμενα συσσωμάτωσης της ενεργούς φάσης που μειώνουν σημαντικά την επόμενη καταλυτική δράση.

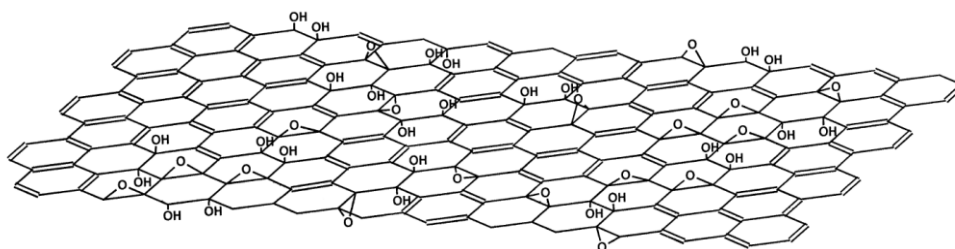
1.4.7 Το Φωσφίδιο του Νικελίου σε Υπόστρωμα Γραφενίου

1.4.7.1 Η Δομή και Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου

Όπως έχει αναφερθεί η χρήση του κατάλληλου υποστρώματος για την υποστήριξη της ενεργούς φάσης του καταλύτη είναι μείζονος σημασίας στη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης όπως και σε όλες τις καταλυτικές διαδικασίες. Η καταλυτική επιφάνεια πρέπει να εμφανίζει τις κατάλληλες επιφανειακές ιδιότητες ώστε να γίνεται η καλύτερη διασπορά της ενεργούς φάσης, το πορώδες να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπεται στα προς αποδόμηση μόρια να εισέλθουν, προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση, να έχει τις κατάλληλες συνδυαστικές δυνάμεις με την ενεργή φάση του καταλύτη, ώστε να μην δρα ανασταλτικά στη πρόσδεση των προς κατάλυση μορίων, αλλά ταυτόχρονα να είναι και αρκετά δυνατές προκειμένου να συγκρατούν τα νανοσωματίδια με σκοπό την ανατροπή

του φαινομένου συσσωμάτωσης, να εμφανίζουν σταθερές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ιδανικό βεβαίως θα ήταν να μπορούσαν να συνεισφέρουν και στην καταλυτική αντίδραση. Συνεπώς η επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος είναι πολύ σημαντική [54].

Οι δομές άνθρακα από τότε που ανακαλύφθηκαν έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω των ιδιαίτερων και πολλών ιδιοτήτων τους. Βεβαία η παραγωγή τους είναι αρκετά κοστοβόρα που καθιστούν την βιομηχανική εφαρμογή τους αρκετά δύσκολη. Μια αρκετά φτηνή και πιθανώς ευκόλως μεταβάσιμη σε βιομηχανική κλίμακα (scale up) εναλλακτική είναι η χρήση του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduction graphene oxide, RGO), το οποίο αποτελεί ένα φυλλόμορφο υλικό με γραφιτικά φύλλα που έχουν ενεργοποιηθεί με ομάδες εποξειδίων (R-O-R) και υδροξυλίων (R-OH). Η αγωγιμότητα του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να αυξηθεί μέχρι και τέσσερις τάξεις μεγέθους μετά την αναγωγή του. Δυστυχώς ακόμα δεν μπορεί να δικαιολογηθεί πλήρως η δομή των οξειδίων του γραφενίου και των αναγμένων οξειδίων του γραφενίου λόγω του γενικά άμορφου χαρακτήρα τους. Το πιο δημοφιλές μοντέλο είναι αυτό που περιγράφει το οξύδιο του γραφενίου ως μια τυχαία κατανομή οξειδωμένων περιοχών που φέρουν τις οξειδωμένες ομάδες όπου τα περισσότερα άτομα άνθρακα διατηρούν τον sp^2 υβριδισμό τους [44].



Γράφημα 25: Φύλλο οξειδίου του γραφενίου [44].

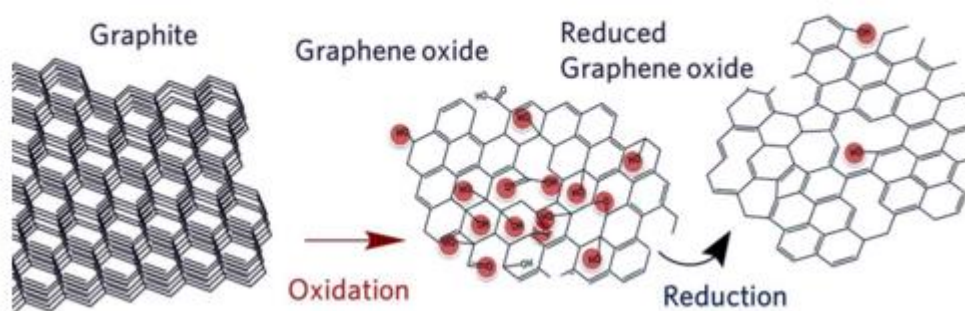
Η ιστορία του αρχίζει πριν από 150 χρόνια όταν ο Βρετανός χημικός Brodie το συνέθεσε μέσω χημικής επεξεργασίας του γραφίτη με χλωρικό άλας του καλίου ($KClO_3$) και με αφρίζον νιτρικό οξύ (HNO_3), και το ονόμασε οξύδιο του γραφίτη. Το οξύδιο του γραφενίου δεν είναι ένα μόριο το οποίο συναντάται στη φύση. Η ονομασία του άλλαξε όταν η μέθοδος απομόνωσης ενός μοναδικού φύλλου γραφενίου ανακαλύφθηκε το 2004 και από τότε έχουν γίνει πολλές μελέτες λόγω των ιδιαίτερων ηλεκτρικών και οπτικών του ιδιοτήτων [40]. Σήμερα το οξύδιο του γραφενίου θεωρείται ένα μονοατομικό φύλλο του οξειδίου του γραφίτη και εμφανίζει αρκετές κρυσταλλικές ατέλειες και κενά στις δομές με υβριδισμό sp^2 λόγω του υψηλά οξειδωτικού περιβάλλοντος κατά τη σύνθεση του [45].

Το γραφένιο θεωρείται ως το βασική δομική μονάδα των περισσότερων δομών άνθρακα. Οι πιθανές εφαρμογές του είναι πολλές καθώς εμφανίζει μεγάλο λόγο επιφάνειας προς τον όγκο του και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [46]. Τα άτομα του άνθρακα, όπου ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στη γη, μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους είτε μέσω των υβριδισμένων τροχιακών sp^2 είτε με sp^3 . Στην κρυσταλλική δομή αυτοί οι δεσμοί δημιουργούν πολλές αλλοτροπικές δομές όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (sp^2) ή το διαμάντι (sp^3), δομές που εμφανίζουν

ιδιαίτερες δυνατότητες. Η υαλώδης μορφή του άνθρακα μπορεί να σχηματιστεί από οργανικά υλικά πλούσια σε άνθρακα που θερμαίνονται υπό αναγωγική ατμόσφαιρα και σχηματίζουν άμορφες διατάξεις που περιέχουν και τα δύο είδη υβριδικών δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα.

1.4.7.2 Η Δομή και Ιδιότητες του Ανηγμένου Οξειδίου του Γραφενίου

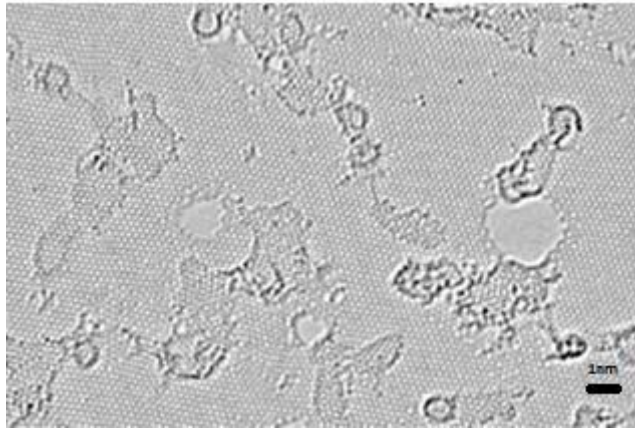
Η μελέτη του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου αποτελεί σήμερα ένα από τα πιο εντόνως μελετούμενα πεδία στην έρευνα του τομέα των οξειδίων του γραφενίου, με πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο αντιδραστήριο να αποτελεί η υδραζίνη, που εισήχθη πρωτίστως από τον Ruoff του UT Austin. Το οξύ του γραφενίου αρχικά αποτελεί έναν ηλεκτρικό μονωτή, ενώ μετά την αναγωγή του γίνεται ηλεκτρικά αγώγιμο [45].



Γράφημα 26: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου από γραφίτη με ενδιάμεσο το οξειδωμένο γραφένιο [47].

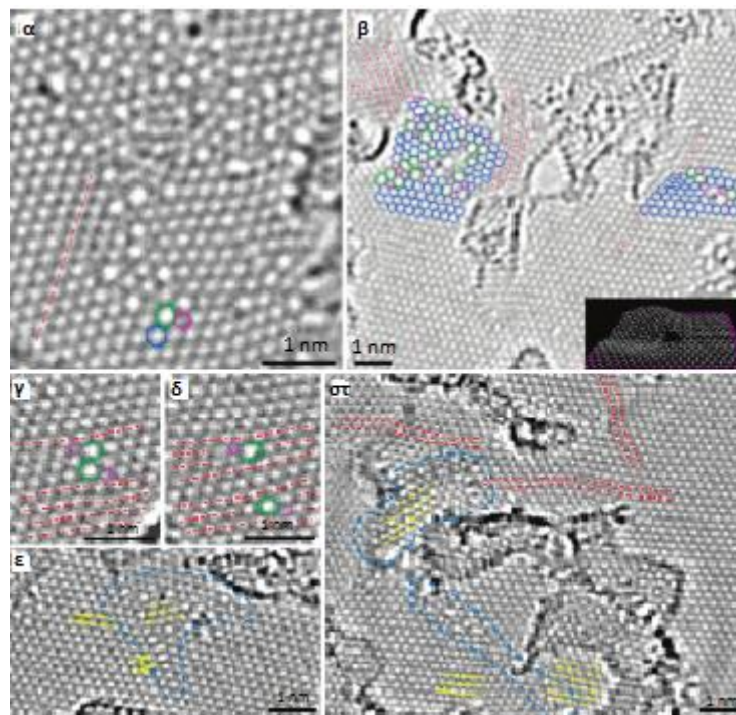
Για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου ήταν απαραίτητη η χρήση υδροθείου, υδραζίνης, διμεθυλουδραζίνης, υδροκυνόνης, υδροϊωδικού οξέως με οξικό οξύ και η εκτεταμένη χρήση, NaBH_4 , θειικού οξέος, και σκόνης αλουμινίου. Με τη χρήση αυτών των χημικών ήταν δυνατή η υψηλή αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου στο διάλυμα. Επιπλέον η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να γίνει και με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής αναγωγής χωρίς τη χρήση αναγωγικών αντιδραστηρίων. Η ευρεία χρήση της υδραζίνης είχε ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μεγάλης ηλεκτρικής αντίστασης στο φύλλο του γραφενίου λόγω των πολλών προσμίξεων αζώτου [42].

Στο οξύ του γραφενίου το βασικό φύλλο του ανηγμένου γραφενίου «διακοσμείται» με υδροξύλια (R-OH) και εποξείδια (R-O-R) ενώ τα ακριανά άτομα του γραφενίου φέρουν καρβονύλια (R-C=O) και καρβοξύλια (R-COOH). Η παρουσία αυτών των μορίων στην περιφερειακή περιοχή της κύριας δομής μειώνει τις διαστρωματικές δυνάμεις και προσδίδει ένα υδροφιλικό χαρακτήρα. Συνεπώς είναι δυνατή η αποδίπλωση του γραφενικού φύλλου σε υδατικά μέσα [48].



Εικόνα 7: Εικόνα TEM μοναδιαίου φύλλου ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) [49].

Φαίνεται ξεκάθαρα ότι το μεγαλύτερο μέρος αντιπροσωπεύεται από την καλά σχηματισμένη εξαγωνική μορφή των γραφιτικών φύλλων που είναι μεταξύ 3 και 6 nm, που καταλαμβάνουν περίπου το 60% της δομής. Υπολογίζεται ότι η δομή της φάσης του ανηγμένου οξειδίου καταλαμβάνει περίπου το 30% χωρίς όμως να είναι δυνατή η ταυτοποίηση της [49].



Εικόνα 8: Εικόνα TEM διαρρηγμένου ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO)(α,β), και εικόνα TEM διαστρεβλωμένου ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO)(γ,δ,ε,στ) [49].

Με τη χρήση μικροσκοπίας διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM) φαίνεται η διαρρηγμένη δομή που εμφανίζεται λόγω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που έλαβαν χώρα. Στην παραπάνω εικόνα TEM με μπλε χρώμα εμφανίζεται η εξαγωνική δομή, με μωβ η πενταγωνική και η επταγωνική με πράσινο. Οι κόκκινες γραμμές εμφανίζουν τις κατευθύνσεις όπου εμφανίζεται η μεγαλύτερη διαστρέβλωση του πλέγματος [49].

Οι Gomez *et al.* [49] μελέτησαν την ηλεκτρική αγωγιμότητα των αναγμένων φύλλων οξειδίου γραφενίου όπου είχαν ως αποτέλεσμα ότι τα αναγμένα φύλλα οξειδίου γραφενίου, να εμφανίζουν αγωγιμότητα μεταξύ 0.05 και 2 S/cm, δηλαδή έως και τρεις τάξεις μεγέθους πιο αγώγιμα σε σχέση με τα απλά οξειδωμένα φύλλα γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου, $1-5 \times 10^{-3}$ S/cm. Βέβαια πολύ σημαντικό παράγοντα έχει η εκάστοτε δομή του κάθε φύλλου, καθώς στη μελέτη τους που συμπεριέλαβε πάνω από 50 διαφορετικές μονοστρωματικές δομές ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, εμφανίστηκε απόκλιση στην αγωγιμότητα μέχρι και μιας τάξης μεγέθους.

Σε μελέτη των David και Singh [50] με σκοπό τη μελέτη του αντίκτυπου της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας υπό αδρανή ατμόσφαιρα στα αναγμένα οξείδια του γραφενίου φάνηκε ότι αυτός ο παράγοντας είναι καθοριστικός για την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Στα πλαίσια αυτής της έρευνας μελετήθηκαν τα διαγράμματα Raman, XRD, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, υψηλής ανάλυσης XPS και SEM τομής μελετήθηκαν τα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων υπό θερμική επεξεργασία σε 300, 500, 700, 900° C καθώς και αυτά του οξειδωμένου γραφενίου και του γραφίτη. Σύμφωνα με αυτή τη μελέτη φαίνεται ότι το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου που υπέστη θερμική κατεργασία στους 900° C εμφανίζει τη μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, 344 S/cm, σχεδόν ίδια με αυτή της σκόνης γραφίτη, ενώ το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου που υπέστη θερμική κατεργασία στους 300° C, που εμφανίζει και τη μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα αναγμένα οξείδια του γραφενίου, εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα σχεδόν 8 τάξης μεγέθους από αυτή του οξειδίου του γραφενίου.

Στα διαγράμματα XRD εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του οξειδίου του γραφενίου στη γωνία $2\theta=11^\circ$ με κρυσταλλική απόσταση (*d spacing*) περίπου τα 8.01 Å, καθώς και η χαρακτηριστική κορυφή του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου στη γωνία $2\theta=26.55^\circ$ με κρυσταλλική απόσταση περίπου τα 3.4 Å. Λόγω της απομάκρυνσης των ατόμων του οξυγόνου κατά τη θερμική επεξεργασία, η κορυφή του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου έτεινε προς αυτήν του γραφίτη. Η εύρυνση των κορυφών που παρατηρήθηκε υποδεικνύει την αύξηση του ποσοστού της φάσης του γραφενίου στα φύλλα.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα XPS για τη κορυφή 1s του άνθρακα δείχνει ότι με τη θερμική κατεργασία η ένταση της κορυφής του δεσμού C=O μειώνεται ενώ η αντίστοιχη για τον άνθρακα του γραφίτη και των ομάδων εποξύ/αιθερό άνθρακα γίνονται στενότερες. Έτσι η συγκέντρωση του οξυγόνου (O 1s) μειώνεται από 15.41 σε 10.71 % [50].

