

5. SASTAV I PRIPRAVA HETEROGENIH KATALIZATORA

More alchemy than science!

Industrijska tajna!

Zahtjevi koji se postavljaju na industrijske katalizatore

- velika aktivnost
- velika selektivnost !!!
- otpornost na trovanje i prljanje (dugi vijek trajanja)
- mogućnost **regeneracije**
- zadovoljavajući protok fluida
- stabilnost strukture
- odgovarajuće toplinske značajke (topl. stabilnost)
- odgovarajuće mehaničke značajke (otpornost na habanje)
- reproducibilnost ponašanja
- mogućnost **reaktivacije**
- niska cijena koštanja (ekonomičnost)
- dostupnost informacija (patenti!)
- lakoća prevođenja na veće mjerilo (*scale up*)

Kemijski sastav katalizatora

Jednokomponentni katalizatori: metalni i nemetalni

Višekomponentni katalizatori (nosač, katalitički aktivna tvar i promotor/i)

Metali, legure

Raney Ni, Co, Ru, Fe
Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃
Ni/SiO₂...

Oksidi

SiO₂, Al₂O₃, V₂O₅
zeoliti, gline...

Sulfidi

CoS-MoS₂/Al₂O₃,
WS₂/Al₂O₃...

Kloridi

CuCl₂/Al₂O₃

Ionski izmjenjivači

Anionski
Kationski

Nosači katalizatora

- 99% mase katalizatora

Nosač	Specifična površina, m ² g ⁻¹	Primjena
γ - Al ₂ O ₃	160 - 250	reakcije kreiranja
α - Al ₂ O ₃	5 - 10	selektivno hidriranje acetilena, selektivna oksidacija
SiO ₂	200 - 800	polimerizacije, hidriranja, oksidacije
Alumosilikati	180 - 1600	reakcije kreiranja, dehidriranja, izomerizacije
Aktivni ugljen	600 - 1800	selektivno hidriranje u proizvodnji finih kemikalija
TiO ₂	40 - 200	selektivna oksidacija o-ksilena do ftalnog anhidrida (V ₂ O ₅ /TiO ₂)
Kordierit (monolit)	0,5 - 2	pročišćavanje ispušnih plinova

Katalitički aktivne tvari

Klasifikacija:

A. prema električnim svojstvima i B. prema reakcijama u kojima se koriste

A. Prema električnim svojstvima:

- **vodiči:** brojni metali (uglavnom prijelazni metali) i legure - katalizatori za reakcije hidriranja, dehidriranja, hidrogenolize (oksidacije, redukcije)
- **poluvodiči:** metaloidi (Si, Ge itd.), nestehiometrijski oksidi i sulfidi metala (ZnO , Cu_2O , NiO , ZnS , Ni_2S_3 itd.) – katalizatori za reakcije oksidacije, redukcije, dehidriranja, alkilacije (hidriranja)
- **izolatori:** stehiometrijski oksidi (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO , P_2O_5 , SiO_2/MgO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ itd), soli, čvrste kiseline i baze – katalizatori za reakcije hidratacije, dehidratacije, dehidriranja, kreiranja, polimerizacije, izomerizacije, alkilacije (hidriranja)

B. Prema reakcijama u kojima se koriste:

Homolitičke reakcije

- hidrogenacija alkena, aromata i drugih spojeva s dvostrukom vezom
- hidrogenacija CO i CO₂ do metana
- sinteza amonijaka
- oksidacija ugljikovodika, SO₂, NH₃, itd.
- dehidrogenacija organskih spojeva
- polimerizacija

U mehanizmima homolitičkih reakcija bitni su **elektronski faktori** pa su njihovi katalizatori **metali, poluvodiči (primjerice metalni oksidi u različitim oksidacijskim stanjima atoma metala) i specijalni metalni kompleksi.**

Heterolitičke reakcije

- hidroliza
- hidratacija i dehidratacija
- polimerizacija i polikondenzacija
- kreiranje
- alkilacija

Reakcije su **katalizirane čvrstim tvarima** koje nemaju pokretljivih nosilaca naboja (izolatori), ali imaju **kisela i bazična svojstva** te zbog toga pri višim temperaturama pokazuju **ionsku vodljivost**, usporedivu s vodljivošću elektrolita.

Promotori (često ispod 1%, obično 1-2%, najviše do 10%)

Strukturni promotori - povećavaju selektivnost katalizatora. Djeluju na način da inhibiraju katalitički aktivne centre na kojima bi se odvijala neželjena reakcija. Mijenjaju kemijski sastav, proizvode defekte na krist. rešetci, mijenjaju elektronsku strukturu i utječu na jačinu kemisorpcije. Ovo je za industrijsku praksu najvažniji i najčešći tip promotora (npr. Pb, Ag ili Au – promotori za Pd katalizatore kod selektivnog hidriranja acetilena u etilen; Al_2O_3 promotor za Fe-kat.,. itd.)

Elektronski promotori - mijenjaju elektronsku strukturu metala, odnosno koncentraciju slobodnih elektrona ili elektronskih praznina u poluvodičima (npr. K).

Promotori tekstone - inhibiraju rast čestica katalizatora u katalitički manje aktivne čestice. Na taj način sprječavaju gubitak aktivne površine uslijed sinteriranja i povećavaju temperaturnu stabilnost katalizatora.

Promotori koji sprječavaju trovanje katalizatora - ovi promotori štite katalitički aktivnu tvar od trovanja, bilo nečistoćama prisutnim u ulaznoj struji fluida ili tvarima koje nastaju tijekom reakcije.

Promotori katalizatora koji se koriste u industrijski značajnim reakcijama

Katalizator	Promotor	Djelovanje
Al_2O_3 (nosač i katalizator)	SiO_2 , ZrO_2 , P, K_2O	povećava temperaturnu stabilnost, sprječava koksiranje aktivnih centara
	HCl	povećava kiselost katalizatora
	MgO	smanjuje sinteriranje aktivne tvari
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (katalitičko kreiranje)	Pt	povećava oksidaciju CO
Pt/ Al_2O_3 (katalitički reforming)	Re	smanjuje sinteriranje i aktivnost katalizatora za reakcije hidrogenolize
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (HDS, HDN, hidroobrada)	Ni, Co P, B	povećava hidrogenolizu C-S i C-N veza povećava disperznost MoO_3
Cu/ Al_2O_3 (niskotemperaturna konverzija)	ZnO	smanjuje sinteriranje Cu
Fe_3O_4 (sinteza amonijaka)	K_2O , Al_2O_3	donor elektrona, pospješuje disocijaciju N_2 , strukturni promotor
Ag (sinteza etenovog oksida)	alkalni metali	povećavaju selektivnost, smanjuju rast kristalita, stabiliziraju određena oksidacijska stanja

Primjeri teksturalnih promotora

- dobro dispergirani, manja veličina čestica od aktivne komponente; ne reagiraju s aktivnom komponentom, imaju visoku temperaturu taljenja

Al_2O_3 (2017 °C)

SiO_2 (1700 °C)

ZrO_2 (2687 °C)

Cr_2O_3 (2435 °C)

CeO_2 (2600 °C)

MgO (2802 °C)

TiO_2 (1855 °C)

- inhibitor – suprotno od promotor

dodani u malim količinama smanjuju aktivnost, selektivnost ili stabilnost;
korisni za smanjenje aktivnosti katalizatora prilikom neželjenih reakcija

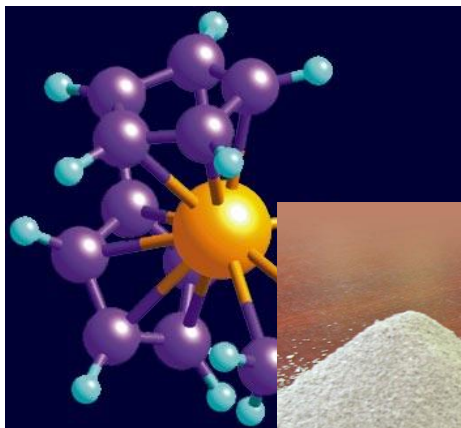
Priprava katalizatora

- primarni nosač + postupak nanošenja kat. akt. komp.

