



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΦΟΡΕΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΡΓΥΡΩ ΛΟΥΛΟΥΔΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΠ

ΑΘΗΝΑ 2012

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

(Ν.5343/1932, Άρθρο 202)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

“ ...

Και συλλογιέται η Φρόνησις πώς τον εγέλα
και πώς την εμπιστευόταν πάντα –τι τρέλλα!-
την ψεύτρα που έλεγε «Αύριο. Έχεις πολύν καιρό».

...

...Μα απ'το πολύ να σκέπτεται και να θυμάται
Ο γέρος εζαλίσθη. Κι αποκοιμάται
στον καφενείου ακουμπισμένος το τραπέζι”

Κ. Π. Καβάφης, «Ένας γέρος»

Λίγο υπερβολικό ίσως το παραπάνω απόσπασμα από το ποίημα του αγαπημένου ποιητή, εντούτοις στοχευμένο να τονίσει το χρόνο, πάνω από δεκαετία, που χρειάστηκε για να ολοκληρώσω το πόνημά μου μετά το πέρας των πειραμάτων και τη δημοσίευση των περισσοτέρων από τα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής μου.

Υπερβολικός δεν είναι όμως ο ισχυρισμός, ότι αυτό δεν θα ήταν εφικτό χωρίς τον καθηγητή Νίκο Παπαγιαννάκο, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου. Δεν θα ήταν εφικτό από πολλές απόψεις κι ας μου συγχωρεθεί μια μικρή αναδρομή για να εξηγήσω.

Ήταν ο πρώτος που γνώρισα, μαθήτρια ακόμη, που είχε το εξωπραγματικό για τότε επάγγελμα του Χημικού Μηχανικού και το αγαπούσε τόσο, ώστε να επηρεάσει άθελά του ένα παιδί με αγάπη στη Χημεία και στην πρακτική θεώρηση των πραγμάτων, να το επιλέξει για δικό του. Την συνδρομή του την ακαδημαϊκή την είχα από τα προπτυχιακά χρόνια και επεκτάθηκε σε πολύτιμη καθοδήγηση και αγαστή συνεργασία, κατά τα χρόνια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Αργότερα, στα χρόνια του αγώνα μου στον στίβο του “επιχειρείν”, πίσω από κάθε συζήτησή μας σχετικά με τις αγωνίες και τις προσπάθειες ή τα επαγγελματικά επιτεύγματα, ήταν πάντα η επίμονη παρότρυνσή του να βρω χρόνο να ολοκληρώσω τη διατριβή και ότι ήταν θέμα τόσο τύπου όσο και ουσίας. Για μεγάλο διάστημα όπως αποδείχθηκε, ίσχυε «*Το μεν πνεύμα πρόθυμον, η δε σαρξ ασθενής*» από τις υποχρεώσεις που συνεχώς σωρεύονταν, μέχρι που η υπομονή και επιμονή του Δασκάλου τελικά ευοδώθηκαν.

Ήταν εξαιρετικά δύσκολο να μαζέψω και να παρουσιάσω εκτεταμένη πειραματική εργασία ύστερα από τόσα χρόνια, αλλά αυτό κατέστη εφικτό χάρη στην προνοητικότητα του επιβλέποντα καθηγητή να δημοσιεύσω έγκαιρα αρκετά αποτελέσματα και τη δική μου να κρατήσω οργανωμένο και εκτενές αρχείο. Προαπαιτούμενα ήταν ακόμα το μεράκι για το εγχείρημα και αρκετή μελέτη.

Λέγεται, ότι «*Η μνήμη της καρδιάς είναι η ευγνωμοσύνη*» και εγώ νοιώθω ότι αν και έχει περάσει αρκετός καιρός, οφείλω να πω ένα “*Ευχαριστώ*” σε όλους όσους συνέβαλαν με το τρόπο τους στην εξέλιξή μου ως επιστήμονα και ανθρώπου τα χρόνια εκπόνησης της διατριβής, παρόλο που θα αναφερθώ εκτενέστερα σε μερικούς μόνο από αυτούς.

Δεν μπορώ να μην αναφερθώ στην “ομάδα του Βαρέως Εργαστηρίου”, ή αλλιώς, τους Δρ. Χημικούς Μηχανικούς Βασίλη Καλοϊδά και Χαράλαμπο Κουφοπάνο, οι οποίοι διαδραμάτισαν σημαντικότερο ρόλο στη διατριβή μου. Υπήρξαν συνεργάτες, δάσκαλοι και φίλοι, κάνοντας την ενασχόληση με τους υποστυλωμένους πηλούς και την κλιμάκωση μεγέθους της παρασκευής τους, ταυτόχρονα εκπαιδευτική και ευχάριστη.

Η “ομάδα” μας θα ήταν όμως ελλιπής χωρίς την πολύτιμη συνεισφορά με το αστείρευτο χιούμορ του και τις εκτενείς του γνώσεις για τους πηλούς, καθηγητή Νικόλαου Γάγγα, τον οποίο θερμά ευχαριστώ για τη συμβολή του στην ανάπτυξη των γνώσεών μου για τα υλικά αυτά, τις στοχευμένες προτάσεις του για πειράματα που έδωσαν σημαντικές απαντήσεις σε ερωτηματικά της διατριβής και κυρίως για το προσωπικό του ενδιαφέρον για την πορεία της διατριβής μου και το άτομό μου.

Οφείλω να αναγνωρίσω επίσης, ότι την ολοκλήρωση του έργου αυτού την οφείλω και στα δύο άλλα μέλη της τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, τον καθηγητή Κώστα Φιλιππόπουλο και την καθηγήτρια Ελένη Γρηγοροπούλου, τους οποίους ευχαριστώ τόσο για τη συνέργειά τους στο έργο αυτό καθαυτό, όσο και για την εμπιστοσύνη που επέδειξαν στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια ως προς την ειλικρίνεια της πρόθεσής μου να ολοκληρώσω τη διατριβή.

Από τον “κόσμο” του Εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών στα χρόνια που ήμουν μέρος του, ξεχωρίζω ακόμα και θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή Γιώργο Ανδρουτσόπουλο για τη θετική του πάντα προσέγγιση και συμβουλή όπως και το Δρ. Χημικό Μηχανικό Αντώνη Θάνο, γιατί υπήρξε πολύτιμος συνεργάτης και αρωγός μου κυρίως στα πρώτα βήματά μου στο Εργαστήριο. Επίσης, το Κώστα Γκότση που μαζί αγωνιζόμασταν να τελειώσουμε τα “πειραματικά” μας και τους προπτυχιακούς φοιτητές που κάνοντας τη διπλωματική τους εργασία συνεργάστηκαν μαζί μου.

Από τους συνεργάτες εκτός Μετσόβιου Πολυτεχνείου θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμα τον καθηγητή Φίλιππο Πομώνη και τον Δρ. Χημικό Θανάση Λάνταβο, για τις πολύτιμες συζητήσεις σχετικά με την παρασκευή των περοβσκιτών. Επίσης, τον καθηγητή Joel Barrault για τη φιλοξενία του στο Εργαστήριο Κατάλυσης στην Οργανική Χημεία, του CNRS, του Πανεπιστημίου του Poitiers, όπου είχα άψογη και εποικοδομητική συνεργασία τόσο με τον ίδιο, όσο και με τους ερευνητές του Εργαστηρίου.

Τέλος, η οικονομική στήριξη της παρούσας διατριβής μέσω Ευρωπαϊκών Προγραμμάτων (CEA-PLS BREU-CT91-0462, BRE-CT94-0629 και BRRT-CT97-5044) συνέβαλε στην απρόσκοπτη ενασχόλησή μου στο Εργαστήριο.

Διάλεξα να κλείσω αυτό το εισαγωγικό μου σημείωμα, με το να αναφερθώ και να ευχαριστήσω αυτούς στους οποίους οφείλω πολλά, πάνω και πέρα από την εκπόνηση αυτής της διατριβής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τη μοναδική “σταθερά” μέσα σε όλες τις “μεταβλητές” της ζωής μου. Τους γονείς μου Μανώλη και Ελένη και τον αδελφό μου Στέφανο.

Αθήνα, 7 Ιουνίου 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
ΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΦΟΡΕΙΣ	4
1. ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΙ ΠΗΛΟΙ.....	5
1.1. Εισαγωγικά για τους Πηλούς	5
1.2. Δομή των Πηλών	7
1.3. Εισαγωγικά για τους Υποστυλωμένους Πηλούς	13
1.4. Παράγοντες που Επηρεάζουν τα Χαρακτηριστικά των Υποστυλωμένων Πηλών	17
1.5. Μέθοδοι Υποστύλωσης.....	19
1.6. Είδη Υποστυλωτών	19
1.7. Θερμική Σταθερότητα	21
1.8. Η Οξύτητα των Υποστυλωμένων Πηλών	22
1.9. Αντιδράσεις με Χρήση Υποστυλωμένων Πηλών	23
2. ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ.....	25
2.1. Εισαγωγή.....	25
2.2. Δομή των Περοβσκιτών.....	25
2.3. Μέθοδοι Παρασκευής	27
2.4. Χρήσεις Περοβσκιτών και Συστημάτων La – Ni στην Κατάλυση	30
Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	31
3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ.....	31
3.1. Εισαγωγή.....	31
3.2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	32
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	52
4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΦΟΡΕΩΝ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ.....	52
4.1. Πρώτες Ύλες	52
4.2. Εργαστηριακή Κλίμακα	53
4.3. Πιλοτική Κλίμακα	55
5. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	56
5.1. Παρασκευή Καταλυτικών Συστημάτων La-Ni/PILC	56
5.2. Παρασκευή Καταλυτικών Συστημάτων Ni/Al-PILC	60
5.3. Παρασκευή Καταλυτικών Συστημάτων Ni/Si-PILC.....	64
5.4. Παρασκευή Καταλυτικών Συστημάτων Ni σε Εμπορικούς Φορείς.....	66

6.	<i>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΕΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ</i>	68
	6.1. Χαρακτηρισμός Φορέα Al-PILC Μοντμοριλλονίτη (AZA)	70
	6.2. Χαρακτηρισμός Φορέα Al-PILC Σαπονίτη (ATOS)	70
	6.3. Χαρακτηρισμός Εμπορικών Φορέων	71
	6.4. Χαρακτηρισμός Καταλυτικών Συστημάτων La-Ni/PILC.....	71
	6.5. Χαρακτηρισμός Καταλυτικών Συστημάτων Ni/Al-PILC	74
	6.6. Χαρακτηρισμός Καταλυτικών Συστημάτων Ni/Si-PILC.....	79
7.	<i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ</i>	83
	7.1. Πειραματική Διάταξη Πυλοτικών Παρασκευών Υποσυλωμένων Πηλών.....	83
	7.2. Πειραματική Διάταξη Αντίδρασης Υδρογόνωσης Βενζολίου.....	84
8.	<i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ</i>	86
	8.1. Τυπική Πειραματική Διαδικασία.....	86
	8.2. Τροποποιήσεις στην Πειραματική Διαδικασία	87
	8.3. Καταλυτικές Κλίνες.....	88
	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	92
9.	<i>ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΙ ΠΗΛΟΙ</i>	92
	9.1. Εργαστηριακή Κλίμακα – Παράγοντες που Επηρεάζουν	92
10.	<i>ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ La-Ni/PILC</i>	102
	10.1. Αμιγή Συστήματα La-Ni	102
	10.2. Συστήματα La, Ni Υποστηριζόμενα στον Υποσυλωμένο Πηλό AZA, και LaNiZA.....	106
11.	<i>ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ)</i>	112
	11.1. xNiAZA	112
	11.2. Alie- xNiAZA.....	115
	11.3. Alie- xNiZ	118
	11.4. Alie- 2NiA _{0,5} ZA, 4NiDAZA	120
12.	<i>ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΣΑΠΟΝΙΤΗΣ)</i>	121
	12.1. xNiATOS και 4.4NiAZATOS.....	121
	12.2. xPas-4.2NiATOS και 4.2Ni-xPasATOS	126
	12.3. 4.2NiM.E.-ATOS.....	127
13.	<i>ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Si-PILC</i>	128
	13.1. Εκτίμηση Δραστικότητας.....	128
	13.2. Μελέτη Φαινομένων Μεταφοράς	130
	13.3. Κατάταξη των Καταλυτικών Συστημάτων με Βάση τη Δραστικότητα.....	137

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	138
14. ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΙ ΠΗΛΟΙ.....	138
15. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ La-Ni/PILC.....	139
16. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ).....	140
17. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΣΑΠΟΝΙΤΗΣ).....	141
18. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Si-PILC.....	141
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	143
Π1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ (AZA, ATOS) ΩΣ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΑΦΟΡΑΣ, ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ CEA-PLS.	143
Π1.1. Υλικό Αναφοράς AZA.....	144
Π1.2. Υλικό Αναφοράς ATOS.....	151
Π2. ΤΕΧΝΙΚΑ ΦΥΛΛΑΔΙΑ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ & ΒΑΡΥΤΙΝΗΣ Α.Ε.Ε. (S&B) ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ “ZENITH” ΚΑΙ ΤΥΠΟΥ ΧΥΤΗΡΙΩΝ “DIABOND”.....	143
Π2.1. Τεχνικό Φυλλάδιο Μπεντονίτη (ZENITH-N).....	152
Π2.2. Τεχνικό Φυλλάδιο Μπεντονίτη Τύπου Χυτηρίων (DIABOND-G).....	153
Π3. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΕΙΣ.....	143
Π3.1. Βαθμονόμηση Τριχοειδών Υδρογόνου.....	154
Π3.2. Βαθμονόμηση Χρωματογράφου.....	155
Π4. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ.....	143
Π4.1. Καταλυτικά Συστήματα La-Ni/PILC.....	157
Π4.2. Καταλυτικά Συστήματα Ni/Al-PILC (Μοντμοριλλονίτης).....	166
Π4.3. Καταλυτικά Συστήματα Ni/Al-PILC (Σαπονίτης).....	175
Π4.4. Καταλυτικά Συστήματα Ni/Si-PILC.....	185
Π4.5. Καταλύτες Ni σε Εμπορικούς Φορείς.....	188
Π5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	143
Π5.1. Καταλυτικά Συστήματα Ni/Si-PILC.....	189
Π6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	193
Π7. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ.....	205

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της δράσης καταλυτικών συστημάτων με φορείς υποστυλωμένους πηλούς (PILCs) και βασικό δραστικό μέταλλο Ni στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου, δεδομένου ότι οι υποστυλωμένοι πηλοί αν και αρκετά διαδεδομένοι ως προς τη χρήση τους σε άλλες διεργασίες φυσικές καθώς και χημικές, δεν έχουν μελετηθεί για τη συγκεκριμένη δράση.

Επιδιώχθηκε με τον τρόπο αυτό, τόσο η περαιτέρω διερεύνηση της αντίδρασης της καταλυτικής υδρογόνωσης βενζολίου, όσο και ο εμπλουτισμός της υφιστάμενης γνώσης όσον αφορά στην εφαρμογή των καταλυτών που βασίζονται σε PILCs σε ομοειδής αντιδράσεις. Επιπρόσθετα, επιχειρήθηκε ο συσχετισμός της δραστικότητας των καταλυτών με τα χαρακτηριστικά των φορέων που παρασκευάζονται από διαφορετικές πρώτες ύλες. Η ποικιλία των πηλών επιτρέπει την παραγωγή φορέων της ίδιας κατηγορίας, αλλά συγχρόνως αρκετά διαφορετικών μεταξύ τους, είτε ως προς τις ιδιότητες της επιφάνειας, είτε ως προς την πορώδη δομή τους.

Αρχικά, έγινε η παρασκευή υποστυλωμένων πηλών με ελεγχόμενες βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα.

Στη συνέχεια, παράχθηκαν καταλυτικά συστήματα Ni/PILCs και χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική επιφάνεια και την κρυσταλλογραφική δομή τους. Τα καταλυτικά αυτά συστήματα μελετήθηκαν ως προς τη δραστικότητά τους στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου, ενώ για σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν και καταλύτες συμβατικών φορέων όπως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και Vycor glass. Χρησιμοποιούνταν λεπτόκοκκα υλικά για την αποφυγή εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς, ενώ ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης λειτουργούσε διαφορικά και στις τυπικές πειραματικές συνθήκες, απουσία λοιπών φαινομένων μεταφοράς και θερμοδυναμικών περιορισμών.

Διερευνήθηκε η επίδραση του φορέα στην υδρογονωτική ικανότητα του Ni καθώς και η επίδραση της περιεκτικότητας του δραστικού μετάλλου. Δύο είδη υποστυλωμένων πηλών χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς του Ni στα αντίστοιχα πειράματα. Ο AZA που προέρχεται από ελληνικό μοντμοριλλονίτη και ο ATOS που προέρχεται από ισπανικό σαπονίτη.

Κοινή παρατήρηση όσον αφορά στα PILCs που μελετήθηκαν, είναι ότι σε αυτά τα υλικά η καταλυτική δραστικότητα του Ni φαίνεται να εξαρτάται από το μέγεθος των συσσωματωμάτων του και συνεπώς η αντίδραση της υδρογόνωσης βενζολίου παρουσιάζεται ως “δομικά ευαίσθητη” (structure sensitive).

Καθοριστικός παράγοντας της δραστικότητας των καταλυτικών συστημάτων σε φορέα PILCs υπήρξε η οξύτητα των φορέων, τόσο ως προς την έντασή της όσο και ως προς την προέλευσή της. Υπήρξε για το λόγο αυτό εκτενής διερεύνηση του φαινομένου, εισάγοντας διάφορες τροποποιήσεις στην παρασκευή των καταλυτικών συστημάτων. Ειδικότερα για τον υποστυλωμένο μοντμοριλλονίτη AZA, οι μέτριες ισχύος όξινες θέσεις που οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη των κολόνων οξειδίων του Al, συνεισφέρουν ώστε τα καταλυτικά συστήματα τα υποστηριζόμενα σε αυτόν να έχουν μέτρια αλλά σταθερή δραστικότητα, όταν βέβαια το Ni είναι διαθέσιμο για αντίδραση και δεν μεταναστεύει στο ενδοκρυσταλλικό πλέγμα του μοντμοριλλονίτη. Αντίθετα, για τα καταλυτικά συστήματα με φορέα υποστυλωμένο σαπονίτη ATOS, οι ισχυρές όξινες θέσεις που οφείλονται κυρίως σε δομικά χαρακτηριστικά του πρόδρομου πηλού και όχι στην ύπαρξη των κολόνων της υποστύλωσης είναι υπεύθυνες τόσο για την υψηλή δραστικότητα του Ni όσο και για την ισχυρή αποδραστικοποίησή του. Τελικά, τα συστήματα Ni/Al-PILC (ATOS) εμφανίζονται πλασματικά λιγότερο δραστικά από τα Ni/Al-PILC (AZA) και ειδικότερα τα Alie-xNiAZA, όπου με τροποποίηση του φορέα έχει αποφευχθεί σε μεγάλο βαθμό η απώλεια μέρους του Ni στο ενδοκρυσταλλικό πλέγμα του πηλού.

Όσον αφορά στα συστήματα La-Ni είτε τα αμιγή, είτε τα υποστηριζόμενα στον AZA, αποδείχθηκε ότι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη δραστικότητά τους, εκτός του μεγέθους του συσσωματώματος Ni όπως προαναφέρθηκε, είναι η θερμοκρασία έψησης κατά την παρασκευή τους η οποία καθορίζει και τη δομή τους.

Τέλος, μελετήθηκε καταλυτικό σύστημα Ni/PILC με κολόνες οξειδίου του Si, σε αντιδιαστολή με τις κολόνες οξειδίου του Al των προηγούμενων φορέων. Οι καταλύτες αυτού του συστήματος επέδειξαν τη μεγαλύτερη δραστικότητα από όλα όσα έχουν προηγηθεί. Ενδεικτικά, ήταν σχεδόν διπλάσια δραστικοί από τον καλύτερο όλων των άλλων συστημάτων, Alie-12NiAZA και εξίσου δραστικοί με τον βέλτιστο καταλύτη Ni υποστηριζόμενο στον εμπορικό φορέα Vycor glass. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά του Ni και τη διαθεσιμότητάς του για την αντίδραση, καθώς στο σύστημα αυτό η υποστύλωση έγινε ταυτόχρονα με την εισαγωγή του δραστικού μετάλλου μέσω οργανομεταλλικού συμπλόκου.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης που προσδιορίστηκαν για όλα τα καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν είναι μεταξύ 42 και 56.4 KJ/mol και συνάδουν με τις τιμές τις αναφερόμενες στην βιβλιογραφία για την αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου με χρήση άλλων φορέων.

Στο τελικό στάδιο της διατριβής έγινε μελέτη της επίδρασης του μεγέθους και της δομής επιλεγμένων καταλυτών στην εν λόγω δράση. Χρησιμοποιώντας έκβολα μεγέθους αντίστοιχου των βιομηχανικών καταλυτών έγινε εκτίμηση της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς στη φαινόμενη καταλυτική δραστικότητα και υπολογισμός των βασικών παραμέτρων.

Εξαιτίας της υψηλής δραστικότητάς του επιλέχθηκε το καταλυτικό σύστημα Ni/Si-PILC για την παρασκευή εκβόλων τριών διαστάσεων. Τα αποτελέσματα όσον αφορά στους καταλυτικούς ρυθμούς τους υπέδειξαν την ύπαρξη φαινομένων μεταφοράς τόσο εσωτερικών όσο και εξωτερικών. Υπολογίστηκαν θεωρητικοί καταλυτικοί ρυθμοί και μέσω βέλτιστης προσαρμογής τους στους πειραματικούς ρυθμούς εκτιμήθηκαν η φαινόμενη διαχυτότητα, η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης και ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του βενζολίου.

Σε συνέπεια με τη θεωρία, οι ενέργειες ενεργοποίησης της διάχυσης E_D που υπολογίστηκαν για τα έκβολα αύξαναν ενώ μειώνονταν η διάμετρος τους. Στα 7 Kcal/mol για τα έκβολα με $d=1.8$ mm, 7.6 Kcal/mol για $d=1.36$ mm και 9 Kcal/mol για $d=1.1$ mm.

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του βενζολίου από την κύρια μάζα του αερίου στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων προσδιορίσθηκε σε $k'_g=0.2 \pm 0.03$ $\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^2_{\text{επ.κατ.}}/\text{s}$.

Θεωρητικό Μέρος

Οι Καταλυτικοί Φορείς

Υποστηριζόμενοι καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις υδρογόνωσης βιομηχανικού ενδιαφέροντος όπως η υδρογόνωση των αρωματικών, η οργανική σύνθεση και η υδρογόνωση λιπών και ελαίων. Η επιλογή του νικελίου ως δραστικό μέταλλο γίνεται κυρίως λόγω της διαθεσιμότητας του και του λογικού του κόστους, συγκρινόμενου με αυτό των ευγενών μετάλλων, ενώ οι βιομηχανικοί καταλύτες συχνά περιέχουν υψηλά ποσοστά νικελίου υποστηριζόμενα σε διάφορα οξείδια [*Le Page (1978), Narayanan (1989)*].

Πρόσφατες μελέτες έχουν αναβιώσει το ενδιαφέρον στους υποστυλωμένους πηλούς (PILC) ως μικροπορώδη φυλλόμορφα υλικά των οποίων τόσο οι καταλυτικές ιδιότητες όσο και οι ικανότητες ρόφησης μπορούν να μεταβληθούν με ελεγχόμενο τρόπο, χρησιμοποιώντας είτε ποικιλία υποστυλωτών, είτε με επεξεργασία τους μετά την υποσύλωσή τους. Εντούτοις, όσον αφορά στην αντίδραση της υδρογόνωσης του βενζολίου, υπάρχουν λίγες δημοσιευμένες εργασίες με φορέα πηλό μοντμοριλλονίτη

[Halligudi et al (1992), Zhang et al (2003), Boricha et al (2006)], ενώ δεν υπάρχει καμία με φορέα υποστυλωμένο πηλό.

Επιπρόσθετα, τις τελευταίες δεκαετίες η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών έχει μελετηθεί στις αντιδράσεις οξείδωσης αμμωνίας, διάσπασης πρωτοξειδίου του αζώτου, αφυδάτωσης αλκοολών, οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα, αναγωγής μονοξειδίου του αζώτου και αναγωγής διοξειδίου του θείου. Επίσης έχουν προταθεί για την αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων, Pt και Pd, στους τριοδικούς καταλύτες εξατμίσεων αυτοκινήτων [Λάνταβος (1992)]. Στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου έχουν μελετηθεί η δραστικότητα μόνο υδριδίων La - Ni [Ballivet-Tkatchenko et al (1990)] και του κράματος $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ [Chen et al (2006)].

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η καταλυτική δραστικότητα συστημάτων Ni και La, Ni σε φορείς πηλούς, απλούς ή υποστυλωμένους (μοντμοριλλονίτη/σαπονίτη), όπως επίσης και η καταλυτική δραστικότητα περοβσκιτών La-Ni χρησιμοποιώντας την αντίδραση της υδρογόνωσης βενζολίου ως πρότυπη αντίδραση.

1. ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΙ ΠΗΛΟΙ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΠΗΛΟΥΣ

Οι φυσικοί πηλοί αποτελούν προϊόντα των διαβρωμένων, από τον καιρό, βράχων. Λόγω της εκτεταμένης εμφάνισής τους, βρέθηκαν εύκολα από τον άνθρωπο και ήδη 25 χιλιάδες χρόνια πριν χρησιμοποιήθηκαν στην κεραμική τέχνη.

Η πρακτική χρήση των πηλών στην ετερογενή κατάλυση είναι επίσης πολύ παλιά. Το 1865, ο Von Liebig περιέγραψε τις ιδιότητες του καολίνης (china clay) ο οποίος κατέλυε την αντίδραση του οξυγόνου και του υδρογόνου σε νερό, σε πίεση και θερμοκρασία όπου κανονικά δεν γίνονταν η αντίδραση. Από τότε οι πηλοί χρησιμοποιούνται σε αρκετές διεργασίες, όπως για παράδειγμα ο πολυγορσκήτης για την ισομερίωση του πινένιου σε καμφρένιο και τον πολυμερισμό του πεντενίου και του εξανίου [Farfan-Torres και Grange (1990)]. Άλλες αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις που καταλύονται αποτελεσματικά από τους πηλούς λόγω της οξύτητάς τους, είναι [Ballantine et al (1983), Jones (1988)]:

1. Προσθήκη σε αλκένια νερού, καρβοξυλικών οξέων, αλκοολών ή θειολών
2. Ισομερισμός και διμερισμός

3. Αντίδραση Redox
4. Αλκυλίωση
5. Παραγωγή λακτόνων (lactonization)

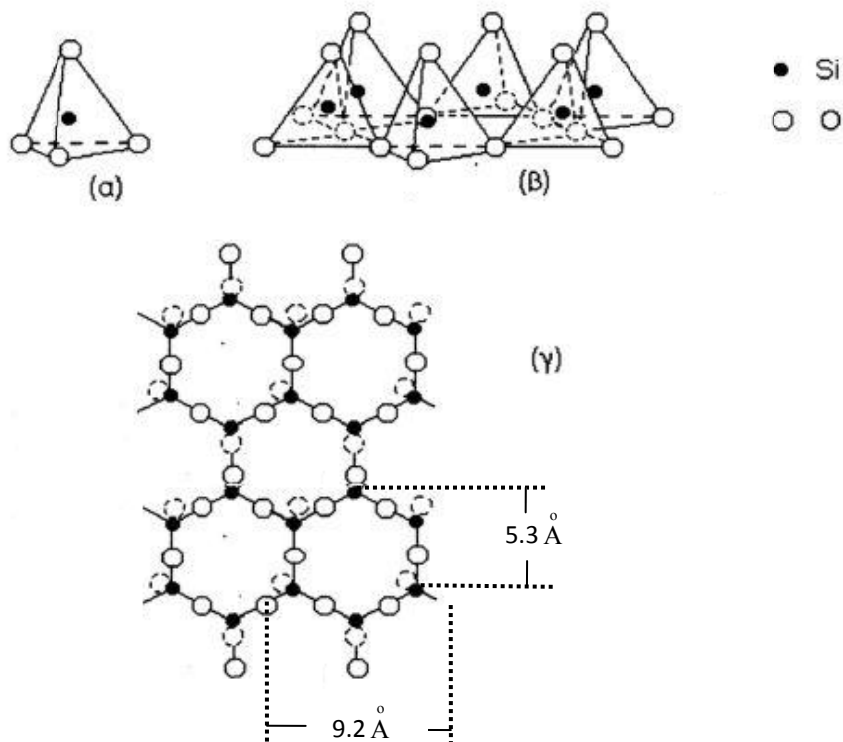
Επίσης, οι πηλοί χρησιμοποιήθηκαν ευρέως ως καταλύτες για την παραγωγή βενζίνης. Από τη διεργασία αυτή εκτοπίστηκαν από τους συνθετικούς ζεόλιθους, λόγω της καλλίτερης απόδοσης των συνθετικών αυτών υλικών. Στις μέρες μας, οι πηλοί χρησιμοποιούνται σε πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές ως μέσα απορρόφησης, καταλύτες, μέσα ιονανταλλαγής, λιπάσματα κ.α. ενώ για την Ελλάδα αποτελεί βασική πρώτη ύλη και εξαγωγίμο προϊόν καθώς είναι η τρίτη παραγωγός χώρα σε μπεντονίτη στον κόσμο, μετά τις Ηνωμένες Πολιτείες και την Κίνα [*Brown et al (2010)*].

Εκτός από τους φυσικούς πηλούς, υπάρχουν και οι συνθετικοί. Τα πλεονεκτήματα των συνθετικών μορφών είναι η καθαρότητα, η ομοιογένεια, η αναπαραγωγισιμότητα και η δυνατότητα να παρασκευάζονται για ειδικές εφαρμογές.

Οι ορυκτοί πηλοί είναι μικροκρυσταλλικά αργιλοπηριτικά υλικά που λαμβάνονται από την φύση. Η δομή τους μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από παράλληλα αργιλοπηριτικά φύλλα διευθετημένα παράλληλα μεταξύ τους, τα οποία συγκρατούνται με δυνάμεις Van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Τα βασικά στοιχεία της δομής των φύλλων των πηλών είναι τα τετράεδρα Si-O καθώς και τα οκτάεδρα Al- ή Mg-O-OH [*Molinard (1994)*]. Οι περισσότερες εφαρμογές των πηλών βασίζονται στην ιονανταλλακτική τους ικανότητα.

1.2. ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΠΗΛΩΝ

1.2.1. Το τετραεδρικό φύλλο



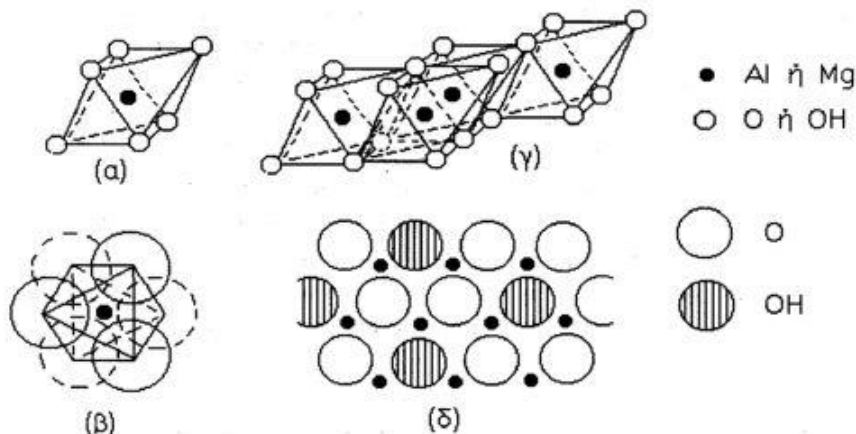
Σχήμα 1.2—1

(α) Τετράεδρο SiO_4 , (β) Συμπύκνωση τετραέδρων προς σχηματισμό του τετραεδρικού φύλλου, (γ) Κάτοψη του τετραεδρικού φύλλου. Οι διακεκομμένοι κύκλοι παριστούν τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται πάνω από το επίπεδο που ορίζουν τα υπόλοιπα άτομα [Σκορδίλης (1995)].

Μία από τις κύριες συνθετικές μονάδες των πηλών είναι το τετραεδρικό φύλλο. Οι δομικές μονάδες του είναι τα πολύ σταθερά τετράεδρα Si-O_4 , στα οποία το πυρίτιο μοιράζονται τρία οξυγόνα στις γωνίες τους. Έτσι σχηματίζεται ένα δισδιάστατο, επαναλαμβανόμενο πρότυπο κανονικών εξαγώνων. Στην πραγματικότητα, το Si^{4+} , ακτίνας 0.26 \AA , κρύβεται σε ένα κελί από τέσσερα οξυγόνα, ακτίνα οξυγόνου 1.4 \AA . Επειδή όλα τα τετράεδρα στρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση, τα τρία οξυγόνα βάσης ή basal οξυγόνα τοποθετούνται σε ένα ισόπλευρο επίπεδο, ενώ το άλλο οξυγόνο κορυφής ή apical, που δεν μοιράζεται ή της ομάδας OH, τοποθετείται προς τα πάνω. Οι εξαγωνικές κοιλότητες έχουν διάμετρο 1.4 \AA [Molinar (1994)].

1.2.2. Το οκταεδρικό φύλλο

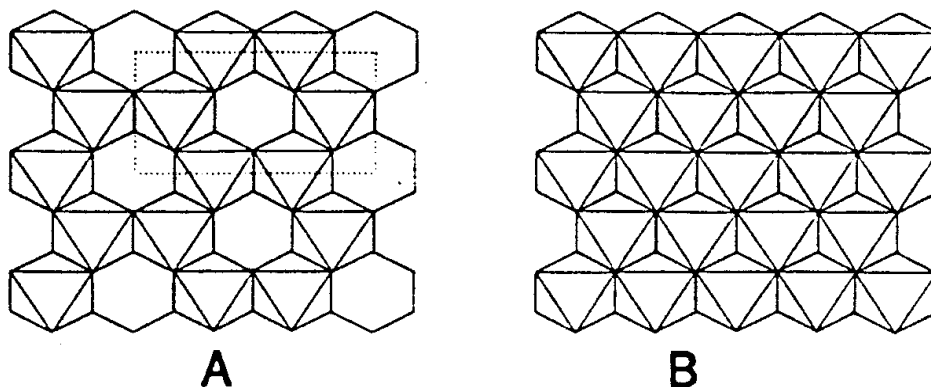
Η δεύτερη σημαντική δομική μονάδα των πηλών είναι το οκταεδρικό φύλλο στο οποίο άτομα αργιλίου ή μαγνησίου βρίσκονται στο κέντρο οκταέδρου του οποίου οι κορυφές καταλαμβάνονται από άτομα οξυγόνου ή ομάδες υδροξυλίου. Όπως στο τετραεδρικό έτσι και στο οκταεδρικό φύλλο άτομα οξυγόνου μοιράζονται με γειτονικά οκτάεδρα με αποτέλεσμα το σχηματισμό στρώματος οκταέδρων. Στο Σχ.1-2-2 παρουσιάζεται ο σχηματισμός του οκταεδρικού φύλλου.



Σχήμα 1.2—2

(α) Οκτάεδρο Al ή Mg-O-OH, (β)Κάτοψη του οκταέδρου, (γ) Σχηματισμός οκταεδρικού φύλλου από συμπύκνωση οκταέδρων, (δ) Κάτοψη οκταεδρικού φύλλου [Σκορδίλης (1995)].

Αν το οκτάεδρο σχηματίζεται από ένα δισθενές μεταλλικό ιόν, όπως το Mg^{2+} , τότε καλύπτονται όλες οι θέσεις του φύλλου και σχηματίζεται ένα τριοκταεδρικό στρώμα, όπως ονομάζεται, Αν το οκτάεδρο σχηματίζεται από ένα τρισθενές μεταλλικό ιόν, όπως το Al^{3+} , τότε καλύπτονται δύο από τις τρεις κατιονικές θέσεις του φύλλου. Αυτός ο τύπος στρώματος ονομάζεται διοκταεδρικό. Το Σχήμα 1.2-3 παρουσιάζει και τις δύο περιπτώσεις. Στους φυσικούς πηλούς είναι δυνατόν να βρίσκονται στο οκταεδρικό φύλλο και κάποια άλλα κατιόντα, όταν το μέγεθός τους ταιριάζει στην οκταεδρική διαμόρφωση [Molinar (1994)].

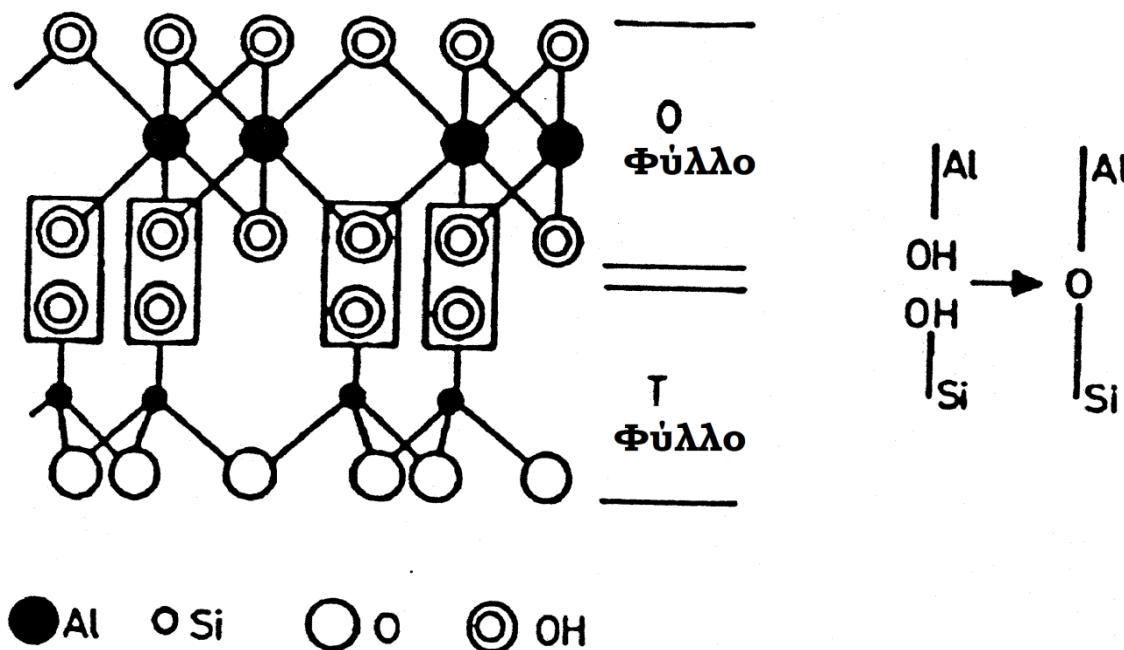


Σχήμα 1.2—3

Παρουσίαση (A) ενός διοκταεδρικού φύλλου και (B) ενός τριοκταεδρικού φύλλου

1.2.3. Ο τελικός σχηματισμός των φύλλων του πηλού

Η τελική δομή του φύλλου του πηλού είναι το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα άλλα οκταεδρικά φύλλα. Αυτό γίνεται με την συνεισφορά των οξυγόνων κορυφής (apical) του πυριτικού φύλλου με τα ελεύθερα οξυγόνα του οκταεδρικού φύλλου.



Σχήμα 1.2—4

Η συμπύκνωση ενός τετραεδρικού με ένα οκταεδρικό φύλλο οδηγεί στο σχηματισμό του TO-φύλλου (δομή 1:1).

Η συμπύκνωση ενός τετραεδρικού και ενός οκταεδρικού φύλλου σχηματίζει ένα διπλό-στρωματικό φύλλο, στην δομή όπως ονομάζεται των 1:1 πηλών ή TO-στρωματικών δομών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του είδους αποτελεί ο καολίνης. Είναι ωστόσο πιθανό ένα δεύτερο τετραεδρικό φύλλο να συνδεθεί στην αντίθετη πλευρά του οκταεδρικού φύλλου. Τότε δημιουργείται η TOT δομή και αυτοί οι πηλοί χαρακτηρίζονται ως 2:1. Ο πιο χαρακτηριστικός αντιπρόσωπος αυτού του είδους είναι ο μοντμοριλλονίτης. Οι συντομογραφίες 2:2 ή 2:1:1 που απαντώνται συχνά στη βιβλιογραφία, αντιπροσωπεύουν πηλούς που σχηματίζονται από 2:1 φύλλα μεταξύ των οποίων στριμώνχεται ένα ξεχωριστό οκταεδρικό φύλλο. Τέτοιες TOTO δομές απαντώνται στους χλωρίτες [Molinar (1994)].

1.2.4. Ισομορφική υποκατάσταση

Τόσο τα οκταεδρικά όσο και τα τετραεδρικά κατιόντα είναι δυνατό να υποκατασταθούν από άλλα στοιχεία, όταν βέβαια τα νέα κατιόντα έχουν το κατάλληλο μέγεθος που ταιριάζει στη δομή, για παράδειγμα υποκατάσταση Si^{4+} από Al^{3+} στα τετράεδρα ή του Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} ή του Mg^{2+} από Li^+ στα οκτάεδρα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται "ισομορφική υποκατάσταση" και σε αυτό οφείλονται ορισμένες πολύ σημαντικές ιδιότητες των ορυκτών πηλών καθώς έχει σαν αποτέλεσμα την έλλειψη θετικού φορτίου και συνεπώς τη φόρτιση των φύλλων του πηλού με αρνητικό φορτίο. Το αρνητικό αυτό φορτίο αντισταθμίζεται είτε με την ενδοκρυσταλλική δέσμευση διαφόρων κατιόντων, (K^+ , Na^+ κ.λ.π) όπως στα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών, είτε με προσρόφηση κατιόντων σε ανταλλάξιμη μορφή ανάμεσα στα φύλλα, όπως συμβαίνει στο βερμικουλίτη και μοντμοριλλονίτη, ώστε τελικά τα φύλλα να αποκτήσουν ισορροπία φορτίου. Στην περίπτωση των χλωριτών την έλλειψη φορτίου αναπληρώνει ένα ολόκληρο οκταεδρικό φύλλο.

1.2.5. Ανταλλάξιμα κατιόντα

Ως συνέπεια της ισομορφικής υποκατάστασης η οποία λαμβάνει μέρος στο οκταεδρικό ή στο τετραεδρικό στρώμα, τα φύλλα του πηλού έχουν ένα καθαρό αρνητικό φορτίο. Αυτό το φορτίο, όπως προαναφέρθηκε, αναπληρώνεται συνήθως από διάφορους τύπους κατιόντων μεταξύ των φύλλων του πηλού τα οποία ονομάζονται αντισταθμιστικά και είναι ανταλλάξιμα. Η συγκέντρωση των κατιόντων αυτών εκφρασμένη σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλασσόμενου κατιόντος ανά 100g πηλού (meq/100gr) εκφράζει την κατιονανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity, CEC) του υλικού και αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε "οικογένειας" ορυκτών πηλών. Για το λόγο αυτό, η CEC αποτελεί ένα χρήσιμο ποιοτικό και ποσοτικό οδηγό για την δυνατότητα του ορυκτού να υποστυλωθεί.

Υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι για τον καθορισμό του CEC που οδηγούν όμως σε διαφορετικές τιμές. Αυτό συμβαίνει επειδή το φορτίο των φύλλων δεν αυξάνει μόνο από την ισομορφική υποκατάσταση, αλλά και από τους σπασμένους δεσμούς στα άκρα των στρωμάτων καθώς και από τις πρωτονιωμένες ή τις αποπρωτονιωμένες υδροξυομάδες.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ένα τμήμα του CEC να είναι ανεξάρτητο του pH και να αυξάνει μόνο με την ισομορφική υποκατάσταση, ενώ ένα άλλο τμήμα του CEC να εξαρτάται από το pH. Το εξαρτώμενο από το pH τμήμα του CEC είναι πάνω από το 10% του συνολικού CEC και εξαρτάται ισχυρά από το κρυσταλλικό μέγεθος, το σχήμα, το είδος του

ανταλλάξιμου κατιόντος καθώς και από την μέθοδο προσδιορισμού του CEC [Molinar (1994)].

1.2.6. Ταξινόμηση Ορυκτών Πηλών

Οι πηλοί μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες χρησιμοποιώντας διάφορα κριτήρια. Συνήθως, η ταξινόμηση των φυλλοπυριτικών υλικών γίνεται με βάση τον τύπο της δομής τους (2:1 ή 1:1), την πυκνότητα φορτίου, τη θέση της ισομορφικής υποκατάστασης και τον τύπο του οκταεδρικού φύλλου (δι ή τριοκταεδρικό). Η παρουσίαση του πηλού με το χημικό του τύπο δίνει επίσης πληροφορίες σχετικά με τη δομή.

Έτσι παράλληλα με τον τύπο σχετικά με τις αναλογίες των οξειδίων ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), χρησιμοποιείται επίσης η συντομογραφία $:(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, στην οποία οι εκθέτες IV και VI αναφέρονται στη σύσταση του κατιόντος του τετραεδρικού και του οκταεδρικού φύλλου αντίστοιχα.

Οι σμεκτίτες είναι η πιο σημαντική ομάδα των πηλών. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές και ερευνητικές εφαρμογές, όπως στην έρευνα των υποστρωμαμένων πηλών, αφού έχουν ορισμένες ιδιότητες όπως ικανότητα διόγκωσης, ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, σταθερότητα, κατάλληλο μέγεθος σωματιδίων κ.τ.λ. Όλοι οι σμεκτίτες είναι 2:1 ορυκτά με τιμή CEC μεταξύ 60 και 120 meq/100g. Έχουν συνήθως ενυδατωμένα ιόντα Na^+ και Ca^{2+} ως κατιόντα εξισορρόπησης του φορτίου και οι φυσικές τους μορφές μπορεί να περιέχουν προσμίξεις χαλαζία, ασβεσίτη, άστριο, κ.τ.λ. Τέτοιοι πηλοί συνήθως καθαρίζονται με θραύση και φυγοκέντρηση αφού το αιωρούμενο κλάσμα μετά τη φυγοκέντρηση, το μικρότερο από 2μm περιέχει κυρίως καθαρό σμεκτίτη, ενώ οι προσμίξεις ιζηματοποιούνται. Στην ομάδα του σμεκτίτη ανήκουν και δι- και τριοκταεδρικά ορυκτά ενώ η ισομορφική υποκατάσταση μπορεί να συμβεί τόσο στο οκταεδρικό όσο και στο τετραεδρικό φύλλο. Ο συνδυασμός αυτών των πιθανοτήτων έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη τεσσάρων ειδών σμεκτιτών όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2-1 που ακολουθεί [Molinar (1994)].

Άλλες ομάδες των ορυκτών πηλών που αξίζει να αναφερθούν είναι ο καολίνης (kaoline ή kaolinite), ο χλωρίτης (chlorite), ο ρεκτορίτης (rectorite) και η μίκα (mica),

Ο καολίνης είναι ορυκτό με πολύ χαμηλή τιμή CEC. Εδώ τα φύλλα παραμένουν μαζί λόγω των δυνάμεων Van der Waals οι οποίες συμπληρώνονται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του τετραεδρικού πυριτικού φύλλου και των υδροξυομάδων του οκταεδρικού στρώματος των δύο γειτονικών φύλλων. Το πάχος του στρώματος είναι περίπου 7.2 \AA .

Πίνακας 1.2—1

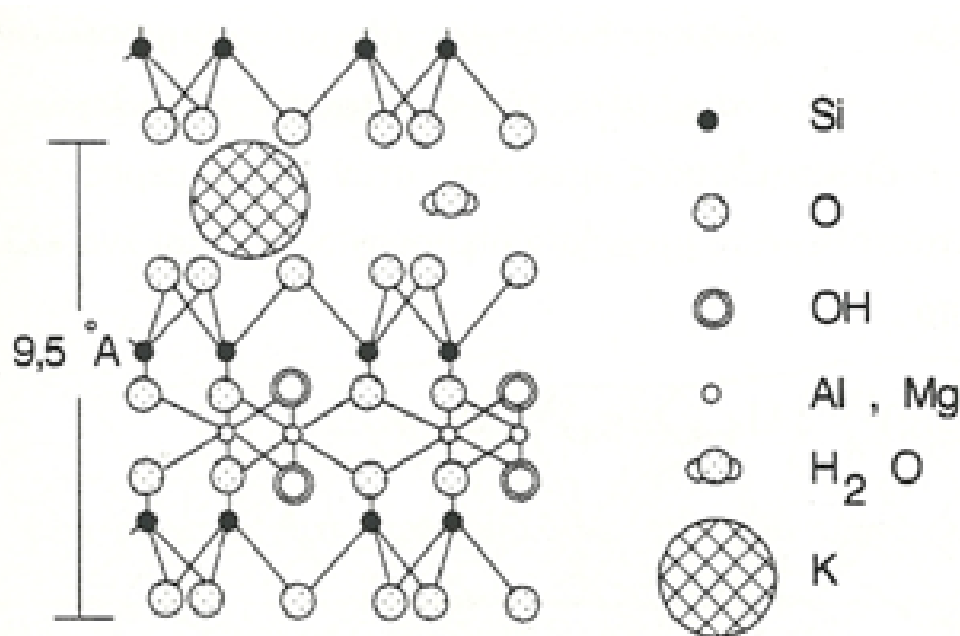
Κατάταξη και Ονοματολογία Σμεκτιτών

<i>Είδος Σμεκτίτη</i>	<i>Οκταεδρικός Χαρακτήρας</i>	<i>Ισομορφική Υποκατάσταση</i>	<i>Γενική Μορφή</i>
Μοντμοριλλονίτης	διοκταεδρικός	στο οκταεδρικό στρώμα του Al^{3+} από Mg^{2+}	$M_x^+(Si_8)^{IV}(Al_{4-x}Mg_x)^{VI}O_{20}(OH)_4$
Μπεϊντελλίτης	διοκταεδρικός	στο τετραεδρικό στρώμα του Si^{4+} από Al^{3+}	$M_x^+(Si_{8-x}Al_x)^{IV}(Al_4)^{VI}O_{20}(OH)_4$
Χεκτορίτης	τριοκταεδρικός	στο οκταεδρικό στρώμα του Mg^{2+} από Li^+	$M_x^+(Si_8)^{IV}(Mg_{6-x}Li_x)^{VI}O_{20}(OH)_4$
Σαπονίτης	τριοκταεδρικός	στο τετραεδρικό στρώμα του Si^{4+} από Al^{3+}	$M_x^+(Si_{8-x}Al_x)^{IV}(Mg_6)^{VI}O_{20}(OH)_4$

Η δομική μονάδα των χλωριτών περιλαμβάνει ένα 2:1 στρώμα του οποίου το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται από μία συμπληρωμένη διαστρωματική περιοχή. Αυτή αποτελείται από ένα θετικά φορτισμένο, οκταεδρικά ταξινομημένο υδρόξυ-φύλλο. Αυτό το φύλλο μπορεί να είναι είτε τριοκταεδρικό είτε διοκταεδρικό.

Οι ρεκτορίτες είναι ένα παράδειγμα των λεγόμενων διαστρωματικών πηλών, οι οποίοι αποτελούνται από το συνδυασμό ενός μη ανταλλάξιμου στρώματος μίκας και ενός ανταλλάξιμου στρώματος σμεκτίτη. Στην πραγματικότητα, η διαφοροποίηση γίνεται όχι από τη δομή των στρωμάτων TOT αλλά από τα διαστρωματικά κατιόντα. Για το μη διογκώσιμο κομμάτι, αυτά τα κατιόντα είναι του K^+ , ενώ το στρώμα του σμεκτίτη έχει κυρίως ενυδατωμένα ιόντα Na^+ ως ιόντα εξισορρόπησης φορτίου. Οι ρεκτορίτες έχουν τραβήξει την προσοχή στην καταλυτική έρευνα εξαιτίας της θερμικής και της υδροθερμικής σταθερότητας τους.

Η μίκα έχει ένα μεγαλύτερο στρωματικό φορτίο και το CEC είναι περίπου 200meq/100g. Περιέχουν βασικά το μη ενυδατωμένο ιόν K^+ στην ενδιάμεση των στρωμάτων περιοχή. Ως αποτέλεσμα, η μίκα δε διογκώνεται και ακόμα και η ανταλλαγή του καλίου με άλλα ιόντα είναι πολύ δύσκολη (Σχ.1.2-5).



Σχήμα 1.2—5

Απεικόνιση του τριπλού φύλλου της ομάδας (2:1) ορυκτών πηλών που περιλαμβάνει τους σμεκτίτες, μίκες, βερμικουλίτες, πυροφυλλίτες και τάλκες. Φαίνεται επίσης η θέση που καταλαμβάνει προσροφημένο αντισταθμιστικό ιόν K^+ [Σκαρίμπας (1992)].

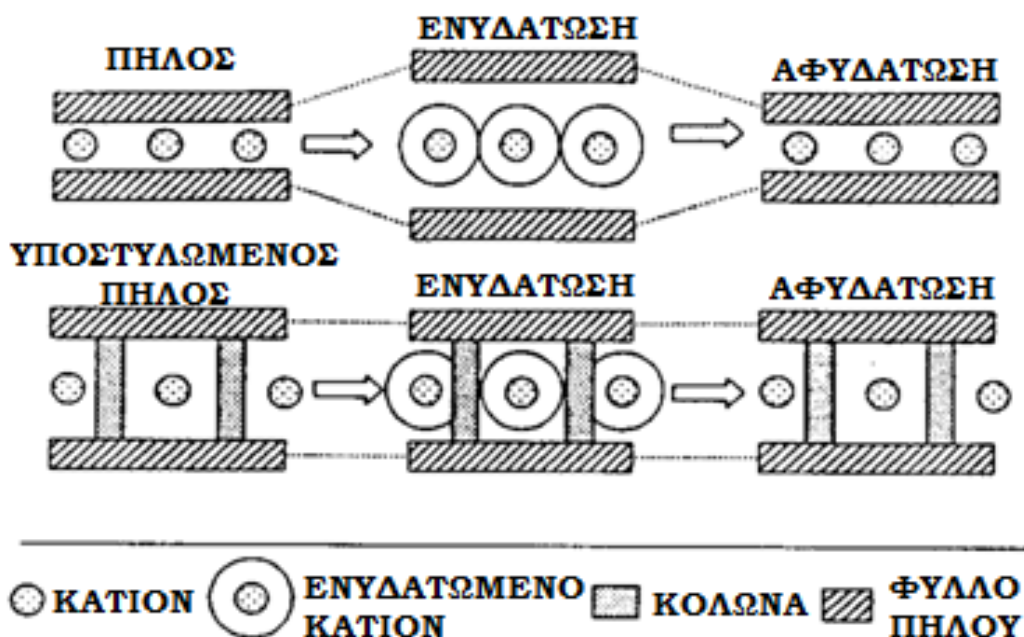
1.3. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΕΝΟΥΣ ΠΗΛΟΥΣ

Οι υποστρωμαμένοι πηλοί (Pillared Layered Clays, PILCs) είναι μικροπορώδη υλικά. Η ιστορία τους ξεκινά το 1955, αλλά εκτεταμένες μελέτες εμφανίστηκαν γύρω στο 1980. Στις μέρες μας είναι γνωστή μια ποικιλία από υποστρωμαμένα ήδη, συμπεριλαμβανομένων οργανικών κατιόντων, οργανομεταλλικών κολόνων, κολλοειδών μεταλλικών οξειδίων, μεταλλικών συμπλόκων και πολυοξυκατιόντων .

Τα κυριότερα προβλήματα και οι περιορισμοί ως προς τη χρήση των πηλών κύρια σε αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο διαστρωματικό χώρο των πηλών, προκύπτουν λόγω της αφυδάτωσης των ενυδατωμένων διαστρωματικών κατιόντων σε θερμοκρασίες κοντά στους 200°C και την επακόλουθη "κατάρρευση" της δομής τους με περιορισμό του διαθέσιμου διαστρωματικού χώρου. Τα προβλήματα αυτά ξεπεράστηκαν

με την υποσύλωση των στρωμάτων των πηλών με θερμικά σταθερά ογκώδη κατιόντα τα οποία δρουν ως κολόνες.

Το Σχήμα 1.3-1 δείχνει τη βασική ιδέα της υποσύλωσης. Ένας φυσικός πηλός διογκώνεται με ενυδάτωση, αλλά χάνει τη διαστρωματική του επιφάνεια μετά από αφυδάτωση. Αντίθετα, η υποστυλωμένη μορφή διατηρεί το πορώδες της μετά την ενυδάτωση ή την αφυδάτωση.

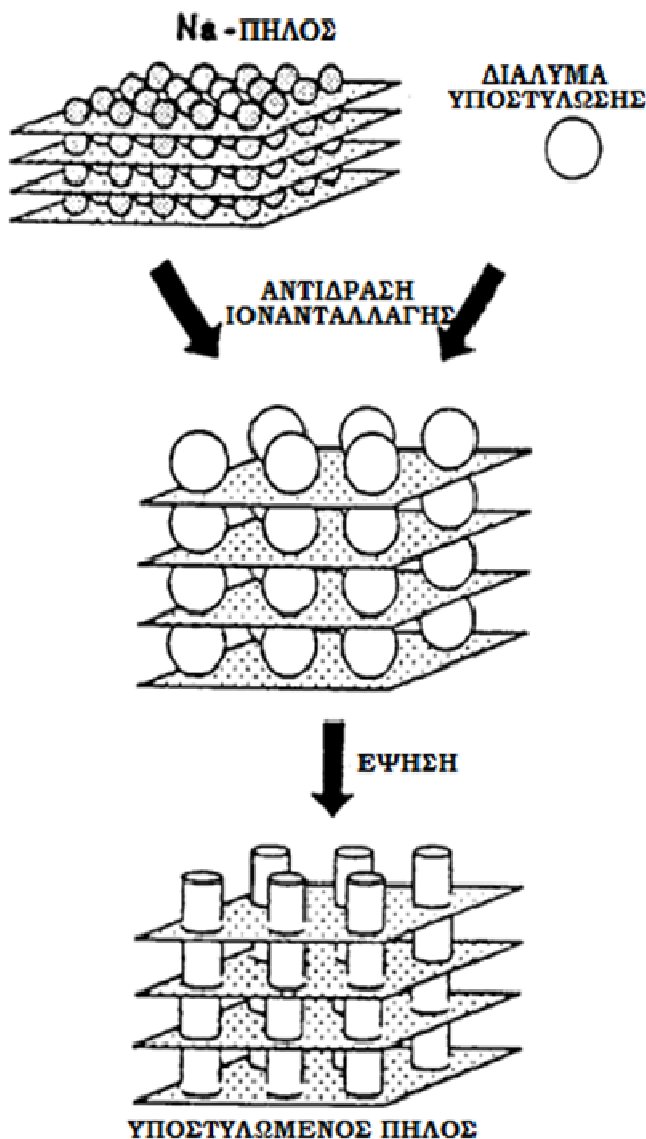


Σχήμα 1.3—1

Η διόγκωση ενός πηλού και ενός άκαμπτου υποστυλωμένου πηλού [Cool και Vansant (1988)].

Η αρχή της υποσύλωσης του πηλού βρέθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '50. Αρκούσε η ανταλλαγή των διαστρωματικών κατιόντων που βρίσκονται ανάμεσα στα φύλλα με άλλα μεγαλύτερα κατιόντα. Στη διάρκεια αυτής της πρωτοποριακής εργασίας, [Barrer και McLeod (1955)], χρησιμοποιήθηκαν κυρίως οργανικά κατιόντα, κατά βάση αμίνες.

Στη διάρκεια της πετρελαϊκής κρίσης, 1973, αυτά τα υποστυλωμένα υλικά τράβηξαν την προσοχή της καταλυτικής έρευνας αφού είχαν μικροπορώδες με το κατάλληλο μέγεθος για τις αντιδράσεις πυρόλυσης. Επειδή, όμως, οι υποστυλωμένοι πηλοί των οποίων οι κολόνες είναι από οργανικές ενώσεις είναι θερμικά ασταθείς, αναπτύχθηκαν τα ανόργανα PILCs που εμφανίζουν θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 500°C.



Σχήμα 1.3—2

Η αρχή της υποστύλωσης ενός πηλού
[Cool και Vansant (1988)]

Η διαδικασία παρασκευής (Σχ. 1.3-2) βασίστηκε στην αντικατάσταση των κατιόντων που υπάρχουν μεταξύ των στρωμάτων από μεγάλα ανόργανα υδρόξυ-κατιόντα, τα οποία είναι πολυμερή ή ολιγομερή που σχηματίζονται κατά την υδρόλυση μεταλλικών οξειδίων ή αλάτων.

Με θέρμανση τα μεταλλικά υδρόξυ-κατιόντα υφίστανται αφυδάτωση και αφυδροξυλίωση και σχηματίζονται σταθερά μεταλλικά σύμπλοκα τα οποία αποτελούν τις κολόνες που κρατούν τα φύλλα σε απόσταση. Η πορώδης δομή ενός υποστρωμαμένου πηλού χαρακτηρίζεται από τις αποστάσεις μεταξύ των πυριτικών φύλλων και τις αποστάσεις μεταξύ των κολόνων.

Καθώς παρατηρείται σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή των κολόνων στο διαστρωματικό χώρο των σμεκτιτών, δημιουργούνται σειρά από ορθογώνια ανοίγματα, π.χ. στους μοντοριλλονίτες και για κολόνες οξειδία του αργιλίου μεγέθους περίπου $8 \times 15 \text{ \AA}$, ώστε οι υποστρωμαμένοι πηλοί να μπορούν να λειτουργούν σαν δισδιάστατα μοριακά κόσκινα [Occelli (1986)].

Ανάλογα τη τελική χρήση του υποστυλωμένου πηλού μπορεί να τροποποιηθεί το διαστρωματικό μικροπορώδες, γεγονός που είναι πλεονέκτημα σε σύγκριση με άλλους πορώδεις καταλυτικούς φορείς όπως οι ζεόλιθοι οι οποίοι έχουν ένα δεδομένο μέγεθος πόρων. Στους υποστυλωμένους πηλούς το πορώδες ελέγχεται εύκολα με την επιλογή κατάλληλου πρόδρομου πηλού και είδους υποστυλωτή. Η απόσταση μεταξύ των κολόνων μπορεί να καθοριστεί μεταβάλλοντας το φορτίο τόσο του πρόδρομου πηλού όσο και του υποστυλωτή ώστε να ελεγχθεί ο αριθμός των κολόνων που εισάγεται με την ιονανταλλάγη.

Σύμφωνα με αυτή τη λογική, οι Sychev et al (1997) παρασκεύασαν Cr/PILCs με διαφορετική πυκνότητα κολόνων χρησιμοποιώντας μονμοριλλονίτη με τροποποιημένο CEC καθώς έκαναν πρώτα ιονανταλλαγή με Li^+ και μετά έψηση των πρόδρομων πηλών σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα υποστυλωμένα υλικά που προέκυψαν είχαν ομοιόμορφη κατανομή των κολόνων, διέφεραν όμως ως προς την ειδική επιφάνεια και την οξύτητα. Αυτή η τροποποίηση στη πορώδη δομή και την περιεχόμενες ενεργές θέσεις επηρέασε αντίστοιχα και την καταλυτική δραστηριότητα των υποστυλωμένων πηλών στην αντίδραση υδρογονοαποθείωσης του θειοφαινίου.

Κατ' αντιστοιχία, οι Horio et al (1991), πειραματίστηκαν και αυτοί με διάφορους πληθυσμούς κολόνων αλούμινας. Τροποποίησαν και αυτοί το CEC του μοντμοριλλονίτη που χρησιμοποίησαν ιονανταλλάσσοντάς τον πρώτα περισσότερο ή λιγότερο με κατιόντα Ni^{2+} και στη συνέχεια τον έψησαν στους 400°C . Έκαναν τη σημαντική παρατήρηση ότι το 75% του Ni^{2+} δεν μπορούσε πλέον να ιονανταλλαχθεί καθώς "χάνονταν" στις διτριγωνικές οπές του πυριτικού φύλλου ενώσω δεν συνέβαινε το ίδιο για τα πρώτερα αντισταθμιστικά κατιόντα Na^+ .

Ο έλεγχος του πορώδους του φορέα είναι σημαντικός παράγοντας για καταλύτες που είναι υποστηριζόμενα μέταλλα, καθώς η ευκολία της πρόσβασης των αντιδρώντων μορίων στα μεταλλικά σωματίδια, και η θέση αυτών των μεταλλικών σωματιδίων καθορίζεται μεταξύ άλλων και από την κατανομή των πόρων του φορέα.

1.4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ

Η απόσταση μεταξύ των φύλλων, η επιφάνεια και η θερμική σταθερότητα των υποστυλωμένων πηλών επηρεάζονται από την μέθοδο παρασκευής και το είδος του "υποστυλωτή". Επίσης, έχει βρεθεί ότι οι φυσικές ιδιότητες των PCLs ποικίλουν αξιοσημείωτα ανάλογα με τη φύση των πρόδρομων πηλών.

Προκειμένου να ληφθεί ένα καλά υποστυλωμένο προϊόν, απαιτούνται κάποιες βασικές ιδιότητες τόσο των πηλών όσο και των κολόνων. Έτσι, ο πηλός πρέπει να έχει μέτρια τιμή CEC ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη διάνοιξη των φύλλων και τα περιεχόμενα αντισταθμιστικά κατιόντα πρέπει να ανταλλάσσονται εύκολα όπως για παράδειγμα οι σμεκτίτες. Το κατιόν υποστύλωσης να έχει μεγάλο θετικό φορτίο και να διαλύεται στα πολικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την διόγκωση του πηλού.

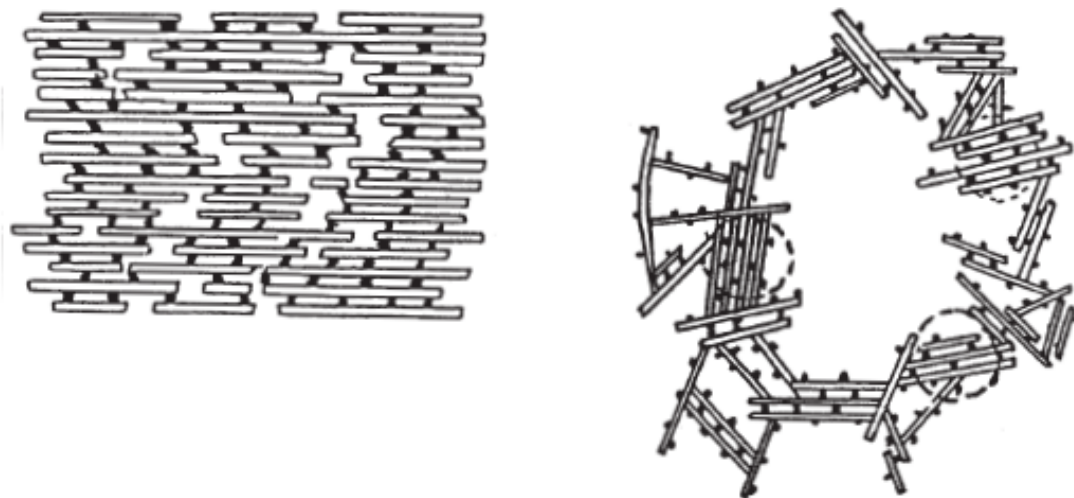
Γενικά οι παράμετροι παρασκευής οι οποίες επηρεάζουν τις ιδιότητες των υποστυλωμένων πηλών και τις οποίες μελέτησαν για Zr-PILC οι Farfan-Torres και Grange (1990), είναι:

- 1) Για το αιώρημα του πηλού :
 - I. η ηλικία του αιωρήματος
 - II. η φύση του διαλύματος
 - III. η δυνατότητα κατιονικής εναλλαγής
- 2) Για το διάλυμα υποστύλωσης :
 - I. η ολική συγκέντρωση του κατιόντος
 - II. ο λόγος OH/M
 - III. η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης
- 3) Για το τελικό αιώρημα του πηλού και του διαλύματος :
 - I. η αναλογία κατιόντος και πηλού
 - II. η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης
 - III. το pH του διαλύματος
- 4) Για το τελικό προϊόν :
 - I. ο τρόπος και θερμοκρασία ξήρανσης
 - II. η έκπλυση πριν την ξήρανση

Τα υποστυλωμένα πηλοί είναι υλικά με μόνιμο πορώδες που δημιουργείται κατά τη διάνοιξη και σταθεροποίηση των φύλλων. Έτσι και με λεπτή ρύθμιση των παραπάνω παραγόντων μπορεί να παραχθεί ο κατάλληλος φορέας ή καταλύτης για πληθώρα καταλυτικών αντιδράσεων. Μπορεί ομοίως να εισάγουμε και το στερεοτικό παράγοντα όγκου και σχήματος λόγω της δεδομένης απόστασης των αργιλοπυριτικών φύλλων.

Για το λόγο αυτό στη παρούσα διατριβή έγινε μια συστηματική μελέτη στις κύριες από τις προαναφερθείσες παραμέτρους ως προς την επίδρασή τους στην τελική δομή AI-PILC όπου ο πρόδρομος πηλός είναι μοντμοριλλονίτης (§.4.2.2).

Όταν οι διαμήκεις διαστάσεις των φύλλων του πηλού είναι μικρές ($\leq 0.05\mu\text{m}$) και μοιάζουν τα φύλλα με “πηχάκια” τότε η κροκίδωση των φύλλων του πηλού με πολυοξυκατιόντα μπορεί να οδηγήσει σε αποφυλλοποιημένους πηλούς. Αυτοί διαφέρουν δραματικά από τις καλά οργανωμένες F-F δομές που δημιουργούνται από τους υποστυλωμένους πηλούς, όταν το μέγεθος του φύλλου είναι μεγάλο ($\leq 2\mu\text{m}$) και σε μορφή “σάντουιτς” όπως στους μοντμοριλλονίτες. Στο Σχ.1.4-1 παρουσιάζονται σχηματικά τόσο υποστυλωμένος όσο και αποφυλλοποιημένος πηλός. Η αποφυλλοποιημένη δομή έχει υψηλή ειδική επιφάνεια και είναι κύρια μεσοπορώδης και μπορεί να επιταχυνθεί με τροποποίηση κύρια της ξήρανσης του πηλού [*Pinnavaia (1986), Cool και Vansant (1988)*].



Σχήμα 1.4—1

Διευθέτηση των φύλλων Επιφάνεια – Επιφάνεια (FF -face to face) (αριστερά) προς σχηματισμό υποστυλωμένου πηλού με μικροπορώδες και Ακμή – Επιφάνεια (EF-edge to face) (δεξιά) προς σχηματισμό αποφυλλοποιημένου πηλού με μικρο, μέσο- και μακροπορώδες.

[*Cool και Vansant (1988)*]

1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΣΤΥΛΩΣΗΣ

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την υποστύλωση των πηλών είναι οι ακόλουθες δύο [Farfan-Torres και Grange (1990)] :

1.5.1. In Situ

Με την μέθοδο αυτή, το μεταλλικό κατιόν εισάγεται και ιον ανταλλάσσεται στα στρώματα του πηλού. Η προσθήκη νερού και βασικού ή όξινου διαλύματος επιτρέπει τη μετατροπή του σε ολιγομερές το οποίο εύκολα μεταπίπτει σε οξειδίο μετά την έψηση.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για οργανομεταλλικά μείγματα. Αν οι πειραματικές συνθήκες είναι ρυθμισμένες με ακρίβεια, με σκοπό την επίτευξη αργού και προοδευτικού μετασχηματισμού του εναλλασσόμενου σύμπλοκου, η σύνθεση αυτή είναι πολύ κοντά στην φυσική υποστύλωση.

1.5.2. Ex Situ

Σε αυτή την μέθοδο πραγματοποιείται πρώτα η παρασκευή του ολιγομερούς και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η εναλλαγή του με το αιώρημα του πηλού.

Σε αυτή τη μέθοδο το ολιγομερές εναλλάσσεται γρήγορα για να παράγει το υποστυλωμένο υλικό. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, η διαδικασία πραγματοποιείται με πρόσφατα διαλύματα υδροξυλυομένων συμπλόκων. Αυτή η διαδικασία δεν μπορεί να ταξινομηθεί αυστηρά αφού η αντίδραση πολυμερισμού τελειώνει μετά την εναλλαγή, όταν βέβαια η εναλλαγή του πηλού γίνεται με ήδη παρασκευασμένο σύμπλοκο. Είναι σαφές επίσης ότι σε αυτή την περίπτωση, η παρασκευή του σύμπλοκου είναι ένα από τα βασικά στάδια της διαδικασίας υποστύλωσης.

1.6. ΕΙΔΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΤΩΝ

Η φύση του κατιόντος που αποτελεί την κολόνα μπορεί να επηρεάσει όχι μόνο τη θερμική αντοχή αλλά και τις καταλυτικές, καθώς και τις όξινο-βασικές ιδιότητες του στερεού. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα οι πηλοί να μπορούν να γίνουν πολύτιμοι υποστηρικτές ή και καταλύτες .

Οι παράγοντες που θεωρούνται σημαντικοί για την επιλογή ενός είδους υποστύλωσης είναι [Molinard (1994)]:

- Η θερμική και υδρογονοθερμική σταθερότητα του τελικού υποστυλωμένου πηλού,
- η χημική σύσταση και η καταλυτική δραστηριότητα των πηλών, και τέλος
- η χημική σταθερότητα των πηλών.

Μια συνοπτική ανασκόπηση των πιο κοινών και μελετημένων ειδών υποστύλωσης δίνεται στον Πίνακα 1.5-1 από τον [Cool και Vansant (1988)]:

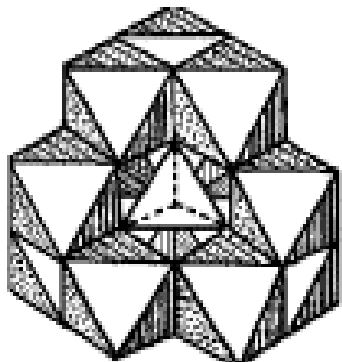
Πίνακας 1.6—1

Ανασκόπηση των πιο γνωστών ειδών υποστύλωσης

Κατηγορία	Παραδείγματα
Οργανικά κατιόντα	Αλκυλαμμώνιο Διαλκυλαμμώνιο DABCO
Οργανομεταλλικά κατιόντα	Co(en)_3^{3+} Σύμπλοκα M(2,2-διπυριδίνης) Σύμπλοκα M(ο-φαινανθρολίνης) Si(acac)_3^{3+} $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}^+$
Κατιόντα μεταλλικών συμπλεγμάτων (clusters)	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Mo}_8\text{Cl}_8^{4+}$
Πολυοξοκατιόντα	$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$ $(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}^{4+}$ $\text{Cr}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)+}$ Υδρολυόμενα άλατα του Fe
Κολλοειδή διαλύματα οξειδίων (oxide sols)	TiO_2^- , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_6(\text{OH})_8$ ή ιμογκολίτης
Κολόνες μικτών οξειδίων	Fe/Al Fe/Cr Fe/Zr La/Al $\text{GaAl}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ Cr/Al LaNiO _x

Καθώς η θερμική σταθερότητα των οργανικών κατιόντων είναι περιορισμένη λόγω της παρουσίας των δεσμών άνθρακα και η δομή αυτών των υποστυλωμένων πηλών κατέρρευε σε μεσαίες θερμοκρασίες 150-280°C, η χρήση τους περιορίστηκε σε μοριακά κόσκινα για εκλεκτικές προσροφήσεις. Για τις εφαρμογές στις καταλυτικές αντιδράσεις όπου απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες το πρόβλημα με τη με θερμική αστάθεια των PILC λύθηκε σε μεγάλο βαθμό με την εφαρμογή των πολυοξοκατιόντων ως υποστυλωτές. Για παράδειγμα οι Al-PILC είναι δομικά σταθεροί έως τους 500°C [Pinnavaia (1986)].

Για το λόγο αυτό τα πολυοξυκατιόντα είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσο υποστύλωσης και μάλιστα γίνεται συνήθως η παρασκευή *ex situ* για να ελέγχεται καλύτερα ο βαθμός υδρόλυσης των μεταλλοκατιόντων.



Σχήμα 1.6—1
Ιον Keggin, Al_{13}

Ειδικότερα στους Al/PILC που θα μελετηθούν εκτενώς στην παρούσα διατριβή, το μέσο υποστύλωσης που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία παρασκευής, είναι το Al^{3+} ολιγομερές, $(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{-7+})$ ή (Al_{13}) εν συντομία ή αλλιώς ιον Keggin. Η δομή του (Σχ. 1.6-1) περιγράφεται ως ωοειδής σφαίρα, που περιλαμβάνει ένα κεντρικό τετράεδρο AlO_4 περιτριγυρισμένο από δώδεκα οκτάεδρα υδροξειδίου του αργιλίου. Οι διαστάσεις του Al_{13} αναφέρονται ως 9.5 και 7 Å για τον μακρύ και το κοντό άξονα της ωοειδούς σφαίρας, αντίστοιχα [Cool και Vansant (1988)].

Άλλα κοινά υποστυλωμένα υλικά προκύπτουν από την παρένθεση οργανομεταλλικών ενώσεων (συμπλόκων) τα οποία μετά την καύση του οργανικού τους μέρους επιτυγχάνουν οξειδικούς στυλίσκους. Με αυτή τη μέθοδο έχει αναφερθεί η σύνθεση υποστυλωμένου μοντμοριλλονίτη με πυρίτιο [Szabo et al (1998)] χρησιμοποιώντας σαν παράγοντα παρεμβολής την εμπορική ένωση APTEOS, (3-αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλάνιο, $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$. Με τροποποίηση αυτής της μέθοδου παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή οι καταλύτες Ni σε φορέα υποστυλωμένο πηλό Si-PILC.

1.7. ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Αυξάνοντας την θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας των υποστυλωμένων πηλών, πάνω από τους 500°C, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

1. Μία μετατόπιση της γραμμής d001 σε χαμηλότερες γωνίες, δηλαδή μία μείωση της απόστασης μεταξύ των φύλλων των πηλών. Αυτή η μείωση μπορεί να οφείλεται στον σχηματισμό ενδοστρωματικού υλικού στο οποίο έχουν καταρρεύσει ορισμένα μόνο στρώματα.
2. Μία μείωση στην ένταση της γραμμής 001 και ένα φάρδεμα της. Αυτές οι παρατηρήσεις δείχνουν ότι ο υποστυλωμένος πηλός γίνεται λιγότερο καλά οργανωμένος. Ωστόσο, οι μη εξαφανισμένες εντάσεις μας επιτρέπουν να υποθέσουμε ότι τα στρώματα δεν έχουν καταρρεύσει εντελώς σε αυτή την θερμοκρασία.