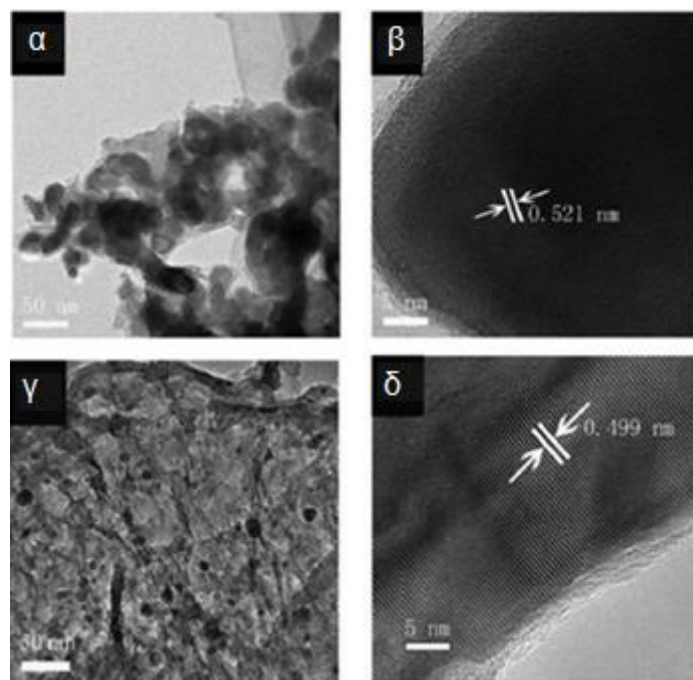
Η εικόνα SEM έδειξε πιο ανοιγμένες και ακατάστατες δομές με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στις δομικές μεταστάσεις λόγω της απομάκρυνσης οξυγόνου από την περιφερειακή περιοχή της κύριας δομής κατά την άνοδο της θερμοκρασίας. Τα φύλλα του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου εμφανίζονται πιο αφρώδη καθώς η θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας αυξάνεται, με το πάχος τους να μεγαλώνει από 10μm σε 15μm για τις θερμοκρασίες 300 και 900° C αντίστοιχα. Παρόλα αυτά οι μηχανικές ιδιότητες των αναγμένων οξειδίων του γραφενίου μειωνόντουσαν όσο η θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας αυξανόταν, εμφανίζοντας μείωση έως και 3 φορές

σε σχέση με τα αρχικά φύλλα ανηγμένου γραφενίου που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται λογικά λόγω της φθοράς που υπέστη η δομή του φύλλου με την απομάκρυνση των περιφερειακών ομάδων και της δημιουργίας κενών πλέγματος λόγω της θερμικής κατεργασίας[50].

Από τις μελέτες της φασματοσκοπίας Raman και της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα σε αναγμένα οξειδία του γραφενίου φάνηκε ότι η μεταφορά φορτίων συμβαίνει μεταξύ των φύλλων γραφενίου που βρίσκονται σε επαφή.

1.4.7.3 Το Φωσφίδιο του Νικελίου σε Υπόστρωμα Ανηγμένου Οξειδίου του γραφενίου, Ni₂P/RGO

Όταν τα φωσφίδια των μεταβατικών μετάλλων εναποτεθούν πάνω στα φύλλα γραφενίου προκύπτουν πρακτικά παράγωγα που έχουν μοναδική δομή που επιτρέπει σε πολλές ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες να συνυπάρξουν, καθώς το γραφένιο λειτουργεί όχι μόνο σαν υπόστρωμα αλλά και ως αποτελεσματικό μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων [46, 51]. Όταν εναποτέθηκαν νανοσωματίδια φωσφιδίων του νικελίου πάνω και ενδιάμεσα σε γραφενικά φύλλα, παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες καθώς η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μειώθηκε μεταξύ των δύο μερών, κυρίως στον κατά μήκος άξονα του γραφενικού φύλλου και μειώθηκε η αντίσταση διάχυσης των υγρών ειδών στο σώμα του συνθετικού υλικού [46, 52].



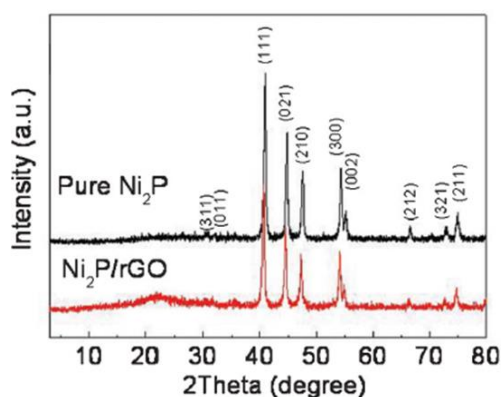
Εικόνα 9: Εικόνες TEM και HRTEM καθαρού Ni₂P(α-β) και Ni₂P/RGO (γ-δ) [37].

Έπειτα από την μελέτη στη βιβλιογραφία έγινε αντιληπτή η συνάφεια που υπάρχει μεταξύ της αντίδρασης της υδρογονοαποθείωσης (HDS) και της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου (HER). Και οι δύο αυτές καταλυτικές χημικές διαδικασίες έχουν ανάγκη τις ίδιες καταλυτικές ιδιότητες και χρησιμοποιούν τα ίδια καταλυτικά σύνθετα υλικά προκειμένου

να επιτύχουν τους σκοπούς της. Τα φωσφίδια του νικελίου συνδεδεμένα με γραφένια ως υποστρώματα με εφαρμογή σε αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου έχουν αρκετά πιο ευρεία ερευνητική μελέτη, αν και ιδιαίτερος πρόσφατη, σε σχέση με αυτή για την διαδικασία υδρογονοαποθείωσης που είναι σχεδόν ανύπαρκτη. Η διαδικασία της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου είναι μια αναγωγική αντίδραση της σχάσης του μορίου του νερού. Αξίζει να αναφερθεί ότι κάποιοι από τους πιο αποδοτικούς καταλύτες αυτής της αντίδρασης πέραν των ευγενών μετάλλων είναι τα δισουλφίδια του μολυβδαινίου (MoS_2) και του βολφραμίου (WS_2) που αποτελούν τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους καταλύτες υδρογονοαποθείωσης [40] [52].

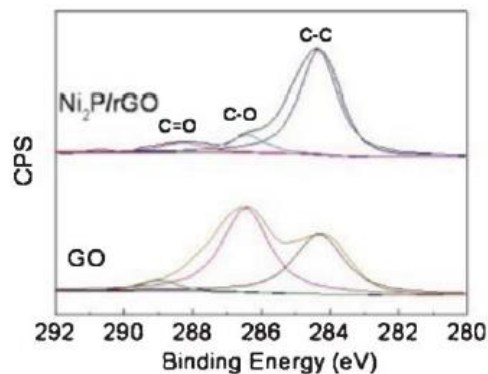
Αρχικά τα νανოსωματίδια του Ni_2P εναποτέθηκαν πάνω σε οξειδίο του γραφενίου και έπειτα έγινε η αναγωγή με σκοπό να παρθεί το τελικό δείγμα $\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$.

Στις παραπάνω εικόνες TEM φαίνονται τα νανოსωματίδια φωσφιδίου του νικελίου φάσης Ni_2P , πάνω στο υπόστρωμα του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) να συσσωματώνονται και να σχηματίζουν σωματίδια με διαμέτρους αρκετών δεκάδων νανομέτρων. Στην εικόνα «2β» μπορεί να φανεί ότι τα κενά μεταξύ των πλεγμάτων είναι 0.5 nm που ανταποκρίνονται στη κρυσταλλική απόσταση (d-spacing) του κρυσταλλικού επιπέδου (1 1 1) που εμφανίζεται στο παρακάτω γράφημα XRD.



Γράφημα 27: Γράφημα XRD καθαρής φάσης Ni_2P και $\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$ [37]

Αξίζει να επισημανθεί και ότι στο γράφημα εμφανίζονται οι κορυφές του άνθρακα λόγω της δομής $\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$, το ποσοστό του οποίου μετρήθηκε με στοιχειακή ανάλυση (Elemental Analysis-EA), με το ποσοστό του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου να είναι 9.2%.



Γράφημα 28: Γράφημα XPS για τη φάση Ni_2P και Ni_2P/RGO [37]

Στο παραπάνω γράφημα XPS μπορεί να πιστοποιηθεί η ύπαρξη σχηματισμού των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων για το τελικό δείγμα καθώς το γράφημα περιέχει τρεις κορυφές που ανταποκρίνονται στον sp^2 δεσμό C-C και στις οξειδωμένες ομάδες C-O και C=O οι οποίες μειώθηκαν σημαντικά, συγκριτικά με το γράφημα του ανηγμένου οξειδίου, δηλώνοντας την αναγωγή του.

Υποτέθηκε ότι μεταξύ του γραφενίου και των νανοσωματιδίων της φάσης Ni_2P υπάρχουν δεσμοί χημειορόφησης και van der Waals, τόσο στα ελαττωματικά λόγω δομής ενεργά κέντρα όσο και στις περιοχές χωρίς προσμίξεις. Αυτά τα ελαττωματικά κέντρα αναστέλλουν τη διάχυση, την επανακρυσταλλικοποίηση και την ανάπτυξη των δομών της φάσης Ni_2P που έχει σαν αποτέλεσμα τη παραγωγή μικρότερων δομών αυτής της φάσης [46]. Αξίζει να σημειωθεί η ύπαρξη πατέντας σύνθετης δομής φωσφιδίου του νικελίου σε γραφικό φύλλο με σκοπό τη χρήση του υλικού ως υπερπυκνωτή, που δημοσιεύτηκε στις 29/7/2015 με κωδικό C06 και αριθμό δημοσίευσης CN104810165 A [53].

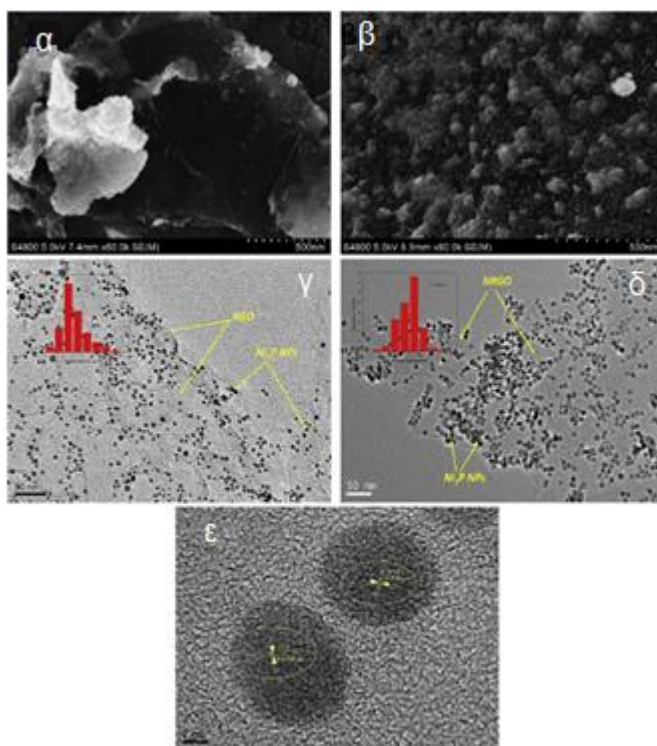
Με σκοπό τη χρήση ως υπερπυκνωτή (supercapacitor) οι Cuihua et al. [37] συνέθεσαν στη συγκεκριμένη μελέτη νανοσωματίδια φωσφορικού νικελίου και τα εναπόθεσαν πάνω στη δομή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Ni_2P έγινε μέσω προδρόμου NiS_2 που έχει ενθαλπία σχηματισμού -90.5kJ/mol με την ενθαλπία σχηματισμού του Ni_2P να είναι 486.6kJ/mol καθιστώντας τη παραπάνω αντίδραση δυνατή.

1.4.7.4 Σύγκριση με Ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου Ενισχυμένου με Άζωτο

Στη συγκεκριμένη εργασία σκοπός ήταν η μελέτη των καταλυτικών ιδιοτήτων του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου με προσμίξεις αζώτου (Nitrogen doped Reduced Graphene Oxide, NRGO) με ενεργή φάση το φωσφίδιο του νικελίου (Ni_2P) για την παραγωγή υδρογόνου (HER). Αρκετές χρήσιμες πληροφορίες αντλήθηκαν καθώς έγινε σύγκριση μεταξύ των ιδιοτήτων αυτού του καταλύτη με τον καταλύτη που συνδέθηκε και μελετήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία με σκοπό τη χρήση του στη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης [54].

Με βάση τη μελέτη επιφάνειας και πόρων με τη μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller), φαίνεται ότι το Ni_2P/RGO εμφανίζει μεγαλύτερη επιφανειακή περιοχή και μεγαλύτερο όγκο

πόρων από ότι το Ni₂P/NRGO. Το μέσο μέγεθος πόρων όμως είναι μικρότερο από ότι του Ni₂P/RGO με τους πόρους και στις δύο περιπτώσεις να βρίσκονται στη νανοκλίμακα μεταξύ 3.5 και 3.7 nm. Στην παρακάτω εικόνα TEM εμφανίζονται ότι υπάρχουν τοπικά σφαιρικές περιοχές Ni₂P με μέσο μέγεθος σωματιδίων 5.12±1.29 nm για τα εναποτεθειμένα σωματίδια στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου και 7±1.05 nm για το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου με προσμίξεις αζώτου. Επιπλέον δεν παρατηρείται η εμφάνιση συσσωματωμάτων του Ni₂P, ούτε η ύπαρξη ελεύθερης και μη διασπαρμένης φάσης του Ni₂P πάνω στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Βέβαια ιδιαίτερο ήταν το γεγονός ότι τα ενεργά κέντρα της δομής Ni₂P/NRGO ήταν μια τάξη μεγέθους περισσότερα από αυτά της δομής Ni₂P/RGO, στα 1,2X10⁻⁷ ανά mol και 2,9X10⁻⁸ ανά mol αντίστοιχα [54].



Εικόνα 10: Εικόνες SEM και TEM (α και γ) του Ni₂P/RGO και Ni₂P/NRGO (β και δ), ε) εικόνες HRTEM του Ni₂P/NRGO [54].

1.5 Σύνοψη και Τοποθέτηση Προβλήματος

Τα αέρια καύσης των τελικών προϊόντων της επεξεργασίας των υδρογονανθράκων περιέχουν πολλούς επικίνδυνους ρύπους, για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Σύμφωνα με τους τελευταίους αυστηρούς περιορισμούς που αφορούν την Ευρώπη, η συγκέντρωση σε θείο στο ντίζελ από το 2010 πρέπει να είναι 10 ppm. Στη Βόρειο Αμερική, η συγκέντρωση θείου στο καύσιμο του ντίζελ πρέπει να φτάσει μέχρι το 2017 από τα 30ppm στα 10 ppm. Τελικός στόχος για τις δύο ηπείρους που αντιπροσωπεύουν το 45% της συνολικής παγκόσμιας κατανάλωσης, είναι το 2025 η συγκέντρωση του θείου να φτάσει στα 2 ppm για το καύσιμο ντίζελ.

Η κύρια διαδικασία απομάκρυνσης του θείου από τα κλάσμα του πετρελαίου είναι η υδρογονοαποθείωση, η οποία συντελείται παρουσία καταλυτικών συστημάτων και ατμόσφαιρας υδρογόνου. Υπάρχουν δύο οδοί αντίδρασης στη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης. Η πρώτη οδός, που είναι λιγότερο αποδοτική, είναι η οδός της απευθείας απομάκρυνσης του θείου και η δεύτερη, αποδοτικότερη οδός, είναι αυτή της υδρογόνωσης. Για να επιτευχτεί η ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση θείου στα κλάσματα του πετρελαίου πρέπει να αποθιωθούν τα μεγαλύτερα μόρια των ενώσεων θείου. Αυτά τα μόρια εμφανίζουν στερεοχημικές παρεμποδίσεις στη σύνδεση τους με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη και εμφανίζουν μικρότερη επιλεκτικότητα υδρογονοαποθείωσης στην οδό της υδρογόνωσης. Συνεπώς, για να επιτευχθούν οι μελλοντικοί στόχοι είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός νέων καταλυτικών συστημάτων.

Ο βασικότερος καταλύτης για την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης είναι το σουλφίδιο του μολυβδαινίου σε υπόστρωμα γ-αλουμίνας, προωθημένο με κοβάλτιο και νικέλιο (Co-Mo-S/γ-Al₂O₃, Ni-Mo-S/γ-Al₂O₃). Η αρχική μορφή αυτών των καταλυτών είναι οξειδωμένη και συνεπώς απαιτείται η σουλφίδωση τους προκειμένου να καταστούν ενεργοί και έτοιμοι καταλύτες για την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης. Έχουν κατοχυρωθεί πολλές πατέντες για καταλύτες υδρογονοαποθείωσης, αλλά οι πιο γνωστοί είναι οι STARS™, BRIM™ και NEBULA™, με τον τελευταίο να θεωρείται ο αποδοτικότερος. Επίσης πολλά υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση της ενεργούς φάσης MoS₂ όπως η πυριτία, η τιτανία, οι ζεόλιθοι, οι νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα κ.λ.π. χωρίς όμως κάποιο υλικό να αποτελεί το πλέον κατάλληλο για βιομηχανική εφαρμογή με βάση τις τελευταίες οδηγίες της συγκέντρωσης θείου στα τελικά καύσιμα.

