



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



13. ODREĐIVANJE MEHANIČKIH ZNAČAJKI KATALIZATORA

KATALIZA I KATALIZATORI

Mehaničke značajke \Rightarrow izravno utječu na učinkovitost i vijek trajanja katalizatora

-rezultat su osnovne fizičke strukture (disperzije čestica, homogenosti materijala, oblika, veličine i raspodjele pora...)

- **Mehaničke značajke ovise o:**

načinu/postupku sinteze,

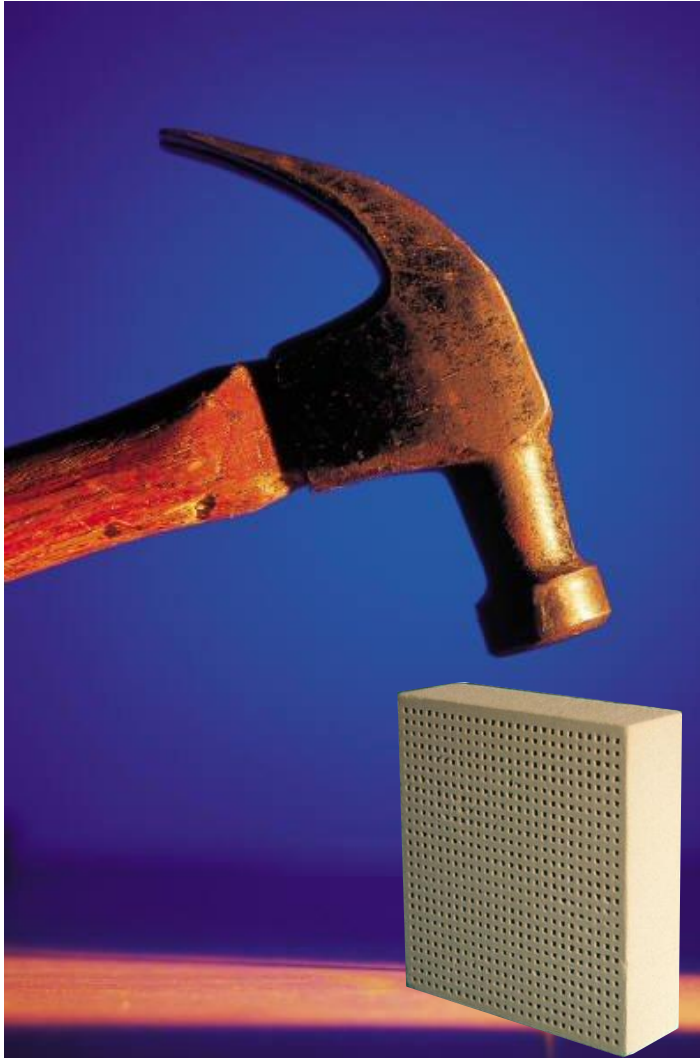
uvjetima toplinske obrade,

postupcima oblikovanja,

radnim i hidrodinamičkim uvjetima

interakciji katalizatora i reaktanata

Mehanička čvrstoća katalizatora – relativno mala u odnosu na čvrstoću kompaktnih konstrukcijskih materijala