- precipitacija (koprecipitacija), ...

- impregnacija, ionska izmjena...

- legiranje i izluživanje,



- sušenje,

- kalciniranje,

- oblikovanje i

- aktiviranje

Ciljevi pripreme katalizatora

- aktivnost
- selektivnost
- stabilnost
- morfologija
- toplinske i mehaničke značajke
- mogućnost reaktivacije
- reproducibilnost
- troškovi

Napredne metode sinteze metalnih (nano)čestica/ katalizatora

Sinteza nanočestica $\Rightarrow$ dinamičan i složen proces koji utječe na fizikalno-kemijske značajke, morfologiju i stabilnost

Dva osnovna pristupa sintezi nanočestica:

1. „od vrha prema dolje“ (engl. „top-down“)

- veličina početnog materijala za sintezu smanjuje se do nanočestica primjenom fizikalnih, kemijskih i mehaničkih metoda (npr. laserska ablacija, elektro-evaporacija, metoda usitnjavanja/mehanokemijska sinteza i sl.),
- skupe metode, zahtijevaju veliku energiju, a nastale nanočestice mogu se kontaminirati medijem za mljevenje; mogući su površinski defekti...

2. „od dna prema vrhu“ (engl. „bottom-up“)

- temelji se na sintezi u kojoj atomi ili molekule kroz niz reakcija (agregiranja) okrupnjavaju i prelaze u nanočestice,
- metalne nanočestice mogu nastati kemijskom, fizikalnom i biološkom sintezom,
- homogeniji kemijski sastav i dobivene nanočestice imaju manji broj defekata,
- za dobivanje nanočestica često se koriste toksične i skupe kemikalije, potrebno uložiti mnogo energije (npr. mikrovalovi, ultrazvuk, itd.) čime rastu troškovi sinteze.

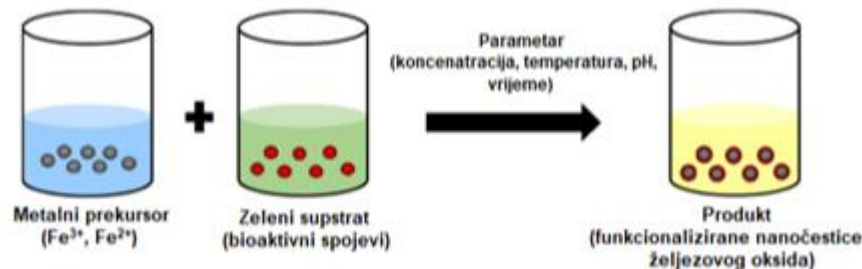
Pregled uobičajenih fizikalnih i kemijskih metoda sinteze metalnih nanočestica

Kemijske metode	Fizikalne metode
• precipitacija/koprecipitacija • sol-gel sinteza • hidrotermalna/solvotermalna sinteza...	• mehanokemijska sinteza • raspršivanje (engl. sputtering) • laserska ablacija...

Zelena sinteza (biosinteza) – biološke metode

- sinteza nanomaterijala biološkim putem,
- zasniva se na primjeni ekološki prihvatljivog biološkog (zelenog) supstrata izvedenog iz biološkog izvora, uključujući biljke i mikroorganizme poput bakterija i gljivica,
- **biološki izvor** - netoksična kemijska alternativa koja u kombinaciji sa ekološki prihvatljivim otapalima (npr. voda) zadovoljava izazovne potrebe u metodologiji zelene sinteze

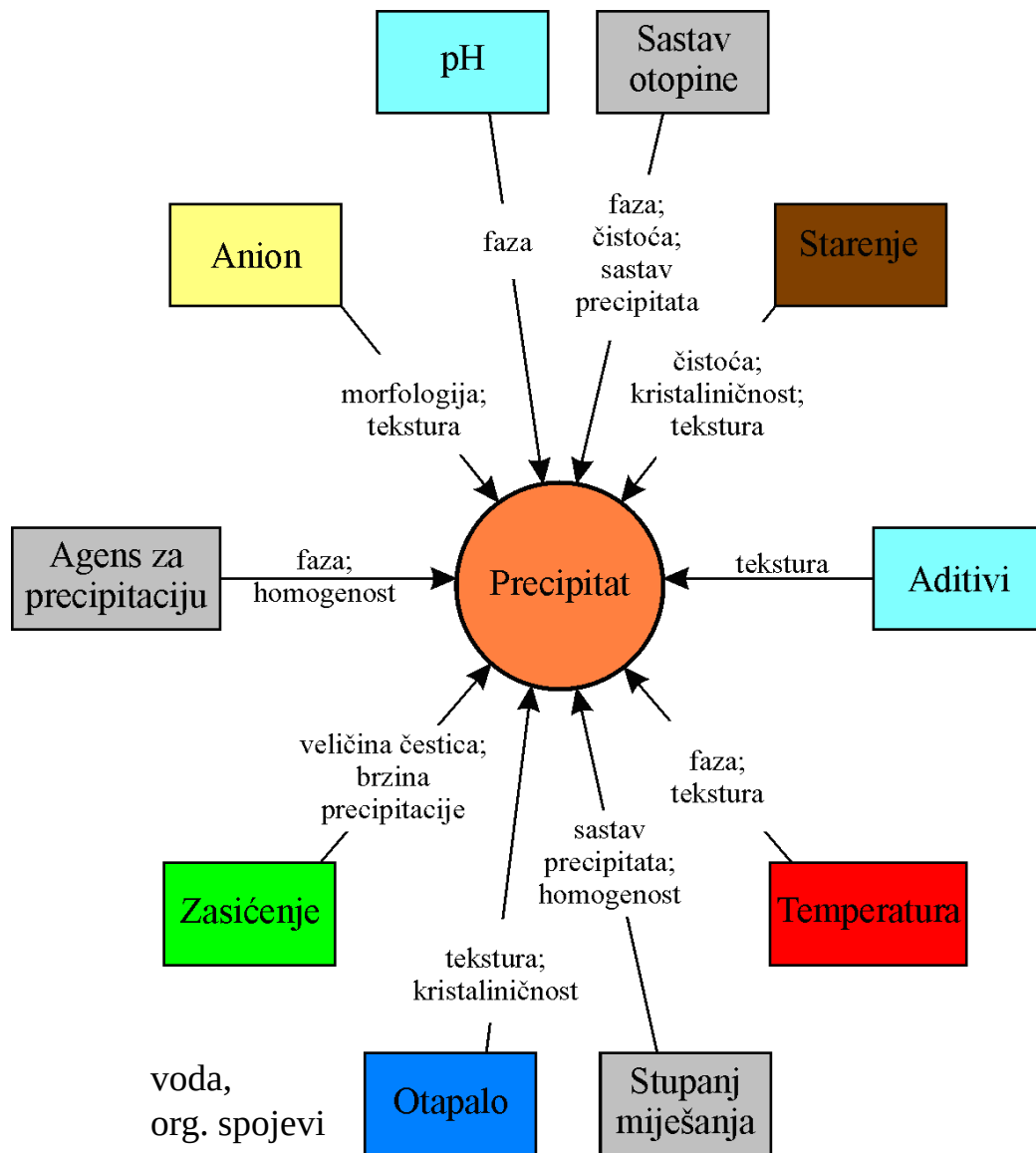
↓ - djeluju kao redukcijska sredstva koja mogu stabilizirati nanočestice tijekom sinteze