Οι μεταβολές της βασικής απόστασης και της ειδικής επιφάνειας που παρατηρούνται για θερμική κατεργασία των υποστυλωμένων πηλών πάνω από τους 500°C οδηγούν στο συμπέρασμα ότι κάποιος μετασχηματισμός γίνεται πάνω από αυτή την θερμοκρασία. Παρά το γεγονός ότι αυτός ο μετασχηματισμός δεν εξαρτάται από τον ρυθμό της θέρμανσης, μέχρι τους 500°C χρειάζεται ένας χαμηλός ρυθμός θέρμανσης έτσι ώστε να επιτελεστεί μία καλή σταθεροποίηση των κολόνων [Shevalier et al (1991)].

1.8. Η ΟΞΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ

Οι υποστυλωμένοι πηλοί κατέχουν Lewis και Brønsted όξινες θέσεις ενώ ο λόγος L/B εξαρτάται από το είδος του πηλού. Η γενική θεώρηση είναι οι Lewis όξινες περιοχές βρίσκονται κυρίως στα μεταλλικά οξείδια των υποστυλωτών, ενώ οι Brønsted όξινες περιοχές συνδέονται με τα δομικές ομάδες των OH που βρίσκονται στα φύλλα του πηλού [Ocelli και Lester (1985), Auer και Hofmann (1993)], ωστόσο υποστηρίζεται ότι και οι κολόνες περιέχουν ένα σημαντικό αριθμό κατά Brønsted όξινων περιοχών οι οποίες προέρχονται από τα πρωτόνια που ελευθερώνονται όταν οι κολόνες μετασχηματίζονται με θέρμανση από κατιονικά ολιγομέρη σε μεταλλικά οξείδια. Σε υψηλές θερμοκρασίες, 400-500°C, η οξύτητα που υπερिσχύει είναι τύπου Lewis, λόγω της θερμικής αστάθειας των κατά Brønsted όξινων περιοχών [Mokaya και Jones (1995)].

Στους σαπονίτες η ισομορφική υποκατάσταση του Si^{4+} από το Al^{3+} στο τετραεδρικό φύλλο έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού φορτίου στο πυριτικό φύλλο. Τα ελεθερούμενα πρωτόνια που προκύπτουν κατά την έψηση από τις κολόνες δεσμεύονται από τους τετραεδρικούς δεσμούς Si-O-Al και δημιουργούνται όξινες θέσεις Si-OH...Al παρόμοιοι με αυτούς στους ζεόλιθους. Οι ισχυρή Brønsted οξύτητα των υποστυλωμένων σαπονιτών συνδέεται με αυτές τις θέσεις που βρίσκονται εκτεθειμένες στην επιφάνεια των μικροπόρων. Αντίθετα, στους μοντμοριλλονίτες που έχουμε οκταεδρική υποκατάσταση δεν υπάρχουν δεσμοί Si-O-Al. Επιπρόσθετα το αρνητικό φορτίο είναι περίπου ομοιόμορφα κατανομημένο ενώ στους σαπονίτες είναι τοπικό. Έτσι η ισομορφική υποκατάσταση στο οκταεδρικό φύλλο δημιουργεί ασθενή Brønsted οξύτητα συγκρινόμενη με αυτή του τετραεδρικού [Matsuda et al (1988), Moreno et al (1997)]. Η περισσότερες Bronsted όξινες θέσεις βρίσκονται στα άκρα του φύλλου του πηλού [Cool και Vansant (1988)].

1.9. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ

Η προαναφερθείσα ευελιξία στην σύνθεση των PILCs είναι ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των υποστυλωμένων πηλών που τους καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέροντες και χρήσιμους σε πλήθος καταλυτικών αντιδράσεων. Οι καταλυτικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με διάφορους τρόπους όπως για παράδειγμα αλλάζοντας το είδος των κολόνων και τις συνθήκες υποστύλωσης, ξεκινώντας με ένα πηλό με διαφορετική δομή ή επεξεργαζόμενοι τον ίδιο τον τελικό υποστυλωμένο πηλό [Gil et al (2000)].

Η καταλυτική δραστικότητα των υποστυλωμένων πηλών είναι αποτέλεσμα του ανοίγματος με τις κολόνες της δομής του πηλού, αυξάνοντας έτσι τόσο την ειδική επιφάνεια όσο και τον όγκο του πορώδους και εκθέτοντας μεγάλο μέρος της διαστρωματικής περιοχής και των όποιων όξινων θέσεων τους στα αντιδρώντα μόρια.

Τα PILCs έχουν μελετηθεί ως όξινοι καταλύτες για πλήθος αντιδράσεων που μερικές αντιπροσωπευτικές εκ των οποίων συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 1.9-1 [Kikuchi και Matsuda (1988)]:

Πίνακας 1.9—1

Αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις καταλυόμενες στις όξινες θέσεις των υποστυλωμένων πηλών

Είδος Πηλού	Κολόνα Υποστύλωσης	Είδος Αντίδρασης
Μοντμοριλλονίτης	Τετραμεθυλαμμώνιο	Ολιγομερίωση
Μοντμοριλλονίτης	Τριαιθυλένιοδιαμίνη	Ενυδάτωση Εστεροποίηση
Μοντμοριλλονίτης Εκτορίτης Μπεντονίτης	Al, Zr, (Al/Zr)	Καταλυτική Πυρόλυση
Μοντμοριλλονίτης	Al, Zr	Αυτοοξειδοαναγωγή
Μοντμοριλλονίτης Σαπονίτης Μπεντονίτης	Al	Αλκυλίωση
Μοντμοριλλονίτης Μπεντονίτης	Al, Zr Al, Al/Zr	Μετατροπή μεθανόλης Ολιγομερίωση
Μοντμοριλλονίτης Μπεντονίτης		Ισομερίωση

Επιπρόσθετα, οι υποστυλωμένοι πηλοί είναι αποτελεσματικοί ως καταλυτικοί φορείς εξαιτίας της υψηλής ειδικής τους επιφάνειας και του ομοιόμορφου μικροπορώδους τους, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή υψηλή και ομοιόμορφη διασπορά του ενεργού μετάλλου σε αυτούς. Επιπλέον οι όξινες ιδιότητές τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να ενεργοποιήσουν διλειτουργική (bifunctional) κατάλυση.

Στην πραγματικότητα, εκτός από την εγγενή δραστικότητα των υποστυλωμένων πηλών που σχετίζεται με το είδος των μεταλλικών οξειδίων που έχουν επιλεγεί ως κολόνες, έχουν επιτευχθεί και υποστηριζόμενοι σε PILC καταλύτες σύμφωνα με καλά καθιερωμένες μεθοδολογίες παρασκευής. Με αυτό τον τρόπο οξείδια του Ag, Cr, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, NiMo, Pd, Pt, PtRe, Rh, Ru, και V έχουν διασπαρθεί με ξηρό εμποτισμό στην επιφάνεια των υποστυλωμένων πηλών [Gandia et al (2000)].

Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι οι υποστυλωμένοι πηλοί έχουν μελετηθεί ως φορείς μονομεταλλικών ή διμεταλλικών συστημάτων για αντιδράσεις όπως η υδρογόνωση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου [Smith et al (1991)], η εκλεκτική υδρογόνωση αλκυνίων [Kiraly et al (1996)], η ισομερίωση του επτανίου [Moreno et al (1996)], η αναγωγή του NO από CO [Morfis et al (1998)] η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή μονοξειδίου του αζώτου από μεθάνιο [Bahamonde et al (2001)], η καταλυτική καύση VOCs [Gil et al (2001)], η αναγωγή νιτρικών ιόντων [Ranga Rao και Mishra (2007)] κ.α.

Εντούτοις, καταλύτες Ni έχουν μελετηθεί καθόσον γνωρίζουμε μόνο υποστηριζόμενοι σε φορέα υποστυλωμένο με οξείδιο του Al μοντμοριλλονίτη για την αναμόρφωση μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα προς παραγωγή αερίου σύνθεσης [Wang et al (1998)] και για την υδρογονοαποθείωση του θειοφαινίου [Klopprogge et al (1993)].

2. ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος *περοβσκίτης* εμφανίστηκε, για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία το 1839. Συγκεκριμένα, ο G. Rose περιέγραψε και ονόμασε το ορυκτό με χημικό τύπο CaTiO_3 , περοβσκίτη, προς τιμήν του Ρώσου γεωλόγου Count Lev Alekseevich *Perovski*. Από τότε, τα υλικά με γενικό τύπο ABO_3 , όπου A κατιόν με μεγαλύτερη και B κατιόν με μικρότερη ιοντική ακτίνα, $r_A > r_B$, και δομή όμοια με τον ορυκτό περοβσκίτη, CaTiO_3 , ονομάζονται "περοβσκίτες"

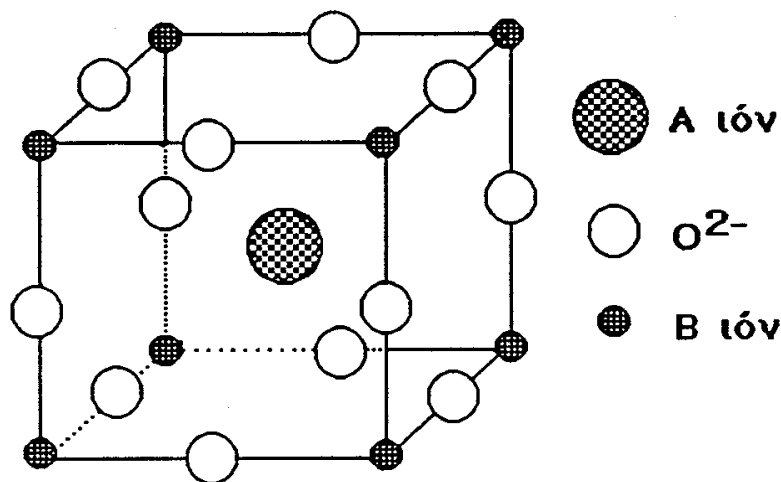
Τα περοβσκιτικά κεραμικά υλικά αποτελούν τα πιο πλούσια συστατικά του γήϊνου μανδύα. Τέτοια υλικά μελετήθηκαν αρχικά εξαιτίας των σημαντικών φερροηλεκτρικών, πιεζοηλεκτρικών, μαγνητικών, ηλεκτροοπτικών και άλλων φυσικών ιδιοτήτων τους.

Τις τελευταίες δεκαετίες η καταλυτική δραστηριότητα των περοβσκιτών έχει μελετηθεί στις αντιδράσεις οξείδωσης αμμωνίας, διάσπασης πρωτοξειδίου του αζώτου, αφυδάτωσης αλκοολών, οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα, αναγωγής μονοξειδίου του αζώτου και αναγωγής διοξειδίου του θείου. Επίσης έχουν προταθεί για την αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων, Pt και Pd, στους τριοδικούς καταλύτες εξατμίσεων αυτοκινήτων [*Λάνταβος (1992)*].

Το εύρος των ποικίλων ιδιοτήτων τους, στο οποίο οφείλεται και ο χαρακτηρισμός τους ως "Χημικοί Χαμαιλέοντες", οφείλεται στο γεγονός ότι περίπου το 90% των μεταλλικών ιόντων του περιοδικού συστήματος μπορούν να σταθεροποιηθούν σε οξειδία περοβσκιτικής δομής καθώς επίσης και στη δυνατότητα σύνθεσης πολυμεταλλικών περοβσκιτών [*Σκαρίμπας (1992)*].

2.2. ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

Η ιδανική δομή του περοβσκίτη είναι η κυβική με μοναδιαία κυψελίδα του τύπου ABO_3 όπου A είναι το μεγαλύτερο κατιόν και B το μικρότερο. Σ' αυτή τη δομή το κατιόν B έχει αριθμό ένταξης έξι ενώ το A δώδεκα, είναι δε και τα δύο ενταγμένα με άτομα οξυγόνου.



Σχήμα 2.2—1

Χωροκεντρωμένη κυβική δομή περοβσκιτικών οξειδίων ABO_3

Στο Σχήμα 2.2-1 φαίνεται η κυβική δομή όπου στο κέντρο του κύβου βρίσκεται το κατιόν A ενταγμένο με 12 άτομα οξυγόνου που βρίσκονται στο μέσο των ακμών του κύβου και ανήκουν στα οκταέδρα της δομής BO_6 . Τα κέντρα αυτών των οκταέδρων βρίσκονται στις κορυφές του κύβου. Κέντρο του οκταέδρου είναι το κατιόν B. Έτσι το κατιόν A περιβάλλεται από οκτώ κατιόντα B. Οι δυνατοί συνδυασμοί των μεταλλοϊόντων A και B, σχεδόν όλων των σταθερών στοιχείων του περιοδικό συστήματος, περιορίζονται από το γεγονός ότι αυτά πρέπει αφ' ενός να είναι σταθερά σε δωδεκαεδρικό και οκταεδρικό περιβάλλον αντίστοιχα, και αφ' ετέρου τα μικρότερα όρια για την κατιονική τους ακτίνα πρέπει να είναι $\langle r_A \rangle > 0.09 \text{ nm}$ και $\langle r_B \rangle > 0.051 \text{ nm}$ [Λάνταβος (1992)].

Ο Goldschmidt, λαμβάνοντας υπόψη γεωμετρικούς περιορισμούς, όρισε τα όρια του μεγέθους των ιόντων της δομής του περοβσκίτη εισάγοντας τον παράγοντα ανοχής $\langle t \rangle$,

$$\langle t \rangle = \frac{\langle r_A \rangle + \langle r_X \rangle}{\sqrt{2} (\langle r_B \rangle + \langle r_X \rangle)}$$

όπου $\langle r_A \rangle$, $\langle r_B \rangle$ και $\langle r_X \rangle$ οι ακτίνες των αντίστοιχων ιόντων της γενικής δομής ABX_3 . Για την ιδανική κυβική δομή ο συντελεστής ανοχής έχει τιμή $\langle t \rangle = 1$ και γενικά για τα οξείδια περοβσκιτικής δομής βρίσκεται μεταξύ των τιμών 0.75 και 1.00. Για $\langle t \rangle > 1$ η επικρατούσα δομή είναι του Ασβεστίτη και του Αραγονίτη, ενώ για $\langle t \rangle < 0.75$ είναι αυτή του Ιλμενίτη [Σκαρίμπας (1992)].

Εκτός από τους γεωμετρικούς περιορισμούς της περοβσκιτικής δομής άλλη μία συνθήκη που πρέπει να ισχύει είναι η ηλεκτρική ουδετερότητα των φορτίων των ιόντων

που μετέχουν στη δομή. Πρέπει, δηλαδή, το άθροισμα των φορτίων των κατιόντων A και B να είναι αντίθετο με το συνολικό φορτίο των ανιόντων X.

Η περοβσκιτική δομή εμφανίζεται μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις όπου ο παράγοντας ανοχής $\langle t \rangle$ βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις εμφανίζονται διάφορες μορφές παραμόρφωσης της περοβσκιτικής δομής όπως ορθορομβική, ρομβοεδρική, τετραγωνική, μονοκλινούς και τρικλινούς συμμετρίας, με πιο συχνές τις δύο πρώτες.

2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι σύνθεσης περοβσκιτών, η επιλογή των οποίων εξαρτάται από την τελική χρήση των μικτών αυτών οξειδίων. Οι μέθοδοι αυτές μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες, σύνθεση με αντίδραση στερεού-στερεού και σύνθεση με αντίδραση υγρού-στερεού, συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα και αναλύονται παρακάτω [Λάνταβος (1992), Σκαρίμπας (1992)].

Πίνακας 2.3—1

Κατάταξη μεθόδων παρασκευής περοβσκιτών

Αντίδραση	Μέθοδος	
	Φυσική	Χημική
Στερεού-Στερεού	-	Κεραμική
Υγρού-Στερεού	Εξάτμιση μέχρι ξηρού	Κρυστάλλωση
	Έκρηξη	Συγκαταβύθιση καθαρών ενώσεων
	Spray-drying	Συγκαταβύθιση μειγμάτων
	Λυοφιλοποίηση	Συμπλοκοποίηση

2.3.1. Μέθοδος παρασκευής Στερεού-Στερεού

Οι αντιδράσεις σύνθεσης στερεού-στερεού αποτελούν τη βάση των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων μεθόδων σύνθεσης μικτών οξειδίων, ειδικά όταν η ειδική επιφάνεια των τελικών προϊόντων δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται και *κεραμική*, ενώ το σημαντικότερο προτέρημά της είναι η απλότητα της. Αρκεί θέρμανση μείγματος απλών οξειδίων ή άλλων παρόμοιων πρόδρομων υλικών, όπως ανθρακικών, οξικών, οξαλικών ή νιτρικών αλάτων των αντίστοιχων μετάλλων. Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες από τους 1000°C, που απαιτούνται για την πλήρη αντίδραση μεταξύ των διαφορετικών φάσεων προκαλούν δραστική μείωση της επιφάνειας λόγω σύντηξης και χαμηλό βαθμό ομογενοποίησης λόγω ατελούς αντίδρασης.

2.3.2. Μέθοδοι παρασκευής Υγρού-Στερεού

Η πιο απλή φυσική μέθοδος που βασίζεται στις αντιδράσεις υγρού-στερεού είναι η *εξάτμιση μέχρι ξηρού*, dry evaporation, διαλύματος αλάτων των ιόντων A και B, και η παραπέρα θέρμανση του υπολείμματος. Εντούτοις παραμένει το μειονέκτημα της ανομοιογένειας των παραγόμενων υλικών λόγω ανομοιογένειας του μείγματος που προκύπτει από την εξάτμιση.

Η μέθοδος της *έκρηξης* εκμεταλλεύεται τις εκρηκτικές ιδιότητες του νιτρικού αμμωνίου που προστίθεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης για να αυξηθεί η επιφάνεια του προϊόντος.

Ένας άλλος τρόπος για πιο γρήγορη εξάτμιση του πρόδρομου διαλύματος είναι η τεχνική "*spray drying*". Σύμφωνα με την οποία, το διάλυμα των αλάτων μετατρέπεται σε νέφος με τη χρήση ειδικής συσκευής και στη συνέχεια γίνεται ξήρανση και κατόπιν θέρμανση του νέφους προς σχηματισμό του τελικού υλικού.

Η μέθοδος με την οποία παράγονται υλικά με πολύ καλή ομοιογένεια και μεγάλες ειδικές επιφάνειες είναι η *λυοφιλοποίηση*, freeze-drying. Η αρχική ξήρανση του πρόδρομου διαλύματος μ' αυτή τη μέθοδο δίνει ομοιογενές πρόδρομο υλικό που απαιτεί θέρμανση σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία για την πλήρη μετατροπή σε περοβσκίτη.

Η *κρυστάλλωση* συμπλόκων από υγρή φάση γενικά δίνει εξαιρετικά ομογενή μίγματα οξειδίων, αν και υπάρχει δυσκολία στην επίτευξη της απαραίτητης αναλογίας των κατιόντων στον κρύσταλλο του συμπλόκου.

Παρόμοιες με τη μέθοδο κρυστάλλωσης είναι και οι μέθοδοι συγκαταβύθισης και συμπλοκοποίησης.

Η *συγκαταβύθιση* αποτελεί την πιο γνωστή μέθοδο διαχωρισμού πρόδρομων ενώσεων από το μητρικό τους διάλυμα. Εδώ πρέπει να διαφοροποιηθούν δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση τα ιόντα που σχηματίζουν το τελικό μικτό οξείδιο καταβυθίζονται από το διάλυμα υπό μορφή μίας και μόνης χημικής ένωσης, ενώ στη δεύτερη περίπτωση συγκαταβυθίζονται το λιγότερο δύο διαφορετικές ενώσεις όπου η κάθε μία περιέχει από ένα κατιόν. Με την δεύτερη περίπτωση μειώνεται η ομογενοποίηση του ιζήματος αλλά δεν υπάρχουν περιορισμοί στη στοιχειομετρία όπως υπάρχουν στην πρώτη.

Τέλος, η *συμπλοκοποίηση* με τη μορφή άμορφων ενώσεων είναι μία άλλη χημική μέθοδος διαχωρισμού των στερεών πρόδρομων ενώσεων από την υγρή φάση, διατηρώντας στο μέγιστο δυνατό την ομογενοποίηση που υπάρχει στο μητρικό διάλυμα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τις συμπλεκτικές ικανότητες διαφόρων υδροξυοξέων και ειδικότερα αυτή του κιτρικού οξέος.

2.3.3. Σύγκριση των μεθόδων παρασκευής περοβσκιτών

Σε γενικές γραμμές η ειδική επιφάνεια του τελικού προϊόντος εξαρτάται άμεσα από τη φύση των μεταλλοκατιόντων και κάθε σύγκριση πρέπει να γίνει έχοντας υπόψη αυτόν τον παράγοντα. Γενικά στις μεθόδους στερεού-στερεού έχει μεγάλη σημασία το μέγεθος των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Στις μεθόδους υγρού-στερεού, και για διάφορα μεταλλοκατιόντα στην Α και Β θέση, υπάρχει η ακόλουθη σειρά στο μέγεθος της επιφάνειας των τελικών προϊόντων.

Λυοφιλοποίηση > Spray-drying > Συγκαταβύθιση.

Συνοπτικά, εκτός από τη μέθοδο της έκρηξης, ομογενή υλικά με μεγάλες ειδικές επιφάνειες επιτυγχάνονται με τεχνικές που απαιτούν διατάξεις λυοφιλοποίησης. Οι χημικές μέθοδοι υγρού-στερεού δίνουν μικρότερες επιφάνειες αλλά απαιτούν απλούστερο εξοπλισμό. Τέλος, η κεραμική μέθοδος δίνει τις μικρότερες επιφάνειες με την μικρότερη ομογενοποίηση και εφαρμόζεται μόνο σε περιπτώσεις που τα χαρακτηριστικά της επιφανειακής υφής των περοβσκιτών δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα στη χρήση τους.

2.4. ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ La – Ni ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Συστήματα La - Ni έχουν μελετηθεί αρκετά ως καταλύτες είτε στη μορφή υδριδίων [Ballivet-Tkatchenko et al (1990), Lunin et al (1992)] και αμιγών περοβσκιτών [Ladavos και Pomonis (1991), Ladavos και Pomonis (1992, σσ. 101-116), Ladavos και Pomonis 1992, σσ. 2557-2562]], είτε υποστηριζόμενα σε διάφορα οξειδία και πηλούς [Ladavos και Pomonis (1993), Σκαρίμπας (1992), Λάνταβος (1992), Klvana et al (1997)].

Στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου έχουν μελετηθεί η δραστικότητα μόνο υδριδίων La - Ni [Ballivet-Tkatchenko et al (1990)] και του κράματος $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ [Chen et al (2006)], ενόσω αυτά τα συστήματα χρησιμοποιήθηκαν επίσης για την υδρογόνωση της π-βενζοκινόνης [Lunin et al (1992)].

Τα περοβσκιτικά υλικά, αμιγή ή υποστηριζόμενα, με γενικό τύπο $LaMO_3$ (M=μέταλλα μετάπτωσης) ή το συναφή τύπο La_2MO_4 έχουν επίσης μεγάλη σημασία στην κατάλυση. Μεταξύ των πιο σημαντικών αντιδράσεων όπου περοβσκίτες La-Ni-O αμιγείς ή υποστηριζόμενοι σε φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 και $SiO_2-Al_2O_3$, έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες, είναι η καύση μεθανίου και φυσικού αερίου όπου έχουν προστεθεί οσμητικές ουσίες (odorized natural gas) [Ladavos και Pomonis 1992, σσ. 2557-2562), Klvana et al (1997)], η αναγωγή NO από CO [Ladavos και Pomonis (1992, σσ. 101-116), Ladavos και Pomonis (1993)] και η αποσύνθεση του N_2O [Ladavos και Pomonis (1991)]. Στην αναγωγή NO από CO καθώς και στην αφυδάτωση της ισοπροπανόλης, έχουν χρησιμοποιηθεί οξειδία του τύπου $LaNiO_x$ υποστηριζόμενα και σε πηλό τύπου μοντμοριλλονίτη [Σκαρίμπας (1992), Λάνταβος (1992)].

Η Αντίδραση

3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ενδιαφέρον για υδρογόνωση των αρωματικών υδρογονανθράκων έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των δυσμενών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία που επιφέρουν αυτά ή παράγωγά τους όταν εισπνέονται με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Ειδικότερα ενδιαφέρον παρουσιάζει η υδρογόνωση του βενζολίου για:

1. Την παραγωγή διαλυτών απαλλαγμένων από αρωματικά,
2. Την παραγωγή βενζίνης με μέγιστη περιεκτικότητα σε βενζόλιο 1%. Έτσι, η τάση της δεκαετίας του '80, για προσθήκη αρωματικών στη βενζίνη με σκοπό την αύξηση του αριθμού οκτανίου της έχει αντιστραφεί πλήρως, ενώ αναμένεται ελαχιστοποίηση των αρωματικών στα καύσιμα του 21^{ου} αιώνα.

Υπάρχει επίσης γενική τάση μείωσης αρωματικών ενώσεων στο diesel και είναι πιθανόν να υπάρξει ζήτηση για μείωση της περιεκτικότητας των αρωματικών και στις τροφοδοσίες καυσίμων των αεροσκαφών.

Επιπρόσθετα, η ανάγκη για εναλλακτικές πηγές ενέργειας για την παραγωγή "καθαρών" καυσίμων έχει οδηγήσει σε αυξημένο ενδιαφέρον για την επεξεργασία του άνθρακα και κυρίως για την χρησιμοποίησή του στην παραγωγή υγρών υδρογονανθράκων. Οι υγροί υδρογονάνθρακες που παράγονται όμως με αυτές τις διεργασίες περιέχουν μεγάλες ποσότητες αρωματικών και σημαντικές ποσότητες από ετεροάτομα όπως θείο, άζωτο και οξυγόνο. Για να χρησιμοποιηθούν αυτά τα υγρά ως καύσιμα πρέπει να υδρογονωθούν τα αρωματικά, έτσι ώστε να αυξηθεί ο λόγος υδρογόνου προς άνθρακα, και να απομακρυνθούν τα ετεροάτομα.

Είναι εν τούτοις γνωστό ότι η υδρογονοεπεξεργασία των πολυαρωματικών σε μονοαρωματικά επιτυγχάνεται σχετικά εύκολα. Ο κορεσμός όμως του τελικού δακτυλίου είναι δύσκολος εξαιτίας της σταθερότητας του υβριδίου συντονισμού του μονοαρωματικού δακτυλίου. Η αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου γίνεται συνεπώς αντίδραση πρότυπο για τον έλεγχο καταλυτών αντιδράσεων υδρογόνωσης. Έτσι, σε πλήθος εργασιών έχει χρησιμοποιηθεί για έλεγχο της

δραστηκότητας των καταλυτών για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα πάνω σε ενεργά κέντρα μετάλλων [Fouche et al (1990), Vishwanathan et al (1991), Coughlan και Keane (1991, Ιανουάριος), Daza et al (1992), Marecot et al (1993), Srinivas et al (1994), Wang et al (1995), Toppinen et al (1996), Molina και Poncelet (2001), Jasik et al (2005), Lin et al (2007)].

3.2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου είναι συνήθως μέταλλα της ομάδας VIII και IB αμιγή ή υποστηριζόμενα σε διάφορα οξείδια και ζεόλιθους.

Στον Πίνακα 3.2-1 και Πίνακα 3.2-2 παρουσιάζονται μερικά από τα πιο κοινά δραστικά μέταλλα, διμεταλλικά συστήματα καθώς και οι φορείς που συναντώνται στη βιβλιογραφία της υδρογόνωσης βενζολίου. Οι αριθμοί που αναγράφονται στους Πίνακες, παραπέμπουν στα νούμερα των αντίστοιχων βιβλιογραφικών αναφορών.

Πίνακας 3.2—1

Διμεταλλικά συστήματα / φορείς που έχουν μελετηθεί στην υδρογόνωση βενζολίου.

ΕΝΕΡΓΑ ΜΕΤΑΛΛΑ / ΦΟΡΕΙΣ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MCM
Ba-Pd		37		
Co-Mo	124			
Amorphous NiB	80			
Ni-Ag		152		
Ni-Cu		17, 92		
Ni-Mo	59, 120			
Pd-Cu		78		
Pt-Co	86	86	86	
Pt-Ir	5, 70		70	
Pt-Ni	85	2		1
Pt-Pd	70		70	
Pt-Re	5, 9, 70		70	
Pt-Rh	5			
Rh-Cu		29		
Rh-Ir	70		70	
Rh-Pd	36, 70		70	
Rh-Re	70		70	
Ru-Cu		127		
Ru-Ir	70		70	
Ru-Pd	70		70	
Ru-Re	70		70	
Sr-Pd		37		

Πίνακας 3.2—2

Γνωστά καταλυτικά συστήματα ενεργού μετάλλου-φορέα στην υδρογόνωση βενζολίου

ΦΟΡΕΙΣ/ΕΝΕΡΓΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	Co	Cu	Fe	Ir	Mo	Ni	Pd	Pt	Rh	Ru	Ti	Zr
Al ₂ O ₃	2 135		155	5 33 89	77 119	4, 13, 61, 85, 90, 91, 96, 103, 110 125 142 143 148 161	25 36 46 122	5, 24, 21 42 52 53 70 82 85 86 89 122	55 36 57 70	70 97 122		
C			155				25 62 158	134		147		
CeO ₂						13		40				
La ₂ O ₃										38		
MgO						90, 91, 112 114 148				147		
Nb ₂ O ₅						61						
SiO ₂	60 86	126	155	33 89		2, 3, 4, 13, 39, 61, 90, 91, 92, 99, 100, 110 111 145 148, 156	18 25 37 46 56 109 122	2 42 82 86, 89 122	29 57 146	122 147	154	154
SiO ₂ - Al ₂ O ₃				89		4, 160	25	82, 89		147		
TiO ₂	86			95		112 148	25	34 51 65 70, 82 86, 95	57 70 95	58 70		
ZrO ₂						112, 148						
HTO						6						
Hectorite, Clay										136		
Hydrotalcite, Clay										128		
Montmorillonite, Clay									54	15		
Kieselghur						44, 88, 94						
MCM						153						
Zeolites					121	22, 30, 31, 32, 35	25 122 158	7, 43, 122 130 144 150		122 157		
PVG						140, 141						
Amorphous alloy Ni-Co-B						149						

3.2.1. Δραστικότητα καταλυτών και παράγοντες που την επηρεάζουν

Μέταλλα υποστηριζόμενα σε φορείς χρησιμοποιούνται ευρέως ως ετερογενείς καταλύτες για ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων και ο κύριος ρόλος του φορέα είναι η διασπορά και σταθεροποίηση των μικρών μεταλλικών σωματιδίων. Εντούτοις είναι γνωστό ότι συχνά υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ φορέα και δραστικού μετάλλου. Οι Boudart και Djega-Mariadassou (1984) προσδιόρισαν δέκα γνωστούς τύπους τέτοιας αλληλεπίδρασης. Μερικοί από αυτούς (Πίνακας 3.2-2, Νο 3- Νο 6) περιλαμβάνουν το φορέα ως ενεργό συμμετέχον στην καταλυτική αντίδραση. Άλλες αλληλεπιδράσεις είτε έχουν ως αποτέλεσμα την τροποποίηση των ιδιοτήτων του μετάλλου ή του φορέα, είτε την δημιουργία μιας καινούργιας μορφής ενεργούς θέσης στην διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα μπορεί να είναι ηλεκτρονιακής φύσης αλλά τόσο γεωμετρικοί όσο και δομικοί παράγοντες έχουν επίσης συσχετιστεί με την ύπαρξη τέτοιων φαινομένων. Εκτός της προφανούς επίδρασης του φορέα στη δημιουργία και διατήρηση μιας συγκεκριμένης διασποράς μικρών μεταλλικών σωματιδίων, ο φορέας μπορεί να αλλάξει και τη μορφολογία των σωματιδίων αυτών και έχει αναφερθεί ότι αυτό μπορεί να επηρεάσει τη καταλυτική τους δραστικότητα [Boudart και Djega-Mariadassou (1984)].

Πίνακας 3.2—3

Γνωστά παραδείγματα αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα

A/A	ΕΙΔΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥ - ΦΟΡΕΑ
1	Δημιουργία και διατήρηση υψηλής διασποράς του μετάλλου
2	Σχηματισμός των μεταλλικών σωματιδίων
3	Διττή λειτουργία – η αντίδραση ξεκινά στο μέταλλο
4	Διττή λειτουργία – η αντίδραση ξεκινά στο φορέα
5	Επιφανειακή διάχυση (spillover) από το μέταλλο στο φορέα
6	Επιφανειακή διάχυση (spillover) από το φορέα στο μέταλλο
7	Μόλυνση του μετάλλου από το φορέα
8	Διεπιφανειακά φαινόμενα
9	Τροποποίηση από το μέταλλο της καταλυτικής δραστικότητας του φορέα
10	Τροποποίηση από το φορέα της καταλυτικής δραστικότητας του μετάλλου

Όσον αφορά στην ετερογενή καταλυτική υδρογόνωση βενζολίου, υπάρχει πλήθος εργασιών που εξετάζουν τα φαινόμενα εκείνα που επηρεάζουν τη δραστικότητα των καταλυτών καθώς και τον ακριβή μηχανισμό της αντίδρασης αυτής.

Οι Chou και Vannice (1987) μελέτησαν την υδρογόνωση βενζολίου χρησιμοποιώντας Pd υποστηριζόμενο σε οξειδία και διαπίστωσαν ότι οι καταλύτες Pd/SiO₂-Al₂O₃ και Pd/TiO₂ ήταν πιο δραστικοί από τους Pd/SiO₂ και Pd/Al₂O₃. Την ίδια σειρά δραστικότητας παρατήρησαν οι Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553) σε επόμενη δουλειά όπου δραστικό μέταλλο ήταν Pt. Γενική παρατήρηση ήταν ότι οι καταλύτες στους οποίους είχαν χρησιμοποιηθεί πιο όξινοι φορείς, π.χ SiO₂-Al₂O₃ και TiO₂, παρουσίαζαν και τη μεγαλύτερη δραστικότητα. Η εξήγηση που έδωσαν αφορά την άμεση εμπλοκή του φορέα στο μηχανισμό της αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, πρότειναν ότι το βενζόλιο ροφάται στις όξινες θέσεις της διεπιφάνειας μετάλλου-οξειδίου και αντιδρά με υδρογόνο που διαχέεται επιφανειακά (spill-over υδρογόνο) στην μεταλλική επιφάνεια. Ως συνέπεια, οι πιο όξινοι φορείς μπορούν και συνεισφέρουν στην καταλυτική δραστικότητα.

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο μηχανισμού αντίδρασης εξήγησαν και οι Koussathana et al (1991) την επίδραση του φορέα στις καταλυτικές δραστικότητες. Ειδικότερα, στη μελέτη τους μονομεταλλικών (Pt, Rh, Ru) συστημάτων υποστηριζόμενων σε γ-Al₂O₃ ή TiO₂ παρατήρησαν όσον αφορά τις δραστικότητες τα εξής: Ως προς τους καταλύτες τους υποστηριζόμενους σε γ-Al₂O₃ η σειρά δραστικότητας των μετάλλων ήταν Pt > Rh > Ru ενώ η δραστικότητα των μετάλλων των διεσπαρμένων σε TiO₂ ήταν πάντα χαμηλότερη συγκρινόμενη με την δραστικότητα των ίδιων μετάλλων όταν ήταν διεσπαρμένα στον πιο όξινο φορέα, τη γ-Al₂O₃.

Εν τούτοις έχουν προταθεί και άλλες εξηγήσεις για τη συνέργια των όξινων φορέων στη καταλυτική δραστικότητα. Οι Marecot et al (1993) μελέτησαν την υδρογόνωση βενζολίου στους 50°C χρησιμοποιώντας Pt και Ir υποστηριγμένους σε SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃ και SiO₂. Παρατήρησαν ότι η δραστικότητα των μικρών σωματιδίων πλατίνας και ιριδίου εξαρτάται από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μεταλλικών σωματιδίων (electron deficiency), οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται και από την οξύτητα των φορέα. Έτσι, τη δραστικότητα των καταλυτών πλατίνας ευνοούν οι πιο όξινοι φορείς ενώ οι βέλτιστες ηλεκτρονικές ιδιότητες του ιριδίου για τη συγκεκριμένη αντίδραση επιτυγχάνονται όταν χρησιμοποιείται ο λιγότερο όξινος φορέας.

Σε επίδραση του φορέα ζεόλιθου στην ηλεκτρονιακή κατάσταση των Pt, Pd, Ru και Ni απέδωσαν και οι Romannikov et al (1980) τη διαφορετική δραστικότητα των μετάλλων αυτών σε σχέση με τις αντίστοιχες δραστικότητες όπου φορέας ήταν SiO_2 . Υποστηρίζουν την ύπαρξη μεγάλης αλληλεπίδρασης μεταξύ των μικρών μεταλλικών σωματιδίων στους πόρους του ζεόλιθου με τις θέσεις-δέκτες ηλεκτρονίων του ζεόλιθου. Εν τούτοις, για τα μεγαλύτερα μεταλλικά σωματίδια, που μπορούν να σχηματιστούν διαφοροποιώντας κατάλληλα την παρασκευή των καταλυτών, στην εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου δεν παρατηρείται αυτή η αλληλεπίδραση. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι δραστικότητες, ανεξάρτητα φορέα, είναι παρόμοιες.

Αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα όπου τροποποιούνται οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες του μετάλλου παρατήρησαν οι Ioannides et al (1995) για Rh διεσπαρμένο σε φορέα TiO_2 ο οποίος περιέχει έχει ενισχυθεί με W^{6+} (W^{6+} -doped TiO_2). Ειδικότερα, παρατήρησαν αυξημένη καταλυτική δραστικότητα στην υδρογόνωση βενζολίου καθώς και εξασθένιση του δεσμού ρόφησης του βενζολίου στην μεταλλική επιφάνεια. Αυτά αποδόθηκαν σε μεταφορά ηλεκτρονίων από τον εμπλουτισμένο με W^{6+} φορέα στους κρυστάλλους Rh, σύμφωνα με τη θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (metal-semiconductor contact theory), προκαλώντας αύξηση στην ηλεκτρονιακή του πυκνότητα.

Οι Barrault et al (1991) μελετώντας καταλυτικά συστήματα Ni σε φορείς CeO_2 , Al_2O_3 και SiO_2 διαπίστωσαν ότι τόσο η δραστικότητα όσο και χημοροφητική ικανότητα του μετάλλου τροποποιείται όταν αυτό διασπείρεται σε φορέα που μπορεί να αναχθεί, όπως η CeO_2 . Συμπέραναν ότι στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα δημιουργούνται νέες ενεργές θέσεις στις οποίες συμμετέχει και ο φορέας.

Οι Jablonski et al (1995) παρατήρησαν με τη σειρά τους δημιουργία νέων φάσεων για καταλύτες Co/ SiO_2 όταν αυτοί ανάγονταν σε θερμοκρασίες πάνω από 450°C . Θεώρησαν ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου - φορέα που οδηγεί στη δημιουργία κράματος Co-Si καθώς και πυριτίδια του κοβαλτίου. Η ύπαρξη αυτών των νέων φάσεων είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη εξάλειψη της δραστικότητας του καταλύτη.

Στην αναγωγισιμότητα των καταλυτών και στη διαθεσιμότητα του μετάλλου απέδωσαν και οι Narayanan και Srekanth (1989) τις δραστικότητες των συστημάτων που μελέτησαν όπου το δραστικό μέταλλο ήταν Ni σε περιεκτικότητα 8-10 %κ.β. και θερμοκρασία αναγωγής 450°C . Αυτές οι ιδιότητες καθορίζονται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του φορέα, την οξύτητά του, τη αναγωγισιμότητα του και το βαθμό αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα. Η σειρά δραστικότητας των

καταλυτών ήταν η ακόλουθη: $\text{Ni/SiO}_2 > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/TiO}_2(\text{R}) \approx \text{Ni/ZrO}_2 > \text{Ni/TiO}_2(\text{A}) > \text{Ni/MgO}$. Ενδεικτικά, στην περίπτωση του καταλύτη Ni/MgO , απέδωσαν τη πολύ χαμηλή δραστηριότητά του στην μετανάστευση ιόντων Ni^{2+} μέσα στο πλέγμα της MgO με αποτέλεσμα να μην μπορούν να αναχθούν ούτε να συμβάλουν στην καταλυτική δραστηριότητα. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν καθώς τα XRD του φορέα MgO και του καταλύτη Ni/MgO ήταν σχεδόν ίδια. Θεώρησαν ότι σε φορέα με τόσο μικρή ειδική επιφάνεια ($45 \text{ m}^2/\text{g}$), περιεκτικότητα σε Ni 8%κ.β. δεν μπορούσε παρά να εμφανίζεται στο XRD αν το NiO ήταν διαθέσιμο στη επιφάνεια του καταλύτη, όταν μάλιστα, λόγω που η διασπορά του μετάλλου στους φορείς ήταν μικρή, είναι εμφανής σε φορέα SiO_2 ($634 \text{ m}^2/\text{g}$).

Την επίδραση αυτών των φαινομένων στον αριθμό των διαθέσιμων μεταλλικών θέσεων στην επιφάνεια του φορέα διαπίστωσαν σε μεταγενέστερη εργασία οι Vishwanathan et al (1991) για δραστικό μέταλλο Rh υποστηριζόμενο σε αντίστοιχους φορείς. Εν τούτοις το Rh έχει διαφορετική συμπεριφορά από το Ni όσον αφορά τη διασπορά, την ικανότητα ρόφησης υδρογόνου και την υδρογονωτική ικανότητα. Μελετώντας τα συστήματα αυτά σε θερμοκρασιακό εύρος $100 - 220^\circ\text{C}$ παρατήρησαν ότι η δραστηριότητα των καταλυτών καθώς και η σειρά δραστηριότητας βάσει του φορέα παρουσίαζε μεγάλες διαφοροποιήσεις για το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε και κυρίως για τους καταλύτες με φορείς MgO , ZrO_2 και TiO_2 όπου η διασπορά του Rh ήταν πολύ μικρή. Για τους καταλύτες με φορείς Al_2O_3 και SiO_2 , όπου η διασπορά του Rh ήταν υψηλή, η δραστηριότητα ήταν σχετικά πιο σταθερή για το ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Το Rh υποστηριζόμενο σε TiO_2 , Al_2O_3 και SiO_2 μελετήθηκε ως προς την υδρογόνωση βενζολίου σε μόνιμες συνθήκες από τους Ioannides και Verykios (1993) στους 30°C . Κοινή παρατήρηση αυτών και των Vishwanathan et al (1991) ήταν ότι σε θερμοκρασίες αντίδρασης μέχρι 100°C το Rh σε Al_2O_3 είναι πιο δραστικό από ότι σε SiO_2 και TiO_2 ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αυτή η σειρά αντιστρέφεται. Τη δραστηριότητα των καταλυτών αυτών οι Ioannides και Verykios (1993) την συνδέουν με τη συμμετοχή του φορέα στους μετρούμενους καταλυτικούς ρυθμούς, ενώ παρατήρησαν επίσης ότι το βενζόλιο ροφάται ασθενώς (weakly adsorbed) στους φορείς και υδρογονώνεται εύκολα από spill-over υδρογόνο ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, σε αντίθεση με το βενζόλιο εκείνο που ροφάται ισχυρά στις μεταλλικές θέσεις. Οι Srinivas και Kanta Rao (1994) επιβεβαιώνουν και αυτοί την ύπαρξη επιφανειακής διάχυσης υδρογόνου (H_2 spill-over) στους 25°C καθώς επίσης και τον ρόλο του στην υδρογόνωση βενζολίου τόσο σε καταλύτη 5 %κ.β. Pt/C όσο και σε αραιωμένο με άνθρακα καταλύτη.

Οι Faradie et al (1996) τροποποίησαν το φορέα CeO_2 με παρασκευή των καταλυτών Rh/CeO_2 από χλωριούχα άλατα του ροδίου και αναγωγή στους 500°C . Σε αυτούς τους καταλύτες η παρουσία χλωριόντων παρεμπόδιζε την ύπαρξη spill-over υδρογόνου. Παρατήρησαν επίσης ότι όταν εναπόθεταν ρόδιο σε CeO_2 μεγάλης ειδικής επιφάνειας χωρίς να έχει εψηθεί τότε μετά την έψηση η ειδική επιφάνεια μειώνονταν δραστικά με ταυτόχρονο εγκλωβισμό μέρους του ροδίου στο οξείδιο.

Μερική κάλυψη του δραστικού μετάλλου Ru από το φορέα MgO θεωρούν και οι Viniegra et al (1988) προσπαθώντας να εξηγήσουν γιατί η δραστικότητα, εκφρασμένη σε $[\text{molec site}^{-1} \text{ s}^{-1}]$, που μετρήθηκε για αυτό το καταλύτη ήταν μία με δύο τάξεις μεγαλύτερη αυτής των Ru/C, Ru/SiO₂ και Ru/SiO₂-Al₂O₃. Κατέληξαν ότι το MgO αντιδρά με επιφανειακά υδροξύλια προς Mg(OH)_2 το οποίο σύμφωνα και με άλλους ερευνητές παρεμποδίζει μέρος της μεταλλικής επιφάνειας που στην περίπτωση τους ήταν της τάξης των 10 nm. Η θεωρία τους αυτή ενισχύθηκε από το γεγονός ότι εξηγεί και τα διαφορετικά αποτελέσματα για το μέγεθος των σωματιδίων μετάλλου που πήραν μόνο για το φορέα MgO από τη χημορόφηση υδρογόνου και τη TEM. Τελικά η ασυνήθιστα υψηλή δραστικότητα αυτού του καταλύτη εξηγήθηκε λαμβάνοντας υπ' όψη το μικρότερο ρυθμό δημιουργίας κωκ και αυτο-δηλητηρίασης του καταλύτη Ru/MgO που μέτρησαν, εξαιτίας της μερικής κάλυψης του μετάλλου από το φορέα.

Αρκετές παρατηρήσεις των Marcot et al (1991) στη μελέτη τους της υδρογόνωσης βενζολίου με καταλύτες Ni σε φορείς Al₂O₃, SiO₂ και MgO συμφωνούν με προαναφερθέντες και άλλους ερευνητές π.χ ως προς τις ενεργές μορφές των αντιδρώντων και τη συνεισφορά της οξύτητας των φορέων στη καταλυτική δραστικότητα.

Ειδικότερα, οι van Meerten et al (1977) με χρήση μετρήσεων μαγνητισμού (magnetization measurements) έδειξαν ότι μόνο ένα μικρό μέρος της επιφάνειας νικελίου παίρνει μέρος στην αντίδραση και ότι η ενεργή μορφή του υδρογόνου που παίρνει μέρος στην αντίδραση είναι το υδρογόνο σε δισταμένη κατάσταση που είναι ασθενώς ροφημένο. Θεώρησαν επίσης ότι αυτή η μορφή του ενεργού υδρογόνου δεν ανταγωνίζεται με το βενζόλιο στην επιφάνεια του νικελίου στον καταλύτη και σε θερμοκρασία 28°C . Με τον ίδιο τρόπο ο Mirodatos (1986) έδειξε ότι μόνο ένα πολύ μικρό μέρος της επιφάνειας καλύπτεται με αντιδρώντα ενδιάμεσα και ότι η μεταλλική επιφάνεια καλύπτεται κυρίως από ροφημένο υδρογόνο. Σε συμφωνία και επέκταση αυτών των αποτελεσμάτων οι Marcot et al (1991) έδειξαν ότι υπάρχει ποσοτική συσχέτιση μεταξύ του ασθενώς ροφημένου υδρογόνου, που προσδιορίζεται από τις ισόθερμες χημορόφησης υδρογόνου σε

θερμοκρασία δωματίου και της καταλυτικής δραστηριότητας στην υδρογόνωση βενζολίου στους 50°C.

Όσο αφορά το ροφούμενο βενζόλιο, παρατήρησαν όπως και προαναφερθέντες ερευνητές Ioannides και Verykios (1993) ότι υπάρχει σε δύο μορφές. Μία που μπορεί να υδρογονωθεί και ονομάζεται “ενεργή” και μια που ροφάται ανεπίστρεπτα στον καταλύτη και ονομάζεται “μη ενεργή”. Ισχυρίζονται επίσης ότι η ικανότητα των καταλυτών για ρόφηση βενζολίου εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους, καθώς το ποσό του ροφούμενου βενζολίου που είναι “ενεργό” είναι υψηλότερο στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με υγρό εμπότισμό από ότι σε αυτούς που παρασκευάστηκαν με ιονανταλλαγή. Την επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην ρόφηση βενζολίου την εξήγησαν με βάση αλλαγές που δημιουργούνται στο φορέα κατά την ιονανταλλαγή οι οποίες πιθανόν να οδηγούν σε μείωση της οξύτητας. Στο σημείο αυτό υιοθετείται η θεωρία που έχει διατυπωθεί και από άλλους ερευνητές για το ρόλο των όξινων θέσεων στην καταλυτική δραστηριότητα [*Chou και Vannice (1987), Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553), Koussathana et al (1991)*].

Σημείο όπου παρατηρείται διχογνωμία στη βιβλιογραφία της υδρογόνωσης βενζολίου είναι το αν η συγκεκριμένη αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί “δομικά ευαίσθητη” (structure sensitive) ή “δομικά μη-ευαίσθητη” (structure insensitive).

Οι αντιδράσεις που καταλύονται στις μεταλλικές θέσεις ορίζονται ως “δομικά μη-ευαίσθητες” όταν ο ρυθμός (εκφρασμένος ανά μονάδα επιφάνειας του εκτιθέμενου μετάλλου) είναι σχεδόν ανεξάρτητος από το μέσο μέγεθος συσσωματωμάτων ή σωματιδίων του διεσπαρμένου μετάλλου. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή υπάρχει σημαντική διαφορά στο ρυθμό από το ένα μέσο μέγεθος μεταλλικού συσσωματώματος στο άλλο, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως “δομικά ευαίσθητη”.

Για την υδρογόνωση του βενζολίου που αρχικά θεωρήθηκε ως “δομικά μη-ευαίσθητη” αντίδραση (structure insensitive reaction) στις υποστηριζόμενες μεταλλικές θέσεις, [*Fouche et al (1990), Koussathana et al (1991), Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553), Ioannides και Verykios (1993), Fajadie et al (1996)*], υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις και κυρίως στην περίπτωση μικρών μεταλλικών σωματιδίων υποδεικνύοντας έτσι ότι οι γενικεύσεις είναι μάλλον παρακινδυνευμένες.

Επιπλέον διαφοροποιήσεις από την δομική μη-ευαισθησία αυτής της αντίδρασης έχουν εμφανιστεί κυρίως για καταλύτες νικελίου [*Nikolajenko et al*

(1963), Martin και Dalmon (1982), Marecot et al (1991), Molina και Poncelet (2001)], αλλά επίσης και για άλλα μέταλλα υποστηριζόμενα σε διάφορους φορείς [del Angel et al (1985), Coq et al (1989), Choren et al (1992), Flores et al (1992), Marecot et al (1993)]. Το πιο κατάλληλο εύρος μεγέθους στο οποίο μπορεί να εξεταστεί ως προς αυτό μια αντίδραση είναι περίπου 1 με 5 nm, σύμφωνα με τον Gates (1992). Μεταλλικά συσσωματώματα μικρότερα του 1 nm είναι σχεδόν μοριακά σε χαρακτήρα και η επίδραση με το φορέα μπορεί να είναι πιο ισχυρή και πιο πολύπλοκη, όπως π.χ σε περιπτώσεις όπου υπάρχει επίδραση στην ηλεκτρονιακή κατάσταση των μετάλλων. Μεγαλύτερα δε των 5 nm μεταλλικά συσσωματώματα μπορεί να έχουν όλα την ίδια κρυσταλλογραφία επιφάνειας.

Ειδικότερα, σε σύμπνοια με τις παραπάνω παρατηρήσεις για τα πολύ μικρά μεταλλικά σωματίδια, οι del Angel et al (1985) παρατήρησαν για καταλύτες Rh, Pd και RhPd σε Al_2O_3 στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου ότι η δραστητικότητα πολύ μικρών μεταλλικών σωματιδίων, γύρω στα 10 Å, μπορεί να είναι μικρότερη συγκρινόμενη με αυτή μεγαλύτερων συσσωματωμάτων.

Οι Koussathana et al (1991) μελέτησαν την υδρογόνωση βενζολίου για καταλύτη Pt/TiO₂ και παρατήρησαν ότι ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών μεταβλήθηκε μια τάξη μεγέθους από περίπου 1 nm σε 11 nm, η διαφοροποίηση στους καταλυτικούς ρυθμούς ήταν μικρότερη του 25%. Θεώρησαν συνεπώς ότι η μικρή διαφοροποίηση στη τιμή της σταθεράς ρυθμού με το μέσο μέγεθος μεταλλικού κρυστάλλου δεν είναι αρκετή για να χαρακτηριστεί αυτή η αντίδραση ως “δομικά ευαίσθητη”.

Αντίθετα, οι Marecot et al (1991) υποστηρίζουν ότι η υδρογόνωση βενζολίου είναι “δομικά ευαίσθητη” σε καταλύτες νικελίου στους 50°C. Τα αποτελέσματά τους έδωσαν δύο καμπύλες δραστητικότητας για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με ιονανταλλαγή και αυτούς με υγρό εμπότισμό. Και για τις δύο σειρές καταλυτών όμως παρατήρησαν ότι καθώς το μέγεθος σωματιδίου αυξάνει η δραστητικότητα αρχικά αυξάνει, φτάνει ένα μέγιστο, και στη συνέχεια μειώνεται. Το μέγιστο αυτό για τους καταλύτες από υγρό εμπότισμό ήταν στα 12 nm ενώ για αυτούς από ιονανταλλαγή στα 6 nm. Συμπέραναν συνεπώς ότι η δραστητικότητα εκτός του ότι εξαρτάται από το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων εξαρτάται επίσης από τη μέθοδο παρασκευής και από τη φύση των πρώτων υλών (precursors).

Η μεταβολή αυτή της δραστητικότητας με το μέγεθος των σωματιδίων και με μέγιστο στα 6 nm συμφωνεί και με τις παρατηρήσεις των Martin και Dalmon, (1982) για καταλύτες Ni/SiO₂ παρασκευασμένους με ιονανταλλαγή και μετρημένους σε παρόμοιες πειραματικές συνθήκες. Επίσης ακολουθεί την ίδια τάση που είχαν

παρουσιάζει παλαιότερα οι Nikolaïenko et al (1963), για καταλύτες Ni-MgO, όπου το παρατηρούμενο μέγιστο της δραστικότητας ήταν για σωματίδια μεγέθους 7 nm.

Εν τούτοις οι Martin και Dalmon (1982) εξήγησαν τα αποτελέσματά τους όχι μόνο μέσω της επίδρασης του μεγέθους αλλά και των συνθηκών παρασκευής των καταλυτών και κυρίως της θερμοκρασίας αναγωγής. Παρατήρησαν ότι όταν οι θερμοκρασίες αναγωγής των καταλυτών ήταν κάτω των 477°C τότε η μεταβολή στη δραστικότητα με τη διάμετρο των μεταλλικών σωματιδίων ήταν λιγότερο έντονη από την περίπτωση όπου η αναγωγή γίνονταν σε υψηλές θερμοκρασίες όπου και η δραστικότητα μειώνονταν απότομα με την αύξηση διαμέτρου. Έτσι για τους όχι καλά διεσπαρμένους καταλύτες Ni/SiO₂, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αναγωγής, απέδωσαν τη μειωμένη δραστικότητα σε φαινόμενα ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα (Strong Metal-Support Interaction, SMSI state) αντίστοιχα με καταλύτες Pt/TiO₂. Αντίθετα, οι Marecot et al (1991) ισχυρίζονται ότι τα αποτελέσματά τους δεν μπορούν να εξηγηθούν με την ίδια αιτιολογία καθώς όλοι οι καταλύτες τους ανάχθηκαν στην ίδια θερμοκρασία και επιπρόσθετα δεν έχει παρατηρηθεί για καταλύτες Ni/Al₂O₃ η ύπαρξη SMSI. Τέλος, οι Martin και Dalmon (1982) θεώρησαν ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της επίδρασης κράματος Ni-Cu στην καταλυτική δραστικότητα και της ευαισθησίας σε σχέση με το μέγεθος μεταλλικών σωματιδίων για μεγέθη μικρότερα των 6 nm. Φαινόμενα ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα (SMSI state) διαπίστωσαν οι Jasik et al (2005) για καταλύτη 1% Ni/Nb₂O₅ στα οποία και απέδωσαν τη έλλειψη δραστικότητάς του, σε αντίθεση με τον αντίστοιχο καταλύτη 1% Ni/SiO₂ που παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο και όπου τέτοια φαινόμενα δεν παρατηρήθηκαν.

Καταλύτες Ni/Al₂O₃ μελέτησαν και οι Molina και Poncelet (2001), όπου όμως οι καταλύτες παρήχθησαν με χρήση οργανομεταλλικού μορίου και όχι ανόργανης ένωσης παρουσιάζοντας έτσι σημαντικά μεγαλύτερη δραστικότητα. Παρατήρησαν ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία καύσης της οργανικής ένωσης προς σχηματισμό του οξειδίου του νικελίου πάνω από τους 250°C, η δραστικότητα του τελικού καταλύτη, ανεξάρτητα της θερμοκρασίας αναγωγής, έπεφτε δραματικά. Το ίδιο συνέβαινε και στην περίπτωση που η θερμοκρασία αναγωγής των καταλυτών ήταν 550°C και όχι 350 - 400°C. Θεώρησαν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες μέρος του Ni⁺² γίνεται μη προσβάσιμο προς αναγωγή λόγω της μετανάστευσής του σε τετραεδρικές θέσεις του φορέα σχηματίζοντας ενώσεις αργλικού νικελίου. Οι παρατηρήσεις αυτές συνάδουν με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα των Jablonski et al (1995) για καταλύτες Co/SiO₂. Επιπρόσθετα, για την ίδια θερμοκρασία αναγωγής οι καταλύτες με τη μεγαλύτερη διασπορά και το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων Ni που παρασκεύασαν (1.9 nm) ήταν πιο ενεργοί από αυτούς με

σωματίδια 3-4 nm, καθώς όπως ισχυρίζονται μέσω της οργανικής πρόδρομης ένωσης Ni πέτυχαν τη θεωρητική κάλυψη της επιφάνειας του φορέα και το επιπλέον Ni απλά αύξανε το μέγεθος των σωματιδίων του αλλά όχι τις ενεργές θέσεις. Βάσει αυτών αναφέρουν ότι η αντίδραση είναι “δομικά ευαίσθητη” για σωματίδια Ni έως 4 nm, ενώ για μεγαλύτερα των 4 nm η δραστηριότητα είναι ανεξάρτητη του μεγέθους και συνεπώς η αντίδραση “δομικά μη ευαίσθητη”.

Στην εργασία τους οι Flores et al (1992) μελέτησαν καταλύτες Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂ και Pt/Al₂O₃-Cl και μεγάλο εύρος ποσοστού εκτεθειμένου μετάλλου. Διαπίστωσαν με τη σειρά τους ότι η “δομική ευαισθησία” της αντίδρασης υδρογόνωσης βενζολίου είναι συνάρτηση του τρόπου επεξεργασίας τους και κυρίως της θερμοκρασίας αναγωγής. Εν τούτοις, ισχυρίζονται ότι η αντίδραση είναι “δομικά ευαίσθητη” για χαμηλές θερμοκρασίες αναγωγής (100 και 300°C), ενώ για υψηλές θερμοκρασίες >450°C η αντίδραση είναι “δομικά μη-ευαίσθητη”. Επίσης, αντίθετα με άλλους ερευνητές, δεν παρατήρησαν ύπαρξη υδρογόνου διαχυμένου επιφανειακά (spill over υδρογόνου) στους καταλύτες Pt/Al₂O₃. Όσον αφορά την επίδραση του χλωρίου στην καταλυτική δραστηριότητα, παρατήρησαν ότι το χλώριο οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας μόνο σε περιπτώσεις όπου υπάρχει σε υψηλό ποσοστό.

Οι “δομικά μη-ευαίσθητες” αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό σε μεταλλικά συσσωματώματα, σωματίδια διαφόρων μεγεθών και σε μεμονωμένους κρυστάλλους με διαφορετικές κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Έτσι, όταν ένας μεταλλικός καταλύτης συνδυάζεται με ένα διαφορετικό ή καταλυτικά ανενεργό μέταλλο έτσι ώστε να σχηματισθεί κράμα, αραιώνεται το καταλυτικό μέταλλο στην επιφάνεια και συνεπώς η δραστηριότητα μειώνεται, αλλά όχι αισθητά.

Αντίθετα, οι Coq et al (1989) παρατήρησαν για την αντίδραση βενζολίου ότι η προσθήκη Cu σε καταλύτες Rh/SiO₂ οδηγεί σε δραματική μείωση του καταλυτικού ρυθμού. Το γεγονός αυτό είναι μη συμβατό με την προαναφερθείσα κλασική θεώρηση για τις “δομικά μη-ευαίσθητες” αντιδράσεις εξ’ ου και συμπεραίνουν ότι τα αποτελέσματά τους στους καταλύτες RhCu/SiO₂ επιβεβαιώνουν την ιδέα ότι αυτή η αντίδραση απαιτεί ένα σύνολο από αρκετά άτομα Rh.

Εκτός των οξειδίων που έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς για καταλύτες της αντίδρασης υδρογόνωσης βενζολίου και άλλα πορώδη υλικά όπως ζεόλιθοι, πηλοί, MCM, ακόμα και νανοσωματίδια (nanocomposites) έχουν αναφερθεί ως φορείς στη βιβλιογραφία. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα είναι

πιο έντονες καθώς συσχετίζονται άμεσα με φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των φορέων όπως η πορώδης δομή τους και η μεγάλη σχετικά οξύτητά τους.

Οι Daza et al (1992) μελέτησαν στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου χρησιμοποιώντας USY ζεόλιθους που περιείχαν 0.76-9.01 %κ.β. Ni. Τα αποτελέσματά τους υπέδειξαν ότι στους καταλύτες με περιεκτικότητα νικελίου μέχρι 2.25%κ.β. τα ιόντα Ni^{2+} ιονανταλλάσσονται στο ζεόλιθο όπου σταθεροποιούνται από το πλέγμα και δεν μπορούν να αναχθούν. Επίσης σε αυτούς τους καταλύτες πολύ μικρά συσσωματώματα NiO σχηματίζονται τόσο στο εσωτερικό όσο και στην εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου. Μόνο στους καταλύτες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα Ni παρατήρησαν την ύπαρξη Ni^0 . Οι καταλύτες αυτοί ήταν δραστικοί και μάλιστα η δραστηριότητα ήταν ανάλογη της αναγωγής του νικελίου και συνεπώς των αναγμένων ατόμων νικελίου.

Κατ' αντιστοιχία, οι Wojcieszak et al (2004) οι οποίοι μελέτησαν καταλύτες Ni (1.7 – 5 %κ.β) σε φορείς μοριακά κόσκινα είτε αμιγώς πυριτικά (MCM) είτε αργιλοπυριτικά (AlMCM) παρατήρησαν ότι η αναγωγισιμότητα των ενώσεων Ni εξαρτάται από την επίδραση με το φορέα η οποία ήταν μεγαλύτερη όταν περιείχε Al. Η μεγαλύτερη επίδραση οδηγούσε σε μεγαλύτερη σύνδεση των οξειδίων του Ni με το υπόστρωμα και συνεπώς σε δυσκολότερη αναγωγή τους απαιτώντας υψηλότερες θερμοκρασίες. Η δραστηριότητα με τη σειρά της εξαρτάται από το βαθμό αναγωγής των ενώσεων Ni και συνεπώς οι καταλύτες με φορέα αμιγώς πυριτικό (MCM) επέδειξαν την μεγαλύτερη δραστηριότητα. Επιπρόσθετα, διαπίστωσαν την ύπαρξη επιφανειακά διαχεόμενου υδρογόνου (spill-over hydrogen) στα συστήματα που μελέτησαν με την παρατήρηση όμως ότι η παρουσία Al στο φορέα AlMCM μείωσε δραματικά την ένταση του φαινομένου.

Οι Coughlan και Keane (1990) μελέτησαν την επίδραση της επεξεργασίας με βάσεις αλκαλίων ιονανταλλαγμένων με νικέλιο ζεόλιθων Y. Παρατήρησαν ότι η επεξεργασία με NaOH/KOH ζεόλιθων NaY και KY είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού αναγωγής του Ni^{+2} , τη δημιουργία μικρότερων κρυστάλλων νικελίου καθώς και την αύξηση της καταλυτικής τους δραστηριότητας. Σημαντικό ήταν επίσης το γεγονός ότι η υψηλή δραστηριότητα ήταν και σταθερή καθώς με την μείωση της οξύτητας των τροποποιημένων ζεόλιθων, η ποσότητα κωκ που σχηματίσθηκε ήταν αμελητέα.

Η αποδραστικοποίηση των όξινων ζεόλιθων οφείλεται στη δημιουργία κωκ στους πόρους και στην εξωτερική επιφάνεια. Ο ρυθμός αποδραστικοποίησης εξαρτάται από τη πορώδη δομή του ζεόλιθου, την οξύτητά του καθώς και τις συνθήκες λειτουργίας όπως η θερμοκρασία και τα αντιδραστήρια. Η δραστηριότητα,

η σταθερότητα και η εκλεκτικότητα αυτών των καταλυτών συνδέεται με τη ισορροπία μεταξύ της υδρογονωτικής και της όξινης δράσης τους.

Στον τρόπο αποδραστικοποίησης και δημιουργίας κωκ στους ζεόλιθους αναφέρονται και οι Fouche et al (1990), στη μελέτη τους των USHY (Ultrastable Zeolite HY) και HMOR (H-mordenite). Το ενεργό μέταλλο ήταν η Pt. Από τα αποτελέσματά τους στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου στους 80°C, συμπέραναν ότι το κωκ σχηματίζεται από αντίδραση μεταξύ των μορίων βενζολίου και κυκλοεξανίου και ότι οι αντιδράσεις αυτές απαιτούν τη συμμετοχή τόσο των μεταλλικών όσο και των όξινων θέσεων. Τα συστατικά μόρια του κωκ συγκρατούνται στους πόρους του ζεόλιθου λόγω της μικρής τους πτητικότητας. Στον PtHMOR η αποδραστικοποίηση ήταν άμεση καθώς παρεμποδίζονταν η πρόσβαση του βενζολίου στους κρυστάλλους πλατίνας. Αντίθετα, στον PtUSHY, που έχει τρισδιάστατη πορώδη δομή, το φαινόμενο της αποδραστικοποίησης δεν ήταν τόσο έντονο.

Η υδρογόνωση βενζολίου έχει μέχρι σήμερα πολύ λίγο μελετηθεί σε καταλυτικά συστήματα όπου φορείς είναι πηλοί και καθόλου σε συστήματα όπου φορείς είναι υποστρωμένοι πηλοί. Μετά τους Halligudi et al (1992) που είχαν “φτωχά” αποτελέσματα μελετώντας πηλό μοντμοριλλονίτη ως φορέα οργανομεταλικών συμπλόκων ροδίου, οι Zhang et al (2003) μελέτησαν και σύγκριναν την καταλυτική δραστηριότητα συστημάτων άμορφου NiB υποστηριζόμενου σε μπεντονίτη υψηλής ειδικής επιφάνειας (NiB/Bn), σε κοινή αλούμινα Al₂O₃ (NiB/Al₂O₃), καθώς και απλού Ni/Bn. Η σειρά δραστηριότητας των καταλυτικών συστημάτων που παρατηρήθηκε ήταν NiB/Bn > NiB/Al₂O₃ > Ni/Bn και εξηγήθηκε μέσω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας του μπεντονίτη (173 m²/gr) σε σχέση με αυτή της αλούμινας (117 m²/gr) που οδήγησε σε μεγαλύτερη διασπορά του Ni και σε μεγαλύτερη ενεργή επιφάνειά του. Αποδόθηκε ακόμα, στην μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια της άμορφης δομής του NiB συγκρινόμενο με το απλό Ni.

Πηλό μοντμοριλλονίτη χρησιμοποίησαν ως φορέα και οι Boricha et al (2006) όπου το δραστικό μέταλλο Ru ιονανταλλάχθηκε στον πηλό, αντί να εισαχθεί με ξηρό εμπότισμό, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη διασπορά του. Εξετάστηκε η δραστηριότητα αυτού του καταλυτικού συστήματος στην αντίδραση της υδρογόνωσης βενζολίου παρουσία θειοφαινίου και αποδείχθηκε ότι η δραματική μείωση της δραστηριότητας σε αυτές τις συνθήκες μπορεί να περιοριστεί υπό την παρουσία CuI. Ενδιαφέρον φαίνεται να αποκτά πρόσφατα το καταλυτικό σύστημα Ru σε πηλό, καθώς το μελέτησαν με καλά αποτελέσματα σε υψηλές πιέσεις

υδρογόνου και οι Suss-Fink et al. (2007). Χρησιμοποίησαν άλλου τύπου σμεκτίτη, τον χεκτορίτη, ο οποίος είχε ιονανταλλαχθεί πρώτα με το οργανομεταλλικό κατιόν του Ru. Ανάλογα ενθαρρυντικά αποτελέσματα για καταλυτικό σύστημα Ru σε υδροταλκίτη έλαβαν και οι Sharma et al (2011).

Τέλος, υποστυλωμένα νανοστοιχεία με κολόνες όπως αυτές των υποστυλωμένων πηλών (Al, Cr και CrAl) παρασκεύασαν και μελέτησαν οι Lin et al (2007) χρησιμοποιώντας ως πρότυπη αντίδραση την υδρογόνωση βενζολίου. Τα πρώτα αποτελέσματα ως προς την απόδοση των υλικών αυτών υποδεικνύουν ότι άλλα μόρια πιο ενεργά πρέπει να εισαχθούν στον διαστρωματικό χώρο.

3.2.2. Μηχανισμός και Κινητική της Υδρογόνωσης Βενζολίου

Η βασική διαμάχη για το μηχανισμό υδρογόνωσης του βενζολίου σε μέταλλα, αφορά στη χημική κατάσταση του καταλυτικά ενεργού υδρογόνου και το ρόλο των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης. Μερικοί συγγραφείς εισηγούνται ότι το ενεργό υδρογόνο μπορεί να είναι σε μία διαχωρισμένη κατάσταση στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ άλλοι υποστηρίζουν ότι το μοριακά απορροφημένο υδρογόνο μπορεί να δρα σαν ένα ενεργό είδος στην υδρογόνωση. Συγκεκριμένα το μοντέλο που εισήγαγαν οι Langmuir - Hinshelwood καθορίζει ότι το υδρογόνο και το βενζόλιο αντιδρούν στη ροφημένη κατάσταση τους ενώ το μοντέλο των Rideal-Eley υποστηρίζει τη θεωρία ότι ένα από τα δύο συστατικά εισέρχεται στην αντίδραση από χημοροφημένη κατάσταση ενώ το άλλο από κατάσταση φυσικής ρόφησης ή απευθείας από την αέρια φάση. Η διαφορά σε ότι αφορά το ρυθμό της δράσης έγκειται στο ότι σύμφωνα με τη θεωρία των Langmuir- Hinshelwood ο ρυθμός της δράσης έχει μέγιστη τιμή, ενώ η ερμηνεία που δίνουν οι Rideal-Eley για το μηχανισμό της δράσης ο ρυθμός μπορεί να έχει μόνο μία περιοριστική τιμή.

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί μπορούν να ενταχθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία εμπεριέχει αντίδραση μεταξύ ενός μορίου υδρογόνου, είτε σε αέρια κατάσταση είτε ροφημένου, και ενός αντιδρώντος αρωματικού μορίου προς σχηματισμό είτε ενός ροφημένου κυκλοεξαδιενίου είτε πρόδρομου (precursor) κυκλοεξενίου μέσω ημι-ισορροπημένων σταδίων. Το βραδύ στάδιο της αντίδρασης (RDS) θεωρείται η μετατροπή αυτής της “πρόδρομης” ένωσης σε κυκλοεξαδιένιο ή σε κυκλοεξένιο. Η δεύτερη κατηγορία επίσης περιλαμβάνει αντίδραση μεταξύ ενός μορίου υδρογόνου και ενός ροφημένου αρωματικού μορίου, αλλά ένα από τα στάδια προσθήκης ώστε να σχηματιστεί το ροφημένο ενδιάμεσο, όπως το κυκλοεξαδιένιο, προτείνεται ότι είναι το βραδύ

στάδιο (RDS). Προτάθηκε επίσης η παρουσία μη ενεργών ροφημένων αρωματικών ενδιάμεσων. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει διαδοχική προσθήκη ατόμων υδρογόνου στο ροφημένο αρωματικό μόριο, με την προσθήκη του πρώτου, του δεύτερου ή του έκτου ατόμου H να έχουν προταθεί ως τα βραδέα στάδια ενώ όλα τα άλλα θεωρούνται τυπικά ως ημι-ισορροπημένα. Η παρουσία μη ενεργών ροφημένων αρωματικών ενδιάμεσων έχει προταθεί και σε αυτή την κατηγορία. Η τέταρτη κατηγορία αφορά πάλι την διαδοχική προσθήκη ατόμων H σε αρωματικό μόριο αλλά δεν θεωρείται κανένα στάδιο ως βραδύ (RDS).

Οι van Meerten et al (1977) μελέτησαν τον καταλύτη Ni/SiO₂ και οι Franco και Phillips (1980) τον καταλύτη Ni/kieselguhr και αναφέρουν ότι η υδρογόνωση βενζολίου σε κυκλοεξάνιο σε ατμοσφαιρική πίεση περιγράφεται καλά από ένα μοντέλο που περιέχει έξι διαδοχικά στάδια προσθήκης ατόμων υδρογόνου στο βενζόλιο. Ειδικότερα, οι οι Franco και Phillips (1980) κατέληξαν στην παρακάτω εξίσωση όπου όλα τα στάδια προσθήκης υδρογόνου έχουν την ίδια σταθερά ρυθμού:

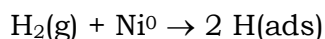
$$r = \frac{k_+ (b_{H_2} p_{H_2})^{1/2} b_B p_B A^5}{\left[1 + (b_{H_2} p_{H_2})^{1/2} \left[b_B p_B (6A^5 + 5A^4 + 4A^3 + 3A^2 + 2A + 1) + (A^5 + A^4 + A^3 + A^2 + A + 1) \right] \right]}$$

όπου k_+ είναι η σταθερά ρυθμού για την προσθήκη ενός ροφημένου ατόμου υδρογόνου σε ένα ροφημένο και μερικώς υδρογονωμένο άτομο βενζολίου και είναι ίσο με k_- , τη σταθερά ρυθμού για την αντίστροφη αντίδραση, b_{H_2} και b_B είναι οι σταθερές ισορροπίας ρόφησης για το υδρογόνο και το βενζόλιο αντίστοιχα, και A είναι ίσο με $(k_+ / k_-)(b_{H_2} p_{H_2})^{1/2}$.

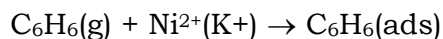
Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να προβλέψει το μέγιστο στο καταλυτικό ρυθμό που παρατηρήθηκε στους 185°C ως εξής: Σύγχρονη αύξηση της τιμής του k_+ με τη θερμοκρασία και μείωση της επιφανειακής κάλυψης από (C₆H₁₁)_{ad} που γίνεται πιο αισθητή για θερμοκρασίες πάνω από 185°C.

Εν τούτοις, οι μηχανισμοί αυτοί δεν αντικατοπτρίζουν το ρόλο των ενεργών και μη, ενδιάμεσων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την αντίδραση. Σε μεταγενέστερες μελέτες όπως αυτή των Coughlan και Keane (1991, Ιούνιος) έγινε προσπάθεια να απομονωθούν και να προσδιοριστούν αυτά τα

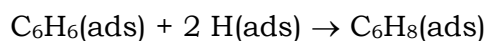
ενδιάμεσα παρα-προϊόντα, χρησιμοποιώντας καταλύτες NiKY. Συνδύασαν κινητική μελέτη σε μόνιμες συνθήκες με δεδομένα ρόφησης και τα αποτελέσματα υπέδειξαν ως βραδύ στάδιο, την υδρογόνωση του βενζολίου σε κυκλοεξένιο. Το κυκλοεξένιο συμπεριφέρεται ως ενεργό ενδιάμεσο που εκροφάται από τη μεταλλική επιφάνεια και παίρνει μέρος σε παράλληλες αντιδράσεις οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία κωκ. Τελικά, προτείνεται ένα τροποποιημένο Langmuir-Hinshelwood μοντέλο μη ανταγωνιστικής ρόφησης βενζολίου και υδρογόνου. Η παρατηρούμενη μείωση του ρυθμού αντίδρασης στους 200°C εξηγήθηκε βάσει της σημαντικής αύξησης που παρουσιάζει η εκρόφηση βενζολίου από την επιφάνεια του καταλύτη. Δείχθηκε επίσης, ότι η απομόνωση του κυκλοεξυλο-βενζολίου (cyclohexylbenzene) ως το σπουδαιότερο προϊόν κωκ και η αναγνώριση του μεθυλοκυκλοπεντανίου (methylcyclopentane) ως προϊόντος παράλληλης αντίδρασης είναι αποτελέσματα κατάλυσης πάνω στις όξινες θέσεις του καταλύτη. Συνοπτικά δίνεται παρακάτω η περιγραφή της συνολικής αντίδρασης:



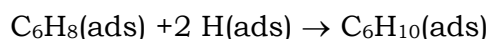
Γρήγορη, παρακολουθεί τη συγκέντρωση των ενεργών θέσεων.



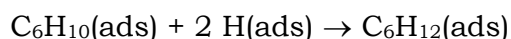
Γρήγορη, δημιουργεί μια αποθήκη ασθενώς ροφημένου βενζολίου.



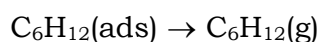
Βραδύ στάδιο της αντίδρασης.



Βραδύ στάδιο της αντίδρασης, αν και μέρος του C_6H_{10} μπορεί να εκροφηθεί και λαμβάνοντας μέρος σε παράλληλες αντιδράσεις να καταλήξει σε δημιουργία κωκ.

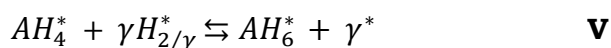
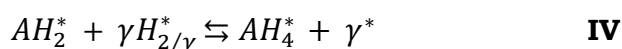
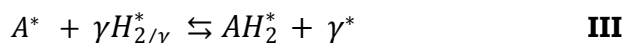


Γρήγορη.