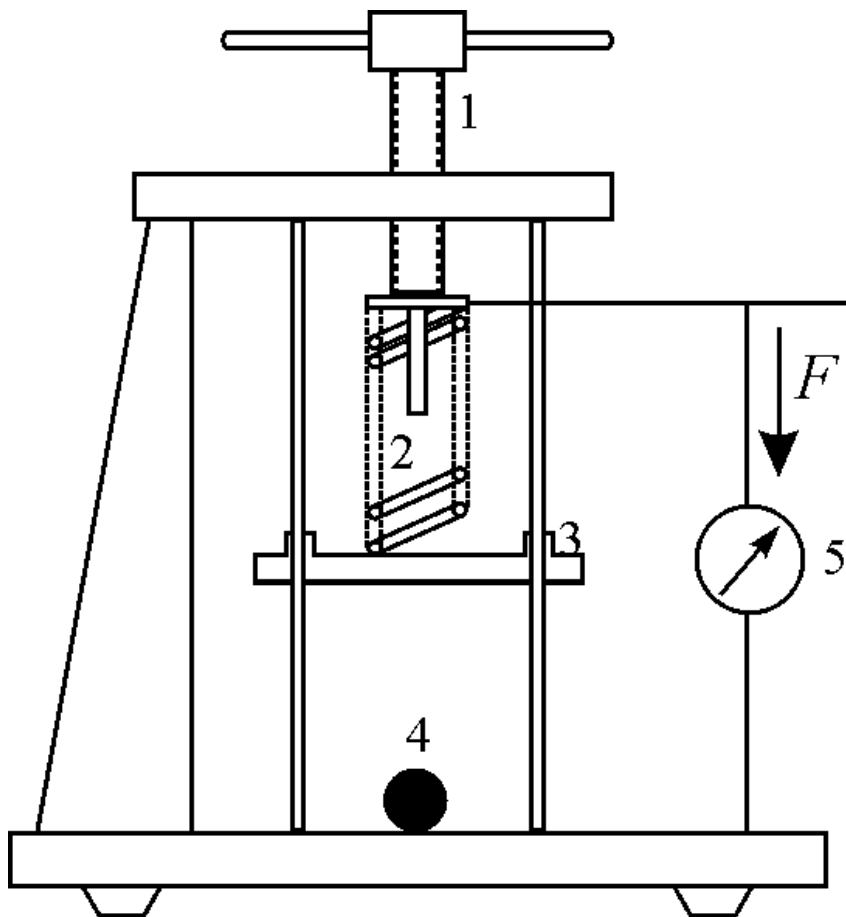
metode za ispitivanje različitih oblika mehaničke otpornosti katalizatora

- a) statička metoda
- b) dinamička metoda
- c) metoda za ispitivanje mehaničke otpornosti na abraziju



a) Statička metoda ispitivanja mehaničke čvrstoće

(otpornost zrna na sporo djelovanje sile; pri različitim opterećenjima prati se sabijanje opruge)



Shema aparature sa oprugom za statičko ispitivanje mehaničke čvrstoće katalizatora