Ilustracija zelene sinteze (biosinteze) nanočestica željezovog oksida.

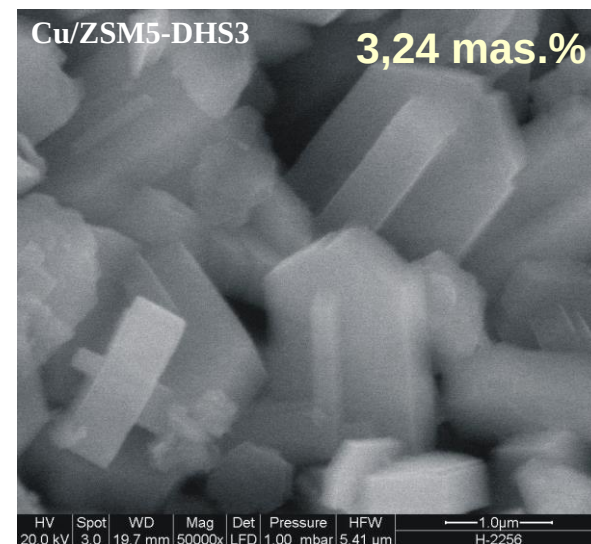
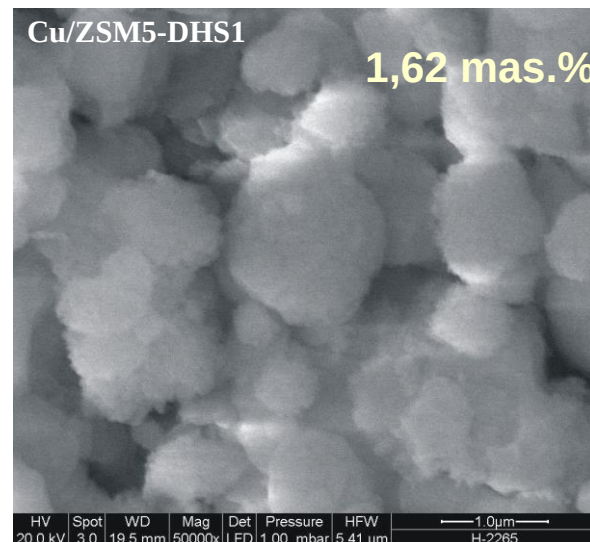
Precipitacija i koprecipitacija

- priprema nosača i metalnih oksida



Parametri o kojima zavise svojstva precipitata

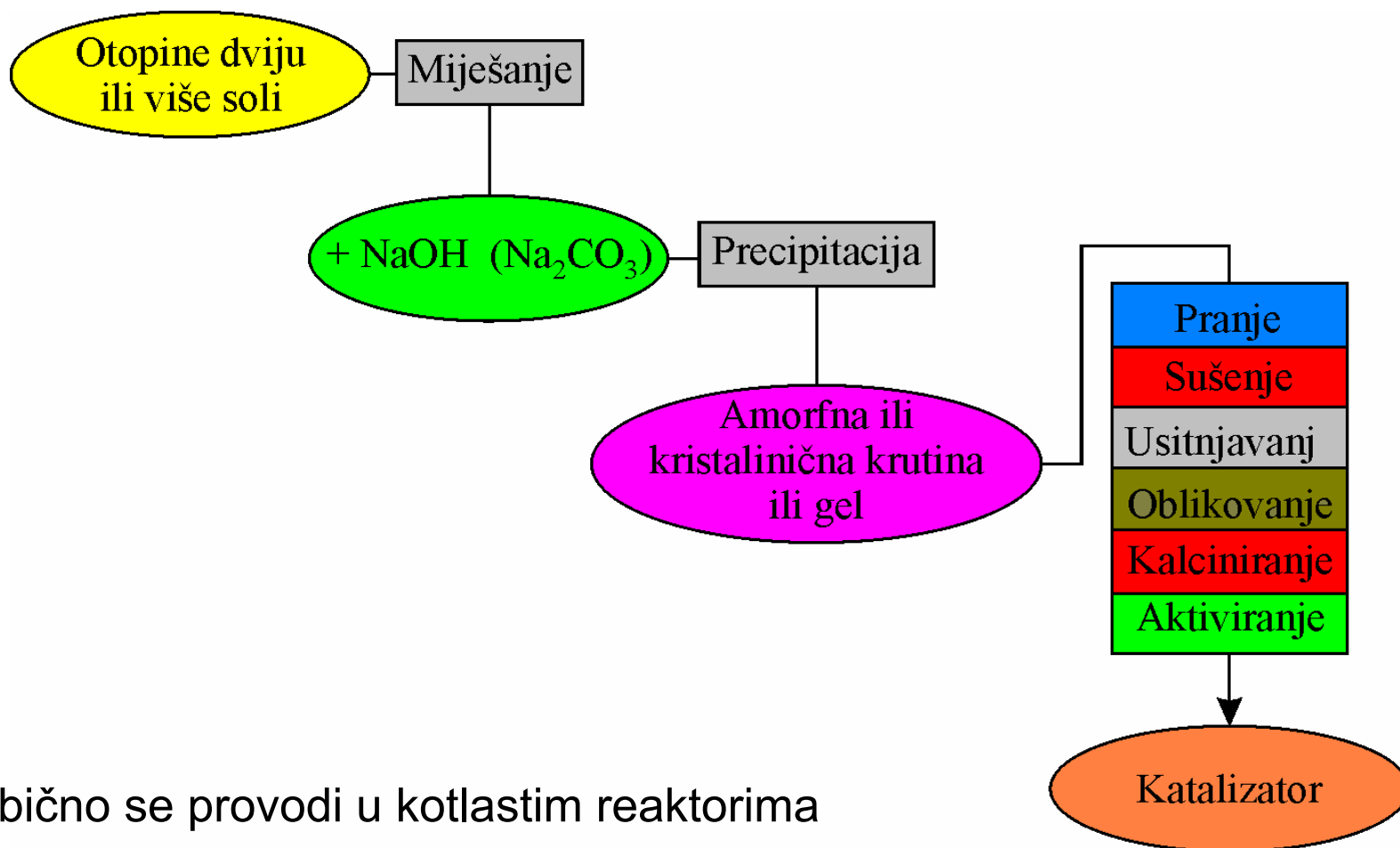
Utjecaj konc. Cu na teksturu zeolita



$$d_{\text{kristalita}} = 3-15 \text{ nm}$$

$$S = 50-200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Precipitacija i koprecipitacija