Τα φωσφίδια των μετάλλων μεταπτώσεως λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων έχουν τοποθετηθεί στο επίκεντρο των μελετών ως εναλλακτικοί καταλύτες υδρογονοαποθείωσης. Από αυτή την οικογένεια υλικών το φωσφίδιο του νικελίου με δομή Ni₂P αποτελεί τον πλέον πολλά υποσχόμενο καταλύτη. Η πρόσθεση διαφόρων στοιχείων όπως νεοδύμιο, ύτριο κ.λ.π. στο πλέγμα του αρχικού φωσφιδίου του νικελίου εμφάνισε αύξηση της απόδοσης του καταλύτη στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης, κυρίως λόγω μεταβολής του κρυσταλλικού πλέγματος και της εμφάνισης περισσότερων ενεργών κέντρων. Πολλά καταλυτικά υποστρώματα όπως το κλασικό υπόστρωμα γ-αλουμίνας, πυριτίας, νανοσωλήνων άνθρακα κ.λ.π δοκιμάστηκαν, με αποτέλεσμα υψηλή καταλυτική απόδοση στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης αλλά με πολύ υψηλή εμφάνιση συσσωματωμάτων μετά την αντίδραση. Ο γενικός σκοπός στο σχεδιασμό ενός καταλύτη υδρογονοαποθείωσης είναι η μεγιστοποίηση της επιφάνειας της ενεργούς φάσης, που διαθέτει τα ενεργά κέντρα, και η εναπόθεση της σε ένα καταλυτικό υπόστρωμα που να προκαταβάλλει τη συσσωμάτωση της ενεργούς φάσεως και αν είναι δυνατόν να συμβάλει στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης. Πολλές μελέτες έχουν γίνει στην καταλυτική αντίδραση παραγωγής υδρογόνου με καταλυτικά συστήματα φωσφιδίου του νικελίου εναποτεθειμένο σε ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου. Αυτή η αντίδραση εμφανίζει πολλά κοινά σημεία με την καταλυτική αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης. Οι ιδιότητες του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ως υπόστρωμα της ενεργούς φάσης του φωσφιδίου του νικελίου ήταν οι πλέον κατάλληλες. Η ενεργής φάση εμφανίστηκε υψηλά διεσπαρμένη

πάνω στο υπόστρωμα, στις κατάλληλες νανοδιαστάσεις, με αρκετή σταθερότητα μετά την πρώτη αντίδραση και με αρκετά υψηλή απόδοση που πιθανώς οφείλεται στις πολύ καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

2 Πειραματικό μέρος

2.1 Εισαγωγή

Ο στόχος της παρούσας Διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση νανοκαταλυτών φωσφιδίου του νικελίου πάνω σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$) και η μέτρηση της καταλυτικής τους ενεργότητας στην αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης. Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της Μικροσκοπίας Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM) και Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).

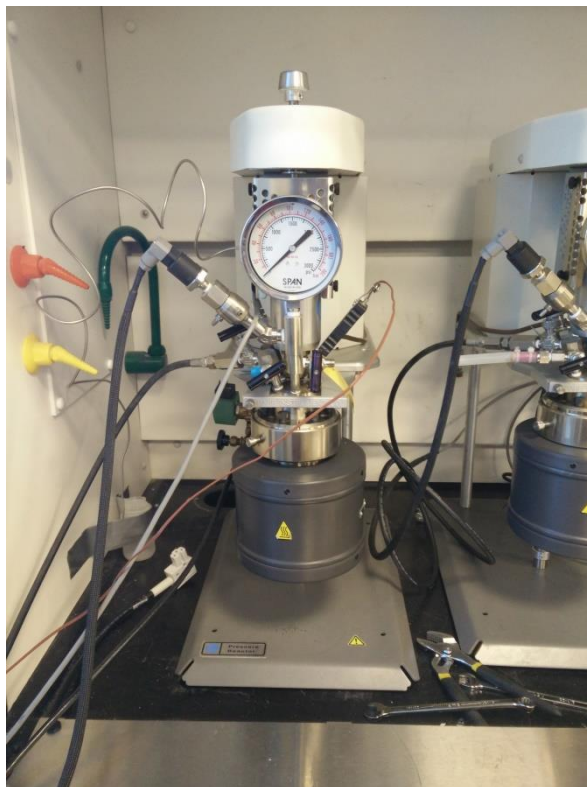
Το διάλυμα που επιλέχθηκε για την μέτρηση της ικανότητας υδρογονοαποθείωσης των καταλυτών ήταν το διβενζοθειοφαίνιο (DBT) μέσα σε διάλυμα εξαδεκανίου (C_{16}). Στο εν λόγω διάλυμα η συγκέντρωση του διβενζοθειοφαινίου ήταν 1000 ppm. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε το διβενζοθειοφαίνιο, ως το προς μελέτη μόριο ένωσης θείου, είναι η φύση της οικογένειας των βενζοθειοφαινίων, που την καθιστούν την λιγότερο δραστική οικογένεια μορίων ενώσεων του θείου, που περιέχεται στους υδρογονάνθρακες και λόγω του ότι η πλειοψηφία των μελετών, με βάση τη βιβλιογραφία, μελετά το εν λόγω μόριο, που επιτρέπει να εξαχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα. Η ανάλυση της συγκέντρωσης του διβενζοθειοφαινίου στο διάλυμα μετά την αντίδραση έγινε με τη βοήθεια αερίου χρωματογράφου (GC) εξοπλισμένου με έναν ανιχνευτή χημειοφωταύγειας πλάσματος. Η ανάλυση των χρωματογραφήματων έγινε με τη χρήση του λογισμικού Origin 8[®].

2.2 Περιγραφή του Συστήματος του Αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης του προαναφερόμενου διαλύματος υπό τον προαναφερόμενο καταλύτη ήταν ένας αντιδραστήρας από ανοξείδωτο ατσάλι ασυνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμιξης (batch reactor) της εταιρίας Parr Instrument Co. Ο εν λόγω αντιδραστήρας αποτελείται κυρίως από δύο τμήματα.

Το πρώτο τμήμα αποτελεί το δοχείο του αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση και το οποίο είναι εξοπλισμένο με ένα αναδευτήρα εντός του αντιδραστήρα ο οποίος συνδέεται με ένα κινητήρα που του παρέχει την απαιτούμενη ρυθμιζόμενη κίνηση, με το θερμοστοιχείο που μας προσφέρει τη δυνατότητα παρατήρησης της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα, με το σωλήνα εισαγωγής του αερίου που στην εκβολή του έχει ένα φίλτρο με υψηλό και πυκνό πορώδες προκειμένου να μην υπάρχει αντίστροφη ροή προς το εσωτερικό του σωλήνα καθώς και με ένα πιεσόμετρο που μας πληροφορεί με την εσωτερική πίεση του αντιδραστήρα, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα ηλεκτρονικής όσο και φυσικής παρακολούθησης. Ο αντιδραστήρας σφραγίζεται με τη χρήση δύο ημικυκλικών δακτυλίων μέσω της χρήσης έξι σφικτήρων με το καπάκι του όπου είναι πακτωμένα τα παραπάνω εξαρτήματα και βρίσκεται στη βάση του αντιδραστήρα όπου υπάρχει και ο

κινητήρας του αναδευτήρα. Στη διάταξη της βάσης του αντιδραστήρα υπάρχει μια βαλβίδα εξόδου των αέριων που υπάρχουν μέσα στον αντιδραστήρα καθώς και άλλη μια βαλβίδα εξόδου η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απευθείας σύνδεση του αντιδραστήρα με αέριο χρωματογράφο.



Εικόνα 11: Η διάταξη του αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας.

Το δεύτερο τμήμα του συστήματος του αντιδραστήρα αποτελείται από τον ηλεκτρονικό ρυθμιστή και δείκτη των συνθηκών του αντιδραστήρα. Μέσω αυτής της ηλεκτρονικής διάταξης είναι δυνατή η ρύθμιση της θερμοκρασίας σε βαθμούς Κελσίου καθώς και η ρύθμιση της συχνότητας λειτουργίας του αναδευτικού ρότορα σε στροφές ανά λεπτό σε συνδυασμό με την ηλεκτρονική ένδειξη αυτών των δύο παραμέτρων. Ο ηλεκτρονικός ρυθμιστής συνδέεται μέσω καλωδίων με το θερμοστοιχείο και έτσι είναι δυνατή η παρακολούθηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι δυνατή λόγω της σύνδεσης του ρυθμιστή με τον θερμαντικό μανδύα που περιβάλλει όλο το σώμα του αντιδραστήρα παρέχοντας τη δυνατότητα ομοιόμορφης θέρμανσης. Σχετικά με τη θερμοκρασία και τις ενδείξεις της, πάνω στον ηλεκτρονικό ρυθμιστή υπάρχει επιπλέον η δυνατότητα ένδειξης σε διαφορετικό σημείο της επιβαλλόμενης τιμής και της παρούσας τιμής με τη θέσπιση ορίου ασφαλείας. Επιπλέον πάνω στην ηλεκτρονική διάταξη υπάρχει ηλεκτρονική ένδειξη, της υπάρχουσας στον αντιδραστήρα πίεσης, όπου είναι επίσης δυνατή η θέσπιση ορίου ασφαλείας. Προφανώς για την περίπτωση της πίεσης δεν είναι δυνατή η ηλεκτρονική μεταβολή των τιμών αλλά μόνο η χειροκίνητη εισαγωγή κάποιου αερίου ή η εκτόνωση των αερίων που βρίσκονται εντός του αντιδραστήρα.



Εικόνα 12: Ο ηλεκτρονικός ρυθμιστής της θερμοκρασίας και των στροφών του αναδευτήρα

Το κύριο μέρος του μεταλλικού αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένο με δύο φιάλες που περιέχουν τα απαραίτητα για την αντίδραση αέρια. Η μία φιάλη περιέχει υπερκάθαρο άζωτο (99.999%) ενώ η άλλη φιάλη περιέχει υπερκάθαρο υδρογόνο (99.9999%). Στις φιάλες αυτές υπάρχουν δύο πιεσόμετρα με περιστροφικές βαλβίδες στην κορυφή τους που επιτρέπουν την παρακολούθηση της εσωτερικής πίεσης της φιάλης και τη ρύθμιση του αερίου που απελευθερώνεται από αυτές ως προς το σωλήνα που βρίσκεται μεταξύ της φιάλης και της δεύτερης βαλβίδας και του πιεσόμετρου. Η δεύτερη διάταξη βαλβίδας και πιεσόμετρου εμφανίζει και ρυθμίζει την πίεση που υπάρχει στις σωληνώσεις που είναι συνδεδεμένες με την κορυφή της φιάλης.

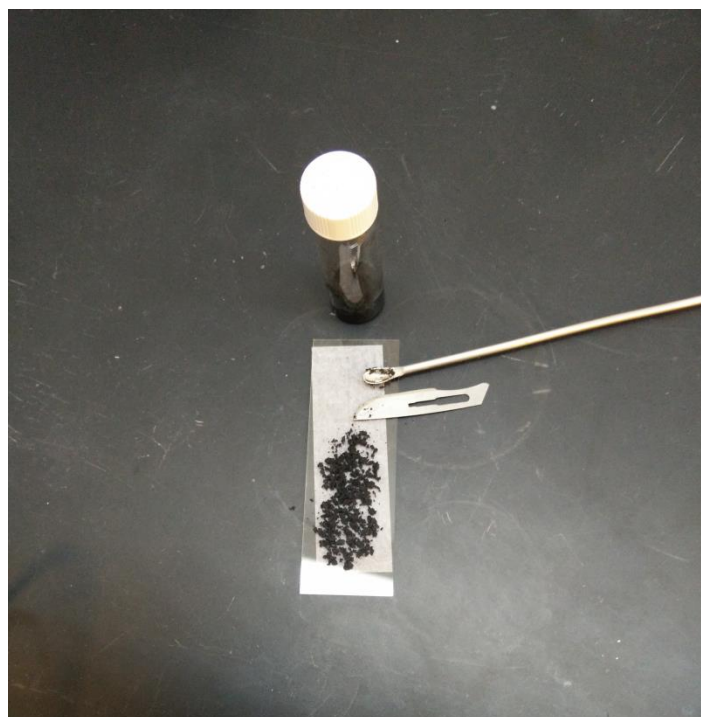
2.3 Προετοιμασία Διαλύματος

Το προς κατάλυση διάλυμα αποτελείται από δεκαεξάνιο (C_{16}) με 1000 ppm διβενζοθειοφαίνιο (DBT). Το αρχικό διάλυμα έχει παρασκευαστεί πριν την έναρξη της σειράς πειραμάτων που διεξήχθησαν και φυλάσσεται σε ογκομετρική φιάλη. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούμε διάλυμα από το αρχικό και δεν γίνεται η εκ νέου σύνθεση του κάθε φορά είναι για να εξαλειφθεί ο παράγοντας της διαφορετικής σύνθεσης στο υπό μελέτη διάλυμα.

2.4 Προετοιμασία Καταλύτη

Ο καταλύτης μετά τη σύνθεση του φυλάσσεται μέχρι την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας εντός ενός γυάλινου δειγματοφόρου φιαλιδίου μέσα σε διάλυμα υπερκαθαρής ακετόνης. Βέβαια ο καταλύτης δεν είναι δυνατόν να εισαχτεί σε αυτή τη μορφή εντός του αντιδραστήρα για να αρχίσει η καταλυτική αντίδραση λόγω της ύπαρξης

της ακετόνης. Για αυτό το λόγο ο στερεός καταλύτης πρέπει να απομονωθεί από το διάλυμα ακετόνης στο οποίο βρίσκεται, μέσω ξήρασης σε γυάλινο επίπεδο δειγματοφόρα.



Εικόνα 13: Προετοιμασία καταλύτη

2.5 Η Πειραματική Διαδικασία

2.5.1 Η Πειραματική Διαδικασία Υδρογονοαποθείωσης

Ο αριθμός των καταλυτών $\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$ που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της υδρογονοαποθείωσης του διβενζοθειοφαινίου προέκυψε από διαφορετικά ποσοστά στην περιεκτικότητα των αρχικών αντιδραστηρίων των κυρίων συστατικών του, που είναι το φωσφίδιο του νικελίου και το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Έτσι συνολικά ελέγχθη η καταλυτική ενεργότητα σε τέσσερις διαφορετικούς καταλύτες $\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$ με συγκεντρώσεις της ενεργούς φάσης Ni_2P , 8%, 24%, 50% και 86% κατά τη σύνθεση τους. Σε τρεις από τις τέσσερις περιπτώσεις των καταλυτών, σε αυτές των $\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$ 8%, 24% και 86% ήταν δυνατή και δεύτερη συνεχόμενη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης ώστε να ελεγχτεί η ενεργότητα τους μετά από ήδη μια αντίδραση. Δυστυχώς δεν ήταν δυνατή η συλλογή όλης της καταλυτικής μάζας μετά τη πρώτη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης και για αυτό το λόγο η μάζα στη δεύτερη συνεχόμενη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης ήταν λιγότερη από ότι στην πρώτη.

Για να έχουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία με τον εκάστοτε καταλύτη συγκρίσιμη ισχύ, ήταν απαραίτητη η σύγκριση τους, σε ίδιες ακριβώς συνθήκες, με διάφορους άλλους καταλύτες, τόσο εμπορικούς όσο και παρασκευασμένους εντός του εργαστηρίου. Συνεπώς η συνολική πειραματική διαδικασία συμπεριελάμβανε

εκτός από τους τέσσερις προαναφερθέντες καταλύτες Ni₂P/RGO, καταλύτες διαφόρων φάσεων του φωσφιδίου του νικελίου που έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (Ni₂P A, Ni₂P B, Ni₂P Γ, Ni₂P Δ, Ni₂P Ε) ή είναι εμπορικά διαθέσιμοι (Ni₂P C) χωρίς υπόστρωμα οξειδίου του γραφενίου, το υπόστρωμα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) χωρίς εναποτεθημένη ενεργή φάση, όπως και ο καταλύτης του διθειφιδίου του μολυβδαινίου (MoS₂). Από τους καταλύτες φωσφιδίων του νικελίου που παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν, επιλέχθηκε το κατάλληλο υλικό προς εναπόθεση στο υπόστρωμα του ανηγμένου φωσφιδίου του νικελίου, ώστε να παρασκευαστούν οι καταλύτες Ni₂P/RGO.