1 - vreteno

2 - opruga

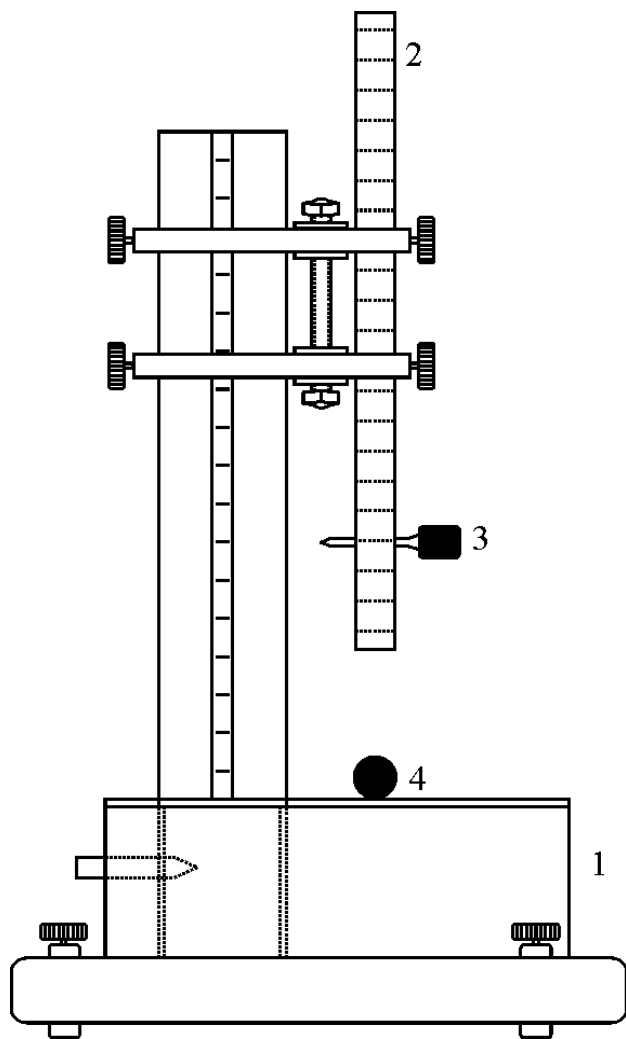
3 - nosač

4 - **katalizator**

5 - katetometar

b) Dinamička metoda ispitivanja mehaničke čvrstoće

(ispitivanje mehaničke čvrstoće katalizatora na udar)



Shema aparature za dinamičko ispitivanje mehaničke čvrstoće katalizatora:

1 - postolje

2 - cijev

3 - klip

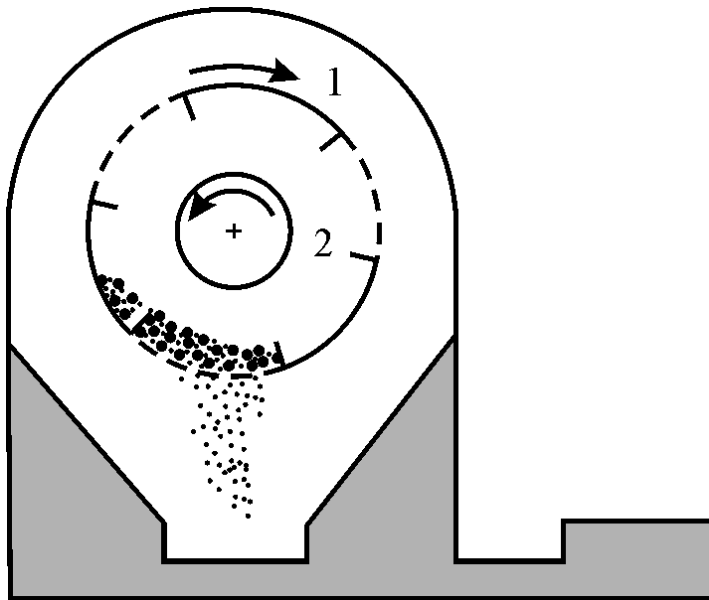
4 - katalizator

transport katalizatora,
punjenje reaktora,
reaktor s nepokretnim
slojem

- masa utega: 0,5 - 100 g
- visina s koje padaju: 1 - 125 cm
- brzina padanja utega: 40 - 500 cm s⁻¹
- udarne energije: do 12 kp cm⁻²
- razbija se 10 - 15 zrna, a zatim se mijenja visina.

c) Ispitivanje mehaničke čvrstoće na abraziju (u klipnim i/ili kugličnim mlinovima)

- za katalizatore koji se rabe u reaktorima s pokretnim i uzvitlanim slojem katalizatora, treba odrediti njihovu mehaničku otpornost na abraziju



Shema aparature za ispitivanje mehaničke čvrstoće na abraziju:

- 1- vanjski bubanj
- 2- unutarnji bubanj

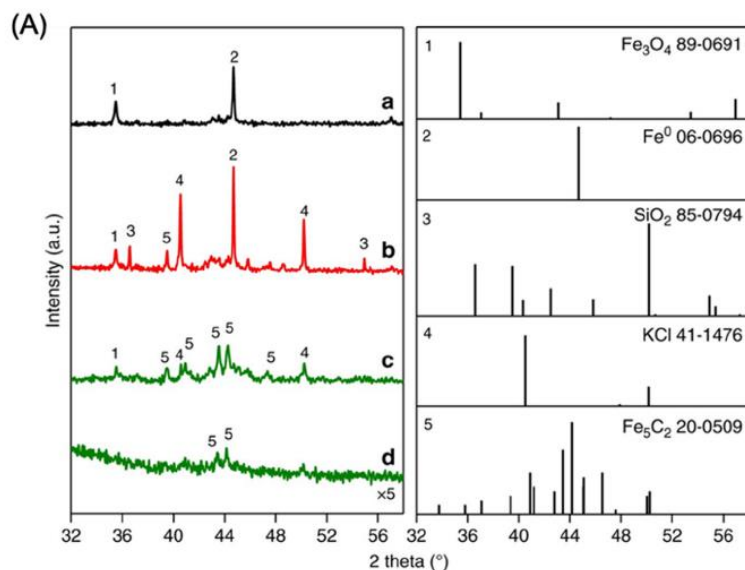
Brzina okretanja bubnja { vanjskog: 30 - 200 o min⁻¹
unutarnjeg: 1000 - 10000 o min⁻¹

- 6 **Ocjena abrazije** - promjena granulometrijskog sastava s vremenom

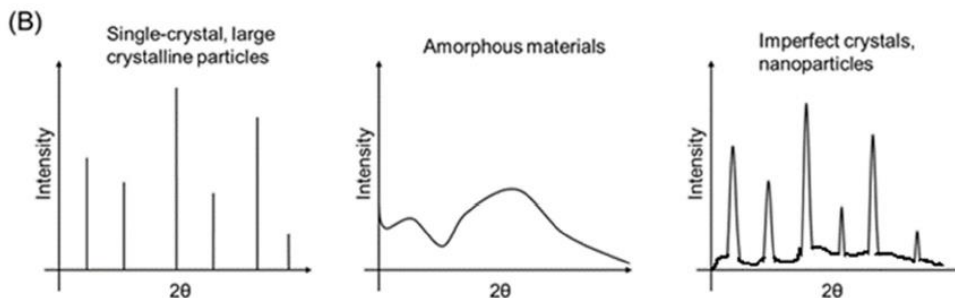
KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA

- ind. katalizatori uglavnom su složeni višekomponentni sustavi
⇒ otežana karakterizacija (kemijski sastav, struktura oksidacijsko stanje i sl.)
- informacije o koncentraciji i rasporedu površinskih vrsta katalizatora dobivaju se iz difrakcijskih, transmisijskih i refleksijskih slika

XRDP (rendgenska difrakcija praha) \Rightarrow određivanje kristalne i molekulske strukture materijala, tj. identifikacija kristalnih faza, određivanja stupnja kristaliničnosti (tzv. metoda otiska prsta)



Scherrerova jednađba
za određivanje
veličine kristalita



*nedestruktivna
tehnika*

XPS (fotoelektronska spektroskopija rendgenskih zraka)