Γρήγορη, το κυκλοεξάνιο είναι μόνο ασθενώς ροφημένο.

Εν τούτοις, οι Torppinen et al (1996) και Torppinen et al (1997) υιοθετούν ένα μηχανισμό που θεωρεί ανταγωνιστική ρόφηση των μορίου του αρωματικού και του υδρογόνου στις ενεργές μεταλλικές θέσεις (*), διαδοχικά στάδια υδρογόνωσης στην καταλυτική επιφάνεια και στάδια εκρόφησης των προϊόντων. Ο μηχανισμός αυτός συνοπτικά είναι ο εξής:

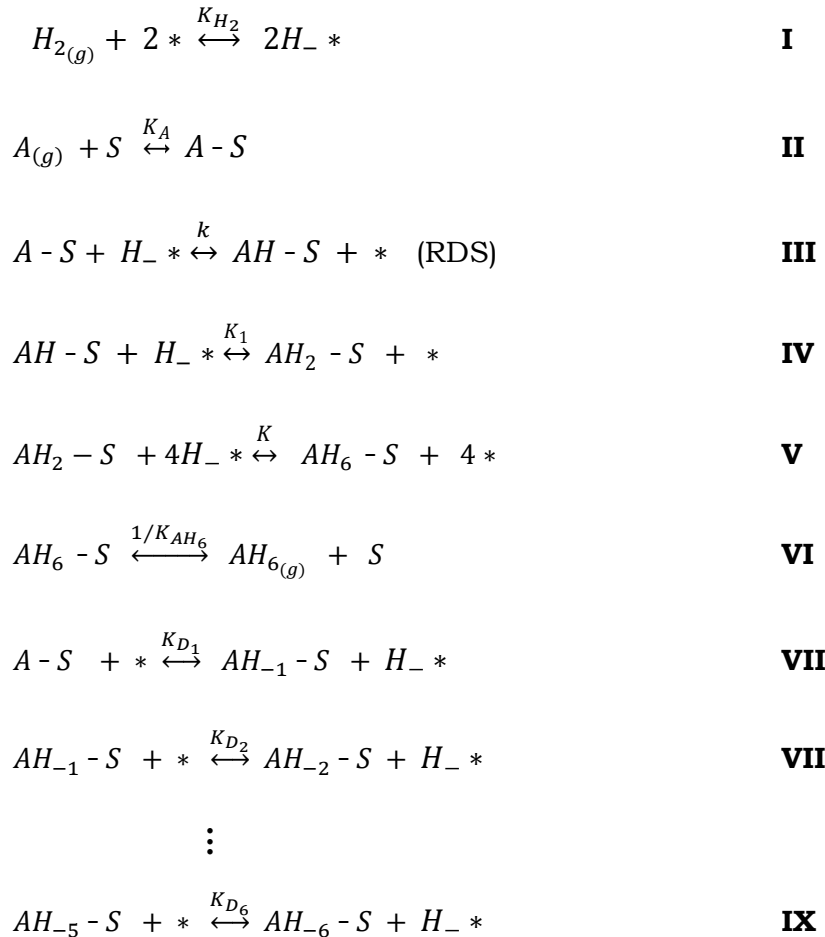


όπου γ ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ρόφησης υδρογόνου ($\gamma = 1$ για μη διϊσταμένη ρόφηση ή $\gamma = 2$ για διϊσταμένη ρόφηση). Τα στάδια ρόφησης I-II υποθέτονται γρήγορα, οπότε η ημι-ισορροπία για αυτά τα στάδια είναι εφαρμόσιμη. Το στάδιο VI της εκρόφησης των προϊόντων θεωρείται και αυτό γρήγορο και μη αναστρέψιμο. Τα βραδεία στάδια της αντίδρασης θεωρούνται τα στάδια υδρογόνωσης III-V. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, τα ενδιάμεσα προϊόντα AH_2^* και AH_4^* θεωρούνται ότι δεν είναι τα αντίστοιχα κυκλοεξαδιένια και κυκλοεξένια, αλλά ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία κρατούν τον αρωματικό τους χαρακτήρα. Τα κυκλοεξαδιένια και κυκλοεξένια τα θεωρούν μη πιθανά ως ενδιάμεσα καθώς οι ρυθμοί υδρογόνωσης αυτών είναι πολύ υψηλοί. Υποθέτοντας επιπλέον ότι οι σταθερές ρυθμού των σταδίων III – V είναι ίσες ($= k$) και αγνοώντας τις αντίστροφες αντιδράσεις κατέληξαν στην εξής εξίσωση ρυθμού:

$$R = \frac{kK_A K_H C_A C_H}{\left(3K_A C_A + (K_H C_H)^{1/\gamma} + 1\right)^{\gamma+1}}$$

Ένα μοντέλο αρκετά γενικό ώστε να είναι εφαρμόσιμο στην υδρογόνωση οποιουδήποτε αρωματικού υδρογονάνθρακα σε οποιοδήποτε ευγενές μέταλλο της ομάδας VIII ως καταλύτη ανέπτυξαν οι Lin και Vannice (1993, σσ. 563-572). Αυτό το μοντέλο θεωρεί διαχωρισμένη, μη ανταγωνιστική ρόφηση H_2 σε θέσεις

διαφορετικές από αυτές που ροφάται το βενζόλιο. Το βραδύ στάδιο της αντίδρασης είναι η προσθήκη του πρώτου ατόμου Η ενώ απαιτεί την ύπαρξη ταυτόχρονων αντιδράσεων αφυδρογόνωσης όπου το αρωματικό μόριο παράγει είδη ελλειμματικά σε υδρογόνο (H-deficient species) πάνω στην μεταλλική επιφάνεια.



Η τελική μορφή της εξίσωσης ρυθμού που προκύπτει βάσει αυτού του μηχανισμού και για καταλύτη ευγενές μέταλλο διεσπαρμένο σε όξινο φορέα, όπου θεωρείται η επιφανειακή διάχυση υδρογόνου γρήγορη σε σχέση με το στάδιο προσθήκης ατόμου Η, είναι η εξής:

$$r = \frac{kK_A K_S^2 K_{H_2} P_{H_2} P_A}{\left(1 + K_S K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}\right) \left(\left[K_S K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}\right] + K_1^D K_A P_A\right)}$$

όπου k είναι η σταθερά ρυθμού για την προσθήκη ενός ροφημένου ατόμου υδρογόνου σε ένα ροφημένο άτομο βενζολίου, K_{H_2} και K_A είναι οι σταθερές ισορροπίας ρόφησης για το υδρογόνο και το αρωματικό μόριο αντίστοιχα, P_{H_2} και

P_A είναι οι μερικές πιέσεις για το υδρογόνο και το αρωματικό μόριο αντίστοιχα, K_1^D είναι η σταθερά ισορροπίας στο στάδιο VII και K_S η σταθερά που αντιπροσωπεύει το ημι-ισορροπημένο (quasi-equilibrated) στάδιο της επιφανειακής διάχυσης υδρογόνου.

Γενικά, η κινητική της αντίδρασης μπορεί να παρασταθεί από την ακόλουθη εκθετική σχέση:

$$r = k \cdot P_B^m \cdot P_{H_2}^n$$

όπου r ο ρυθμός της αντίδρασης, k η σταθερά του ρυθμού, P οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και m , n η τάξη της αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση του βενζολίου και του υδρογόνου αντίστοιχα.

Έχουν διατυπωθεί αρκετές εμπειρικές τιμές και σχέσεις για την υδρογόνωση του βενζολίου σε μεμβράνη νικελίου, σκόνη νικελίου, και νικέλιο σε άμορφους φορείς όπως SiO_2 , Al_2O_3 και συνδυασμό αυτών. Οι Coughlan και Keane (1991, Ιανουάριος) παρουσιάζουν μια εκτενή ανασκόπηση. Αναφέρεται ότι για θερμοκρασίες υδρογονώσεως κάτω των $100^\circ C$ η τάξη της αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση του υδρογόνου κυμαίνεται από 0.5 μέχρι 0.7. Διαπιστώθηκε ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί και σε αύξηση της τάξης. Έτσι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η τάξη κυμαίνεται ανάμεσα σε 1.0 και 2.5, ενώ φτάνει μέχρι 3.0 κοντά στους $200^\circ C$. Για το βενζόλιο συχνά αναφέρεται μηδενική τάξη αντίδρασης. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυξάνεται, ώστε η τάξη της αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση του βενζολίου για θερμοκρασίες κάτω των $100^\circ C$ είναι μεταξύ 0.1 και 0.3, ενώ φτάνει το 0.5 για θερμοκρασίες από $150^\circ C$ μέχρι $200^\circ C$. Για θερμοκρασίες $177 - 277^\circ C$ κυμαίνεται από 0.5 έως 0.8. Οι ίδιοι οι Coughlan και Keane (1991, Ιανουάριος) για καταλύτη NiKY Zeolite και θερμοκρασίες $130 - 225^\circ C$ υπολογίζουν τη τάξη της αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση του υδρογόνου κυμαίνεται από 0.69 μέχρι 2.18 και τη τάξη της αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση του βενζολίου 0.02 – 0.48

Όσον αφορά την ενέργεια ενεργοποίησης αυτή κυμαίνεται από 29 μέχρι 38 KJoule/mole για τις μεμβράνες νικελίου, ενώ έχουν αναφερθεί για νικέλιο σε άμορφους φορείς, τιμές από 29 μέχρι και 94.2 KJoule/mole

Μελετώντας τους καταλυτικούς ρυθμούς σε συνάρτηση της θερμοκρασίας έχει παρατηρηθεί από διάφορους ερευνητές μέγιστο στις τιμές του ρυθμού κοντά στους 180 με $150^\circ C$. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους $200^\circ C$ παρατηρείται μείωση του ρυθμού.

Στον Πίνακα 3.2-4 παρουσιάζονται επιπρόσθετα βιβλιογραφικά δεδομένα για την τάξη της αντίδρασης υδρογονώσεως του βενζολίου. Αναφέρονται ο τύπος του καταλύτη που χρησιμοποιείται, οι συνθήκες που πραγματοποιείται η αντίδραση, δηλαδή πίεση και θερμοκρασία, καθώς και η υπολογιζόμενη τάξη της αντίδρασης σε αυτές τις συνθήκες.

Πίνακας 3.2—4

Βιβλιογραφικά δεδομένα για την τάξη της αντίδρασης υδρογόνωσης βενζολίου

<i>Τύπος καταλύτη</i>	<i>Τάξη αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση βενζολίου</i>	<i>Τάξη αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση υδρογόνου</i>	<i>Συνθήκες πραγματοποίησης αντίδρασης P,T</i>	<i>Βιβλιογραφική παραπομπή</i>
4-60 % Ni/SiO ₂	0.5	-	T=120°C P _{H2} = 680 Torr P _B = 50 Torr	Yoon και Vannice (1983)
11.3 % Ni/SiO ₂	0.1	0.7	Ίδιες συνθήκες P,T	
25 % Ni/Al ₂ O ₃	0.3	1.3	Ίδιες συνθήκες P,T	
10 % Ni/SiO ₂	0.05	1.7	Ίδιες συνθήκες P,T	
Ni/SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -MgO	0	≅1	Ίδιες συνθήκες P,T	
67%Ni/kieselguhr	0.2	0.3	Ίδιες συνθήκες P,T	
Ni – SiO ₂ - Al ₂ O ₃	0.24 - 0.41	0.3 - 0.35	P = 760 Torr 130 < T < 200°C	Rusic και Zrncevic (1993)
Ni/SiO ₂ , Al ₂ O ₃	0.26 - 0.30	1.15 - 1.50	P = 760 Torr T < 90°C	Marecot et al (1991)
Pt/SiO ₂ , n-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ •Al ₂ O ₃ , TiO ₂	0.1 ± 0.1	0.6 ± 0.1	44 < T < 83°C	Lin και Vannice (1993 σσ. 539-553)
Ni/kieselguhr	0.6 - 0.8	0.5 - 0.7	119 < T < 195°C PH2 = 919 Torr PB = 1.2 Torr	Franco και Phillips (1980)
Pd/SiO ₂ , n-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ •Al ₂ O ₃ , TiO ₂	0 - 0.8	0.5 - ≅4	80 < T < 300°C PH2 = 600 Torr PB = 50 Torr	Chou και Vannice (1987)

Πειραματικό Μέρος

4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΦΟΡΕΩΝ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ

4.1. ΠΡΩΤΕΣ ΎΛΕΣ

Οι πηλοί που χρησιμοποιήθηκαν για τις παρασκευές τόσο σε πιλοτική όσο και σε εργαστηριακή κλίμακα, ήταν οι ακόλουθοι:

- ✓ Ο μπεντονίτης με εμπορική ονομασία *Zenith-N* της Αργυρομεταλλευμάτων & Βαρυτίνης Α.Ε.Ε. ο οποίος περιέχει 85% μοντμοριλλονίτη
- ✓ Ο σαπονίτης με την εμπορική ονομασία *Vilcalvaro saponite (C27)* της TOLSA S.A. (Ισπανία).
- ✓ Πηλός τύπου *Wyoming* .
- ✓ Ο μπεντονίτης με εμπορική ονομασία *DIABOND-G* της Αργυρομεταλλευμάτων & Βαρυτίνης Α.Ε.Ε. ποιότητα χυτηρίων.

4.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

Αρχικά, παρασκευάστηκαν υποστυλωμένοι πηλοί σε εργαστηριακή κλίμακα και ελέγχθηκαν οι σημαντικότεροι παράγοντες παρασκευής που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητές τους. Οι παράγοντες αυτοί περιγράφονται στο Κεφάλαιο 1 (§1.4). Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν υποστυλωμένοι πηλοί με στυλίσκους Al_2O_3 όπου μελετήθηκαν οι εξής παράγοντες:

- Η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης του διαλύματος υποστύλωσης
- Ο λόγος OH/Al στην παρασκευή του διαλύματος υποστύλωσης
- Η έκπλυση του υποστυλωμένου πηλού
- Η ξήρανση του υποστυλωμένου πηλού
- Διαφορετική πρώτη ύλη

4.2.1. Διαδικασία Παρασκευής Al-PILC (10 gr/batch)

Διάλυμα υποστύλωσης

Σε υδατικό διάλυμα 0.2 M AlCl_3 , προστίθεται αργά, υδατικό διάλυμα NaOH 0.2 M. Τυπική τιμή του λόγου OH/Al είναι 1.9. Η προσθήκη γίνεται σε συνθήκες ισχυρής ανάδευσης, σε χρονικό διάστημα 1 h και θερμοκρασία 70°C. Μετά το πέρας της προσθήκης, το διάλυμα υποστύλωσης μένει προς ωρίμανση για 1 h ακόμα υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία 70°C.

Υποστύλωση

Στο διάλυμα υποστύλωσης προστίθεται υπό ισχυρή ανάδευση και σε θερμοκρασία 70°C ποσότητα πηλού τέτοια ώστε ο λόγος $\text{Al}/\text{dry clay}$ να ισούται με 3.8 mol/Kg. Το μείγμα αναδεύεται για 1 h ακόμα σε θερμοκρασία 70°C ενώ παραμένει ύστερα προς ωρίμανση περίπου 18 h σε θερμοκρασία δωματίου.

Έκπλυση

Η έκπλυση γίνεται με καθίζηση – απόχυση. Κρίσιμη παράμετρος είναι η αγωγιμότητα του υπερκείμενου υγρού. Η έκπλυση παύει όταν η αγωγιμότητα του υπερκείμενου είναι μικρότερη από 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Ξήρανση	Η πάστα του υποστυλωμένου πηλού αφήνεται να ξηραθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος.
Έψηση	Για την έψηση ακολουθείται το εξής θερμοκρασιακό πρόγραμμα: άνοδο από τους 20°C μέχρι τους 495°C σε 6h και 20min. Παραμονή στους 495°C για μία 1h.

4.2.2. Τροποποίηση Παραγόντων Παρασκευής Al-PILC

Μεταβολή λόγου OH/Al στο διάλυμα υποσύλωσης	Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις παρασκευές Al-PILC όπου ο λόγος OH/Al ήταν 0.5, 0.6, 0.7 και 0.8 αντίστοιχα.
Μεταβολή θερμοκρασίας και του χρόνου ωρίμανσης του διαλύματος υποσύλωσης	Εξετάστηκαν συνολικά τρεις θερμοκρασίες ωρίμανσης του διαλύματος υποσύλωσης, 14°C, 28°C και 40°C. Στους 14°C οι χρόνοι ωρίμανσης που εξετάστηκαν ήταν 2 h, 4 h και 24 h. Στους 28°C οι χρόνοι ωρίμανσης που εξετάστηκαν ήταν 0 h, 2 h και 4 h. Στους 40°C οι χρόνοι ωρίμανσης που εξετάστηκαν ήταν 2 h, 5.5 h και 20 h.
Διαφορετικές ποιότητες έκπλυσης	Εξετάστηκαν συνολικά έξι ποιότητες έκπλυσης του υποστυλωμένου φυλλόμορφου πηλού. Χαρακτηριστική ιδιότητα της ποιότητας έκπλυσης ήταν η τελική αγωγιμότητα του υπερκείμενου υγρού. Οι αγωγιμότητες όπου έπαψε η έκπλυση ήταν: 4700, 2100, 920, 700, 260 και 110 $\mu\text{s}/\text{cm}$.
Τροποποίηση του σταδίου της ξήρανσης	Εξετάστηκε η ξήρανση της πάστας υποστυλωμένου πηλού σε συνθήκες περιβάλλοντος καθώς και στους 60°C για χρόνους από 1h μέχρι 6 ημέρες.
Διαφορετική πρώτη ύλη αργίλου	Εξετάστηκαν τρεις ποιότητες πρώτης ύλης πηλού. Μπεντονίτης Zenith-N, πηλός Wyoming και πηλός χυτηρίων.

4.3. ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

Το κύριο αντικείμενο των παρασκευών σε πιλοτική κλίμακα ήταν να παραχθούν υποσυλωμένοι φυλλόμορφοι πηλοί σε ικανοποιητική τόσο ποσότητα όσο και ποιότητα, ώστε να είναι δυνατή η δοκιμή τους σε διεργασίες βιομηχανικού ενδιαφέροντος όπως η κατάλυση.

Προγενέστερα της διδακτορικής διατριβής είχε παραχθεί σε πιλοτική κλίμακα AI-PILC με την ονομασία **AZA** [Kaloidas et al (1995)] όπου πρόδρομος πηλός ήταν ο μπεντοτίτης εμπορικής ονομασίας Zenith-N. Το υλικό αυτό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ορισμένων εκ των καταλυτικών συστημάτων που μελετήθηκαν στη διατριβή.

4.3.1. Παρασκευή ATOS [1Kg/batch]

Για την παρασκευή του ATOS σε πιλοτική κλίμακα ακολουθήθηκε η γενική διαδικασία παρασκευής AI-PILC που περιγράφηκε παραπάνω για τις παρασκευές σε εργαστηριακή κλίμακα, με χρήση της Πειραματικής Διάταξης που παρουσιάζεται στο Σχ.7.1-1 [Moreno et al (1997)]. Η βασική τροποποίηση ως προς τη διαδικασία ήταν αυτή της Ξήρανσης. Η συνήθης πρακτική της ξήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος της πάστας πηλού κατά τις παρασκευές σε εργαστηριακή κλίμακα έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση περίπου του 90% της υγρασίας σε 12 h. Το ίδιο αποτέλεσμα για τις παρασκευές σε πιλοτική κλίμακα θα απαιτούσε πολύ μεγάλες επιφάνειες απόθεσης της υγρής πάστας, το οποίο δεν είναι καθόλου πρακτικό για εφαρμογές πιλοτικές ή βιομηχανικές. Βάσει πειραμάτων είχε ήδη προσδιορισθεί ότι ξήρανση στους $60 \pm 4^\circ\text{C}$ οδηγεί σε ποιότητα προϊόντων παρόμοια με αυτή της εργαστηριακής κλίμακας. Ποσοτικά δεδομένα για την παρασκευή του ATOS δίνονται στον Πίνακα 4.3-1 παρακάτω:

Πίνακας 4.3—1

Δεδομένα παρασκευής ATOS

AI-PILC	M1 (Kg)	M2 (Kg)	M3 (Kg)	MPILC (Kg)	WASTI (hr)	MWW (Kg)	DRTI (hr)
ATOS	1.180	0.310	0.984	0.958	27	216	16

M1: Μάζα αρχικού πηλού, M2: Μάζα NaOH, M3: Μάζα Al_2O_3 , MPILC: Μάζα τελικού προϊόντος, WASTI: Χρόνος έκλυσης, MWW: Μάζα νερού που χρησιμοποιήθηκε στην έκλυση, DRTI: Χρόνος ξήρανσης στους $60 \pm 4^\circ\text{C}$.

4.3.2. Παρασκευή LaNiZA [0.3 Kg/batch]

Για την παρασκευή του συστήματος La, Ni ενσωματωμένου σε μοντμοριλλονίτη, ονομαζόμενου LaNiZA, το οργανικό σύμπλοκο $\text{LaNi}(\text{fsaen})\text{NO}_3$ [Σκαρίμπας (1992)] προστέθηκε σε υδατικό αιώρημα πηλού 2 % κ.β. Το αιώρημα παρέμεινε υπό ανάδευση για πέντε ημέρες ενώ αφέθηκε σε ηρεμία για δέκα ημέρες ακόμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια διηθήθηκε μέσω φιλτρόπρεσσας, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η έψηση έγινε στους 500°C σύμφωνα με το σύνηθες πρόγραμμα, ήτοι χρόνος ανόδου θερμοκρασίας, από $T_{\text{περ}}$ στους 500°C, 6h και 20min και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 1h. Παρασκευάστηκαν δύο παρτίδες υλικού των 300g έκαστη, με πανομοιότυπες ιδιότητες. Ποσοτικά δεδομένα για την παρασκευή του LaNiZA δίνονται στον Πίνακα 4.3-2 παρακάτω:

Πίνακας 4.3—2

Δεδομένα παρασκευής LaNiZA

Al-PILC	M1 (Kg)	M2 (Kg)	MPILC (Kg)	WASTI (hr)	MWW (Kg)
LaNiZA	0.150	0.189	0.085	4.0	7.5

M1: Μάζα αρχικού πηλού, M2: Μάζα οργανικού συμπλόκου $\text{LaNi}(\text{fsaen})\text{NO}_3$ που χρησιμοποιήθηκε, MPILC: Μάζα τελικού προϊόντος, WASTI: Χρόνος έκλυσης, MWW: Μάζα νερού που χρησιμοποιήθηκε στην έκλυση.

5. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

5.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ La-Ni/PILC

Παρασκευάστηκαν δύο σειρές αμιγών συστημάτων La-Ni καθώς και συστήματα La-Ni υποστηριζόμενα σε υποστυλωμένο πηλό.

5.1.1. Αμιγή Συστήματα La-Ni

Παρασκευάστηκαν δύο σειρές αμιγών συστημάτων La-Ni σύμφωνα με την κιτρική μέθοδο [Ladanos και Potomnis (1992, σσ. 2557-2562), Λάνταβος (1992)]. Οι καταλύτες αυτοί συμβολίζονται ως LaNiO_{3-x-y} όπου x αντιπροσωπεύει τη

Θερμοκρασία έψησης του καταλύτη $x = 350, 500, 600, 700, 800, 1000$ και y τη σειρά καταλυτών $y = 1, 2$.

➤ **Καταλύτες $\text{LaNiO}_3\text{-}x\text{-}1$**

Για την παρασκευή της πρώτης σειράς καταλυτών, $\text{LaNiO}_3\text{-}x\text{-}1$, νιτρικά άλατα λανθανίου και νικελίου, ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck +99%, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka +98%), σε αναλογία 1:1 mol/mol διαλύθηκαν σε ελάχιστη ποσότητα νερού (κορεσμένο υδατικό διάλυμα). Έτσι, 23.85g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 31.1g απιονισμένου νερού και 35.51g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 28.4g απιονισμένου νερού. Ακολούθως, τα παραπάνω διαλύματα αναμείχθηκαν και στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα πυκνού διαλύματος κιτρικού οξέος ώστε να αντικαταστήσει τις νιτρικές ρίζες με κιτρικές ρίζες. Για τις ποσότητες των αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν απαιτήθηκε η διάλυση 28.58g κιτρικού οξέος σε 32.0g απιονισμένου νερού. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 100°C έως ότου επιτεύχθηκε ένα στερεοποιημένο gel. Η θέρμανση αυτή διήρκησε περίπου 60h. Το gel που προέκυψε θερμάνθηκε σταδιακά μέχρι την αυτανάφλεξη του. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του φούρνου ήταν $1^\circ\text{C}/\text{min}$ και η αυτανάφλεξη έγινε όταν η θερμοκρασία του φούρνου ήταν 170°C .

Μετά την αυτανάφλεξη του το υλικό που προέκυψε ψήθηκε στους 350°C . Η θέρμανση ήταν σταδιακή και η παραμονή του στους 350°C διήρκησε 2h. Τέλος, διαφορετικές ποσότητες από το προκύπτον υλικό, $\text{LaNiO}_3\text{-}350\text{-}1$, ψήθηκαν στους $500, 600, 700, 800$ και 1000°C . Η θέρμανση ήταν σταδιακή και η παραμονή τους στην αντίστοιχη θερμοκρασία έψησης διήρκησε 4h.

➤ **Καταλύτες $\text{LaNiO}_3\text{-}x\text{-}2$**

Για τους καταλύτες $\text{LaNiO}_3\text{-}x\text{-}2$ ακολουθήθηκε η ανωτέρω διαδικασία μέχρι την παρασκευή του gel. Εν συνεχεία το υλικό διασπάρθηκε, θερμάνθηκε σταδιακά, $1^\circ\text{C}/\text{min}$, μέχρι τους 350°C και παρέμεινε εκεί για 2h. Το υλικό που προέκυψε χωρίστηκε σε δύο μέρη και ψήθηκε στους 500°C και στους 600°C αντίστοιχα. Η θέρμανση ήταν σταδιακή και η παραμονή τους στην αντίστοιχη θερμοκρασία έψησης διήρκησε 4h.

5.1.2. Συστήματα La, Ni Υποστηριζόμενα σε Υποστυλωμένο Πηλό

Κατά την παρασκευή των συστημάτων La, Ni υποστηριζόμενων σε υποστυλωμένο πηλό παρασκευάστηκαν δύο σειρές καταλυτών. Ο 8LaNi/AZA-500 και οι xLaNiO₃/AZA-γ. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του ξηρού εμποτισμού όπου ξηρός φορέας αναμειγνύεται με διάλυμα αλάτων των επιθυμητών δραστικών μετάλλων, που αντιστοιχεί στον κενό όγκο των σωματιδίων.

➤ Παρασκευή του 8LaNi/AZA-500

Ο καταλύτης 8LaNi/AZA-500 παρασκευάστηκε με 8 ξηρούς εμποτισμούς του AZA με υδατικά διαλύματα λανθανίου και νικελίου. Η διαδικασία παρασκευής του περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

Κοσκίνισμα	Στο πρώτο στάδιο, με την χρήση κόσκινων, έγινε λήψη φορέα AZA κοκκομετρίας $0.160\text{mm} < d < 0.315\text{mm}$.
Υπολογισμός Διαλυμάτων	Υπολογίστηκε ότι για 5g AZA και την πραγματοποίηση σε αυτόν τεσσάρων (4) εμποτισμών από κάθε διάλυμα απαιτείται η δημιουργία νιτρικών διαλυμάτων των La, Ni συγκέντρωσης 1.32M.
Ξήρανση Ζύγιση φορέα	Αρχικά, ο φορέας AZA ξηράνθηκε επί 24h στους 120°C και αφού ψύχθηκε σε ξηραντήρα ελήφθησαν 5.00g.
Εμποτισμοί	Ο φορέας εμποτιζόταν με 0.99cm^3 εναλλάξ από το κάθε διάλυμα. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις (4) εμποτισμοί από το κάθε διάλυμα, δηλαδή συνολικά έγιναν οκτώ (8) εμποτισμοί.
Ξηράνσεις	Μετά από κάθε εμποτισμό το προκύπτον υλικό ξηραινόταν για 90min στους 120°C και στη συνέχεια ψυχόνταν σε ξηραντήρα. Μετά τον τέταρτο και τον όγδοο εμποτισμό η ξήρανση διήρκησε περίπου 16h.
Έψηση	Το υλικό που προέκυψε θερμάνθηκε σταδιακά μέχρι τους 500°C και παρέμεινε σε αυτή την θερμοκρασία για 1h. Χρόνος ανόδου θερμοκρασίας, από $T_{\text{περ}}$ στους 500°C, 6h και 20min.

➤ **Παρασκευή των $x\text{LaNiO}_3/\text{AZA-}\gamma$**

Οι καταλύτες αυτοί συμβολίζονται $x\text{LaNiO}_3/\text{AZA-}\gamma$ όπου x ο αριθμός των ξηρών εμποτισμών και γ η θερμοκρασία έψησης σε °C. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τους εμποτισμούς του φορέα ήταν μέρος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των αμιγών περοβσκιτών LaNiO_3 (§5.1.1).

Η διαδικασία παρασκευής τους περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

Κοσκίνισμα	Στο πρώτο στάδιο, με την χρήση κόσκινων, έγινε λήψη φορέα AZA κοκκομετρίας $0.160\text{mm} < d < 0.315\text{mm}$.
Υπολογισμός εμποτισμών	Αφού υπολογίστηκε η περιεκτικότητα του διαλύματος σε La και Ni και μετρήθηκε η πυκνότητα του, υπολογίστηκαν οι απαιτούμενοι εμποτισμοί για την επίτευξη της επιθυμητής περιεκτικότητας σε La και Ni στον AZA. Μόνο ο $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-600}$ παρασκευάστηκε με καινούργιο διάλυμα La, Ni με διαφορετική πυκνότητα (§6.4, Πίνακας 6.4-1).
Ξήρανση Ζύγιση φορέα	Αρχικά, ο AZA ξηράνθηκε επί 75min στους 120°C και αφού ψύχθηκε σε ξηραντήρα ελήφθησαν 5.00g.
Εμποτισμοί	Ο εμποτισμός του φορέα γινόταν με 0.99cm^3 διαλύματος. Πριν από τον τέταρτο εμποτισμό αφαιρέθηκαν 0.60g από το υλικό που είχε προκύψει, με αποτέλεσμα στη συνέχεια ο φορέας να εμποτίζεται με 0.88cm^3 διαλύματος. Ομοίως, πριν τον όγδοο αφαιρέθηκε 1.00g και οι επόμενοι εμποτισμοί έγιναν με 0.71cm^3 διαλύματος.
Ξηράνσεις	Μετά από κάθε εμποτισμό το προκύπτον υλικό ξηραινόταν για 75min στους 120°C και στη συνέχεια ψυχόταν σε ξηραντήρα. Μετά τον τρίτο και τον έβδομο εμποτισμό η ξήρανση διήρκεσε περίπου 15h.
Εψήσεις	Το υλικό που προέκυψε καθώς και τα υλικά που αφαιρέθηκαν μετά τον τρίτο και τον έβδομο εμποτισμό θερμάνθηκαν σταδιακά μέχρι τους 500°C και παρέμειναν σε αυτή την θερμοκρασία για 1h σύμφωνα με το ανωτέρω θερμοκρασιακό πρόγραμμα, εκτός του $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-600}$ που θερμάνθηκε μέχρι στους 600°C και παρέμεινε εκεί για 4h.

5.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Ni/AI-PILC

Για την παρασκευή των τριών σειρών καταλυτικών συστημάτων υποστηριζόμενου Ni, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του ξηρού εμποτισμού. Οι καταλύτες διαφοροποιούνταν ως προς το χρησιμοποιούμενο φορέα, τη φόρτωση Ni και την προεπεξεργασία του φορέα.

5.2.1. Καταλυτικά Συστήματα Ni σε Υποστρωμένο Μοντοριλλονίτη

➤ Καταλύτες xNi/AZA

Η πρώτη σειρά καταλυτών συμβολίζεται ως xNiAZA, όπου το x δηλώνει την ονομαστική φόρτωση Ni των καταλυτών x=2, 4, 6, 8, 12, 18, 24 %κ.β. Ni.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή τους περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

Φορέας	Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε ο AZA.
Κοσκίνισμα	Στο πρώτο στάδιο, με την χρήση κόσκινων, έγινε λήψη φορέα κοκκομετρίας $0.160\text{mm} < d < 0.315\text{mm}$.
Υπολογισμός Διαλύματος	Υπολογίστηκε ότι για 2g AZA και για την εισαγωγή 2 %κ.β. Ni ανά εμποτισμό, απαιτείται η δημιουργία υδατικού διαλύματος άλατος νιτρικού νικελίου ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka +98%), συγκέντρωσης 2.64M. Υπολογίστηκε ότι για 5.00g AZA και για την εισαγωγή 2 %κ.β. Ni ανά εμποτισμό απαιτείται αντίστοιχο διάλυμα, συγκέντρωσης 1.76M.
Ξήρανση Ζύγιση φορέα	Αρχικά, ο AZA ξηράνθηκε επί περίπου 24h, στους 120°C, και αφού ψύχθηκε σε ξηραντήρα ελήφθησαν μέρη του προς εμποτισμό.

Εμποτισμοί	<p>2.00g του φορέα εμποτιζόταν με 0.40 cm³ από το διάλυμα 2.64M. Πραγματοποιήθηκαν δύο (2) εμποτισμοί για τον 6Ni/AZA και οκτώ (8) για τον 24Ni/AZA.</p> <p>5.00g του φορέα εμποτιζόνταν με 0.99 cm³ από το διάλυμα 1.76M. Πραγματοποιήθηκαν 1, 2, 4, 6, 9 εμποτισμοί για τους καταλύτες 2NiAZA, 4NiAZA, 8NiAZA, 12NiAZA και 18NiAZA αντίστοιχα.</p>
Ξηράνσεις	<p>Μετά από κάθε εμποτισμό το προκύπτον υλικό ξηραινόταν για 90min στους 120°C και στη συνέχεια ψυχόταν σε ξηραντήρα.</p>
Έψηση	<p>Τα υλικά που προέκυψαν θερμάνθηκαν σταδιακά μέχρι τους 450°C, με χρόνο ανόδου θερμοκρασίας από Τπερ: 5h και 20min και παρέμειναν σε αυτή την θερμοκρασία για 1h.</p> <p>Οι καταλύτες 12NiAZA και 18NiAZA ψήθηκαν δύο φορές: μία μετά τον 4ο εμποτισμό, και μία όταν ολοκληρώθηκαν οι εμποτισμοί.</p>

➤ **Καταλύτες Alie-xNi/AZA**

Για την παρασκευή της δεύτερης σειράς καταλυτών, Alie-xNiAZA x=2, 4, 8, 12, 18 %κ.β. Ni, ο υποστυλωμένος πηλός AZA αρχικά ιονανταλλάχθηκε με Al⁺³ σε υδατικό διάλυμα AlCl₃ 2M επί 30min, στη συνέχεια εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου πριν να γίνουν οι εμποτισμοί με το διάλυμα νικελίου.

➤ **Καταλύτες Alie-xNi/ZenithN**

Η τρίτη σειρά συμβολιζόμενη ως Alie-xNiZenithN, x=4, 6, 8 %κ.β. Ni, παρασκευάσθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τους Alie-xNiAZA. Σε αυτούς τους καταλύτες ο φορέας ήταν ο πρόδρομος πηλός, μοντμοριλλονίτης ZenithN, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του AZA.

Εκτός των τριών σειρών καταλυτών παρασκευάστηκαν τρεις ακόμα καταλύτες με τους ακόλουθους τρόπους: Για τον **C/Alie-2NiAZA**, ο ιονανταλλαγμένος με Al^{+3} φορέας AZA ψήθηκε στους $450^{\circ}C$ πριν την φόρτωση με Ni. Ο **Alie-2NiA_{0.5}ZA** και ο **4NiDAZA** παρασκευάστηκαν τροποποιώντας τη διαδικασία παρασκευής του AZA. Ειδικότερα, στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε λόγος Al/OH ίσος με 0.5 (φορέας A_{0.5}ZA), ενώ στη δεύτερη περίπτωση το δείγμα ξηράνθηκε στους $350^{\circ}C$ μετά την διαδικασία υποσύλωσης (φορέας D350ZA500).

Όλοι οι καταλύτες ψήθηκαν στους $450^{\circ}C$ σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που περιγράφεται για τους xNiAZA.

5.2.2. Καταλυτικά Συστήματα Ni σε Υποστυλωμένο Σαπονίτη

➤ *Καταλύτες xNi/ATOS*

Η πρώτη σειρά καταλυτών συμβολίζεται ως xNiATOS, όπου το x δηλώνει την ονομαστική φόρτωση Ni των καταλυτών $x=2.1, 4.2, 8.4, 12.6, 18.9$ %κ.β. Ni.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή τους περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

Φορέας	Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε ο ATOS.
Κοσκίνισμα	Στο πρώτο στάδιο, με την χρήση κόσκινων, έγινε λήψη φορέα κοκκομετρίας $0.160\text{mm} < d < 0.315\text{mm}$.
Υπολογισμός Διαλύματος	Υπολογίστηκε ότι για ποσότητα 3.00g φορέα ATOS, με χρήση ήδη παρασκευασμένου υδατικού διαλύματος άλατος νιτρικού νικελίου ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Fluka +98%) συγκέντρωσης 1.32M (§5.1.2), ανά εμποτισμό εισάγεται 2.1 %κ.β. Ni.
Ξήρανση Ζύγιση φορέα	Αρχικά, ο ATOS υπέστη ξήρανση επί 24h στους $120^{\circ}C$ και αφού ψύχθηκε σε ξηραντήρα ελήφθησαν τα δείγματα των 3.00g για την παρασκευή κάθε καταλύτη.

Εμποτισμοί	Ο κάθε φορέας εμποτιζόταν με 0.831cm^3 του ανωτέρω διαλύματος. Πραγματοποιήθηκαν 1, 2, 4, 6 και 9 εμποτισμοί για τους καταλύτες 2.1NiATOS, 4.2NiATOS, 8.4NiATOS, 12.6NiATOS και 18.9NiATOS αντίστοιχα.
Ξηράνσεις	Μετά από κάθε εμποτισμό το προκύπτον υλικό ξηραινόταν για 90min στους 120°C και στη συνέχεια ψυχόταν σε ξηραντήρα.
Έψηση	Τα υλικά που προέκυψαν θερμάνθηκαν σταδιακά μέχρι τους 450°C , με χρόνο ανόδου θερμοκρασίας από $T_{\text{περ}}$: 5h και 20min και παρέμειναν σε αυτή την θερμοκρασία για 1h.

➤ **Καταλύτες xPas-4.2NiATOS**

Για την παρασκευή δεύτερης σειράς καταλυτών συμβολιζομένων ως xPas-4.2NiATOS, $x=0.10, 0.25, 0.45, 0.89, 1.00$, υδατικό αιώρημα του καταλύτη 4.2NiATOS επεξεργάστηκε με διάφορες ποσότητες διαλύματος KOH 0.1N. Στη συνέχεια, ο καταλύτης επλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Το $x=1$ αντιστοιχεί σε υλικό που παρασκευάστηκε με επεξεργασία 2.14g από 4.2NiATOS με 22ml KOH διαλύματος 0.1N, ενώ οι άλλοι αριθμοί αντιστοιχούν σε υλικά που επεξεργάστηκαν με ποσότητες KOH ανάλογες αυτού όπου το x ισούται με μονάδα.

➤ **Καταλύτες 4.2Ni-xPasATOS**

Η τρίτη σειρά καταλυτών που συμβολίζεται ως 4.2Ni-xPasATOS, $x=0.25, 0.50, 1.00$ παρασκευάστηκε ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε για τους καταλύτες xPas-4.2NiATOS. Εντούτοις, για την παρασκευή αυτής της σειράς καταλυτών ο ATOS επεξεργάστηκε με διάλυμα KOH πριν τον εμπλουτισμό του με το διάλυμα Ni.

Εκτός των τριών σειρών καταλυτών παρασκευάστηκαν δύο ακόμα με τους ακόλουθους τρόπους: Ο **4.4NiAZATOS** είναι 1:1 κ.β. μείγμα μοντμοριλονίτη και σαπωνίτη υποστυλωμένο με κολόνες Al_2O_3 . Το υποστηλωμένο υλικό που επιτεύχθηκε φορτώθηκε με ξηρό εμποτισμό με 4.4 %κ.β. Ni. Ο καταλύτης

4.2NiM.E.-ATOS παρασκευάστηκε με επεξεργασία του ATOS με πολυφωσφορικό υδατικό διάλυμα πριν την φόρτωση Ni. Ειδικότερα, 5g αιώρημα ATOS αναδεύτηκαν για 4h σε 1 %κ.β. διάλυμα Calgon, εμπορικά διαθέσιμο. Το Calgon περιέχει, μεταξύ άλλων, άλατα φωσφόρου, μεταφωσφορικό νάτριο sodium hexametaphosphate (NaPO_3)₆ και sodium tripoly-phosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Στη συνέχεια το υλικό διηθήθηκε, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Τελικά, φορτώθηκε με 4.2 %κ.β. Ni.

Όλοι οι καταλύτες ψήθηκαν στους 450°C σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που περιγράφεται για τους xNiATOS.

5.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Ni/Si-PILC

5.3.1. Καταλύτες Ni/SiZA-x

Τα στάδια παρασκευής των καταλυτών περιελάμβαναν κατ' αρχήν την παρασκευή αιωρήματος πηλού μοντμοριλλονίτη Zenith N με ανάμειξη του με νερό. Στη συνέχεια έγινε η παρασκευή του διαλύματος υποστύλωσης με ανάμειξη της οργανικής ένωσης (3-αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλάνιο, APTEOS [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$] [*§1.6, Szabo et al (1998)*] με μεθυλική αλκοόλη και ποσότητα ένυδρου νιτρικού νικελίου [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka +98%]. Τέλος, το αιώρημα του πηλού προστίθετο στο διάλυμα υποστύλωσης. Με διήθηση και ξήρανση προέκυπτε το τελικό προϊόν.

Έγιναν δύο παρασκευές καταλυτών που συμβολίζονται **Ni/SiZA-x**, όπου x δηλώνει την ποσότητα σε g του μοντμοριλλονίτη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του καταλύτη, $x = 5, 15$.

Δεδομένου ότι οι υποστυλωμένοι πηλοί μελετούνται ήδη ως προς την παραγωγή καταλυτικών φορέων υπό μορφή μονολίθων υψηλής ειδικής επιφάνειας με καλές μηχανικές ιδιότητες και διατήρηση των χαρακτηριστικών των PILC [*Mohino et al (2005)*], οι καταλύτες της σειράς **Ni/SiZA-x** παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν επίσης υπό μορφή εκβόλων διαφόρων διαμέτρων.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των **Ni/SiZA-x** περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

Αιώρημα Πηλού	Παρασκευή 1 %κ.β. αιωρήματος πηλού Zenith-N σε απιονισμένο νερό. Παραμονή του αιωρήματος υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα περίπου 1 h έως ότου το αιώρημα γίνει ομοιογενές.
Διάλυμα Υποσύλωσης	Ανάμειξη ένυδρου νιτρικού νικελίου, μεθανόλης και APTEOS σε αναλογίες $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{MeOH} : \text{APTEOS} = 1 : 2.3 : 4.57$. Η ανάμειξη γίνεται υπό ανάδευση έως τη δημιουργία διαυγούς διαλύματος.
Υποσύλωση	Στο αιώρημα πηλού προστίθεται υπό ανάδευση το διάλυμα υποσύλωσης. Ο λόγος $[\text{APTEOS}]/[\text{Zenith-N}]$ ήταν ίσος με οκτώ. Παραμονή υπό ανάδευση για 30 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
Υδρόλυση	Το αιώρημα αφήνεται υπό ηρεμία να υδρολυθεί για χρονικό διάστημα 24 – 48 h. Ο πηλός καθιζάνει ενώ το υπερκείμενο αποχύνεται. Ακολουθεί διήθηση του υποστυλωμένου πηλού.
Ξήρανση - Παρασκευή Εκβόλων	Η πάστα του υποστυλωμένου πηλού αφήνεται για χρονικό διάστημα 24 – 48 h σε συνθήκες περιβάλλοντος και ακολουθεί παρασκευή εκβόλων δύο διαμέτρων. Τα έκβολα ξηραίνονται είτε σε συνθήκες περιβάλλοντος, είτε στους 60°C για 1 hr και στους 115°C για 1 hr και 30 min.
Έψηση	Ακολουθείται το εξής θερμοκρασιακό πρόγραμμα: Αύξηση της θερμοκρασίας έψησης από $T_{\text{περ}}$ στους 550°C με ρυθμό 1°C/min. Παραμονή στους 550°C για μία 5h.

Ποσοτικά δεδομένα για την παρασκευή των **Ni/SiZA-x** δίνονται στον Πίνακα 5.3-1 παρακάτω:

Πίνακας 5.3—1

Δεδομένα παρασκευής Ni/SiZA-x

Si-PILC	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)	M4 (g)	DRT1 (h)	DRT2 (h)
Ni/SiZA-5	5	40	8.76	20.14	-	216
Ni/SiZA-15	15	120	26.27	60.4	1, 1.5	-

M1: Μάζα αρχικού αργίλου, M2: Μάζα οργανικής ένωσης APTEOS, M3: Μάζα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M4: Μάζα MeOH , DRT1: Χρόνος ξήρασης στους 60°C και 115°C , DRT2: Χρόνος ξήρασης σε συνθήκες περιβάλλοντος.

5.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Ni ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥΣ ΦΟΡΕΙΣ

Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν δύο καταλύτες Ni, με τυπική φόρτιση περί το 4 %κ.β., υποστηριζόμενοι σε εμπορικούς φορείς, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και Vycor glass.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή τους περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

➤ Καταλύτης 4.1NiVycor

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

Φορέας | Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε Vycor glass που μας προμήθευσε το Ελληνικό Κέντρο Ερευνών Τσιμέντου (EKET), ($\text{SSA} = 250 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{πορώδες} = 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Θρυματισμός - Κοσκίνισμα | Στο πρώτο στάδιο, θρυμματίστηκε το δισκίο και με την χρήση κόσκινων έγινε λήψη φορέα κοκκομετρίας $0.160\text{mm} < d < 0.315\text{mm}$.

Υπολογισμός Διαλύματος	Υπολογίστηκε ότι για ποσότητα 1.25g φορέα Vycor, με χρήση ήδη παρασκευασμένου υδατικού διαλύματος άλατος νιτρικού νικελίου ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka +98%) συγκέντρωσης 0.85M, ανά εμποτισμό εισάγεται 1.4 %κ.β. Ni.
Έψηση Ζύγιση φορέα	Αρχικά, το Vycor υπέστη έψηση επί 1h στους 500°C και αφού ψύχθηκε σε ξηραντήρα λήφθηκε το δείγμα για την παρασκευή του καταλύτη.
Εμποτισμοί	Ο φορέας εμποτιζόταν με 0.35cm ³ του ανωτέρω διαλύματος. Πραγματοποιήθηκαν τρεις εμποτισμοί.
Ξηράνσεις	Μετά από κάθε εμποτισμό το προκύπτον υλικό ξηραινόταν για 90min στους 120°C και στη συνέχεια ψυχόταν σε ξηραντήρα.
Έψηση	Τέλος, θερμάνθηκε σταδιακά μέχρι τους 450°C, με χρόνο ανόδου θερμοκρασίας από $T_{\text{περ}}$: 5h και 20min και παρέμεινε σε αυτή την θερμοκρασία για 1h.

➤ **Καταλύτης 4.3NiAl₂O₃**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

Φορέας	Ως φορέας χρησιμοποιήθηκε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (πορώδες = 0.83 cm ³ /g).
Κοσκίνισμα	Στο πρώτο στάδιο, με την χρήση κόσκινων έγινε λήψη φορέα κοκκομετρίας 0.160mm<d<0.315mm.
Υπολογισμός Διαλύματος	Υπολογίστηκε ότι για ποσότητα 1.40g φορέα Al_2O_3 , με χρήση ήδη παρασκευασμένου υδατικού διαλύματος άλατος νιτρικού νικελίου ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka +98%) συγκέντρωσης 0.85M, ανά εμποτισμό εισάγεται 4.3 %κ.β. Ni.

Έψηση Ζύγιση φορέα	Αρχικά, η Al_2O_3 υπέστη ξήρανση επί 24h στους $120^\circ C$ και αφού ψύχθηκε σε ξηραντήρα λήφθηκε το δείγμα για την παρασκευή του καταλύτη.
Εμποτισμός	Ο φορέας εμποτίστηκε με $1.45cm^3$ του ανωτέρω διαλύματος. Πραγματοποιήθηκε ένας εμποτισμός.
Ξήρανση	Το προκύπτον υλικό παρέμεινε για 90min στους $120^\circ C$ και στη συνέχεια ψύχθηκε σε ξηραντήρα.
Έψηση	Τέλος, θερμάνθηκε σταδιακά μέχρι τους $450^\circ C$, με χρόνο ανόδου θερμοκρασίας από $T_{περ}$: 5h και 20min και παρέμεινε σε αυτή την θερμοκρασία για 1h.

6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΕΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Στα πλαίσια της διατριβής, ο χαρακτηρισμός των φορέων και των παρασκευασθέντων καταλυτικών συστημάτων έγινε ως προς την ειδική επιφάνειά τους και ως προς την κρυσταλλογραφική δομή τους. Εντούτοις, για τις πιλοτικές παρασκευές των φορέων AZA και ATOS περαιτέρω χαρακτηρισμοί ήταν διαθέσιμοι (§7.1), καθώς ήταν υλικά αναφοράς σε Ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα (CEA-PLS BREU-CT91-0462).

Στο καταλυτικό σύστημα Ni/SiZA όπου οι επιμέρους καταλύτες μορφοποιήθηκαν και σε έκβολα, εκτιμήθηκε επίσης η φαινόμενη πυκνότητά τους καθώς και ο κενός όγκος τους, δηλαδή ο όγκος των πόρων τους.

Αναλυτικότερα, ο χαρακτηρισμός των υλικών περιελάμβανε τις κάτωθι διαδικασίες και όργανα:

➤ **Ειδική επιφάνεια**

Η ειδική επιφάνεια όλων των παρασκευασθέντων καταλυτών μετρήθηκε με χρήση της συσκευής Sorptomatic 1800, με προσρόφηση αζώτου σε θερμοκρασία 77K. Πριν τη μέτρηση τα δείγματα υποβάλλονταν σε απαερίωση για τουλάχιστον 12h στους 300°C και σε πίεση 0.05 Torr. Τέλος, η μάζα των δειγμάτων ήταν 0.25-0.30g. Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του στερεού γίνονταν βάσει της θεωρίας Brunauer, Emmett και Teller.

➤ **Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD)**

Η μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής των φορέων και καταλυτών έγινε με τη χρήση της συσκευής Siemens D5000 Diffractometer, με ακτινοβολία CuK α και $\lambda=0.1518$ nm.

➤ **Εκτίμηση Κενού Όγκου Καταλυτικού Σωματιδίου**

Η εκτίμηση του κενού όγκου των σωματιδίων, ή διαφορετικά, του όγκου των πόρων του καταλυτικού σωματιδίου έγινε με βρασμό σε νερό ορισμένης προζυγισμένης ποσότητας του καταλύτη. Στη συνέχεια και ενώ ο αέρας που περιέχονταν στους πόρους απομακρύνονταν κατά το βρασμό, το δείγμα απομακρύνονταν από το λουτρό και ακολουθούσε εξωτερικό στέγνωμα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ακολουθούσε ζύγιση και η αύξηση του βάρους του δείγματος διαιρεμένου με την πυκνότητα του νερού έδινε τον κενό όγκο του καταλυτικού σωματιδίου.

➤ **Εκτίμηση Φαινόμενης Πυκνότητας Σωματιδίου**

Για την εκτίμηση της φαινόμενης πυκνότητας του καταλυτικού σωματιδίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος υδραργύρου. Αρχικά γεμίζεται μια λήκυθος με υδράργυρο και καταγράφεται το βάρος της. Στη συνέχεια στη λήκυθο προστίθενται συγκεκριμένου βάρους σωματίδια καταλύτη. Αφού ο υδράργυρος σε ατμοσφαιρική πίεση δε γεμίζει τους πόρους των καταλυτών, η προσθήκη των σωματιδίων εκτοπίζει ίσο όγκο υδραργύρου με τον όγκο των σωματιδίων. Έτσι η λήκυθος ζυγίζεται εκ νέου και η διαφορά στο βάρος οδηγεί στον υπολογισμό του όγκου υδραργύρου που εκτοπίστηκε και συνεπώς τον όγκο των σωματιδίων. Συνζιάζοντας με το βάρος των σωματιδίων, υπολογίζεται η φαινόμενη πυκνότητά τους.

6.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΕΑ ΑΙ-ΠΙΛC ΜΟΝΤΜΟΡΙΑΛΛΟΝΙΤΗ (ΑΖΑ)

Παρακάτω παρουσιάζεται η χημική ανάλυση του ΑΙ-ΠΙΛC που είχε παραχθεί προγενέστερα της διατριβής σε πιλοτική κλίμακα με την ονομασία ΑΖΑ [Kaloidas et al (1995)] καθώς και του πρόδρομου πηλού μπεντοίτη εμπορικής ονομασίας Zenith-N. Το υπολειπόμενο CEC του ΑΖΑ είναι περίπου 41.2 meq/100g, ενώ το CEC του πρόδρομου πηλού Zenith-N είναι 124 meq/100g.

Πίνακας 6.1—1

Δεδομένα χημικής ανάλυσης. Οξειδία και Απώλεια Πύρωσης (LOI) σε % κ.β.

	ΑΖΑ	Zenith-N
SiO ₂	52.66	56.66
Al ₂ O ₃	27.55	19.32
Fe ₂ O ₃	2.85	4.31
CaO	0.84	3.09
MgO	2.19	3.56
K ₂ O	1.32	1.57
Na ₂ O	0.20	2.39
TiO ₂	0.60	0.79
LOI	12.5	7.32

6.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΕΑ ΑΙ-ΠΙΛC ΣΑΠΟΝΙΤΗ (ΑΤΟΣ)

Η χημική σύσταση του υποστυλωμένου πηλού ΑΤΟΣ που παράχθηκε σε πιλοτική κλίμακα και του πρόδρομου πηλού σαπονίτη Vilcalvaro με την εμπορική ονομασία C27, παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2-1.

Πίνακας 6.2—1

Δεδομένα χημικής ανάλυσης. Οξειδία και Απώλεια Πύρωσης (LOI) σε % κ.β.

	ΑΤΟΣ	Vilcalvaro Saponite (C27)
SiO ₂	54.39	48.87
Al ₂ O ₃	12.81	5.03
Fe ₂ O ₃	1.67	1.52
CaO	0.14	1.80
MgO	22.71	24.09
K ₂ O	0.88	1.00
Na ₂ O	0.21	0.19
TiO ₂	0.26	0.20
LOI	7.37	-

6.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΦΟΡΕΩΝ

Η χημική σύσταση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και του Vycor glass που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.3-1 και 6.3-2.

Πίνακας 6.3—1

Δεδομένα χημικής ανάλυσης. Οξειδία και Απώλεια Πύρωσης (LOI) σε % κ.β

	Al_2O_3	Vycor
SiO_2	0.12	44.23
Al_2O_3	77.00	2.87
Fe_2O_3	0.16	0.17
CaO	0.70	0.13
MgO	0.25	0.06
K_2O	0.02	0.02
Na_2O	0.48	6.31
B_2O_3	-	20.80
Άλλα	-	0.21
LOI	20.03	25.06

6.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ La-Ni/PILC

Το σύνολο των καταλυτών που μελετήθηκαν δίνονται στον Πίνακα 6.4-1 ενώ παρουσιάζονται επίσης η ονομαστική περιεκτικότητα τους σε Ni και οι ειδικές τους επιφάνειες.

Πίνακας 6.4—1

Χαρακτηρισμός καταλυτών

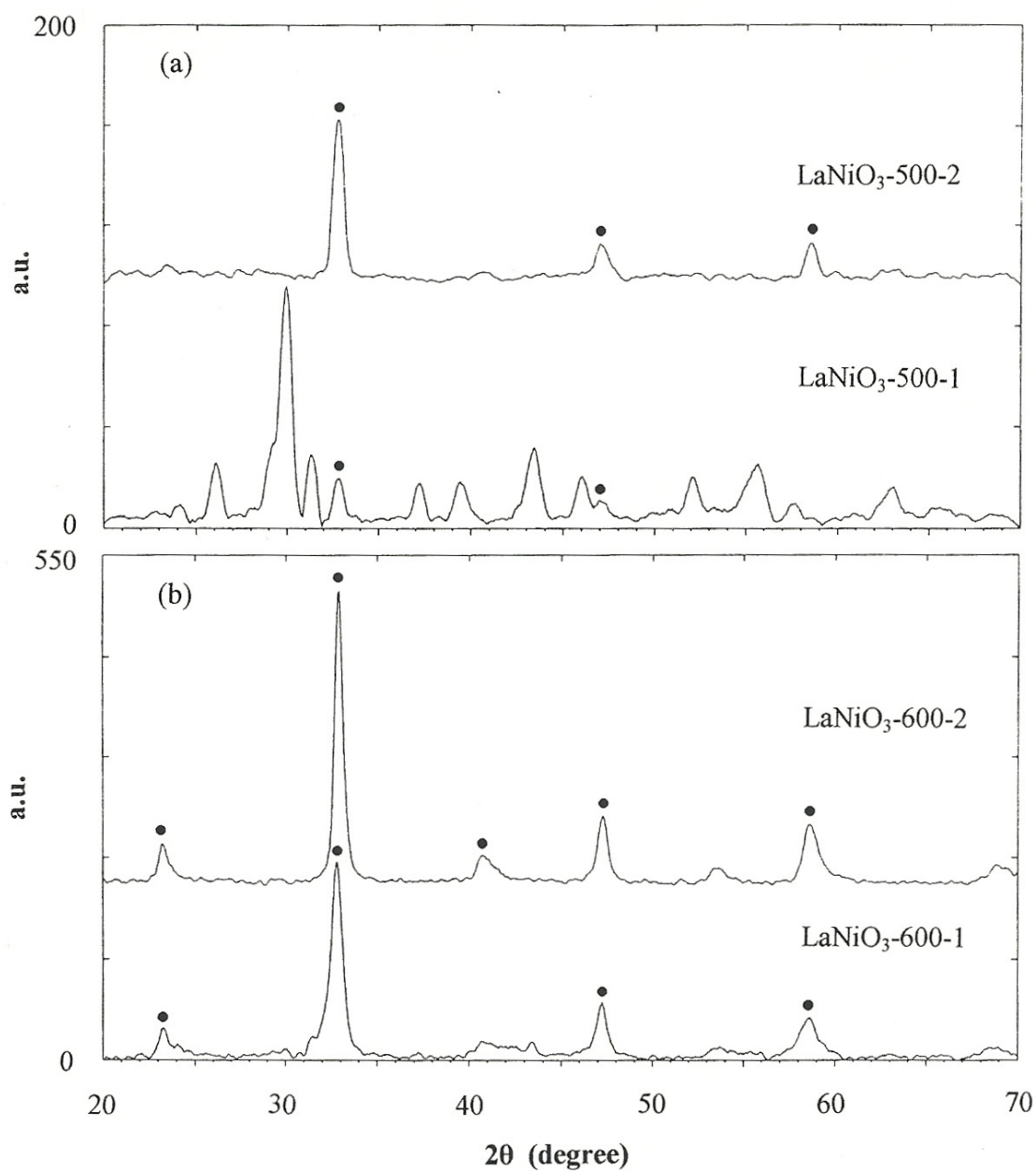
Όνομα Καταλύτη	%κ.β. La	%κ.β. Ni	SSA [$\text{m}^2/\text{g}_{\text{κατ.}}$]
LaNiO ₃ -350-1	56.6	24.0	25
LaNiO ₃ -500-1	56.6	24.0	27
LaNiO ₃ -600-1	56.6	24.0	20
LaNiO ₃ -700-1	56.6	24.0	18
LaNiO ₃ -800-1	56.6	24.0	20
LaNiO ₃ -1000-1	56.6	24.0	8
LaNiO ₃ -500-2	56.6	24.0	27
LaNiO ₃ -600-2	56.6	24.0	17
3LaNiO ₃ /AZA-500	4.4	1.8	174
7LaNiO ₃ /AZA-500	10.2	4.3	155
10LaNiO ₃ /AZA-500	14.6	6.1	142
10LaNiO ₃ /AZA-600	15.3	6.4	99
8LaNi/AZA-500	14.0	6.0	107
LaNiZA	14.0	6.0	112

Οι δύο σειρές των αμιγών συστημάτων La-Ni παρουσιάζουν ειδικές επιφάνειες $SSA = 22 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$, σε συμφωνία και με τιμές SSA στη βιβλιογραφία [Kivana et al (1997)], ενώ μόνη εξαίρεση αποτελεί ο $\text{LaNiO}_3\text{-1000-1}$ με την μικρότερη ειδική επιφάνεια $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε συσσωμάτωση του καταλύτη κατά την έψησή του στους 1000°C . Όλοι οι καταλύτες οι υποστηριζόμενοι σε AZA έχουν ειδική επιφάνεια τουλάχιστον $99 \text{ m}^2/\text{g}$. Στους καταλύτες $x\text{LaNiO}_3/\text{AZA-}\gamma$ η αύξηση της φόρτωσης Ni και La έχει αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής τους επιφάνειας. Μειωμένη ειδική επιφάνεια παρουσιάζει και ο $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA}$ με έψηση στους 600°C εξαιτίας της μερικής κατάρρευσης της δομής του AZA. Επιπλέον, οι $8\text{LaNi}/\text{AZA-500}$ και LaNiZA έχουν περίπου $30 \text{ m}^2/\text{g}$ μικρότερη ειδική επιφάνεια από τον $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$ παρόλο που έχουν την ίδια φόρτωση και θερμοκρασία έψησης.

Στο Σχ.6.4-1, παρουσιάζονται τυπικά ακτινογραφήματα ακτινών X των αμιγών συστημάτων La-Ni.

Μελέτη αυτών υποδεικνύει τον σχηματισμό περοβσκιτικής φάσης κατά την έψηση των καταλυτών. Η εξέλιξη της περοβσκιτικής δομής εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία έψησης όσο και από το τρόπο παρασκευής. Στην πρώτη σειρά καταλυτών, $\text{LaNiO}_3\text{-x-1}$, η LaNiO_3 περοβσκιτική φάση μόλις και αρχίζει να εμφανίζεται με έψηση στους 500°C , ενώ είναι η επικρατέστερη σε θερμοκρασίες έψησης 600 , 700 και 800°C . Στους 800°C και άλλες φάσης εκτός της περοβσκιτικής LaNiO_3 αρχίζουν να εμφανίζονται ξανά ενώ στους 1000°C η περοβσκιτική φάση μόλις να μπορεί να ανιχνευτεί. Στον καταλύτη $\text{LaNiO}_3\text{-500-2}$ η φάση LaNiO_3 μόλις έχει αρχίσει να εμφανίζεται και σε αντίθεση με τον $\text{LaNiO}_3\text{-500-1}$ είναι η μόνη φάση που ανιχνεύεται (Σχ.6.4-1α). Εντούτοις, μετά την έψηση στους 600°C , η δομή των $\text{LaNiO}_3\text{-600-1}$ και $\text{LaNiO}_3\text{-600-2}$ εμφανίζεται η ίδια με μόνο μια μικρή διαφορά στη σχετική ένταση των XRD κορυφών (Σχ.6.4-1β).

Σε όλα τα άλλα υλικά που παρασκευάσθηκαν δεν παρατηρήθηκε περοβσκιτική φάση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σχετικά μικρή θερμοκρασία έψησης, 500°C , των LaNiZA και των συστημάτων των υποστηριζόμενων σε AZA καθώς και στον περιορισμένο χώρο μεταξύ των φύλλων του πηλού γεγονός που εμποδίζουν τον σχηματισμό της LaNiO_3 περοβσκιτικής φάσης [Σκαρίμπας (1992)]. Στον $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-600}$ η LaNiO_3 φάση μόλις υποδεικνύεται από την ύπαρξη μιας μικρής κορυφής σε $d=2.722 \text{ \AA}$. Εντούτοις, σε αυτή τη θερμοκρασία έψησης η μικροδομή του υποστυλωμένου πηλού έχει μερικώς καταρρεύσει όπως υποδεικνύεται από τη μειωμένη του ειδική επιφάνεια (Πίνακας 6.4-1).



Σχήμα 6.4—1

(α) Ακτινογραφήματα ακτίνων Χ και για τις δύο σειρές αμιγών καταλυτικών συστημάτων La-Ni με θερμοκρασία έψησης 500°C, **(β)** Ακτινογραφήματα ακτίνων Χ και για τις δύο σειρές αμιγών καταλυτικών συστημάτων La-Ni με θερμοκρασία έψησης 600°C. Οι τελείες αντιστοιχούν στις κορυφές που υποδεικνύουν στην LaNiO₃ περοβσκιτική φάση.

6.5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Ni/Al-PILC

6.5.1. Καταλυτικά Συστήματα Ni σε Υποσυλωμένο Μοντμοριλλονίτη

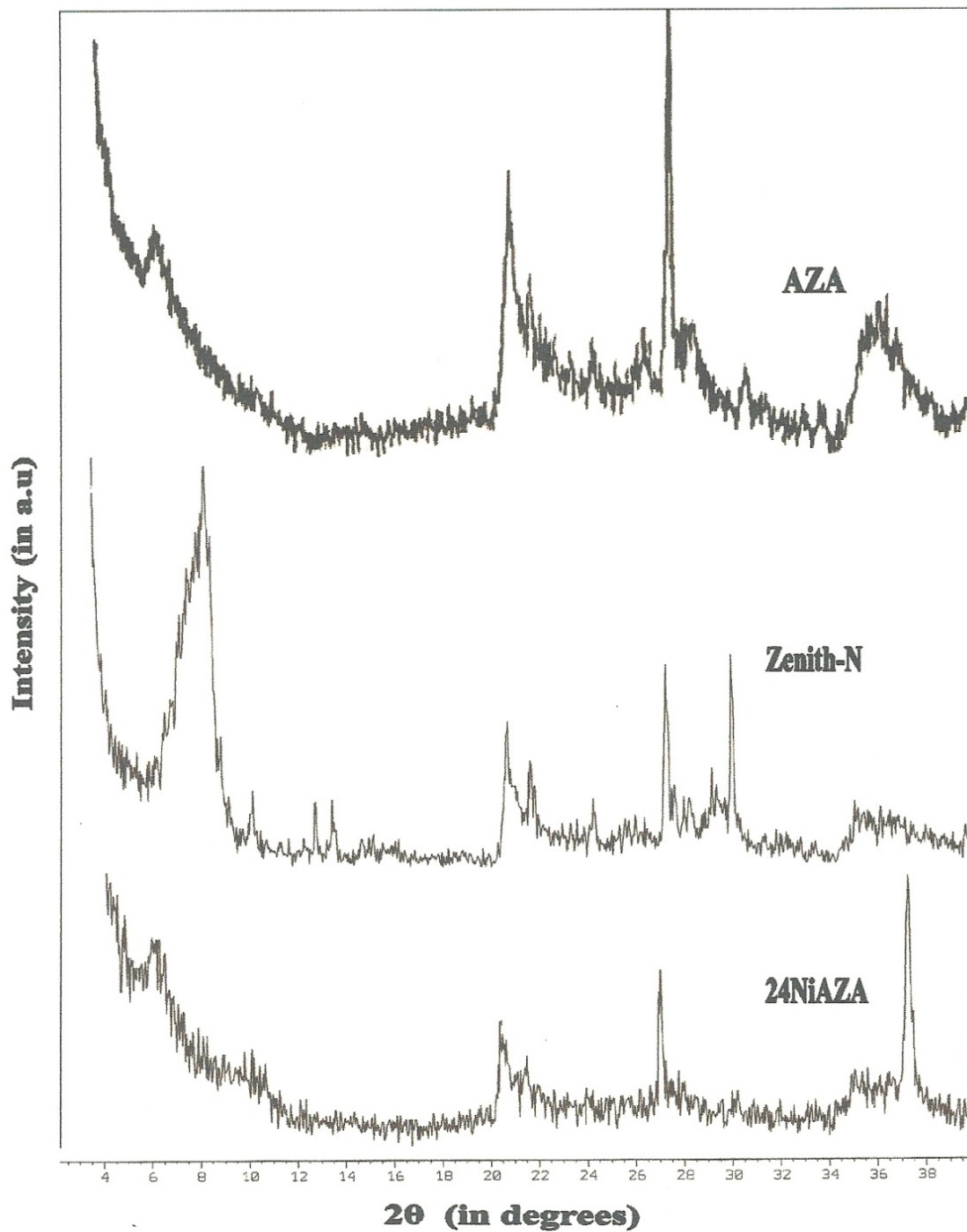
Στον Πίνακα 6.5-1 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες Ni και οι ειδικές επιφάνειες όλων των καταλυτών και των φορέων αυτής της κατηγορίας.

Πίνακας 6.5—1

Οι περιεκτικότητες σε Ni και οι ειδικές επιφάνειες των καταλυτών και των φορέων.

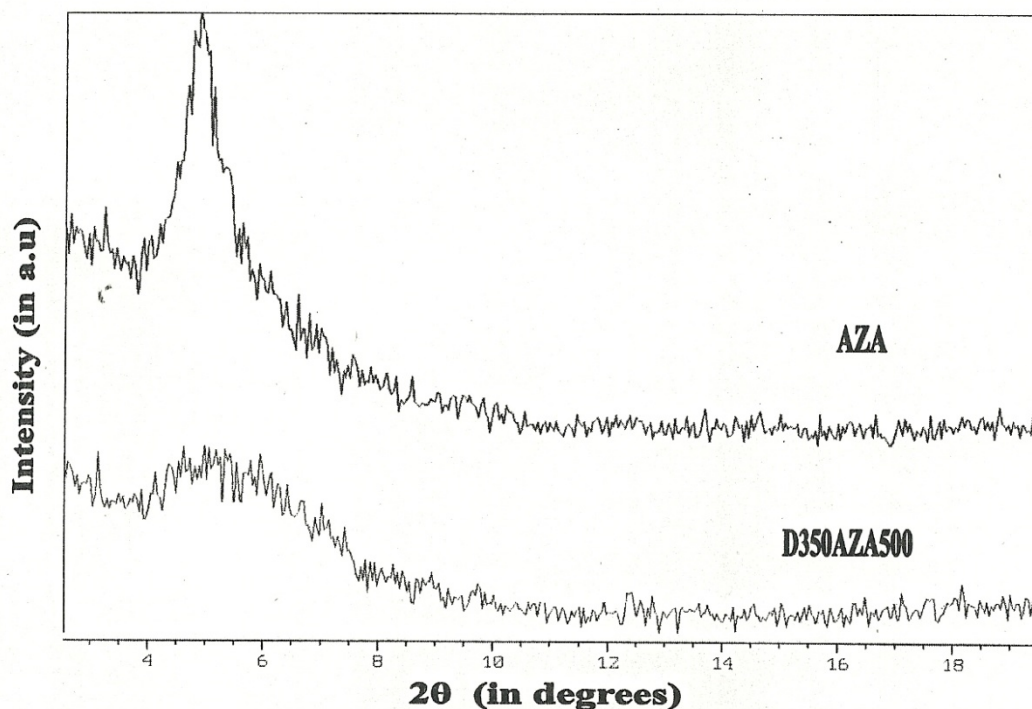
Όνομα Καταλύτη	%κ.β.Ni	SSA [m ² /g _{κατ.}]
Zenith-N	-	44
AZA	-	225 ± 10
2NiAZA	2	198
4NiAZA	4	185
6NiAZA	6	190
8NiAZA	8	174
12NiAZA	12	162
18NiAZA	18	146
24NiAZA	24	134
Alie-2NiAZA	2	180
Alie-4NiAZA	4	-
Alie-8NiAZA	8	174
Alie-12NiAZA	12	146
Alie-18NiAZA	18	129
Alie-4NiZ	4	46
Alie-6NiZ	6	45
Alie-8NiZ	8	45
Alie-2NiA0.5ZA	2	51
4NiDAZA	4	89

Στο Σχ.6.5-1 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα ακτινών X του AZA, του αρχικού πηλού Zenith-N καθώς και του καταλύτη με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ni, 24NiAZA. Στο Σχ.6.5-2 συγκρίνονται τα ακτινογραφήματα ακτινών X του AZA και του τροποποιημένου υποσυλωμένου πηλού D350AZA500.



Σχήμα 6.5—1

Ακτινογραφήματα ακτίνων Χ για τους φορείς και τους καταλύτες με την υψηλότερη περιεκτικότητα Ni.



Σχήμα 6.5—2

Ακτινογραφήματα ακτίνων X του AZA και του τροποποιημένου υποστρωμένου πηλού D350AZA500

Για τις σειρές των καταλυτών xNiAZA και Alie-xNiAZA που παρασκευάστηκαν, παρατηρείται ότι καθώς η φόρτωση Ni αυξάνει, οι ειδικές επιφάνειες μειώνονται. Είναι φανερό ότι η εισαγωγή περισσότερου νικελίου στον υποστρωμένο πηλό έχει κατ' αρχήν ως αποτέλεσμα το φράξιμο μέρους του μικροπορώδους, οπότε η ειδική επιφάνεια μειώνεται. Παρατηρείται επίσης ότι οι καταλύτες που έχουν αρχικά ισοανταλλαχθεί με Al^{3+} , Alie-xNiAZA, παρουσιάζουν χαμηλότερη ειδική επιφάνεια από τους καταλύτες xNiAZA που έχουν τη ίδια περιεκτικότητα σε Ni. Ο αρχικός πηλός Zenith-N καθώς και οι καταλύτες Alie-xNiAZA εμφανίζουν την ίδια ειδική επιφάνεια. Αυτό οφείλεται στην πορώδη δομή του πηλού που αποτελείται από μεσο- και μακροπορώδες, το οποίο δεν μπορεί να “κλείσει” από τις ποσότητες Ni που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών Alie-xNiAZA.

Η καλοσηματισμένη κορυφή που παρατηρείται για τον AZA, υποδηλώνει ενδοστρωματική απόσταση d_{001} 18.2 Å. Αφαιρώντας το πάχος του φύλλου μοντμοριλλονίτη (9.6 Å) από την απόσταση d_{001} , λαμβάνουμε το μέσο ύψος της κολόνας και της απόστασης μεταξύ των φύλλων του πηλού να είναι 8.6 Å. Η ενδοστρωματική απόσταση d_{001} του πρόδρομου πηλού Zenith-N είναι λίγο μεγαλύτερη από το πάχος ενός μονού φύλλου. Αυτό οφείλεται στα ένυδρα κατιόντα που υπάρχουν ανάμεσα στα φύλλα. Για τον καταλύτη 24NiAZA δεν παρατηρείται

κορυφή που να αντιστοιχεί σε κρυστάλλους Ni, επιβεβαιώνοντας ότι όλα τα σωματίδια Ni που σχηματίζονται με συσσωμάτωση στην επιφάνεια του υποστυλωμένου πηλού είναι πολύ μικρότερα από 5nm [Gates (1992)].

Στο Σχ.6.5-2 σημειώνεται ότι σε αντίθεση με την καλοσχηματισμένη κορυφή του AZA, που υποδηλώνει καλά υποστυλωμένο υλικό και σχεδόν ομογενές ύψος κολόνων, ένα "πλατώ" παρατηρείται στο ακτινογράφημα του D350AZA500 υποδεικνύοντας ολική κατάρρευση της δομής εξαιτίας της άμεσης ξήρανσης του υλικού στους 350°C. Λήφθηκαν επίσης όλα τα ακτινογραφήματα ακτίνων X των χρησιμοποιημένων καταλυτών τα οποία και παρουσιάζουν πολύ μικρή διαφορά από αυτά των φρέσκων δειγμάτων.

6.5.2. Καταλυτικά Συστήματα Ni σε Υποστυλωμένο Σαπονίτη

Στον Πίνακα 6.5-2 όπου παρουσιάζονται η φόρτιση Ni και οι ειδικές επιφάνειες SSA για όλους τους καταλύτες και τους φορείς αυτής της κατηγορίας, παρατηρείται όπως και στους υποστυλωμένους μοντμοριλλονίτες, ότι καθώς η φόρτιση Ni αυξάνει, η ειδική επιφάνεια των καταλυτών μειώνεται.

Πίνακας 6.5—2

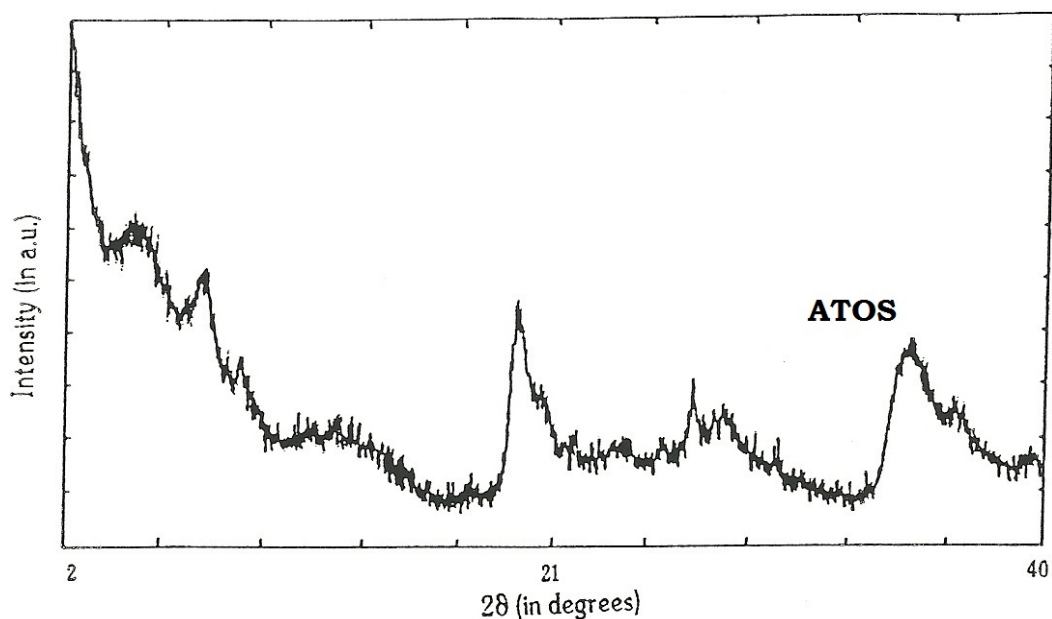
Φορτώσεις Ni και οι ειδικές επιφάνειες των καταλυτών και των φορέων.