Για τη καταλυτική αντίδραση χρειάζεται διάλυμα όγκου 40 mL. Όμως το διάλυμα αυτό περιέχει κάποια ποσότητα διαλυμένου αέρα και συνεπώς οξυγόνου, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί. Για αυτό το λόγο γίνεται απαέρωση του διαλύματος με τη χρήση αντλίας κενού για 10 λεπτά, προκειμένου να είναι σίγουρο ότι όλος ο διαλυμένος αέρας έχει απομακρυνθεί.

Μόλις επιβεβαιωθεί ότι ο καταλύτης έχει στεγνώσει εντελώς, οδηγείται προς ζύγιση σε ζυγό ακριβείας. Με τη βοήθεια ενός χειρουργικού νυστεριού απομακρύνεται ο καταλύτης από το γυάλινο φορέα προς την αδρανή επιφάνεια ζύγισης μέχρι την ένδειξη των 0.0600g (60mg). Αυτή η διαδικασία πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή καθώς λόγω της φύσης του, ο καταλύτης είναι ελαφροβαρής και μπορεί να παρασυρθεί εύκολα.

Στη συνέχεια τοποθετείται ο καταλύτης εντός του αντιδραστήρα και μετά τοποθετείται το διάλυμα διαβρέχοντας κυκλικά τα τοιχώματα του αντιδραστήρα προκειμένου να παρασυρθούν εντός του όγκου του διαλύματος τυχόν σωματίδια καταλύτη που έχουν επικαθίσει σε αυτά. Είναι μείζονος σημασίας να υφίσταται όλη η ζυγισμένη ποσότητα του καταλύτη εντός του αντιδραστήρα γιατί η τελική μελέτη της καταλυτικής του δράσης ανάγεται ανά ποσότητα καταλύτη και έστω και μικρές αποκλίσεις σε τόσο μικρές ποσότητες έχουν σημαντικό αντίκτυπο στο τελικό αποτέλεσμα.

Αφού πραγματοποιηθούν τα παραπάνω βήματα ο αντιδραστήρας συναρμολογείται με μεγάλη προσοχή καθώς το σύστημα φτάνει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, συνεπώς μια μικρή παράβλεψη μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα πολύ επικίνδυνες συνέπειες. Πριν την εισαγωγή των αέριων πρέπει να ανοίξει ο ηλεκτρονικός ρυθμιστής και να τεθεί η περιστροφή του ρότορα στις 300 στροφές ανά λεπτό (rpm).

Επειδή η ατμόσφαιρα της αντίδρασης είναι αναγωγική πρέπει να είναι βέβαιο ότι δεν υπάρχει καθόλου οξυγόνο στο σύστημα μας. Για αυτό το λόγο εισάγεται στο σύστημα τρεις διαδοχικές φορές αέριο άζωτο. Η ακολουθούμενη διαδικασία είναι εισαγωγή αζώτου μέχρι η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα να φτάσει τα 5 bar, τα 10 bar και τα 15 bar, με αντίστοιχες εκτονώσεις στα 2 bar, στα 5 bar και πάλι στα 5 bar αντίστοιχα. Με αυτόν τον τρόπο είναι σίγουρο ότι δεν υπάρχει οξυγόνο στο σύστημα καθώς και τυχόν υπολείμματα εντός των σωληνώσεων. Έπειτα αρχίζει η διαδοχική θέρμανση του αντιδραστήρα με καταγραφή της πίεσης σε τρεις διαδοχικές θερμοκρασίες των 100° C, 200° C και 300° C.

Στη συνέχεια εισάγεται στο σύστημα το υδρογόνο μέχρι την πίεση των 20 bar προκειμένου να αρχίσει η αντίδραση η οποία θα έχει διάρκεια τεσσάρων ωρών. Ως πέρας της αντίδρασης θεωρείται το τέλος της ανάδευσης του συστήματος. Από εκείνη τη στιγμή και έπειτα αρχίζει η ψύξη του συστήματος μέχρι τη θερμοκρασία των 30°C. Έπειτα πρέπει να απαερωθεί ο αντιδραστήρας εισάγοντας άζωτο προκειμένου να διασφαλιστεί η απομάκρυνση όλης της ποσότητας του αερίου υδρόθειου λόγω της επικίνδυνης φύσης του. Κατά τη διαδικασία απαέρωσης επιβάλλεται κυρίως για λόγους ασφαλείας αλλά και πειραματικούς λόγους η τοποθέτηση ανιχνευτή υδρόθειου στη βαλβίδα εκτόνωσης του αντιδραστήρα.

2.5.2 Ο Χειρισμός Δειγμάτων μετά την Αντίδραση

Αφού ανοιχτεί ο αντιδραστήρας είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός του καταλύτη από το διάλυμα. Αυτή η διαδικασία γίνεται με τη χρήση διηθητικού χαρτιού όπου ο καταλύτης παραμένει στην επιφάνεια του. Έπειτα το υγρό φυγοκεντρείται ώστε να συλλεχθούν τυχόν νανοσωματίδια που έχουν διαφύγει του διηθητικού χαρτιού.



Εικόνα 14: Τα υγρά δείγματα μετά την αντίδραση

Για την απομάκρυνση του καταλύτη από το διηθητικό χαρτί χρησιμοποιείται ακετόνη υψηλής καθαρότητας που τον απομακρύνει. Το νέο μίγμα καταλύτη ακετόνης περιέχει και ένα ποσοστό του αρχικού διαλύματος αντίδρασης το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί από τον καταλύτη. Αυτή η απομάκρυνση συμβαίνει με τρεις διαδοχικές εκπλύσεις με υπερκάθαρη ακετόνη και φυγοκεντρήσεις για 10 λεπτά στις 4600 στροφές ανά λεπτό. Το διάλυμα θα οδηγηθεί προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο και ο καταλύτης για χαρακτηρισμό με τις τεχνικές που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

2.6 Προσδιορισμός της Συγκέντρωσης με τη χρήση Αέριας Χρωματογραφίας

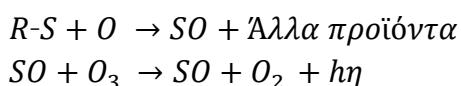
Αφού το διάλυμα διαχωριστεί από τον καταλύτη πρέπει να οδηγηθεί προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση του περιεχομένου θείου μετά

την αντίδραση και κατά συνέπεια η απόδοση του καταλύτη. Ο αέριος χρωματογράφος κατά την ολοκλήρωση της ανάλυσης εμφανίζει ένα χρωματογράφημα στο οποίο ο x-άξονας αφορά στον χρόνο έκλυσης και ο y-άξονας την μετρούμενη επιφάνεια. Στο συγκεκριμένο πείραμα όμως είναι γνωστός ποιός είναι ο χρόνος απόκρισης του μετρούμενου μορίου του διοξειδίου του θείου (SO₂) αλλά δεν είναι γνωστή η συγκέντρωσή του που είναι και το αντικείμενο μελέτης. Έτσι το προς μελέτη δεδομένο του χρωματογραφήματος είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του χρωματογραφήματος που προκύπτει, το οποίο θα αναχθεί στη συγκέντρωση του διβενζοθειοφαινίου στο διάλυμα μετά την αντίδραση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των γραφημάτων των δειγμάτων.

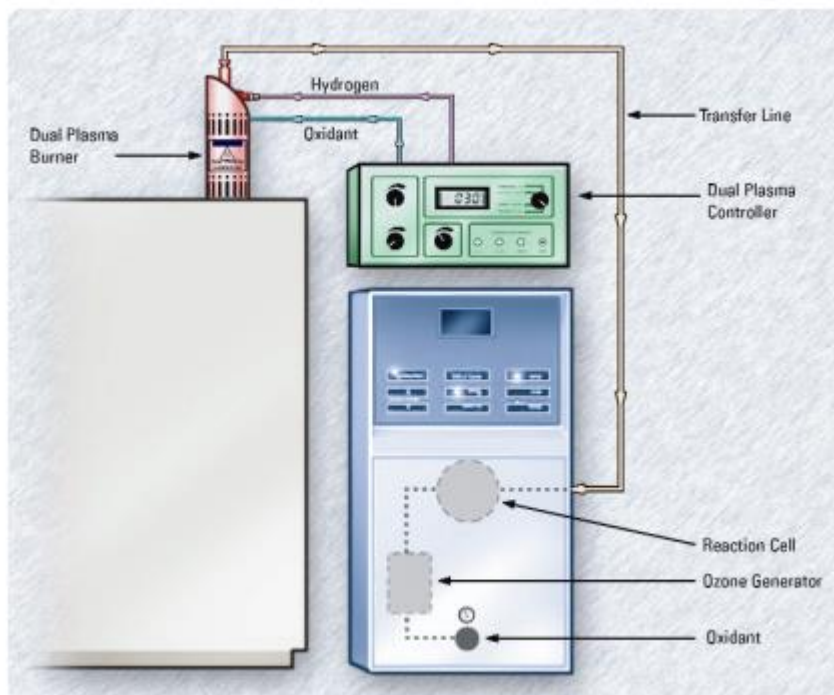


Εικόνα 15: Η διάταξη του αέριου χρωματογράφου.

Ο χρωματογράφος είναι συνδεδεμένος με ένα ανιχνευτήρα χημειοφωταύγειας θείου της εταιρίας Agilent Technologies, μοντέλο 355 SCD. Αυτός ο ανιχνευτής παράγει μέσω καύσης μονοξείδιο του θείου (SO) και με τη βοήθεια όζοντος (O₃) συμβαίνει η αντίδραση της χημειοφωταύγειας του μονοξειδίου του άνθρακα με την οποία είναι δυνατή η μέτρηση μέσω της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Η σειρά αντιδράσεων που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω.



Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η πρόσθετη διάταξη της χημειοφωταύγειας σε συνδυασμό με το διάγραμμα ροής που εφαρμόζεται στην παραπάνω διαδικασία μέτρησης της συγκέντρωσης του διβενζοθειοφαινίου.



Γράφημα 29: Ο ανιχνευτής χημειοφωταύγειας θείου [55].

Όπως είναι φανερό η ανάγκη για βαθμονόμηση του συστήματος πριν την έναρξη των πειραματικών μετρήσεων ήταν αναγκαία προκειμένου να προσδιοριστεί η συσχέτιση των επιφανειών με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Ένα καθοριστικό πείραμα που θα έπρεπε να διεκπεραιωθεί πριν τη βαθμονόμηση είναι αυτό της ίδιας πειραματικής διαδικασίας αλλά απουσία καταλύτη ώστε να διαπιστωθούν και να αναλυθούν τα χρωματογραφήματα του δεκαεξανίου με 1000ppm διβενζοθειοφαίνιο που έχει υποστεί κατεργασία υπό τις πειραματικές συνθήκες. Έτσι πραγματοποιήθηκε το πείραμα του τυφλού δείγματος.

2.7 Το Πείραμα του Δείγματος Αναφοράς

Όπως προαναφέρθηκε αυτό το πείραμα έλαβε χώρα προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει κάποια μεταβολή στη συγκέντρωση του θείου στο προς αντίδραση διάλυμα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρουσίας υδρογόνου χωρίς όμως παρουσία καταλύτη. Είναι λογικό ότι σε τόσο μεγάλες θερμοκρασίες κάποιο ποσοστό του διαλύτη (δεκαεξανίου) να μεταπίπτει στην αέρια μορφή. Αυτό το φαινόμενο έχει ως συνέπεια αύξηση της συγκέντρωσης του διβενζοθειοφαινίου σε σχέση με το αρχικό διάλυμα που περιείχε 1000 ppm διβενζοθειοφαινίου. Εάν αυτό το φαινόμενο όντως λάβει χώρα τότε τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από την ανάλυση των δειγμάτων παρουσία καταλύτη θα δείξουν μικρότερη διαφορά στην αρχική σε σχέση με την τελική συγκέντρωση του θείου από την πραγματική, λόγω λανθασμένης τιμής της αρχικής συγκέντρωσης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για το πείραμα του τυφλού πειράματος είναι η ίδια ακριβώς με αυτή που ακολουθήθηκε για να μελετηθούν οι ιδιότητες υδρογονοαποθείωσης των καταλυτών αλλά απουσία καταλύτη. Το υγρό δείγμα που πάρθηκε από τον αντιδραστήρα οδηγήθηκε προς ανάλυση στο GC. Η ανάλυση στο GC έγινε σε 6 διαφορετικά φιαλίδια που περιείχαν την

ίδια ποσότητα διαλύτη (δεκαεξανίου) και δείγματος. Αυτός ο καταμερισμός έγινε προκειμένου να μειωθεί η λανθασμένη συλλογή αποτελεσμάτων που οφείλονται στο ανθρώπινο λάθος κατά την παρασκευή του δείγματος του εκάστοτε φιαλιδίου που οδηγείται στο GC. Τα αποτελέσματα αυτής της μέτρησης που αποτελείται από τα χρωματογραφήματα που συλλέχτηκαν παρουσιάζονται στη συνέχεια.

2.8 Η Βαθμονόμηση του Συστήματος

Η βαθμονόμηση του συστήματος έγινε χρησιμοποιώντας μια σειρά προτύπων διαλυμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν εντός του εργαστηρίου. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν 60, 75, 85, 100, 110 και 120 ppm διβενζοθειοφαινίου σε διάλυμα δεκαεξανίου. Αυτά τα διαλύματα παρασκευάστηκαν από το αρχικό διάλυμα δεκαεξανίου με 1000ppm διβενζοθειοφαινίου που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση. Για την ελαχιστοποίηση του στατιστικού σφάλματος λόγω του ανθρώπινου λάθους παρασκευάστηκαν και αναλύθηκαν 6 διαφορετικά φιαλίδια από το κάθε δείγμα, όπως στην περίπτωση του τυφλού δείγματος, των οποίων τα χρωματογραφικά αποτελέσματα συνδυάστηκαν ώστε να βγει το τελικό αποτέλεσμα όπως έγινε και στην περίπτωση του τυφλού πειράματος.

Από τα χρωματογραφικά διαγράμματα που ελήφθησαν και έπειτα από την ανάλυση τους με βάση το εμβαδόν των κορυφών τους, προσδιορίστηκε ο συσχετισμός της γνωστής συγκέντρωσης με την επιφάνεια του χρωματογραφήματος. Έτσι μέσα από την αναγωγή του παραπάνω συσχετισμού καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης, που συνδέεται με την επιφάνεια των γραφημάτων των δειγμάτων μετά την αντίδραση, ώστε να προσδιοριστεί η τελική συγκέντρωση του διβενζοθειοφαινίου και εν συνέχεια η ικανότητα υδρογονοαποθείωσης του καταλύτη. Αυτή η συσχέτιση γίνεται μέσω της περιγραφής της γραμμικής εξίσωσης που προκύπτει από το γνωστό συσχετισμό των επιφανειών με τις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων.

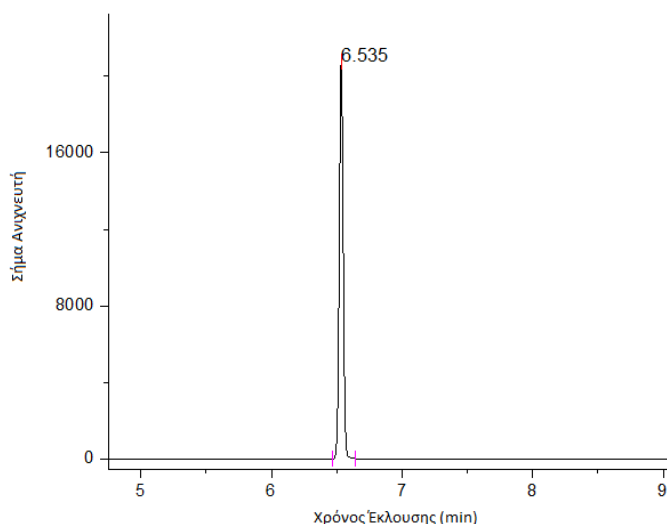
3 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

3.1 Το Πείραμα του Δείγματος Αναφοράς

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ελήφθησαν έξι διαφορετικά χρωματογραφήματα για το ίδιο δείγμα του τυφλού δείγματος, όπως έγινε με κάθε δείγμα που οδηγήθηκε προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο συμπεριλαμβανομένων των δειγμάτων που προήλθαν από την αντίδραση με τους καταλύτες και των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του συστήματος.