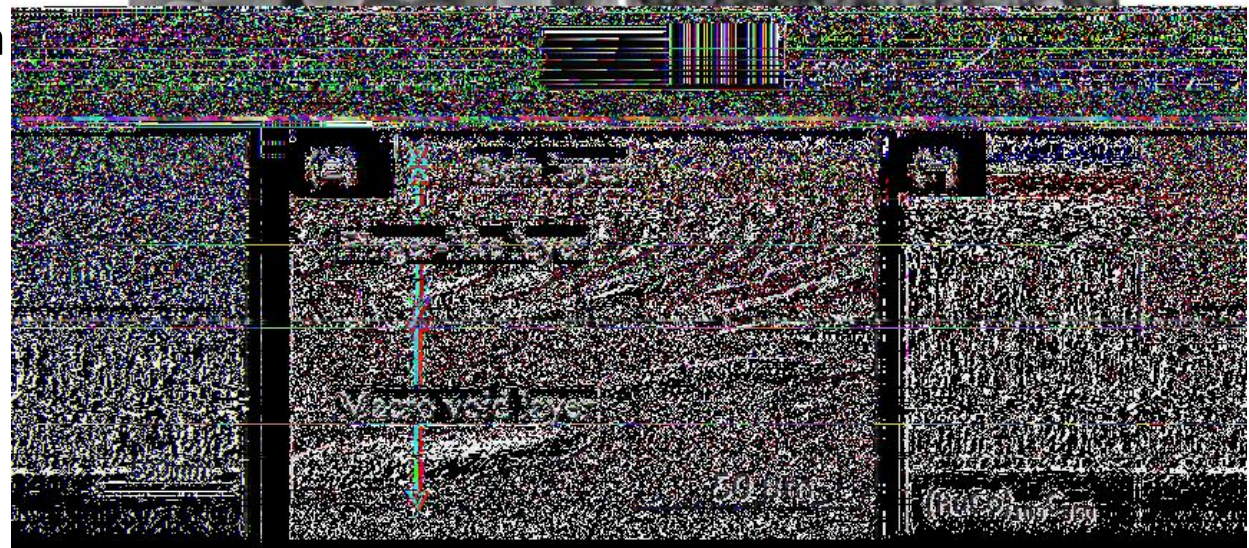
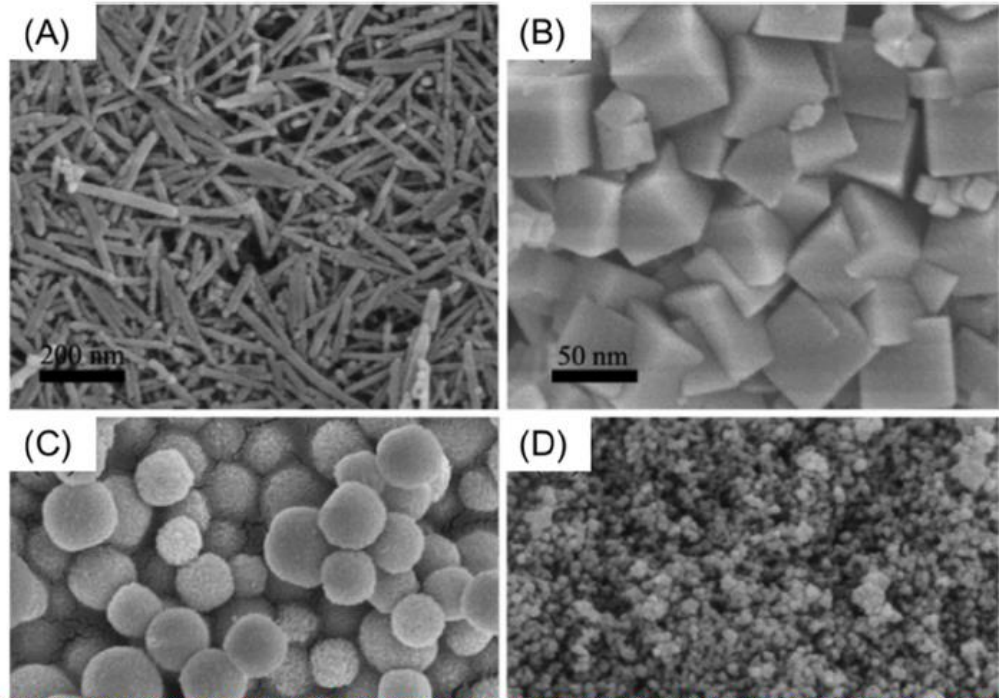
- površinski osjetljiva tehnika za određivanje kemijskog sastava i elektronske strukture krutih površina \Rightarrow bolje razumijevanja odnosa između katalitičke površine i djelovanja katalizatora
- omogućava kvantificiranje elementarnog sastava površine i identificiranje oksidacijskog stanja elemenata i njihovih potencijalnih promjena tijekom izlaganja katalizatora različitim uvjetima rada
- ograničenje: primjena visokog vakuuma (različito okruženje od onog uobičajenog za primjenu katalizatora u realnim sustavima)