Όνομα Καταλύτη	%κ.β.Ni	SSA [m²/g_{κατ.}]
ATOS	-	230 ± 15
AZATOS	-	252
2.1NiATOS	2.1	194
4.2NiATOS	4.2	171
8.4NiATOS	8.4	181
12.6NiATOS	12.6	141
18.9NiATOS	18.9	102
4.4NiAZATOS	4.4	195
4.2NiM.E.-ATOS	4.2	141
Pas-4.2NiATOS	4.2	134
4.2Ni-PasATOS	4.2	155

Είναι φανερό και εδώ ότι η εισαγωγή περισσότερου νικελίου στον υποστυλωμένο σαπονίτη έχει κατ' αρχήν ως αποτέλεσμα το φράξιμο μέρους του μικροπορώδους, οπότε η ειδική επιφάνεια μειώνεται. Παρατηρείται επίσης ότι οι καταλύτες που έχουν παραχθεί τροποποιώντας τον φορέα πηλό όπως οι καταλύτες

4.2NiM.E.-ATOS and 4.2Ni-PasATOS, παρουσιάζουν χαμηλότερη ειδική επιφάνεια από τον καταλύτη 4.2NiATOS ο οποίος έχει την ίδια φόρτιση σε Ni.

Στο Σχ.6.5-3 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα ακτινών X του φορέα ATOS. Η καλοσηματισμένη κορυφή που παρατηρείται δίνει για τον ATOS μια ενδοστρωματική απόσταση d_{001} 18.2 Å. Το ακτινογράφημα υποδηλώνει επίσης ότι το υλικό έχει καλά στοιβαγμένα τα φύλλα πηλού και ένα σχεδόν ομοιόμορφο ύψος κολόνων. Αφαιρώντας το πάχος του φύλλου σαπωνίτη (9.6 Å) από την ενδοστρωματική απόσταση d_{001} , προκύπτει το ύψος των κολόνων 8.6 Å, οι οποίες καθορίζουν και το ύψος του πορώδους που δημιουργείται ανάμεσα στα φύλλα του πηλού.

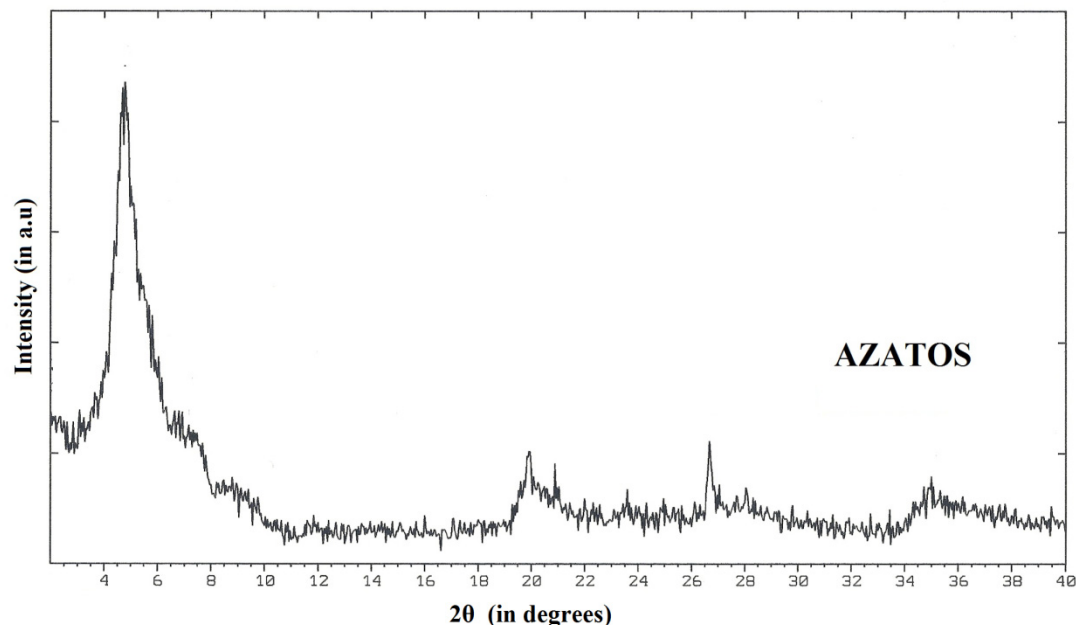


Σχήμα 6.5—3

Ακτινογράφημα ακτινών X του ATOS

Επιπρόσθετα, ο φορέας που προέκυψε από ανάμειξη υποστυλωμένου μοντμοριλλονίτη και σαπωνίτη σε αναλογία 1:1 (AZATOS) καθώς και ο καταλύτης που παρασκευάστηκε από αυτόν, εμφανίζουν σύμφωνα με τον Πίνακα 6.5-2 μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τον ATOS και τους αντίστοιχους καταλύτες που έχουν το ίδιο επίπεδο φόρτισης σε Ni.

Κατά αντιστοιχία και το ακτινογράφημα ακτινών X του AZATOS (Σχ. 6.5-4) παρουσιάζει μια καθαρή και στενή κορυφή που αποδίδει στον AZATOS διαστρωματική απόσταση d_{001} 18.55 Å και συνεπώς ύψος κολόνων σχεδόν 10 Å. Το μικροπορώδες που δημιουργήθηκε με αυτόν τον τρόπο εμφανίζεται πιο καλά τακτοποιημένο από αυτό του ATOS, με ομοιόμορφο το ύψος των κολόνων.



Σχήμα 6.5—4
Ακτινογράφημα ακτίνων Χ του AZATOS

6.6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Ni/Si-PILC

Στον Πίνακα 6.6-1 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες Ni, οι ειδικές επιφάνειες και οι ειδικοί όγκοι μικροπορώδους των καταλυτών αυτής της κατηγορίας.

Πίνακας 6.6—1

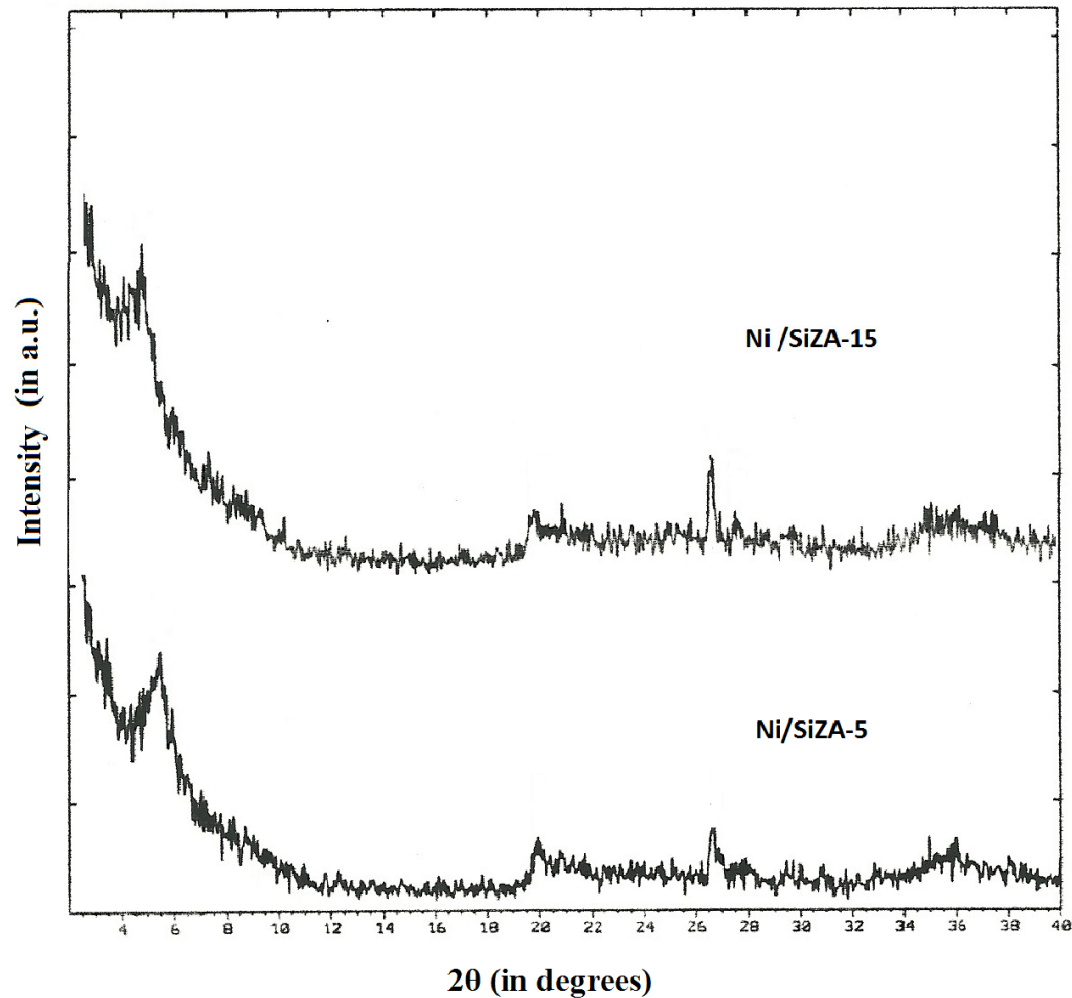
Περιεκτικότητες σε Ni και αποτελέσματα των ποροσιμετριών αζώτου.

Όνομα Καταλύτη	%κ.β.Ni	SSA [$m^2/g_{κατ.}$]	Ειδικός Όγκος Μικροπορώδους [cm^3/g]
Ni/SiZA-5	16.4	232.8	0.137
Ni/SiZA-15	16.4	231.6	0.142

Οι καταλύτες έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε Ni καθώς έχουν την ίδια μεθοδολογία παρασκευής. Η μόνη τροποποίηση αφορά, λόγω των ποσοτήτων που παράχθηκαν, στον τρόπο ξήρανσής τους. Για το λόγο αυτό άλλωστε παρουσιάζουν όπως αναμενόταν και ίδια ειδική επιφάνεια και ίδιο ειδικό όγκο μικροπορώδους.

Στο Σχ.6.6-1 παρουσιάζονται σε παράθεση τα ακτινογραφήματα ακτίνων Χ των καταλυτών. Είναι φανερό ότι ο μοντμοριλλονίτης έχει υποστυλωθεί με τη χρήση του APTEOS δίνοντας κολόνες οξειδίου του πυριτίου. Οι καλοσηματισμένες

κορυφές που παρατηρούνται υποδηλώνουν ότι η απόσταση μεταξύ των αργιλλοπυριτικών φύλλων κυμαίνεται μεταξύ 16.22 Å για τον Ni/SiZA-5 και 18.03 Å για τον Ni/SiZA-15.



Σχήμα 6.6—1
Ακτινογράφηματα ακτίνων Χ των Ni/SiZA-5 και Ni/SiZA-15

Όλα τα παρασκευασμένα έκβολα καταλυτών Ni/SiZA-x χαρακτηρίστηκαν ως προς τον κενό τους όγκο με τη μέθοδο του νερού. Στον Πίνακα 6.6-2 δίνονται τα βάρη των εκβόλων που μετρήθηκαν επί ξηρού, η αύξηση βάρους τους Δm από το νερό στους πόρους τους και ο τελικά υπολογιζόμενος ειδικός όγκος των υλικών V_g .

Πίνακας 6.6—2
Υπολογισμός Ειδικού Όγκου Εκβόλων με τη μέθοδο του νερού

Όνομα Καταλύτη	Βάρος ξηρού Καταλύτη [g]	Δm [g]	Ειδικός Όγκος V_g [cm ³ /g]
Έκβολα μεγάλης διαμέτρου Ni/SiZA-5	0.1729	0.055	0.318
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-5	0.1542	0.041	0.266
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-15	0.0993	0.0138	0.139

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, παρόλο που οι καταλύτες Ni/SiZA-5 και Ni/SiZA-15 έχουν παρασκευαστεί με την ίδια μέθοδο και παρουσιάζουν όπως προαναφέρθηκε παραπλήσια ειδική επιφάνεια και όγκο μικροπορώδους, ως προς το μακροπορώδες φαίνεται να διαφέρουν αρκετά. Ο ειδικός όγκος για τα έκβολα μικρής διαμέτρου των Ni/SiZA-5 και Ni/SiZA-15 διαφέρει σχεδόν κατά 50%. Το γεγονός αυτό αιτιολογείται από τον τρόπο παρασκευής των εκβόλων. Κατά την παρασκευή των εκβόλων Ni/SiZA-15 έγινε καλύτερη απαερίωση με τη σύριγγα, γεγονός που οδήγησε και σε μικρότερο μακροπορώδες από ότι στον Ni/SiZA-5. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι τα διαφορετικής διαμέτρου έκβολα του Ni/SiZA-5 δεν εμφανίζουν σημαντική διαφορά μεταξύ τους ως προς το μακροπορώδες.

Με την μέθοδο υδραργύρου μπορέσαμε να υπολογίσουμε τη φαινόμενη πυκνότητα των εκβόλων που παρασκευάστηκαν. Στον Πίνακα 6.6-3 παρουσιάζονται τα βάρη των εκβόλων που χρησιμοποιήθηκαν, η μεταβολή στο βάρος της ληκύθου καθώς και η υπολογιζόμενη φαινόμενη πυκνότητα των εκβόλων, λαμβάνοντας υπόψη την ειδική πυκνότητα του υδραργύρου (13.546 g/cm^3).

Πίνακας 6.6—3

Υπολογισμός Φαινόμενης Πυκνότητας Εκβόλων με τη μέθοδο υδραργύρου

Όνομα Καταλύτη	Βάρος Καταλύτη [g]	Δm [g]	Φαινόμενη Πυκνότητα ρ_s [g/cm^3]
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-5	0.5055	4.5	1.522
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-15	0.4364	3	1.970

Βάσει των ήδη υπολογισμένων φαινόμενων πυκνοτήτων και ειδικών όγκων, προσδιορίζεται το πορώδες και η πυκνότητα του σκελετού του καταλύτη. Το πορώδες του καταλύτη δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_s = V_g \cdot \rho_s \quad (6.6-1)$$

όπου V_g : ο ειδικός όγκος του καταλύτη και

ρ_s : η φαινόμενη πυκνότητά του.

Η πυκνότητα ρ του υλικού δίνεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{\rho_s}{(1-\varepsilon_s)} \quad (6.6-2)$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6-4.

Πίνακας 6.6—4

Υπολογισμός Πυκνότητας Υλικού

Όνομα Καταλύτη	Πορώδες Καταλύτη ϵ_s	Πυκνότητα Υλικού ρ [g/cm ³]
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-5	0.40	2.557
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-15	0.27	2.713

Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα του υλικού των δύο καταλυτικών εκβόλων είναι περίπου ίδια, γεγονός αναμενόμενο λόγω της ίδιας μεθόδου παρασκευής. Οι βασικές διαφορές των καταλυτικών εκβόλων οφείλονται στο τρόπο μορφοποίησής τους. Βάση αυτής της παρατήρησης, για τον περαιτέρω προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών για τα έκβολα και σωματίδια Ni/SiZA-x όπου δεν έχουμε αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα για τα V_g και ρ_s , θεωρούμε ως πυκνότητα του υλικού ρ τη $\bar{\rho}$ των εκβόλων μικρής διαμέτρου των Ni/SiZA-x, $\bar{\rho} = 2.635 \text{ g/cm}^3$.

Στη συνέχεια, συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 6.6-1 και 6.6-2 καταλήγουμε ότι $\rho_s = \frac{\rho}{1+\rho V_g}$, άρα για τα έκβολα μεγάλης διαμέτρου Ni/SiZA-5, $\rho_s = 1.410 \text{ g/cm}^3$.

Για τον υπολογισμό της ρ_s των μικρών σωματιδίων ($0.160 < d < 0.316 \text{ mm}$) του Ni/SiZA-5, στην παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιούμε το $\bar{\rho}$ και ως V_g το \bar{V}_g του μικροπορώδους τους. Αντίστοιχα, για τα μεγαλύτερα σωματίδια ($0.630 < d < 0.800 \text{ mm}$) ως πυκνότητα του υλικού λαμβάνεται πάλι η $\bar{\rho}$, ενώ για την εκτίμηση του V_g λαμβάνεται το \bar{V}_g των μικροπορώδους των μικρών σωματιδίων Ni/SiZA-5 και αυτού των μικρών εκβόλων του. Στον Πίνακα 6.6-5 παρουσιάζονται συνοψίζοντας τα κύρια δομικά χαρακτηριστικά όλων των μεγεθών των Ni/SiZA-x καταλυτών, που είτε υπολογίσθηκαν είτε προσδιορίστηκαν πειραματικά.

Πίνακας 6.6—5

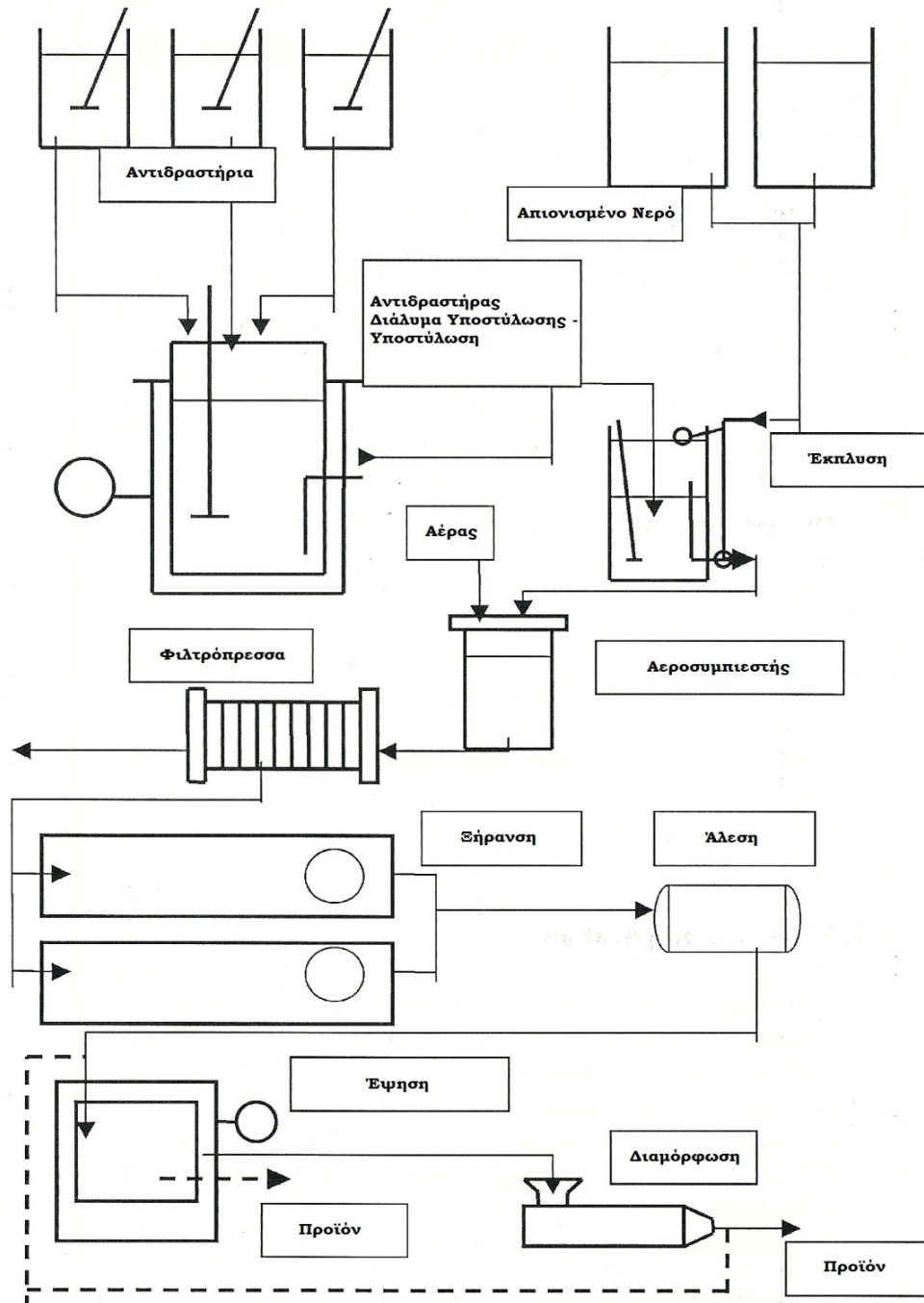
Γεωμετρικά και δομικά χαρακτηριστικά όλων των καταλυτών Ni/SiZA-x

Όνομα καταλύτη	Διαστάσεις (mm)	Ειδικός Όγκος V_g [cm ³ /g]	Φαινόμενη Πυκνότητα ρ_s [g/cm ³]	Πορώδες Καταλύτη ϵ_s
Σωματ. Ni/SiZA-5 και Ni/SiZA-15	0.160 < d < 0.315	0.140	1.920	0.27
Σωματ. Ni/SiZA-5	0.630 < d < 0.800	0.200	1.726	0.34
Έκβολα μεγάλης διαμέτρου Ni/SiZA-5	1.80 × 3.0	0.318	1.410	0.45
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-5	1.36 × 3.0	0.266	1.522	0.40
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-15	1.10 × 2.7	0.139	1.970	0.27

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

7.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΙΛΟΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΩΝ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ

Παρακάτω παρουσιάζεται η διαδικασία παρασκευής υποστυλωμένων πηλών σε πιλοτική κλίμακα [1Kg/batch] σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4.



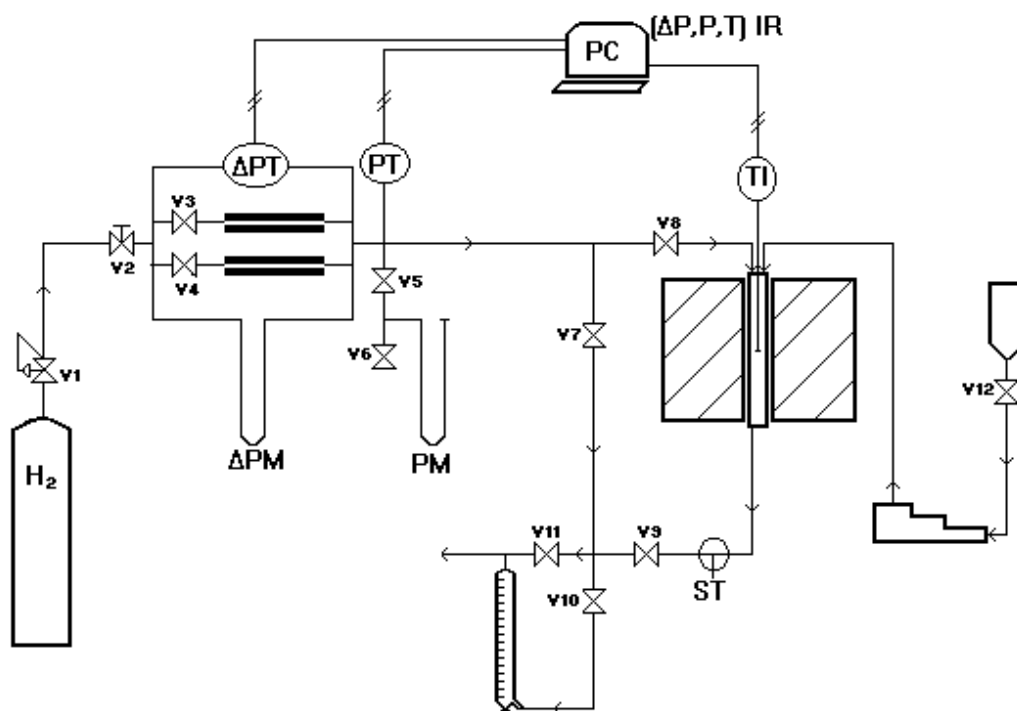
Σχήμα 7.1—1
Διάγραμμα Ροής Πιλοτικής Παρασκευής Υποστυλωμένων Πηλών

7.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

7.2.1. Περιγραφή

Η διάταξη της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στη μέτρηση των ρυθμών αντίδρασης των παρασκευασθέντων καταλυτών και κατασκευάστηκε στο εργαστήριο, παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2-1 και αποτελούνταν από τις ακόλουθες συσκευές και όργανα:

- ✓ Φιάλη H_2
- ✓ Δοχείο τροφοδοσίας βενζολίου
- ✓ Αντιδραστήρας
- ✓ Ηλεκτρικός φούρνος
- ✓ Τριχοειδή μέτρησης παροχών
- ✓ Μανόμετρα τύπου U (H_2O , Hg)
- ✓ Μετρητής παροχής κινητής διεπιφάνειας υγρού-αερίου
- ✓ Αντλία τροφοδοσίας βενζολίου
- ✓ Σύστημα συλλογής δεδομένων και ψηφιακής επεξεργασίας τους



Σχήμα 7.2—1
Πειραματική διάταξη καταλυτικών πειραμάτων

Όπου V1: μειωτήρας πίεσης, V2: ρυθμιστική βάννα, V3- V11: on-off βάννες, ΔΡΜ, ΡΜ:μανόμετρα νερού και υδράργγυρου για μέτρηση ΔΡ και Ρ αντίστοιχα, ST: σημείο δειγματοληψίας

Αναλυτικότερα η πειραματική διάταξη διακρίνονταν στις ακόλουθες συσκευές και όργανα που ήταν απαραίτητα για τις μετρήσεις.

➤ **Αντιδραστήρας**

Ο αντιδραστήρας αποτελούνταν από σωλήνα pyrex με εσωτερική διάμετρο 11mm. Διέθετε εσοχές πάνω στις οποίες στηρίζονταν μεταλλικό - από χαλκό - σύρμα, το οποίο χρησιμοποιούνταν για την στήριξη της καταλυτικής κλίνης και ήταν τοποθετημένος σε φούρνο.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπήρχε υάλινη θερμοθήκη με εξωτερική διάμετρο 6mm και στην οποία εισάγονταν θερμοστοιχείο Chromel-Alumel, το άκρο του οποίου βρισκόταν στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Η τροφοδοσία του βενζολίου (Merck 99.8+%) καθώς και του υδρογόνου γινόταν στην κορυφή του αντιδραστήρα, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εξάτμιση του βενζολίου και ανάμειξη του με το υδρογόνο πριν από την επαφή τους με τον καταλύτη.

Τέλος, η λειτουργία του γινόταν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και θερμοκρασιακό εύρος 70-190°C.

➤ **Φούρνος**

Ο φούρνος ήταν ηλεκτρικός και προγραμματιζόμενος, με δυνατότητα ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας για ελάχιστο μήκος 50mm.

➤ **Αντλία HPLC**

Η αντλία HPLC χρησιμοποιούνταν για την παροχή του βενζολίου και είχε την δυνατότητα παροχής από 0.01ml/s έως 9.99ml/s βενζολίου.

➤ **Σύστημα συλλογής δεδομένων και ψηφιακής επεξεργασίας τους**

Το σύστημα συλλογής δεδομένων και ψηφιακής επεξεργασίας τους χρησιμοποιούνταν για την on-line μέτρηση της παροχής του υδρογόνου, της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και της πτώσης πίεσης στον αντιδραστήρα.

Αποτελούνταν από δύο ηλεκτρονικά μανόμετρα, το θερμοστοιχείο Chromel-Alumel, έναν μετατροπέα αναλογικού σήματος σε ψηφιακό και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.

➤ **Αέριος χρωματογράφος**

Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιούνταν για την ανάλυση των δειγμάτων που λαμβάνονταν από την έξοδο του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Ο χρησιμοποιούμενος χρωματογράφος ήταν ο Mega 2 Series, MFC 800 της εταιρείας FISON που έφερε στήλη DB-624, 30 m μήκους (0.45 mm i.d., 2.55 μm πάχος στρώσης] και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

8.1. ΤΥΠΙΚΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα καταλυτικά πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου διεξήχθησαν σε διαφορικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες λειτουργίας με γραμμομοριακό λόγο υδρογόνου προς βενζόλιο 20:1. Η έξοδος του αντιδραστήρα ήταν συνδεδεμένη με το χρωματογράφο που περιγράφεται παραπάνω. Χρησιμοποιήθηκε ο Pyrex υάλινος αντιδραστήρας μήκους 26 cm και 1.1 cm εσωτερικής διαμέτρου. Τυπική φόρτωση καταλύτη 0.3 g τοποθετούνταν σε κεραμομβάμβακα σχηματίζοντας κλίνη μήκους 5 mm. Τα καταλυτικά σωματίδια ήταν συνήθως μεγέθους 0.160 – 0.315 mm. Πάνω από την καταλυτική κλίνη τοποθετούνταν αδρανή υάλινα έμβολα για καλύτερη ανάμειξη και διασπορά των αντιδρώντων.

Η μετατροπή του βενζολίου ήταν πάντα μικρότερη από 6% κατά τη διάρκεια μέτρησης των καταλυτικών ρυθμών, ενώ στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμοδυναμικών περιορισμών ήταν αμελητέα. Η θερμοκρασία της αντίδρασης παρακολουθούταν μέσω θερμοστοιχείου chromel-alumel που ήταν τοποθετημένο σε θερμοθήκη στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης. Η ισοθερμοκρασιακή συμπεριφορά κατά μήκος της κλίνης ελέγχονταν $\pm 1^\circ\text{C}$ μετακινώντας το θερμοστοιχείο κατά μήκος του άξονα της.

Η αναγωγή των καταλυτών γίνονταν σε ατμόσφαιρα υδρογόνου ($Q_{H_2} = 5.4$ Nlt/h) με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας $100^\circ\text{C}/\text{h}$ μέχρι τους 400°C και παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 2h. Ακολουθούσε σταδιακή ψύξη του αντιδραστήρα στους 150°C διατηρώντας την ίδια παροχή υδρογόνου. Ρυθμίζονταν οι επιθυμητές παροχές των αντιδρώντων και μετά 25 min λαμβάνονταν δείγματα από την έξοδο του αντιδραστήρα προς μέτρηση στο χρωματογράφο. Μετά το πέρας της δειγματοληψίας σε μία θερμοκρασία ακολουθούσε η μεταβολή και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα σε νέα τιμή και λήψη νέων δειγμάτων. Για ελαχιστοποίηση της αποδραστικοποίησης του καταλύτη, κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας διακόπτονταν η παροχή βενζολίου και διατηρούνταν μόνο η παροχή υδρογόνου. Η αποδραστικοποίηση των καταλυτών ελέγχονταν με επανάληψη των πειραμάτων στους 150°C . Για να μελετηθούν οι καταλύτες για μεγάλο χρόνο λειτουργίας αφήνονταν σε ατμόσφαιρα υδρογόνου και θερμοκρασία περιβάλλοντος για αρκετές ώρες μετά την ολοκλήρωση ενός σετ μετρήσεων.

8.2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στον Πίνακα 8.2-1 παρουσιάζονται όλες οι παροχές υδρογόνου και βενζολίου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τα καταλυτικά πειράματα ώστε ο γραμμομοριακός λόγος υδρογόνου προς βενζόλιο να παραμένει 20:1. Οι παροχές των αντιδρώντων τροποποιούνταν κατάλληλα, σύμφωνα με τη θερμοκρασία και τη δραστηκότητα του καταλύτη, ώστε να επιτυγχάνονται μετρήσεις για την εκτίμηση της δραστηκότητας των υλικών στις οποίες η μετατροπή δεν θα υπερέβαινε το 6% της διαφορικής λειτουργίας.

Πίνακας 8.2—1

Χρησιμοποιούμενες παροχές αντιδρώντων

F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)
0.03	2.700
0.04	3.361
0.05	4.201
0.06	5.042
0.07	5.882
0.08	6.722

Κατά τα πειράματα υδρογόνωσης βενζολίου με χρήση των καταλυτικών συστημάτων Ni/Si-PILC και με σκοπό να μελετηθούν για μεγάλο χρόνο λειτουργίας, παρέμεναν μετά την ολοκλήρωση ενός σετ πειραματικών μετρήσεων κατά τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 90°C και σε παροχή υδρογόνου ($Q_{H_2} = 2.7$

Ncm^3/s). Λόγω της ιδιαίτερα υψηλής δραστηριότητας των υλικών αυτών, η θερμοκρασία ελέγχου της αποκρατικοποίησης τους ήταν 70°C για τις κλίνες σωματιδίων και 90°C για τις κλίνες εκβόλων, έναντι των 150°C όπου ελέγχονταν τα υπόλοιπα καταλυτικά συστήματα.

8.3. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΚΛΙΝΕΣ

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακες 8.3-1 έως 8.3-5) παρουσιάζονται για κάθε καταλυτικό σύστημα που μελετήθηκε, η ποσότητα και το κλάσμα του που φορτώθηκε στον αντιδραστήρα καθώς και το μήκος της κλίνης που σχηματίστηκε. Για τα καταλυτικά συστήματα Ni/Si-PILC παρουσιάζονται τόσο οι κλίνες σωματιδίων όσο και των εμβόλων που παρασκευάστηκαν για τη μέτρηση των εγγενών ρυθμών αντίδρασης και τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς.

8.3.1. Χαρακτηριστικά καταλυτικών κλινών La-Ni/PILC

Πίνακας 8.3—1
Καταλυτικές κλίνες La-Ni/PILC

Όνομα Καταλύτη	Βάρος καταλύτη (g)	Κλάσμα Καταλύτη (mm)	Μήκος Κλίνης (mm)
LaNiO ₃ -350-1	0.10	0.160<d<0.315	12.0
LaNiO ₃ -500-1	0.10	0.160<d<0.315	10.0
LaNiO ₃ -600-1	0.10	0.160<d<0.315	7.5
LaNiO ₃ -700-1	0.10	0.160<d<0.315	9.7
LaNiO ₃ -800-1	0.10	0.160<d<0.315	7.5
LaNiO ₃ -1000-1	0.10	0.160<d<0.315	6.1
LaNiO ₃ -500-2	0.20	d<0.160	3.5
LaNiO ₃ -600-2	0.20	d<0.160	3.7
3LaNiO ₃ /AZA-500	0.30	0.160<d<0.315	5.1
7LaNiO ₃ /AZA-500	0.30	0.160<d<0.315	4.6
10LaNiO ₃ /AZA-500	0.30	0.160<d<0.315	4.3
10LaNiO ₃ /AZA-600	0.30	0.160<d<0.315	4.3
8LaNi/AZA-500	0.30	0.160<d<0.315	4.0
LaNiZa	0.30	0.160<d<0.315	5.1

8.3.2. Χαρακτηριστικά καταλυτικών κλινών Ni/Al-PILC

Πίνακας 8.3—2

Καταλυτικές κλίνες Ni/Al-PILC (Μοντμοριλλονίτη)

Όνομα καταλύτη	Βάρος καταλύτη (g)	Κλάσμα Καταλύτη (mm)	Μήκος Κλίνης (mm)
2NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	4.5
4NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	4.3
6NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	4.4
8NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	4.0
12NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	3.9
18NiAZA	0.20	0.160<d<0.315	2.5
24NiAZA	0.20	0.160<d<0.315	3.0
Alie-2NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	
Alie-4NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	4.2
Alie-8NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	4.5
Alie-12NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	4.4
Alie-18NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	
Alie-4NiZenithN	0.30	0.160<d<0.315	
Alie-6NiZenithN	0.30	0.160<d<0.315	4.3
Alie-8NiZenithN	0.30	0.160<d<0.315	
C/Alie-2NiAZA	0.30	0.160<d<0.315	
Alie-2NiA0.5ZA	0.20	d<0.160	
4NiD350AZA500	0.30	d<0.160	5.3

Πίνακας 8.3—3
Καταλυτικές κλίνες Ni/Al-PILC (Σαπωνίτη)

Όνομα καταλύτη	Βάρος καταλύτη (g)	Κλάσμα Καταλύτη (mm)	Μήκος Κλίνης (mm)
2.1NiATOS	0.20	0.160<d<0.315	6.1
4.2NiATOS	0.20	0.160<d<0.315	5.5
8.4NiATOS	0.20	0.160<d<0.315	5.0
12.6NiATOS	0.20	0.160<d<0.315	4.7
18.9NiATOS	0.20	0.160<d<0.315	4.5
4.4NiAZATOS	0.20	0.160<d<0.315	3.3
4.2NiM.E.-ATOS	0.20	d<0.160	
Pas-4.2NiATOS	0.20	d<0.160	4.3
4.2Ni-PasATOS	0.10	d<0.160	

8.3.3. Χαρακτηριστικά καταλυτικών κλινών Ni/Si-PILC

➤ Αραιωμένες Καταλυτικές Κλίνες Σωματιδίων Ni/SiZA-x

Η παρασκευή αραιωμένων καταλυτικών κλινών Ni/SiZA-x κρίθηκε αναγκαία λόγω της πολύ υψηλής δραστηρότητας των καταλυτών αυτών που καθιστούσε αδύνατη τη διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα με τη χρήση της συνήθους φόρτωσης καταλύτη. Η απαιτούμενη φόρτωση καταλύτη Ni/SiZA-x για μετατροπές μέχρι 5% ήταν περίπου 0.04 gr. Για το σχηματισμό κλίνης, ο καταλύτης αραιώθηκε με αδρανές υλικό. Το αδρανές που χρησιμοποιήθηκε ήταν αδρανής πηλός Κρήτης κοκκομετρίας 0.160mm<d<0.315mm και ζύγισης περίπου 0.2 gr. Οι αραιωμένες καταλυτικές κλίνες σωματιδίων που παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 8.3—4
Καταλυτικές κλίνες σωματιδίων Ni/Si-PILC

Όνομα καταλύτη	Βάρος καταλύτη (g)	Κλάσμα σωματιδίων (mm)	Βάρος αδρανούς (g)	Μήκος κλίνης (mm)
Ni/SiZA-5	0.0405	0.160<d<0.315	0.2013	3.2
Ni/SiZA-15	0.0408	0.160<d<0.315	0.2004	3.5
Ni/SiZA-5	0.0406	0.630<d<0.800	0.2015	3.4

➤ **Αραιωμένες Καταλυτικές Κλίνες Εκβόλων Ni/SiZA-x**

Εκτός από τις κλίνες θραυσμένων σωματιδίων παρασκευάστηκαν και κλίνες εκβόλων. Τα έκβολα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τριών διαμέτρων και μήκους 3 mm. Η φόρτωση ήταν περίπου 0.04 g έκβολα και 0.2 gr αδρανούς υλικού. Το αδρανές που χρησιμοποιήθηκε και σε αυτές τις κλίνες ήταν αδρανής πηλός Κρήτης κοκκομετρίας $0.160\text{mm} < d < 0.315\text{mm}$. Οι καταλυτικές κλίνες που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 8.3—5
Καταλυτικές κλίνες εκβόλων Ni/Si-PILC

Όνομα καταλύτη	Βάρος καταλύτη (g)	Διάμετρος Εκβόλων (mm)	Μήκος Εκβόλων (mm)	Βάρος Αδρανούς (g)	Μήκος κλίνης (mm)
Έκβολα μεγάλης διαμέτρου Ni/SiZA-5	0.0406	1.8	3	0.2017	3.2
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-5	0.0402	1.36	3	0.2005	3.1
Έκβολα μικρής διαμέτρου Ni/SiZA-15	0.0429	1.1	2.7	0.2007	3.0

Ανάλυση Αποτελεσμάτων - Συζήτηση

9. ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΙ ΠΗΛΟΙ

9.1. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ – ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ

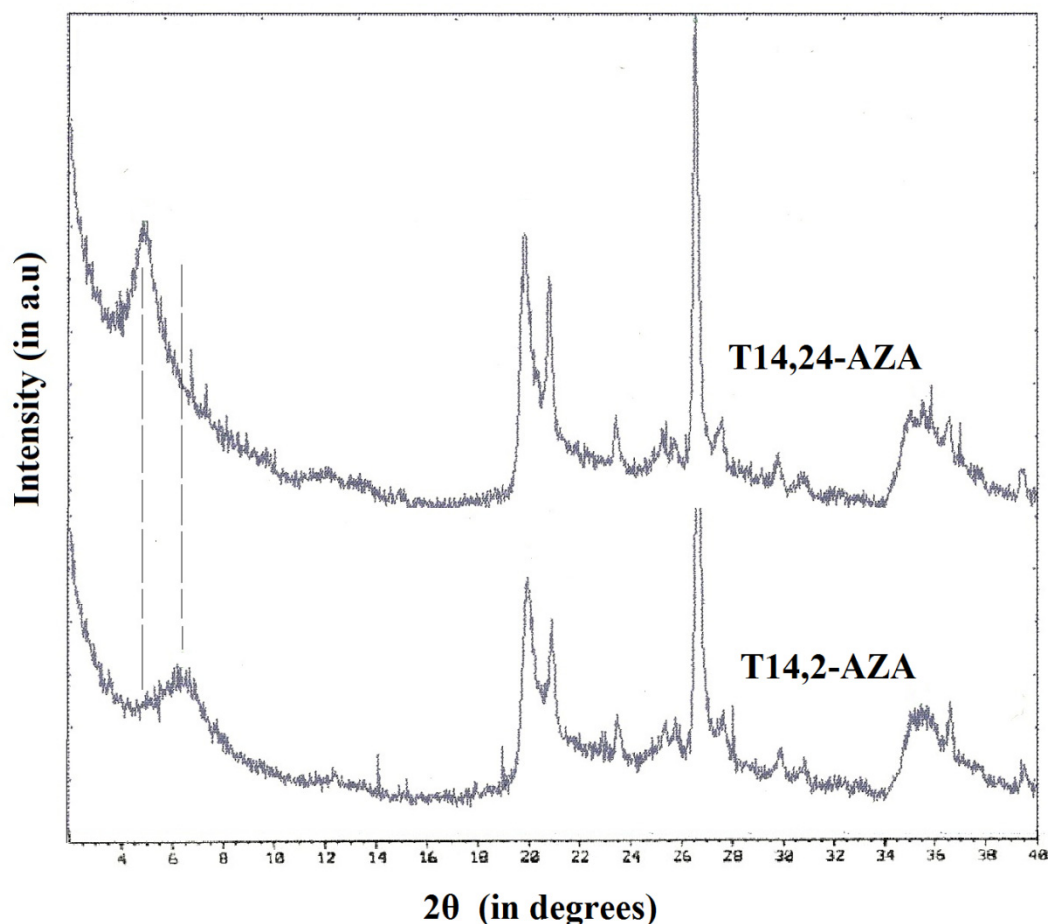
Οι υποστυλωμένοι πηλοί με στυλίσκους Al_2O_3 μελετήθηκαν ως προς τις παραμέτρους παρασκευής τους όπως περιγράφεται προγενέστερα (§4.2.2). Συζητούνται τα αντιπροσωπευτικότερα δείγματα από όσα παρασκευάσθηκαν, βάσει των ακτινογραφημάτων τους ακτινών Χ και των αποτελεσμάτων των ποροσιμετριών που τους έγιναν ως προς την ειδική τους επιφάνεια.

Κύρια, χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομος πηλός ο μπεντονίτης Zenith-N οπότε ο υποστυλωμένος πηλός που προέκυπτε κωδικοποιούταν ως AZA, καθώς είχε τις ίδιες πρώτες ύλες με το P1LC της προγενέστερης πιλοτικής παρασκευής, με πρόθεμα όμως ανάλογα με την παράμετρο που τροποποιούνταν. Αντίστοιχα κωδικοποιούταν

ως AXA όταν ο πρόδρομος πηλός ήταν ο μπεντονίτης χυτηρίων Diabond-G και AWA όταν χρησιμοποιήθηκε ο πηλός Wyoming.

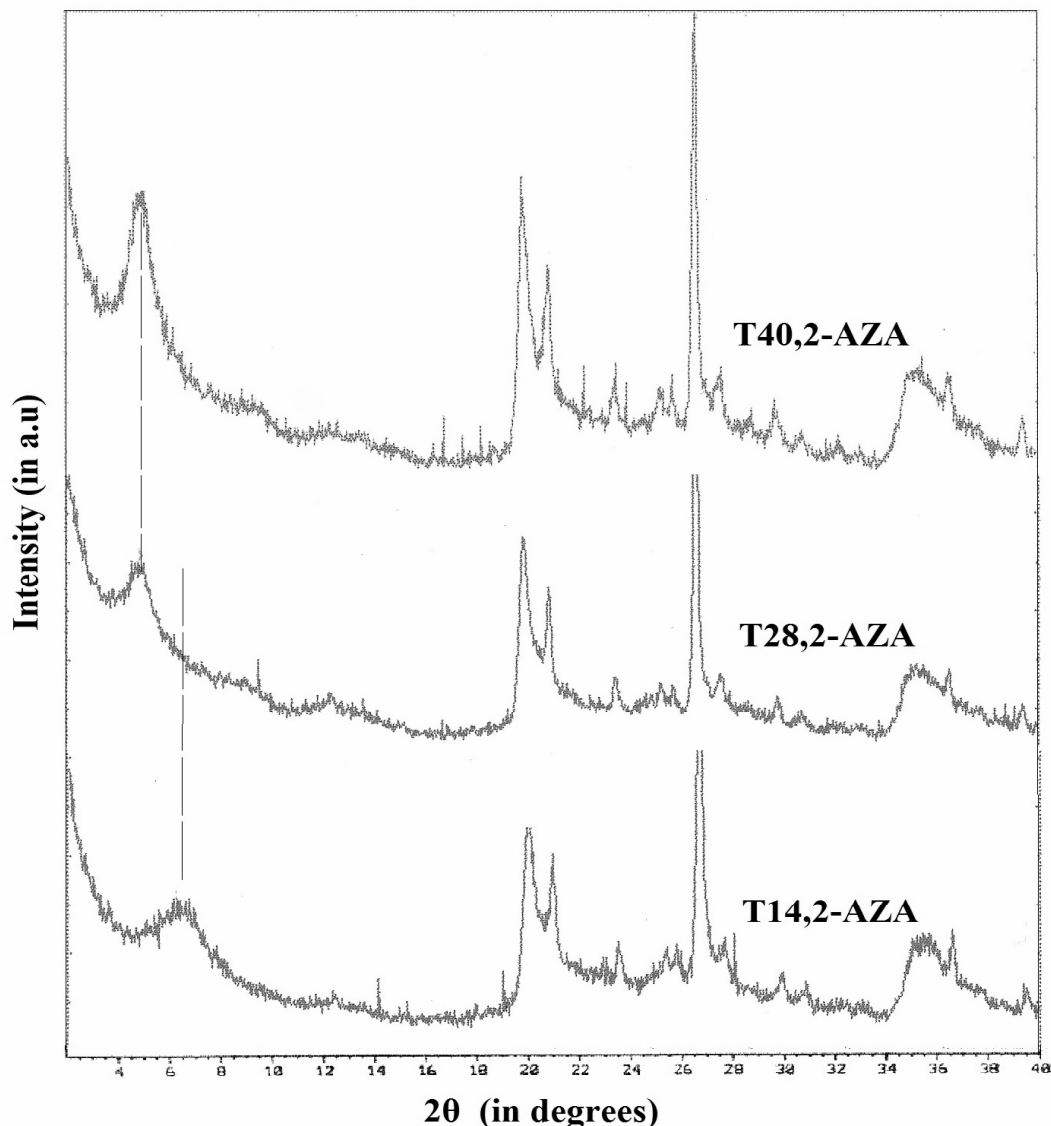
9.1.1. Επίδραση θερμοκρασίας και χρόνου ωρίμανσης του διαλύματος υποσύλωσης

Στα Σχ.9.1-1 και Σχ.9.1-2 παρουσιάζεται η επίδραση των παραγόντων τόσο του χρόνου, όσο και της θερμοκρασίας ωρίμανσης του διαλύματος υποσύλωσης, στην τελική δομή των υποστυλωμένων πηλών. Τα προθέματα στην ονοματολογία των PILC αφορούν στην αντίστοιχη θερμοκρασία και χρόνο ωρίμανσης που εφαρμόστηκαν. Οι συνθήκες παρασκευής τους, τα αποτελέσματα όσον αφορά στις διαστρωματικές τους αποστάσεις μετά την υποσύλωση και τις ειδικές τους επιφάνειες παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 9.1-1.



Σχήμα 9.1—1

Επίδραση του χρόνου ωρίμανσης του διαλύματος υποσύλωσης στη δομή του PILC



Σχήμα 9.1—2

Επίδραση της θερμοκρασία ωρίμανσης του διαλύματος υποσύλωσης στη δομή του PILC

Στο Σχ. 9.1-1 παρατηρούμε ότι αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης του διαλύματος η ενδεικτική κορυφή των PILC, που ορίζει την ενδοστρωματική του απόσταση d_{001} , μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες και οδηγεί, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9.1-1, σε σημαντικά υψηλότερες τιμές της d_{001} . Επιπρόσθετα, η κορυφή γίνεται πιο οξεία και μεγαλύτερη σε ένταση. Συνεπώς, η αύξηση του χρόνου ωρίμανσης του διαλύματος ευνοεί την υδρόλυση των κατιόντων Al και τη δημιουργία υδρόξυ-κατιόντων της μορφής του ιόντος Keggin (Al_{13}) ώστε οι στυλίσκοι και η αντίστοιχη ενδοστρωματική απόσταση να διαμορφώνεται στα 8 – 9 Å. Τα ιόντα Keggin φαίνεται να αυξάνουν σε πλήθος αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης, καθώς παρουσιάζεται η κορυφή να αυξάνει σε ένταση και τελικά δημιουργούν ένα ομοιόμορφα υποστυλλωμένο πηλό, όπως υποδηλώνεται από την οξύτητα της κορυφής στο δείγμα T14,24-AZA.

Πίνακας 9.1—1

Δεδομένα παρασκευών Al/PILC ως προς την ωρίμανση του διαλύματος υποστύλωσης και δομικά χαρακτηριστικά τους.

Όνομα PILC	Θερμοκρασία Ωρίμανσης Διαλύματος Υποστύλωσης [°C]	Χρόνος Ωρίμανσης Διαλύματος Υποστύλωσης [h]	d ₀₀₁	SSA [m ² /gr]
T14,24-AZA	14	24	17.93	133
T14,2-AZA	14	2	13.76	61
T28,2-AZA	28	2	18.60	139
T40,2-AZA	40	2	17.71	221

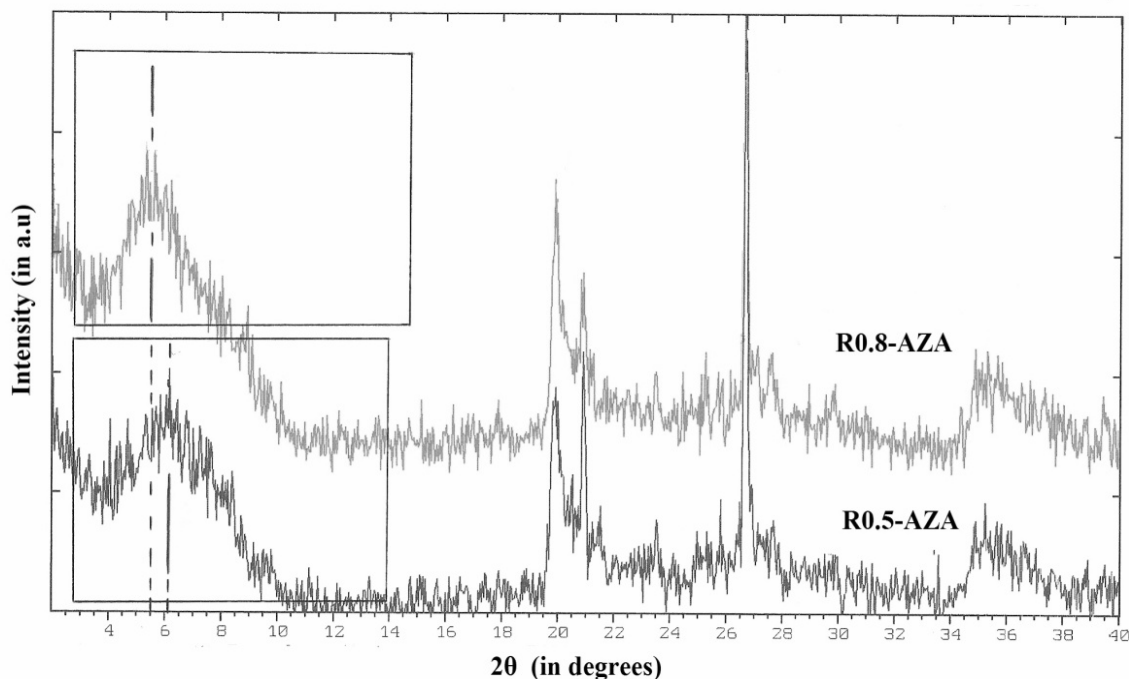
Αντίστοιχη επίδραση φαίνεται να έχει και η αύξηση της θερμοκρασίας στην ωρίμανση του διαλύματος υποστύλωσης, όταν συγκρίνουμε τη πολύ χαμηλή θερμοκρασία 14°C με την υψηλότερη όλων 40°C (T14,2-AZA, T40,2-AZA). Εντούτοις, στη θερμοκρασία των 28°C (T28,2-AZA) αρκετά ιόντα Keggin έχουν ήδη δημιουργηθεί στις δύο ώρες ωρίμανσης του διαλύματος οπότε και παρατηρείται κορυφή με ίδιο περίπου d₀₀₁ με αυτό των 40°C. Συνεπώς, για δύο ώρες ωρίμανση του διαλύματος υποστύλωσης σε θερμοκρασίες άνω των 28°C παρατηρείται μόνο η αύξηση σε αριθμό των (Al₁₃) και η καλύτερη, λόγω αυτού, διευθέτηση των φύλλων του υποστυλωμένου υλικού.

Η καλύτερη υποστύλωση του πηλού αποδεικνύεται και από την αύξηση στην ειδική επιφάνεια του, που φτάνει αυτή της πιλοτικής παρασκευής AZA (§Π.1.1) όπου η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης ήταν 70°C και 1h αντίστοιχα.

9.1.2. Επίδραση λόγου OH/Al στο διάλυμα υποστύλωσης

Ο τυπικός λόγος OH/Al που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή των Al/PILC ώστε να είναι εφικτή η υδρόλυση των κατιόντων Al προς σχηματισμό του ιόντος Keggin είναι 1.9.

Τα αποτελέσματα τροποποίησης του λόγου αυτού στις ακραίες τιμές που μελετήθηκαν (OH/Al=0.5, 0.8) παρουσιάζονται στο Σχ.9.1-3 και τον Πίνακα 9.1-2.



Σχήμα 9.1—3

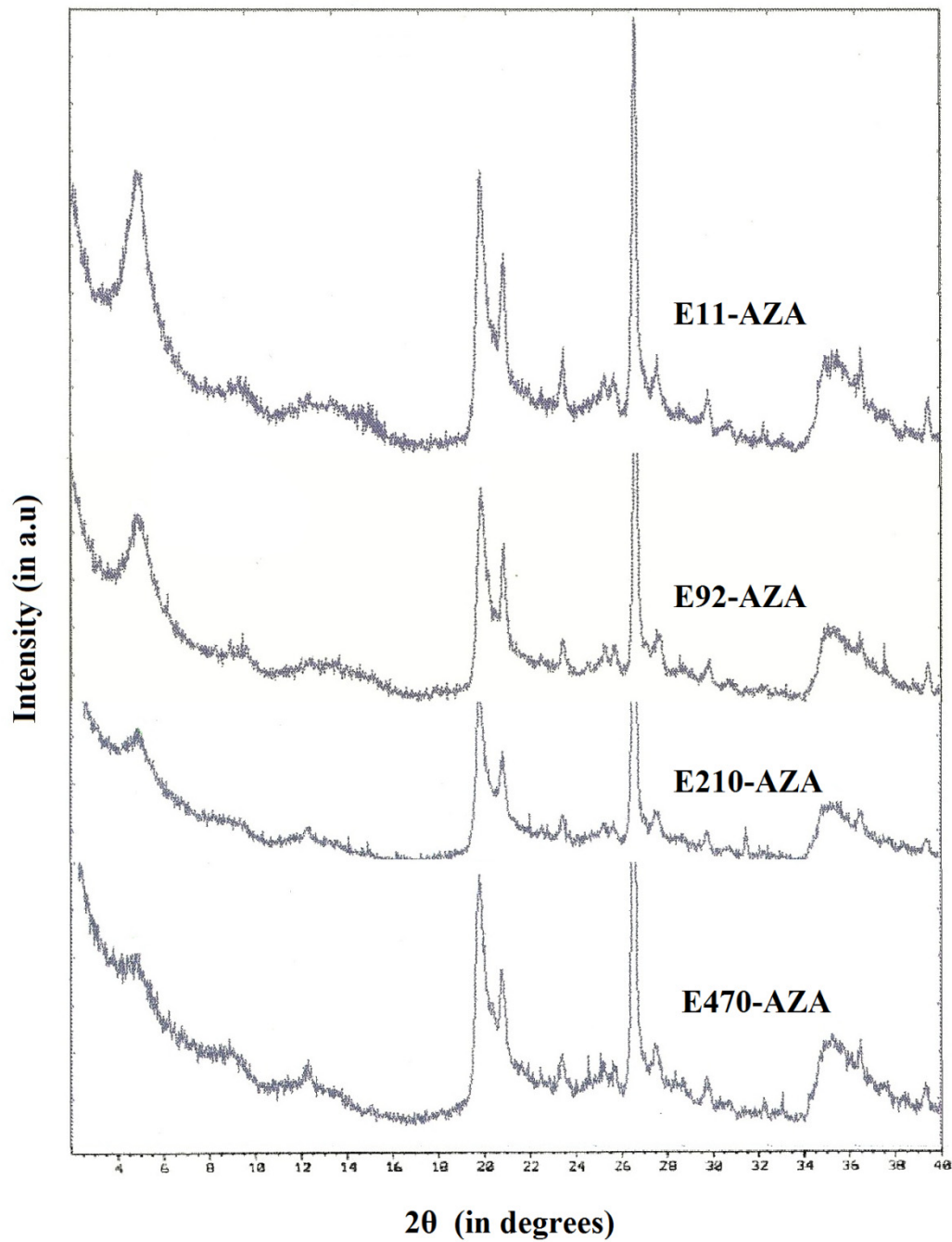
Επίδραση του λόγου OH/Al του διαλύματος υποσύλωσης στη δομή του PILC

Πίνακας 9.1—2

Δεδομένα παρασκευών Al/PILC ως προς το λόγο OH/Al στο διάλυμα υποσύλωσης και δομικά χαρακτηριστικά τους.

Όνομα PILC	Λόγος OH/Al στο Διάλυμα Υποσύλωσης	d001	SSA [m ² /gr]
R0.5-AZA	0.5	14.40	78
R0.8-AZA	0.8	15.98	92

Η θέση των κορυφών και το εύρος τους δεικνύει ότι παρόλο που ο λόγος OH/Al είναι πολύ μικρός, το κύριο μέσο υποσύλωσης που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία παρασκευής, είναι το Al³⁺ ολιγομερές, ιόν Keggin και όχι μονομερή ή διμερή ιόντα Al. Τα οποία ιόντα Keggin όμως είναι λίγα στον αριθμό και έχουμε μη καλά υποστυλωμένο υλικό ενώ αυξάνουν καθώς αυξάνει και ο λόγος OH/Al. Αυτό βοηθάει στην αύξηση της μετρούμενης διαστρωματικής απόστασης και αντίστοιχα στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού.

9.1.3. Επίδραση έκπλυσης

Σχήμα 9.1—4
Επίδραση της έκπλυσης στη δομή του PILC

Τα αποτελέσματα των δοκιμών διαφορετικών όγκου νερού έκπλυσης όπου η μετρούμενη ιδιότητα ήταν η αγωγιμότητα του υπερκείμενου υγρού στο αιώρημα, παρουσιάζονται στο Σχ.9.1-4 και τον Πίνακα 9.1-3.

Πίνακας 9.1—3

Δεδομένα παρασκευών Al/PILC ως προς την έκπλυσή τους και δομικά χαρακτηριστικά τους.

Όνομα PILC	Αγωγιμότητα υπερκειμένου [μS/cm]	d ₀₀₁	SSA [m ² /gr]
E11-AZA	110	18.14	223
E92-AZA	920	17.7	204
E210-AZA	2100	17.6	180
E470-AZA	4700	18.84	145

Όπως παρατηρείται στα ακτινογραφήματα ακτινών Χ των δειγμάτων, η χαρακτηριστική κορυφή των PILC εμφανίζεται στις ίδιες γωνίες με αποτέλεσμα ίδια περίπου τιμή για τα d₀₀₁. Ο βαθμός συνεπώς έκπλυσης του πηλού μετά την υποστύλωση του δεν επηρεάζει το ύψος των κολόνων.

Εντούτοις, παρατηρούμε ότι βελτιώνοντας την έκπλυση του πηλού επιτυγχάνοντας μικρότερη αγωγιμότητα υπερκειμένου, η κορυφή βελτιώνεται και αυτή σημαντικά τόσο ως προς την ένταση όσο και προς τη συμμετρία. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το στάδιο της έκπλυσης είναι καθοριστικό ως προς τη διεύθυνση των φύλλων του υποστυλωμένου πηλού, τη δομική οργάνωση δηλαδή των κολόνων στο ενδοστρωματικό διάστημα, σε συμφωνία με παρατηρήσεις και άλλων ερευνητών [Coelho και Poncelet (1991)] για Al/PILCs και Al-Ga/PILCs.

9.1.4. Επίδραση ξήρασης

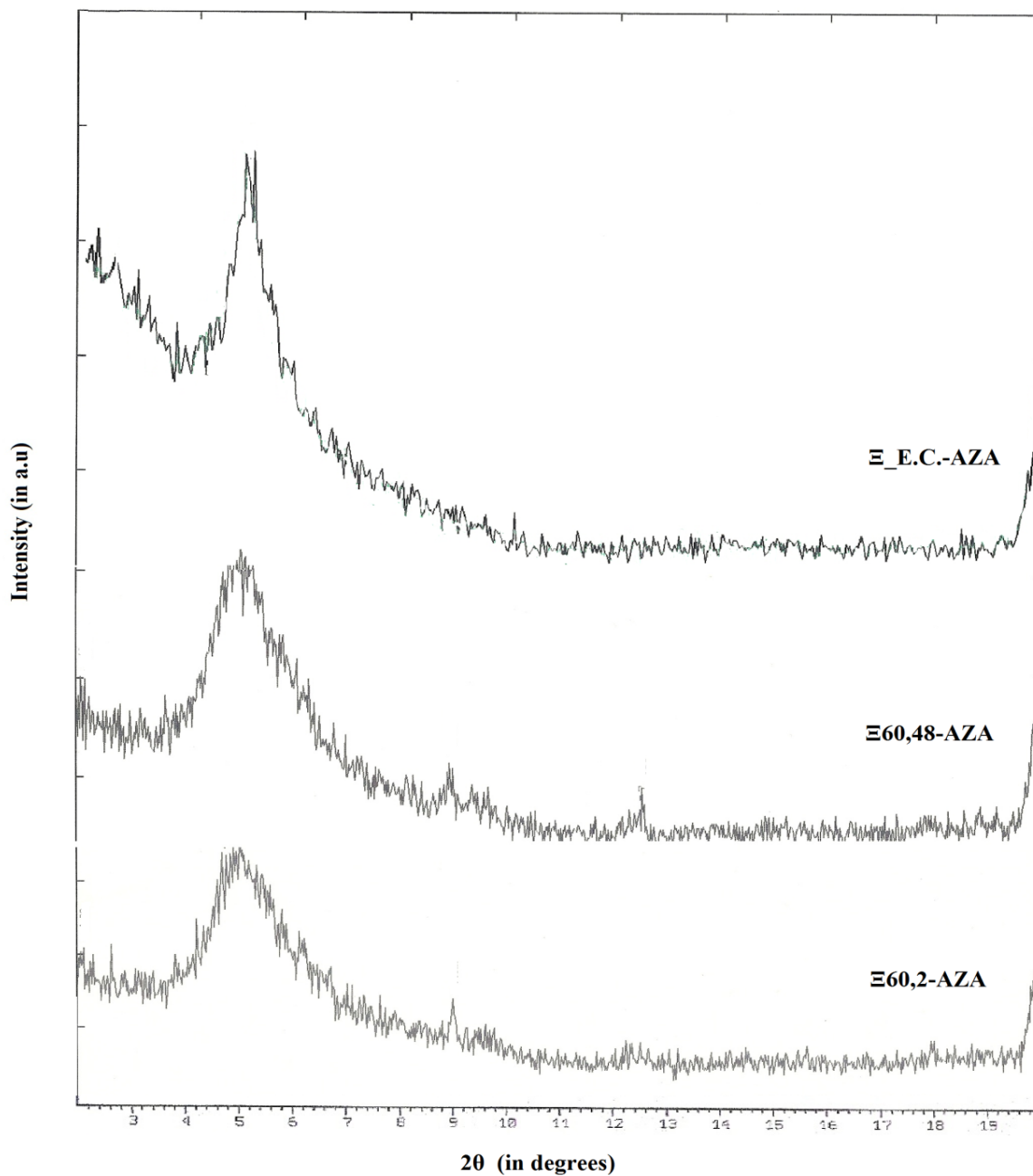
Στο Σχ. 9.1-5 και τον Πίνακα 9.1-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών διαφορετικού τρόπου ξήρασης του υποστυλωμένου μοντμοριλλονίτη.

Πίνακας 9.1—4

Δεδομένα παρασκευών Al/PILC ως προς τη ξήρασή τους και δομικά χαρακτηριστικά τους.

Όνομα PILC	Θερμοκρασία ξήρασης [°C]	Χρόνος ξήρασης [h]	d ₀₀₁	Σχετική Ένταση Κορυφών
Ξ60,2-AZA	60	2	18.24	240
Ξ60,48-AZA	60	48	17.80	279
Ξ_E.C.-AZA	E.C.	24	17.80	410

E.C. : Environmental Conditions (Συνθήκες Περιβάλλοντος)

**Σχήμα 9.1—5**

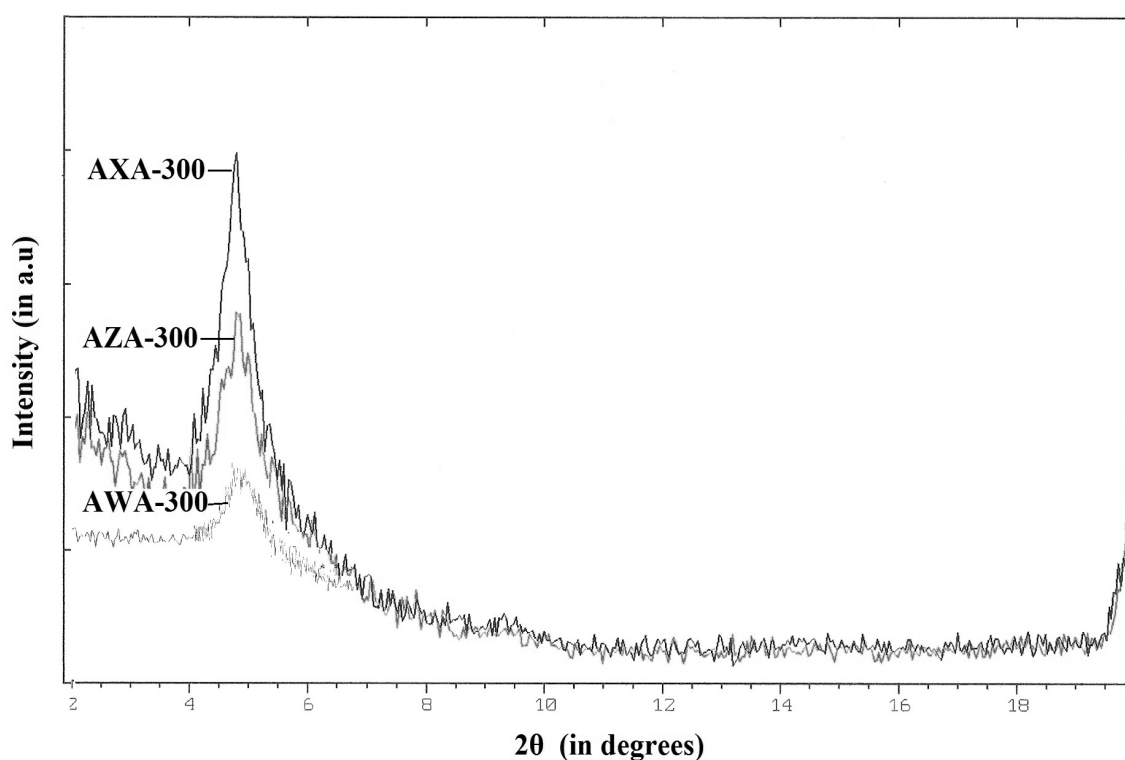
Επίδραση της ξήρανσης στη δομή του PILC

Είναι εμφανές ότι ενώ η χαρακτηριστική κορυφή είναι στις ίδιες γωνίες υποδεικνύοντας ίδιο ύψος κολόνων οξειδίου του Al, ο τρόπος ξήρανσης της πάστας του πηλού επηρεάζει τη διεύθετηση των φύλλων.

Παρατηρούμε ότι όταν η ξήρανση λαμβάνει χώρα στους 60°C , όσο λιγότερη ώρα αφεθεί να ξηρανθεί το δείγμα ($\Xi_{60,2}$ -AZA) πριν την έψησή του στους 495°C , τόσο πιο ευρεία και μικρότερη σε ένταση κορυφή επιτυγχάνεται, δηλαδή πιο τυχαία η διεύθετηση των φύλλων του τελικού υποστυλωμένου υλικού. Αυξάνοντας το

χρόνο ξήρασης πριν την τελική έψηση του υλικού και υιοθετώντας ηπιότερες συνθήκες, όπως η ξήραση σε συνθήκες περιβάλλοντος για μία ημέρα, δίνει το χρόνο στο υλικό να διευθετήσει ομοιόμορφα τα υποσυλωμένα φύλλα του παρουσιάζοντας οξύτερη και υψηλότερη κορυφή στο ακτινογράφημα ακτινών Χ και καταλήγοντας σε ένα υλικό με αρκετά ομοιόμορφο μικροπορώδες.

9.1.5. Επίδραση ποιότητας πηλού



Σχήμα 9.1—6
Επίδραση της ποιότητας του πρόδρομου πηλού

Πίνακας 9.1—5

Δεδομένα παρασκευών Al/PILC ως προς τον πρόδρομο πηλό και δομικά χαρακτηριστικά τους.

Όνομα PILC	Είδος Πηλού	d ₀₀₁	Σχετική Ένταση Κορυφών
AXA-300	Diabond-G ποιότητα χυτηρίων	18.50	599
AZA-300	Zenith-N	18.51	419
AWA-300	Wyoming	18.58	238

Παρατηρώντας το Σχ.9.1-6 και βάσει του Πίνακα 9.1-5 όπου αποτυπώνονται τα αποτελέσματα παρασκευών PILC με χρήση διαφορετικής ποιότητας μπεντονίτη ως πρόδρομου πηλού, συμπεραίνουμε ότι ο τύπος του πηλού είναι καθοριστική παράμετρος του τελικού υποστυλωμένου προϊόντος και των ιδιοτήτων του. Στην περίπτωση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, παρατηρείται ότι ο μπεντονίτης “τύπου χυτηρίων” εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς του σε μοντμοριλλονίτη (§72) είναι αυτός που υποστυλώνεται καλύτερα παρουσιάζοντας την πιο οξεία και μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή.

Ξανά το ύψος του στυλίσκου εμφανίζεται σταθερό στα 9 Å, δεδομένου του ότι στις περιπτώσεις όπου ο λόγος Al/ξηρό πηλό επαρκεί για υποστύλωση, με τυπική τιμή του τα 3.8 mol/Kg, μόνο οι παράγοντες που έχουν να κάνουν με το διάλυμα υποστύλωσης μπορούν να επηρεάσουν το ύψος του στυλίσκου (§9.1.1 και §9.1.2).

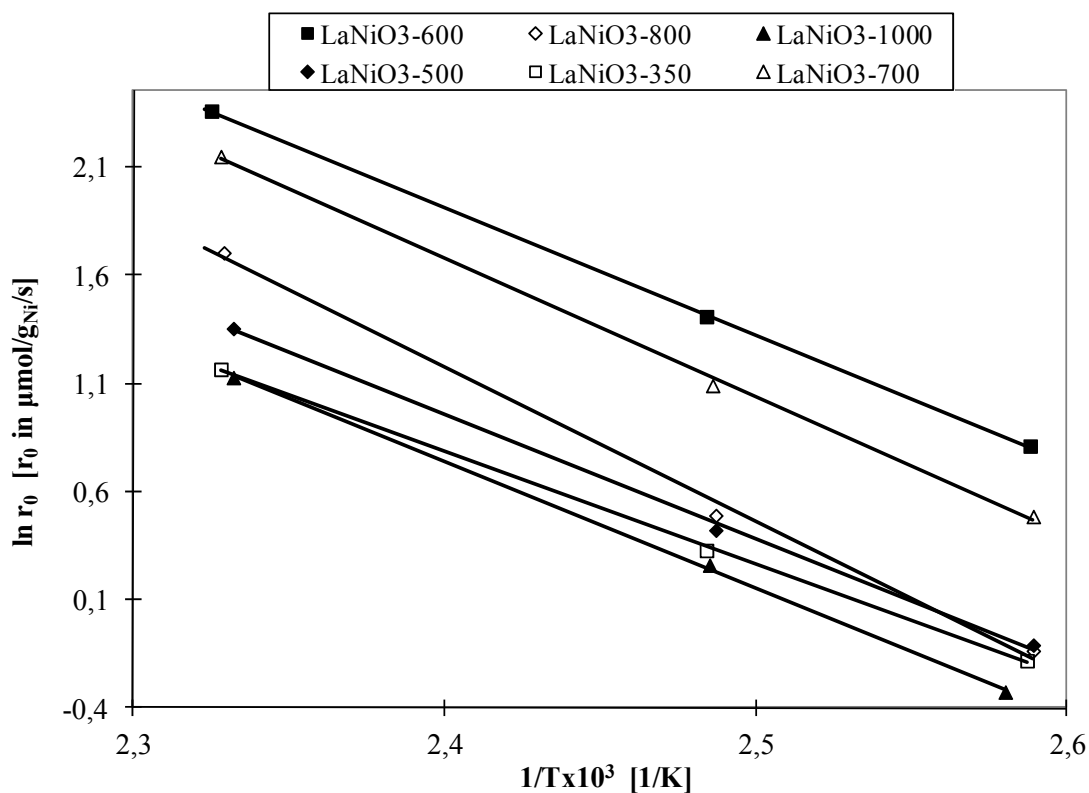
10. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ BENZOLIOY ME ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ La-Ni/PILC

10.1. ΑΜΙΓΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ La-Ni

Κατά τη διάρκεια των καταλυτικών πειραμάτων υδρογόνωσης βενζολίου, εξετάσθηκαν τόσο οι αρχικές δραστηριότητες των καταλυτών όσο και η συμπεριφορά τους για μεγάλο χρόνο λειτουργίας τους. Όλοι οι καταλύτες παρουσίασαν σημαντική αποδραστικοποίηση κατά την διάρκεια της αντίδρασης, όπως έγινε εμφανές με τυπικά πειράματα στους 150°C. Ο συντελεστής δραστηριότητας $\varepsilon(t)$ μπορεί να εκτιμηθεί με χρήση της εξίσωσης:

$$\frac{r_T(t)}{r_T(t')} = \frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon(t')} \quad (10.1-1)$$

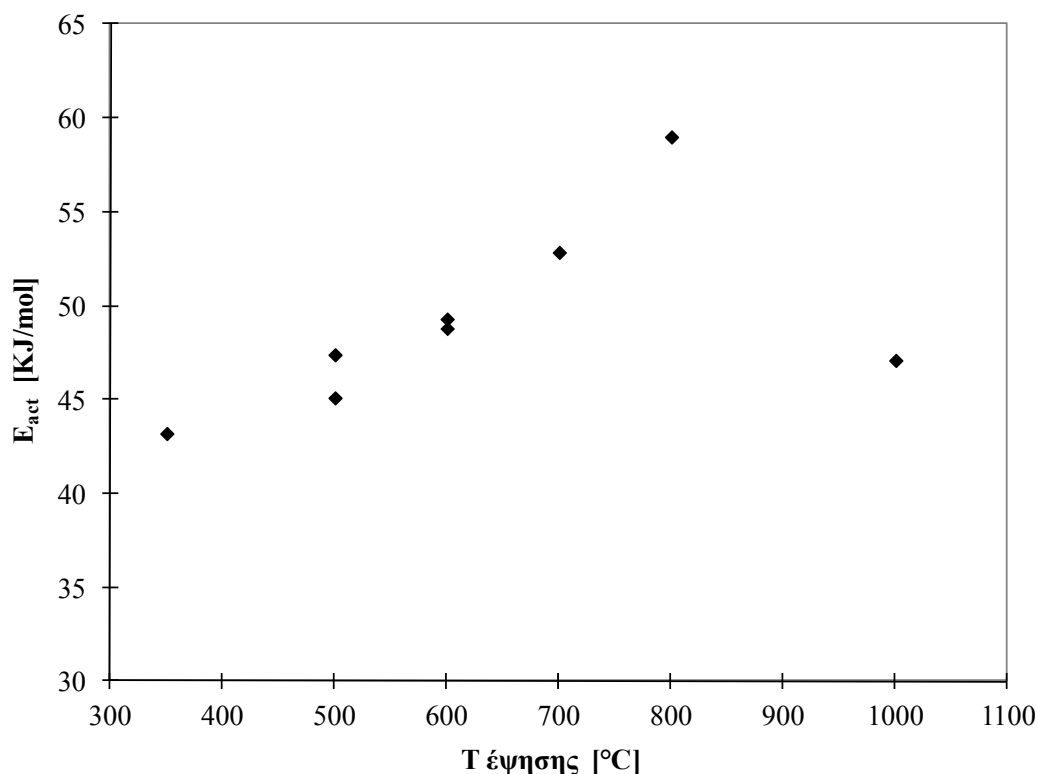
όπου $r_T(t)$ οι καταλυτικοί ρυθμοί σε θερμοκρασία T και χρόνο αντίδρασης t , και $\varepsilon(t)$ ο συντελεστής δραστηριότητας για χρόνο λειτουργίας t .



Σχήμα 10.1—1
Διάγραμμα Arrhenius για τα αμιγή συστήματα La-Ni.

Η Εξίσωση 10.1-1 επιτρέπει τον υπολογισμό των καταλυτικών ρυθμών απαλλαγμένων από την αποδραστικοποίηση. Τα διαγράμματα Arrhenius και οι ενέργειες ενεργοποίησης όλων των καταλυτών ισχύουν για αρχικές δραστηριότητες, $\varepsilon(t=0)=1$. Στο Σχ.10.1-1, παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius της πρώτης σειράς του αμιγούς καταλυτικού συστήματος La-Ni.