Ενδεικτικά εμφανίζεται παρακάτω το χρωματογράφημα που προέκυψε από ένα από τα έξι διαφορετικά φιαλίδια του τυφλού δείγματος μαζί με την επιφάνεια της κορυφής προκειμένου να γίνει αντιληπτή η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Η ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε για κάθε δείγμα που προήρθε από την αντίδραση με τον εκάστοτε

καταλύτη, για κάθε πρότυπο δείγμα που μετρήθηκε για τη βαθμονόμηση καθώς και για κάθε παρτίδα δειγμάτων που οδηγήθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο.



Γράφημα 30: Χρωματογράφημα τυφλού δείγματος.

Στη συνέχεια έγινε συσχετισμός της επιφάνειας στη συγκέντρωση διβενζοθειοφαινίου που εμφανίζεται στον αέριο χρωματογράφο με τη χρήση της γραμμικής εξίσωσης που περιγράφει τη σχέση της επιφάνειας της μετρούμενης κορυφής με τη συγκέντρωση του διβενζοθειοφαινίου. Αυτή η εξίσωση μεταβάλλεται ανάλογα με τη παρτίδα των δειγμάτων που οδηγούνται προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Για την συγκεκριμένη μέτρηση του τυφλού δείγματος στην πρώτη παρτίδα μετρήσεων, μετρήθηκε ότι η συγκέντρωση του διβενζοθειοφαινίου στο αρχικό διάλυμα δεκαεξανίου που χρησιμοποιείται για όλες τις αντιδράσεις είναι 1045.03 ppm. Όπως φαίνεται η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση του διβενζοθειοφαινίου που υπολογίστηκε στο διάλυμα κατά τη σύνθεση. Αυτό το φαινόμενο λογικά συμβαίνει λόγω μερικής εξάτμισης του διαλύτη μετά τη διεργασία. Συνεπώς ως σημείο αναφοράς της ποσοστιαίας μετατροπής του διβενζοθειοφαινίου θα είναι η προαναφερθείσα. Επίσης υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση αυτών των έξι αποτελεσμάτων είχε τιμή 3.51. Με τη χρήση αυτού του δεδομένου υπολογίστηκε το ποσοστιαίο σφάλμα μέτρησης της τελικής συγκέντρωσης του διβενζοθειοφαινίου που ήταν 3.36%.

3.2 Βαθμονόμηση

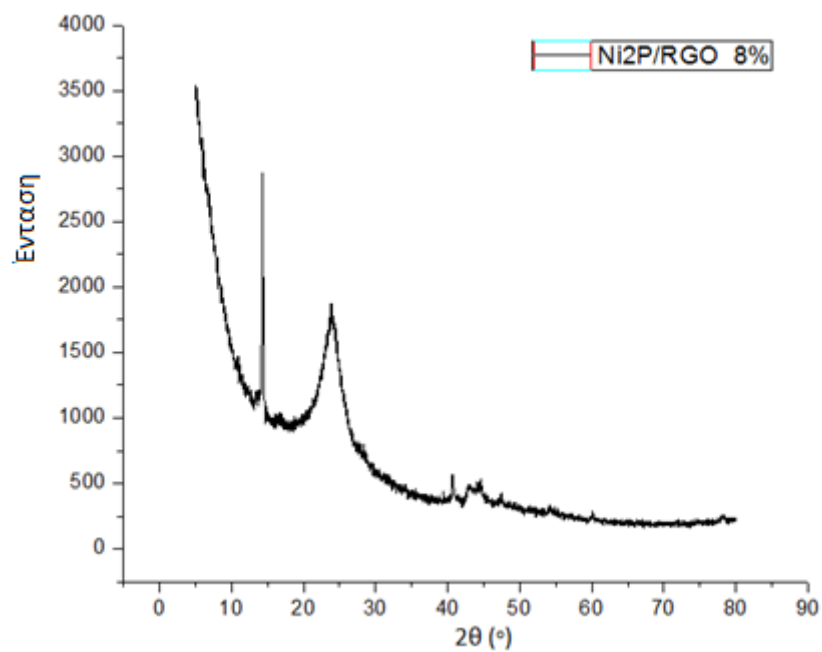
Όπως έχει προαναφερθεί η βαθμονόμηση του συστήματος έγινε χρησιμοποιώντας μια σειρά προτύπων διαλυμάτων, οι συγκεντρώσεις των οποίων ήταν 60, 75, 85, 100, 110 και 120 ppm διβενζοθειοφαινίου σε διάλυμα δεκαεξανίου, όπου για το καθένα μετρήθηκαν έξι διαφορετικά φιαλίδια για τους προαναφερθέντες λόγους. Από τα χρωματογραφικά διαγράμματα που ελήφθησαν και έπειτα από την ανάλυση τους με βάση το εμβαδόν των κορυφών τους, προσδιορίστηκε ο συσχετισμός της γνωστής συγκέντρωσης με την

επιφάνεια του χρωματογραφήματος και εξήχθησαν οι γραμμικές εξισώσεις με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, που περιγράφουν το παραπάνω συσχετισμό για την κάθε παρτίδα δειγμάτων. Αυτή η διαδικασία βαθμονόμησης πρέπει απαραίτητα να επαναλαμβάνεται κάθε φορά προκειμένου να εξάγεται η αντίστοιχη γραμμική εξίσωση.

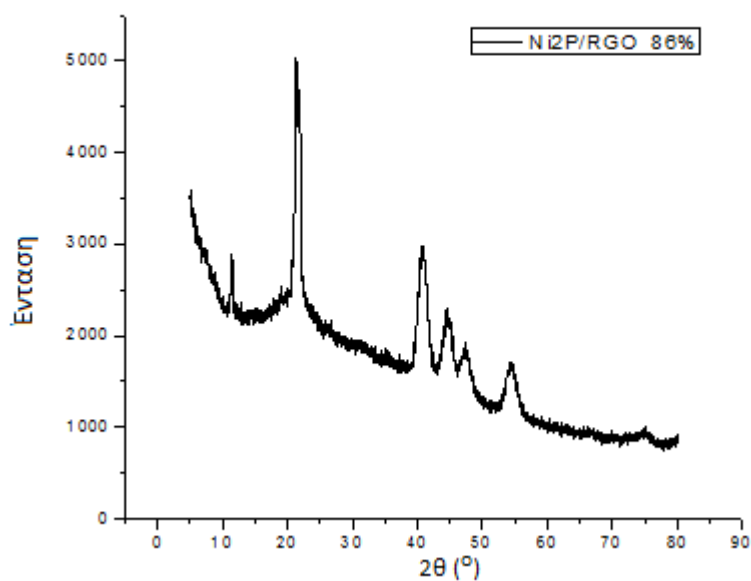
3.3 Ο Χαρακτηρισμός Καταλυτών Ni_2P/RGO μετά τη Σύνθεση

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα γραφήματα και οι εικόνες που ελήφθησαν μετά την σύνθεση των καταλυτών και πριν την αντίδραση της πρώτης πειραματικής διαδικασίας υδρογονοαποθείωσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι τα ποσοστά της ενεργούς φάσης στον κάθε καταλύτη ανταποκρίνονται στα ποσοστά που χρησιμοποιήθηκαν στις πρόδρομες ενώσεις. Συνεπώς το πραγματικό ποσοστό της εκάστοτε ενεργούς φάσης πάνω στο υπόστρωμα πιθανώς να διαφοροποιούνται. Η μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών ήταν απαραίτητη για τη σωστή περιγραφή τους αλλά και για την συσχέτιση των αποτελεσμάτων μέτρησης της ενεργότητάς τους. Αυτή η μελέτη των χαρακτηριστικών των καταλυτών μέσω των τεχνικών της Μικροσκοπίας Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM) και της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD), που πραγματοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση του υλικού που παρήχθη, για την αντίληψη της διασποράς της ενεργούς φάσης του φωσφιδίου του νικελίου, Ni_2P , πάνω στο υπόστρωμα του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO), για τη σύγκριση της μορφολογίας των διαφόρων δειγμάτων, με σκοπό τη συσχέτιση των διαφόρων ποσοστών που υποτέθηκαν κατά τη διαδικασία της σύνθεσης καθώς και για τη σύγκριση των δομών πριν και μετά τη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης.

Μετά την τεχνική της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) είναι δυνατή η μελέτη της κρυσταλλικής δομής του δείγματος. Τα δύο παρακάτω γραφήματα XRD ανταποκρίνονται στα δείγματα Ni_2P/RGO 8% και Ni_2P/RGO 86%.



Γράφημα 31: XRD Ni_2P/RGO 8%



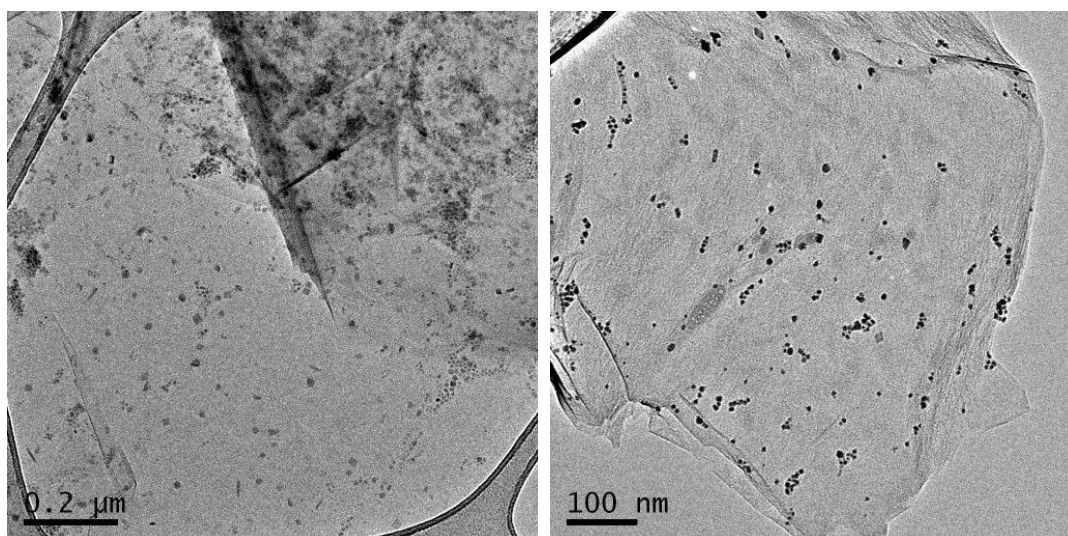
Γράφημα 32 : XRD Ni_2P/RGO 86%

Η κορυφή που εμφανίζεται κατά προσέγγιση στις $2\theta=24^\circ$ μοίρες είναι αυτή που ανταποκρίνεται στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Στα γραφήματα εμφανίζεται επίσης η κορυφή του οξειδίου του γραφενίου στις $2\theta=11^\circ$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στις θέσεις $2\theta \approx 41^\circ, 44.5^\circ, 47^\circ$ και 54° ανταποκρίνονται στη κρυσταλλική φάση του Ni_2P .

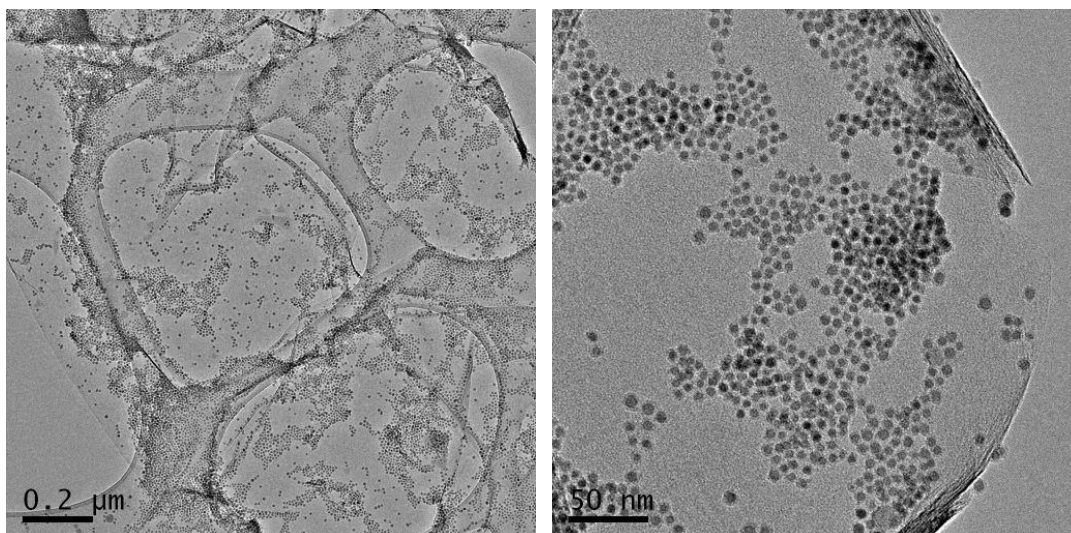
Στο γράφημα του δείγματος Ni₂P/RGO 8% εμφανίζεται μια ιδιαίτερως έντονη και στενή κορυφή στη θέση 2θ=11° που ανταποκρίνεται στο οξειδίο του γραφενίου που σημαίνει ότι υπάρχει ακόμα αυτή η φάση στο υλικό του υποστρώματος, δηλαδή ότι δεν έχει αναχθεί πλήρως σε ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου. Μάλιστα λόγω του μεγέθους της υποδηλώνει ότι το οξειδίο του γραφενίου είναι η κυρίαρχη φάση του υποστρώματος. Βέβαια εμφανίζεται κορυφή στη τοποθεσία των 24 μοιρών που είναι αρκετά ευρεία. Συνεπώς υπάρχει στο υπόστρωμα το ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου αλλά σε διάφορες αποκλίνουσες κρυσταλλικές δομές. Οι κορυφές που ανταποκρίνονται στην κρυσταλλική φάση του Ni₂P είναι ιδιαίτερως μικρές, γεγονός λογικό λόγω του πολύ μικρού ποσοστού της ενεργούς φάσεως στη πρόδρομη ένωση, μόλις 8%, αλλά και λόγω της πιθανής επικάλυψης αυτών των κορυφών από το γραφιτικό υπόστρωμα.

Στο γράφημα του δείγματος Ni₂P/RGO 86% εμφανίζεται ένα διαφορετικό μοτίβο. Η κορυφή που ανταποκρίνεται στην κρυσταλλική δομή του οξειδίου του γραφενίου είναι ιδιαίτερως μικρή, που σημαίνει ότι αυτή η φάση στο υλικό μας βρίσκεται σε πολύ μικρό ποσοστό. Αντίθετα με το δείγμα Ni₂P/RGO 8%, η κορυφή που ανταποκρίνεται στο ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου και βρίσκεται στις 2θ=24° είναι ιδιαίτερως οξεία και έντονη που υποδηλώνει ότι η διαδικασία αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου ήταν ιδιαίτερως επιτυχής. Λογικό είναι να εμφανίζονται πιο έντονες κορυφές που ανταποκρίνονται στην κρυσταλλική φάση του Ni₂P στο γράφημα του υλικού Ni₂P/RGO 86% από ότι του Ni₂P/RGO 8% λόγω της πολύ μεγαλύτερης περιεκτικότητας στο φωσφίδιο του νικελίου στις πρόδρομες ενώσεις.

Στη συνέχεια ακολουθεί η παρουσίαση και η μελέτη των εικόνων που προέκυψαν από την τεχνική της Μικροσκοπίας Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM). Με αυτή τη τεχνική είναι δυνατή η μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας του καταλύτη και η διασπορά της ενεργούς φάσης πάνω στο υπόστρωμα. Οι δύο παρακάτω εικόνες ανταποκρίνονται όπως και στην περίπτωση των γραφημάτων XRD στους καταλύτες Ni₂P/RGO 8% και Ni₂P/RGO 86% αντίστοιχα.



Εικόνα 16: TEM Ni₂P/RGO 8%.



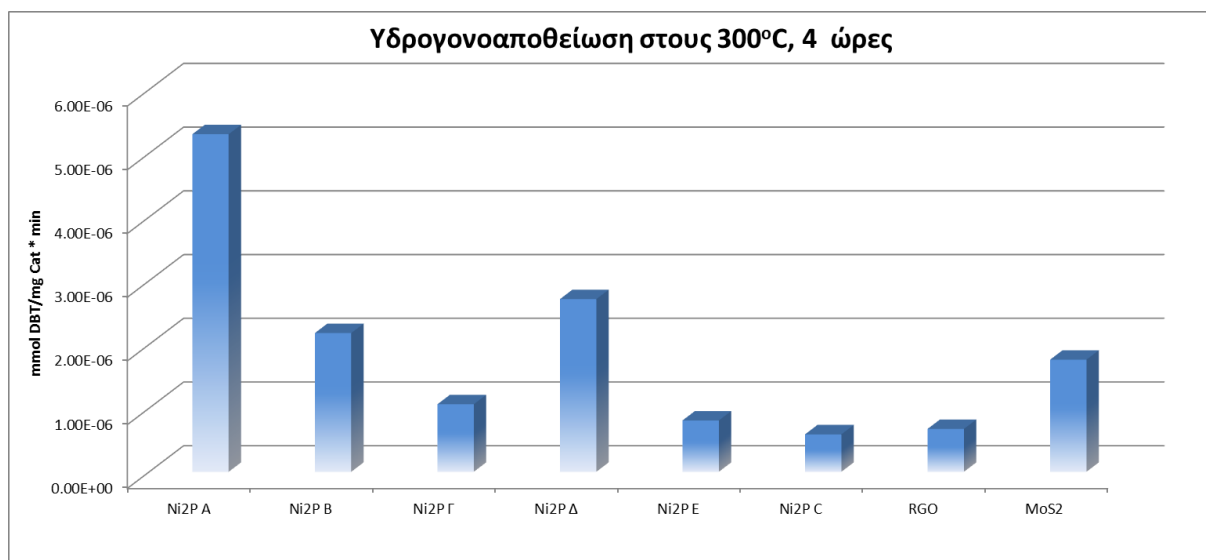
Εικόνα 17: TEM Ni₂P/RGO 86%.