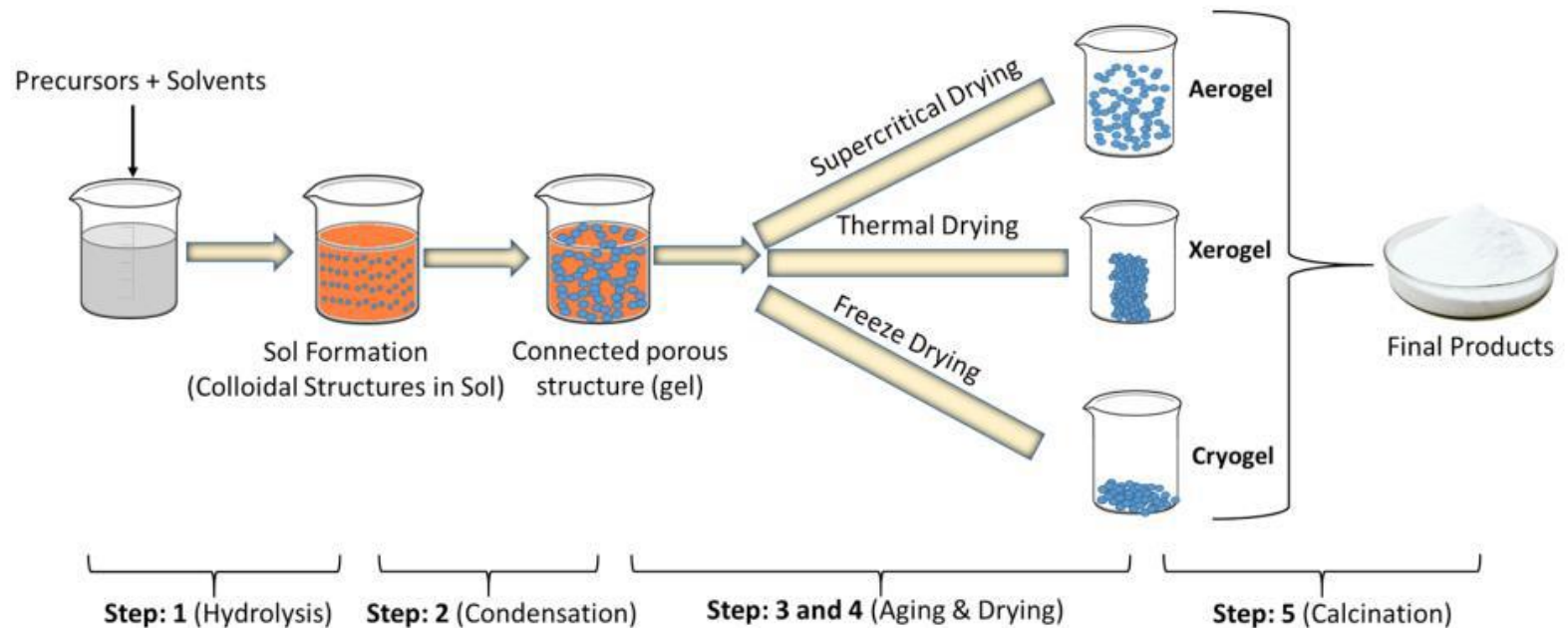
Precipitacija i koprecipitacija

Tehnički važna i zahtjevna metoda pripreme katalizatora:

- neophodna separacija produkata nakon precipitacije,
- tijekom procesa mogu nastati veliki volumeni odgovarajućih otopina soli/prekursora polaznih komponenata

Sol-gel metoda

- jedna od pouzdanijih metoda pripreme nanočestica metalnih oksida (npr. TiO_2), dovodi do nastajanja homogenog produkta,
- provodi se u nekoliko stupnjeva: hidroliza, kondenzacija, starenje, sušenje i kalciniranje



- hidroliza i kondenzacija alkoksidnog prekursora kao što je Si(OEt)_4 , npr. TEOS (tetraetil ortosilikat)

1. hidroliza metalnog prekursora, poput metalnog alkoksida ili metalnog nitrata u otapalu (najčešće voda ili etanol); hidrolizi metalnog prekursora pomaže ***dodatak kiseline ili baze***



2. kondenzacija – uklanjanje otapala i nastajanje polimerne mreže u tekućem stanju; provodi se u dvije faze: a) olacija - dovodi do nastanka hidroksilnog mosta (-OH-) između dva metalna centra, b) oksolacija- dolazi do formiranja oksidnog mosta (-O-) između dva metalna centra



3. starenje i/ili miješanje na temperaturi višoj od sobne - uzrokuje promjenu svojstva i strukture gela, što dovodi do smanjenja poroznosti i nakupljanja čvrstih koloidnih čestica

4. sušenje – uklanjanje preostale vode ili organskog otapala; postoji nekoliko načina sušenja: sušenje smrzavanjem, toplinsko sušenje i sušenje u superkritičnim uvjetima, pri čemu nastaju različite vrste gelova, ovisno o zahtjevima sinteze

5. kalciniranje – uklanjanje ostataka otapala, pri čemu temperatura kalciniranja utječe na značajke nanomaterijala.

Prednosti sol-gel metode

- visok stupanj kontrole svojstava konačnog produkta,
- jednostavna priprema miješanih oksida s atomskom disperzijom elemenata

Hidrotermalna/solvotermalna sinteza



*bolja kontrola morfologije,
kristaliničnosti i kemijskog sastava*

- heterogene reakcije u prisutnosti vode (hidrotermalna) ili nekog drugog organskog ili nevodnog otapala (solvotermalna) pri visokom tlaku (0,3- 4 MPa) i temperaturi (130-250°C) u zatvorenom sustavu (npr. u teflonskim autoklavima ili posudama s navojnim čepovima); pri takvim uvjetima dolazi do otapanja i reakcije između spojeva koji su netopljivi pri uobičajenim postupcima sinteze zbog djelovanja mineralizatora (npr. hidroksid alkalnog metala) ili otapala