Οι υπολογιζόμενες ενέργειες ενεργοποίησης αυτών των υλικών παρουσιάζονται στο Σχ.10.1-2 συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης και είναι σε συμφωνία με τιμές της E_{act} που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία [Yoon και Vannice (1983), Takahashi et al (1986), Chou και Vannice (1987), Coughlan και Keane (1991 Ιανουάριος), Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553), Cooper και Donniss (1996), Molina και Poncelet (2001), Wojcieszak et al (2004)]. Η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνει με τη θερμοκρασία έψησης και ένα μέγιστο εμφανίζεται για τον καταλύτη με θερμοκρασία έψησης 800°C. Για τον καταλύτη με έψηση στους 1000°C η E_{act} μειώνεται.



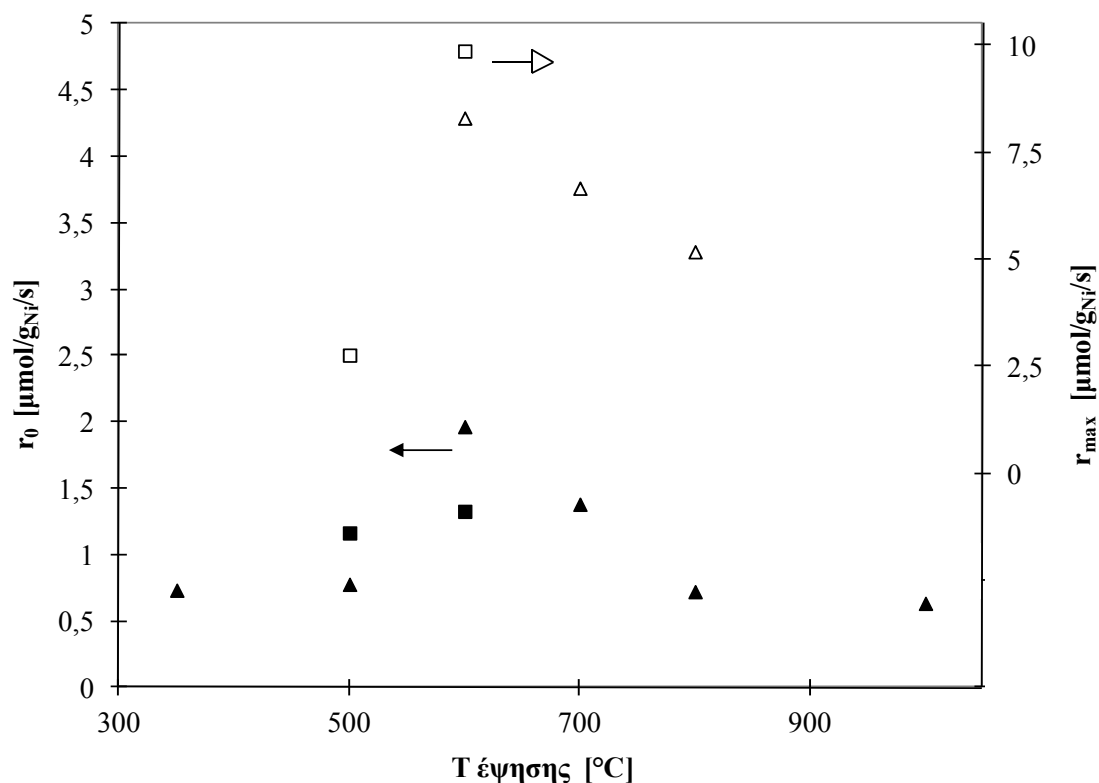
Σχήμα 10.1—2

Οι υπολογισμένες από τα διαγράμματα Arrhenius ενέργειες ενεργοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης των αμιγών συστημάτων La-Ni

Μελετώντας το Σχ.10.1-1 είναι εμφανές ότι οι αρχικές δραστηριότητες των αμιγών συστημάτων La-Ni στην υδρογόνωση βενζολίου σχετίζονται με τη

θερμοκρασία έψησης και το σχηματισμό περοβσκιτικής φάσης κατά την παρασκευή τους.

Η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στις αρχικές δραστηρότητες και των δύο σειρών αμιγών συστημάτων La-Ni σε θερμοκρασία αντίδρασης 110°C παρουσιάζονται στο Σχ.10.1-3.



Σχήμα 10.1—3

Αρχικές και μέγιστες δραστηρότητες, r_0 και r_{max} , συναρτήσεως της θερμοκρασίας έψησης των αμιγών συστημάτων La-Ni για θερμοκρασία αντίδρασης $T = 110^\circ\text{C}$. Τα γεμάτα σύμβολα αντιστοιχούν στις r_0 και τα άδεια σύμβολα στις r_{max} . Τα τρίγωνα αντιστοιχούν στους καταλύτες LaNiO_{3-x-1} , ενώ τα τετράγωνα αντιστοιχούν στους καταλύτες LaNiO_{3-x-2} .

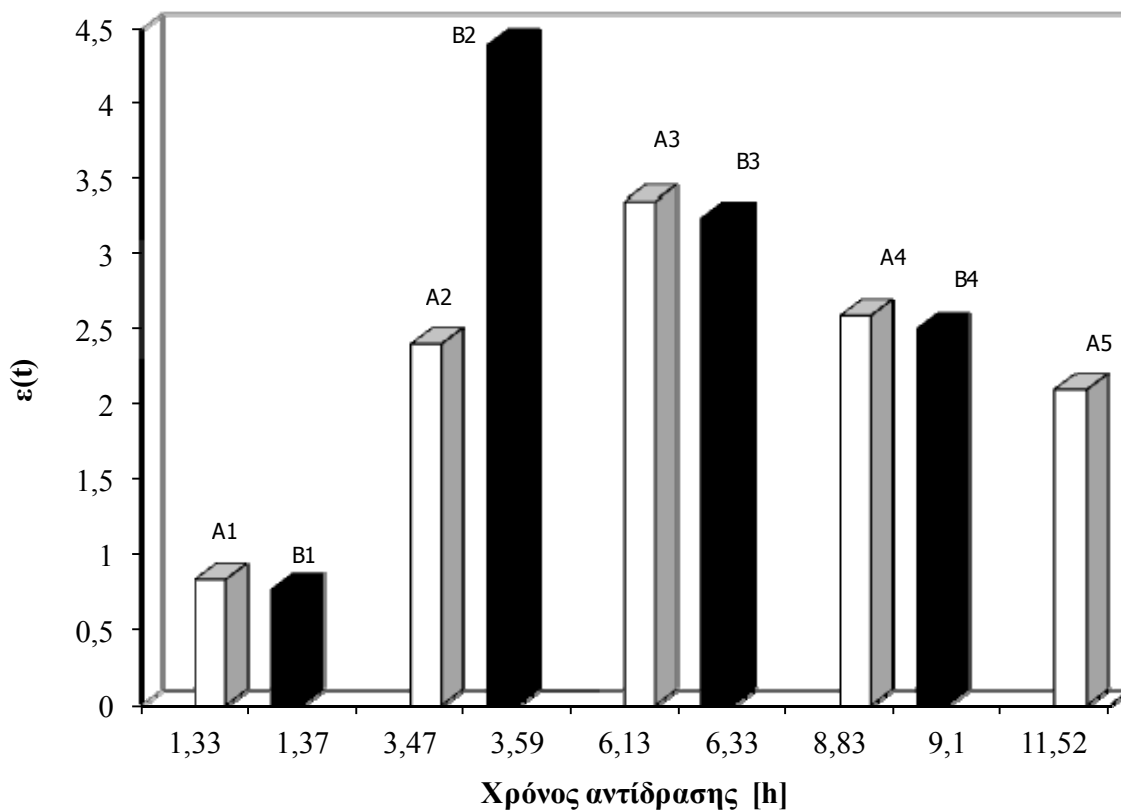
Απορρέει μια σχέση μεταξύ της καταλυτικής δραστηρότητας και της δομής που αποκτούν τα υλικά κατά την έψησή τους. Οι καταλύτες με παρόμοια ακτινογραφήματα ακτινών X πριν την αναγωγή, $\text{LaNiO}_{3-350-1}$, $\text{LaNiO}_{3-500-1}$ και $\text{LaNiO}_{3-1000-1}$, έχουν και παρόμοια δραστηρότητα, ενώ αυτοί που εμφανίζουν μόνο την LaNiO_3 περοβσκιτική φάση παρουσιάζουν και τις υψηλότερες δραστηρότητες. Η μόνη εξαίρεση φαίνεται ότι είναι το αμιγές σύστημα La-Ni με έψηση στους 800°C του οποίου η αρχική δραστηρότητα είναι παρόμοια αυτών των καταλυτών που περιέχουν λίγη ή καθόλου περοβσκιτική φάση. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση που αφορά στα αμιγή συστήματα La-Ni είναι ότι δεν έφτασαν το μέγιστο της

δραστικότητάς τους αμέσως μετά την αναγωγή, αλλά ύστερα από πολύωρη παραμονή τους σε ατμόσφαιρα υδρογόνου.

Στο Σχ.10.1-3 παρουσιάζονται επίσης οι μέγιστες δραστικότητες των καταλυτών που αποτελούνται κυρίως από τη LaNiO_3 περοβσκιτική φάση μετά την έψηση, συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης. Τα συστήματα La-Ni που εψήθησαν στους 600°C και σχημάτισαν την περοβσκιτική φάση είναι οι πιο δραστικοί καταλύτες τόσο όσο προς τις αρχικές δραστικότητές τους όσο και ως προς τους μέγιστους εφικτούς καταλυτικούς ρυθμούς τους. Η παρατηρούμενη δραστικοποίηση των αμιγών συστημάτων La-Ni με το χρόνο που εκτίθενται σε ατμόσφαιρα υδρογόνου μπορεί να αποδοθεί σε συμπληρωματική αναγωγή των δειγμάτων μετά τη συνήθη διαδικασία αναγωγής. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο LaNiO_3 -600-1 είχε υψηλότερη αρχική δραστικότητα από τον LaNiO_3 -600-2, αλλά αφού έφτασαν τις μέγιστες δραστικότητές τους παρατηρήθηκε το αντίστροφο. Αυτό συμβαίνει και στην περίπτωση που συγκρίνουμε τον LaNiO_3 -500-2 με τον LaNiO_3 -800-1 καταλύτη. Γενικά, η τελική σειρά των καταλυτικών ρυθμών είναι συνεπής με τα ακτινογραφήματα των ακτινών X, όσον αφορά στη σχετική ένταση των κορυφών LaNiO_3 . Αυτό εξηγεί επίσης την προαναφερθείσα παρόμοια αρχική δραστικότητα του LaNiO_3 -800-1 με αυτές των υλικών που περιέχουν πολύ λιγότερη περοβσκιτική φάση.

Στο Σχ.10.1-4, παρουσιάζεται το $\varepsilon(t)$ συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη LaNiO_3 -700-1 και για δύο διαφορετικές μεθόδους πειραματισμού.

Μεταξύ των δύο πρώτων πειραματικών σετ της πρώτης μεθόδου (A1 και A2) παρεμβάλλεται ένα διάστημα 14 h κατά το οποίο ο καταλύτης παρέμεινε σε ατμόσφαιρα υδρογόνου και θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ μεταξύ των δύο πρώτων της δεύτερης μεθόδου (B1 και B2) παρεμβλήθηκε διάστημα 62 h. Είναι φανερό ότι όταν ο καταλύτης αφέθηκε για 62 h σε ατμόσφαιρα υδρογόνου η μέγιστη δραστικότητά του μετρήθηκε κατά το δεύτερο πειραματικό σετ (B2). Παρεμβάλλοντας μικρότερα χρονικά διαστήματα, π.χ 14-17 h μεταξύ των πειραματικών σετ, είχε ως αποτέλεσμα πιο βραδεία δραστικοποίηση του καταλύτη και το μέγιστο της δραστικότητας μετρήθηκε κατά το τρίτο πειραματικό σετ (A3). Η μελέτη του καταλύτη με αυτό τον τρόπο οδήγησε σε μεγαλύτερη εναπόθεση κωκ κατά την περίοδο δραστικοποίησης και συνεπώς παρατηρήθηκαν διαφορετικές μέγιστες δραστικότητες (B2, A3). Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι ανεξάρτητα του τρόπου που έγινε η δραστικοποίηση του καταλύτη, μετά που έφτασαν το μέγιστο της δραστικότητάς τους η απόδοση του καταλύτη για τον ίδιο χρόνο λειτουργίας ήταν η ίδια (A3-B3, A4-B4).



Σχήμα 10.1—4

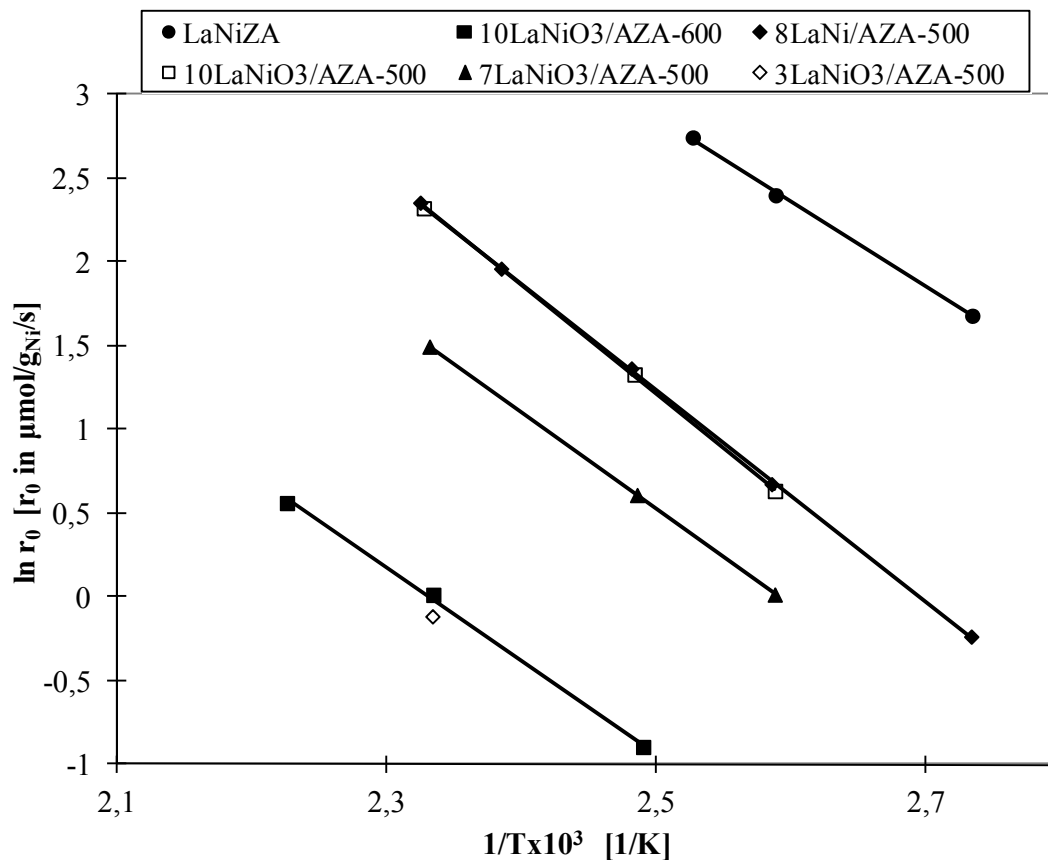
Ο συντελεστής δραστηριότητας $\varepsilon(t)$ συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης για τα αμιγή συστήματα La-Ni και για δύο τρόπους πειραματισμού. Θερμοκρασία αντίδρασης $T = 110^{\circ}\text{C}$.

10.2. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ La, Ni ΥΠΟΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΑ ΣΤΟΝ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΠΗΛΟ AZA, ΚΑΙ LaNiZA

Στο Σχ.10.2-1 δίνονται τα διαγράμματα Arrhenius, όπου παρουσιάζονται οι καταλυτικοί ρυθμοί απαλλαγμένοι από τα φαινόμενα αποδραστικοποίησης, συναρτήσεως του $1/T$.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης που μετρήθηκαν είναι σε συμφωνία με αυτές που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα για αυτή την αντίδραση [Yoon και Vannice (1983), Takahashi et al (1986), Chou και Vannice (1987), Coughlan και Keane (1991 Ιανουάριος), Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553), Cooper και Donniss (1996)]. Οι E_{act} για τα συστήματα La, Ni τα υποστηριζόμενα σε AZA, με έψηση στους 500°C , εξαρτώνται από τη φόρτωση Ni. Έτσι, ο $7\text{LaNiO}_3/\text{AZA}-500$ με 4.5 % κ.β. Ni έχει 48 KJ/mol ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ για τον $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA}-500$ και τον $8\text{LaNi}/\text{AZA}-500$ με 6 - 6.4 % κ.β. φόρτωση Ni οι υπολογιζόμενες E_{act} είναι 53.6 και 52.6 KJ/mol, αντίστοιχα. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τον $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA}-600$ και τον LaNiZA

προσδιορίστηκαν σε 46 και 42 KJ/mol, αντίστοιχα, παρόλο που αυτά τα υλικά περιέχουν 6 - 6.4 % κ.β. Ni.



Σχήμα 10.2—1

Διάγραμμα Arrhenius για τους καταλύτες LaNiZA και τα συστήματα La, Ni τα υποστηριζόμενα στον AZA

Στο Σχ.10.2-1 παρατηρείται ότι ο LaNiZA είναι πολύ πιο δραστήσιος από τους 10LaNiO₃/AZA-500 και 8LaNi/AZA-500, παρόλο που και οι τρεις έχουν την ίδια φόρτωση Ni. Αυτό υποδεικνύει ότι η εναπόθεση La, Ni στην επιφάνεια του πηλού μέσω μιας οργανικής ένωσης, αν και δύσκολη, δαπανηρή και χρονοβόρα, έχει ως αποτέλεσμα ένα πιο δραστήσιο υλικό. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι 10LaNiO₃/AZA-500 και 8LaNi/AZA-500, παρόλο που έχουν παρασκευασθεί με χρήση διαφορετικών διαλυμάτων εμποτισμού, παρουσιάζουν πανομοιότυπες δραστηριότητες. Στους xLaNiO₃/AZA-500 καταλύτες παρατηρείται αύξηση της δραστηριότητας με την φόρτωση Ni. Επιπρόσθετα, ο 10LaNiO₃/AZA-600 παρουσιάζει μικρότερη αρχική δραστηριότητα από τον 10LaNiO₃/AZA-500 ενώ διαφέρουν μόνο στη θερμοκρασία έψησης. Οι παρατηρήσεις που έγιναν στο Σχ.10.2-1 υποδεικνύουν ότι για τα συστήματα La, Ni τα υποστηριζόμενα σε AZA μόνο η φόρτωση Ni και η

Θερμοκρασία έψησης επηρεάζουν την καταλυτική δραστικότητα και όχι η φύση των πρόδρομων ενώσεων.

Στους καταλύτες $x\text{LaNiO}_3/\text{AZA-}\gamma$ και LaNiZA οι αρχικές δραστικότητες που μετρήθηκαν μετά τη συνήθη διαδικασία αναγωγής ήταν και οι μέγιστες δραστικότητες που παρατηρήθηκαν. Η διαφορετική συμπεριφορά ως προς τη δραστικοποίηση των υποστηριζόμενων και των αμιγών συστημάτων La-Ni μπορεί να αποδοθεί στην διασπορά αυτών των υλικών στους φορείς. Όταν υποστηρίζεται ή ενσωματώνεται το La-Ni , τότε ο λόγος επιφάνειας προς τον όγκο της φάσης La-Ni είναι πολύ υψηλός σε σύγκριση με τον αντίστοιχο λόγο των αμιγών συστημάτων. Συνεπώς, η αναγωγή μπορεί να επιτευχθεί γρηγορότερα για τα υποστηριζόμενα συστήματα από ότι για τα αμιγή.

Η μειωμένη καταλυτική δραστικότητα του La-Ni /υποστυλωμένο πηλό με έψηση στους 600°C μπορεί να αποδοθεί σε ισχυρή αλληλεπίδραση φορέα-δραστικού μετάλλου μεταξύ των δραστικών μετάλλων και της επιφάνειας του πηλού. Αυτό το φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε για τους καταλύτες με έψηση στους 500°C , όπως υποδεικνύεται από τους λόγους των ρυθμών:

$$\frac{r_{10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}}}{r_{\text{LaNiO}_3-500-2}} = 0.55 \quad (10.2-1)$$

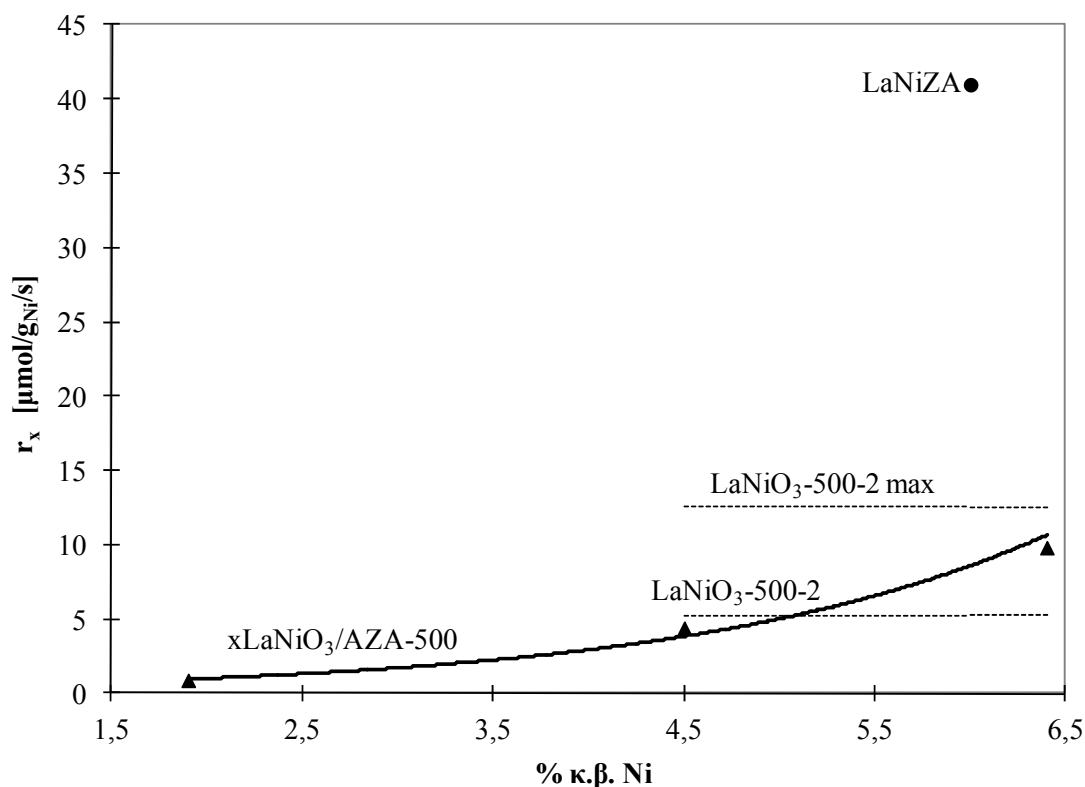
$$\frac{r_{10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-600}}}{r_{\text{LaNiO}_3-600-2}} = 0.01 \quad (10.2-2)$$

όπου r_x οι ρυθμοί αντίδρασης των καταλυτών που αναφέρονται, υπολογιζόμενοι ανά g Ni.

Παρατηρείται ότι ενώ ο $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$ παρουσιάζει το 55% της δραστικότητας του αντίστοιχου αμιγούς συστήματος La-Ni , ο $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-600}$ παρουσιάζει μόλις το 1% της δραστικότητας του $\text{LaNiO}_3-600-2$. Αυτές οι σημαντικές διαφορές μεταξύ των λόγων των καταλυτικών ρυθμών δεν μπορούν να αποδοθούν στη μερική κατάρρευση της μικροδομής του υποστυλωμένου πηλού στους 600°C η οποία είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη κατά 30% (§6.4, Πίνακας 6.4-1).

Η επίδραση της φόρτωσης Ni στη δραστικότητα των καταλυτών παρουσιάζεται καλύτερα στο Σχ.10.2-2, όπου οι καταλυτικοί ρυθμοί για θερμοκρασία αντίδρασης 150°C παρίστανται συναρτήσει της φόρτωσης % κ.β σε Ni

στους καταλύτες $x\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$. Για σύγκριση, παρουσιάζονται επίσης οι αρχική και η μέγιστη δραστηριότητα του $\text{LaNiO}_3\text{-500-2}$ καθώς και ο καταλυτικός ρυθμός αντίδρασης στους 150°C του LaNiZA . Παρατηρείται μία εκθετική αύξηση του ρυθμού αντίδρασης με τη φόρτωση Ni. Γενικά, η αύξηση της φόρτωσης του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέσου μεγέθους του συσσωματώματος του μετάλλου και του ποσοστού της μάζας του μετάλλου που είναι διαθέσιμο για την αντίδραση. Έτσι, ο ρυθμός αντίδρασης εκφρασμένος ανά μάζα του μετάλλου θα έπρεπε να μειώνεται στην περίπτωση “δομικά μη-ευαίσθητης” αντίδρασης (structure insensitive).



Σχήμα 10.2—2

Η εξέλιξη του καταλυτικού ρυθμού των καταλυτών $x\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$ συναρτήσει της φόρτωσης %κ.β σε Ni. Σύγκριση των $x\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$, $\text{LaNiO}_3\text{-500-2}$ και LaNiZA , που παρασκευάστηκαν όλοι με έψηση στους 500°C . Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις αρχικούς και μέγιστους καταλυτικούς ρυθμούς του καταλύτη $\text{LaNiO}_3\text{-500-2}$.
Θερμοκρασία αντίδρασης $T = 150^\circ\text{C}$.

Η προαναφερθείσα όμως αύξηση του ρυθμού της υδρογόνωσης βενζολίου με την φόρτωση Ni υποδηλώνει ότι αυτή η αντίδραση είναι “δομικά ευαίσθητη” (structure sensitive) για τα συστήματα που μελετήσαμε. Το γεγονός αυτό συμφωνεί και με παρατηρήσεις άλλων ερευνητών [Marecot et al (1991), Flores et al (1992), Choren et al (1992), Marecot et al (1993)] για δραστικά μέταλλα υποστηριζόμενα σε διάφορους φορείς που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση υδρογόνωσης

βενζολίου. Συγκρίνοντας την καταλυτική δραστικότητα των $\chi\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$ συστημάτων και του $\text{LaNiO}_3\text{-500-2}$, παρατηρείται ότι η δραστικότητα του $7\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$ με 4.5 %κ.β Ni είναι συγκρίσιμη με την αρχική δραστικότητα του αμιγούς συστήματος La-Ni. Το υλικό με 6.4 %κ.β Ni είναι αρχικά πιο δραστικό από τον $\text{LaNiO}_3\text{-500-2}$, αλλά 20% λιγότερο δραστικό όταν ο αμιγής καταλύτης La-Ni δραστικοποιείται πλήρως. Εντούτοις, ο LaNiZA είναι ο πιο δραστικός καταλύτης που παρασκευάστηκε με έψηση στους 500°C , παρουσιάζοντας σχεδόν τέσσερις φορές υψηλότερη δραστικότητα από τον $\text{LaNiO}_3\text{-500-2}$. Εξίσου δραστικός είναι ο $\text{LaNiO}_3\text{-600-2}$ όταν δραστικοποιείται πλήρως, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 10.2-1. Στον Πίνακα 10.2-1 συγκρίνονται επίσης οι ρυθμοί αντίδρασης στους 110°C των πιο δραστικών καταλυτών από τις τρεις κατηγορίες που παρασκευάστηκαν. Για το αμιγές σύστημα La-Ni με έψηση στους 600°C δίνονται τόσο η αρχική όσο και η μέγιστη δραστικότητα.

Πίνακας 10.2—1

Αρχικές δραστικότητες για τους υπό μελέτη των πιο δραστικούς καταλύτες.
Θερμοκρασία αντίδρασης $T = 110^\circ\text{C}$.

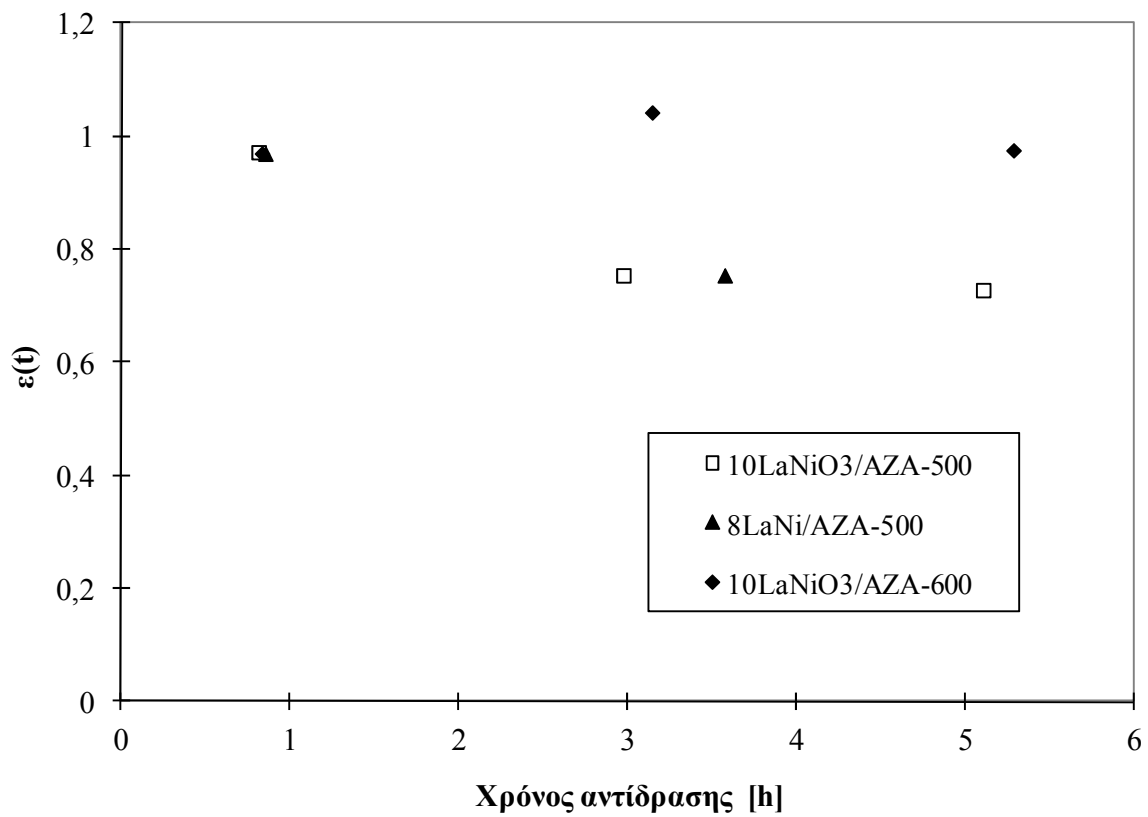
Όνομα Καταλύτη	% κ.β. Ni	$r \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}_{\text{kat.}}^2 \cdot \text{s}} \right]$	$r \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{kat.}} \cdot \text{s}} \right]$	$r \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{Ni}} \cdot \text{s}} \right]$
10LaNiO₃/AZA-500	6.1	9.31E-04	1.32E-01	2.17
LaNiZA	6.0	5.34E-03	5.98E-01	9.97
LaNiO₃-600-2	24.0	1.88E-02	3.19E-01	1.33
LaNiO₃-600-2 max*	24.0	1.53E-01	25.95E-01	10.81

* Η υψηλότερη δραστικότητα που επιτεύχθηκε για τον καταλύτη $\text{LaNiO}_3\text{-600-2}$

Είναι φανερό ότι ο $\text{LaNiO}_3\text{-600-2}$ εμφανίζεται ως ο πιο δραστικός καταλύτης ανεξάρτητα από τις μονάδες στις οποίες εκφράζονται οι ρυθμοί αντίδρασης. Η μόνη εξαίρεση παρατηρείται όταν οι ρυθμοί εκφράζονται ανά g Ni όπου και η δραστικότητα του LaNiZA είναι σχεδόν εξίσου υψηλή με αυτή του $\text{LaNiO}_3\text{-600-2}$.

Όσο αφορά στην αποδραστικοποίηση των καταλυτών $\chi\text{LaNiO}_3/\text{AZA-}\gamma$, δεν έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των αμιγών La-Ni συστημάτων. Στο Σχ.10.2-3, παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες αποδραστικοποίησης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας των καταλυτών. Παρόλη την αρχική 22% αποδραστικοποίηση των $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-500}$ και $8\text{LaNi}/\text{AZA-500}$ κατά τη διάρκεια των πρώτων 3 h, για τις επόμενες 2 - 2.5 h η μείωση της δραστικότητας ήταν αμελητέα. Η δραστικότητα του $10\text{LaNiO}_3/\text{AZA-600}$ παρέμεινε ουσιαστικά η ίδια κατά τη διάρκεια 5 h λειτουργίας.

Ομοίως, ο LaNiZA δεν αποδραστικοποιήθηκε για χρόνο αντίδρασης 4 h σε θερμοκρασία 150°C.



Σχήμα 10.2—3

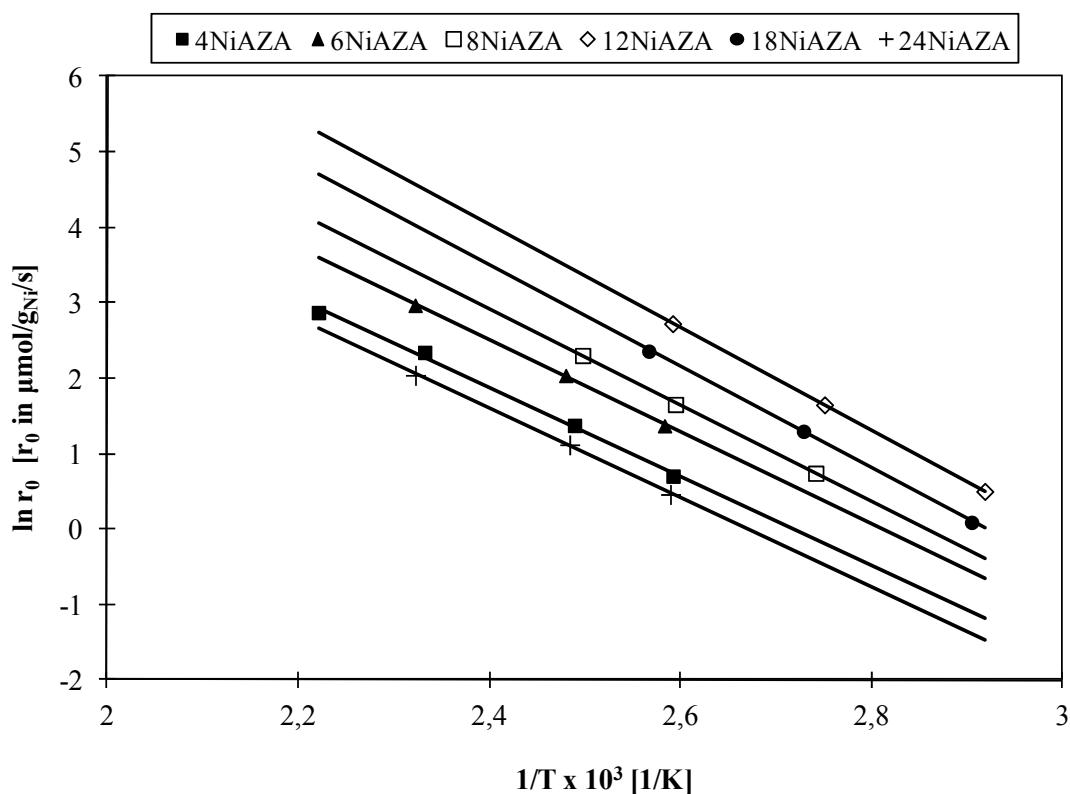
Ο συντελεστής δραστικότητας $\varepsilon(t)$ συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους 10LaNiO₃/AZA-500, 8LaNi/AZA-500 και 10LaNiO₃/AZA-600. Θερμοκρασία αντίδρασης T=125°C.

11. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ)

11.1. xNiAZA

Οι καταλυτικές δραστηρότητες παρουσιάζονται και συζητούνται ως αρχικοί ρυθμοί της αντίδρασης υδρογόνωσης βενζολίου $r_T(0)$ (Εξίσωση 10.1-1). Παρακολουθήθηκε η αποδραστικοποίηση των καταλυτών με τυπικά πειράματα στους 150°C όπως αναφέρεται στην πειραματική διαδικασία στο Κεφ.8.1.

Η αποδραστικοποίηση των καταλυτών δεν υπήρξε ούτε ισχυρή, ούτε ταχεία, με τυπικές τιμές $\varepsilon_{150(4)}=0.93$, όπου $\varepsilon_{150(4)}$ είναι ο συντελεστής δραστηρότητας στους 150°C για 4 ώρες λειτουργίας.



Σχήμα 11.1—1

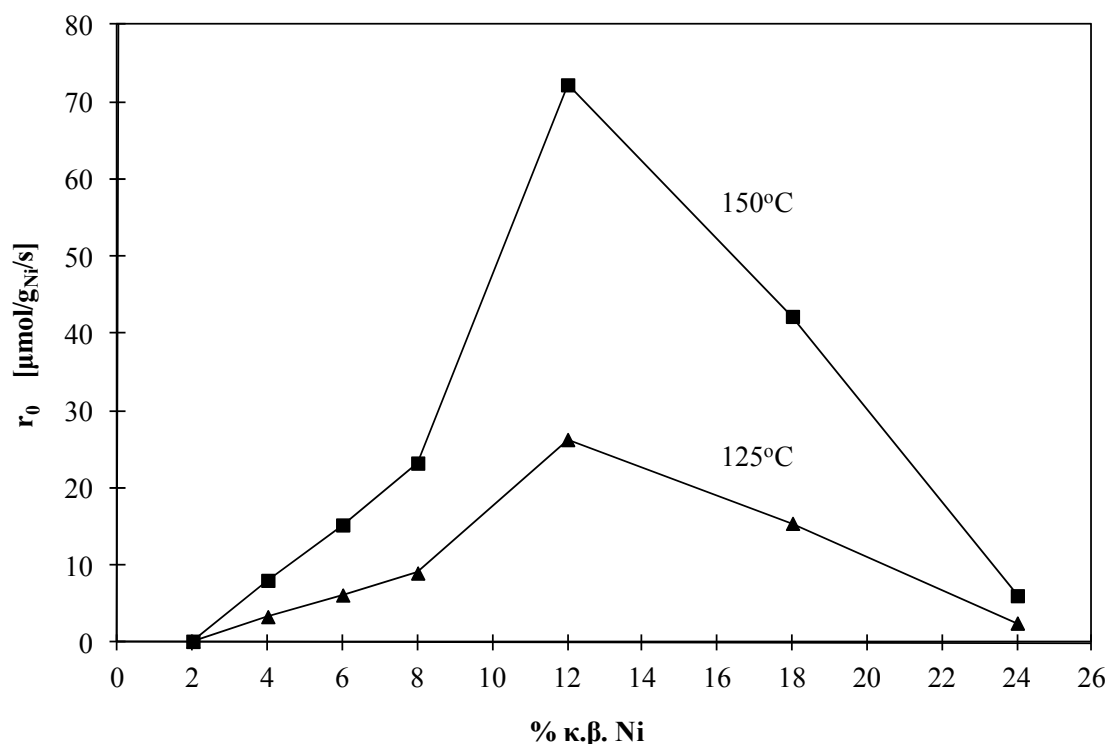
Διάγραμμα Arrhenius για τους καταλύτες xNiAZA.

Στο Σχ.11.1-1, παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius για τους καταλύτες xNiAZA. Οι υπολογιζόμενες ενέργειες ενεργοποίησης είναι μεταξύ 49 και 56.4 KJ/mol και συμφωνούν με τιμές για τις E_{act} που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για

άλλους καταλύτες [Yoon και Vannice (1983), Takahashi et al (1986), Chou και Vannice (1987), Coughlan και Keane (1991 Ιανουάριος), Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553), Cooper και Donniss (1996), Wojcieszak et al (2004)].

Ο καταλύτης 2NiAZA παρουσίασε πολύ μικρή δραστικότητα στην υδρογόνωση βενζολίου καθώς οι μετατροπές που επιτεύχθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος $130^{\circ}\text{C} < T < 190^{\circ}\text{C}$ ήταν στα όρια της ακρίβειας της μέτρησης.

Στο Σχ.11.1-1, παρατηρείται ότι η καταλυτική δραστικότητα αυξάνει με την περιεκτικότητα σε Ni μέχρι 12 %κ.β Ni και μετά μειώνεται. Η επίδραση της περιεκτικότητας νικελίου στους καταλύτες xNiAZA είναι πιο εμφανής στο Σχ.11.1-2 όπου παρουσιάζονται οι καταλυτικοί ρυθμοί στους 150 και στους 125°C, συναρτήσει της περιεκτικότητας % κ.β σε Ni.



Σχήμα 11.1—2

Οι καταλυτικοί ρυθμοί που προσδιορίστηκαν στους 125 και 150°C για τους καταλύτες xNiAZA, συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε Ni.

Είναι εμφανής μια γραμμική αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας με τη φόρτωση μετάλλου μέχρι 8 %κ.β Ni, ενώ από 8 μέχρι 12 %κ.β Ni παρατηρείται απότομη αύξηση. Επιπλέον αύξηση στη φόρτωση Ni έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της καταλυτικής δραστικότητας. Ενδεικτικά, ο καταλύτης 24NiAZA παρουσιάζει μικρότερη δραστικότητα από τον 4NiAZA. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για καταλύτες Ni/Al₂O₃ χρησιμοποιώντας την υδρογόνωση

τολουολίου ως πρότυπη αντίδραση όπου μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε Ni παρατηρήθηκε μέγιστο στη καταλυτική δραστηριότητα [Lindblad et al (1994)].

Τα ανωτέρω αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά των καταλυτών καθώς και το ρόλο του φορέα υποστυλωμένου μοντμοριλλονίτη τόσο στη διαθεσιμότητα όσο και στη δραστηριότητα του Ni.

Όπως έχει αναφερθεί (§1.2.4), μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των πηλών είναι η ικανότητά τους να ιονανταλλάσσουν τα κατιόντα που βρίσκονται ανάμεσα στα φύλλα, εξουδετερώνοντας το αρνητικό τους φορτίο. Αυτό το φορτίο οφείλεται στη ισομορφική υποκατάσταση των ιόντων Al^{3+} από δισθενή κατιόντα, συνήθως Mg^{2+} στις οκταεδρικές θέσεις. Ένα μέτρο του φορτίου των φύλλων του πηλού αποτελεί η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (CEC). Ακόμα και μετά την έψηση οι υποστυλωμένοι πηλοί κατέχουν μια εναπομένουσα ικανότητα ανταλλαγής ιόντων η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εισαχθούν ειδικά κατιόντα.

Επιπλέον, μικρά κατιόντα που υπάρχουν ανάμεσα στα φύλλα του πηλού, όπως Li^+ , Mg^{2+} και Ni^{2+} , εμφανίζουν την ικανότητα να μετακινούνται αναντίστρεπτα μέσω των διτριγωνικών δακτυλίων Si-O στο οκταεδρικό φύλλο του μοντμοριλλονίτη σε θερμοκρασίες γύρω στους 200 - 300°C. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται Hoffman-Klemen ή HK-effect [Newman και Brown (1987), Molinard (1994)]. Με χρήση αυτού του φαινομένου και με ιονανταλλαγή με Ni^{2+} πριν την υποστύλωση έχει αναφερθεί έλεγχος της πυκνότητας των κολόνων, τροποποιώντας τη CEC των Na-μοντμοριλλονιτών [Suzuki και Mori (1989)].

Η παρατηρούμενη αρχική αύξηση στην δραστηριότητα μέχρι τον καταλύτη 8NiAZA καθώς και το γεγονός ότι ο 2NiAZA εμφανίζεται ουσιαστικά ανενεργός, υποδεικνύουν ότι το πρώτο Ni που εισάγεται στον υποστυλωμένο πηλό δεν είναι προσβάσιμο στα μόρια βενζολίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μετανάστευση του Ni^{2+} στα φύλλα του πηλού και την παρουσία του σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια, όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Στην περίπτωση μας και κατά την προετοιμασία καταλυτών NiAZA με μικρή περιεκτικότητα σε Ni, το Ni πρώτα ιονανταλλάσσεται και πηγαίνει στις διτριγωνικές οπές μέσω των οποίων μεταναστεύει μέσα στο φύλλο του πηλού. Στη συνέχεια το Ni που εισάγεται μέσω ξηρών εμποτισμών δεν μπορεί πλέον να μεταναστεύει μέσα στα φύλλα τα οποία έχουν κορεστεί. Ένα σταδιακά μειούμενο μέρος από αυτό μένει στις διτριγωνικές οπές, χάνοντας έτσι μέρος από τη δραστηριότητά του, ενόσω το υπόλοιπο διασπείρεται στην επιφάνεια του πηλού.

Στους μοντμοριλλονίτες το αρνητικό φορτίο το οφειλόμενο στην ισομορφική υποκατάσταση κατανέμεται επί όλων των οξυγόνων και είναι κάπως διάσπαρτο στην επιφάνεια των φύλλων [Molinard (1994)]. Εντούτοις, αυτή η οξύτητα η οφειλόμενη στις δομικές ομάδες υδροξυλίων, μειώνεται ραγδαία με τη θέρμανση [Ming-Yuan et al (1988)]. Είναι γνωστό ότι οι ίδιες οι κολόνες εισάγουν οξύτητα στους υποστυλωμένους πηλούς [Ming-Yuan et al (1988)]. Συνεπώς, για τους υποστυλωμένους πηλούς που έχουν παραχθεί με έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως ο AZA, οι όξινες θέσεις που υπάρχουν οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη των κολόνων.

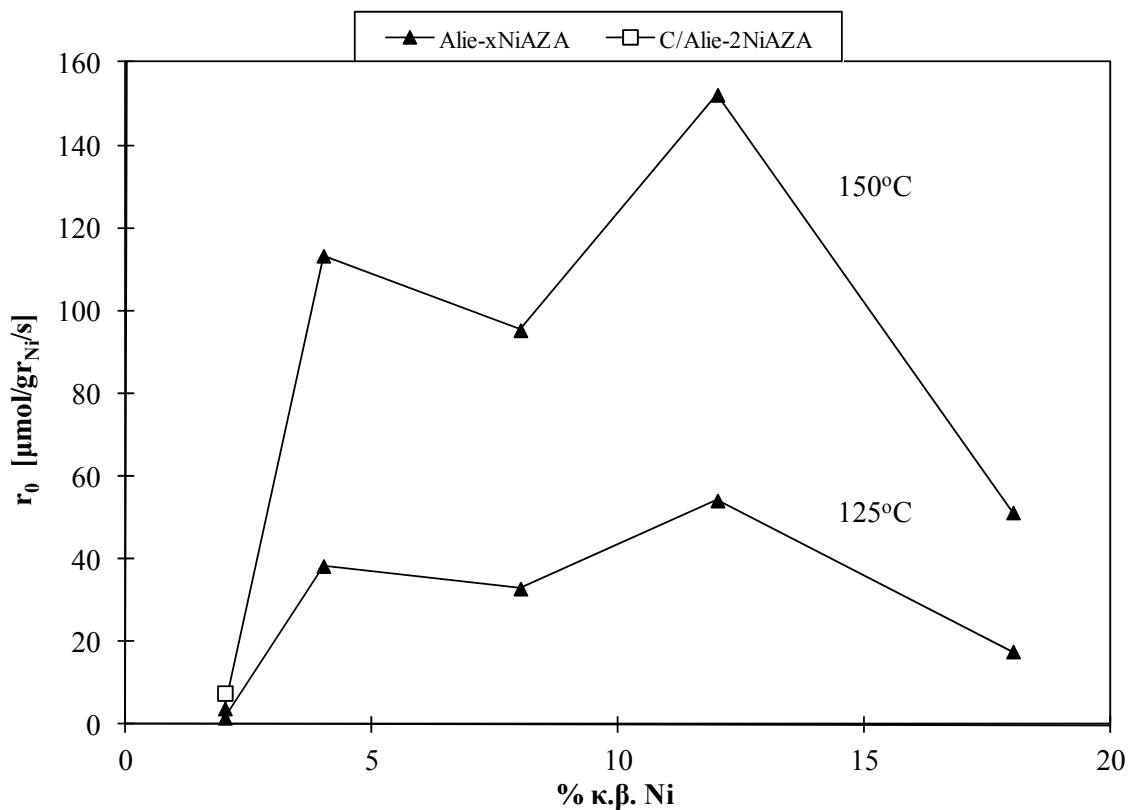
Το μέρος του Ni που έχει διασπαρθεί στην επιφάνεια του πηλού και βρίσκεται κοντά ή πάνω στις κολόνες Al έχει ευνοϊκότερη θέση όσον αφορά στη καταλυτική δραστηριότητα των xNiAZA, καθώς το βενζόλιο ροφάται επίσης στις όξινες θέσεις και μπορεί άμεσα να αντιδράσει με το Ni το ροφημένο στις μεταλλικές θέσεις [Chou και Vannice (1987), Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553)].

Λαμβάνοντας υπόψη την ειδική επιφάνεια του φορέα (§6.5, Πίνακας 6.5-1), η αναμενόμενη επιφανειακή κάλυψη, στην περίπτωση ομοιόμορφα κατανεμημένου Ni στον AZA, υπολογίζεται σε υψηλά επίπεδα όπως 38% για τον 8NiAZA και 56% για τον 12NiAZA. Για τον 24NiAZA υπολογίζεται πλήρης κάλυψη της επιφάνειας του φορέα. Παρόλο που ένα μέρος του Ni που έχει εμποτιστεί μπορεί να μεταναστεύσει μέσα στο πλέγμα, το υπόλοιπο μπορεί να σχηματίσει συσσωματώματα αυξανόμενου μεγέθους με την αύξηση της περιεκτικότητας. Η απότομη αύξηση της δραστηριότητας από το 8% στο 12% κ.β περιεκτικότητας σε Ni οφείλεται συνεπώς στην αύξηση των ενδοστρωματικών συσσωματωμάτων και του συνεχώς αυξανόμενου ποσοστού Ni που δεν μπορεί να μεταναστεύσει στις σχεδόν κορεσμένες κενές θέσεις των οκταεδρικών φύλλων, παραμένοντας διαθέσιμο για την αντίδραση. Η περαιτέρω αύξηση των συσσωματωμάτων Ni καθιστά μέρος του μικροπορώδους μη προσβάσιμο στα μόρια του βενζολίου των οποίων η κινητική διάμετρος είναι 5.8 Å και συνεπώς η καταλυτική δραστηριότητα πέφτει.

11.2. Alie- xNiAZA

Σε μια προσπάθεια να επιβεβαιώσουμε την μετανάστευση του Ni²⁺ στα φύλλα του πηλού, ο υποστυλωμένος πηλός ιονανταλλάχθηκε με Al³⁺ πριν τη φόρτιση με Ni. Το Al³⁺ με ιοντική ακτίνα 0.5 Å δεν είναι αρκετά μεγάλο ώστε να μπλοκάρει τις διτριγωνικές οπές το ίδιο, εντούτοις, έχει υψηλότερο θετικό φορτίο

από το Ni^{2+} και δεν μπορεί να ιονανταλλαχθεί από αυτό. Έτσι, το Al^{3+} θα μετανάστευε μέσα στο πλέγμα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 200°C [Calvet και Prost (1971), Molinard (1994)] και θα απέτρεπε το Ni από το να μεταναστεύσει αυτό.



Σχήμα 11.2—1

Οι καταλυτικοί ρυθμοί που προσδιορίστηκαν στους 125 και 150°C για τους καταλύτες Alie-xNiAZA και αυτοί των καταλυτών C/Alie-2NiAZA στους 150°C , συναρτήσε της περιεκτικότητάς τους σε Ni.

Στο Σχ.11.2-1 οι ρυθμοί αντίδρασης που μετρήθηκαν στους 150 και 125°C για τους καταλύτες Alie-xNiAZA παρουσιάζονται συναρτήσε της περιεκτικότητάς τους σε Ni. Η δραστηκότητα του C/Alie-2NiAZA παρουσιάζεταί επίσης. Είναι προφανές ότι οι καταλύτες που έχουν πρώτα ιονανταλλαχθεί με Al^{3+} είναι πολύ πιο δραστηκοί από τους καταλύτες xNiAZA. Επιδεικνύουν επίσης μια διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τη φόρτιση σε Ni. Αυτές οι παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι η ιονανταλλαγή με Al^{3+} τροποποίησε την επιφάνεια του πηλού και στην πραγματικότητα δημιούργησε νέες όξινες θέσεις σε αυτόν, προστιθέμενες σε αυτές που προϋπάρχουν και οφείλονται κυρίως στις κολόνες.

Η αρχική απότομη αύξηση στη δραστηκότητα όταν το Ni αυξάνει από 2 % σε 4 % κ.β. υποδηλώνει ότι η ιονανταλλαγή με Al^{3+} δεν ήταν πλήρης και υπήρξαν

μερικά εναπομείναντα αντισταθμιστικά ιόντα που ιονανταλλάχθηκαν με Ni^{2+} κατά τον πρώτο ξηρό εμποτισμό. Το φαινόμενο συνεπώς της μετανάστευσης Ni, ή της παγίδευσής του στις διτριγωνικές οπές, δεν υπερκεράστηκε πλήρως με την ιονανταλλαγή με Al^{3+} και αυτό είναι εμφανές με τον καταλύτη Alie-2NiAZA. Το υπόλοιπο ποσό του Ni που εμποτίστηκε είναι διεσπαρμένο στην επιφάνεια και η συνέργεια του με τις υπάρχουσες όξινες θέσεις έχει ως αποτέλεσμα τη υψηλή δραστικότητα του Alie-4NiAZA.

Για να αποκλειστεί η πιθανότητα της επαν-ιονανταλλαγής των Al^{3+} με Ni^{2+} σε αυτούς τους καταλύτες, ο Alie-AZA ψήθηκε ώστε να προσκολληθούν γερά τα Al^{3+} πάνω στα φύλλα του πηλού, πριν τους ξηρούς εμποτισμούς με Ni (δείγμα C/Alie-2NiAZA). Όπως αναμενόταν, ο καταλύτης C/Alie-2NiAZA επέδειξε σχεδόν την ίδια δραστικότητα με τον καταλύτη Alie-2NiAZA.

Καθώς η περιεκτικότητα σε Ni αυξάνει περαιτέρω σε 8 %κ.β., το Ni αποτίθεται τυχαία στην επιφάνεια του πηλού και στις λιγότερες διαθέσιμες πλέον όξινες θέσεις. Το φαινόμενο έτσι της ενίσχυσης της δραστικότητας με την ποσότητα Ni που προστίθεται είναι λιγότερο εμφανές με αποτέλεσμα η δραστικότητα ανά g Ni να εμφανίζεται μικρότερη από αυτή του Alie-4NiAZA.

Η υψηλότερη δραστικότητα μετάλλου που παρατηρήθηκε για τον καταλύτη Alie-12NiAZA μπορεί να αποδοθεί στην ανάπτυξη των συσσωματωμάτων Ni καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε Ni. Η εν συνεχεία μείωση της δραστικότητας του καταλύτη Alie-18NiAZA μπορεί ομοίως να αποδοθεί στην ελάττωση του μεγέθους των πόρων του από την συνεχή αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων Ni στην επιφάνεια, όπως στην περίπτωση των καταλυτών 18NiAZA και 24NiAZA.

Μια σύγκριση των καταλυτικών δραστικότητων στην αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου με χρήση ενός κοινού καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ καθώς και του NiAZA και του Alie-4NiAZA παρουσιάζεται στον Πίνακα 11.2-1 Παρατηρείται ότι ο καταλύτης 4NiAZA έχει δραστικότητα πολύ κοντά σε αυτή του κοινού καταλύτη, ενόσω ο Alie-4NiAZA επιδεικνύει πολύ υψηλότερη δραστικότητα.

Πίνακας 11.2—1.

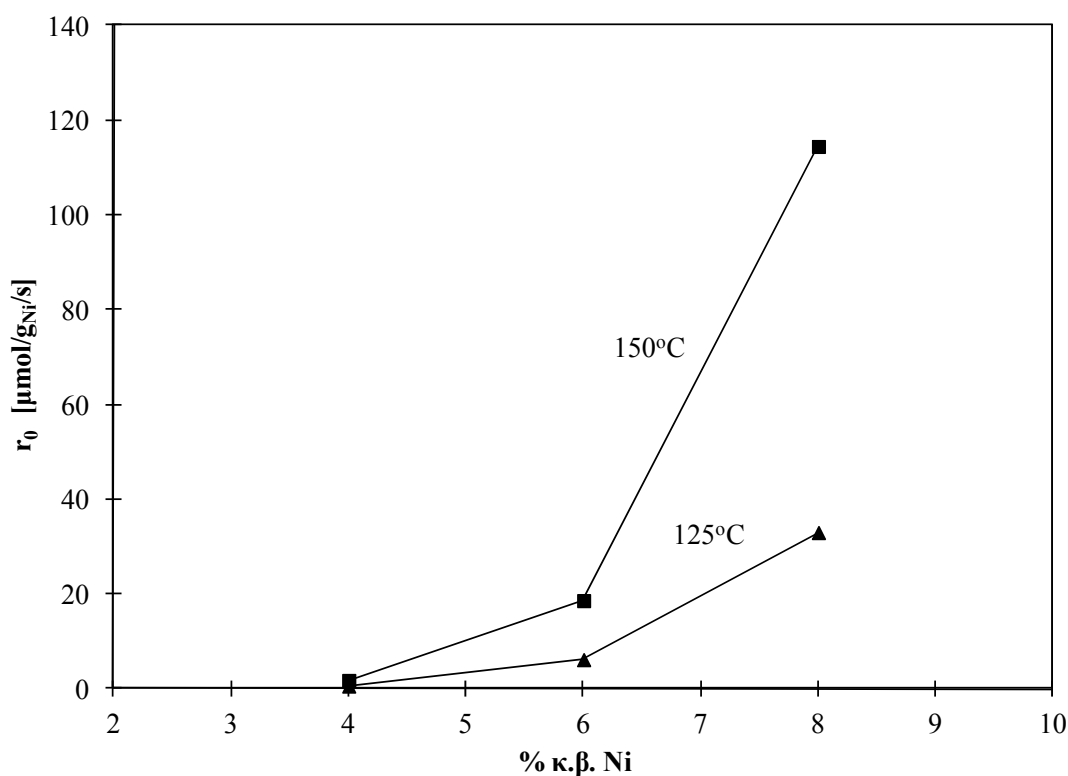
Σύγκριση καταλυτικών δραστικότητων για την υδρογόνωση βενζολίου

	4NiAl ₂ O ₃	4NiAZA	Alie-4NiAZA
125°C	4,4 μmol/gr _{Ni} /s	3,4 μmol/gr _{Ni} /s	38,4 μmol/gr _{Ni} /s
150°C	11,6 μmol/gr _{Ni} /s	8,1 μmol/gr _{Ni} /s	113,3 μmol/gr _{Ni} /s

11.3. Alie- xNiZ

Βασιζόμενοι στα προηγούμενα αποτελέσματα, μελετήθηκε στη συνέχεια η επίδραση του φορέα όταν η ενδοστρωματική απόσταση των φύλλων του πηλού δεν ήταν διαθέσιμη για αντίδραση. Παρασκευάστηκαν και ελέγχθηκαν ως προς τη δραστηριότητά τους καταλύτες από μοντμοριλλονίτη, ιονανταλλαγμένοι με Al^{3+} , με διάφορες περιεκτικότητες σε Ni.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχ.11.3-1 υποδηλώνουν ότι το Ni δύναται να μπει στον ενδοστρωματικό χώρο και να ιονανταλλάξει πρώτα τα εναπομείναντα ιόντα Na^+ ή K^+ όπως στους καταλύτες Alie-xNiAZA.



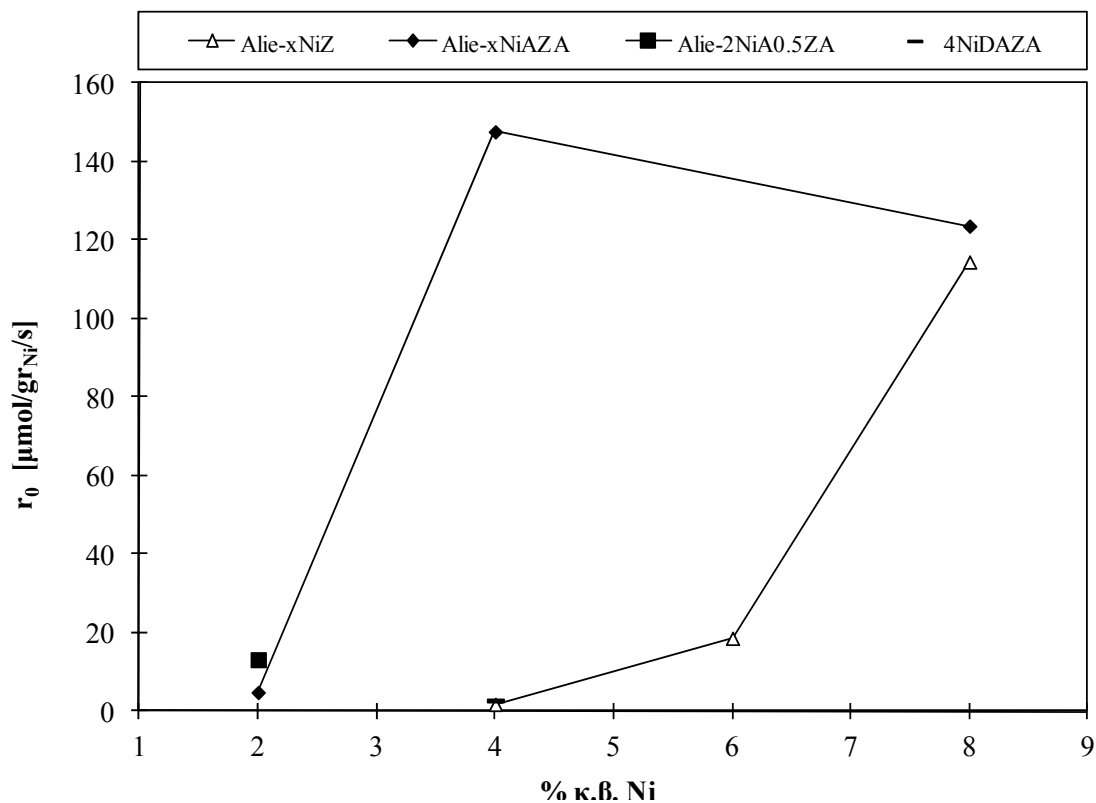
Σχήμα 11.3—1

Οι καταλυτικοί ρυθμοί που προσδιορίστηκαν στους 125 και 150°C για τους καταλύτες Alie-xNiZ συναρτήσκει της περιεκτικότητάς τους σε Ni.

Πρέπει να τονιστεί ότι ακόμα και μετά την ιονανταλλαγή με Al^{3+} , η οποία δεν είναι πλήρης, ένας αριθμός αντισταθμιστικών ιόντων παραμένει ακόμα. Αυτό εξηγεί την πολύ χαμηλή δραστηριότητα του καταλύτη Alie-4NiZ. Αυξάνοντας την φόρτιση σε 6 % κ.β., κάποιο Ni μπορεί ακόμα να ιονανταλλαχθεί. Εντούτοις, τα ιόντα Al^{3+} εμποδίζουν την είσοδο του Ni στην "κλειστή δομή" του πηλού έτσι ώστε το περισσότερο Ni να παραμένει έξω από τον ενδοστρωματικό χώρο, στο μέσο- και μακροπορώδες και είναι διαθέσιμο για την υδρογόνωση του βενζολίου. Αυτό έχει

ως αποτέλεσμα την αύξηση στην καταλυτική δραστικότητα, σε μικρότερο βαθμό για τον καταλύτη Alie-6NiZ, όπου μερικό Ni είναι ακόμα μη προσπελάσιμο καθώς έχει ιονανταλλαχθεί στον ενδοστρωματικό χώρο, ενώ σε μεγαλύτερο βαθμό για τον καταλύτη Alie-8NiZ.

Στο Σχ.11.3-2, παρουσιάζεται σύγκριση των καταλυτών Alie-xNiAZA και Alie-xNiZ σε θερμοκρασία αντίδρασης 150°C.



Σχήμα 11.3—2

Σύγκριση των καταλυτικών ρυθμών που προσδιορίστηκαν στους 150°C για τους καταλύτες Alie-xNiAZA, Alie-xNiZ, Alie-2NiA_{0.5}ZA και 4NiDAZA συναρτήσει της περιεκτικότητας σε Ni.

Δεδομένου ότι ο πρόδρομος πηλός Zenith-N έχει σημαντικά χαμηλότερη ειδική επιφάνεια από τον AZA (§6.5, Πίνακας 6.5-1), θα ήταν αναμενόμενο ότι η υψηλότερη συγκέντρωση του Ni στην επιφάνεια του πηλού θα επέφερε υψηλότερη δραστικότητα συγκρινόμενο με τους καταλύτες Alie-xNiAZA και για την ίδια φόρτιση σε Ni. Εντούτοις, φαίνεται ότι το περισσότερο Ni στους καταλύτες Alie-xNiZ είναι μη προσπελάσιμο για το βενζόλιο, καθώς είτε είναι κρυμμένο στο πλέγμα του πηλού, είτε βρίσκεται στην ενδοστρωματική περιοχή.

Για την παρατηρούμενη αύξηση στη δραστικότητα για τον καταλύτη Alie-8NiZ ισχύουν τα ίδια σχόλια με αυτά για τους 12NiAZA και Alie-12NiAZA, όπου δημιουργούνται μεγαλύτερα συσσωματώματα Ni.

11.4. Alie- 2NiA_{0.5}Z, 4NiDAZA

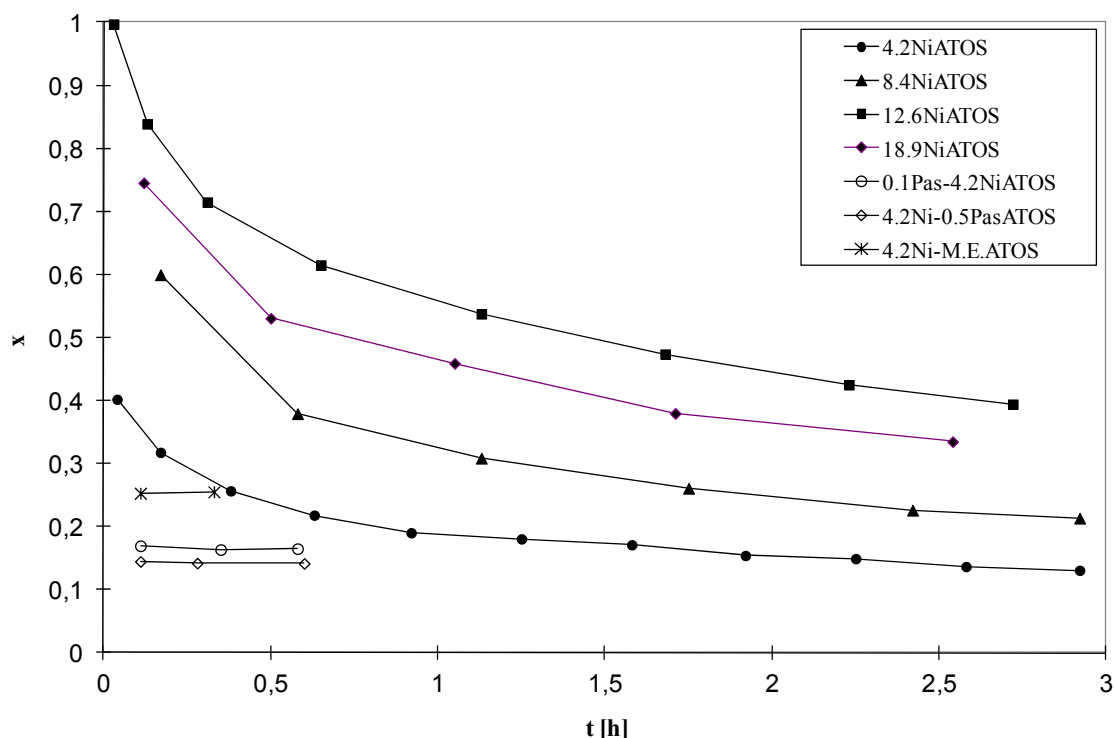
Στο Σχ.11.3-2 παρουσιάζονται οι ρυθμοί αντίδρασης για τους καταλύτες Alie-2NiA_{0.5}Z και 4NiDAZA σε θερμοκρασία αντίδρασης 150°C. Το ακτινογράφημα ακτινών X του A_{0.5}Z, που παρουσιάζει ένα "πλατώ", καθώς και η χαμηλή ειδική του επιφάνεια υποδηλώνουν μια δομή που έχει καταρρεύσει, "κλειστή δομή", που επιτεύχθηκε τροποποιώντας την διαδικασία υποσύλωσης. Συνδυάζοντας αυτά τα χαρακτηριστικά με τη χαμηλή CEC του δείγματος A_{0.5}Z, μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι μετά την ιονανταλλαγή με Al³⁺, μόνο ένα μικρό μέρος του Ni που εισάγεται με ξηρό εμποτισμό μπορεί να μεταναστεύσει ανάμεσα στα φύλλα καθώς τα ιόντα Al³⁺ έχουν καταλάβει τις ενδοστρωματικές κενές θέσεις. Ως αποτέλεσμα αυτού παρατηρείται ότι ακόμα και για συγκέντρωση 2 %κ.β. σε Ni ο καταλύτης Alie-2NiA_{0.5}Z να είναι πολύ πιο δραστικός από τον Alie-2NiAZA. Παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφανειακή συγκέντρωση Ni και λιγότερο έντονο το φαινόμενο επίδρασης του φορέα αν και δεν είναι όλο το Ni προσβάσιμο στα μόρια βενζολίου.

Ο καταλύτης 4NiDAZA παρασκευάστηκε στο φορέα D350AZA500 έτσι ώστε να παρουσιάζει μια δομή που έχει καταρρεύσει με μικρές ενδοστρωματικές αποστάσεις (< 7 Å). Έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με τον A_{0.5}Z. Η δραστικότητα του 4NiDAZA είναι κοντά σε αυτή του Alie-4NiZ και μικρότερη αυτής του 4NiAZA. Αυτό συνάδει με τις προηγούμενες παρατηρήσεις για τους άλλους καταλύτες που μελετήθηκαν, καθώς το Ni μεταναστεύει μέσα στο πλέγμα του πηλού, ενώ συγχρόνως μόνο ένα μικρό μέρος αυτού που παραμένει είναι προσβάσιμο στα μόρια βενζολίου προς αντίδραση.

12. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ BENZOLIOY ME ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΣΑΠΟΝΙΤΗΣ)

12.1. x NiATOS ΚΑΙ 4.4NiAZATOS

Οι καταλύτες αυτοί επέδειξαν γρήγορη και ισχυρή αποδραστικοποίηση κατά τις τρεις πρώτες ώρες λειτουργίας σε θερμοκρασία πάνω από 150°C. Στο Σχ.12.1-1 παρουσιάζονται οι μετατροπές που μετρήθηκαν κατά την περίοδο αποδραστικοποίησης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Οι καταλυτικοί ρυθμοί αντίδρασης μετρήθηκαν για μετατροπές βενζολίου κάτω από 6% και αφού οι καταλύτες είχαν φτάσει μια σχεδόν σταθερή δραστικότητα την οποία θεωρούμε ως $r_T(0)$. Η αποδραστικοποίηση ήταν στη συνέχεια πιο αργή και ελέγχονταν όπως συζητήθηκε στο Πειραματικό Μέρος και μέσω της Εξίσωσης 10.1-1.

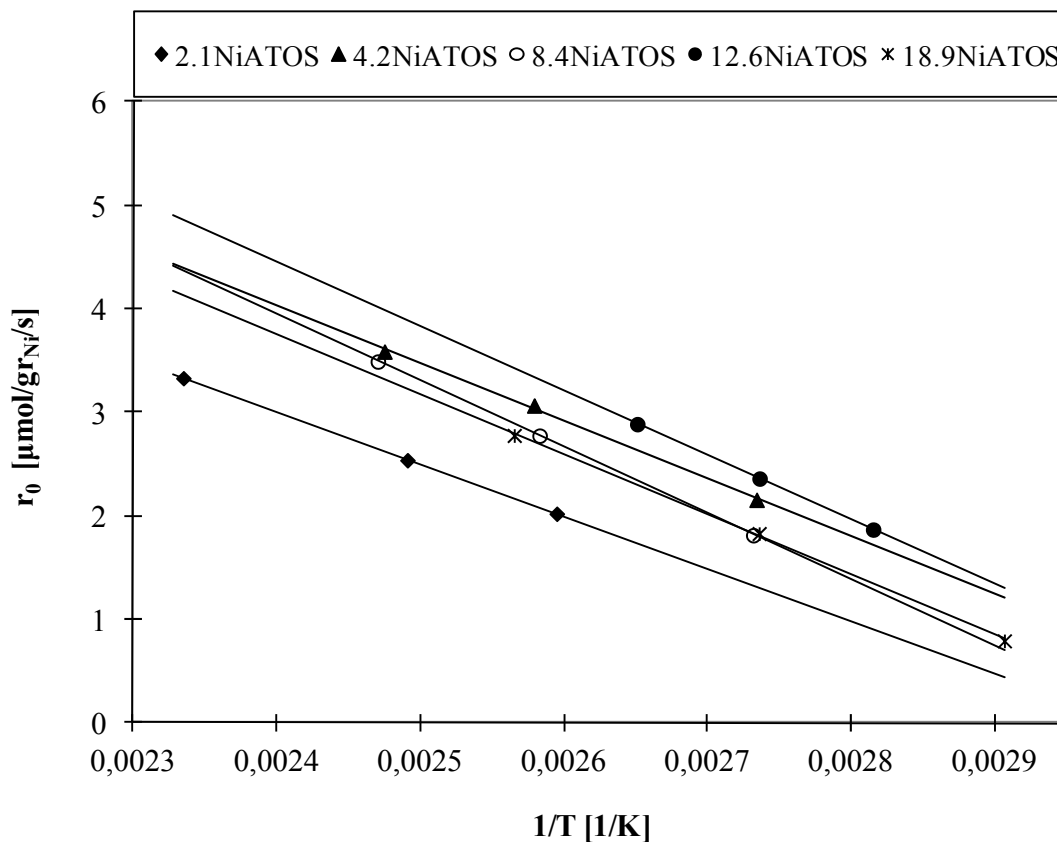


Σχήμα 12.1—1

Αποδραστικοποίηση καταλυτών συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

Τα διαγράμματα Arrhenius για τους καταλύτες x NiATOS παρουσιάζονται στο Σχ.12.1-2. Οι υπολογιζόμενες ενέργειες ενεργοποίησης είναι μεταξύ 42 και 53 kJ/mol και βρίσκονται σε συμφωνία με τιμές της E_{act} που αναφέρονται στην

βιβλιογραφία [Yoon και Vannice (1983), Chou και Vannice (1987), Coughlan και Keane (1990), Lin και Vannice (1993), Wojcieszak et al (2004)].



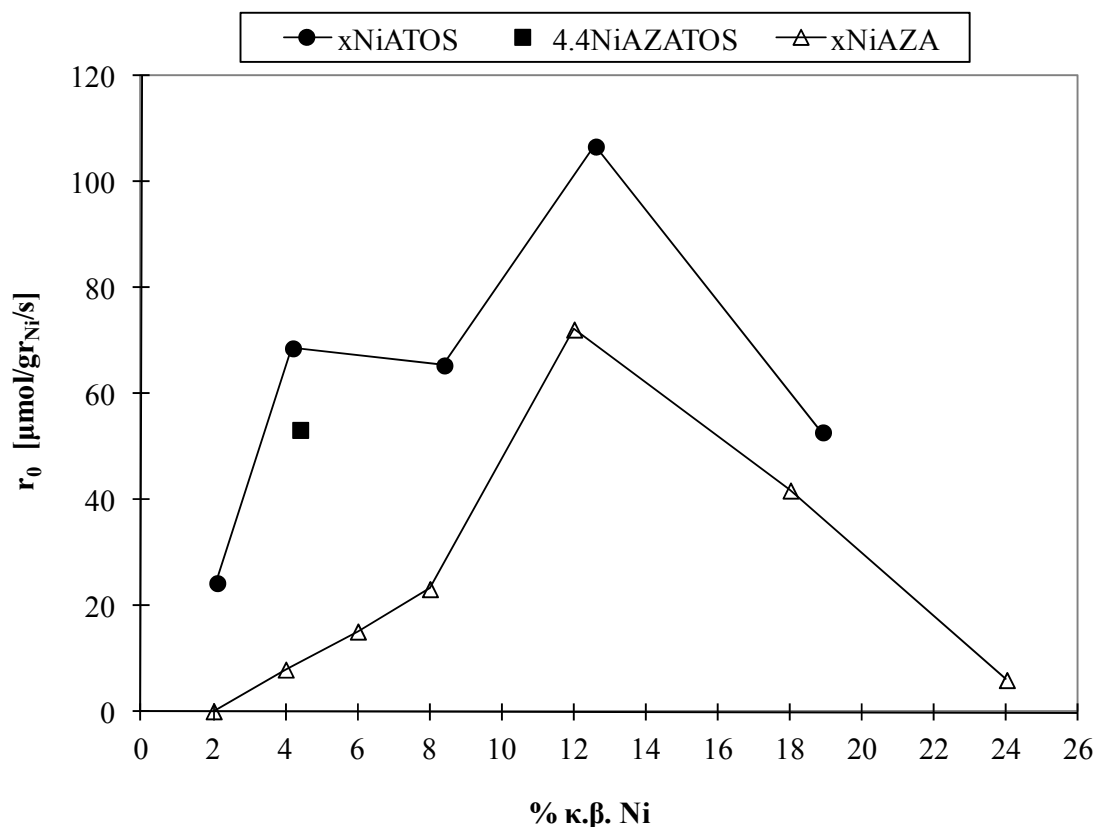
Σχήμα 12.1—2

Διάγραμμα Arrhenius για τους καταλύτες xNiATOS

Το Σχ.12.1-2 υποδηλώνει ότι η δραστηριότητα των καταλυτών εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε Ni, αλλά η επίδραση αυτή παρουσιάζεται καλύτερα στο Σχ.12.1-3 όπου εμφανίζονται οι καταλυτικοί ρυθμοί στους 150°C συναρτήσει της περιεκτικότητας % κ.β Ni. Παρουσιάζονται δύο μέγιστα στην καταλυτική δραστηριότητα. Το πρώτο για 4.2 %κ.β περιεκτικότητα Ni στον ATOS, ενώ το δεύτερο για 12.6 %κ.β Ni. Για λόγους σύγκρισης, η δραστηριότητα των xNiAZA καταλυτών συναρτήσει της φόρτωσης σε Ni καθώς και αυτή του 4.4NiAZATOS παρουσιάζονται επίσης στο Σχ.12.1-3. Είναι εμφανές ότι οι xNiATOS καταλύτες εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά από τους xNiAZA συναρτήσει της φόρτωσης σε Ni.