Mikroskopske metode – interakcija elektronskih zraka s odgovarajućim uzorkom (katalizatorom) i dobivanje informacija o strukturi i površinskoj topografiji

SEM (pretražna elektronska spektroskopija) ⇒ trodimenzijska slika, morfologija površine katalizatora (rezolucija instrumenta oko 10 nm); često dolazi *u kombinaciji s energetski disperzijskom spektroskopijom EDX* (tj. SEM/EDX) koja omogućava elementarnu analizu

TEM (propusna/transmisijska elektronska spektroskopija) ⇒ topografija i struktura površine katalizatora (rezolucija instrumenta oko 0,1 nm); struktura i značajke katalizatora na nano i atomskoj razini

(A-D) SEM mikrografije CeO_2 s različitim morfoloijama; (E) SEM prikaz polimerne membrane za fotokatalitičku primjenu; (F) SEM prikaz tankog filma izrađenog iz legure Co i Rh



Vibracijska spektroskopija

IR (spektroskopija apsorpcije infracrvenog zračenja); IR apsorpcija inducira prijelaz jednog elektrona iz osnovnog u pobuđeno vibracijsko stanje - vrsta adsorbiranih molekula i priroda veze međuprodukata (kemisorbiranih specija)

FTIR (spektroskopija s Forierovom transformacijom u IR području); slične informacije kao IR, ali s povećanom rezolucijom

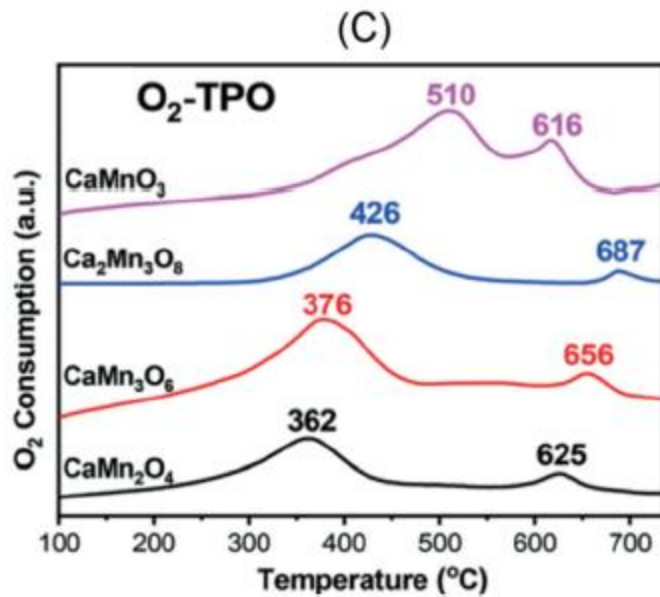
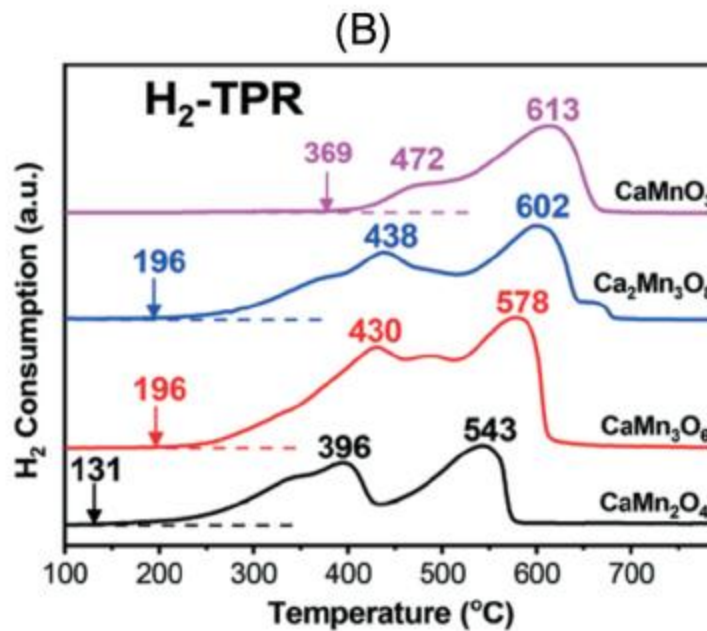
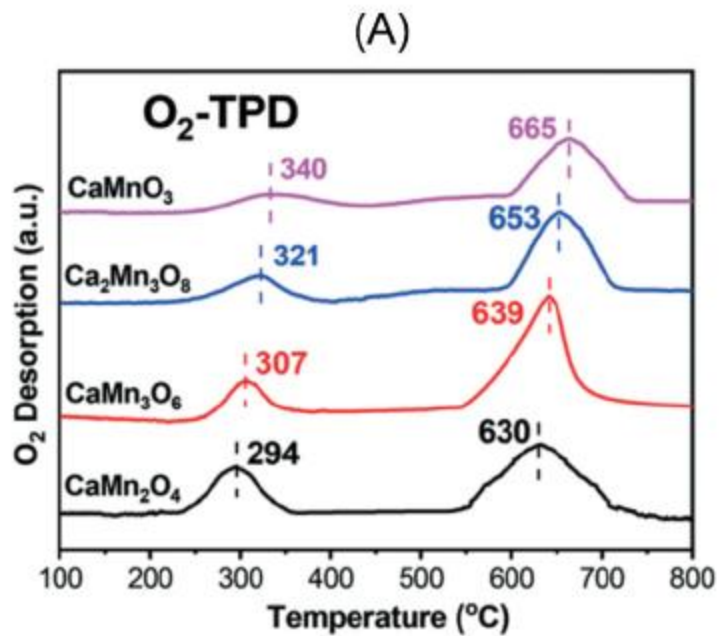
Ramanova spektroskopija (spektroskopija Ramanovog raspršenja); prijelaz dvaju fotona