Autoclav/Premex

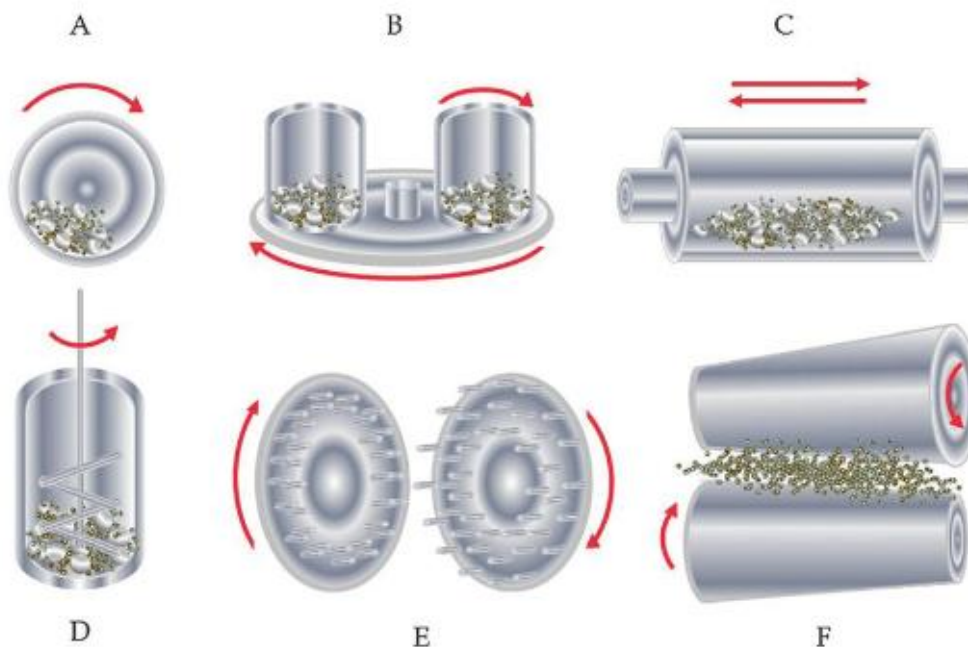
priprema zeolita i dr.

Teflonski autoklavi raznih veličina (laboratorijski: 50-250 mL; ind. autoklavi: 50 -5000 L) i staklene posudice s navojnim čepovima

Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijske reakcije - reakcije potaknute mehaničkom energijom (npr. mljevenjem ili drobljenjem)

- ekološki i ekonomski prihvatljiva metoda (minimalna količina otapala, manje energije, mogućnost primjene jeftinih polaznih sirovina)



Komercijalni mlinovi za mehanokemijsku sintezu:

A- kuglični mlin, B- planetarni mlin, C- vibracijski mlin, D- zakretni kuglični mlin, E- mlin s klinovima, F- valjkasti mlin (crvene strelice označavaju smjer rotacije).

Prednosti i nedostaci različitih metoda sinteze

Metoda sinteze	Prednosti	Nedostaci
precipitacija/ koprecipitacija	veliko iskorištenje, jednostavni uvjeti sinteze	otežana kontrola raspodjele veličine čestica zbog aglomeracije
sol-gel	olakšana kontrola veličine čestica i unutarnje strukture, homogenost produkta	skupi prekursori, nečistoće iz metalnih prekursora koje sadrže ugljik
hidro- i solvotermalna sinteza	olakšana kontrola veličine i oblika čestica	nisko iskorištenje u usporedbi s drugim metodama
mehanokemijska sinteza	ekološki i ekonomski prihvatljiva, lako izvediva	nastajanje defekata, moguće onečišćenje konačnog produkta zbog trošenja materijala
zelena sinteza	netoksičan i biokompatibilan supstrat	negativni učinci zelenog supstrata nisu dovoljno istraženi, ograničena primjena

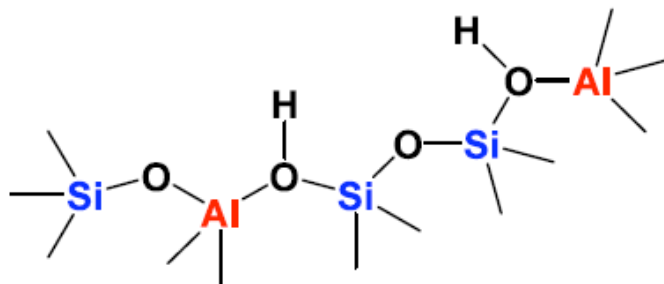
Nanošenje katalitički aktivne komponente na nosač

- ionska izmjena,
- impregnacija,
- graftiranje (depozicija koja uključuje nastajanje jakih (kovalentnih) veza između nosača i aktivne komponente,
- ostale metode (termičko raspršivanje, kemijsko deponiranje pare (CVD), deponiranje atomskog sloja (ALD),...)

Ionska izmjena

– uspostavljanje ravnoteže iona A i B između krutine i (razrijeđene) otopine, a zatim slijede procesi ispiranja i filtriranja

- ionski izmjenjivači (zeoliti, glinice, funkcionalizirane oksidne površine i sl.)



Impregnacija

- uvođenje otopine (mali volumen) u pore nosača, nakon čega slijedi sušenje (bez prethodnog ispiranja)
- najraširenija metoda

1. kapilarna impregnacija (engl. *incipient wetness*) **ili suha impregnacija** (engl. *dry impregnation*)

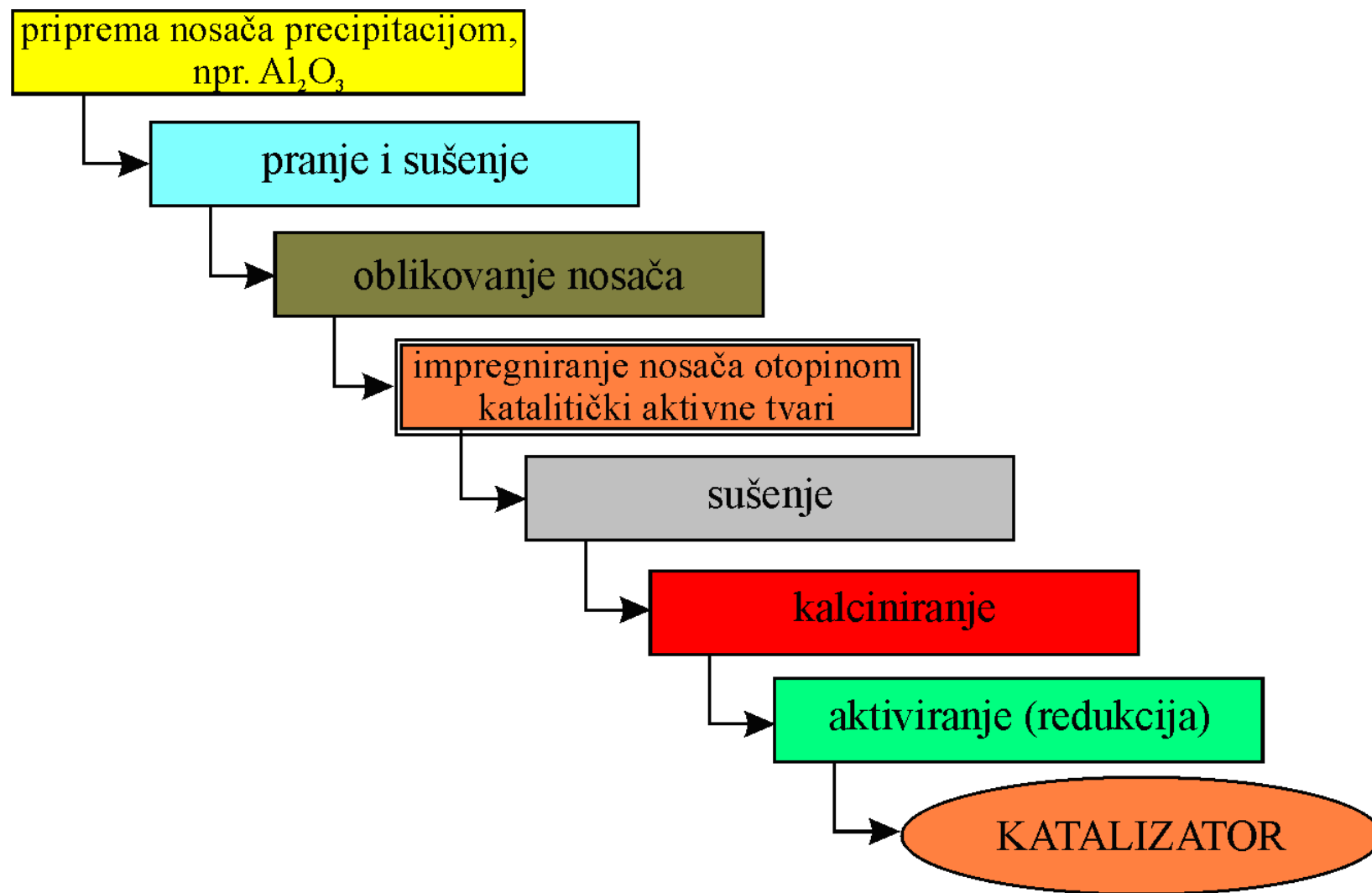
$$V_{\text{pora}} = V_{\text{otopine za impregnaciju}}$$