Η προέλευση της υψηλότερης δραστηριότητας όπως και η μεταβολή της σε σχέση με την περιεκτικότητα σε Ni, για τους υποστυλωμένους σαπωνίτες σε σύγκριση με τους υποστυλωμένους μοντμοριλονίτες, έχει σχετιστεί με τις δομικές διαφορές των πρόδρομων πηλών [Moreno et al (1996)]. Ειδικότερα στο γεγονός ότι στους σαπωνίτες κυρίως παρατηρείται τετραεδρική ισομορφική υποκατάσταση Si

από Al, ενώ στους μοντμοριλλονίτες οκταεδρική ισομορφική υποκατάσταση Al από Mg ή Fe. Αυτές οι διαφορές καθιστούν το φαινόμενο Hofmann-Klemen δυνατό στους υποστυλωμένους μοντμοριλλονίτες (xNiAZA), ήτοι την μετανάστευση Ni στα φύλλα του πηλού, αλλά όχι στους υποστυλωμένους σαπονίτες (xNiATOS).



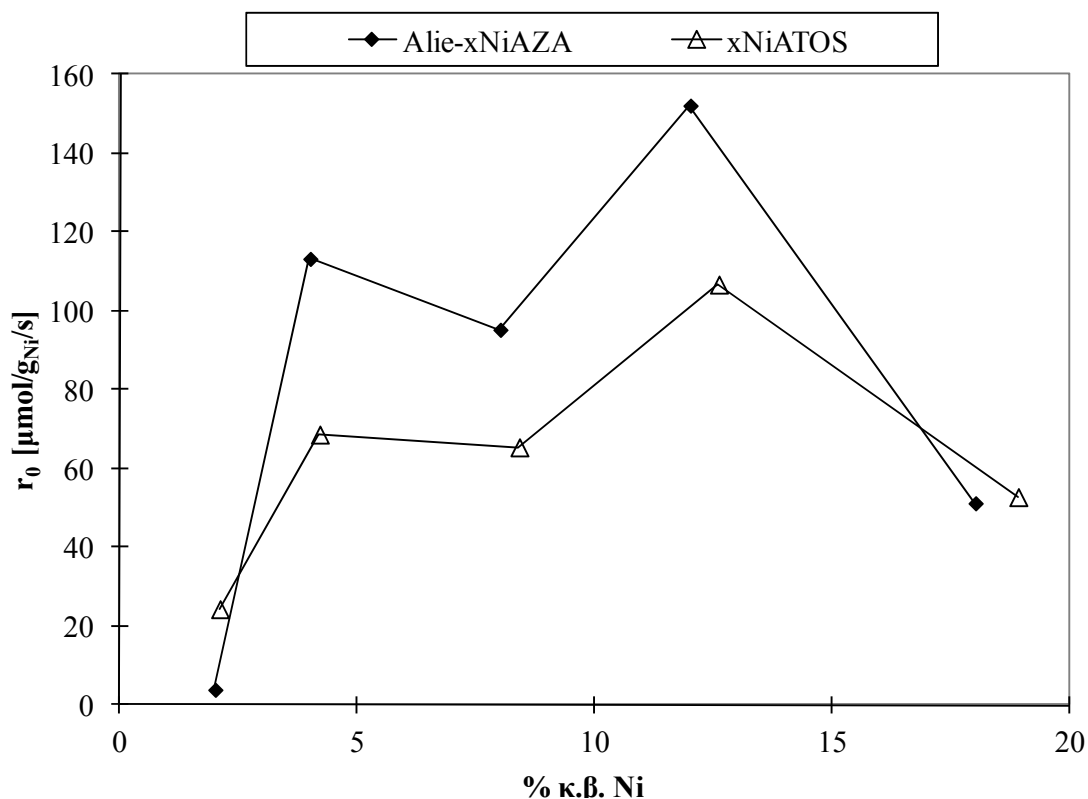
Σχήμα 12.1—3

Σύγκριση δραστικότητας καταλυτών xNiATOS, xNiAZA και 4.4NiAZATOS στους 150°C.

Στα συστήματα xNiATOS η καταλυτική δραστικότητα, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 12.1-2 και 12.1-3, επηρεάζεται κυρίως από τον τρόπο που το Ni είναι κατανεμημένο στην επιφάνεια του πηλού και συνεπώς από τις επιδράσεις μετάλλου-φορέα και όχι από το φαινόμενο της απώλειας μέρους του Ni που εμποτίζεται στο εσωτερικό των φύλλων του πηλού.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε για τους καταλύτες xNiAZA. Κατά την παρασκευή των καταλυτών αυτών, ένα μέρος του Ni που εισάγονταν με ξηρό εμποτισμό είτε μετανάστευε, λόγω του φαινομένου Hofmann-Klemen, στις άδειες θέσεις του οκταεδρικού στρώματος είτε βρίσκονταν μέσα στις διτριγωνικές τρύπες του φύλλου του πηλού χάνοντας έτσι μέρος της δραστικότητάς του (§11.1). Στοχεύοντας στην υποστήριξη της υπόθεσης που προαναφέρθηκε όσον αφορά στην καταλυτική δραστικότητα των xNiATOS, παρουσιάζεται στο Σχ. 12.1-4 μία σύγκριση

με τους καταλύτες Alie-xNiAZA. Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα δύο καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά συναρτήσεως της φόρτωσης σε Ni.



Σχήμα 12.1—4

Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών Alie-xNiAZA και xNiATOS στους 150°C.

Όπως έχει προηγουμένως αναφερθεί, στους Alie-xNiAZA καταλύτες ο φορέας του Ni παρασκευάστηκε από AZA υποσυλωμένο πηλό ιονταλλαγμένο με Al^{3+} . Σε αυτά τα καταλυτικά συστήματα η μετανάστευση του Ni μέσα στο πλέγμα του μοντμοριλλονίτη αποφεύχθηκε σε μεγάλο βαθμό μέσω της ιονταλλαγής με τα ιόντα Al^{3+} που είχε λάβει χώρα πριν τον ξηρό εμποτισμό του φορέα με διάλυμα Ni. Οι τροποποιήσεις που έγιναν στην επιφάνεια του πηλού λόγω αυτής της επεξεργασίας είχαν ως αποτέλεσμα τόσο υψηλότερες καταλυτικές δραστηριότητες σε σχέση με τους xNiAZA καταλύτες, όσο και διαφορετική συμπεριφορά συναρτήσεως της φόρτωσης Ni. Η αιτιολόγηση που έχει δοθεί για τα δύο παρατηρούμενα μέγιστα στους καταλύτες Alie-xNiAZA (§11.2) ισχύει επίσης για τους καταλύτες xNiATOS. Το πρώτο μέγιστο οφείλεται κυρίως στο ότι το Ni βρίσκεται κοντά στις υπάρχουσες όξινες θέσεις, οι οποίες θεωρούνται ότι έχουν ευεργετική επίδραση στην καταλυτική δραστηριότητα, ενώ το δεύτερο οφείλεται στην ανάπτυξη του μεγέθους των συσσωματωμάτων Ni στο βέλτιστο μέγεθος. Για φόρτωση Ni πάνω από 12 - 13 % κ.β, τα μεγάλα μεταλλικά συσσωματώματα που δημιουργούνται

παρεμποδίζουν την προσέγγιση των μορίων βενζολίου με όλο το διαθέσιμο στο μικροπορώδες Ni και συνεπώς η καταλυτική δραστηριότητα πέφτει.

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ των Alie-xNiAZA και xNiATOS καταλυτών οφείλονται στην φύση των όξινων θέσεων που υπάρχουν σε αυτούς. Όπως έχει συζητηθεί στο Κεφάλαιο 11 οι όξινες θέσεις που προέρχονται από τις στυλίσκους είναι η κύρια πηγή οξύτητας στους υποστυλωμένους μοντμοριλλονίτες, ενώ για τους υποστυλωμένους σαπονίτες δεν είναι αυτή η κύρια. Εντούτοις, το γεγονός ότι τα κατιόντα Al^{3+} που εισήχθησαν στους καταλύτες Alie-xNiAZA αύξησαν σημαντικά τη δραστηριότητα τους υποδηλώνει ότι νέες όξινες θέσεις δημιουργήθηκαν που δεν υπήρχαν στους καταλύτες xNiAZA. Η φύση αυτών των νέων όξινων θέσεων δεν είναι γνωστή. Στους υποστυλωμένους σαπονίτες είναι γνωστό ότι η οξύτητα κυρίως οφείλεται στη δομή τους [Lambert και Poncelet (1997)]. Επιπρόσθετα, οι υψηλότερες καταλυτικές δραστηριότητες των υποστυλωμένων σαπονιτών σε σύγκριση με τους υποστυλωμένους μοντμοριλλονίτες έχουν αποδοθεί [Moreno et al (1996)] στο γεγονός ότι κατά την υποστύλωση των σαπονιτών δημιουργούνται Si-OH...Al όξινες θέσεις που είναι εκτεθειμένες στην επιφάνεια. Αντίστοιχες θέσεις δεν δημιουργούνται στους μοντμοριλλονίτες γιατί η ισομορφική υποκατάσταση λαμβάνει χώρα στα οκταεδρικά στρώματα. Οι Si-OH...Al όξινες θέσεις καθώς και αυτές που οφείλονται στα σπασμένα άκρα των φύλλων και την συσσωμάτωση των σωματιδίων του σαπονίτη με σύνδεση Ακμή-Επιφάνεια (EF-edge to face), αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των όξινου περιεχομένου στους υποστυλωμένους σαπονίτες. Αυτές οι θέσεις είναι επίσης οι πιο ισχυρές με αποτέλεσμα να δημιουργούν γρήγορα κωκ. Έτσι εξηγείται και η παρατηρούμενη μεγάλη αποδραστικοποίηση των καταλυτών xNiATOS κατά τις πρώτες τρεις ώρες λειτουργίας.

Τονίζεται ξανά ότι οι καταλυτικοί ρυθμοί μετρήθηκαν μετά που η δραστηριότητα έφτασε μια “σταθερή” δραστηριότητα στους 150°C και η αποδραστικοποίηση δεν ήταν πλέον ταχεία. Η παρατηρούμενη συνεπώς μικρότερη δραστηριότητα των καταλυτών xNiATOS όταν συγκρίνεται με τους Alie-xNiAZA καταλύτες (Σχ. 12.1-4) είναι πλασματική και οφείλεται στην ισχυρή αποδραστικοποίηση και όχι στην μεγαλύτερη οξύτητα των τροποποιημένων με Al^{3+} υποστυλωμένων μοντμοριλλονιτών.

Βάσει των παραπάνω μπορεί να εξηγηθεί και η συμπεριφορά του καταλύτη 4.4NiAZATOS. Όπως αναφέρθηκε και στο Πειραματικό Μέρος (§5.2.2), ο 4.4NiAZATOS είναι 1:1 κ.β. μίγμα μοντμοριλλονίτη και σαπονίτη υποστυλωμένο με Al_2O_3 με περιεκτικότητα 4.4 % κ.β σε Ni. Η ενισχυτική δράση του σαπονίτη είναι

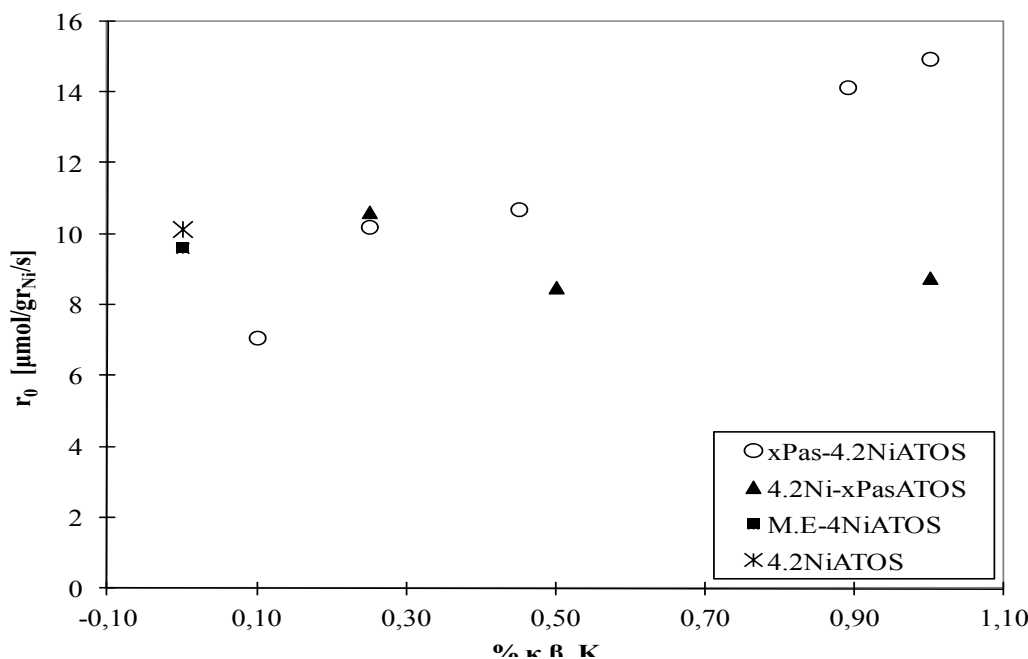
εμφανής καθώς η δραστικότητα του 4.4NiAZATOS είναι μεταξύ αυτών των 4.2NiATOS και 4NiAZA (Σχ.12.1-3). Επιπρόσθετα, η αποδραστικοποίηση του καταλύτη αυτού είναι μικρότερη από του 4.2NiATOS λόγω των λιγότερων και ασθενέστερων όξινων θέσεων του μοντοριλλονίτη που περιέχεται στον καταλύτη.

12.2. xPas-4.2NiATOS και 4.2Ni-xPasATOS

Με στόχο να επιβεβαιωθεί ο ρόλος των όξινων θέσεων στην καταλυτική δραστικότητα των συστημάτων Ni υποστηριζόμενων σε υποστυλωμένους σαπωνίτες καθώς και στην αποδραστικοποίηση αυτών, παρασκευάστηκαν οι δύο σειρές καταλυτών που τροποποιήθηκαν με αλκαλικό διάλυμα. Η επεξεργασία αυτή με KOH επιχειρήθηκε καθώς είναι γνωστό ότι η επεξεργασία όξινων καταλυτών με αλκαλικά διαλύματα έχει ως αποτέλεσμα την εξουδετέρωση των ισχυρών όξινων θέσεών τους, όπως συνέβη και για τις δυο αυτές σειρές καταλυτών. Όπως αναμενόταν, παρατηρήθηκε σταθερή δραστικότητα για όλους τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν, ανεξάρτητα της ποσότητας διαλύματος KOH που χρησιμοποιήθηκε ή του τρόπου που έγινε η επεξεργασία αυτή.

Στο Σχ.12.2-1 παρουσιάζεται η δραστικότητα των xPas-4.2NiATOS και 4.2Ni-xPasATOS συναρτήσει της περιεκτικότητας σε K του διαλύματος KOH που χρησιμοποιήθηκε για τις παραπάνω τροποποιήσεις των πηλών, σε θερμοκρασία αντίδρασης 93.4°C. Μελετώντας το δεν προκύπτει κάποια σχέση ανάμεσα στον τρόπο επεξεργασίας και της καταλυτικής δραστικότητας. Εντούτοις παρατηρούμε, ότι η σταθερή δραστικότητα των καταλυτών αυτών είναι κοντά σε αυτή του 4.2NiATOS, αφού προηγουμένως είχε υποστεί την ισχυρή αποδραστικοποίηση κατά τις τρεις πρώτες ώρες λειτουργίας.

Βασιζόμενοι σε αυτή την παρατήρηση μπορεί να υποστηριχθεί ότι η σταθερή δραστικότητα των καταλυτών xNiATOS μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια των ισχυρών όξινων θέσεών τους εξαιτίας της απόθεσης κωκ. Για τους καταλύτες τους προεπεξεργασμένους με διάλυμα KOH, αυτές οι θέσεις έχουν εξουδετερωθεί και αυτό οδηγεί σε χαμηλότερη οξύτητα σε σχέση με τον 4.2NiATOS καθώς και σε μηδενική αποδραστικοποίηση.



Σχήμα 12.2—1

Οι καταλυτικοί ρυθμοί των xPas-4.2NiATOS και 4.2Ni-xPasATOS σε θερμοκρασία αντίδρασης 93.4°C, συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε Κ του διαλύματος ΚΟΗ. Σύγκριση με τους καταλύτες 4.2Ni Μ.Ε.-ΑΤΟΣ και 4.2 NiΑΤΟΣ, στους 93.4°C.

12.3. 4.2NiM.E.-ΑΤΟΣ

Τέλος, έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί η προέλευση των ισχυρών όξινων θέσεων. Αυτές μπορούσαν να είναι είτε δομικές θέσεις εξαιτίας των υποκαταστάσεων στο δομικό πλαίσιο ή θέσεις στα σπασμένα άκρα του υποστυλωμένου σαπονίτη.

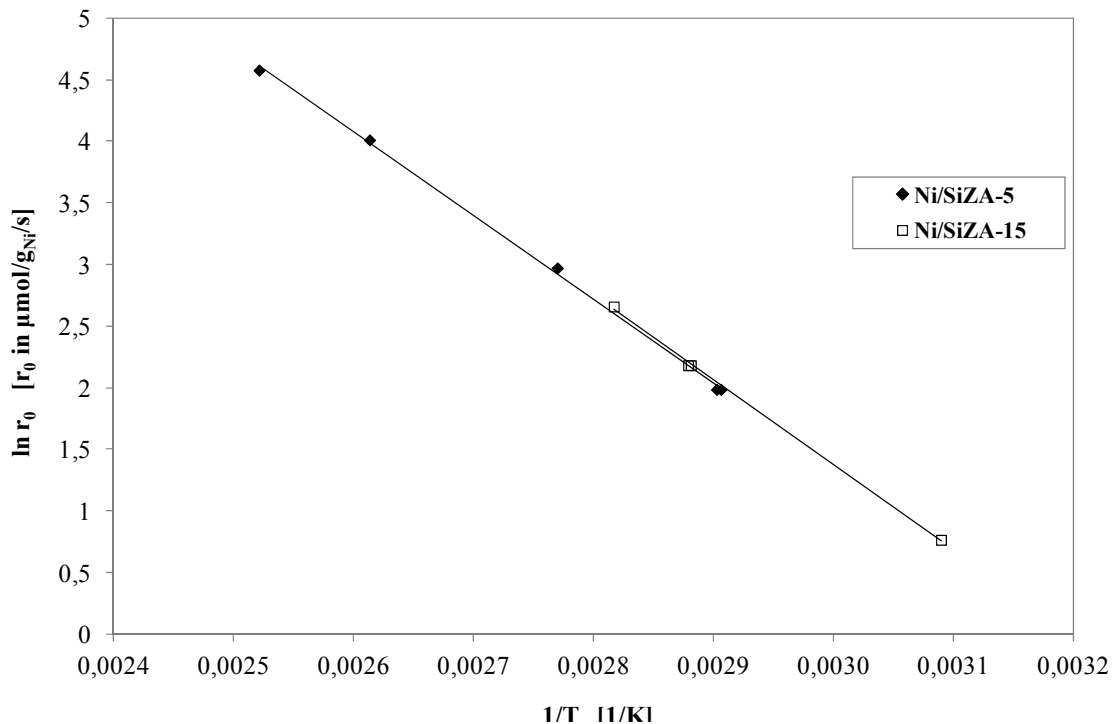
Το αντιδραστήριο που εισήχθη κατά την παρασκευή του 4.2NiM.E.-ΑΤΟΣ έδρασε ως “μάσκα” στις άκρες του υποστυλωμένου σαπονίτη κατά τον ξηρό εμποτισμό του με Ni, αποτρέποντας έτσι το Ni να τοποθετηθεί κοντά στις όξινες θέσεις των σπασμένων άκρων των φύλλων της αργίλου [Solomon και Rosser (1965), Solomon και Loft (1968)]. Η “μάσκα” απομακρύνθηκε κατά την έψηση του καταλύτη στους 450°C. Αποτέλεσμα αυτής της επεξεργασίας ήταν ότι οι όξινες θέσεις των σπασμένων άκρων των φύλλων του σαπονίτη δεν συνέβαλλαν ούτε στην καταλυτική δραστηριότητα του 4.2NiM.E.-ΑΤΟΣ ούτε στη δημιουργία κωκ. Αυτός ο καταλύτης επέδειξε συνεπώς μηδενική αποδραστικοποίηση και η δραστηριότητά του ήταν κοντά σε αυτή των τροποποιημένων με ΚΟΗ καταλυτών και του 4.2NiΑΤΟΣ αφού είχε αποδραστικοποιηθεί (Σχ.12.2-1). Οι παρατηρήσεις αυτές υποδεικνύουν ότι οι όξινες θέσεις στις οποίες οφείλεται τόσο η εξαιρετικά υψηλή δραστηριότητα του Ni στους υποστυλωμένους με στυλίσκους ΑΙ₂Ο₃ σαπονίτες όσο και η ισχυρή αποδραστικοποίηση, είναι αυτές που προκύπτουν από τα σπασμένα άκρα των φύλλων της αργίλου.

13. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ BENZOLIOY ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Si-PILC

13.1. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Η εγγενής δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων Ni/SiZA-x εξετάστηκε, όπως και στα προηγούμενα καταλυτικά συστήματα, με χρήση κλινών σωματιδίων κλάσματος $0.160 < d < 0.315 \text{ mm}$. Οι ρυθμοί παρουσιάζονται και συζητούνται ανηγμένοι στις αρχικές δραστηριότητες $rT(0)$. Η αποδραστικοποίηση παρακολούθηθηκε, όπως αναλύεται στο Κεφ.8.2, με τυπικά πειράματα στους 70°C .

Οι καταλύτες αυτοί δεν επέδειξαν ισχυρή και ταχεία αποδραστικοποίηση, με μέση τιμή για τα δυο υλικά $\varepsilon_{70(3)}=0.9$, όπου $\varepsilon_{70(3)}$ είναι ο συντελεστής δραστηριότητας στους 70°C για 3 ώρες λειτουργίας (§10.1, Εξίσωση 10.1-1).

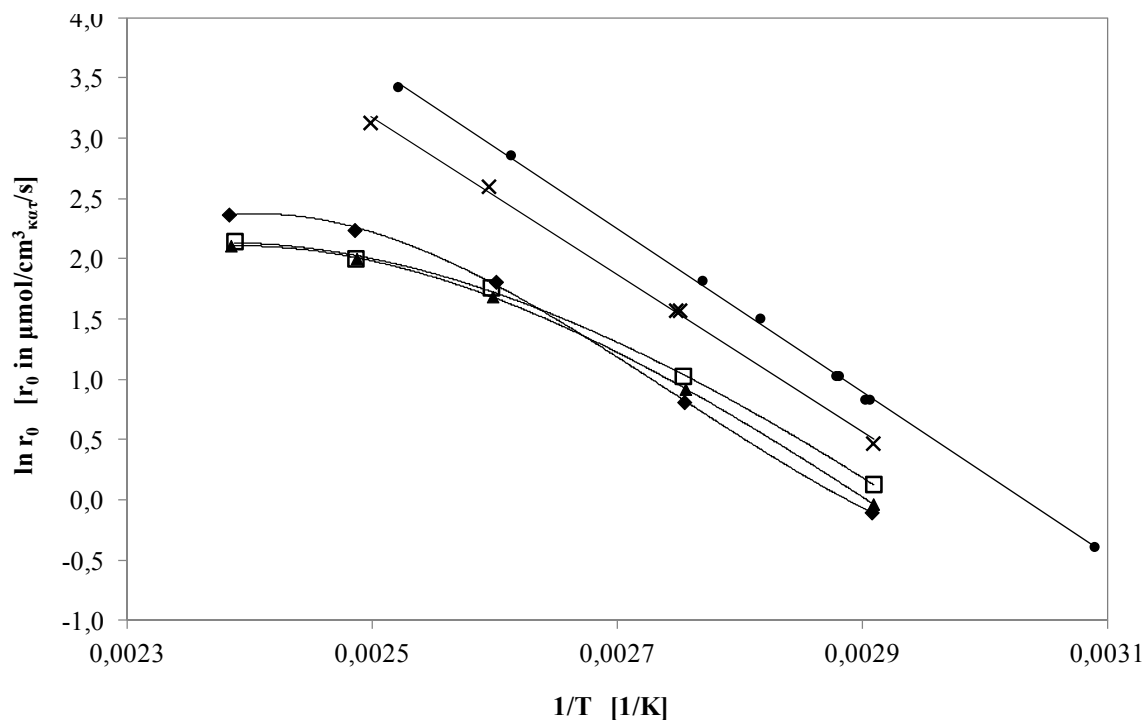
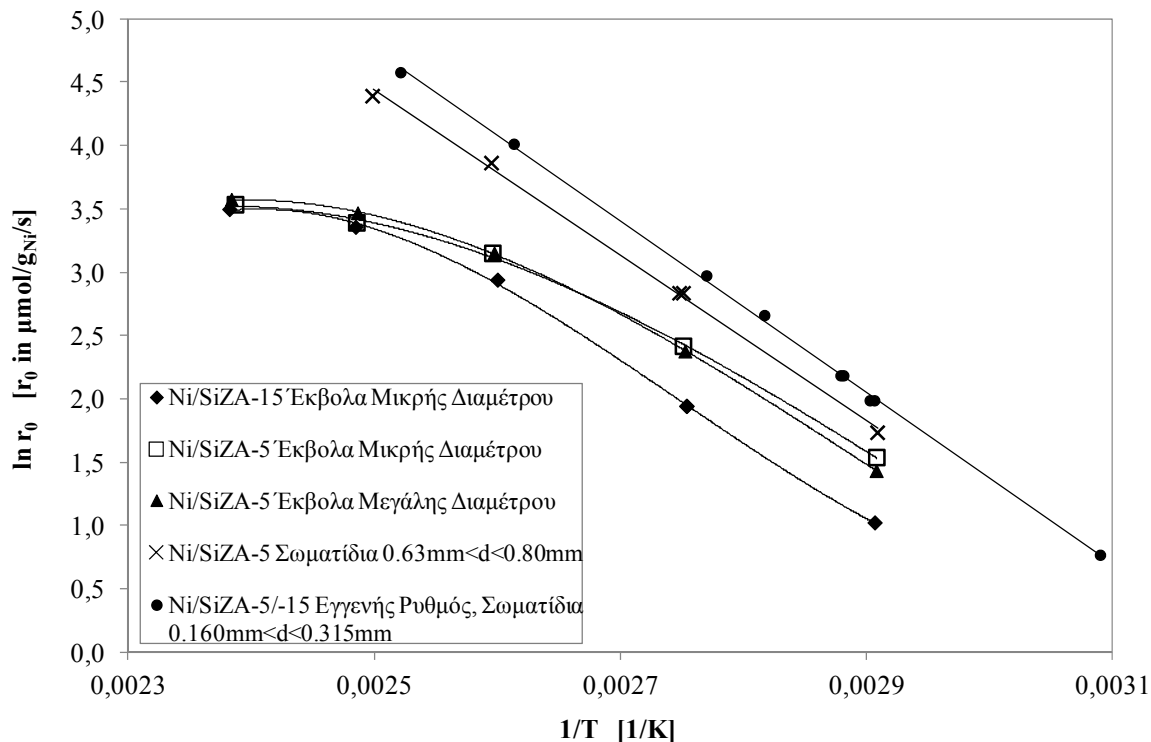


Σχήμα 13.1—1

Διάγραμμα Arrhenius για τους καταλύτες Ni/SiZA-x μεγέθους $0.160 < d < 0.315 \text{ mm}$

Στο Σχ.13.1-1, παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius για τους καταλύτες Ni/SiZA-x. Όπως αναμενόταν λόγω του ίδιου τρόπου παρασκευής τους (§5.3) και της κοινής περιεκτικότητας τους σε Ni (16.4 %κ.β.), οι δραστηριότητές τους ουσιαστικά ταυτίζονται όταν μελετούνται δίχως την επίδραση φαινομένων μεταφοράς. Για το λόγο αυτό παρακάτω λαμβάνονται υπόψη και παρουσιάζονται από κοινού, με κοινή υπολογιζόμενη ενέργεια ενεργοποίησης 56.4 kJ/mol , η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με τιμές για τις E_{act} που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για άλλους

καταλύτες [Yoon και Vannice (1983), Takahashi et al (1986), Chou και Vannice (1987), Coughlan και Keane (1991 Ιανουάριος), Lin και Vannice (1993, σσ. 539-553, Wojcieszak et al (2004)] καθώς και με τις τιμές που υπολογίσαμε εμείς και για άλλα καταλυτικά συστήματα.



Σχήμα 13.1—2 και Σχήμα 13.1—3

Σύγκριση εγγενούς ρυθμού για 0.160<d<0.315 mm και καταλυτικών ρυθμών για μεγαλύτερα σωματίδια και έκβολα Ni/SiZA-x, εκφρασμένα ανά gr περιεχόμενου Ni και ανά cm³ καταλυτικού σωματιδίου.

Στα Σχ. 13.1-2 και 13.1-3 γίνεται σύγκριση των φαινόμενων καταλυτικών ρυθμών των μεγαλύτερων σωματιδίων ($0.630 < d < 0.800$ mm) και των εκβόλων που παρασκευάστηκαν, r_{obs} , με τους εγγενείς ρυθμούς που μετρήθηκαν για τα σωματίδια ($0.160 < d < 0.315$ mm), $r_{εγγ}$.

Καθώς όλοι οι φαινόμενοι καταλυτικοί ρυθμοί παρουσιάζονται μικρότεροι των εγγενών, γίνεται εμφανής η ύπαρξη φαινομένων μεταφοράς μάζας.

13.2. ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Θεωρώντας ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, και με σκοπό να εκτιμηθεί η μείωση του ρυθμού της αντίδρασης εξαιτίας της αντίστασης στη διάχυση στο εσωτερικό του καταλύτη, υπολογίζεται ο παράγοντας αποτελεσματικότητας, ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο του πραγματικού ρυθμού αντίδρασης μέσα στον πόρο, προς το ρυθμό της δράσης αν η αντίσταση στη διάχυση ήταν αμελητέα, ήτοι τον εγγενές ρυθμό αντίδρασης, (*Levenspiel (1972), Froment και Bischoff (1990)*).

Ισχύει δηλαδή,

$$\eta = \frac{(R, \text{ με διάχυση})}{(R, \text{ χωρίς διάχυση})} ,$$

ή στην περίπτωση μας

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r_{εγγ}} \quad (13.2-1)$$

όπου ο r_{obs} έχει μετρηθεί πειραματικά σε δεδομένες θερμοκρασίες T_R για τα καταλυτικά μας συστήματα των εκβόλων και των μεγαλύτερων σωματιδίων ($0.630 < d < 0.800$ mm) ενώ ο $r_{εγγ}$ υπολογίζεται στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, μέσω της κοινής εξίσωσης Arrhenius που προέκυψε από τα πειραματικά σημεία για Ni/SiZA-5 και 15 για τα μικρά σωματίδια ($0.160 < d < 0.315$ mm) (*§75-Υπολογισμοί*).

Για τον υπολογισμό του η (*Εξίσωση 13.2-1*) οι ρυθμοί είναι εκφρασμένοι ανά cm^3 καταλυτικού σωματιδίου. Σύμφωνα όμως με τους προαναφερόμενους χαρακτηρισμούς των συστημάτων Ni/SiZA-x (*§6.5*) οι φαινόμενες πυκνότητες ρ_S τόσο των εκβόλων όσο και των σωματιδίων διαφέρουν μεταξύ τους και συνεπώς για να έχουμε αξιόπιστο παράγοντα αποτελεσματικότητας η πρέπει οι ρυθμοί που συγκρίνονται να είναι αναγμένοι ώστε να αναφέρονται σε καταλυτικά σωματίδια με την ίδια φαινόμενη πυκνότητα. Για το λόγο αυτό προχωράμε από την Εξίσωση 13.2-1 και ενσωματώνοντας τις φαινόμενες πυκνότητες $\rho_{εγγ}$ των μικρών

σωματιδίων ($0.160 < d < 0.315$ mm) που παρουσιάζουν τους εγγενείς ρυθμούς και τις εκάστοτε $\rho_{\sigma\omega\mu.}$ των εκβόλων και των μεγαλύτερων σωματιδίων, έχουμε τον ανηγμένο παράγοντα αποτελεσματικότητας, η^* :

$$\eta^* = \frac{r_{obs}}{r_{εγγ}(\rho_{\sigma\omega\mu.}/\rho_{εγγ.})}, \quad (13.2-2)$$

Όπως παρατηρούμε, (§Π5-Υπολογισμοί) οι τιμές του η^* συμπίπτουν με αυτές που υπολογίζονται από την σύγκριση των καταλυτικών ρυθμών όταν αυτοί είναι εκφρασμένοι ανά g Ni, η' .

Η επίδραση των διαφορετικών φαινομένων πυκνοτήτων γίνεται εμφανής και στη σχετική θέση των καμπυλών των καταλυτικών ρυθμών που παρουσιάζονται στα Σχ. 13.1-2 και 13.1-3 οι οποίοι εκφράζονται είτε ανά g Ni, με άλλα λόγια ανά g καταλυτικού σωματιδίου αφού περιέχουν το ίδιο ποσοστό Ni, είτε ανά cm^3 καταλυτικού σωματιδίου.

Μέσω του παράγοντα αποτελεσματικότητας, η^* και του διαγράμματος που τον συσχετίζει με το μέτρο Thiele Φ (*Levenspiel (1972), Froment και Bischoff (1990)*), βρίσκονται οι τιμές του Φ για τα έκβολα Ni/SiZA-15 μικρής διαμέτρου για όλα τα πειραματικά μας σημεία, καθώς σε όλα ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι μικρότερος του 0.4. Στην παρούσα εργασία δεν εξετάστηκε η κινητική της αντίδρασης υδρογόνωσης βενζολίου και καθώς από τη βιβλιογραφία (§3.2.2, Πίνακας 3.2-4) προτείνονται διάφορες κινητικές, δεν μπορούμε να δουλέψουμε παρά στο εύρος του διαγράμματος η^* vs Φ όπου ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι μικρότερος του 0.4, ώστε τα Φ να είναι κοινά για τάξεις αντίδρασης μέχρι και 1. Τέτοιες τάξεις αντίδρασης αναφέρονται από τους περισσότερους ερευνητές ως προς το βενζόλιο, το οποίο με κινητική διάμετρο 5.8 \AA είναι και το ρυθμιστικό αντιδρόν ως προς τη διάχυση στους πόρους. Σε αυτή τη γραμμική περιοχή του διαγράμματος και για μικρούς παράγοντες αποτελεσματικότητας, ισχύει και η γενική σχέση:

$$\eta = \frac{1}{\Phi}, \quad \text{για } \eta \ll 1 \quad (13.2-3)$$

Κάνοντας κατ' αρχήν την υπόθεση ότι "τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς είναι αμελητέα και συνεπώς η συγκέντρωση του βενζολίου στο αέριο μείγμα της τροφοδοσίας C_B ισούται με τη συγκέντρωση του στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου C_B^S " και συνδυάζοντας τις παρακάτω σχέσεις, οδηγούμαστε στην εύρεση του φαινομένου συντελεστή διάχυσης, $D_{eB \text{ obs}}$.

Για όλο το εύρος τιμών του παράγοντα αποτελεσματικότητας, το μέτρο Thiele για ανεπίστρεπτη αντίδραση νιοστής τάξης δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{kC_B^{s(n-1)} \rho_s}{D_{eB}}} \quad \text{όπου } n > 1 \quad (13.2-4)$$

και L το χαρακτηριστικό μήκος των καταλυτικών σωματιδίων (§75-Υπολογισμοί).

$$\text{Αλλά καθώς υποθέτουμε } C_B = C_B^S \quad (13.2-5)$$

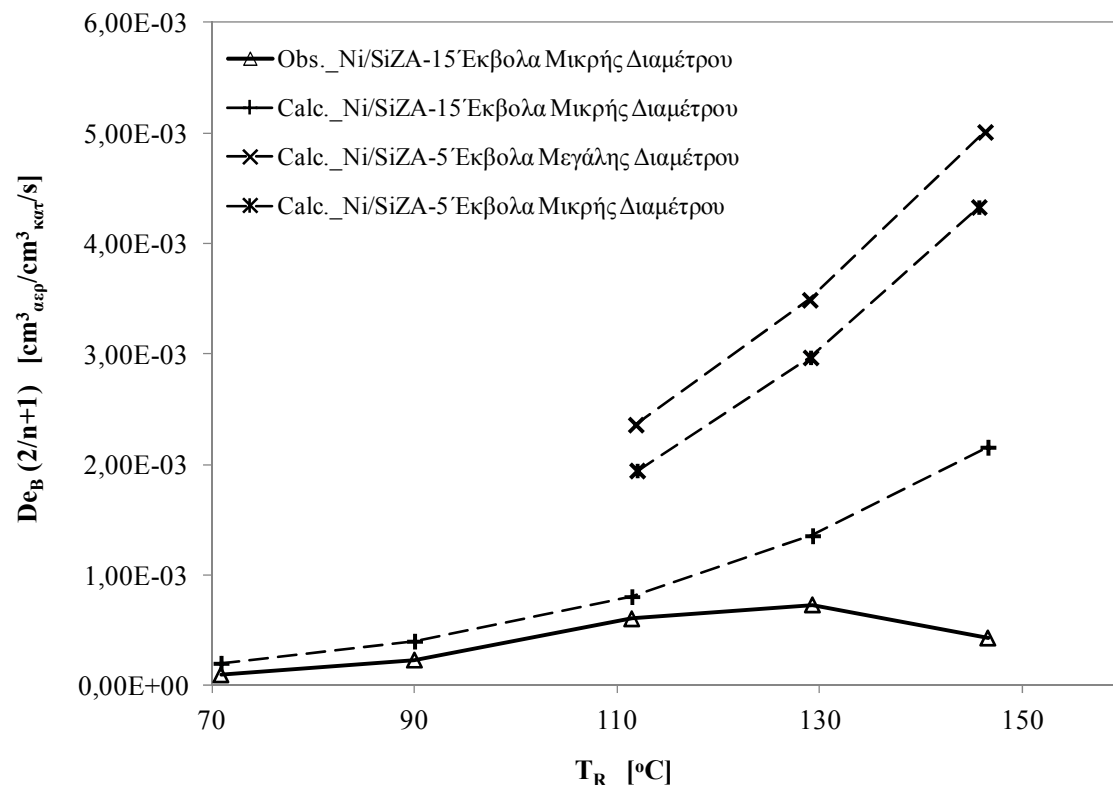
$$\text{και ισχύει } r_{εγγ}'' = kC_B^{s(n)} \Rightarrow \frac{r_{εγγ}''}{C_B} = kC_B^{n-1}, \text{ όπου } r_{εγγ}'' \text{ σε } (\mu\text{mol/g}_{\text{κατ}}/\text{s}) \quad (13.2-6)$$

$$\text{και για τον ογκομετρικό ρυθμό της αντίδρασης } r_{εγγ} \text{ σε } (\mu\text{mol/cm}^3_{\text{κατ}}/\text{s}) \text{ ισχύει } r_{εγγ} = r_{εγγ}'' \cdot \rho_s \quad (13.2-7)$$

καταλήγουμε ότι :

$$\frac{2}{n+1} D_{eB_{obs.}} = \left(\frac{L}{\Phi}\right)^2 \frac{r_{εγγ}}{C_B} \quad (13.2-8)$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης T_R στο Σχ. 13.2-1 με τα ανοιχτά τρίγωνα και τη συνεχή γραμμή.



Σχήμα 13.2—1

Φαινόμενες διαχυτότητες του βενζολίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Από τη μορφή της καμπύλης που προκύπτει, συμπεραίνουμε την ασυνέπεια στην οποία οδηγεί η αρχική μας υπόθεση ότι στις κλίνες με τα έκβολα δεν είχαμε σημαντικά εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς, αλλά μόνο αντίσταση από τη διάχυση στο εσωτερικό. Αν αυτό ήταν αληθές, τότε η φαινόμενη διαχυτότητα του βενζολίου στο εσωτερικό των εκβόλων του Ni/SiZA-15 θα έπρεπε να αυξάνει εκθετικά με τη θερμοκρασία της αντίδρασης σύμφωνα με την παρακάτω Εξίσωση 13.2-9, ενώ αντίθετα παρατηρείται μείωση στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες όπου ο εγγενής ρυθμός γίνεται πολύ μεγάλος.

Για την φαινόμενη διάχυση σε στερεό σε διάφορες θερμοκρασίες ισχύει:

$$D_e = D_{e0} e^{-E_D/RT} \quad (13.2-9)$$

όπου E_D η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης και D_{e0} ο προεκθετικός παράγοντας ή μέγιστη διαχυτότητα.

Ειδικότερα για το σύστημά μας και το βενζόλιο, ο υπολογιζόμενος φαινόμενος συντελεστής διάχυσής του $D_{eB_{calc.}}$ δίνεται από την Εξίσωση 13.2-10 ως:

$$D_{eB_{calc.}} = D_{eB0} e^{-E_D/RT} \quad (13.2-10)$$

Λαμβάνοντας υπόψη και την εξωτερική αντίσταση στη μεταφορά μάζας, ο μετρημένος πειραματικά καταλυτικός ρυθμός r_{obs} δίνεται από τη σχέση:

$$r_{obs} = k_g(C_B - C_B^S) \Rightarrow C_B^S = C_B - \frac{r_{obs}}{k_g} \quad (13.2-11)$$

όπου k_g ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του βενζολίου.

Από τα αποτελέσματα για τον ανηγμένο παράγοντα αποτελεσματικότητας η^* (§Π5-Υπολογισμοί), παρατηρούμε ότι η συνθήκη για $\eta^* < 0.4$ ισχύει για όλες τις πειραματικές τιμές των εκβόλων του Ni/SiZA-15, και για τις πειραματικές τιμές στις τρεις μεγαλύτερες θερμοκρασίες για τα έκβολα Ni/SiZA-5. Για τα μεγαλύτερα σωματίδια Ni/SiZA-5 (0.630<d<0.800 mm) ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι κοντά στην μονάδα και καθώς η κινητική δεν είναι γνωστή, δεν μπορούμε να προχωρήσαμε με ποσοτικούς υπολογισμούς.

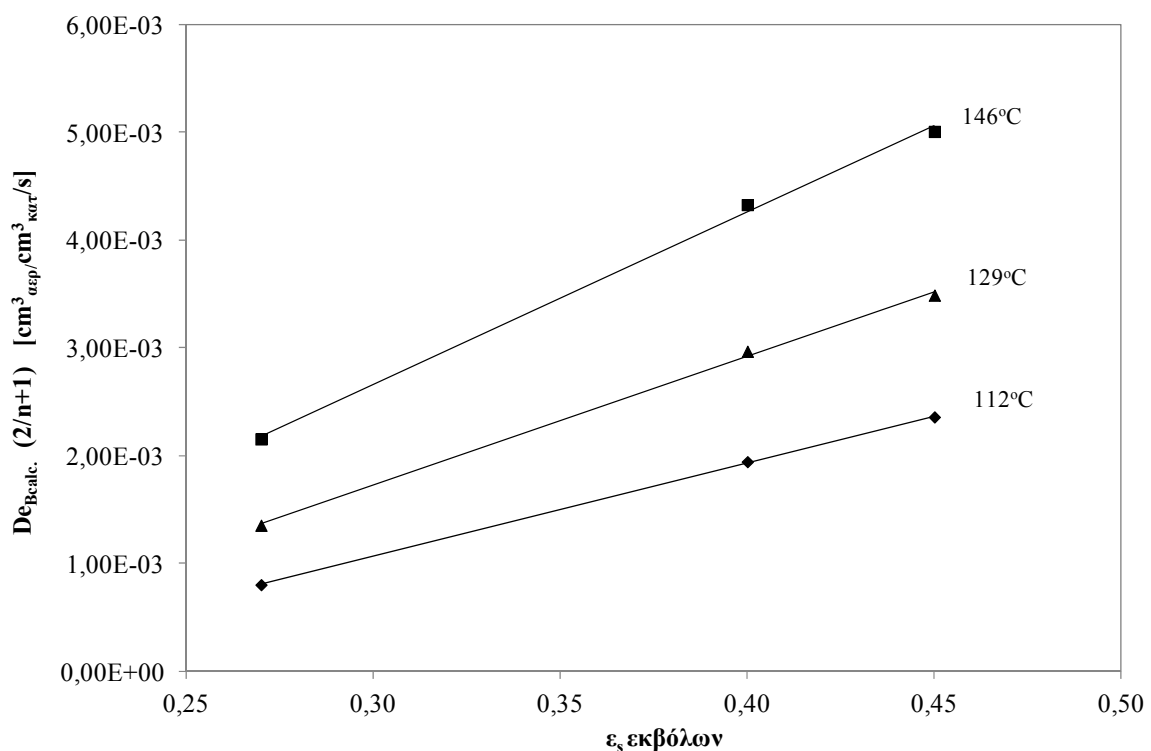
Συνεπώς όσον αφορά στα έκβολα, συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 13.2-1, 13.2-3 13.2-4 και 13.2-11 προκύπτει ότι:

$$\frac{2D_{eB_{calc.}}}{n+1} = \frac{(r_{obs}L)^2}{r_{εγγ} \left(C_B - \frac{r_{obs}}{k_g} \right)} \quad (13.2-12)$$

Αντικαθιστώντας τη φαινόμενη διαχυτότητα με την Εξίσωση 13.2-10 τελικά έχουμε:

$$\frac{2D_{eB_0}}{n+1} = \frac{(r_{obs}L)^2 e^{E_D/RT}}{r_{εγγ} \left(C_B - \frac{r_{obs}}{k_g} \right)} \quad (13.2-13)$$

Στη συνέχεια, για τον υπολογισμό της $D_{eB_{calc}}$ χρησιμοποιούμε στην Εξίσωση 13.2-10 την μέση τιμή των D_{eB_0} και τέλος λύνουμε τη δευτεροβάθμια Εξίσωση 13.2-12 ως προς τον καταλυτικό ρυθμό r_{obs} , ο οποίος όμως πλέον είναι ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός και συμβολίζεται r_{calc} . Στις σχέσεις αυτές οι μόνοι άγνωστοι είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης E_D και ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του βενζολίου k_g , οι τιμές των οποίων προκύπτουν μέσω της βέλτιστης προσαρμογή των καμπυλών των θεωρητικά υπολογιζόμενων r_{calc} στους πειραματικούς r_{obs} , ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών τους (§Π5-Υπολογισμοί).



Σχήμα 13.2—2

Φαινόμενες διαχυτότητες του βενζολίου συναρτήσει του πορώδους των εκβάλλον, στις τρεις μεγαλύτερες θερμοκρασίες αντίδρασης.

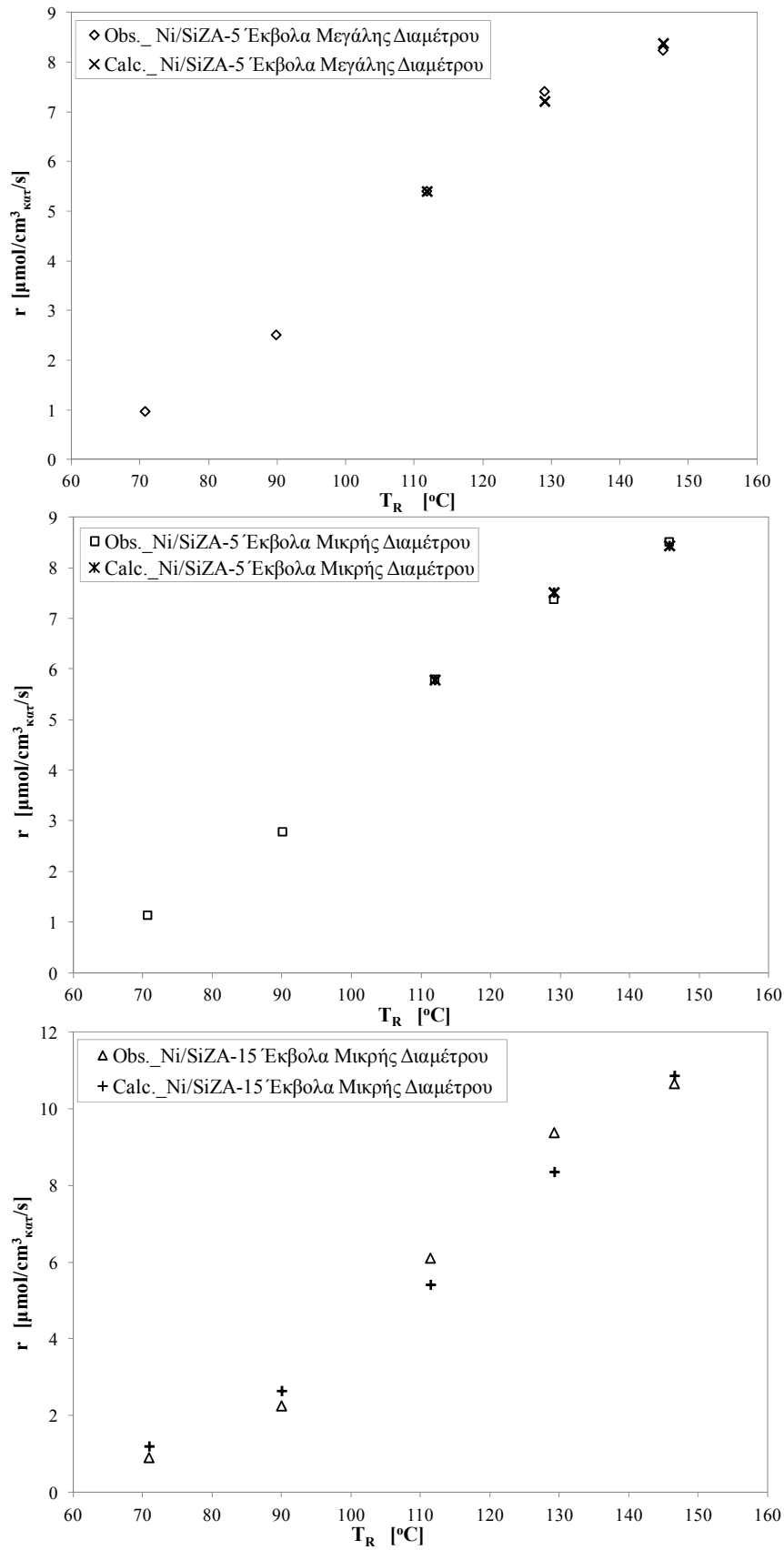
Στο Σχ.13.2-1 παρουσιάζονται με διακεκομμένες γραμμές οι τιμές των φαινομένων διαχυτοτήτων που υπολογίστηκαν, $D_{eB_{calc.}}$ και για τα τρία είδη εκβόλων συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης, ενώ στο Σχ.13.2-2 συσχετίζονται με το προγενέστερα υπολογισμένο πορώδες ϵ_s των εκβόλων (§6.6).

Παρατηρείται ότι οι τρεις διακεκομμένες καμπύλες στο Σχ. 13.2-1 αυξάνουν εκθετικά με τη θερμοκρασία όπως αναμένονταν από την Εξίσωση 13.2-10, διαφοροποιούμενες όμως ως προς την κλίση, κυρίως μεταξύ των δύο παραγωγών Ni/SiZA-5 και Ni/SiZA-15. Οι διαφορετικές κλίσεις υποδηλώνουν και τις διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης της διάχυσης που υπολογίστηκαν για τα έκβολα, ήτοι περί τα 7 Kcal/mol για τα Ni/SiZA-5 μεγάλης διαμέτρου και 7.6 Kcal/mol για τα Ni/SiZA-5 μικρής διαμέτρου, ενώ για τα Ni/SiZA-15 μικρής διαμέτρου είναι μεγαλύτερη και της τάξης των 9 Kcal/mol. Επίσης παρατηρούμε ότι τα Ni/SiZA-5 μεγάλης διαμέτρου παρουσιάζουν και τη μεγαλύτερη διαχυτότητα σε αντίθεση με τα μικρότερα όλων έκβολα Ni/SiZA-15. Μάλιστα όπως δεικνύεται στο Σχ.13.2-2, οι διαχυτότητες εμφανίζονται να έχουν γραμμική αύξηση με την αύξηση του πορώδους των εκβόλων.

Στο Σχ.13.2-3 παρουσιάζεται η προσαρμογή των $r_{calc.}$ στα $r_{obs.}$ των εκβόλων. Για τα έκβολα Ni/SiZA-5 και για τις τρεις μεγαλύτερες θερμοκρασίες αντίδρασης οι οποίες μπόρεσαν να συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς, οι δυο ρυθμοί ταυτίζονται δεδομένου ότι το σχετικό τους σφάλμα είναι της τάξης του 2%. Στην περίπτωση των εκβόλων Ni/SiZA-15 η προσαρμογή κρίνεται επίσης ικανοποιητική, καθώς το εύρος των θερμοκρασιών των πειραματικών σημείων που συμπεριλήφθηκαν είναι μεγαλύτερο και το μέσο σχετικό σφάλμα είναι της τάξης του 13% (§Π5-Υπολογισμοί).

Οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς μάζας του βενζολίου k_g που καθορίστηκαν μέσω αυτής της προσαρμογής για τα Ni/SiZA-5 έκβολα είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, $6.7 \text{ cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^3_{\text{κατ.}}/\text{s}$ για την κλίση με τα μεγάλα έκβολα και $6.5 \text{ cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^3_{\text{κατ.}}/\text{s}$ για την κλίση των μικρών εκβόλων, ενώ για την κλίση του Ni/SiZA-15 με τα μικρά έκβολα το k_g αυξάνεται σε $10 \text{ cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^3_{\text{κατ.}}/\text{s}$.

Από τις τιμές αυτές προκύπτει η συντελεστής μεταφοράς μάζας αναγμένος ανά μονάδα επιφάνειας καταλυτικών σωματιδίων $k'_g = 0.2 \pm 0.03 \text{ cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^2_{\text{επ.κατ.}}/\text{s}$.



Σχήμα 13.2—3

Πειραματικοί και υπολογιζόμενοι καταλυτικοί ρυθμοί εκβόλων Ni/SiZA-x συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης

13.3. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Στον παρακάτω Πίνακα 13.3-1 παρουσιάζονται κατά σειρά αύξουσας δραστηριότητας οι βέλτιστοι καταλύτες Ni σε φορέα υποστυλωμένο πηλό οι οποίοι παράχθησαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Στην κατάταξη συμπεριλαμβάνονται επίσης δύο καταλύτες Ni σε εμπορικούς φορείς $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και Vycor glass οι οποίοι παρασκευάστηκαν (§5.4) και εξετάστηκαν για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 13.3—1

Σύγκριση δραστηριοτήτων σε διάφορες θερμοκρασίες των βέλτιστων παραχθέντων καταλυτών Ni σε φορείς PILCs και καταλυτών Ni σε εμπορικούς φορείς.

Όνομα καταλύτη	r_0 [$\mu\text{mol}/\text{gr}_{\text{Ni}}/\text{s}$]		
	100°C	125°C	150°C
4.3NiAl ₂ O ₃	1.65	4.36	11.60
LaNiZA	7.01	16.53	35.21
12.6NiATOS	15.02	42.60	106.79
Alie-12NiAZA	16.79	54.18	152.19
Ni/SiZA-x	34.51	107.98	295.25
4.1NiVycor	41.73	122.96	318.86

Όπως παρατηρούμε, όσον αφορά στην υδρογόνωση βενζολίου, οι καταλύτες σε εμπορικούς φορείς βρίσκονται στα δύο άκρα της κλίμακας δραστηριότητας των καταλυτών σε φορείς PILCs. Η κλίμακα αυτή παρουσιάζει πολύ μεγάλες διαφορές στη δραστηριότητα, που φτάνουν σχεδόν τις δυο τάξεις μεγέθους καθώς αυξάνει η θερμοκρασία αντίδρασης. Οι καταλύτες που παρουσιάζουν κοντινές δραστηριότητες μεταξύ τους είναι οι καταλύτες 12.6NiATOS και Alie-12NiATOS για τους λόγους που αναλύονται προγενέστερα (§12.1), καθώς και οι καταλύτες Ni/SiZA-x με τον 4.1NiVycor. Οι διαφορές στη δραστηριότητά τους εμφανίζεται περί το 17% για θερμοκρασία αντίδρασης 100°C και μειώνεται λόγω διαφοράς στην E_{act} των καταλυτών, σε λιγότερο από 10% στους 150°C.

Ενώσω οι καταλύτες Ni σε εμπορικούς φορείς δεν μελετήθηκαν συναρτήσει της φόρτισής τους σε Ni όπως οι υπόλοιποι για την εύρεση της βέλτιστης, αλλά χρησιμοποιήθηκε μια τυπική τιμή φόρτισής τους, είναι σημαντικό ότι οι καταλύτες σε φορέα PILCs παρουσιάζουν μεγαλύτερη ή παρόμοια δραστηριότητα από τους λιγότερο δραστικούς ή τους περισσότερο δραστικούς εμπορικούς, αντίστοιχα.

Συμπεράσματα

14. ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΙ ΠΗΛΟΙ

Το πρώτο βασικό συμπέρασμα από όλες τις μεταβολές στην παρασκευή των υλικών αυτών είναι ότι το ύψος του στυλίσκου (pillar) είναι σταθερό και στα περισσότερα υλικά είναι της τάξης των 8-9 Å.

Η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου ωρίμανσης του διαλύματος υποστύλωσης επιδρά θετικά στην δημιουργία των υδρόξυ-κατιόντων που παρεμβαλλόμενα ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα αποτελούν τους πρόδρομους των στυλίσκων.

Στο διάλυμα υποστύλωσης, ανεξάρτητα του λόγου OH/Al, παρατηρείται δημιουργία κυρίως υδρόξυ-κατιόντων της μορφής $Al_{13}O_4(OH)_{28}^{7+}$ και όχι μονομερή ή διμερή ιόντων Al. Ο λόγος OH/Al επηρεάζει μόνο τον αριθμό των κατιόντων αυτών.

Η έκπλυση του υποστυλωμένου πηλού βελτιώνει τη διευθέτηση των φύλλων δεν επηρεάζει όμως το ύψος του στυλίσκου.

Ο τρόπος ξήρανσης επηρεάζει μόνο την διευθέτηση των φύλλων. Ο καλύτερος τρόπος ξήρανσης είναι σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Παρατηρήθηκε τέλος ότι ο πρόδρομος φυλλόμορφος πηλός είναι καθοριστικός παράγοντας των τελικών χαρακτηριστικών των υποστυλωμένων πηλών.

15. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ BENZOLIOY ME ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ La-Ni/PILC

Τα κυριότερα συμπεράσματα συνοψίζονται ως εξής:

Στα αμιγή συστήματα La-Ni η δομή που αποκτάται κατά την έψηση καθώς και ο τρόπος παρασκευής είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική τους δραστηριότητα στην υδρογόνωση βενζολίου. Ειδικότερα, οι καταλύτες με παρόμοια κρυσταλλογραφική δομή παρουσιάζουν και παρόμοια δραστηριότητα με βέλτιστους αυτούς που εμφανίζουν μόνο τη LaNiO_3 περοβσκιτική φάση. Επιπρόσθετα, η παρουσία της περοβσκιτικής φάσης σε αυτά τα καταλυτικά συστήματα έχει ως αποτέλεσμα να ανάγονται πλήρως μόνο με την έκθεσή τους για μεγάλο χρονικό διάστημα σε ατμόσφαιρα υδρογόνου.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν για τα αμιγή συστήματα La-Ni κυμάνθηκαν μεταξύ 43.2 και 59 KJ/mol, σε συμφωνία με τιμές της E_{act} της βιβλιογραφίας και φάνηκε να σχετίζονται με τη θερμοκρασία έψησης των υλικών και την ύπαρξη περοβσκιτικής φάσης στη δομή τους.

Στους καταλύτες La, Ni τους υποστηριζόμενους σε AZA μόνο η φόρτωση Ni και η θερμοκρασία έψησης επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα και όχι η φύση των πρόδρομων ενώσεων. Η εκθετική αύξηση των ρυθμών αντίδρασης με τη φόρτωση Ni υποδηλώνει ότι η υδρογόνωση βενζολίου πάνω σε αυτά τα υλικά εξαρτάται από τη δομή του καταλύτη (structure sensitive reaction).

Οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν για αυτά τα συστήματα κυμάνθηκαν μεταξύ 42 και 53.6 KJ/mol, εντός πάλι των αναφερόμενων στη βιβλιογραφία τιμών της E_{act} για την αντίδραση υδρογόνωσης του βενζολίου.

Όσο αφορά στις αρχικές δραστηριότητες των καταλυτών που μελετήθηκαν ο LaNiZA και ο $\text{LaNiO}_3\text{-600-2}$ εμφανίζονται ως οι πιο δραστικοί, ενώ ο $\text{LaNiO}_3\text{-600-2}$

μετά την πλήρη αναγωγή του φαίνεται να είναι ο πιο δραστικός καταλύτης αυτής της κατηγορίας.

16. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ)

Η μελέτη της δραστικότητας του Ni σε φορέα υποστρωμένο μοντμοριλλονίτη με κολόνες Al χρησιμοποιώντας την υδρογόνωση του βενζολίου ως πρότυπη αντίδραση, οδήγησε στα κάτωθι κύρια συμπεράσματα:

Η καταλυτική δραστικότητα εξαρτάται τόσο από τη διαθεσιμότητα του Ni όσο και από την αλληλεπίδραση Ni-φορέα. Το φαινόμενο της μετανάστευσης του Ni μέσα στα φύλλα του πηλού και της ύπαρξης Ni μέσα στις διτριγωνικές οπές έχει ως αποτέλεσμα να καθίσταται μέρος του μετάλλου που εισάγεται με ξηρό εμπότισμο αδρανές και/ή μη προσβάσιμο για αντίδραση.

Ευνοϊκά για την καταλυτική δραστικότητα του Ni είναι η θέση του κοντά στις υπάρχουσες όξινες θέσεις του φορέα καθώς και η δημιουργία μεγαλύτερων ενδοστρωματικών συσσωματωμάτων έως το μέγεθος όπου το περισσότερο μικροπορώδες να παραμένει προσβάσιμο στα μόρια του βενζολίου.

Η προεπεξεργασία του φορέα με ιονανταλλαγή με Al^{3+} πριν τους ξηρούς εμποτισμούς με Ni εμποδίζει μεγάλο μέρος του Ni που εισάγεται από το να μεταναστεύει μέσα στο πλέγμα του πηλού, ενώ μεταβάλει επίσης την επιφάνεια του πηλού δημιουργώντας επιπλέον των ήδη υφιστάμενων, λόγω των κολόνων, όξινες θέσεις.

Ο πιο δραστικός καταλύτης Alie-12NiAZA, προήλθε από την ιονανταλλαγή με Al^{3+} του υποστρωμένου μοντμοριλλονίτη και την ακόλουθη εισαγωγή 12 %κ.β. σε Ni, γεγονός το οποίο οδήγησε στη δημιουργία συσσωματωμάτων μετάλλου με μικρότερη αλληλεπίδραση με το φορέα.

Οι υπολογιζόμενες για αυτό το καταλυτικό σύστημα ενέργειες ενεργοποίησης είναι μεταξύ 49 και 56.4 KJ/mol, σε συμφωνία με τιμές για άλλα καταλυτικά συστήματα στην βιβλιογραφία.

17. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ BENZOLIOY ME ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΣΑΠΟΝΙΤΗΣ)

Τα κυριότερα συμπεράσματα από τη μελέτη των συστημάτων με φορέα υποστυλωμένο σαπονίτη συνοψίζονται ως εξής:

Σε συμφωνία με τα προηγούμενα καταλυτικά συστήματα, η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται τόσο από την περιεκτικότητα σε Ni όσο και από την αλληλεπίδραση με τον φορέα ATOS.

Ειδικότερα, φαίνεται ευνοϊκή για την καταλυτική δραστηριότητα η ύπαρξη Ni κοντά στις όξινες θέσεις του φορέα καθώς και η ανάπτυξη ενός βέλτιστου μεγέθους μεταλλικού συσσωματώματος στο πορώδες του. Αξίζει να σημειωθεί ότι η δραστηριότητα αυτών των καταλυτικών συστημάτων συναρτήσεως της φόρτωσης Ni και των αντίστοιχων Alie-xNiAZA, όπου αποφέυχθηκε σε μεγάλο βαθμό η μετανάστευση του Ni στο πλέγμα του πηλού, παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά.

Τα αποτελέσματα από τις τροποποιήσεις που έγιναν στον φορέα, όσον αφορά την οξύτητά του, υποδεικνύουν ότι οι όξινες θέσεις στις οποίες οφείλεται τόσο η υψηλή δραστηριότητα του Ni όσο και η ισχυρή αποδραστηκοποίηση είναι αυτές που προκύπτουν από τα σπασμένα άκρα των φύλλων του σαπονίτη. Εξαιτίας της ταχείας και ισχυρής αποδραστηκοποίησής τους κατά τις πρώτες τρεις ώρες λειτουργίας εμφανίζονται τελικά λιγότερο δραστικοί από τους Alie-xNiAZA όπου φορέας ήταν υποστυλωμένος μοντμοριλλονίτης.

Όσον αφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης, κυμάνθηκαν μεταξύ 42 και 53 KJ/mol.

18. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ BENZOLIOY ME ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Si-PILC

Τέλος, μελετήθηκε καταλυτικό σύστημα Ni σε φορέα υποστυλωμένο πηλό με κολόνες οξειδίου του Si, σε αντιδιαστολή με τις κολόνες οξειδίου του Al των προηγούμενων φορέων. Επιπρόσθετα, στο σύστημα αυτό η υποστύλωση έγινε ταυτόχρονα με την εισαγωγή του δραστικού μετάλλου μέσω οργανομεταλλικού συμπλόκου. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται ως κάτωθι:

Οι καταλύτες αυτού του συστήματος επέδειξαν τη μεγαλύτερη δραστικότητα από όλα όσα έχουν προηγηθεί. Ενδεικτικά, ήταν σχεδόν διπλάσια δραστικοί από τον καλύτερο όλων των άλλων συστημάτων, Alie-12NiAZA και εξίσου δραστικοί με τον βέλτιστο καταλύτη Ni υποστηριζόμενο στον εμπορικό φορέα Vycor glass, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης. Η διαφορά αυτή στην δραστικότητα με τα άλλα συστήματα Ni/PILC μπορεί να αποδοθεί στον τρόπο παρασκευής του, ο οποίος οδήγησε αφενός σε καλύτερη διασπορά του ενεργού μετάλλου στο φορέα και αφετέρου στη διαθεσιμότητά του για την αντίδραση, λόγω μη μετανάστευσης του στο πλέγμα του πηλού.

Η ενέργεια ενεργοποίησης που προσδιορίστηκε στα 56.4 KJ/mol συνάδει με τις τιμές τις βιβλιογραφίας και των προηγούμενων καταλυτικών συστημάτων.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά στους καταλυτικούς ρυθμούς για τις κλίνες εκβόλων που παρασκευάστηκαν στη συνέχεια, υπέδειξαν την ύπαρξη φαινομένων μεταφοράς τόσο εσωτερικών όσο και εξωτερικών. Για τα μεγαλύτερα σωματίδια $0.63 < d < 0.80$ mm ο υψηλός συντελεστής αποτελεσματικότητας, περίπου 0.8 και η μη γνώση της κινητικής της αντίδρασης απέκλεισε την ποσοτική περαιτέρω επεξεργασία των πειραματικών τους σημείων.

Η φαινόμενη διαχυτότητα του βενζολίου που υπολογίστηκε $D_{eB_{calc.}}$ βάσει της προαναφερθείσας υπόθεσης, αύξανε όπως αναμενόταν με τη θερμοκρασία αντίδρασης εκθετικά και με την αύξηση του πορώδους των εκβόλων γραμμικά.

Σε συνέπεια με τη θεωρία, οι ενέργειες ενεργοποίησης της διάχυσης E_D που υπολογίστηκαν για τα έκβολα αύξαναν ενώ μειώνονταν η διάμετρος τους. Στα 7 Kcal/mol για τα έκβολα με $d=1.8$ mm, 7.6 Kcal/mol για $d=1.36$ mm και 9 Kcal/mol για $d=1.1$ mm.

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του βενζολίου από την κύρια μάζα του αερίου στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων προσδιορίστηκε $k'_g=0.2 \pm 0.03$ cm³_{αερ.}/cm²_{επ.κατ.}/s.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

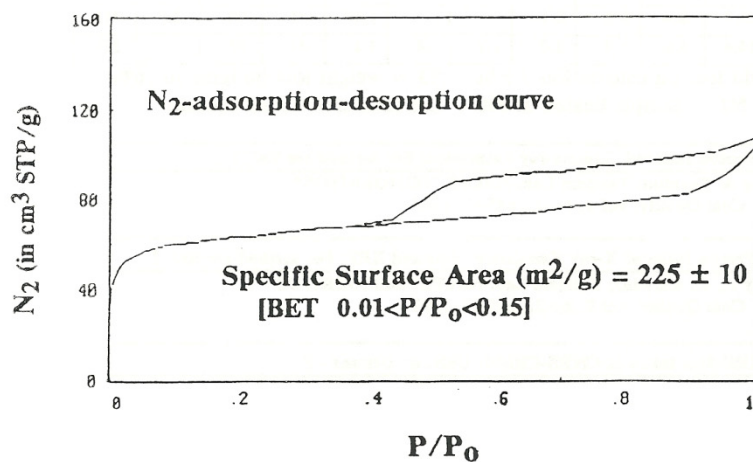
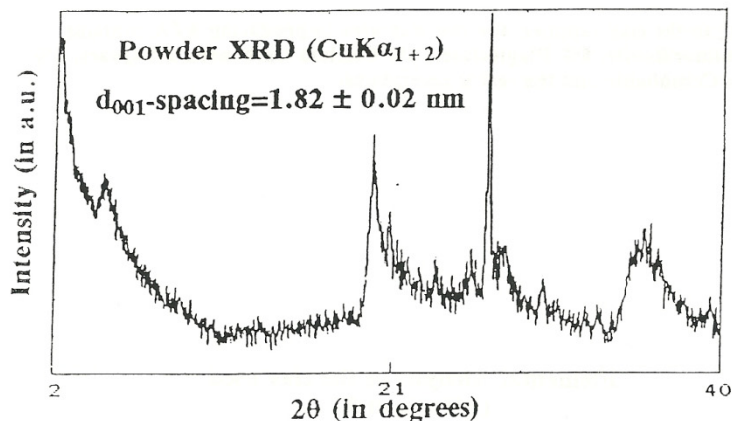
- Π1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΩΝ ΠΗΛΩΝ (ΑΖΑ, ΑΤΟΣ) ΩΣ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΑΦΟΡΑΣ, ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ CEA-PLS.**
- Π2. ΤΕΧΝΙΚΑ ΦΥΛΛΑΔΙΑ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ & ΒΑΡΥΤΙΝΗΣ Α.Ε.Ε. (S&B) ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ “ΖΕΝΙΤΗ” ΚΑΙ ΤΥΠΟΥ ΧΥΤΗΡΙΩΝ “DIABOND”.**
- Π3. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΕΙΣ**
- Π4. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ**
- Π5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ**
- Π6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**
- Π7. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ**

Π1.1. ΥΛΙΚΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ AZA

N. T. U. A.
Reference Sample Scheme
within CEA-PLS

Data Sheet for Reference Sample AZA

Al- pillared Montmorillonite; material calcinated at 500°C



NOTE

d_{001} -spacing and specific surface area values as well as their errors have been derived from measurements on material produced in 5 batches during October 1992.

$V_p = 0.18$ cc/gr

Composition of the clay used (values in wt %)

According to the clay supplier, the raw clay used in producing AZA contains :
85% Montmorillonite, 5% Plagioclases, 5% Calcium Carbonate, 2.5 Quartz, 2% Illite, 2% Cristobalite and the rest is amorphous.

Elemental Analysis of the clay used (values in wt %)

Source	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	Mn	S	note
Supplier	26.2	11.2	2.8	2	1.72	2.0	1.45	.39		.20	N1
PIGE [♣]	27.	9.3			2.32	3.8					N2
PIXE-I [♠]	25.7	8.4	3.2	2.1			1.17	.44	.05	.28	N2
ORL [♦]	24.4	8.8	3.0	2.0	1.7	1.8	1.1	.41	.05		N3

N1 = weight loss on calcination 7.5 % ; N3 = weight loss on ignition 16%

N2 = sample heated at 300°C and measured under vacuum

PIGE [♣] : Proton Induced Gamma-ray Emission; For method see Ref. 1.

Data taken by A. Savidou; Tandem Lab.-NRCPS "DEMOKRITOS"

Ref. 1.: J. of Coal Quality, vol 9, no.2., p45-47; 1990

PIXE - I [♠] : Proton Induced X-ray Emission - Induced XRF; For method see Ref. 2.

Data taken by A. G. Karydas; Tandem Lab.-NRCPS "DEMOKRITOS"

Ref. 2.: J. of Coal Quality, vol 9, no.2., p39-43; 1990

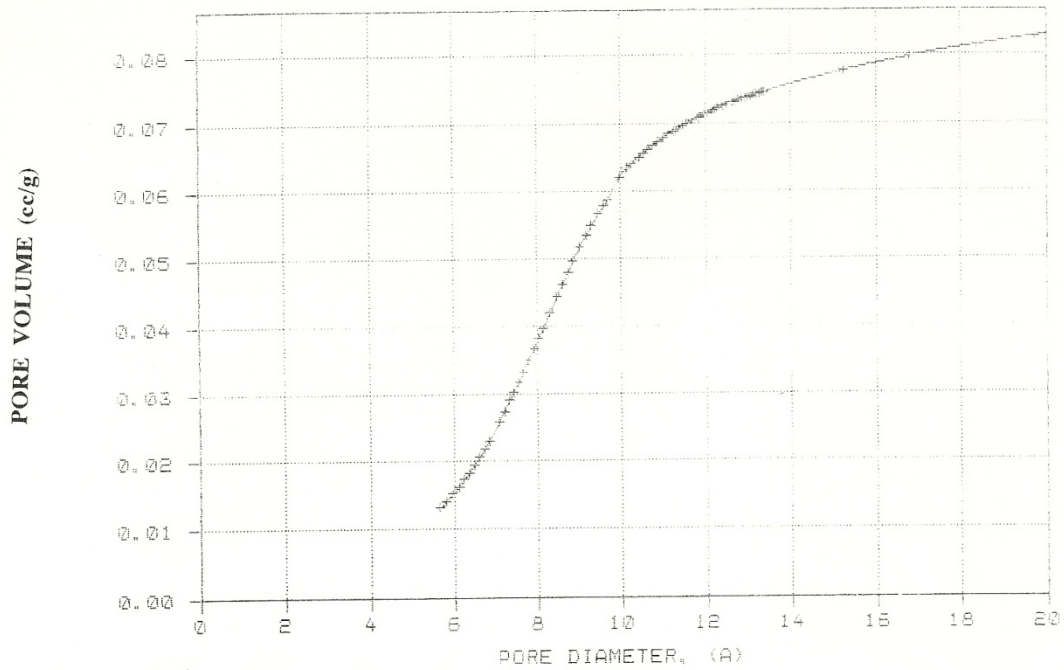
ORL [♦] : XRF-data taken at CNRS-CRMD; Univ. d' Orleans - F.