- uključuje primjenu lasera koji emitiraju monokromatsko zračenje pri valnim duljinama u vidljivom, bliskom UV i bliskom

¹² IR području kao izvore pobude

Temperaturno-programirane metode (TPD, TPR, TPO)

- korisne za karakterizaciju aktivacije i reaktivnosti katalizatora
- intenzivno se primjenjuju u razvoju industrijskih katalizatora, jer mogu reproducirati radne uvjete (temperatura, radna atmosfera) slične onima tijekom rada industrijskih katalizatora
- uobičajeni adsorbati:
 - a) pri TPD: CO, CO₂, NO, NH₃;
 - b) pri TPR (H₂/He, N₂,...) i
 - c) pri TPO (O₂/He)



(A) TPD, (B) TPR i (C) TPO profili za različite miješane okside Ca-Mn.

TGA, DSC

- **termogravimetrijska analiza (TGA)** i **diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)** su tehnike koje ukazuju kako katalizator reagira u određenom temperaturnom području.
- **TGA** - uglavnom se koristi za provjeru toplinske stabilnosti katalizatora u različitim radnim atmosferama (npr. inertnim ili oksidirajućim), dajući informacije o temperaturi razgradnje, sadržaju vlage, mehanizmu razgradnje, reakcijama krutina-plin i faznim prijelazima; može dati i informacije o sadržaju hidroksilnih ili nekih drugih skupina koje se mogu desorbirati/razgraditi pri određenim temperaturama i sl.
- **DSC** analizom određuje se toplinski tok u ili iz uzorka katalizatora kao funkcija temperature ili vremena tijekom zadanog temperaturnog programa; pritom će biti potrebno više ili manje topline zavisno o tome je li proces egzoterman ili endoterman.
- TGA i DSC analize često se provode istovremeno da bi se pratile promjene u kristalnim fazama i reakcije toplinske razgradnje u katalizatoru.