- rad u vakuumu ili primjena površinski aktivnih tvari (surfaktanata)

2. difuzijska ili mokra impregnacija (engl. *wet impregnation*)

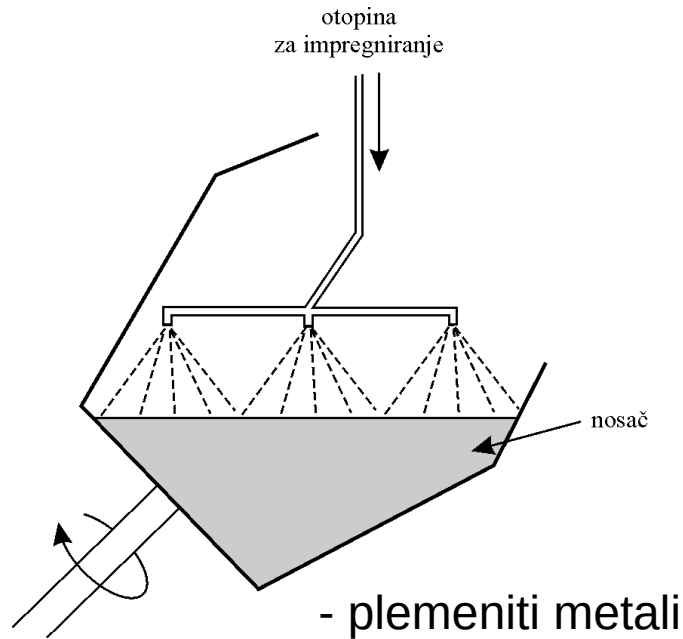
- pore nosača su u potpunosti ispunjene otopinom za impregniranje,
- pokretačka sila: koncentracijski gradijent,
- dugotrajan proces ako je slaba interakcija između prekursora i nosača
- tijekom mokre impregnacije moguća i adsorpcija

Impregnacija

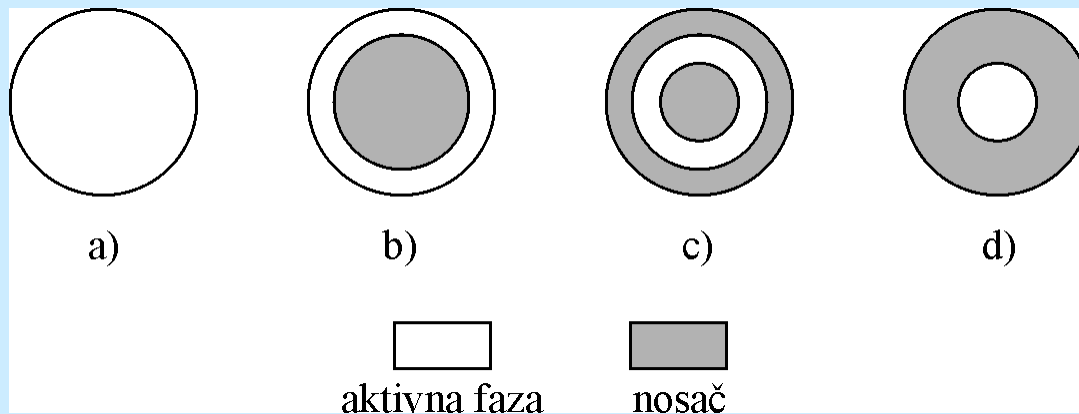
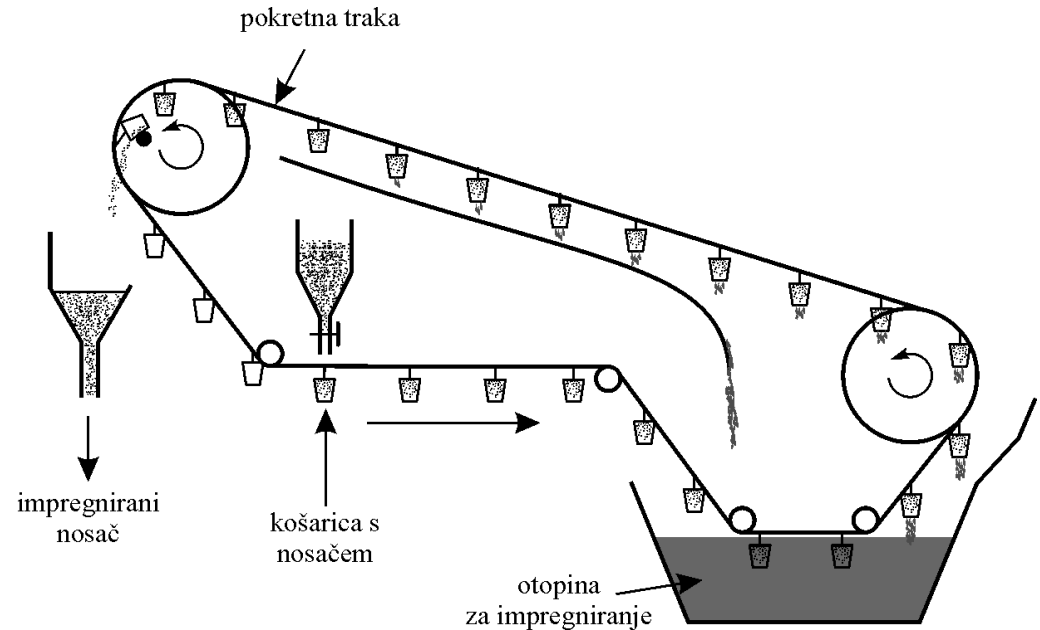