Όπως μπορεί να φανεί από τις παραπάνω εικόνες που έχουν μεγέθυνση της τάξης των 0.2 μm και 100 nm, εμφανίζονται ξεκάθαρα τα φυλλόμορφα υποστρώματα του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου καθώς και τα διεσπαρμένα νανοσωματίδια των κρυσταλλικών ενεργών φάσεων του φωσφιδίου του νικελίου. Προκειμένου να γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο δειγμάτων επιλέχθηκε η ίδια μεγέθυνση. Όπως φαίνεται από τις δύο εικόνες η διασπορά των νανοσωματιδίων είναι πολύ καλύτερη στην περίπτωση του καταλύτη Ni₂P/RGO 86% από ότι στον καταλύτη Ni₂P/RGO 8%. Στον καταλύτη Ni₂P/RGO 8% φαίνεται να δημιουργούνται πολύ μεγαλύτερα συσσωματώματα από αυτά που δημιουργούνται στον καταλύτη Ni₂P/RGO 86% καθώς και ότι η πυκνότητα ενός συγκεκριμένου μεγέθους σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από αυτήν στον καταλύτη Ni₂P/RGO 86% δείχνει να έχει μια πολύ πιο στενή κατανομή μεγέθους των εναποτιθέμενων σωματιδίων. Τέλος ο καταλύτης Ni₂P/RGO 86% φαίνεται να έχει πολύ μεγαλύτερη επικάλυψη από την ενεργή φάση Ni₂P σε σχέση με τον Ni₂P/RGO 8%, γεγονός που μπορεί να οφείλεται τόσο στο ποσοστό του Ni₂P στη διαδικασία της σύνθεσης όσο και στην ύπαρξη των συσσωματωμάτων.

3.4 Αποτελέσματα Αντίδρασης Υδρογονοαποθείωσης

3.4.1 Καταλύτες χωρίς Υπόστρωμα

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων υδρογονοαποθείωσης των καταλυτών που δεν ανήκουν στην ομάδα εστίασης αυτής της εργασίας. Αυτή η διαδικασία έγινε προκειμένου να καθιστούν συγκρίσιμα τα αποτελέσματα μεταξύ των καταλυτών Ni₂P/RGO και των υπόλοιπων πιο συμβατικών καταλυτών, καθώς στη γενική βιβλιογραφία είναι άλλες οι συνθήκες της αντίδρασης και ο τύπος του αντιδραστήρα. Όλες οι αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης έλαβαν χώρα στον ίδιο αντιδραστήρα στους 300° C, με πίεση 20 bar σε ατμόσφαιρα υδρογόνου και αζώτου, στις 300 στροφές ανά λεπτό και το συνολικό πείραμα διήρκησε τέσσερις ώρες.



Γράφημα 33: Ραβδόμορφη απεικόνιση της ποσότητας αποθειωμένου διβενζοθειοφαινίου (mmol DBT) ανά mg καταλύτη ανά λεπτό για καταλύτες χωρίς υπόστρωμα.

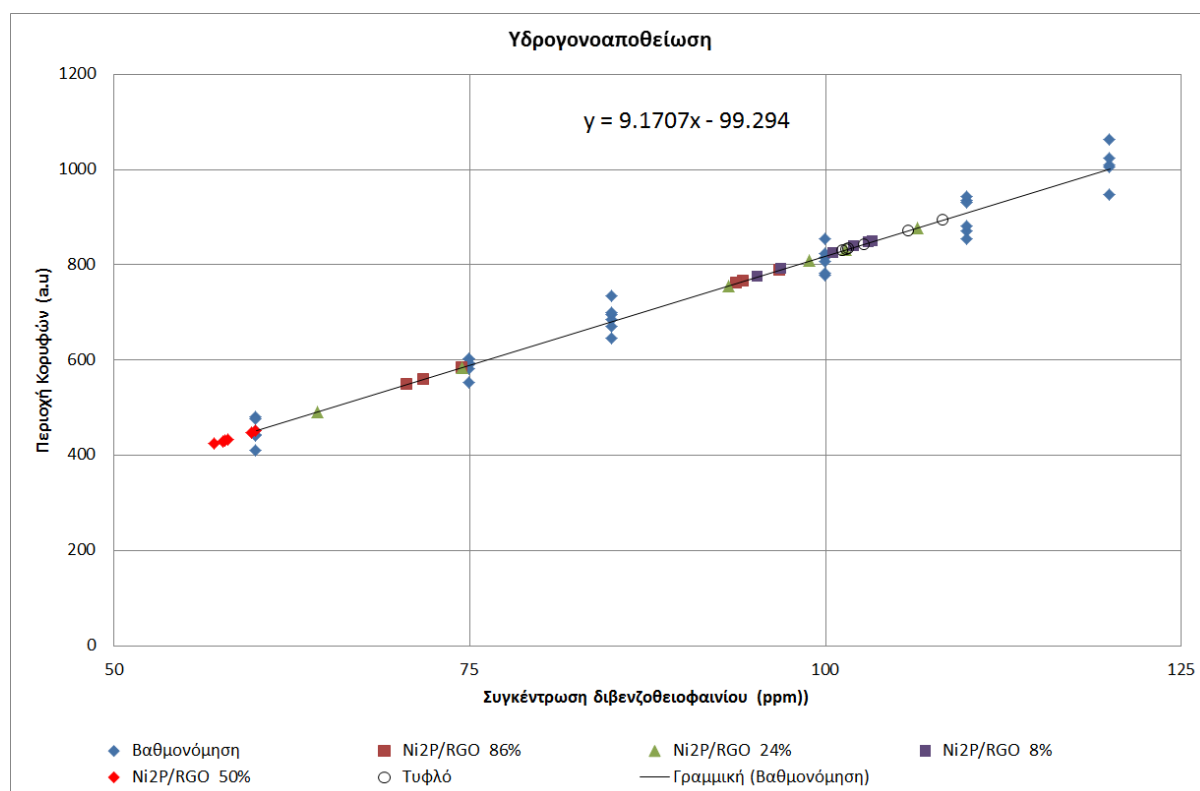
Συνεπώς εμφανίζονται οι καταλυτικές δυνατότητες του συμβατικού καταλύτη του δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (MoS_2), του εμπορικά διαθέσιμου καταλύτη του φωσφιδίου του νικελίου $\text{Ni}_2\text{P}(\text{C})$, των παρασκευασμένων στο εργαστήριο με διαφορετικές μεθόδους και ποσοστά αντιδραστηρίων καταλυτών του φωσφιδίου του νικελίου (Ni_2P), $\text{Ni}_2\text{P A}$, $\text{Ni}_2\text{P B}$, $\text{Ni}_2\text{P Γ}$, $\text{Ni}_2\text{P Δ}$, $\text{Ni}_2\text{P E}$ και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) σε mmol διβενζοθειοφαινίου ανά mg καταλύτη και ανά λεπτό

Έπειτα από την ανάλυση των αποδόσεων των αντιδράσεων υδρογονοαποθείωσης των παραπάνω καταλυτών, ο καταλύτης $\text{Ni}_2\text{P A}$ εμφάνισε την καλύτερη απόδοση συγκριτικά με όλους τους καταλύτες φωσφιδίων του νικελίου, τον συμβατικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο στη βιομηχανία καταλύτη δισουλφιδίου του μολυβδαινίου και του υποστρώματος, χωρίς ενεργή φάση, ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την εν λόγω διαδικασία είναι ιδιαίτερως σημαντικά. Πρώτον, εμφανίζονται τρεις διαφορετικοί καταλύτες, που αποτελούνται αποκλειστικά από φωσφίδιο του νικελίου, να έχουν υψηλότερη απόδοση από τον ευρέως διαδεδομένο καταλύτη MoS_2 . Μάλιστα στην περίπτωση του $\text{Ni}_2\text{P A}$, η απόδοση του καταλύτη του φωσφιδίου του νικελίου είναι υψηλότερη κατά 250%. Δεύτερον, σημαντική είναι η πληροφορία που αποκομίσθηκε με βάση το ανηγμένο οξύ του γραφενίου, καθώς εμφανίζεται να έχει δυνατότητες υδρογονοαποθείωσης. Αυτή η τελευταία πληροφορία πιστοποιεί εν μέρει τις αρχικές εικασίες περί συμβολής του συγκεκριμένου υποστρώματος στην καταλυτική αντίδραση.

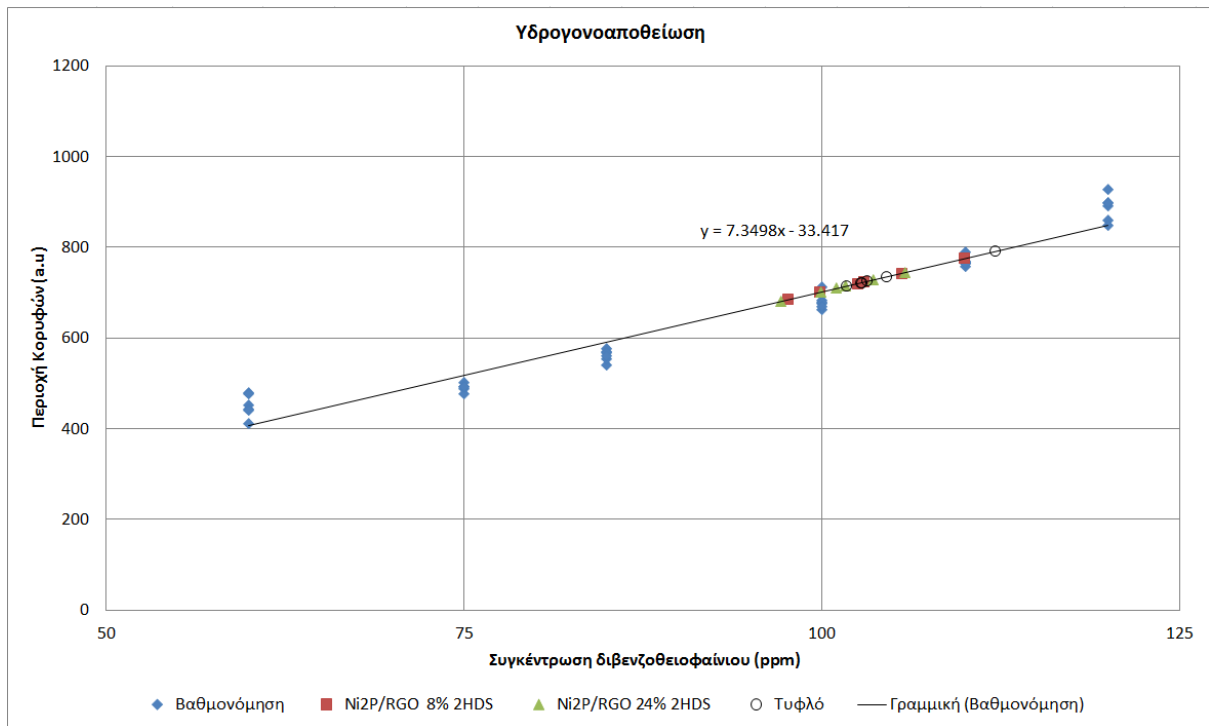
Τέλος, από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων υδρογονοαποθείωσης επιλέχθηκε το υλικό $\text{Ni}_2\text{PΔ}$ ως ενεργή φάση για εναπόθεση στο υπόστρωμα του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, καθώς είναι αυτό το υλικό που εμφανίζει την καλύτερη ικανότητα υδρογονοαποθείωσης, εκτός του Ni_2PA . Το υλικό αυτό απορρίφθηκε λόγω του μεγέθους των σωματιδίων του.

3.4.2 Καταλύτες Ni₂P σε Ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου

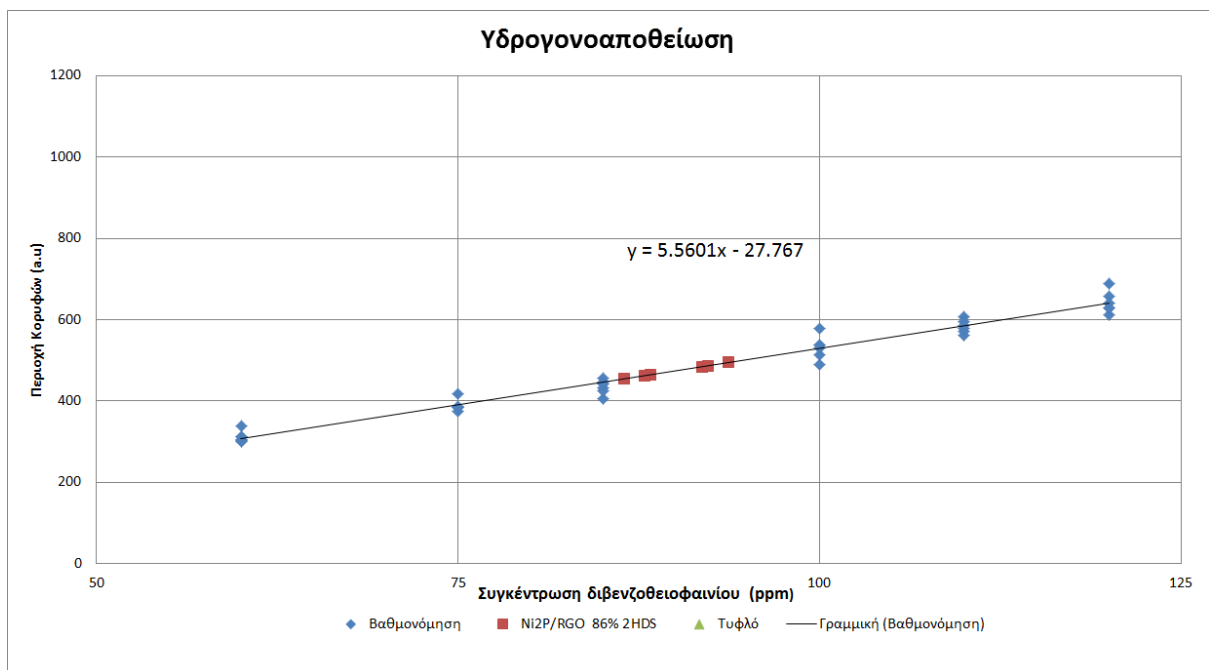
Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα μελετηθούν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη διαδικασία της πρώτης και της δεύτερης αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης κάθε καταλύτη εκτός του καταλύτη Ni₂P/RGO 50% καθώς δεν ήταν δυνατή η συλλογή του μετά την πρώτη αντίδραση. Τα δείγματα που εμφανίζονται με την κωδική ονομασία και το σύμβολο “2HDS” είναι τα δείγματα που προήλθαν από την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης παρουσία του εκάστοτε καταλύτη που χρησιμοποιείται για δεύτερη συνεχόμενη φορά στην διαδικασία υδρογονοαποθείωσης. Με τη χρήση των γραμμικών εξισώσεων που προήλθαν από το συνδυασμό των χρωματογραφημάτων των πρότυπων δειγμάτων, καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των υγρών δειγμάτων μετά την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Στα παρακάτω γραφήματα εμφανίζεται η επεξεργασία των δεδομένων στο excel.