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ

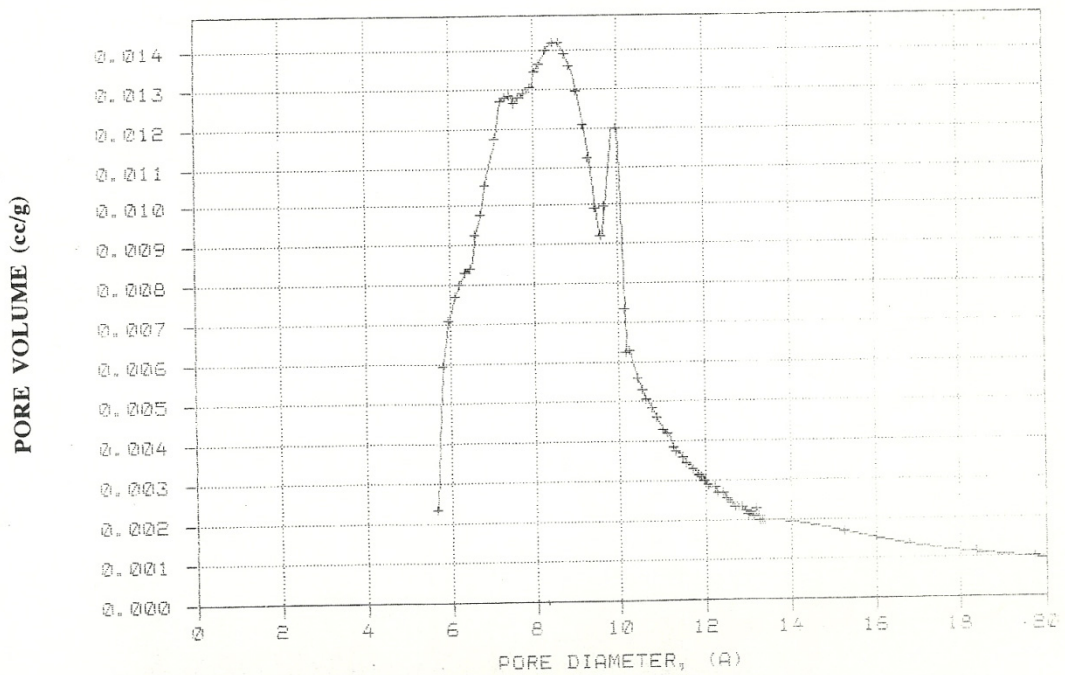
- Δεδομένα από: C. Pesquera, *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Cantabria, Spain.*

HORVATH-KAWAZOE CUMULATIVE PORE VOLUME PLOT

AZA



HORVATH-KAWAZOE DIFFERENTIAL PORE VOLUME PLOT

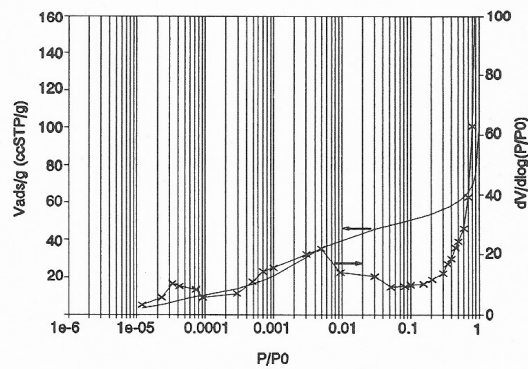


TEXTURAL PARAMETERS

<u>PARAMETERS</u>	<u>AZA</u>
$(P/P_0)_{\text{initial}}=2 \cdot 10^{-3}$	
$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2/\text{g)}$	208± 10
$S_{\text{Langmuir}} \text{ (m}^2/\text{g)}$	216± 10
$V_{\text{pore}} \text{ (cc/g) (P/P}_0=0.98)$	0.152
$(P/P_0)_{\text{initial}}=2 \cdot 10^{-5}$	
MP-method:	
$V_{\mu\text{p}} \text{ (cc/g)}$	0.071
Most frequent pore diameter(Å)	9
T-plot:	
$V_{\mu\text{p}} \text{ (cc/g)}$	0.065
$S_{\mu\text{p}} \text{ (m}^2/\text{g)}$	137
$S_{\text{ext}} \text{ (m}^2/\text{g)}$	49
HORVATH-KAWAZOE:	
$V_{\mu\text{p}} \text{ (cc/g) (d < 14\text{Å})}$	0.078
$V_{\mu\text{p}} \text{ (cc/g) (d = 20\text{Å})}$	0.083
Mean pore diameter(Å)	8

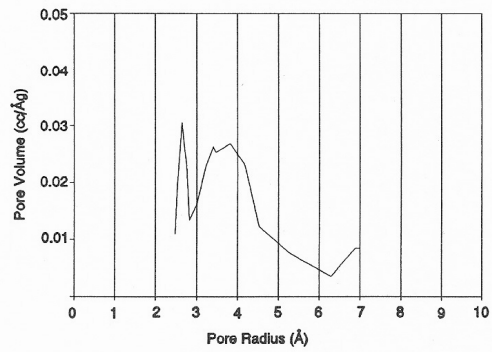
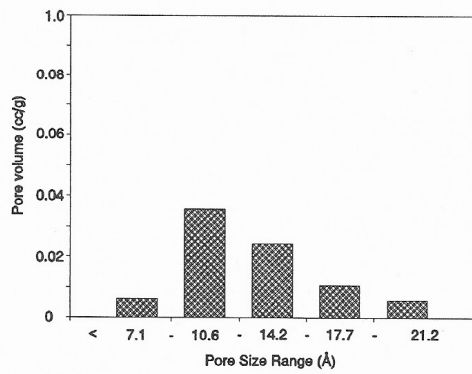
- Δεδομένα από: N. Maes, E.F. Vansant, *Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Antwerp, Belgium.*

AZA



New Model

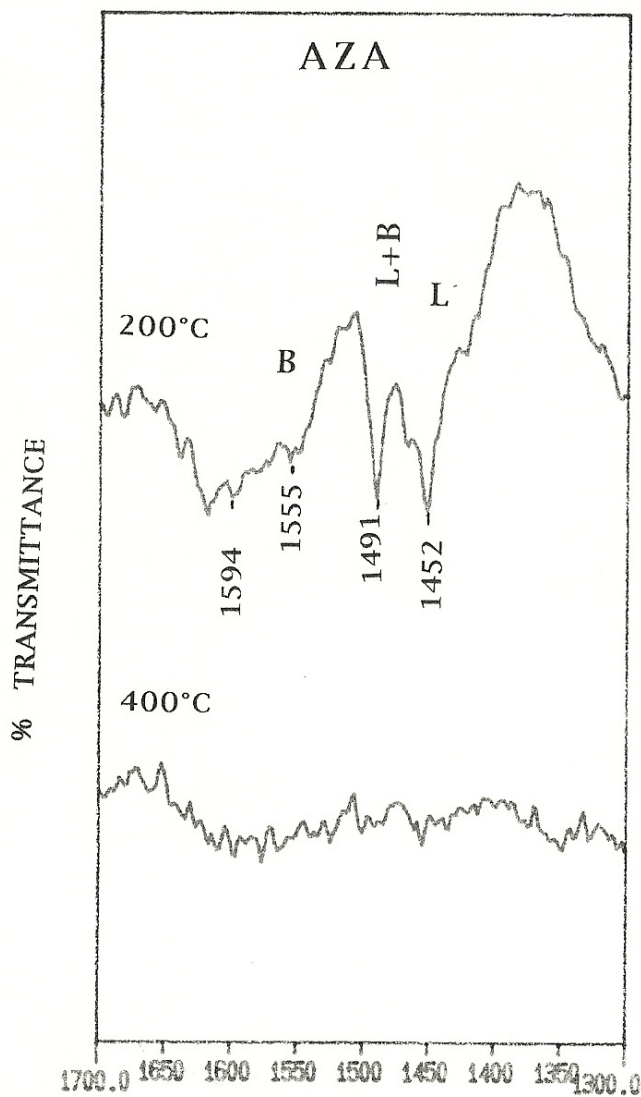
HK-model



ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΟΞΥΤΗΤΑΣ

- Δεδομένα από: C. Pesquera, *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Cantabria, Spain.*

IR SPECTRA OF PYRIDINE ADSORBED ON THE SAMPLES

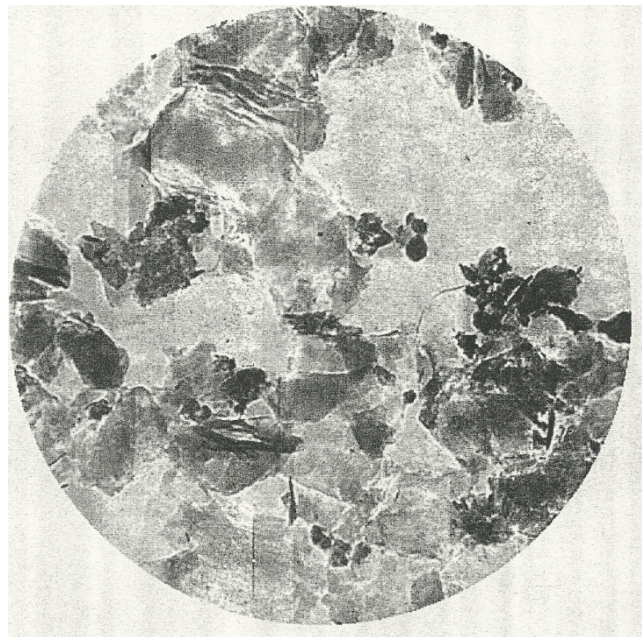
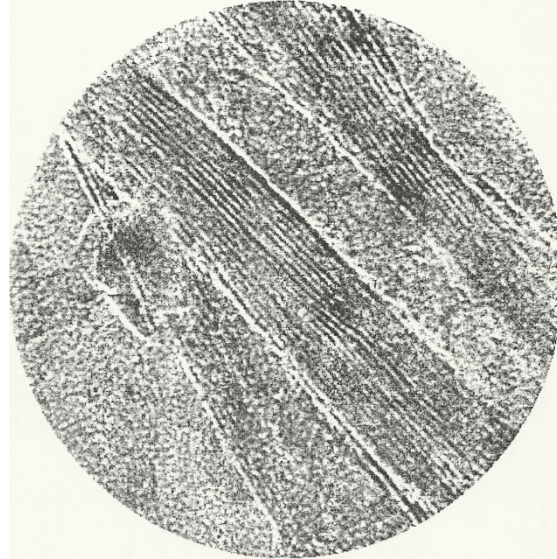


- Δεδομένα από: M. Lenarda, *Department of Chemistry, University of Venice, Italy.*

Lewis to Brønsted ratio (L/B): 1.84

ΔΕΔΟΜΕΝΑ SEM

- Δεδομένα από: **H. Van Damme, F. Bergaya, CNRS-CRMD, Orleans, France**

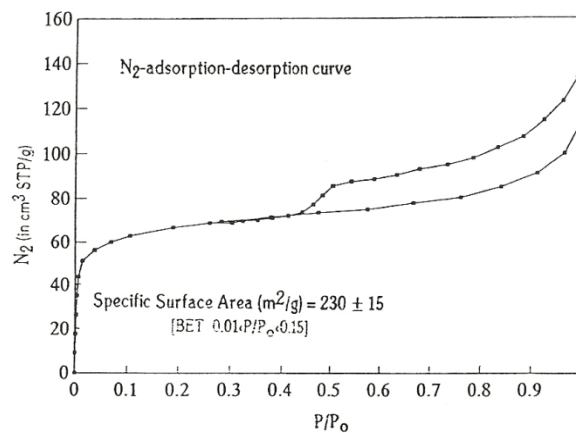
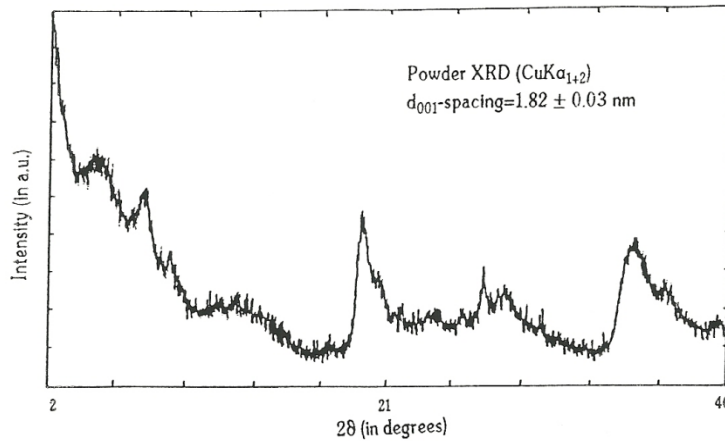


Π1.2. ΥΛΙΚΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΑΤΟΣ

N. T. U. A.
Reference Sample Scheme
within CEA-PLS

Data Sheet for Reference Sample ATOS

*Al- pillared Saponite; material calcinated at 500°C
The Saponite was supplied by TOLSA S. A.*



CHEMICAL ANALYSIS
(Values in wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
54.32	12.81	1.67	0.26	0.14	22.71	0.28	0.21	7.37

Weight loss on calcination : 2.59%

NOTE

d₀₀₁-spacing and specific surface area values as well as their errors have been derived from measurements on material produced in 3 batches.

V_p = 0.25 cc/gr

- **Δεδομένα από: E. Ruiz-Hitzky, CSIC-ICMM, Spain. (EU project BR2-CT94-0629)**

Composition of the Clay used

(Values in wt%)

The raw clay used in producing ATOS contains: 69.85% Smectite, 15% Sepiolite, 2.5% Dolomite, 1% Quartz-opale, 2.5% Feldspars, 5% Illite, 1.3% Calcite, and the rest is Amorphous SiO₂.

Π2.1. ΤΕΧΝΙΚΟ ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ (ZENITH-N)**TECHNICAL INFORMATION****BENTONITE TYPE : ZENITH****API Grade 13A 16th Edition ,Feb 2004 / Section 11**

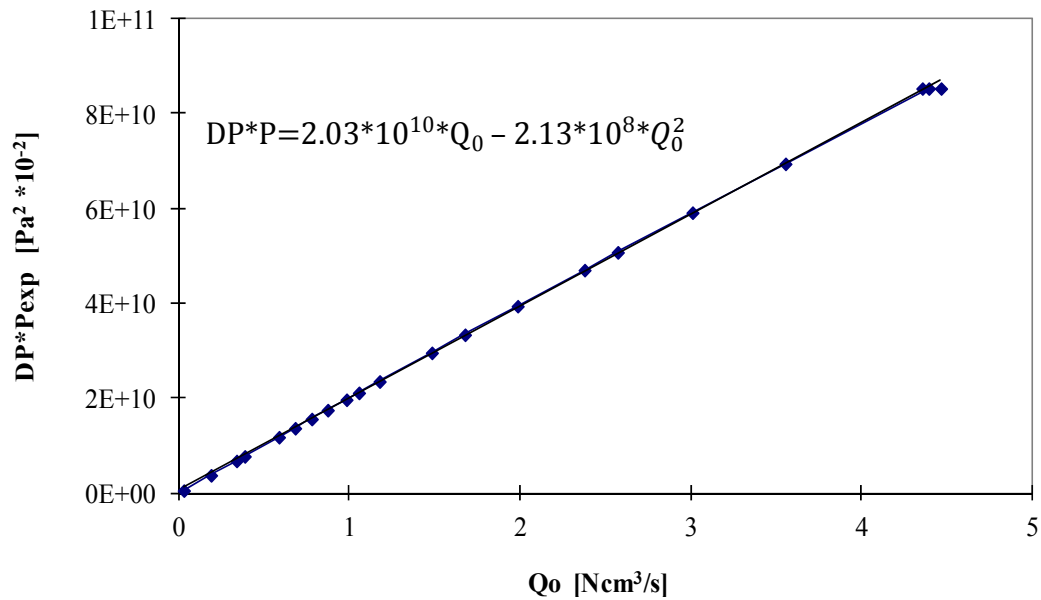
GENERAL DESCRIPTION	High quality calcium bentonite activated by processing with soda ash
MINERALOGY	The main constituent is montmorillonite(>75%). Associated minerals are mica, plagioclase, illite, calcite, cristobalite,
MOISTURE CONTENT	max 15 %
DRY SIEVE ANALYSIS	min 80 % finer than 200 mesh
MONTMORILONITE CONTENT	min 75 %
SUSPENSION PROPERTIES 13A 16th edition ,Feb 2004 / Section 11 {22,5 g Bentonite (as received) in 350 ml distilled water}	
Viscometer Dial Reading at 600 RPM	min 30
Filtrate Volume - relative 30 minutes (7,5 min - 30 min)	Max 16
Yield Point / Plastic viscosity	max 6
Residue greater than 75 μm	2,5 % max
TYPICAL CHEMICAL ANALYSIS	SiO ₂ 52,9 % Al ₂ O ₃ 15,9 % TiO ₂ 0,8 % MgO 4,3 % CaO 6,8 % Na ₂ O 2,8 % K ₂ O 0,4 % Fe ₂ O ₃ 5 % L.O.I. 10,9 %
PACKING	40 Kg paperbags or 1 Tn Big Bags

Π2.2. ΤΕΧΝΙΚΟ ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΥΠΟΥ ΧΥΤΗΡΙΩΝ (DIABOND-G)**TECHNICAL INFORMATION****BENTONITE TYPE : DIABOND****FOUNDRY GRADE**

GENERAL DESCRIPTION	High quality calcium bentonite activated by processing with soda ash		
MINERALOGY	The main constituent is montmorillonite(>85%). Associated minerals are mica, plagioclase, illite, calcite, cristobalite,		
MOISTURE CONTENT	max 15 %		
DRY SIEVE ANALYSIS	min 80 % finer than 200 mesh		
MONTMORILONITE CONTENT	min 85 %		
TYPICAL GREEN COMPRESSION STRENGTH (N/cm ²) BY VDG P.69 METHOD	6		
TYPICAL WET TENSILE STRENGTH (N/cm ²) BY VDG P.69 METHOD	0,20		
SWELLING (ml/2 gr dry bentonite)	min. 20		
TYPICAL DEGREE OF ACTIVATION	90 %		
TYPICAL CHEMICAL ANALYSIS	SiO ₂		53,9 %
	Al ₂ O ₃	19,6 %	
	TiO ₂	0,8 %	
	MgO	4,4 %	
	CaO	4,6 %	
	Na ₂ O	2,9 %	
	K ₂ O	0,8 %	
	Fe ₂ O ₃		4,4 %
	L.O.I.	8,4 %	
THERMAL DURABILITY AFTER 2 HOURS HEATING AT 550 o C .			
Green Compression Strength (N/cm ²) P.69 method - typical	3		
Wet Tensile Strength (N/cm ²) P.69 method - typical	0.10		
PACKING	40 Kg paperbags or 1Tn Big Bags		

Π3.1. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΡΙΧΟΕΙΔΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

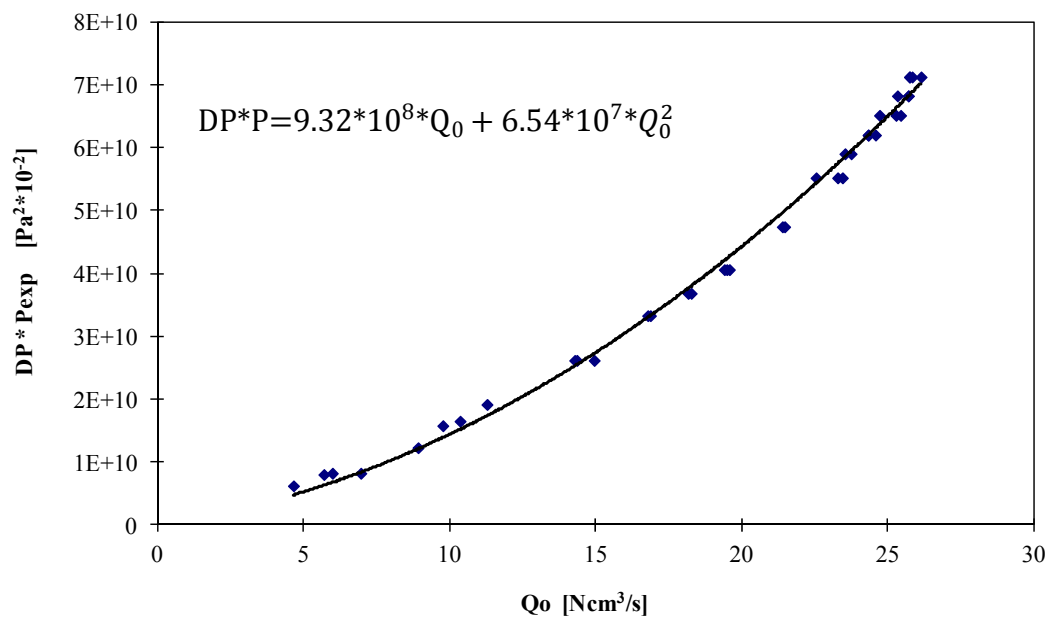
➤ *Τριχοειδές Υδρογόνου (min)*



Σχήμα Π3.1—1

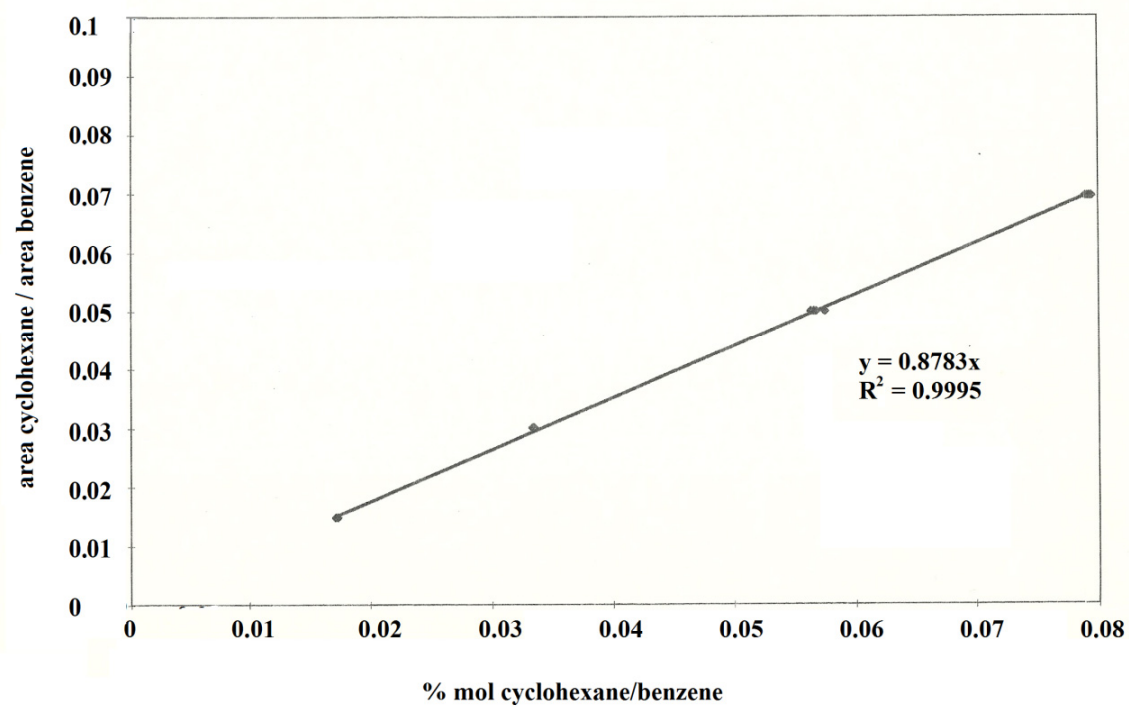
Πειραματικά δεδομένα βαθμονόμησης τριχοειδούς υδρογόνου μικρής διαμέτρου.

➤ *Τριχοειδές Υδρογόνου (max)*



Σχήμα Π3.1—2

Πειραματικά δεδομένα βαθμονόμησης τριχοειδούς υδρογόνου μεγάλης διαμέτρου.

Π3.2. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ**Σχήμα Π3.2—1**

Βαθμονόμηση αέριου χρωματογράφου για βενζόλιο και κυκλοεξάνιο

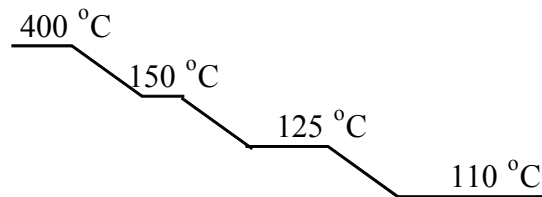
Μεθοδολογία Παρουσίασης των Πρωτογενών Πειραματικών Δεδομένων

- Τα καταλυτικά συστήματα παρουσιάζονται ομαδοποιημένα όπως και στα Κεφάλαια που προηγήθηκαν.
- Για κάθε καταλυτικό σύστημα αποτυπώνονται οι μέσοι όροι των πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια των ημερών λειτουργίας του.
- Εκτός των πειραματικών δεδομένων παρουσιάζονται και οι πρωτογενώς υπολογιζόμενοι πειραματικοί καταλυτικοί ρυθμοί βάσει των μετατροπών που επιτυγχάνονταν σε κάθε θερμοκρασία.
- Στα πειραματικά σημεία όπου λόγω υψηλής δραστηριότητας στις συγκεκριμένες συνθήκες οι μετατροπές υπερέβαιναν το 6% της υπόθεσής μας για διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα, οι μετατροπές υπογραμμίζονται με χρώμα και οι ρυθμοί δεν υπολογίζονται, εξαιρώντας έτσι αυτά τα σημεία από περαιτέρω επεξεργασία εκτός εκείνης της ποιοτικής παρακολούθησης της αποδραστικοποίησης του καταλύτη.
- Για κάθε καταλυτικό σύστημα παρουσιάζεται και εποπτικά το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου που ακολουθήθηκε κάθε πειραματική μέρα, ώστε να είναι ευχερέστερη η παρακολούθηση του τρόπου μελέτης κάθε συστήματος. Τα σχήματα είναι ενδεικτικά του θερμοκρασιακού προγράμματος και δεν έχουν χαραχτεί υπό κλίμακα ώστε να ορίζουν το χρόνο παραμονής σε κάποια θερμοκρασία. Όπου ο χρόνος παραμονής σε κάποια θερμοκρασία, λόγω παρακολούθησης πιθανής αποδραστικοποίησης, παρατάθηκε πέρα της συνήθους των 20-25 min για τη λήψη των πειραματικών σημείων, ο χρόνος παραμονής αναγράφεται σε παρένθεση δίπλα από τη θερμοκρασία. Επίσης παρουσιάζονται πολλαπλοί μέσοι όροι πειραματικών δεδομένων στην ίδια θερμοκρασία.

Π4.1. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ La-Ni/PILC

Καταλύτης: **LaNiO₃-350-1**

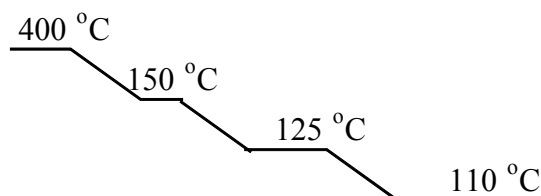
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.707	150.0	156.4	0.0137	0.770	3.208
0.03	2.701	125.0	129.5	0.0052	0.292	1.217
0.03	2.700	110.1	113.4	0.0027	0.151	0.628

Καταλύτης: **LaNiO₃-500-1**

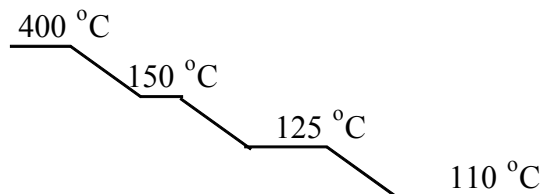
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.707	150.0	155.7	0.0165	0.930	3.874
0.03	2.710	125.0	129.0	0.0057	0.321	1.338
0.03	2.705	110.0	113.2	0.0029	0.162	0.674

Καταλύτης: **LaNiO₃-1000-1**

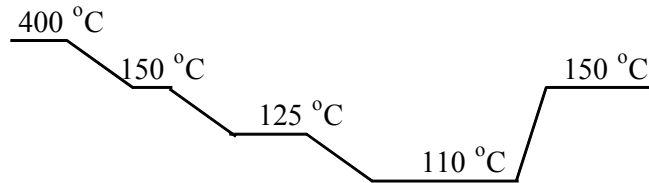
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.704	150.0	155.8	0.0132	0.741	3.088
0.03	2.709	125.0	129.3	0.0049	0.274	1.141
0.03	2.709	110.0	113.4	0.0023	0.131	0.547

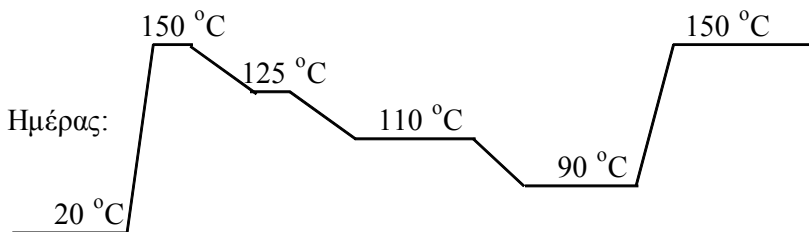
Καταλύτης: **LaNiO₃-600-1**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H₂} (Ncm³/s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g_K/s)	r' (μmol/g_{Ni}/s)
0.03	2.704	150.0	156.9	0.0451	2.539	10.577
0.03	2.708	125.0	129.4	0.0152	0.858	3.575
0.03	2.705	110.0	113.2	0.0072	0.403	1.680
0.03	2.708	150.0	156.0	0.0281	1.579	6.581

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης - 4ης Ημέρας:



2^η Ημέρα

0.03	2.697	150.0	160.5	0.1891		
0.07	5.844	125.0	128.5	0.0311	4.086	17.026
0.05	4.215	110.0	113.2	0.0217	2.032	8.466
0.03	2.707	90.0	92.7	0.0187	1.053	4.386
0.03	2.706	149.9	159.0	0.1304		

3^η Ημέρα

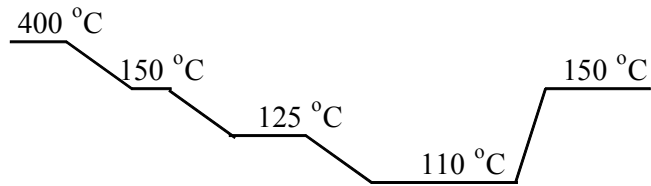
0.03	2.707	150.0	158.4	0.1156		
0.05	4.186	125.0	129.4	0.0307	2.875	11.978
0.04	3.354	110.0	113.6	0.0226	1.697	7.069
0.03	2.709	90.0	92.4	0.0125	0.701	2.923
0.03	2.698	150.0	158.1	0.0966		

4^η Ημέρα

0.03	2.695	150.0	157.9	0.0906		
0.04	3.383	125.0	129.6	0.0322	2.413	10.054
0.03	2.691	110.0	113.4	0.0258	1.451	6.048
0.03	2.707	90.1	92.4	0.0118	0.663	2.764
0.03	2.678	150.0	157.6	0.0798		

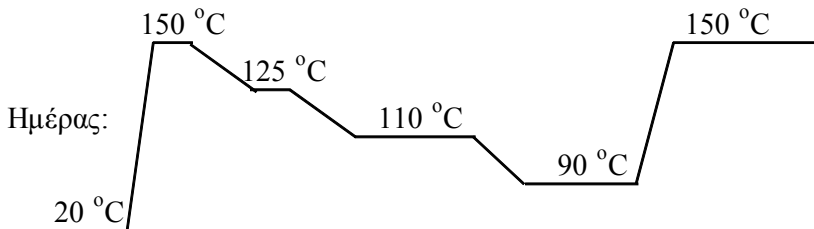
Καταλύτης: **LaNiO₃-700-1**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H2} (Ncm³/s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g_K/s)	r' (μmol/g_{Ni}/s)
0.03	2.709	150.1	156.5	0.0337	1.896	7.898
0.03	2.706	125.0	129.1	0.0104	0.585	2.435
0.03	2.709	110.0	113.1	0.0053	0.297	1.239
0.03	2.710	149.9	155.7	0.0216	1.216	5.065

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης - 4ης Ημέρας:



2^η Ημέρα

0.03	2.695	150.0	160.4	0.1584		
0.07	5.876	125.0	127.2	0.0223	2.922	12.173
0.05	4.200	110.1	112.6	0.0183	1.713	7.136
0.03	2.707	90.0	92.2	0.0147	0.827	3.446
0.03	2.705	150.0	158.2	0.0988		

3^η Ημέρα

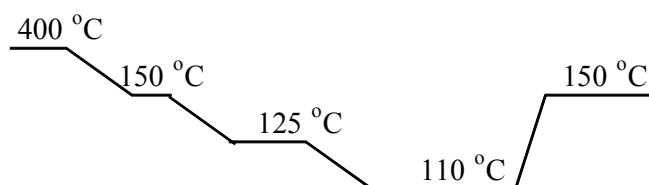
0.03	2.694	149.9	158.1	0.0851		
0.04	3.359	125.0	129.7	0.0283	2.126	8.858
0.03	2.704	110.0	113.6	0.0225	1.265	5.271
0.03	2.705	90.0	92.0	0.0099	0.559	2.330
0.03	2.710	150.0	157.3	0.0650		

4^η Ημέρα

0.03	2.704	149.9	157.1	0.0617	3.473	14.471
0.03	2.702	125.1	129.6	0.0319	1.797	7.488
0.03	2.700	110.0	113.0	0.0174	0.977	4.072
0.03	2.702	90.0	91.7	0.0071	0.402	1.676
0.03	2.698	150.0	156.9	0.0521	2.934	12.226

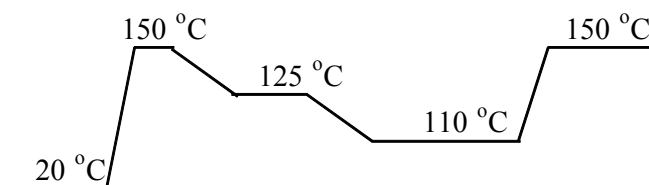
Καταλύτης: **LaNiO₃-800-1**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.707	149.9	156.2	0.0234	1.319	5.495
0.03	2.709	124.9	129.0	0.0062	0.348	1.449
0.03	2.704	109.9	113.1	0.0029	0.162	0.676
0.03	2.706	150.2	155.9	0.0160	0.898	3.744

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης - 6ης Ημέρας:



2^η Ημέρα

0.03	2.702	150.0	156.6	0.0363	2.044	8.516
0.03	2.703	125.0	129.6	0.0145	0.816	3.401
0.03	2.708	110.0	113.3	0.0078	0.437	1.820
0.03	2.706	150.0	156.4	0.0253	1.421	5.920

3^η Ημέρα

0.03	2.700	150.0	157.5	0.0625	3.518	14.657
0.03	2.705	125.0	130.0	0.0277	1.559	6.497
0.03	2.707	110.0	113.6	0.0162	0.912	3.798
0.03	2.706	150.0	157.1	0.0490	2.760	11.498

4^η Ημέρα

0.03	2.700	150.1	158.3	0.0919		
0.03	2.705	125.0	130.2	0.0368	2.071	8.631
0.03	2.703	110.0	113.9	0.0267	1.501	6.252
0.03	2.707	150.1	157.5	0.0843		

5^η Ημέρα

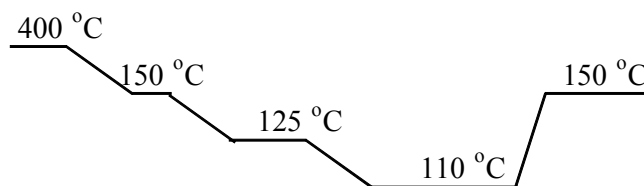
0.03	2.704	150.0	157.7	0.0712		
0.03	2.696	125.0	130.1	0.0393	2.210	9.206
0.03	2.707	110.0	113.7	0.0213	1.197	4.986
0.03	2.701	150.0	157.2	0.0636	3.576	14.901

6^η Ημέρα

0.03	2.699	150.0	157.2	0.0617	3.474	14.475
0.03	2.704	125.0	129.7	0.0298	1.675	6.981
0.03	2.704	110.0	113.4	0.0182	1.023	4.263
0.03	2.696	149.9	156.9	0.0565	3.179	13.245

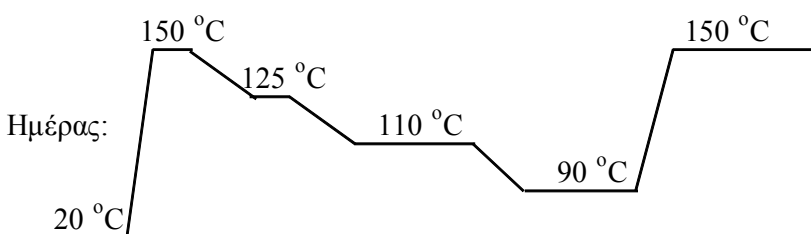
Καταλύτης: **LaNiO₃-500-2**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.700	150.0	156.9	0.0481	1.352	5.635
0.03	2.697	125.0	129.6	0.0168	0.473	1.973
0.03	2.699	110.0	113.4	0.0093	0.262	1.090
0.03	2.712	149.9	156.1	0.0334	0.939	3.911

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης - 4ης Ημέρας:



2^η Ημέρα

0.03	2.696	150.0	159.0	0.1269		
0.04	3.349	125.0	130.0	0.0358	1.342	5.593
0.03	2.704	110.0	113.8	0.0274	0.772	3.215
0.03	2.694	90.0	92.1	0.0117	0.329	1.369
0.03	2.700	149.9	157.9	0.0940		

3^η Ημέρα

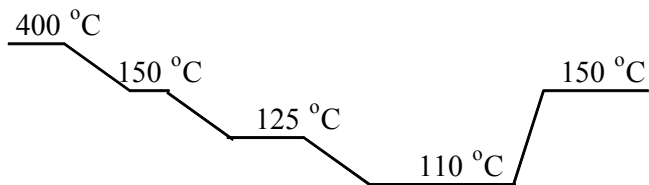
0.03	2.681	150.0	158.4	0.0913		
0.04	3.359	125.0	129.7	0.0293	1.100	4.584
0.03	2.694	110.0	113.7	0.0232	0.653	2.723
0.03	2.697	90.0	92.0	0.0100	0.282	1.175
0.03	2.703	150.0	157.5	0.0748		

4^η Ημέρα

0.03	2.697	150.0	157.6	0.0682		
0.04	3.376	125.0	129.8	0.0248	0.929	3.870
0.03	2.704	110.0	113.9	0.0201	0.564	2.351
0.03	2.716	90.0	92.4	0.0087	0.246	1.025
0.03	2.700	150.0	157.5	0.0626	1.761	7.337

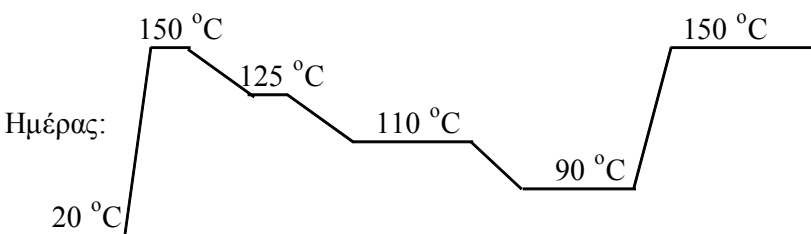
Καταλύτης: **LaNiO₃-600-2**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H2} (Ncm³/s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g_K/s)	r' (μmol/g_{Ni}/s)
0.03	2.700	150.0	157.4	0.0628	1.766	7.357
0.03	2.704	125.0	129.6	0.0231	0.650	2.708
0.03	2.709	110.0	113.2	0.0121	0.341	1.421
0.03	2.717	150.0	156.6	0.0566	1.594	6.640

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης - 4ης Ημέρας:



2^η Ημέρα

0.03	2.689	150.0	170.2	0.5235		
0.08	6.661	110.0	111.7	0.0346	2.595	10.811
0.04	3.388	90.0	92.3	0.0304	1.139	4.746
0.03	2.700	70.0	71.5	0.0182	0.511	2.129
0.03	2.707	150.1	165.9	0.4100		

3^η Ημέρα

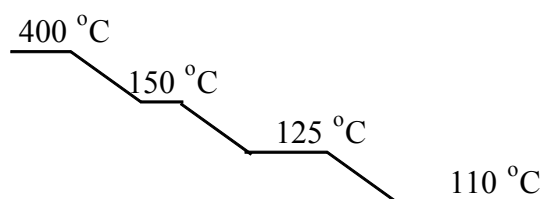
0.03	2.731	150.1	164.5	0.3578		
0.06	5.002	110.0	112.9	0.0365	2.056	8.567
0.03	2.708	90.0	92.9	0.0393	1.106	4.610
0.03	2.709	70.0	71.2	0.0154	0.432	1.800
0.03	2.719	150.0	162.9	0.2986		

4^η Ημέρα

0.03	2.649	150.0	162.0	0.2637		
0.04	3.358	110.0	114.5	0.0504	1.891	7.880
0.03	7.705	90.0	92.7	0.0276	0.777	3.239
0.03	2.707	70.0	71.4	0.0127	0.356	1.485
0.03	2.693	150.0	161.5	0.2270		

Καταλύτης: **3LaNiO₃/AZA-500**

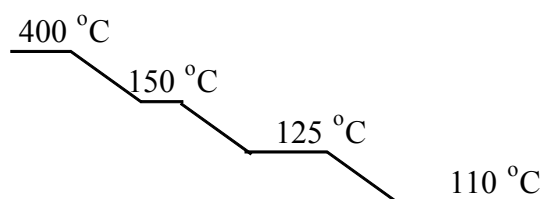
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.702	150.0	155.8	0.0056	0.105	5.818
0.03	2.708	125.1	129.7	0.0023	0.043	2.409
0.03	2.708	110.0	113.9	0.0012	0.023	1.263

Καταλύτης: **7LaNiO₃/AZA-500**

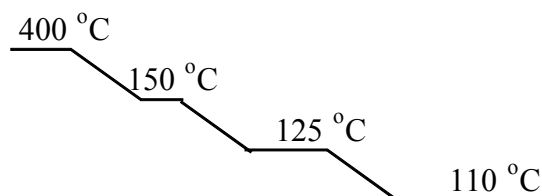
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.709	150.0	155.4	0.0106	0.199	4.639
0.03	2.710	125.0	129.1	0.0042	0.080	1.850
0.03	2.711	110.0	113.3	0.0023	0.044	1.015

Καταλύτης: **10LaNiO₃/AZA-500**

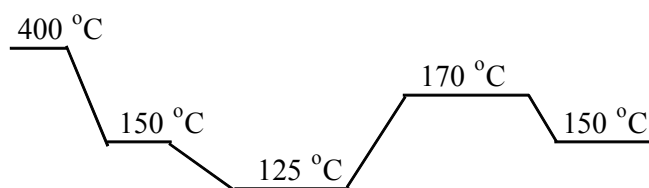
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol}/(\text{g}_K\text{s})$)	r' ($\mu\text{mol}/\text{g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.702	150.0	154.4	0.0374	0.701	11.487
0.03	2.706	125.0	128.0	0.0141	0.265	4.347
0.03	2.699	110.0	112.6	0.0073	0.136	2.237

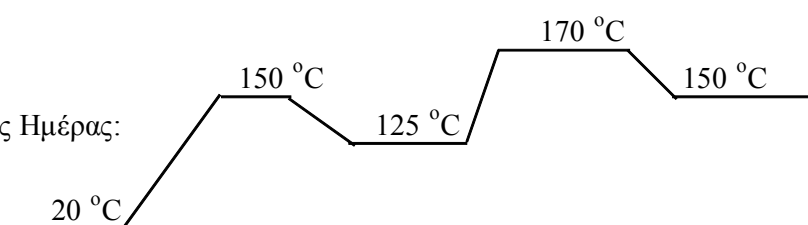
Καταλύτης: **10LaNiO₃/AZA-500**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H₂} (Ncm³/s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g_K/s)	r' (μmol/g_{Ni}/s)
0.03	2.683	150.0	155.3	0.0035	0.065	1.014
0.03	2.695	125.0	128.5	0.0014	0.025	0.397
0.03	2.710	170.0	176.2	0.0056	0.106	1.650
0.03	2.699	150.0	155.3	0.0032	0.059	0.924

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης - 3ης Ημέρας:



2^η Ημέρα

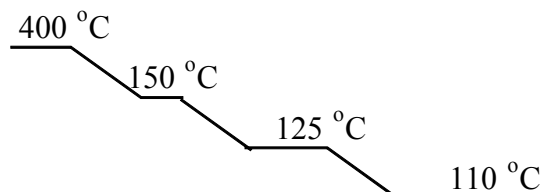
0.03	2.726	150.0	155.0	0.0045	0.085	1.333
0.03	2.708	125.0	128.2	0.0015	0.027	0.426
0.03	2.696	170.0	175.8	0.0055	0.104	1.617
0.03	2.703	150.0	154.6	0.0032	0.059	0.926

3^η Ημέρα

0.03	2.692	150.0	154.9	0.0037	0.070	1.088
0.03	2.683	125.0	128.1	0.0014	0.026	0.399
0.03	2.709	170.0	176.2	0.0046	0.086	1.347
0.03	2.701	150.0	155.0	0.0027	0.051	0.797

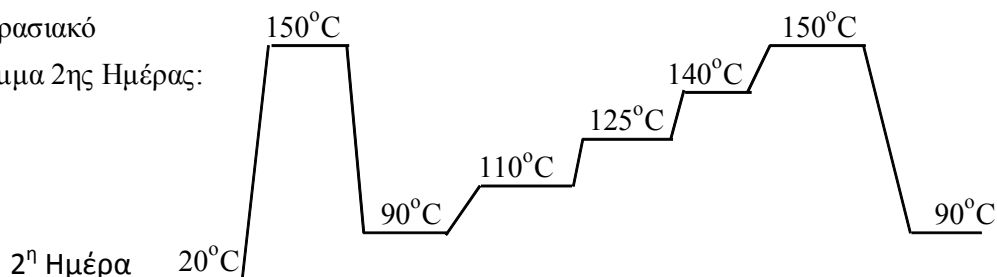
Καταλύτης: 8LaNi/AZA-500

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.706	150.0	157.2	0.0337	0.631	10.520
0.03	2.701	125.0	130.1	0.0117	0.220	3.664
0.03	2.694	110.0	114.0	0.0060	0.112	1.862

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



0.03	2.697	150.0	157.2	0.0266	0.499	8.322
0.03	2.695	90.0	92.8	0.0019	0.037	0.608
0.03	2.697	110.0	113.7	0.0047	0.088	1.470
0.03	2.702	125.0	129.9	0.0091	0.171	2.851
0.03	2.694	140.0	146.3	0.0161	0.301	5.019
0.03	2.695	149.9	157.1	0.0230	0.432	7.202
0.03	2.702	90.1	92.9	0.0017	0.032	0.532

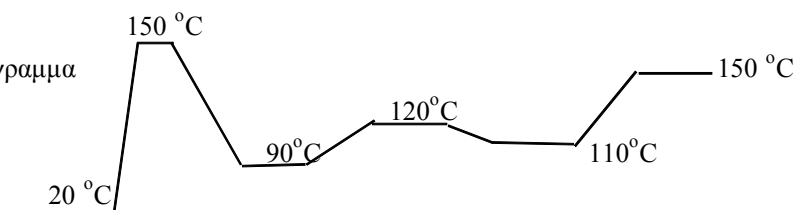
Καταλύτης: LaNiZA

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.679	150.0	163.8	0.3029		
0.03	2.710	150.0	163.0	0.2763		
0.03	2.706	150.0	163.0	0.2602		

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
2ης ημέρας:

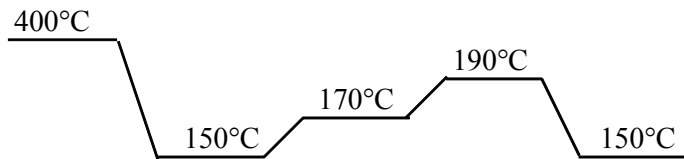


0.03	2.700	149.9	161.0	0.2275		
0.03	2.702	90.0	92.6	0.0181	0.339	5.650
0.07	5.483	120.0	122.4	0.0235	1.030	17.162
0.05	4.200	110.0	113.1	0.0228	0.713	11.884
0.03	2.703	150.0	160.2	0.1950		

Π4.2. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ)

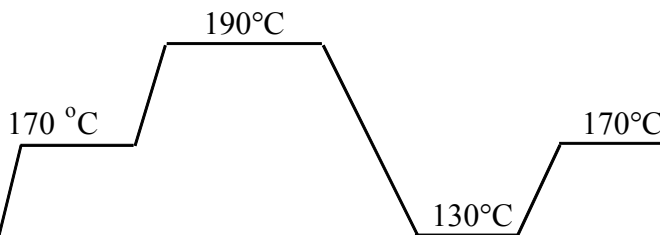
Καταλύτης: **2NiAZA**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_{Φ} (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.705	150.0	154.9	0.0003	0.005	0.242
0.03	2.703	170.0	175.5	0.0003	0.005	0.250
0.03	2.709	190.0	196.7	0.0002	0.004	0.218

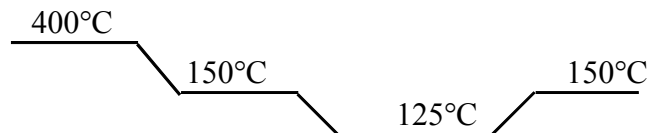
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης ημέρας:



<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_{Φ} (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.693	170.0	175.7	0.0003	0.005	0.268
	0.03	2.705	190.0	196.7	0.0003	0.006	0.288
	0.03	2.703	130.0	133.4	0.0002	0.003	0.171
	0.03	2.706	170.0	175.8	0.0003	0.005	0.244

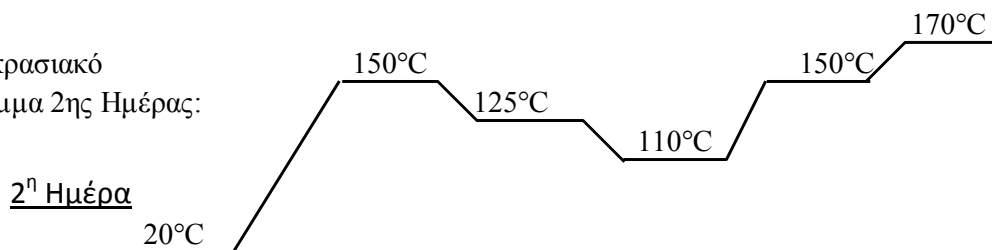
Καταλύτης: **4NiAZA**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_{Φ} (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.704	150.0	156.5	0.0223	0.418	10.439
0.03	2.688	125.0	129.3	0.0091	0.170	4.250
0.03	2.698	150.0	155.6	0.0227	0.425	10.633

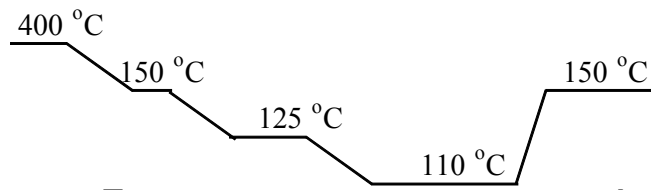
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_{Φ} (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.714	150.0	155.8	0.0223	0.418	10.446
	0.03	2.706	125.0	128.7	0.0082	0.153	3.835
	0.03	2.706	110.0	112.7	0.0040	0.076	1.892
	0.03	2.707	150.0	155.7	0.0201	0.377	9.413
	0.03	2.702	170.0	177.2	0.0327	0.614	15.352

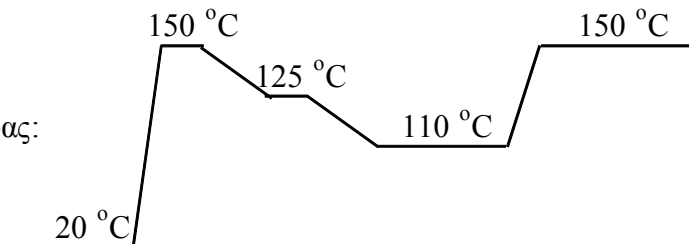
Καταλύτης: 6NiAZA

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.678	150.0	158.0	0.0623	1.168	19.464
0.03	2.705	125.0	130.3	0.0240	0.451	7.517
0.03	2.699	110.0	113.9	0.0121	0.227	3.778
0.03	2.677	150.0	157.6	0.0583	1.094	18.225

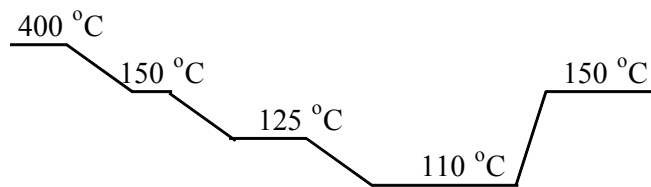
Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.693	149.9	157.6	0.0473	0.886	14.773
	0.03	2.703	125.0	130.2	0.0188	0.352	5.867
	0.03	2.701	110.0	114.0	0.0095	0.178	2.962
	0.03	2.714	150.1	157.7	0.0464	0.871	14.514

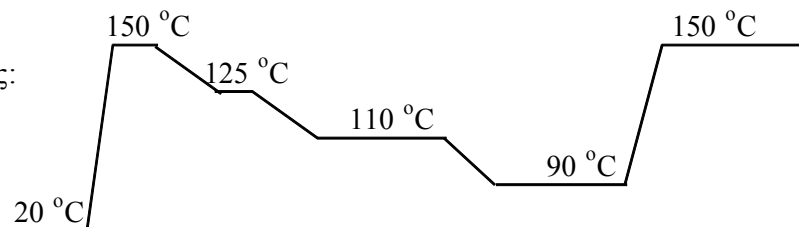
Καταλύτης: 8NiAZA

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.696	150.0	160.5	0.1547		
0.07	5.886	125.0	127.6	0.0211	0.923	11.538
0.05	4.210	110.0	112.7	0.0155	0.484	6.046
0.03	2.713	150.0	160.1	0.1533		

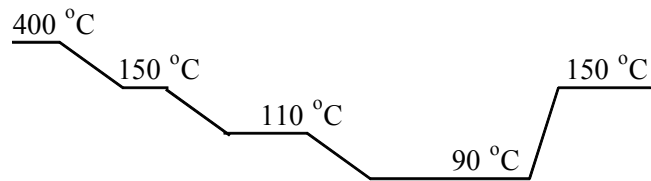
Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.695	150.0	160.0	0.1317		
	0.07	5.871	125.0	127.3	0.0182	0.795	9.938
	0.05	4.201	110.0	112.3	0.0132	0.413	5.157
	0.03	2.711	90.0	91.7	0.0088	0.165	2.056
	0.03	2.707	150.0	159.5	0.1278		

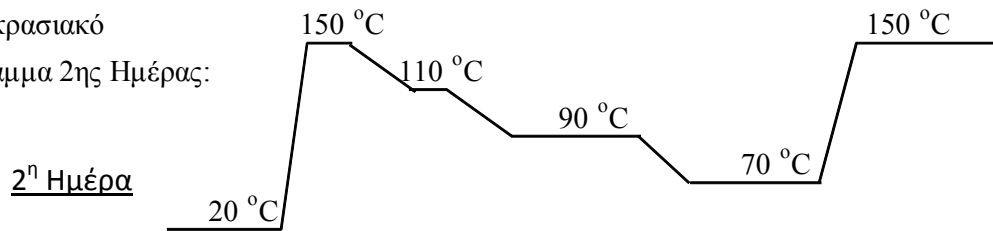
Καταλύτης: 12NiAZA

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.699	150.0	185.3	0.7677		
0.07	5.849	110.0	113.8	0.0505	2.210	18.414
0.06	5.018	90.0	90.9	0.0197	0.739	6.155
0.03	2.704	150.0	180.1	0.8127		

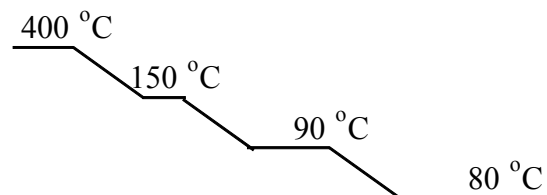
Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.699	150.0	179.4	0.7396		
0.07	5.842	110.0	112.8	0.0418	1.831	15.260
0.06	5.032	90.0	90.5	0.0166	0.624	5.196
0.05	4.186	70.0	69.6	0.0063	0.198	1.648
0.03	2.704	150.0	177.8	0.7215		

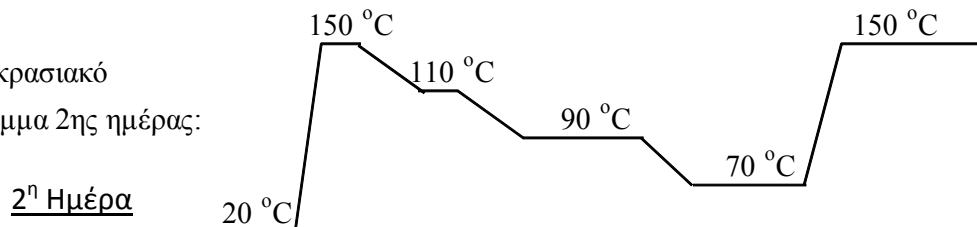
Καταλύτης: 18NiAZA

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.696	150.0	174.8	0.5550		
0.03	2.685	90.0	93.1	0.0272	0.764	4.244
0.03	2.697	80.0	82.1	0.0146	0.411	2.282

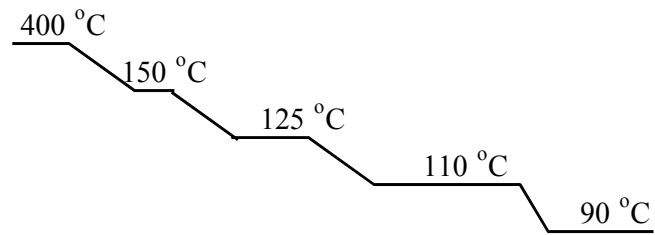
Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης ημέρας:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.694	150.0	169.6	0.3591		
0.03	2.709	110.0	116.5	0.0658	1.850	10.279
0.03	2.702	90.0	93.4	0.0217	0.611	3.396
0.03	2.703	70.0	71.2	0.0063	0.176	0.978
0.03	2.694	150.0	167.9	0.3153		

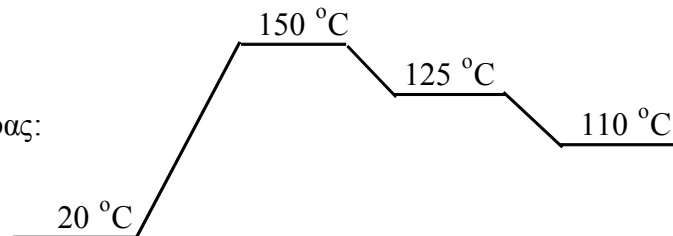
Καταλύτης: **24NiAZA**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.698	150.0	157.8	0.0771		
0.03	2.694	125.0	129.7	0.0300	0.845	3.520
0.03	2.696	110.0	113.3	0.0146	0.412	1.717
0.03	2.706	89.9	91.8	0.0054	0.151	0.630

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

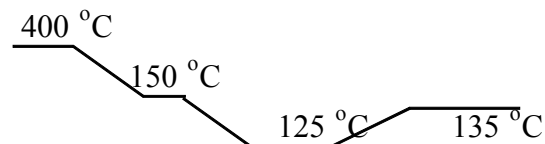


2^η Ημέρα

0.03	2.694	150.0	157.5	0.0638	1.795	7.480
0.03	2.695	125.0	129.5	0.0249	0.701	2.919
0.03	2.692	110.0	113.1	0.0126	0.356	1.482

Καταλύτης: **Alie-2NiAZA**

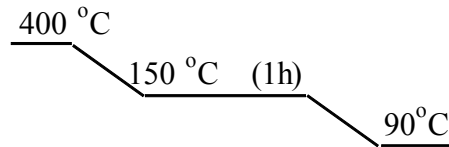
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.710	150.0	156.6	0.0052	0.097	4.870
0.03	2.691	125.0	129.6	0.0021	0.040	2.010
0.03	2.703	135.0	140.3	0.0030	0.057	2.834

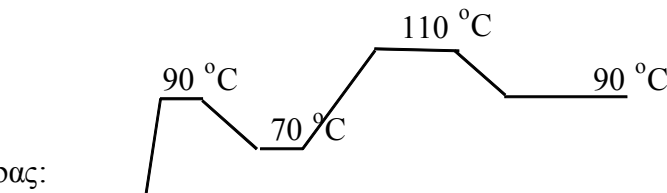
Καταλύτης: **Alie-4NiAZA**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.707	150.1	172.7	0.4120		
0.03	2.703	150.1	173.1	0.4062		
0.03	2.691	90.0	93.1	0.0192	0.359	8.981

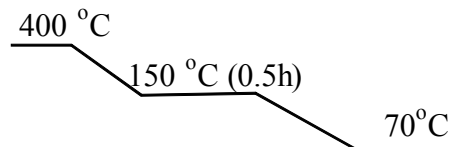
Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
	0.03	2.705	90.0	93.1	0.0166	0.311	7.764
	0.03	2.698	70.0	71.7	0.0047	0.089	2.221
	0.03	2.699	110.0	115.9	0.0515	0.967	24.169
	0.03	2.707	90.0	93.1	0.0157	0.295	7.366

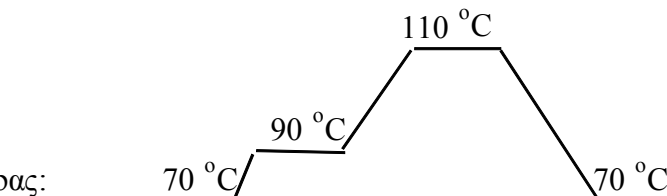
Καταλύτης: **Alie-8NiAZA**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:
μετά την Αναγωγή:



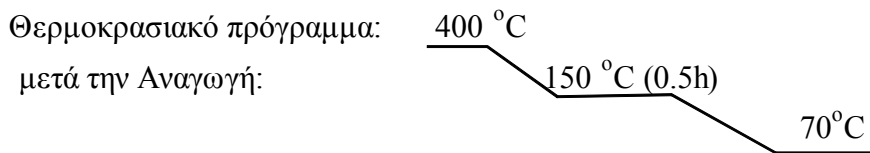
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.696	150.2	181.7	0.7448		
0.03	2.692	150.0	184.6	0.7144		
0.03	2.712	150.0	185.4	0.7159		
0.03	2.706	70.0	71.8	0.0096	0.180	2.253

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

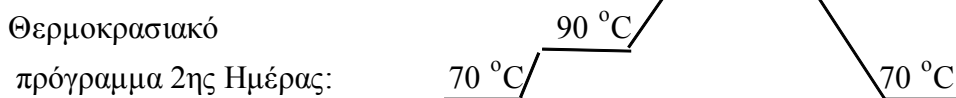


<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
	0.03	2.698	70.0	71.7	0.0086	0.162	2.020
	0.03	2.691	90.0	93.8	0.0300	0.563	7.039
	0.04	3.360	110.0	117.5	0.0688	1.721	21.508
	0.03	2.699	70.0	71.5	0.0077	0.145	1.811

Καταλύτης: **Alie-12NiAZA**

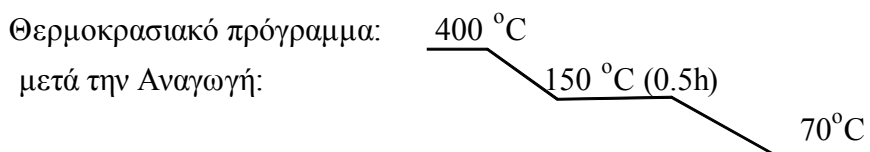


F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.697	149.9	188.0	0.9663		
0.03	2.692	149.7	192.5	0.9257		
0.03	2.696	70.1	72.2	0.0242	0.454	3.780

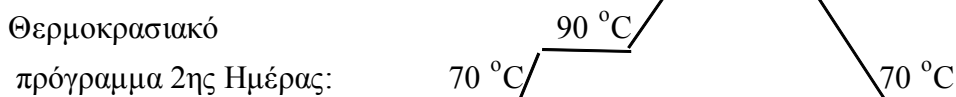


<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.702	70.0	72.4	0.0241	0.452	3.767
	0.04	3.357	90.0	96.0	0.0652	1.631	13.594
	0.07	5.885	100.0	105.3	0.0568	2.484	20.701
	0.03	2.695	70.0	72.5	0.0226	0.424	3.530

Καταλύτης: **Alie-18NiAZA**



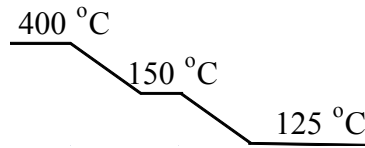
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.698	149.9	186.4	0.7994		
0.03	2.697	149.9	188.8	0.7507		
0.03	2.705	70.0	72.1	0.0120	0.225	1.250



<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.698	70.0	72.5	0.0111	0.208	1.156
	0.03	2.705	90.0	94.9	0.0378	0.709	3.939
	0.07	5.878	110.0	115.5	0.0438	1.918	10.653
	0.03	2.696	69.9	71.8	0.0100	0.188	1.045

Καταλύτης: **Alie-4NiZ**

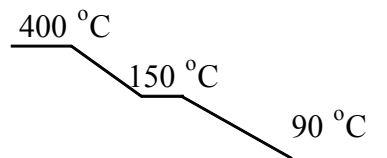
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.705	150.0	156.6	0.0038	0.072	1.792
0.03	2.693	125.0	129.9	0.0018	0.033	0.831

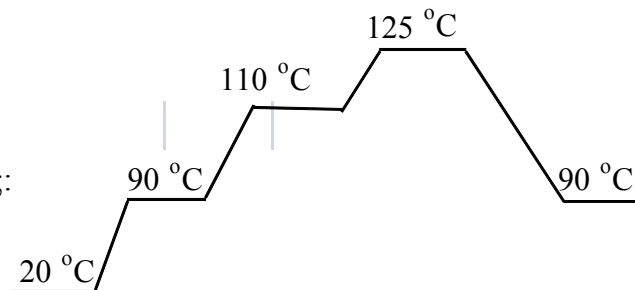
Καταλύτης: **Alie-6NiZ**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.709	150.0	157.9	0.0615	1.153	19.210
0.03	2.699	90.0	92.1	0.0049	0.091	1.519

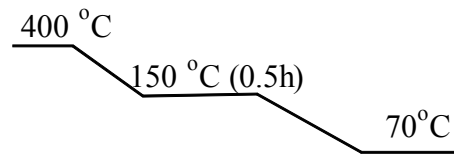
Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



<u>2^η Ημέρα</u>		T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.705	90.0	92.2	0.0045	0.085	1.420
0.03	2.706	110.2	114.1	0.0123	0.231	3.853
0.03	2.697	125.0	130.3	0.0248	0.464	7.737
0.03	2.700	90.0	92.0	0.0052	0.097	1.618

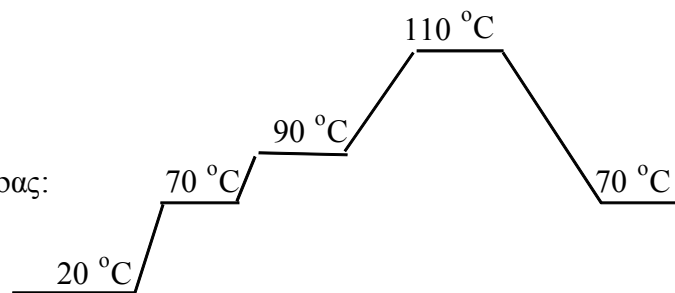
Καταλύτης: **Alie-8NiZ**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.697	149.9	183.0	0.6615		
0.03	2.691	149.9	183.6	0.6488		
0.03	2.686	150.0	183.3	0.6450		
0.03	2.695	70.0	71.6	0.0138	0.259	3.238

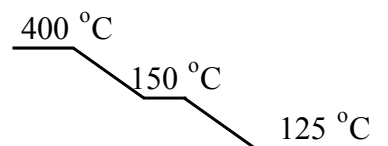
Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:



<u>2^η Ημέρα</u>						
0.03	2.692	70.0	71.8	0.0103	0.192	2.404
0.03	2.706	90.0	93.9	0.0339	0.636	7.953
0.05	4.200	110.0	116.8	0.0587	1.836	22.945
0.03	2.697	70.0	71.4	0.0101	0.189	2.368

Καταλύτης: **C/Alie-2NiAZA**

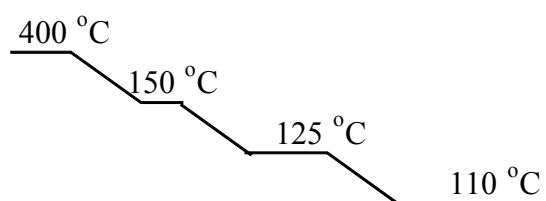
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.700	150.0	156.5	0.0082	0.154	7.689
0.03	2.710	125.0	129.7	0.0035	0.065	3.248

Καταλύτης: **Alie-2NiA_{0.5}ZA**

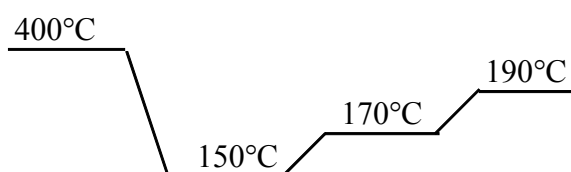
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή



F_B (ml/min)	Q_{H2} (Ncm³/s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g_K/s)	r' (μmol/g_{Ni}/s)
0.03	2.695	150.0	156.6	0.0093	0.263	13.137
0.03	2.698	125.0	129.8	0.0037	0.104	5.215
0.03	2.699	110.0	113.7	0.0019	0.054	2.718

Καταλύτης: **4NiDAZA**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:

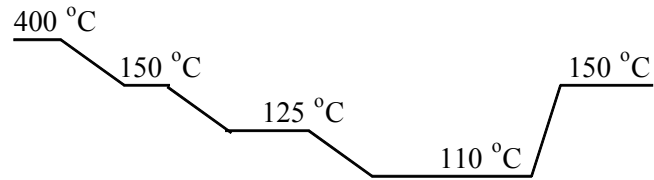


F_B (ml/min)	Q_{H2} (Ncm³/s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r (μmol/g_K/s)	r' (μmol/g_{Ni}/s)
0.03	2.698	150.0	156.0	0.0059	0.111	2.767
0.03	2.701	170.1	176.8	0.0089	0.166	4.154
0.03	2.697	190.0	197.7	0.0086	0.161	4.021

Π4.3. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Al-PILC (ΣΑΠΟΝΙΤΗΣ)

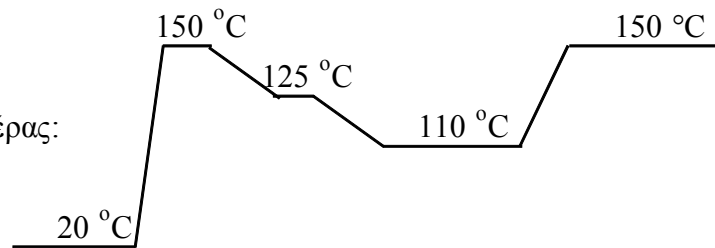
Καταλύτης: **2.1NiATOS**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



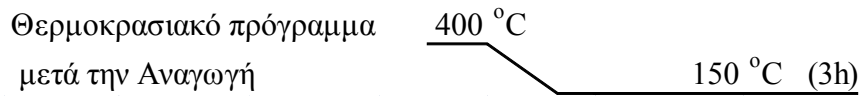
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.702	150.0	156.0	0.0524	1.475	73.748
0.03	2.710	125.0	129.0	0.0227	0.640	32.000
0.03	2.707	110.0	112.4	0.0124	0.349	17.469
0.03	2.706	150.0	155.7	0.0422	1.188	59.381

Θερμοκρασιακό
πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

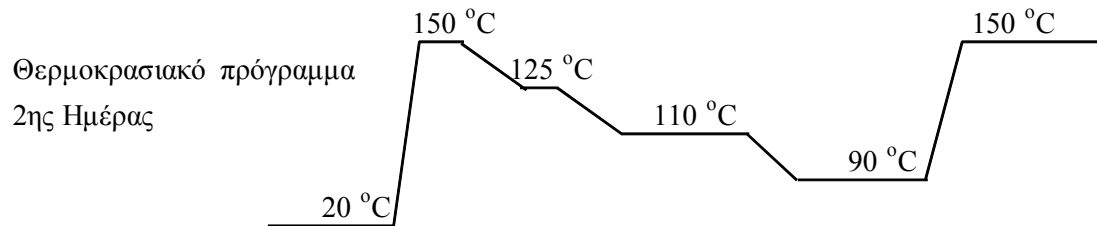


<u>2^η Ημέρα</u>	F_B	Q_{H_2}	T_Φ	T_R	x	r	r'
0.03	2.698	2.698	150.0	155.2	0.0199	0.561	28.031
0.03	2.703	2.703	125.0	128.4	0.0090	0.254	12.689
0.03	2.700	2.700	110.0	112.3	0.0054	0.151	7.564
0.03	2.695	2.695	150.0	155.2	0.0174	0.490	24.524

Καταλύτης: **4.2NiATOS**



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_\kappa/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.700	150.0	168.1	0.4020		
0.03	2.696	149.9	167.2	0.3179		
0.03	2.697	150.0	165.0	0.2568		
0.03	2.695	150.1	163.9	0.2183		
0.03	2.698	116.3	162.8	0.1904		
0.03	2.699	150.0	162.2	0.1806		
0.03	2.699	150.0	161.8	0.1713		
0.03	2.703	149.9	161.3	0.1543		
0.03	2.703	150.0	160.8	0.1493		
0.03	2.705	150.0	160.3	0.1367		
0.03	2.708	150.0	160.3	0.1308		




2^η Ημέρα

0.03	2.693	150.0	159.5	0.0972		
0.04	3.360	125.0	131.0	0.0387	1.452	34.572
0.03	2.698	110.0	114.6	0.0293	0.826	19.658
0.03	2.702	90.0	92.6	0.0113	0.317	7.554
0.03	2.703	150.0	158.9	0.0807		

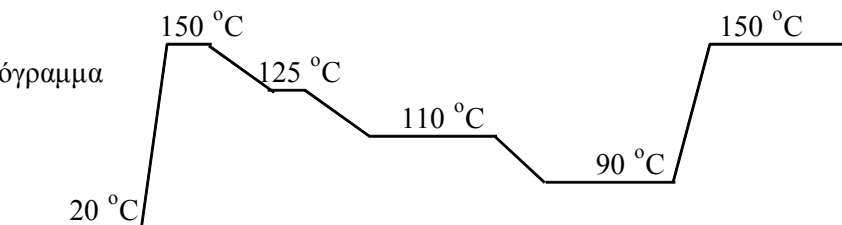
Καταλύτης: **8.4NiATOS**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.693	150.1	175.4	0.5995		
0.03	2.701	150.0	168.8	0.3792		
0.03	2.690	150.0	166.7	0.3085		
0.03	2.704	150.0	164.9	0.2608		
0.03	2.692	150.2	163.7	0.2261		
0.03	2.690	149.9	163.1	0.2135		


Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
2ης Ημέρας



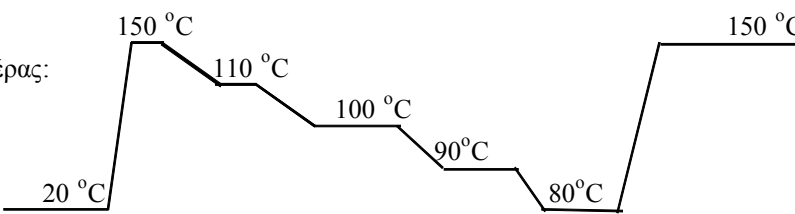
2^η Ημέρα

0.03	2.687	149.9	162.0	0.1826		
0.05	4.206	125.0	131.7	0.0582	2.727	34.085
0.05	4.191	109.9	114.0	0.0293	1.375	17.193
0.03	2.688	90.0	92.9	0.0193	0.542	6.780
0.03	2.711	150.0	161.5	0.2078		

Καταλύτης: **12.6NiATOS**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή 

F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.690	150.1	184.9	0.9970		
0.03	2.716	149.9	183.5	0.8387		
0.03	2.687	150.0	179.9	0.7148		
0.03	2.705	150.1	175.9	0.6149		
0.03	2.704	149.9	173.1	0.5376		
0.03	2.700	150.0	171.7	0.4737		
0.03	2.702	150.0	170.2	0.4251		
0.03	2.701	150.0	169.3	0.3943		

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας: 

2^η Ημέρα

0.03	2.691	150.0	167.4	0.3514		
0.05	4.206	110.0	116.9	0.0682		
0.05	4.199	100.0	104.1	0.0443	2.075	16.468
0.05	4.196	90.0	92.4	0.0257	1.205	9.560
0.04	3.365	80.0	82.1	0.0193	0.723	5.734
0.03	2.695	150.0	166.6	0.3184		
0.03	2.712	150.0	165.5	0.2911		
0.03	2.706	150.1	165.0	0.2747		

Καταλύτης: **18.9 NiATOS**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

μετά την Αναγωγή

F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.353	149.8	182.9	0.7453		
0.03	2.707	150.0	175.1	0.5305		
0.03	2.701	150.0	172.9	0.4590		
0.03	2.703	150.0	170.3	0.3797		
0.03	2.701	150.0	168.0	0.3348		

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.698	150.0	167.5	0.2979		
0.05	4.186	110.0	116.7	0.0630	2.955	15.636
0.05	4.205	90.0	92.4	0.0238	1.114	5.893
0.04	3.368	70.0	70.9	0.0102	0.3840	2.0319
0.03	2.706	149.9	166.5	0.2651		

Καταλύτης: **4.4NiAZATOS**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

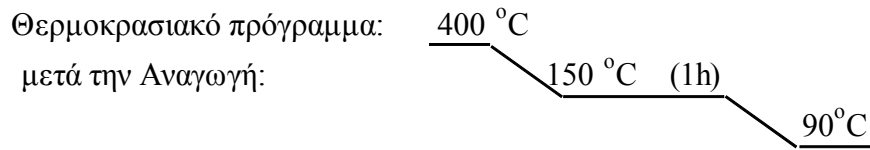
μετά την Αναγωγή

F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.689	150.0	161.2	0.1886		
0.03	2.690	150.0	160.5	0.1595		
0.03	2.692	150.0	159.9	0.1420		
0.03	2.697	150.0	159.5	0.1292		
0.03	2.702	150.0	159.3	0.1201		
0.03	2.712	150.0	159.0	0.1133		

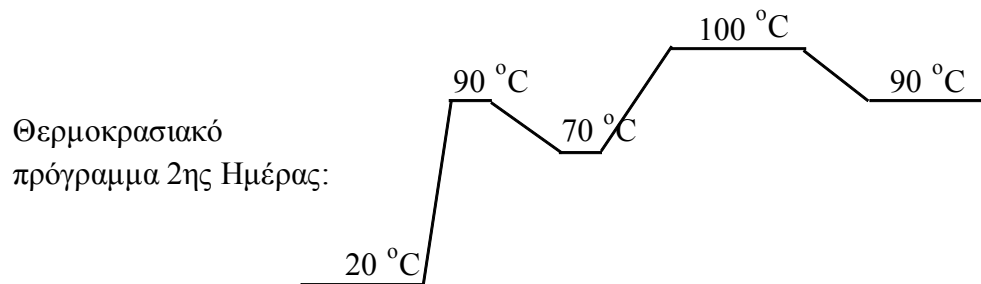
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας

F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.693	149.9	158.5	0.0912		
0.05	4.203	125.0	129.3	0.0222	1.042	23.686
0.04	3.351	110.0	113.4	0.0146	0.548	12.461
0.03	2.691	90.0	92.2	0.0071	0.200	4.537
0.03	2.698	150.0	157.9	0.0786		

Καταλύτης: **4.2NiM.E.-ATOS**



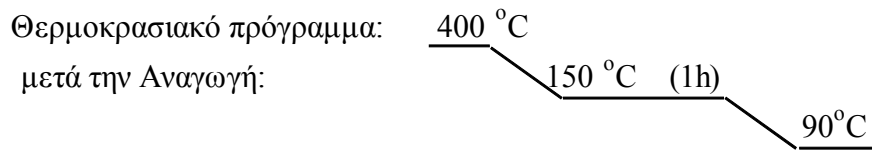
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.693	150.0	166.8	0.2531		
0.03	2.696	150.0	167.1	0.2552		
0.03	2.698	90.0	93.4	0.0189	0.532	12.656
0.03	2.702	90.0	93.3	0.0173	0.487	11.595



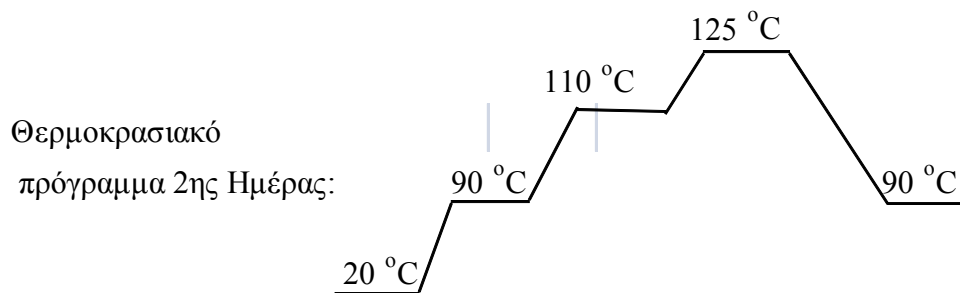
2^η Ημέρα

0.03	2.697	90.0	93.4	0.0171	0.481	11.460
0.03	2.698	90.0	93.4	0.0172	0.483	11.496
0.03	2.698	70.0	71.6	0.0054	0.152	3.620
0.03	2.692	100.0	104.7	0.0295	0.829	19.732
0.03	2.697	90.0	93.4	0.0163	0.460	10.950