Priprema katalizatora impregnacijom – kad je potrebno na nosač nanijeti manje količine akt. komponente, npr. 1-20 tež. % (do maks. 50 %)

Impregnacija s raspršivanjem otopine za impregnaciju



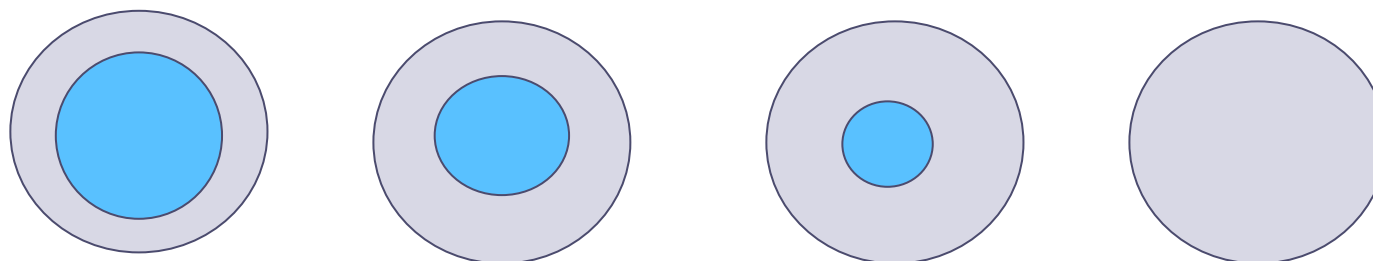
Impregnacija s viškom otopine za impregnaciju



utjecaj na difuziju!

Različita raspodjela katalitički aktivne tvari po poprečnom presjeku zrna katalizatora

Vrijeme impregnacije



aktivna komponenta



nosač

Utjecaj vremena impregnacije na profil aktivne komponente

Legiranje i izluživanje

Kosturni ili skeletni katalizatori (Fe, Co, Cu, Pt, Rh i Pt) dobivaju se kao ostaci izluživanja kiselinama ili lužinama legura tih metala s manje plemenitim metalima (Al ili Mg) koji se pri tom otapaju.



Murray Raney

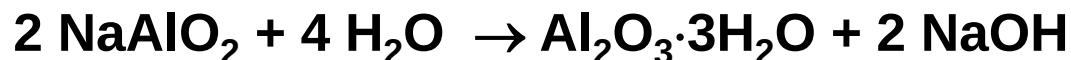
Raney-nikal, $S_A=100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$



otapanje Al u vodenoj otopini NaOH



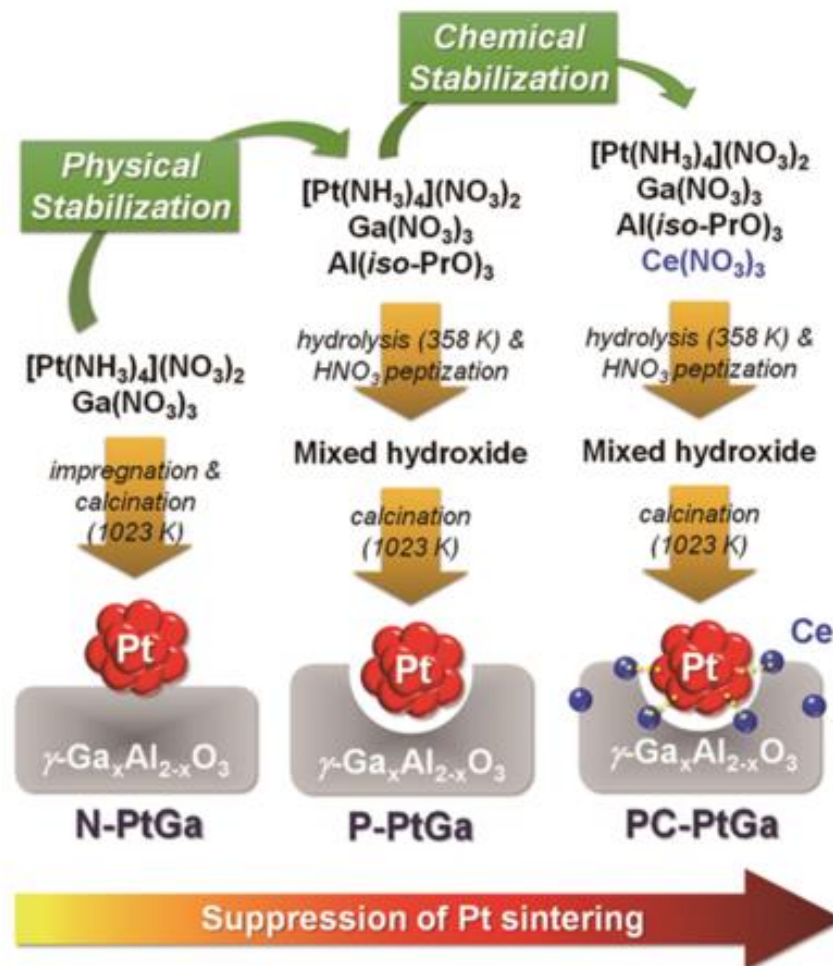
da bi nastao **natrijev aluminat** (NaAlO_2) potrebno je reakciju provoditi sa suviškom NaOH visoke konc. (20-40 tež.%) kako bi se izbjeglo stvaranje netopivog bajerita



koji blokira pore u spužvastom metalu.

Primjer optimiranja metode pripreme katalizatora u cilju sprječavanja/smanjenja sinteriranja

Ga: $3d^{10}4s^24p^1$; oks. stanja: 1, 2, [3]



N - nestabiliziran; P – fizički stabiliziran;
PC – fizički i kemijski stabiliziran katalizator

PtGa/ γ - Al_2O_3 katalizator za dehidrogeniranje alkana (npr. propana) - potrebna velika toplinska stabilnost u redukcijskim i oksidacijskim uvjetima (česta regeneracija)

3 wt % Ga/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow$ aktivni centri za aktivaciju C-H;
0,1 wt % Pt $\Rightarrow$ omogućava rekombinaciju H atoma i nastajanje H_2

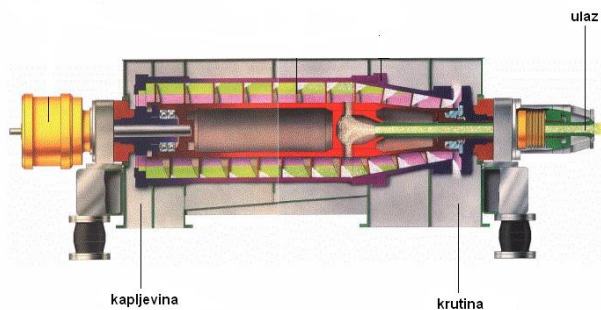
Fizička stabilizacija:

Pt se uvodi izravno tijekom sinteze nosača (γ - Al_2O_3) sol-gel metodom $\Rightarrow$ povećanje međukontakta između Pt i nosača

Kemijska stabilizacija:

atomski dispergirani Ce (1 wt %) uvodi se u strukturu katalizatora i na taj način se stabilizira Pt uslijed jakih interakcija Pt-O-Ce u oksidacijskim uvjetima