Γράφημα 34: Απεικόνιση της εξίσωσης $y=9.1707x-99.294$ με τα δείγματα που περιγράφονται από αυτή



Γράφημα 35: Απεικόνιση της εξίσωσης $y=7.3498x-33.417$ με τα δείγματα που περιγράφονται από αυτή



Γράφημα 36: Απεικόνιση της εξίσωσης $y=5.5601x-27.767$ με τα δείγματα που περιγράφονται από αυτή

Στη συνέχεια, από τη στιγμή που είναι γνωστή η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος σε διβενζοθειοφαίνιο, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ποσοστιαίας μεταβολής της συγκέντρωσης. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται το ποσοστό της μετατροπής του διβενζοθειοφαίνιου κατά την αντίδραση. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται τα

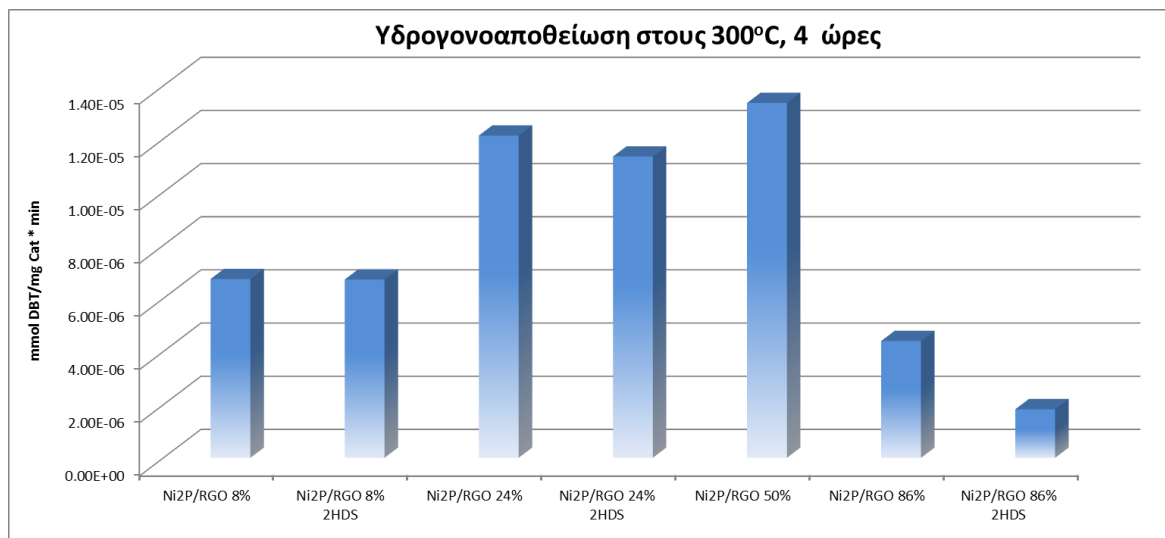
δείγματα, η ποσοστιαία μετατροπή του διβενζοθειοφαινίου κατά την αντίδραση και ο αριθμός των mmol διβενζοθειοφαινίου που αντέδρασαν ανά mg καταλύτη ανά λεπτό.

Πίνακας 11: Ποσοστιαία μετατροπή διβενζοθειοφαινίου για κάθε Ni₂P/RGO καταλύτη.

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΔΙΒΕΝΖΟΘΕΙΟΦΑΙΝΙΟΥ (%)
Ni ₂ P/RGO 8%	2.38
Ni ₂ P/RGO 24%	1.36
Ni ₂ P/RGO 50%	22.42
Ni ₂ P/RGO 86%	3.25
Ni ₂ P/RGO 8% 2HDS	43.13
Ni ₂ P/RGO 24% 2HDS	20.82
Ni ₂ P/RGO 86% 2HDS	5.05

Η εισαγωγή του υπολογισμού των αντιδρώντων mmol διβενζοθειοφαινίου ανά mg καταλύτη ανά λεπτό, πραγματοποιήθηκε ώστε να εξαχθεί ένα πολύ πιο αξιόπιστο αποτέλεσμα σχετικά με την καταλυτική δράση των καταλυτών. Επειδή είναι λογικό να μην εισάγεται εντός του αντιδραστήρα η ίδια ακριβώς ποσότητα καταλύτη, είτε λόγω μικρής ζυγιστικής απόκλισης είτε λόγω έλλειψης καταλυτικής μάζας, όπως και να μην επικρατούν οι ίδιες ακριβώς συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και κυρίως χρόνου κατά την διεκπεραίωση των πειραμάτων, ήταν αναγκαία η αναγωγή των αποτελεσμάτων σε ένα μέγεθος που θα τα καθιστούσε όσο το δυνατόν πιο αντικειμενικά.

Για να είναι δυνατός ο υπολογισμός των τιμών των mmol διβενζοθειοφαινίου ανά mg καταλύτη και ανά λεπτό, ήταν απαραίτητοι κάποιοι υπολογισμοί, που καλό θα ήταν να περιγραφούν και όχι να παρουσιαστούν. Αφού υπολογίστηκε η ποσοστιαία μεταβολή του διβενζοθειοφαινίου κατά την αντίδραση έπρεπε να υπολογιστούν τα ppm διβενζοθειοφαινίου που αντέδρασαν από τα αρχικά ppm που υπήρχαν στο διάλυμα πριν την έναρξη της αντίδρασης. Αυτό το αποτέλεσμα εξήχθηκε απλά πολλαπλασιάζοντας το ποσοστό της μετατροπής με τα συνολικά ppm που μετρήθηκαν για το κάθε τυφλό δείγμα στον αέριο χρωματογράφο. Στη συνέχεια έπρεπε να υπολογιστούν τα μιλιγραμμάρια διβενζοθειοφαινίου, που μετατράπηκαν, ώστε να υπολογιστούν τα mol. Αυτός ο υπολογισμός έγινε πολλαπλασιάζοντας τα ppm του προηγούμενου αποτελέσματος με τα ml του διαλύματος, που εισήχθησαν εντός του αντιδραστήρα και διαιρώντας το αποτέλεσμα με 1000, καθώς τόσα ppm ήταν η συγκέντρωση του διβενζοθειοφαινίου στο αρχικό διάλυμα. Τέλος για να υπολογιστούν οι τιμές των mmol διβενζοθειοφαινίου ανά mg καταλύτη και ανά λεπτό, υπολογίζονται πρώτα τα mmol διβενζοθειοφαινίου διαιρώντας με το μοριακό βάρος του διβενζοθειοφαινίου που είναι 184.26 και στη συνέχεια διαιρείται το παραπάνω αποτέλεσμα με το γινόμενο της μάζας του καταλύτη και του χρόνου της αντίδρασης.



Γράφημα 37: Ραβδόμορφη απεικόνιση της ποσότητας αποθειωμένου διβενζοθειοφαινίου (mmol DBT) ανά mg καταλύτη ανά λεπτό για καταλύτες Ni₂P σε υπόστρωμα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

Όπως μπορεί να φανεί στον παραπάνω πίνακα οι καταλυτικές δυνατότητες όλων των υλικών ήταν αρκετά κοντινές μεταξύ τους με υψηλότερη απόδοση να εμφανίζει ο καταλύτης Ni₂P/RGO 24%. Αμέσως καλύτερη απόδοση αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης είχε ο καταλύτης Ni₂P/RGO 50% ο οποίος δυστυχώς δεν συλλέχθηκε μετά τη πρώτη αντίδραση ώστε να ελεγχθεί η καταλυτική του απόδοση σε δεύτερη συνεχόμενη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης.

Όπως είναι λογικό ο καταλύτης Ni₂P/RGO 86% έχασε περίπου το 60% της καταλυτικής του απόδοσης στη δεύτερη αντίδραση. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει επειδή έχασε κάποιον αξι�σέβαστο αριθμό των ενεργών του κέντρων. Ο λόγος που παρατηρήθηκε αυτό το φαινόμενο λογικά οφείλεται στα συσσωματώματα καταλύτη που δημιουργήθηκαν από τη θερμική κατεργασία της αντίδρασης ή σε απομάκρυνση της ενεργούς φάσεως από το υπόστρωμα, που είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής του επιφάνειας και συνεπώς των ενεργών κέντρων του.

Παράδοξο αλλά ευτυχές, είναι το φαινόμενο που παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη Ni₂P/RGO 24%. Αυτός ο καταλύτης εμφανίζει σχεδόν την ίδια απόδοση υδρογονοαποθείωσης με τον καταλύτη Ni₂P/RGO 50%, κατά τη πρώτη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης, παρόλο του αρκετά μικρότερου ποσοστού του σε Ni₂P στη πρόδρομη ένωση. Επιπλέον αυτός ο καταλύτης εμφανίζει ιδιαίτερα σταθερή απόδοση υδρογονοαποθείωσης, καθώς φαίνεται να υφίσταται πτώση λίγο μεγαλύτερη του 7%.

Πολύ σημαντικά είναι τα αποτελέσματα που προήλθαν από τον καταλύτη Ni₂P/RGO 8%. Παρόλο που ο εν λόγω καταλύτης δεν εμφανίζει κάποια αξι�σημείωτη απόδοση, συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες Ni₂P/RGO τόσο στην πρώτη όσο και στη δεύτερη αντίδραση, εμφανίζει μείωση της απόδοσης του μικρότερη του 0.5%. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η σταθερότητα του, στις δύσκολες αναγωγικές συνθήκες μεγάλης θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης, είναι

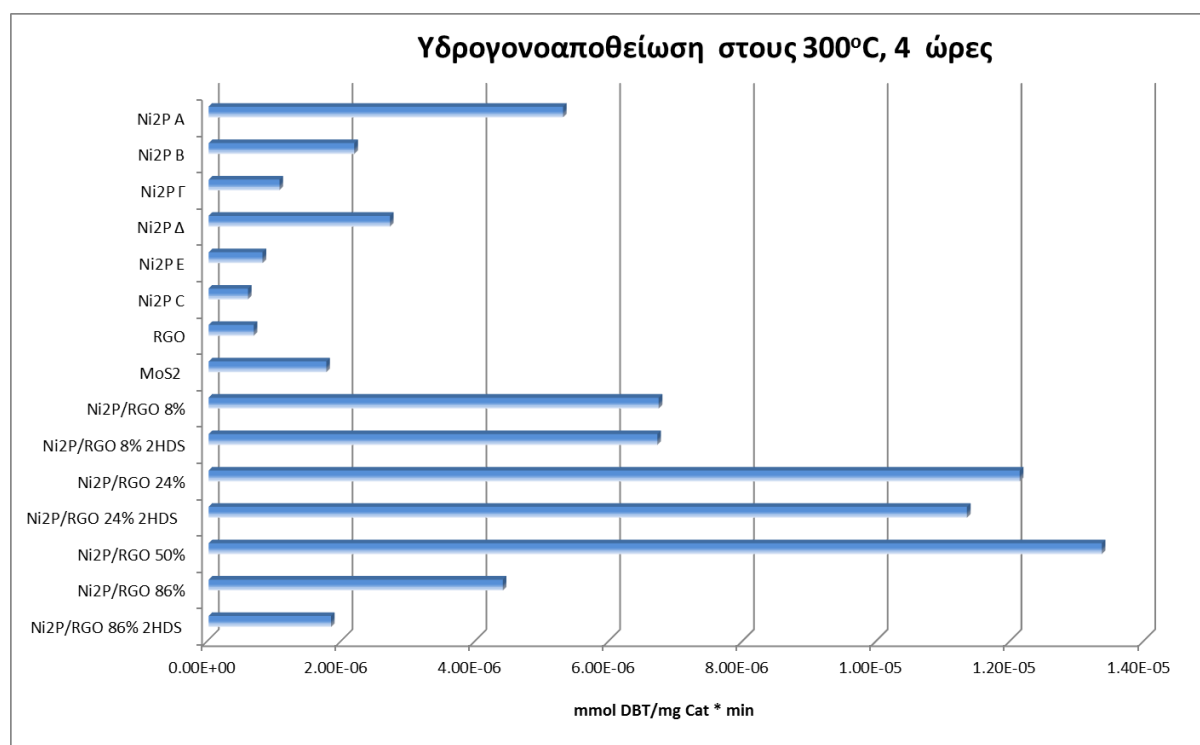
πολύ μεγάλη. Έτσι φαίνεται να υπάρχουν αρκετά ισχυροί δεσμοί μεταξύ της ενεργούς φάσης του φωσφιδίου του νικελίου και του υποστρώματος του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, που δεν φαίνεται να αναστέλλουν την καταλυτική αντίδραση.

3.4.3 Σύγκριση των Καταλυτών Υδρογονοαποθείωσης

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο θα γίνει η ανάλυση των και ο συνδιασμός όλων των αποτελεσμάτων των πειραμάτων υδρογονοαποθείωσης των καταλυτών που δεν ανήκουν στην ομάδα εστίασης αυτής της εργασίας και των αποτελεσμάτων των καταλυτών Ni₂P/RGO. Η παρουσίαση αυτών των συγκριτικών αποτελεσμάτων θα γίνει σε ένα συγκεντρωτικό πίνακα. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει όλα τα δείγματα καταλυτών που μελετήθηκαν συναρτήσει του ρυθμού αντίδρασης των mmol διβενζοθειοφαινίου ανά mg καταλύτη.

Σύμφωνα με τον επόμενο συγκεντρωτικό πίνακα φαίνεται ξεκάθαρα η υπεροχή στη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης των καταλυτών Ni₂P/RGO. Μόνο στη σύγκριση μεταξύ του καταλύτη Ni₂P/RGO 86% με τον καταλύτη Ni₂P A δεν υπάρχει υπεροχή των Ni₂P/RGO καταλυτών.

Χαρακτηριστικό είναι ότι η υψηλότερη απόδοση που εμφανίστηκε, 1.34 E-05 mmol DBT/mg Cat*min δηλαδή αυτή του Ni₂P/RGO 50%, είναι περίπου 300% υψηλότερη από αυτή του πιο αποδοτικού καταλύτη Ni₂P A, 4.74E-06 mmol DBT/mg Cat*min, από αυτούς που μετρήθηκαν.



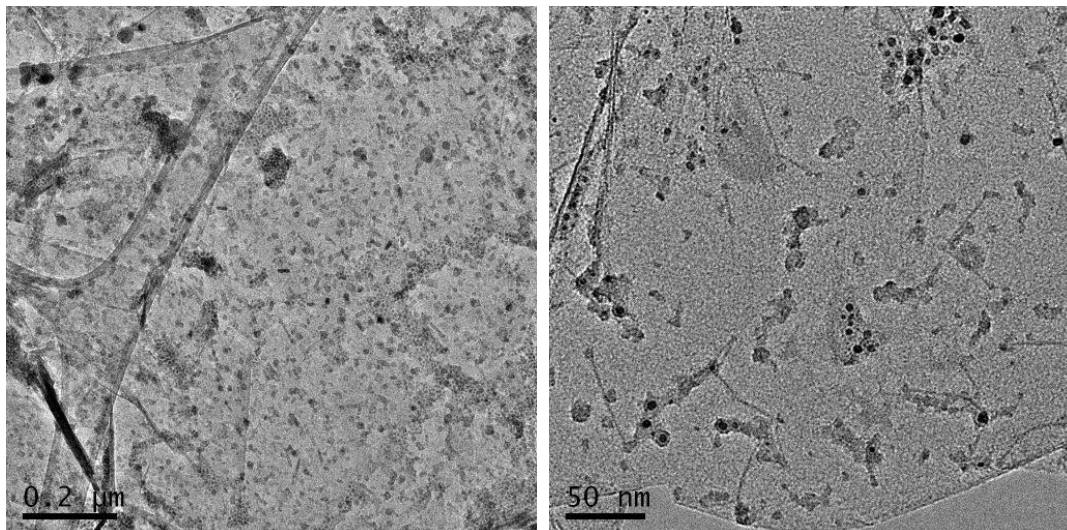
Γράφημα 38: Συνολική ραβδόμορφη απεικόνιση της ποσότητας αποθειωμένου διβενζοθειοφαινίου (mmol DBT) ανά mg καταλύτη ανά λεπτό για όλους τους καταλύτες.

Μεγάλη υπεροχή των καταλυτών τύπου Ni₂P/RGO εμφανίζεται σε σχέση και με τον ευρέως χρησιμοποιούμενο στη βιομηχανία καταλύτη MoS₂. Στην εν λόγω σύγκριση ο καταλύτης Ni₂P/RGO 8%, που εμφανίζει και τη μεγαλύτερη σταθερότητα ανάμεσα στις δύο διαδοχικές αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης με απόδοση 6.73E-06 mmol DBT/mg Cat*min, έχει 3.4 φορές καλύτερη απόδοση από αυτήν του MoS₂, που εμφανίζει απόδοση 1.97E-06 mmol DBT/mg Cat*min.