Καταλύτης: **0.1Pas-4.2NiATOS**



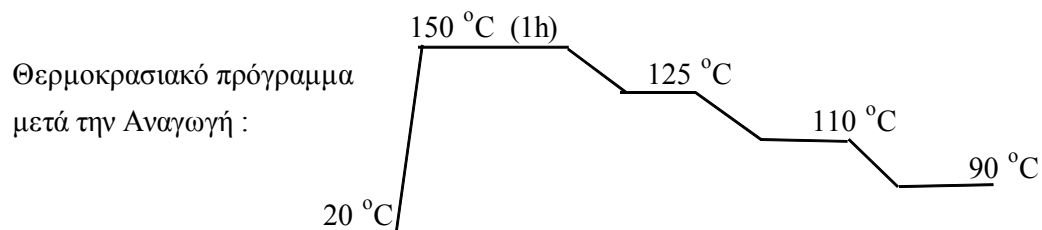
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.694	150.0	163.6	0.1697		
0.03	2.699	150.0	163.5	0.1637		
0.03	2.704	150.0	163.3	0.1651		
0.03	2.704	90.0	92.9	0.0083	0.468	11.147



2^η Ημέρα

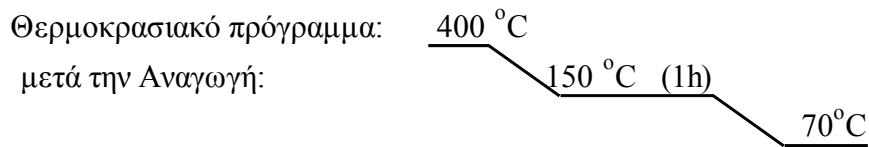
0.03	2.695	90.0	93.3	0.0053	0.297	7.072
0.03	2.688	124.9	131.2	0.0321	1.808	43.045
0.03	2.695	110.0	115.0	0.0149	0.840	19.993
0.03	2.706	90.0	93.1	0.0051	0.289	6.877

Καταλύτης: **0.25Pas-4.2NiATOS**

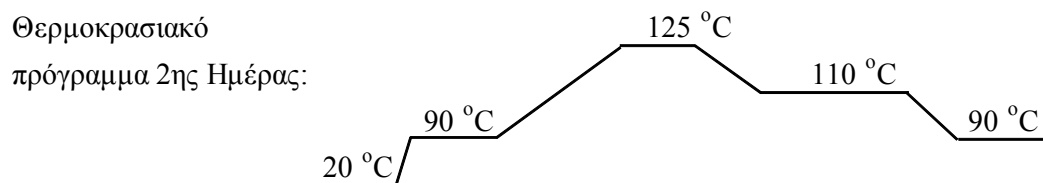


F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.706	149.9	167.9	0.2656		
0.03	2.706	150.0	168.4	0.2766		
0.03	2.688	150.0	168.0	0.2720		
0.04	3.372	125.1	133.2	0.0588	4.408	104.964
0.03	2.699	110.0	115.3	0.0337	1.894	45.090
0.03	2.696	90.0	92.9	0.0112	0.628	14.955

Καταλύτης: **0.45Pas-4.2NiATOS**



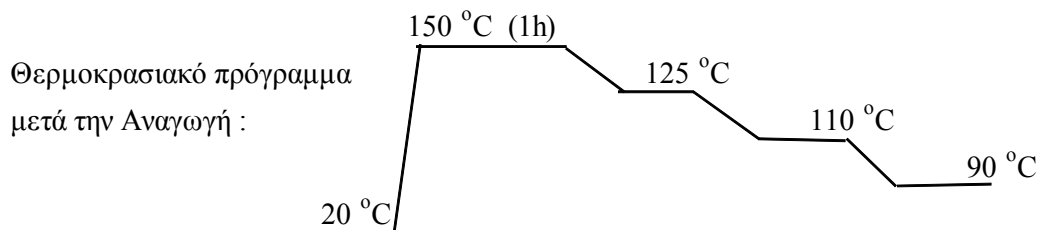
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.696	150.3	167.2	0.2585		
0.03	2.698	150.0	167.2	0.2518		
0.03	2.699	150.0	167.2	0.2526		
0.03	2.701	70.0	71.1	0.0038	0.2120	5.0485



2^η Ημέρα

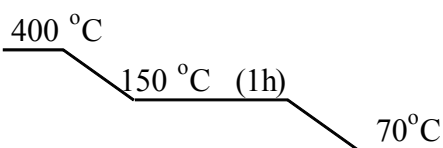
0.03	2.691	90.0	92.9	0.0078	0.438	10.4316
0.03	2.694	125.1	131.6	0.0472	2.657	63.273
0.03	2.690	110.0	114.7	0.0223	1.257	29.933
0.03	2.701	90.0	92.9	0.0078	0.440	10.478

Καταλύτης: **0.89Pas-4.2NiATOS**

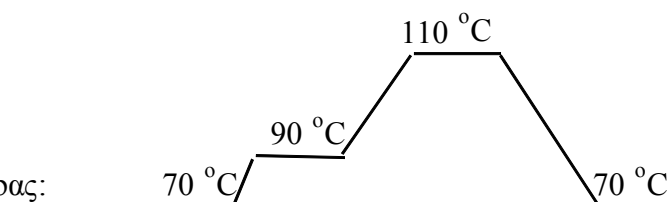


F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.697	149.9	172.1	0.3960		
0.03	2.704	150.0	173.2	0.4109		
0.03	2.694	150.0	172.8	0.4011		
0.04	3.357	124.9	134.0	0.0806		
0.04	3.364	110.0	115.4	0.0364	2.733	65.078
0.04	3.366	90.0	92.9	0.0114	0.853	20.316

Καταλύτης: **Pas-4.2NiATOS**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:  400 °C
 μετά την Αναγωγή: 150 °C (1h) 70 °C

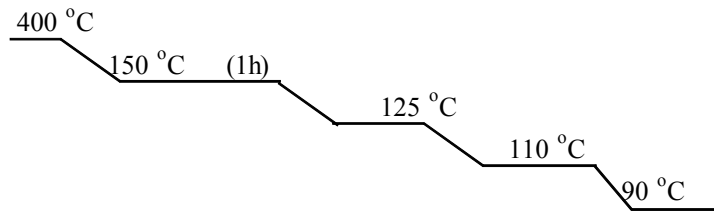
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.712	150.1	180.9	0.6979		
0.03	2.717	150.0	182.8	0.7086		
0.03	2.724	150.0	182.9	0.7105		
0.03	2.691	70.0	71.7	0.0094	0.264	6.280

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας:  70 °C 90 °C 110 °C 70 °C

<u>2^η Ημέρα</u>	<u>20 °C</u>					
0.03	2.698	70.0	71.8	0.0070	0.1983	4.721
0.03	2.697	90.0	93.0	0.0212	0.596	14.189
0.04	3.355	110.0	116.0	0.0486	1.821	43.362
0.03	2.701	70.0	71.9	0.0068	0.192	4.569

Καταλύτης: **4.2Ni-0.25PasATOS**

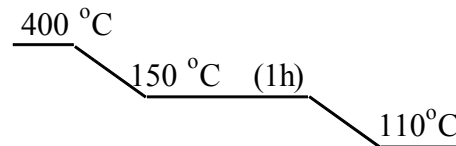
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.695	150.0	165.7	0.2410		
0.03	2.695	150.0	165.9	0.2389		
0.03	2.694	150.0	165.6	0.2372		
0.03	2.702	125.0	132.3	0.0721	4.054	96.534
0.03	2.695	110.0	114.6	0.0341	1.920	45.710
0.03	2.705	90.0	92.7	0.0113	0.636	15.147

Καταλύτης: **4.2Ni-0.5PasATOS**

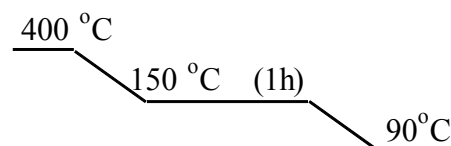
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.694	149.9	162.3	0.1448		
0.03	2.696	150.0	161.9	0.1422		
0.03	2.695	150.0	162.1	0.1417		
0.03	2.698	110.0	114.5	0.0207	1.162	27.668

Καταλύτης: **4.2Ni-PasATOS**

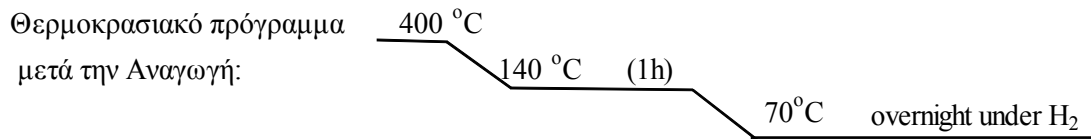
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:
μετά την Αναγωγή:



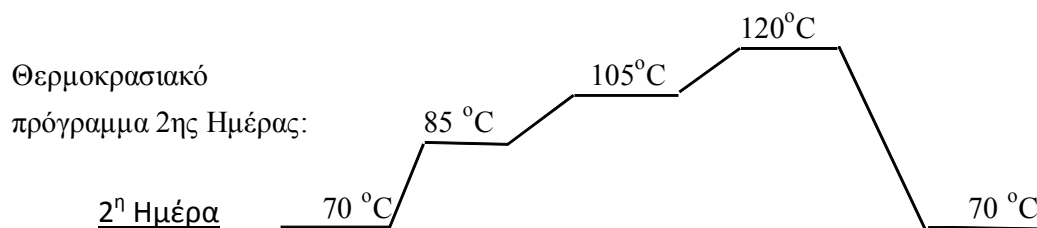
F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.696	150.1	164.5	0.1779		
0.03	2.703	150.0	164.4	0.1979		
0.03	2.701	150.1	164.2	0.1931		
0.03	2.702	90.0	93.4	0.0098	0.550	13.084

Π4.4. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Si-PILC

Καταλύτης: Ni/SiZA-5. Σωματίδια 0.160<d<0.315

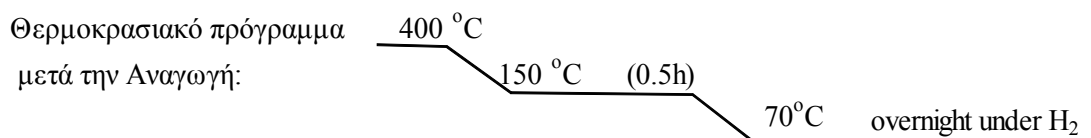


F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.705	140.0	158.2	0.3478		
0.03	2.702	140.0	159.9	0.3801		
0.03	2.700	70.0	71.3	0.0091	1.266	7.718

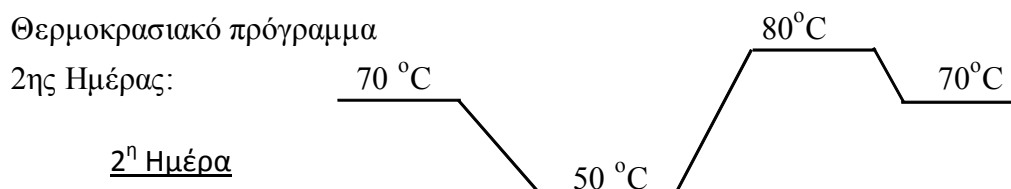


<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.693	70.0	71.4	0.0086	1.195	7.285
	0.03	2.713	85.1	87.9	0.0222	3.086	18.815
	0.05	4.199	105.0	109.5	0.0363	8.396	51.198
	0.08	6.734	120.0	123.5	0.0383	14.203	86.601
	0.03	2.707	70.0	70.9	0.0074	1.022	6.231

Καταλύτης: Ni/SiZA-15. Σωματίδια 0.160<d<0.315

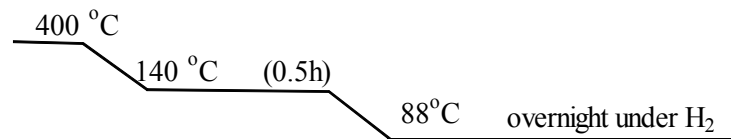


F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.701	149.9	192.2	0.9527		
0.03	2.703	150.1	194.9	0.9360		
0.03	2.703	70.0	74.0	0.0511	1.437	8.763



<u>2^η Ημέρα</u>	F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
	0.03	2.700	70.0	74.2	0.0517	1.455	8.869
	0.03	2.696	50.0	50.5	0.0124	0.349	2.129
	0.07	5.859	80.0	81.9	0.0350	2.296	13.999
	0.03	2.693	70.0	73.9	0.0502	1.413	8.616

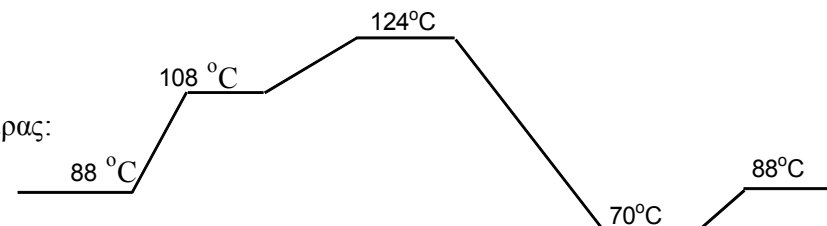
Καταλύτης: Ni/SiZA-5. Σωματίδια 0.630<d<0.800

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα μετά την Αναγωγή: 

F _B (ml/min)	Q _{H2} (Ncm ³ /s)	T _Φ (°C)	T _R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.712	140.0	150.8	0.1661		
0.03	2.696	140.0	151.5	0.1653		
0.03	2.707	88.0	90.6	0.0212	2.934	17.887

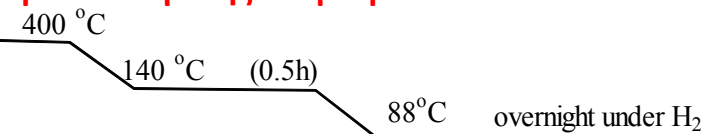
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

2^η Ημέρα



0.03	2.690	88.0	90.7	0.0201	2.780	16.949
0.05	4.199	108.0	112.1	0.0320	7.388	45.051
0.09	6.748	124.0	127.0	0.0295	11.887	72.482
0.03	2.698	70.0	70.6	0.0057	0.788	4.805
0.03	2.696	88.0	90.3	0.0162	2.239	13.650

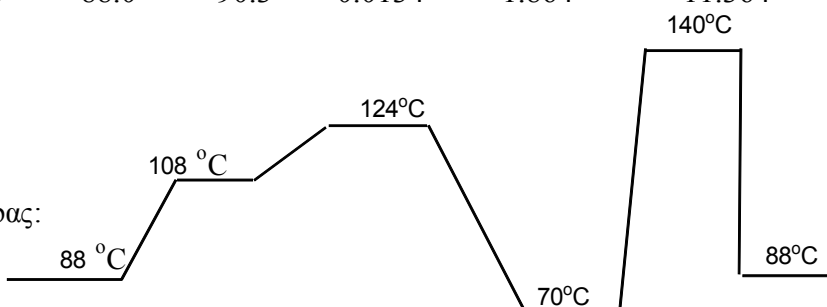
Καταλύτης: Ni/SiZA-5. Έκβολα Μεγάλης Διαμέτρου

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα μετά την Αναγωγή: 

F _B (ml/min)	Q _{H2} (Ncm ³ /s)	T _Φ (°C)	T _R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.704	140.0	147.8	0.0604	8.367	51.019
0.03	2.710	140.0	147.5	0.0620	8.596	52.417
0.03	2.706	88.0	90.3	0.0134	1.864	11.364

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

2^η Ημέρα



0.03	2.703	88.0	90.2	0.0128	1.778	10.844
0.03	2.708	108.0	111.8	0.0272	3.771	22.996
0.03	2.702	124.0	129.0	0.0368	5.095	31.067
0.03	2.702	70.0	70.8	0.0047	0.655	3.992
0.03	2.703	140.0	146.3	0.0396	5.489	33.472
0.03	2.703	88.0	89.9	0.0118	1.631	9.945

Καταλύτης: Ni/SiZA-5. Έκβολα Μικρής Διαμέτρου

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 400 °C
μετά την Αναγωγή: 140 °C (0.5h) 88 °C overnight under H₂

F _B (ml/min)	Q _{H2} (Ncm ³ /s)	T _Φ (°C)	T _R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.698	140.0	147.9	0.0632	8.849	53.959
0.03	2.695	140.0	147.5	0.0638	8.935	54.480
0.03	2.706	88.0	90.5	0.0156	2.189	13.346

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

2^η Ημέρα

0.03	2.699	88.0	90.3	0.0131	1.829	11.150
0.03	2.696	108.0	112.0	0.0265	3.710	22.625
0.03	2.704	124.0	129.1	0.0328	4.596	28.026
0.03	2.705	70.0	70.7	0.0050	0.700	4.269
0.04	3.360	140.0	145.7	0.0269	5.011	30.554
0.03	2.703	88.0	90.1	0.0110	1.540	9.389

Καταλύτης: Ni/SiZA-15. Έκβολα Μικρής Διαμέτρου

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 400 °C
μετά την Αναγωγή: 140 °C (0.5h) 88 °C overnight under H₂

F _B (ml/min)	Q _{H2} (Ncm ³ /s)	T _Φ (°C)	T _R (°C)	x	r (μmol/g _K /s)	r' (μmol/g _{Ni} /s)
0.03	2.704	140.0	147.6	0.0651	8.541	52.078
0.03	2.702	140.0	147.8	0.0687	9.005	54.910
0.03	2.697	88.0	89.9	0.0095	1.251	7.626

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 2ης Ημέρας:

2^η Ημέρα

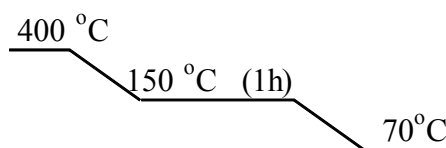
0.03	2.702	88.0	90.0	0.0087	1.143	6.968
0.03	2.704	108.0	111.5	0.0233	3.060	18.656
0.03	2.707	124.0	129.3	0.0350	4.585	27.960
0.03	2.709	70.0	70.9	0.0034	0.439	2.674
0.03	2.698	139.9	146.6	0.0393	5.153	31.419
0.03	2.706	88.0	90.0	0.0082	1.076	6.561

Π4.5. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Νί ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥΣ ΦΟΡΕΙΣ

Καταλύτης: **4.1Ni/Vycor**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:

μετά την Αναγωγή:

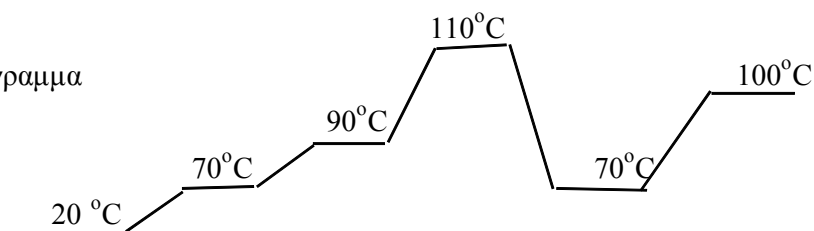


F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0.03	2.706	150.0	182.9	0.8150		
0.03	2.706	150.0	183.1	0.8100		
0.03	2.706	70.0	72.0	0.0294	0.552	13.466

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

2ης ημέρας:

2^η Ημέρα

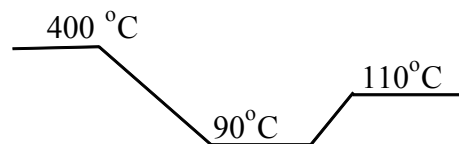


0.03	2.709	70.0	71.9	0.0227	0.425	10.371
0.05	4.196	90.0	93.0	0.0389	1.215	29.626
0.08	6.712	110.0	114.3	0.0672		
0.03	2.704	70.0	71.9	0.0225	0.423	10.310
0.08	6.713	100.0	100.4	0.0319	1.594	38.868

Καταλύτης: **4Ni/Al₂O₃**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

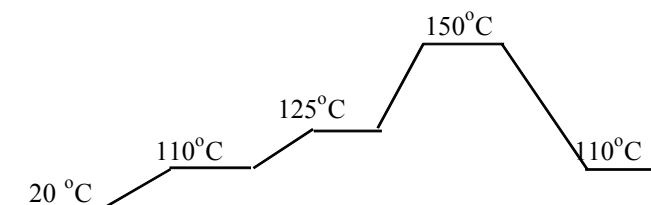
μετά την Αναγωγή:



F_B (ml/min)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	T_Φ (°C)	T_R (°C)	x	r ($\mu\text{mol/g}_K/\text{s}$)	r' ($\mu\text{mol/g}_{Ni}/\text{s}$)
0,03	2,709	89,9	91,7	0,0014	0,026	0,594
0,03	2,704	109,9	112,3	0,0065	0,123	2,852

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

2ης ημέρας:



0,03	2,702	109,9	112,4	0,0063	0,118	2,753
0,03	2,703	125,0	128,4	0,0120	0,225	5,234
0,03	2,706	150,0	155,0	0,0310	0,581	13,521
0,03	2,715	110,0	112,6	0,0058	0,109	2,530

Π5.1. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ Ni/Si-PILC

Μεγέθη που εμφανίζονται στους παρακάτω πίνακες υπολογισμών του E_D , k_g , k'_g .

- Για τα καταλυτικά σωματίδια ισχύει $L = \frac{V}{S}$, θεωρώντας κύλινδρο τα έμβολα και σφαίρα τα σωματίδια.
- Η συγκέντρωση βενζολίου στο αέριο μείγμα είναι $C_B = \frac{y_B P_{O\Lambda}}{RT}$
- Επίσης από την Εξίσωση 13.2-12 λύνοντας προς $r_{calc.}$ καταλήγουμε ότι:

$$A r_{calc.}^2 + B r_{calc.} + \Gamma = 0, \quad r_{calc.} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4A\Gamma}}{2A}$$

$$\text{όπου } A = (k_g L)^2, \quad B = r_{εγγ} \frac{2D_{eB_{calc.}}}{n+1} \quad \text{και} \quad \Gamma = -k_g C_B r_{εγγ} \frac{2D_{eB_{calc.}}}{n+1}$$

- Το σχετικό σφάλμα στην προσαρμογή των πειραματικών και των υπολογιζόμενων ρυθμών είναι $e = \frac{r_{obs} - r_{calc.}}{r_{calc.}}$

Πίνακας Π5—1

Υπολογισμός των καταλυτικών ρυθμών ανηγγμένων στην αρχική δραστικότητα και των αντίστοιχων συντελεστών δραστικότητας.

	T_R (°C)	Q_{H_2} (Ncm ³ /s)	P_{O_2} (atm)	C_B ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{αεθ}}$)	r'_{obs} ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Ni}}/\text{s}$)	$r'_{\text{εγγ}}$ ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Ni}}/\text{s}$)	η'	r_{obs} ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{κατ}}/\text{s}$)	$r_{\text{εγγ}}$ ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{κατ}}/\text{s}$)	η
Ni/SiZA-5 μεγάλα έκβολα	71	2.702	1.00	1.78	4.181	7.31	0.57	0.967	2.30	0.42
V = 0.008 cm ³	90	2.703	1.00	1.69	10.844	20.65	0.53	2.508	6.50	0.39
S = 0.220 cm ²	112	2.708	1.00	1.59	23.349	59.97	0.39	5.399	18.88	0.29
L = 0.035 cm	129	2.702	1.00	1.52	32.033	127.27	0.25	7.407	40.06	0.18
$\epsilon_s = 0.45$	146	2.703	1.00	1.46	35.609	255.20	0.14	8.234	80.32	0.10
Ni/SiZA-5 μικρά έκβολα	71	2.705	1.00	1.78	4.550	7.27	0.63	1.136	2.29	0.50
V = 0.004 cm ³	90	2.703	1.00	1.68	11.150	20.87	0.53	2.783	6.57	0.42
S = 0.157 cm ²	112	2.696	1.00	1.59	23.222	60.35	0.38	5.796	18.99	0.31
L = 0.028 cm	129	2.704	1.00	1.52	29.546	127.67	0.23	7.375	40.18	0.18
$\epsilon_s = 0.40$	146	3.360	1.00	1.46	34.094	249.22	0.14	8.510	78.44	0.11
Ni/SiZA-5 0.63<d<0.8mm	71	2.698	1.00	1.77	5.630	7.24	0.78	1.594	2.28	0.70
$\bar{d} = 0.072$ cm	90	2.696	1.00	1.68	16.949	21.11	0.80	4.798	6.64	0.72
L = 0.012 cm	112	4.199	1.00	1.58	47.381	60.79	0.78	13.412	19.13	0.70
	127	6.748	1.00	1.66	80.383	117.05	0.69	22.753	36.84	0.62
Ni/SiZA-15 μικρά έκβολα	71	2.709	0.99	1.76	2.793	7.37	0.38	0.902	2.32	0.39
V = 0.003 cm ³	90	2.706	0.99	1.66	6.968	20.79	0.34	2.251	6.54	0.34
S = 0.112 cm ²	111	2.704	0.99	1.57	18.892	58.92	0.32	6.104	18.54	0.33
L = 0.023 cm	129	2.707	0.99	1.50	28.670	128.75	0.22	9.376	40.52	0.23
$\epsilon_s = 0.27$	147	2.698	0.99	1.44	32.985	258.02	0.13	10.657	81.21	0.13

Πίνακας Π5—2

Υπολογισμός του ανηγμένου συντελεστή δραστηριότητας, του αντίστοιχου Μέτρου Thiele και μέσω αυτού της φαινόμενης διαχυτότητας, θεωρώντας σημαντικά μόνο τα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς.

Επίσης, υπολογισμός της θεωρητικής φαινόμενης διαχυτότητας μέσω του υπολογισμού του προεκθετικού παράγοντα και λαμβάνοντας υπόψη και τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς.

	T_R (°C)	η^*	Φ	$D_{eBobs.}(2/n+1)$ ($cm^3_{αερ.}/cm_{κατ}/s$)	$D_{eοB}(2/n+1)$ ($cm^3_{αερ.}/cm_{κατ}/s$)	$\overline{D_{eοB}}(2/n+1)$ ($cm^3_{αερ.}/cm_{κατ}/s$)	$D_{eBcalc.}(2/n+1)$ ($cm^3_{αερ.}/cm_{κατ}/s$)
Ni/SiZA-5 μεγάλη έκβολα V = 0.008 cm ³ S = 0.220 cm ² L = 0.035 cm $\epsilon_s = 0.45$	71	0.57				22.30	
	90	0.53					
	112	0.39			22.28		2.36E-03
	129	0.25			25.14		3.49E-03
	146	0.14			19.49		5.01E-03
Ni/SiZA-5 μικρά έκβολα V = 0.004 cm ³ S = 0.157 cm ² L = 0.028 cm $\epsilon_s = 0.40$	71	0.63				40.22	
	90	0.53					
	112	0.38			40.34		1.95E-03
	129	0.23			36.52		2.97E-03
	146	0.14			43.80		4.33E-03
Ni/SiZA-15 μικρά έκβολα V = 0.003 cm ³ S = 0.112 cm ² L = 0.023 cm $\epsilon_s = 0.27$	71	0.38	2.7	9.46E-05	57.76	105.12	2.00E-04
	90	0.34	3	2.28E-04	73.77		4.01E-04
	111	0.32	3.2	6.02E-04	142.85		8.04E-04
	129	0.23	4.4	7.28E-04	155.93		1.35E-03
	147	0.13	8.3	4.28E-04	95.30		2.16E-03

Πίνακας Π5—3

Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της διάχυσης και του συντελεστή μεταφοράς μάζας του βενζολίου μέσω της ελαχιστοποίησης του αθροίσματος των τετραγώνων του σφάλματος μεταξύ του υπολογιζόμενου θεωρητικού καταλυτικού ρυθμού και του πειραματικού καταλυτικού ρυθμού.

	T_R (°C)	A	B	Γ	r_{calc.} ($\mu\text{mol}/(\text{cm}^3_{\text{κατ}}/\text{s})$)	e %	e²	Sum e²	E_D cal/mol	k_g ($\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^3_{\text{κατ}}/\text{s}$)	k'_g ($\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^2_{\text{επ.κατ}}/\text{s}$)
Ni/SiZA-5 μεγάλα έκβολα V = 0.008 cm ³ S = 0.220 cm ² L = 0.035 cm ε _s = 0.45	71	0.008					0.0010	7000	6.7	0.23	
	90										
	112		0.04	-0.47	5.402	-0.05					0.00000
	129		0.14	-1.43	7.215	2.67					0.00071
	146		0.40	-3.94	8.382	-1.76					0.00031
Ni/SiZA-5 μικρά έκβολα V = 0.004 cm ³ S = 0.157 cm ² L = 0.028 cm ε _s = 0.40	71	0.005					0.0004	7600	6.5	0.18	
	90										
	112		0.04	-0.38	5.789	0.14					0.00000
	129		0.12	-1.18	7.515	-1.86					0.00035
	146		0.34	-3.22	8.439	0.84					0.00007
Ni/SiZA-15 μικρά έκβολα V = 0.003 cm ³ S = 0.112 cm ² L = 0.023 cm ε _s = 0.27	71	0.005					0.1171	9000	10.0	0.23	
	90		0.00	-0.01	1.206	-25.19					0.06346
	111		0.00	-0.04	2.650	-15.04					0.02263
	129		0.01	-0.23	5.419	12.63					0.01595
	147		0.05	-0.82	8.362	12.12					0.01470
			0.18	-2.52	10.869	-1.95	0.00038				

Π6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abu Bakar, N. H., Bettahar, M. M., Abu Bakar, M., Monteverdi, S., & Ismail, J. (2010). Low Temperature Activation of Pt/Ni Supported MCM-41 Catalysts for Hydrogenation Of Benzene. *J. Mol. Catal. A-Chem.* , 333 (1-2), σσ. 11-19.
2. Abu Bakar, N. H., Bettahar, M. M., Abu Bakar, M., Monteverdi, S., Ismail, J., & Alnot, M. (2009). PtNi Catalysts Prepared via Borohydride Reduction for Hydrogenation of Benzene. *J. Catal.* , 265 (1), σσ. 63-71.
3. Aguinara, A., & Montes, M. (1992). Regeneration of a Nickel/Silica Catalyst Poisoned by Thiopene. *Appl. Catal. A-Gen* , 90, σσ. 131-144.
4. Aguinara, A., Montes, M., de la Cal, J. C., & Asua, J. M. (1992). Kinetics of the Poisoning by Thiophene of Supported Nickel Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 31, σσ. 155-163.
5. Ali, A.-G. A., Ali, L. I., & Aboul-Gheit, A. K. (1998). Hydrogenation of Aromatics on Modified Platinum-Alumina Catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* , 170 (2), σσ. 285-296.
6. Anderson, S. L., Datye, A. K., & Braunschweig, E. J. (1992). Reactivity of Novel Ion-Exchanged Nickel/Hydrous Titanate Catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* , 82 (2), σσ. 185-198.
7. Arribas, M. A., & Martinez, A. (2001). Simultaneous Isomerization of n-heptane and saturation of Benzene over Pt/Beta Catalysts: The Influence of Zeolite Crystal Size on Product Selectivity and Sulfur Resistance. *Catal. Today* , 65 (2-4), σσ. 117-122.
8. Auer, H., & Hofmann, H. (1993). Pillared Clays: Characterization of Acidity and Catalytic Properties and Comparison with some Zeolites. *Appl. Catal. A-Gen.* , 97, σσ. 23-38.
9. Ayo, D. B., & Susu, A. A. (1988). Platinum-Rhenium/Alumina Catalyst III. Mechanism of C6-Ring Hydrogenation/Dehydrogenation Reactions. *Appl. Catal.* , 40, σσ. 1-16.
10. Bahamonde, A., Mohino, F., Rebollar, M., Yates, M., Avila, P., & Mendioroz, S. (2001). Pillared Clay and Zirconia-Based Monolithic Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane. *Catal. Today* , 69, σσ. 233-239.
11. Ballantine, J. A., Purnell, J. H., & Thomas, J. M. (1983). Organic Reactions in a Clay Microenvironment. *Clay Miner.* , 18, σσ. 347-356.
12. Ballivet-Tkatchenko, D., Branko, J., & Pires de Matos, A. (1990). Estudos de Hydrogenacao do Benzeno Utilizado o Composto Intermetalico LaNi_5 e as Ligas $\text{LaNi}_{1.8}$, $\text{Nb}_{2.5}\text{Fe}$ e $\text{Dy}_{2.3}\text{Fe}$ Como Precursores Cataliticos. *ACIESP* , 66, σσ. 29-33.
13. Barrault, J., Probst, S., Alouche, A., Percheron-Guecan, A., Paul-Boncour, V., & Primet, M. (1991). Characterization and Catalytic Properties of Nickel Oxide Supported on Rare Earth Oxides. Description of the Metal - Support

- Interaction. Στο *Studies in Surface Science and Catalysis* (Τόμ. 61, σσ. 357-365). Elsevier.
14. Barrer, R. M., & McLeod, D. M. (1955). Activation of Montmorillonite by Ion Exchange and Sorption Complexes of Tetra-Alkyl Ammonium Montmorillonite. *Trans Faraday Soc.* , 51, σσ. 1290-1300.
 15. Boricha, A. B., Mody, H. M., Bajaj, H. C., & Jasra, R. V. (2006). Hydrogenation of Benzene over Ruthenium-Exchanged Montmorillonite in the Presence of Thiophene. *Appl. Clay Sci.* , 31, σσ. 120-125.
 16. Boudart, M., & Djega-Mariadassou, G. (1984). *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press.
 17. Boudjahem, A. -G., Bouderbala, W., & Bettahar, M. (2011). Benzene Hydrogenation over Ni-Cu/SiO₂ Catalysts Prepared by Aqueous Hydrazine Reduction. *Fuel Process. Technol.* , 92 (3), σσ. 500-506.
 18. Boudjahem, A. -G., Redjel, A., & Mokrane, T. (2012). Preparation, Characterization and Performance of Pd/SiO₂ Catalyst for Benzene Hydrogenation. *J. Ind. Eng. Chem.* , 18 (1), σσ. 303-308.
 19. Brown, T., Bide, T., Hannis, S., Idoine, N., Hetherington, L., Shaw, R., et al. (2010). *World Mineral Production 2004-2008*. British Geological Survey.
 20. Calvet, R., & Prost, R. (1971). Cation Migration into Empty Octahedral Sites and Surface Properties of Clays. *Clays and Clay Minerals* , 19, σσ. 175-186.
 21. Ceckiewicz, S., & Delmon, B. (1987). Cooperative Action of Pt/γ-Al₂O₃ Catalyst and γ-Al₂O₃ Diluent in the Hydrogenation of Benzene. *J. Catal.* , 108, σσ. 291-303.
 22. Chambellan, A., & Chevreau, T. (1994). Kinetic Factors for Benzene Hydroconversion Catalyzed by Steamed HY Zeolites. *React. Kinet. Catal. Lett.* , 53 (1), σσ. 65-71.
 23. Chen, C.-P., Wang, X.-H., Cai, G.-M., Chen, L.-X., & Wang, Q.-D. (2006). Surface Structure of F-treated La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ Alloy and Hydrogenation Properties of Solid-Liquid System Composed of the Alloy and Benzene. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 31, σσ. 1261-1265.
 24. Choren, E., El-Chaar, L., O. Hernandez, J., Arteaga, G., Arteaga, A., & Sanchez, J. (1992). Catalyst Characterization by a Probe Reaction. Cyclopropane Hydrogenolysis and Benzene Hydrogenation on Platinum-Alumina Catalysts. *J. Mol. Catal.* , 72, σσ. 85-95.
 25. Chou, P., & Vannice, M. (1987). Benzene Hydrogenation over Supported and Unsupported Palladium. I. Kinetic Behavior. *J. Catal.* (107), σσ. 129-139.
 26. Coelho, A. V., & Poncelet, G. (1991). Gallium, Aluminium and Mixed Gallium-Aluminium Pillared Montmorillonite. Preparation and Characterization. *Appl. Catal.* , 77, σσ. 303-314.
 27. Cool, P., & Vansant, E. (1988). Pillared Clays, Preparation, Characterization and Applications. *Molecular Sieves - Science and Technology* , 1 (265-288).
 28. Cooper, B., & Donnis, B. (1996). Aromatic Saturation of Distillates: an Overview. *Appl. Catal. A: General* , 137, σσ. 203-223.

29. Coq, B., Dutartre, R., Figueras, F., & Rouco, A. (1989). Surface Reactions of Hydrocarbons as a Probe for the Characterization of RhCu/SiO₂ Catalysts. *J. Phys. Chem.* , 93, σσ. 4904-4908.
30. Coughlan, B., & Keane, M. (1990). The Effects of Alkali Metal Hydroxide Pretreatment on the Hydrogenation Activity of Nickel-Loaded Y Zeolites. *J. Molec. Catal.* , 63, σσ. 193-199.
31. Coughlan, B., & Keane, M. (1991, Ιανουάριος). The Hydrogenation of Benzene over Nickel-Supported Y Zeolites. Part 1. A Kinetic Approach. *Zeolites* , 11, σσ. 12-17.
32. Coughlan, B., & Keane, M. (1991, Ιούνιος). The Hydrogenation of Benzene over Nickel-Supported Y Zeolites. Part 2. A Mechanistic Approach. *Zeolites* , 11, σσ. 483-490.
33. Cunha, D. S., & Cruz, G. M. (2002). Hydrogenation of Benzene and Toluene Over Ir Particles Supported on γ-Al₂O₃. *Appl. Catal. A-Gen.* , 236 (1-2), σσ. 55-66.
34. Cunningham, J., & Al-Sayyed, G. H. (1986). Metal Support Interaction in Benzene Hydrogenation Over Pt/TiO₂: Influence of O₂ and UV. *Surf. Sci.* , 169 (2-3), σσ. 289-298.
35. Daza, L., Pawelec, B., Anderson, J., & Fierro, J. (1992). Relationship Between Reduced Nickel and Activity for Benzene Hydrogenation on Ni-USY Zeolite Catalysts. *Appl. Catal.* , 87, σσ. 145-156.
36. del Angel, G., Coq, B., & Figueras, F. (1985). Conversion of Methylcyclopentane, Hydrogenation of Benzene, and Deactivation of Thiopeneon Supported Pd-Rh Metallic Catalysts. *J. Catal.* , 95, σσ. 167-180.
37. Ding, E., Jujjuri, S., Sturgeon, M., Shore, S. G., & Keane, M. A. (2008). Novel One Step Preparation of Silica Supported Pd/Sr and Pd/Ba Catalysts via an Organometallic Precursor: Application in Hydrodechlorination and Hydrogenation. *J. Mol. Catal. A-Chem.* , 294 (1-2), σσ. 51-60.
38. Dobert, F., & Gaube, J. (1996). Kinetics and Reaction Engineering of Selective Hydrogenation of Benzene towards Cyclohexene. *Chem. Eng. Sci.* , 51 (11), σσ. 2873-2877.
39. Ermakova, M. A., & Ermakov, D. Y. (2003). High-Loaded Nickel-Silica Catalysts for Hydrogenation, Prepared by Sol-Gel: Route: Structure and Catalytic Behavior. *Appl. Catal. A-Gen.* , 245 (2), σσ. 277-288.
40. Fajadie, F., Tempere, J.-F., Djega-Mariadassou, G., & Blanchard, G. (1996). Benzene Hydrogenation as a Tool for the Determination of the Percentage of Metal Exposed on Low Loaded Ceria Supported Rhodium Catalysts. *J. Catal.* , 163, σσ. 77-86.
41. Farfan-Torres, E., & Grange, P. (1990). Pillared Clays. *J.Chim.Phys.* , 87, σσ. 1547-1560.
42. Flores, A., Burwell, R., & Butt, J. (1992). Structure Sensitivity of Benzene Hydrogenation on Supported Pt Catalysts. *J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1* , 88 (8), σσ. 1191-1196.

43. Fouche, V., Magnoux, P., & Guisnet, M. (1990). Coking, Ageing and Regeneration of Zeolites. XI. Coke Formation and deactivation of Pt-Ultrastable Zeolite HY and PtH-Mordenite Catalysts During Hydrogenation of Benzene. *Appl. Catal.* , 58, σσ. 189-198.
44. Franco, H., & Phillips, M. (1980). Gas Phase Hydrogenation of Benzene on Supported Nickel Catalysts. *J. Catal.* , 63, σσ. 346-354.
45. Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design* (2nd ed.). John Wiley & Sons Inc.
46. Fuentes, S., & Figueras, F. (1977). Hydrogenolysis of Cyclopentane and Hydrogenation of Benzene on Palladium Catalysts of Widely Varying Dispersion. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* , 74, σσ. 174-181.
47. Gandia, L. M., Vicente, M. A., & Gil, A. (2000). Preparation and Characterization of Manganese Oxide Catalysts Supported on Alumina and Zirconia-Pillared Clays. *Appl. Catal. A-Gen.* , 196, σσ. 281-292.
48. Gates, B. C. (1992). *Catalytic Chemistry*. Singapore: John Wiley & Sons Inc.
49. Gil, A., Gandia, L., & Vincente, M. (2000). Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* , 42 (1-2), σσ. 145-212.
50. Gil, A., Vicente, M. A., Lambert, J. -F., & Gandia, L. M. (2001). Platinum Catalysts Supported on Al-Pillared Clays. Application to the Catalytic Combustion of Acetone and Methyl-ethyl-ketone. *Catal. Today* , 68, σσ. 41-51.
51. Goundani, K., Papadopoulou, C., & Kordulis, C. (2004). Benzene Elimination from Reformate Gasoline by High Pressure Hydrogenation in a Fixed-Bed Reactor. *React. Kinet. Catal. L.* , 82 (1), σσ. 149-155.
52. Gutierrez-Ortiz, M., Gonzalez-Marcos, J., Gonzalez-Marcos, M. P., & Gonzalez-Velasko, J. R. (1993). Behavior of Highly Dispersed Platinum Catalysts in Liquid-Phase Hydrogenations. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 32, σσ. 1035-1040.
53. Gutierrez-Ortiz, M., Gonzalez-Marcos, M., Arnaiz-Aquilar, S., Gonzalez-Marcos, J., & Gonzalez-Velasco, J. (1993). Surface Features and Catalytic Performance of Platinum/Alumina Catalysts in Slurry-Phase Hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 32, σσ. 2457-2463.
54. Halligudi, S., Bajaj, H., Bhatt, K., & Krishnaratnam, M. (1992). Hydrogenation of Benzene to Cyclohexane Catalyzed by Rhodium(I) Complex Supported on Montmorillonite Clay. *React. Kinet. Catal. Lett.* , 48 (2), σσ. 547-552.
55. Horio, M., Suzuki, K., Masuda, H., & Mori, T. (1991). Alkylation of Toluene with Methanol on Alumina-Pillared Montmorillonite. Suppression of Deactivation by Control of the Lateral Spacings of Pillars. *Appl. Catal.* , 12 (1), σσ. 109-118.
56. Horvath, A., Beck, A., Koppany, Z., Sarkany, A., & Gucci, L. (2002). Sol-Derived Pd/SiO₂ Catalyst: Characterization and Activity in Benzene Hydrogenation. *J. Mol. Catal. A-Chem.* , 182-183, σσ. 295-302.

57. Ioannides, T., & Verykios, X. E. (1993). The Interaction of Benzene and Toluene with Rh Dispersed on SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ Carriers. *J. Catal.* , 143, σσ. 175-186.
58. Ioannides, T., Tsapatsis, M., Koussathana, M., & Verykios, X. (1995). Influence of Carrier Doping on the Interaction of Benzene and Toluene with Supported Rhodium. 152, σσ. 331-340.
59. Ivanov, E. A., Reshetnikov, S. I., Sidyakin, M. V., & Startsev, A. N. (2003). Benzene Hydrogenation on Sulfide Catalyst under Unsteady-State Conditions. *React. Kinet. Catal. L.* , 78 (2), σσ. 389-395.
60. Jablonski, J., Potoczna-Petru, D., Okal, J., & Krajczyk, L. (1995). Effect of High - Temperature Reduction on Co/SiO₂ Catalysts Activity in the Hydrogenation of Benzene. *React. Kinet. Catal. Lett.* , 54 (1), σσ. 15-20.
61. Jasik, A., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Ziolk, M., & Bettahar, M. M. (2005). Study of Nickel Catalysts Supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ Oxides. *J. Mol. Catal. A-Chem.* , 242, σσ. 81-90.
62. Jen, P. -H., Hsu, Y. -H., & Lin, S. D. (2007). The Activity and Stability of Pd/C Catalysts in Benzene Hydrogenation. *Catal. Today* , 123 (1-4), σσ. 133-141.
63. Jones, W. (1988). The Structure and Properties of Pillared Clays. *Catal. Today* , 2, σσ. 357-367.
64. Kaloidas, V., Koufopoulos, C., Gangas, N., & Papayannakos, N. (1995). Scale-Up Studies for the Preparation of Pillared Layered Clays at 1 Kg per Batch Level. *Microporous Materials* , 5 (1-2), σσ. 97-106.
65. Karantsev, R. V., Gaidai, N. A., Nekrasov, N. V., Tenchev, K., Petrov, L., & Lapidus, A. (2003). Kinetics of Benzene and Toluene Hydrogenation on a Pt/TiO₂ Catalyst. *Kinet. Catal.* , 44 (4), σσ. 529-535.
66. Kikuchi, E., & Matsuda, T. (1988). Shape Selective Acid Catalysis by Pillared Clays. *Catal. Today* , 2, σσ. 297-307.
67. Kiraly, Z., Dekany, I., Mastalir, A., & Bartok, M. (1996). In Situ Generation of Palladium Nanoparticles in Smectite Clays. *J. Catal.* , 161, σσ. 401-408.
68. Kloprogge, J. T., Welters, W. J., Booy, E., de Beer, V. H., van Santen, R. A., Geus, J. W., et al. (1993). Catalytic Activity of Nickel Sulfide Catalysts Supported on Al-Pillared Montmorillonite for Thiophene Hydrodesulfurization. *Appl. Catal. A-Gen.* , 97, σσ. 77-85.
69. Klvana, D., Kirchnerova, J., Gauthier, P., Delval, J., & Chaouki, J. (1997, June). Preparation of Supported La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ Perovskite Catalysts and their Performance in Methane and Odorized Natural Gas Combustion. *Can. J. Chem. Eng.* , 75, σσ. 509-519.
70. Koussathana, M., Vamvouka, D., Economou, H., & Verykios, X. (1991). Slurry-Phase Hydrogenation of Aromatic Compounds over Supported Noble Metal Catalysts. *Appl. Catal.* , 77, σσ. 283-301.
71. Ladavos, A., & Pomonis, P. (1992). Catalytic Combustion of Methane on La_{2-x}Sr_xNiO_{4-λ} (x=0.00-1.50) Perovskites prepared via the Nitrate and Citrate Routes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 88 (17), σσ. 2557-2562.

72. Ladavos, A., & Pomonis, P. (1991). Comparative Study of the Solid-state and Catalytic Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\lambda}$ Perovskites ($x=0.00-1.50$) Prepared by The Nitrate and the Citrate Methods. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 87 (19)*, σσ. 3291-3297.
73. Ladavos, A., & Pomonis, P. (1992). Effects of Substitution in Perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\lambda}$ on their Catalytic Action for the Nitric Oxide + Carbon Monoxide Reaction. *Appl. Catal. B: Environmental , 1*, σσ. 101-116.
74. Ladavos, A., & Pomonis, P. (1993). Structure and Catalytic Activity of Perovskites La-Ni-O Supported on Alumina and Zirconia. *Appl. Catal. B: Environmental , 2*, σσ. 27-47.
75. Lambert, J.-F., & Poncelet, G. (1997). Acidity in Pillared Clays: Origin and Catalytic Manifestations. *Topics in Catal. , 4 (1)*, σσ. 43-56.
76. Le Page, J. (1978). *Catalyse de Contact. Technip.*
77. Lee, J. S., Yeom, M. H., Park, K. Y., Nam, I. -S., Chung, J. S., Kim, Y. G., et al. (1991). Preparation and Benzene Hydrogenation Activity of Supported Molybdenum Carbide Catalysts. *J. Catal. , 128*, σσ. 126-136.
78. Leon y Leon, C. A., & Vannice, M. A. (1991). Adsorption and Catalytic Properties of Pd/SiO₂, Cu/SiO₂, and Pd-Cu/SiO₂ Systems: III Carbon Monoxide and Benzene Hydrogenation Over Pd-Cu/SiO₂ Catalysts. *Appl. Catal. , 69 (1)*, σσ. 305-321.
79. Levenspiel, O. (1972). *Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons Inc.*
80. Li, J., Qiao, M., & Deng, J. -F. (2001). Amorphous Ni-B/ γ -Al₂O₃ Catalyst Prepared in a Modified Drying Approach and its Excellent Activity in Benzene Hydrogenation. *J. Mol. Catal. A-Chem. , 169 (1-2)*, σσ. 295-301.
81. Lin, B.-Z., Zhang, J.-F., Xu, B.-H., Ding, C., & Huang, X.-F. (2007). Layered Nanocomposites Based on Molybdenum Disulfide and Hydroxy-Al, Cr and CrAl Oligocations: Characterization and Catalytic Activity in Benzene Hydrogenation to Cyclohexane. *Appl. Catal. A-Gen. , 331*, σσ. 105-111.
82. Lin, S. D., & Vannice, M. (1993). Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts. I. Benzene Hydrogenation. *J. Catal. , 143*, σσ. 539-553.
83. Lin, S., & Vannice, M. (1993). Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts. III. Reaction Models for Metal Surfaces and Acidic Sites on Oxide Supports. *J. Catal. , 143*, σσ. 563-572.
84. Lindblad, M., Lindfors, L., & Suntola, T. (1994). Preparation of Ni/Al₂O₃ Catalysts from Vapor Phase by Atomic Layer Epitaxy. *Catal. Lett. , 27*, σσ. 323-336.
85. Lonergan, W. W., Vlachos, D. G., & Chen, J. G. (2010). Correlating Extent of Pt-Ni Bond Formation with Low-Temperature Hydrogenation of Benzene and 1,3-Butadiene Over Supported Pt/Ni Bmetallic Catalysts. *J. Catal. , 271 (2)*, σσ. 239-250.
86. Lu, S., Lonergan, W. W., Zhu, Y., Xie, Y., & Chen, J. G. (2009). Support Effect on the Low-Temperature Hydrogenation of Benzene over PtCo Bimetallic and

- the Corresponding Monometallic Catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* , 91 (3-4), σσ. 610-618.
87. Lunin, V., Sychev, N., & Bogdan, V. (1992). Activation of Hydrogen by Hydrides of La-Ni Intermetallic Compounds in the Liquid-Phase Hydrogenation of p-Benzoquinone. *Kinetics and Catalysis* , 33, σσ. 447-450.
 88. Marangozis, J. K., Mantzouranis, B. G., & Sophos, A. N. (1979). Intrinsic Kinetics on Hydrogenation of Benzene on Nickel Catalysts Supported on Kieselguhr. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* , 18 (1), σσ. 61-63.
 89. Marecot, P., Mahoungou, J., & Barbier, J. (1993). Benzene Hydrogenation on Platinum and Iridium Catalysts. Variation of the Toxicity of Sulfur with the Nature of the Support. *Appl. Catal.* , 101 (A), σσ. 143-149.
 90. Marecot, P., Paraiso, E., Dumas, J. M., & Barbier, J. (1992). Deactivation of Nickel Catalysts by Sulphur Compounds. I. Benzene Hydrogenation. *Appl. Catal. A-Gen* , 80, σσ. 79-88.
 91. Marecot, P., Paraiso, E., Dumas, J., & Barbier, J. (1991). Benzene Hydrogenation on Nickel Catalysts. Role of Weakly Bound Hydrogen. *Appl. Catal.* , 74, σσ. 261-272.
 92. Martin, G., & Dalmon, J. (1982). Benzene Hydrogenation over Nickel Catalysts at Low and High Temperatures: Structure Sensitivity and Copper Alloying Effects. *J. Catal.* , 75, σσ. 233-242.
 93. Matsuda, T., Nagashima, H., & Kikuchi, E. (1988). Physical and Catalytic Properties of Smectite Clays Pillared by Alumina in Disproportionation of 1,2,4-Trimethylbenzene. *Appl. Catal.* , 45, σσ. 171-182.
 94. Megiris, C. E., & Butt, J. B. (1990). Effects of Poisoning on the Dynamics of Fixed Bed Reactors. I. Isothermal in a Cyclic Policy Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 29, σσ. 1065-1072.
 95. Meriaudeau, P., Ellestad, O. H., Dufaux, M., & Naccache, C. (1982). Metal-Support Interaction. Catalytic Properties of TiO₂-Supported Platinum, Iridium and Rhodium. *J. Catal.* , 75, σσ. 243-250.
 96. Metaxas, K. C., & Papayannakos, N. G. (2008). Studying the Internal Mass Transfer Phenomena Inside a Ni/Al₂O₃ Catalyst for Benzene Hydrogenation. *Chem. Eng. J.* , 140 (1-3), σσ. 352-357.
 97. Milone, C., Neri, G., Donato, A., Musolino, M. G., & Mercadante, L. (1996). Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/γ-Al₂O₃. *J. Catal.* , 159, σσ. 253-258.
 98. Ming-Yuan, H., Zhonghui, L., & Enze, M. (1988). Acidic and Hydrocarbon Catalytic Properties of Pillared Clay. *Catal. Today* , 2 (2-3), σσ. 321-338.
 99. Mirodatos, C. (1986). Benzene Hydrogenation: an isotopic Transient Study. *J. Phys. Chem.* , 90, σσ. 481-487.
 100. Mirodatos, C., Dalmon, J. A., & Martin, G. A. (1987). Steady-State and Isotopic Transient Kinetics of Benzene Hydrogenation on Nickel Catalysts. *J. Catal.* , 105, σσ. 405-415.

101. Mohino, F., Martin, A. B., Salerno, P., Bahamonde, A., & Mendioroz, S. (2005). High Surface Area Monoliths Based on Pillared Clay Materials as Carriers for Catalytic Processes. *Appl. Catal. Sci.* , 29, σσ. 125-136.
102. Mokaya, R., & Jones, W. (1995). Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acidic and Catalytic Properties. *J. Catal.* , 153, σσ. 76-85.
103. Molina, R., & Poncelet, G. (2001). Hydrogenation of Benzene over Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Ni(II) Acetylacetonate. *J. Catal.* , 199, σσ. 162-170.
104. Molinard, A. (1994). Physicochemical and Gas Adsorption Properties of Ion Exchanged Alumina Pillared Clays. PhD Thesis: University of Antwerp, Belgium.
105. Moreno, S., Gutierrez, E., Alvarez, A., Papayannakos, N. G., & Poncelet, G. (1997). Al-Pillared Clays: from Lab Syntheses to Pilot Scale Production. Characterization and Catalytic Properties. *Appl. Catal. A-Gen.* , 165, σσ. 103-114.
106. Moreno, S., Gutierrez, E., Alvarez, A., Papayannakos, N., & Poncelet, G. (1997). Al-Pillared Clays: from Lab Syntheses to Pilot Scale Production, Characterisation and Catalytic Properties. *Appl. Catal. A General* , 165 (1-2), σσ. 103-114.
107. Moreno, S., Sun Kou, R., & Poncelet, G. (1996). Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. A Comparative Study. *J. Catal.* , 162 (2), σσ. 198-208.
108. Morfis, S., Philippopoulos, C., & Papayannakos, N. (1998). Application of Al-Pillared Clay Minerals as Catalytic carriers for the Reaction of NO with CO. *Appl. Catal. Sci.* , 13, σσ. 203-212.
109. Moss, R. L., Pope, D., Davis, B. J., & Edwards, D. H. (1979). The structure and Activity of Supported Metal Catalysts. VIII. Chemisorption and Benzene Hydrogenation on Palladium/Silica Catalysts. *J. Catal.* , 58, σσ. 206-219.
110. Narayanan, S. (1989). Catalysts for Chemicals. *Res. and Ind.* , 34, σσ. 296-300.
111. Narayanan, S., & Sreekanth, G. (1993). Aromatic Hydrogenation over Nickel-Silica Prepared by Deposition-Precipitation. *React. Kinet. Catal. Lett.* , 51 (2), σσ. 449-458.
112. Narayanan, S., & Sreekanth, G. (1989). Influence of Support on the Availability of Nickel in Supported Catalysts for Hydrogen Chemisorption and Hydrogenation of Benzene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* , 85 (11), σσ. 3785-3796.
113. Newman, A., & Brown, G. (1987). *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Longman Scientific & Technical.
114. Nikolajenko, V., Bosacek, V., & Danes, V. (1963). Investigation of Properties of the Metallic Nickel Surface in Mixed Ni-MgO Catalysts. *J. Catal.* , 2, σσ. 127-130.

115. Occelli, M. L. (1986). New Routes to the Preparation of Pillared Montmorillonite Catalysts. *J. Mol. Catal.* , 35, σσ. 377-389.
116. Occelli, M. L., & Lester, J. E. (1985). Nature of Active Sites and Coking Reaction in a Pillared Clay Mineral. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* , 24 (1), σσ. 27-32.
117. Pinnavaia, T. J. (1986). Pillared Clays: Synthesis and Structural Features. Στο NATO ASI series, Series C (Τόμ. 165, σσ. 151-164).
118. Ranga Rao, G., & Mishra, B. G. (2007). Al-Pillared Clay Supported CuPd Catalysts for Nitrate Reduction. *J. Porous Mater.* , 14, σσ. 205-212.
119. Redey, A., & Keith Hall, W. (1989). The Effects of Pressure on the Hydrogenation of Benzene and Naphthalene over Reduced and Sulfided Molybdena-Alumina Catalysts. *J. Catal.* , 119, σσ. 534-537.
120. Reshetnikov, S. I., Ivanov, E. A., & Startsev, A. N. (2007). Benzene Hydrogenation in the Thiophene Presence over the Sulfide Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst under Periodic Operation: Kinetics and Process Modelling. *Chem. Eng. J.* , 134 (1-3), σσ. 100-105.
121. Rocha, A. S., Teixeira da Silva, V., & Faro Jr., A. C. (2006). Carbided Y Zeolite-Supported Molybdenum: On the Genesis of the Active Species, Activity and Stability in Benzene Hydrogenation. *Appl. Catal. A-Gen.* , 314 (2), σσ. 137-147.
122. Romannikov, V., Ione, K., & Pedersen, L. (1980). Transformations of Hydrocarbons on Zeolites of Type Y. *J. Catal.* , 66, σσ. 121-129.
123. Rusic, D., & Zrnecic, S. (1993). Modelling of Catalyst Pellet Poisoning for Benzene Hydrogenation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* , 57, σσ. 217-220.
124. Sapre, A. V., & Gates, B. C. (1981). Hydrogenation of Aromatics Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃. Reactivities and Reaction Networks. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* , 20, σσ. 68-73.
125. Savva, P. G., Goundani, K., Vakros, J., Bourikas, K., Fountzoula, C., Vattis, D., et al. (2008). Benzene Hydrogenation over Ni/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Conventional and Sol-Gel Techniques. *Appl. Catal. B-Environ.* , 79 (3), σσ. 199-207.
126. Schoenmaker-Stolk, M. C., Verwijs, J. W., & Scholten, J. J. (1987). the Catalytic Hydrogenation of Benzene Over Supported Metal Catalysts.: II. Gas-Phase Hydrogenation of Benzene Over Copper-on-Silica. *Appl. Catal.* , 29 (1), σσ. 91-105.
127. Schoenmaker-Stolk, M. C., Verwijs, J. W., & Scholten, J. J. (1987). The catalytic Hydrogenation Of Benzene Over supported Metal Catalysts.: III. Gas-Phase Hydrogenation pf Benzene Over Silica Supported Ru-Cu Catalysts. *Appl. Catal.* , 30 (2), σσ. 339-352.
128. Sharma, S. K., Sidhpuria, K. B., & Jasra, R. V. (2011). Ruthenium Containing Hydrotalcite as a Heterogeneous Catalyst for Hydrogenation of Benzene to Cyclohexane. *J. Mol. Catal. A-Chem.* , 335 (1-2), σσ. 65-70.
129. Shevalier, S., Franck, R., Lambert, J., Barthmeuf, D., & Suguet, H. (1991). Thermal Study of Al-Pillared Saponites up to 750C: X-Ray Diffraction, Surface

- Area and NMR Data. Proc. 7th Euroclays Conf. Dresden 91, (σσ. 207-212). Greiffwald.
130. Simon, L. J., van Ommen, J. G., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2002). Sulfur Tolerance of Pt/Mordenites for Benzene Hydrogenation: Do Brönsted Acid Sites Participate in Hydrogenation? *Catal. Today* , 73 (1-2), σσ. 105-112.
 131. Smith, K. J., Ng, C., Badree, K., & Meng, H. (1991). The Effect of Pillared Clay on The Performance of Ni-Mo/Pillared Clay Upgrading Catalyst. *AIChE Symposium Series, Tar Sand and Oil Upgrading Technology* , 87 (282), σσ. 106-114.
 132. Solomon, D., & Loft, B. (1968). Reactions Catalyzed by Minerals. Part III. The Mechanism of Spontaneous Interlamellar Polymerizations in Aluminosilicates. *J. Applied Polymer Science* , 12 (5), σσ. 1253-1262.
 133. Solomon, D., & Rosser, M. (1965). Reactions Catalyzed by Minerals. Part I. Polymerization of Styrene. *J. Applied Polymer Science* , 9 (4), σσ. 1261-1271.
 134. Srinivas, S., & Kanta Rao, P. (1994). Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Platinum and its Influence on the Hydrogenation of Benzene. *J. Catal.* , 148, σσ. 470-477.
 135. Stranick, M. A., Houalla, M., & Hercules, D. M. (1990). The Influence of TiO₂ on the Speciation and Hydrogenation Activity of Co/Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.* , 125 (1), σσ. 214-226.
 136. Suss-Fink, G., Mollwitz, B., Therrien, B., Dadras, M., Laurency, G., Meister, A., et al. (2007). Ruthenium Nanoparticles Intercalated in Hectorite: A Reusable Hydrogenation Catalyst for Benzene and Toluene. *J. Clust. Sci.* , 18 (1), σσ. 87-95.
 137. Suzuki, K., & Mori, T. (1989). Synthesis of Alumina-Pillared Clay with Desired Pillar Population using Na-Montmorillonite having Controlled Cation Exchange Capacity. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , σσ. 7-8.
 138. Sychev, M., de Beer, V. H., & van Santen, R. A. (1997). Chromia and Chromium Sulfide Pillared Clays Differing in Pillar Density. *Microporous Mater.* (8), σσ. 255-265.
 139. Szabo, A., Gournis, D., Karakassides, M. A., & Petridis, D. (1998). Clay-Aminopropylsiloxane Compositions. *Chem. Mater.* , 10, σσ. 639-645.
 140. Takahashi, T., Yamashita, K., Kai, T., & Fujiyoshi, I. (1986). Hydrogenation of Benzene, Mono-, Di-, and Trimethylbenzenes over Nickel Catalysts Supported on Porous Glass. *Can. J. Chem. Eng.* , 64, σσ. 1008-1013.
 141. Takahashi, T., Yanagimoto, Y., Matsuoka, T., & Kai, T. (1996). Hydrogenation Activity of Benzenes on Nickel Catalysts Supported on Porous Glass Prepared from Borosilicate Glass with Small Amounts of Metal Oxides. *Microporous Mater.* , 6 (4), σσ. 189-194.
 142. Toppinen, S., Rantakyla, T.-K., Salmi, T., & Aittamaa, J. (1996). Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and some Monosubstituted Alkylbenzenes over Nickel Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 35, σσ. 1824-1833.

143. Toppinen, S., Rantakyla, T.-K., Salmi, T., & Aittamaa, J. (1997). The Liquid Phase Hydrogenation of Benzene and Substituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst in a Semi-Batch Reactor. *Catal. Today* , 38, σσ. 23-30.
144. Tsai, K. -Y., Wang, I., & Tsai, T. -C. (2011). Zeolite Supported Platinum Catalysts for Benzene Hydrogenation and Naphthene Isomerization. *Catal. Today* , 166 (1), σσ. 73-78.
145. van Meerten, R., de Graaf, T., & Coenen, J. (1977). Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst. III. Low-Field magnetization Measurements on Hydrogen, Benzene, Cyclohexene and Cyclohexane Adsorption, and Benzene Hydrogenation. *J. Catal.* , 46, σσ. 1-12.
146. Vidal, H., Bernal, S., Baker, R. T., Cifredo, G. A., Finol, D., & Rodriguez-Izquierdo, J. M. (2001). Catalytic Behavior of Lanthana Promoted Rh/SiO₂ Catalysts: Influence of the Preparation Procedure. *Appl. Catal. A-Gen.* , 208 (1-2), σσ. 111-123.
147. Viniegra, M., Gomez, R., & Gonzalez, R. (1988). The Role of Support in the Catalytic Hydrogenation of Benzene over Ruthenium Catalysts. *J. Catal.* , 111, σσ. 429-432.
148. Vishwanathan, V., Rajashekar, M., Sreekanth, G., & Narayanan, S. (1991). Comparative Investigation of Hydrogen Chemisorption and Benzene Hydrogenation Activity of Supported Rhodium Catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* , 87 (20), σσ. 3449-3454.
149. Wang, H., Yu, Z., Chen, H., Yang, J., & Deng, J. (1995). High Activity Ultrafine Ni-Co-B Amorphous Alloy Powder for the Hydrogenation of Benzene. *Appl. Catal.* , 129, σσ. 143-149.
150. Wang, J., Li, Q., & Yao, J. (1999). The Effect of Metal-Acid Balance in Pt-Loading Dealuminated Y Zeolite Catalysts on the Hydrogenation of Benzene. *Appl. Catal. A-Gen.* , 184 (2), σσ. 181-188.
151. Wang, S., Zhu, H. Y., & (Max) Lu, G. Q. (1998). Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Clay-Based Nickel Catalysts for Methane Reforming. *J. Coll. Interface Sci.* , 204, σσ. 128-134.
152. Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Ghanbaja, J., & Bettahar, M. M. (2008). Study of Ni-Ag/SiO₂ Catalysts Prepared by Reduction in Aqueous Hydrazine. *J. Colloid Interf. Sci.* , 317 (1), σσ. 166-174.
153. Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., Nowak, I., Ziolk, M., & Bettahar, M. M. (2004). Nickel Containing MCM-41 and AICM-41 Mesoporous Molecular Sieves. Characteristics and Activity in the Hydrogenation of Benzene. *Appl. Catal. A-Gen* , 268, σσ. 241-253.
154. Yermakov, Y. I., Ryndin, Y. A., Alekseev, O. S., Kochubey, D. I., Shmachkov, V. A., & Gergert, N. I. (1989). Hydride Complexes of Titanium and Zirconium Attached to SiO₂ as Hydrogenation Catalysts. *J. Mol. Catal.* , 49, σσ. 121-132.
155. Yoon, K., & Vannice, M. (1983). Benzene Hydrogenation over Iron. II. Reaction Model over Unsupported and Supported Catalysts. *J. Catal.* , 82, σσ. 457-468.

156. Yuffa, A. Y., Stakheev, A. Y., Shpiro, E. S., Slinkin, A. A., Kucherov, A. V., Fedorovskaya, E. A., et al. (1988). Highly Dispersed Nickel Catalyst formation and Its Activity in Benzene Hydrogenation. *Appl. Catal.* , 39, σσ. 153-168.
157. Zahmakiran, M., Kodaira, T., & Ozkar, S. (2010). Ruthenium(0) Nanoclusters Stabilized by Zeolite Framework as Superb Catalyst for the Hydrogenation of Neat Benzene Under Mild Conditions: Additional Studies Including Cation Site Occupancy, Catalytic Activity, Lifetime, Reusability and Poisoning. *Appl. Catal. B-Environ.* , 96 (3-4), σσ. 533-540.
158. Zhang, A. M., Dong, J. L., Xu, Q. H., Rhee, H. K., & Li, X. L. (2004). Palladium Cluster Filled in Inner of Carbon Nanotubes and their Catalytic Properties in Liquid Phase Benzene Hydrogenation. *Catal. Today* , 93-95, σσ. 347-352.
159. Zhang, R., Li, F., Zhang, N., & Shi, Q. (2003). Benzene Hydrogenation over Amorphous NiB/Bentonite Catalysts and Promoting Effect of Nd. *Appl. Catal. A: General* , 239, σσ. 17-23.
160. Zrncevic, S., Gomzi, Z., & Kotur, E. (1990). Thiophene Poisoning of Ni-SiO₂-Al₂O₃ in Benzene Hydrogenation. Deactivation Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 29, σσ. 774-777.
161. Zrncevic, S., Meider, H., & Plavsic, D. (1992). Effect of Catalyst Preparation on Ni-Al₂O₃ Poisoning by Thiophene. *Chem. Eng. J.* , 49, σσ. 45-48.
162. Λάνταβος, Α. (1992). Καταλυτική δραστηριότητα περοβσκιτών La_{2-x}Sr_xNiO₄ και σχετικών δομών La-Ni-O υποστηριζόμενων σε αδρανή υλικά. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
163. Σκαρίμπας, Σ. (1992). Παρασκευή και καταλυτική δράση περοβσκιτών LaMO₃ (M=Ni, Co, Mn) παρασκευασμένων σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω διπυρηνικών συμπλόκων σε καθαρή μορφή και υποστηριγμένων σε φυλλόμορφα αργιλλοπυριτικά υλικά. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
164. Σκορδίλης, Κ. (1995). Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Καταλυτική Δραστηριότητα Ετερογενοποιημένων Ομογενών Καταλυτών του Μαγγανίου επί Φυλλόμορφων Πηλών (Σμεκτιτών) καθώς και των Προϊόντων Διάσπασης αυτών. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Π7. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Σύμβολο	Περιγραφή	Μονάδες
C		
C_B	συγκέντρωση βενζολίου στο αέριο μίγμα	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{αερ}}$
C_B^S	συγκέντρωση βενζολίου στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{αερ}}$
CEC	κατιονανταλλακτική ικανότητα υλικού	meq/100g
D		
d	διάμετρος καταλυτικού σωματιδίου	mm
d001	ενδοστρωματική απόσταση	Å
$D_{\text{eBcalc.}}$	υπολογιζόμενος φαινόμενος συντελεστής διάχυσης βενζολίου όταν λαμβάνουμε υπόψη τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς	$\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}_{\text{κατ.}}/\text{s}$
$D_{\text{eBobs.}}$	φαινόμενος συντελεστής διάχυσης βενζολίου όταν υποθέτουμε αμελητέα τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς	$\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}_{\text{κατ.}}/\text{s}$
D_{eOB}	προεκθετικός παράγοντας, υπολογιζόμενη μέγιστη διαχυτότητα του βενζολίου	$\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}_{\text{κατ.}}/\text{s}$
$\frac{\text{---}}{D_{\text{eOB}}}$	προεκθετικός παράγοντας, μέση τιμή υπολογιζόμενων μέγιστων διαχυτοτήτων του βενζολίου	$\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}_{\text{κατ.}}/\text{s}$
DRTi	χρόνος ξήρασης υποστρωμάτων πηλών	h
E		
e	σχετικό σφάλμα εκτίμησης της πειραματικής τιμής ρυθμού r_{obs} από την r_{calc} .	
$E_{\text{act.}}$	ενέργεια ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης	KJ/mol
E_D	ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης	Kcal/mol

F			
	F_B	παροχή υγρού βενζολίου	ml/min
I			
	i.d.	εσωτερική διάμετρος στήλης	mm
K			
	k	σταθερά του καταλυτικού ρυθμού	<i>εξαρτάται από την έκφραση της κινητικής και τις μονάδες της R</i>
	k_g	συντελεστής μεταφοράς μάζας βενζολίου	$\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^3_{\text{κατ.}}/\text{s}$
	k'_g	συντελεστής μεταφοράς μάζας βενζολίου αναγμένος ανά μονάδα επιφάνειας καταλυτικών σωματιδίων	$\text{cm}^3_{\text{αερ.}}/\text{cm}^2_{\text{επ.κατ.}}/\text{s}$
L			
	L	χαρακτηριστικό μήκος των καταλυτικών σωματιδίων	cm
	LOI	απώλεια πύρωσης	% κ.β.
M			
	M_i	μάζα αντιδρώντων ή προϊόντων πηλών	Kg
	Δm	μεταβολή επί της ξηρής μάζας του καταλύτη	g
P			
	P	στατική πίεση στο άκρο των τριχοειδών	$\text{gr}/\text{cm}/\text{s}^2$ ή $\text{Pa} \cdot 10^{-1}$
	DP	πτώση πίεσης στα άκρα των τριχοειδών	$\text{gr}/\text{cm}/\text{s}^2$ ή $\text{Pa} \cdot 10^{-1}$
	PILCs	υποστυλωμένοι πηλοί	
	$P_{\text{ολ}}$	ολική πίεση συστήματος	atm
	P_i	όπου $i = B, H_2$, η μερική πίεση ως προς βενζόλιο ή υδρογόνο αντίστοιχα.	atm
	P'_B	όπου $i = m, n$ και m η τάξη της αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση βενζολίου και n η τάξη της αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση υδρογόνου.	atm

Q		
Q_{H_2}	ογκομετρική παροχή υδρογόνου σε Κ.Σ.	Ncm^3/s
Q_0	ογκομετρική παροχή σε Κ.Σ.	Ncm^3/s
R		
R	παγκόσμια σταθερά των αερίων	
R	γενική αποτύπωση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης	<i>εξαρτάται από την έκφραση της κινητικής</i>
$\langle r_i \rangle$	οι ακτίνες των ιόντων της γενικής δομής ABX_3 των περοβσκιτών, όπου $i = A, B$ ή X	nm
$r_T(0) = r_0$	αρχικός ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης σε θερμοκρασία T και χρόνο αντίδρασης $t=0$	<i>ανά περίπτωση σε</i> $\mu mol/g_{κατ}/s$, $\mu mol/g_{Ni}/s$, $\mu mol/cm^3_{κατ}/s$, $\mu mol/m^2_{κατ}/s$
r	πρωτογενώς υπολογιζόμενος ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης εκφρασμένος ανά g καταλύτη	$\mu mol/g_{κατ}/s$
r'	πρωτογενώς υπολογιζόμενος ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης εκφρασμένος ανά g Ni	$\mu mol/g_{Ni}/s$
r'_{obs}	ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης εκφρασμένος ανά g Ni αναγμένος σε αρχική δραστηριότητα r_0	$\mu mol/g_{Ni}/s$
$r'_{εγγ}$	εγγενής ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης εκφρασμένος ανά g Ni αναγμένος σε αρχική δραστηριότητα r_0	$\mu mol/g_{Ni}/s$
$r''_{εγγ}$	εγγενής ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης εκφρασμένος ανά g καταλύτη αναγμένος σε αρχική δραστηριότητα r_0	$\mu mol/g_{κατ}/s$
$r_{calc.}$	υπολογιζόμενος ογκομετρικός ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης λαμβάνοντας υπόψη εσωτερικά και εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς και αναγμένος σε αρχική δραστηριότητα r_0	$\mu mol/cm^3_{κατ}/s$

Γ_{obs}	ογκομετρικός ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης αναγμένος σε αρχική δραστηριότητα Γ_0	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{κατ}}/\text{s}$
$\Gamma_{εγγ}$	εγγενής ογκομετρικός ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης αναγμένος σε αρχική δραστηριότητα Γ_0	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3_{\text{κατ}}/\text{s}$
Γ_{max}	μέγιστος ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης με σύστημα La-Ni/PILC, εκφρασμένος ανά g Ni	$\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Ni}}/\text{s}$
Γ_x	όπου x =καταλύτης του συστήματος La-Ni/PILC, είναι ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης με το αναγραφόμενο σύστημα, εκφρασμένος ανά g Ni και αναγμένος σε αρχική δραστηριότητα Γ_0	$\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Ni}}/\text{s}$
S		
S	επιφάνεια καταλυτικού σωματιδίου	cm^2
SSA	ειδική επιφάνεια καταλυτικού σωματιδίου	$\text{m}^2/\text{g}_{\text{κατ}}$
T		
t	χρόνος αντίδρασης καταλυτικού συστήματος	h
$\langle t \rangle$	παράγοντας ανοχής κατά Goldschmidt	
T	θερμοκρασία αντίδρασης	K
$T_{περ}$	θερμοκρασία περιβάλλοντος	$^{\circ}\text{C}$
T_R	θερμοκρασία αντίδρασης	$^{\circ}\text{C}$
$T_{εψησης}$	θερμοκρασία έψησης	$^{\circ}\text{C}$
T_{Φ}	θερμοκρασία φούρνου	$^{\circ}\text{C}$
V		
V	όγκος καταλυτικού σωματιδίου	cm^3
V_g	ειδικός όγκος καταλυτικού σωματιδίου	cm^3/g
V_p	κενός όγκος καταλυτικού σωματιδίου	cm^3/g
X		
X	μετατροπή βενζολίου σε κυκλοεξάνιο	

A, B, Γ	σταθερές της εξίσωσης υπολογισμού του Γ_{calc} . (§ Π5.1)	
Ε		
ε_s	πορώδες καταλυτικού σωματιδίου	
$\varepsilon(t)$	συντελεστής δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος σε χρόνο λειτουργίας t	
Η		
η'	παράγοντας αποτελεσματικότητας του καταλυτικού συστήματος από σύγκριση των Γ'_{obs} και $\Gamma'_{εγγ}$	
η	παράγοντας αποτελεσματικότητας του καταλυτικού συστήματος από σύγκριση των Γ_{obs} και $\Gamma_{εγγ}$	
η^*	παράγοντας αποτελεσματικότητας του καταλυτικού συστήματος από σύγκριση των Γ_{obs} και $\Gamma_{εγγ}$, αναγμένος ανά πυκνότητα σωματιδίων που εμφανίζουν τον εγγενή ρυθμό	
Ρ		
ρ	πυκνότητα του σκελετού των καταλυτικών σωματιδίων	g/cm^3
ρ_s	φαινόμενη πυκνότητα καταλυτικών σωματιδίων	g/cm^3
$\rho_{εγγ}$	φαινόμενη πυκνότητα καταλυτικών σωματιδίων ($0.160 < d < 0.315$ mm) τα οποία εμφανίζουν εγγενείς ρυθμούς αντίδρασης $\Gamma_{εγγ}$	g/cm^3
$\rho_{σομ}$	φαινόμενη πυκνότητα μεγαλύτερων καταλυτικών σωματιδίων και εκβόλων τα οποία εμφανίζουν Γ_{obs} .	g/cm^3
Φ		
Φ	μέτρο Thiele	