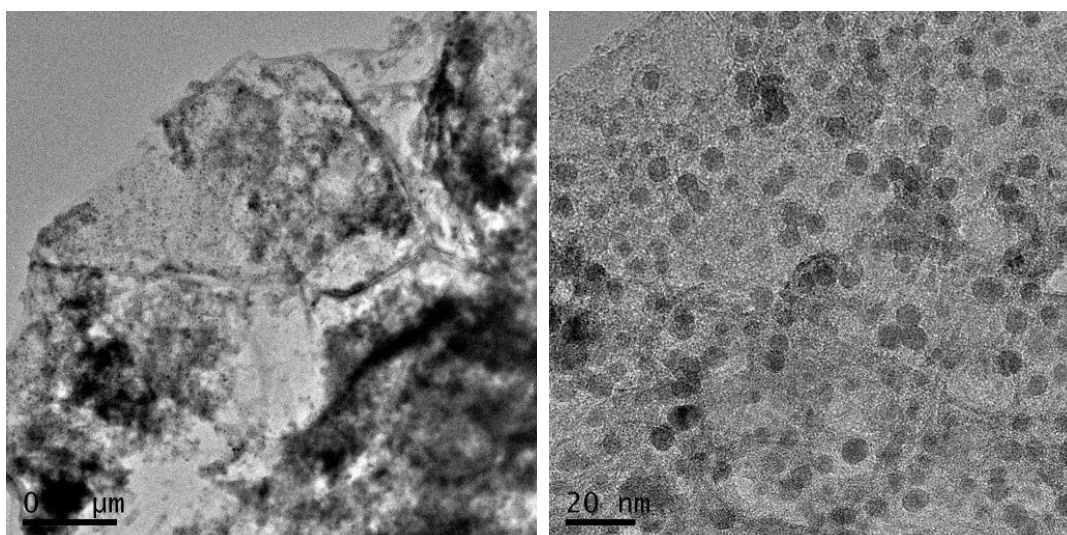
3.5 Χαρακτηρισμός Καταλυτών μετά τη Δεύτερη Αντίδραση Υδρογονοαποθείωσης

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών μετά την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης είναι εξίσου σημαντικός με το χαρακτηρισμό πριν την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης. Ο λόγος που τον καθιστά τόσο σημαντικό είναι ότι ένα από τα βασικότερα στοιχεία που πρέπει να μελετηθούν σε έναν καταλύτη είναι η σταθερότητα του σχετικά με την ικανότητα υδρογονοαποθείωσης του. Για να θεωρηθεί ένας καταλύτης σταθερός πρέπει σε θεωρητική βάση να μην αλλάξουν τα δομικά του χαρακτηριστικά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης, φαινόμενο που απέχει πολύ από την αλήθεια. Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα μελετηθούν οι καταλύτες, δομικά και μορφολογικά, με τις ίδιες τεχνικές που μελετήθηκαν αμέσως μετά τη σύνθεση και πριν την διαδικασία υδρογονοαποθείωσης.

Οι εικόνες που προσφέρονται από την μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων(TEM) επιτρέπουν τη σύγκριση της εικόνας της μορφολογίας των καταλυτικών συστημάτων με αυτήν που διέθεταν πριν τη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης. Συνεπώς είναι δυνατή η μελέτη της μεταβολής της ενεργούς φάσης ως προς τη μορφολογία της, δηλαδή διασπορά της στο υπόστρωμα και μέγεθος της. Από αυτή τη μελέτη μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης της ενεργούς φάσης, φαινόμενα με μεγάλη επιρροή στη φύση των ενεργών κέντρων και συνεπώς της ικανότητας υδρογονοαποθείωσης του καταλύτη. Παρακάτω εμφανίζονται οι εικόνες TEM για τους καταλύτες Ni₂P/RGO 8% και Ni₂P/RGO 86% μετά την πρώτη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης.



Εικόνα 18: TEM Ni_2P/RGO 8% μετά από την πρώτη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης.



Εικόνα 19: TEM Ni_2P/RGO 86% μετά από την πρώτη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης.

Παρατηρώντας την εικόνα που προέκυψε από το TEM για τον καταλύτη Ni_2P/RGO 8% μετά από την πρώτη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης, φαίνονται να εμφανίζονται κάποια μεγαλύτερα συσσωματώματα της ενεργούς φάσης Ni_2P σε σχέση με αυτά που εμφανίστηκαν στην εικόνα του Ni_2P/RGO 8%. Όμως εμφανίζονται και νανοσωματίδια σε πολύ εντονότερη διασπορά από ότι εμφανίζονταν πριν την πρώτη διαδικασία υδρογονοαποθείωσης. Συνεπώς υποτίθεται ότι η ειδική επιφάνεια του καταλύτη αυξήθηκε και συνεπώς τα ενεργά κέντρα του αυξήθηκαν, βελτιώνοντας την καταλυτική του δράση. Αυτή η αιτιολόγηση του φαινομένου επαληθεύεται από τη σταθερότητα της καταλυτικής δράσης του Ni_2P/RGO 8%.

Στην εικόνα TEM του Ni_2P/RGO 86% μετά από την πρώτη αντίδραση υδρογονοαποθείωσης εμφανίζονται τα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου, όμως η μεγάλη και ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων Ni_2P έχει εξαφανιστεί. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται λόγω των ακραίων συνθηκών που επικρατούν κατά την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης,

που φαίνεται να οδήγησε στη συσσωμάτωση των νανοδομοειδών Ni_2P και στο σχηματισμό μακροσκοπικού φωσφιδίου του νικελίου.

4 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, στα πλαίσια της παρούσας Διπλωματικής εργασίας έγινε η σύνθεση και η μελέτη τεσσάρων καταλυτών, που αποτελούνταν από νανοσωματίδια του φωσφιδίου του νικελίου (Ni_2P) εναποτιθέμενα πάνω σε υπόστρωμα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με διαφορετικά ποσοστά ενεργής φάσης, στην αντίδραση υδρογονοαποθείωσης (HDS) του μορίου διβενζοθειοφαινίου (DBT) που βρίσκονταν σε συγκέντρωση χιλίων ppm σε διάλυμα δεκαεξανίου (C_{16}). Σε τρία από τα τέσσερα πειράματα του διεξήχθησαν ήταν δυνατή η συλλογή των καταλυτών και έλαβε χώρα το πείραμα υπό τις ίδιες συνθήκες με τον καταλύτη που είχε ήδη χρησιμοποιηθεί σε μια αντίδραση υδρογονοαποθείωσης. Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα που παρήχθησαν, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων στις ίδιες συνθήκες με συμβατικό καταλύτη, δισουλφίδιο του μολυβδαίνιου (MoS_2) και καταλύτες φωσφιδίων του νικελίου χωρίς υπόστρωμα.

Όλες οι πειραματικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα στον ίδιο αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμειξης και οι μετρήσεις που προσέφεραν τα προς μελέτη αποτελέσματα προήλθαν από την ανάλυση των διαλυμάτων με αέριο χρωματογράφο εξοπλισμένο με ανιχνευτή χημειοφωταύγειας θείου. Για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών πριν και μετά την αντίδραση υδρογονοαποθείωσης χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).

Ολοκληρώνοντας, τα αποτελέσματα που εξήχθησαν επιβεβαίωσαν την υπόθεση ότι η ιδέα ότι το ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ καλό καταλυτικό υπόστρωμα για διεργασίες υδρογονοαποθείωσης. Εκτός από την πολύ καλή αλληλεπίδρασή του με την ενεργή φάση, που αποτελείται από τα πολλά υποσχόμενα σε διεργασίες υδρογονοαποθείωσης, φωσφίδια του νικελίου, φαίνεται να συμβάλει ως δότης ηλεκτρονίων στην καταλυτική αντίδραση. Η σταθερή καταλυτική απόδοση στη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης που εμφάνισαν ξεπέρασε όλες τις προσδοκίες. Ενδεικτικά αξίζει να αναφερθεί για ακόμα μια φορά ότι η μέση καταλυτική απόδοση και των τεσσάρων καταλυτών $\text{Ni}_2\text{P}/\text{RGO}$, κατά την πρώτη και δεύτερη αντίδραση, ήταν 4.58 φορές υψηλότερη από αυτήν, του ευρέως χρησιμοποιούμενου καταλύτη, MoS_2 , στις διαδικασίες υδρογονοαποθείωσης.

Μελλοντικά Βήματα

Καθώς οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν εμφάνισαν αυτά τα τόσο υποσχόμενα αποτελέσματα, ως πρόταση για μελλοντική μελέτη μπορεί να αποτελέσει η επανάληψη των παραπάνω πειραμάτων ώστε να ελαχιστοποιηθεί το τυχόν σφάλμα που μπορεί να υπάρχει στις μετρήσεις, η εύρεση της βέλτιστης αναλογίας υποστρώματος και ενεργής φάσης από την οποία θα αποτελείται ο νανοκαταλύτης, που θα εμφανίζει τον καλύτερο συνδυασμό υψηλής μετατροπής και σταθερής απόδοσης υπό την κατάλληλη θερμοκρασία λειτουργίας σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής, με σκοπό την καλύτερη

δυνατή προσομοίωση της βιομηχανικής διεργασίας υδρογονοαποθείωσης κλασμάτων υδρογονανθράκων.

5 Βιβλιογραφία

1. K.Ghanbari, *Design of caustic wash system for light Hydrocarbons Suck as LPG, NGL and Naphtha*. 2003.
2. Song, C. and X. Ma, *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **41**(1-2): p. 207-238.
3. Hart Energy, *WorldRefining And Fuel Service*.
4. J.Ancheyta, *International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions*. Catal. Today, 2004.
5. Parkash, S., *Refining Processes Handbook*. 2003.
6. Chen, J., H. Yang, and Z. Ring, *HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO*. Catalysis Today, 2004. **98**(1-2): p. 227-233.
7. Knudsen, K.G., *Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel*. 1999.
8. M.A.Fahim, *Fundamentals of Petroleum Refining*. 2010.
9. Raheel Shafia, G.J.H., *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*
10. Song, C., *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today, 2003. **86**(1-4): p. 211-263.
11. Eijsbouts, S., S.W. Mayo, and K. Fujita, *Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**: p. 58-66.
12. Alvarez, L., et al., *Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **210**(1-2): p. 105-117.
13. Topsøe, H., et al., *The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 2005. **107-108**: p. 12-22.
14. Sun, Y., H. Wang, and R. Prins, *Hydrodesulfurization with classic Co–MoS₂ and Ni–MoS₂/γ-Al₂O₃ and new Pt–Pd on mesoporous zeolite catalysts*. Catalysis Today, 2010. **150**(3-4): p. 213-217.
15. Kasahara, S., *Relationship between HDS activity and Mo sites fine structure of variously pretreated Co-Mo/Al₂O₃ and Mo/Al₂O₃* 1996.
16. David S.J. Jones, P.R.P., *Handbook of Petroleum Processing*. 2006.
17. Trakarnpruk, W., *Hydrodesulfurization of Diesel Oils by MoS₂ Catalyst Prepared by in situ Decomposition of Ammonium Thiomolybdate*. 2008.
18. Eijsbouts, S., *STARS and NEBULA-New Generations of Hydroprocessing Catalysts for the Production of Ultra-low Sulfur Diesel*. 2003.
19. Kerby, M.C., et al., *Advanced catalyst technology and applications for high quality fuels and lubricants*. Catalysis Today, 2005. **104**(1): p. 55-63.
20. Breyse, M., et al., *Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 3-13.
21. OKAMOTO, Y., *Preparation and Characterization of Co_Mo Model Sulfide Catalysts for Hydrodesulfurization*. 2003.
22. al., M.T.e., *Hydrodesulfurization of Benzothiophene over Zeolite-Supported Catalysts Prepared from Mo and Mo-Ni Sulfide Clustes*. 1999.
23. Huirache-Acuña, R., et al., *SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review*. Materials, 2013. **6**(9): p. 4139-4167.
24. Song, X.C., et al., *Hydrothermal synthesis and characterization of CNT@MoS₂ nanotubes*. Materials Letters, 2006. **60**(19): p. 2346-2348.
25. M.Daage, R.R.C., *Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" model*. 1994.
26. Zafiropoulou, I., et al., *In Situ Deposition and Characterization of MoS₂ Nanolayers on Carbon Nanofibers and Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(19): p. 10135-10142.

27. Guan, Q., et al., *A feasible approach to the synthesis of nickel phosphide for hydrodesulfurization*. Journal of Catalysis, 2013. **299**: p. 1-9.
28. Zhao, H., et al., *Nature of active sites in Ni₂P hydrotreating catalysts as probed by iron substitution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **164**: p. 204-216.
29. Lee, Y.-K., *Reactivity and structure of supported Ni₂P in Deep hydrosulfurization catalysis*, PhD. 2004.
30. Kucernak, A.R.J. and V.N. Naranammalpuram Sundaram, *Nickel phosphide: the effect of phosphorus content on hydrogen evolution activity and corrosion resistance in acidic medium*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(41): p. 17435-17445.
31. Li, X., et al., *Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and its Hydrogenated Intermediates Over Bulk Ni₂P*. Topics in Catalysis, 2011. **54**(5-7): p. 290-298.
32. Wang, A., et al., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **229**(2): p. 314-321.
33. Yao, Z., et al., *A novel synthetic route to transition metal phosphide nanoparticles*. Dalton Trans, 2015. **44**(12): p. 5503-9.
34. Li, F., et al., *Effect of preparation method on the HDS performance of unsupported Y-Ni₂P catalysts*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015. **43**(10): p. 1215-1220.
35. Song, H., et al., *The effect of neodymium content on dibenzothiophene HDS performance over a bulk Ni₂P catalyst*. Catalysis Communications, 2015. **69**: p. 59-62.
36. Layan Savithra, G.H., et al., *Rational Design of Nickel Phosphide Hydrodesulfurization Catalysts: Controlling Particle Size and Preventing Sintering*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(6): p. 825-833.
37. An, C., et al., *Facile synthesis and superior supercapacitor performances of Ni₂P/rGO nanoparticles*. RSC Advances, 2013. **3**(14): p. 4628.
38. Sawhill, S., et al., *Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support*. Journal of Catalysis, 2005. **231**(2): p. 300-313.
39. Liu Lihua, L.S., *Ni₂P-MoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway*. 2014.
40. Han, A., et al., *A robust hydrogen evolution catalyst based on crystalline nickel phosphide nanoflakes on three-dimensional graphene/nickel foam: high performance for electrocatalytic hydrogen production from pH 0–14*. J. Mater. Chem. A, 2015. **3**(5): p. 1941-1946.
41. Ruan, M., et al., *The hydrogenation of aromatic-naphthalene with Ni₂P/CNTs*. RSC Adv., 2015. **5**(71): p. 57700-57703.
42. Oyama, S. and Y. Lee, *The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT*. Journal of Catalysis, 2008. **258**(2): p. 393-400.
43. Liu, Z., et al., *Advancement of Hydro-Desulfurization Catalyst and Discussion of Its Application in Coal Tar*. Advances in Chemical Engineering and Science, 2013. **03**(01): p. 36-46.
44. al., H.H.e., *A new structural model for graphite oxide*. 1998.
45. Gao, W.E., *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* 2015.
46. Lu, Y., et al., *Ni₂P/Graphene Sheets as Anode Materials with Enhanced Electrochemical Properties versus Lithium*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(42): p. 22217-22225.
47. Kauppila, J., et al., *Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions*. Electrochimica Acta, 2013. **89**: p. 84-89.
48. Cristina Gomez-Navarro, R.T.W., † Alexander M. Bittner, † Matteo Scolari, ‡ Alf Mews, ‡ Marko Burghard, *, † and Klaus Kern †, §, *Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets* 2007.
49. Gomez-Navarro, C., et al., *Atomic structure of reduced graphene oxide*. Nano Lett, 2010. **10**(4): p. 1144-8.

50. David, L. and G. Singh, *Reduced Graphene Oxide Paper Electrode: Opposing Effect of Thermal Annealing on Li and Na Cyclability*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(49): p. 28401-28408.
51. Dou, Y.Y., et al., *Nickel phosphide-embedded graphene as counter electrode for dye-sensitized solar cells*. *Phys Chem Chem Phys*, 2012. **14**(4): p. 1339-42.
52. Cai, Z.-x., et al., *Electrodeposition-Assisted Synthesis of Ni₂P Nanosheets on 3D Graphene/Ni Foam Electrode and Its Performance for Electrocatalytic Hydrogen Production*. *ChemElectroChem*, 2015. **2**(11): p. 1665-1671.
53. 赵崇军, 王., 孙彩霞, 沈海超, 张雨潇, 钱秀珍, 张金朝, *Nickel phosphide / graphene composite film preparing method*, Patent No. CN 104810165 A. 2015.
54. Pan, Y., et al., *Nickel phosphide nanoparticles-nitrogen-doped graphene hybrid as an efficient catalyst for enhanced hydrogen evolution activity*. *Journal of Power Sources*, 2015. **297**: p. 45-52.
55. Agilent, T., *Dual Plasma Sulfur and Nitrogen Chemiluminescence Detectors Unsurpassed Stability, Selectivity, and Sensitivity for your GC Analysis*. 2006.