Filtriranje i pranje - obvezan postupak nakon precipitacije, a ponekad i nakon impregnacije



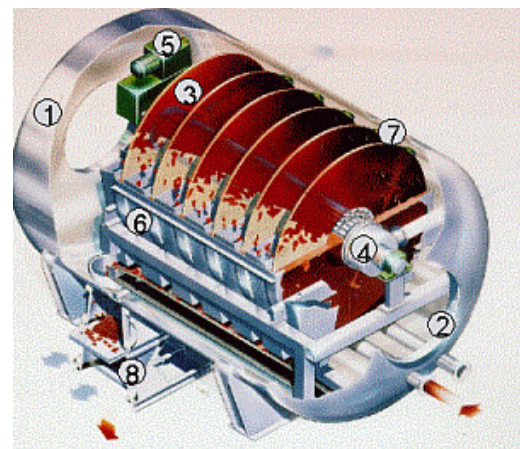
centrifuga



filtar-preša



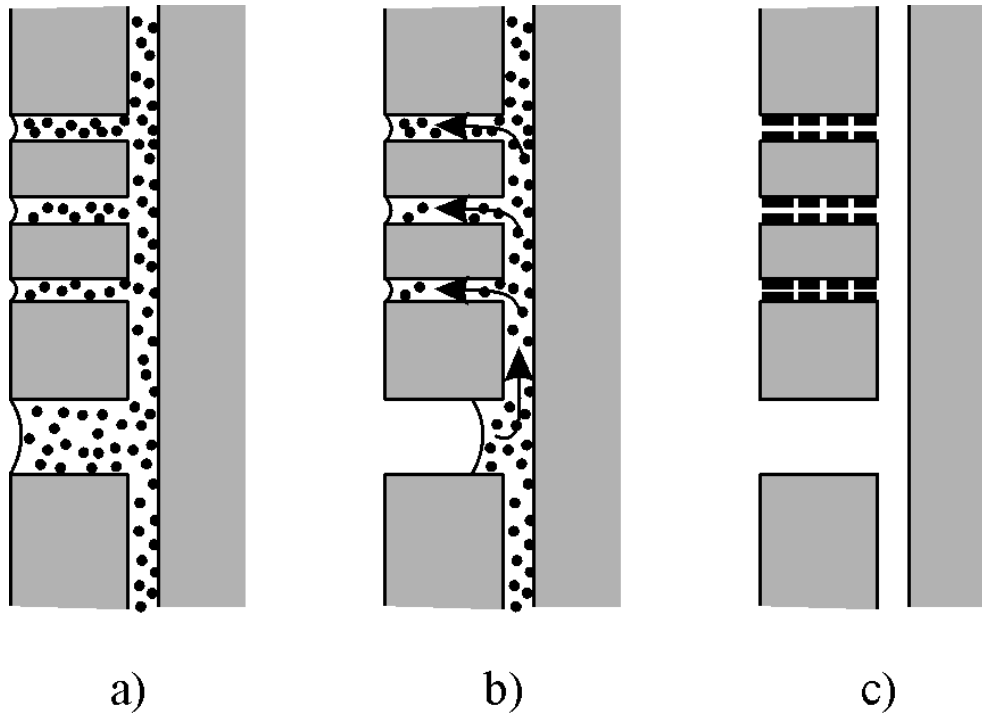
diskontinuirani vakuum filter



rotacijski kontinuirani filter

Sušenje

- blagi toplinski postupak
- provodi se u čistoj atmosferi (zrak, dušik)
- pod sniženim tlakom pri temperaturi ne višoj od 373 K



utjecaj na:
poroznost
meh. čvrstoću
aktivnost

- *kritični postupak
pripreme
katalizatora*

Nejednolika raspodjela otopine za impregnaciju u porama katalizatora do koje dolazi tijekom procesa sušenja:

- a) pore ispunjene otopinom za impregnaciju,
- b) djelomično izdvojena otopina,
- c) potpuno izdvojena otopina za impregnaciju

Varijable koje utječu na proces sušenja:

- brzina zagrijavanja
- temperatura
- vrijeme sušenja
- atmosfera u kojoj se provodi sušenje

Nejednako isparavanje otapala

⇒ ***neravnomjerna raspodjela katalitički aktivne tvari po presjeku zrna katalizatora*** – kod impregnacije treba izabrati sol koja osigurava zasićenost otopine za impregnaciju i brzo se suši

Tammanova temperatura, T_T

Hüttigova temperatura, T_H

$$T_T = 0,5T_{taljenja}$$

$$T_H = 0,3T_{taljenja}$$

Uređaji koji se rabe za sušenje katalizatora



Tunelska peć

kat. osjetljivi na
abraziju



Peć sa pokretnom trakom

**Sušenje zamrzivanjem
(liofilizacija)**



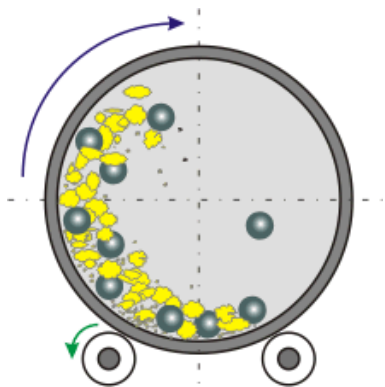
Rotacijske peći



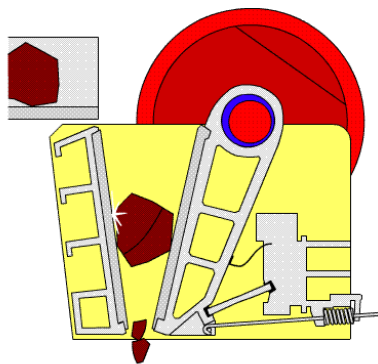
**Sušenje štrcanjem/
raspršivanjem**

$d = 20-150 \mu\text{m}$

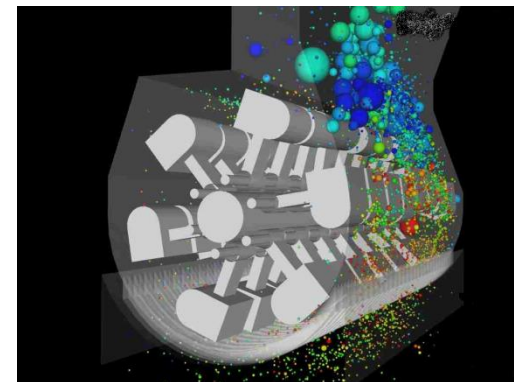
Mljevenje i sijanje – postupci pomoću kojih se proizvodi katalizator odabrane veličine zrna rabljenjem grubozrnatog materijala kao polazne sirovine



Kuglični mlin
- za pripremu finog praška



Čeljusna drobilica
- za proiz. čestica većeg promjera

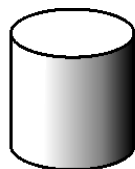


Mlin čekićar
- za pripremu praška kontroliranog granulom. sastava

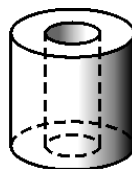
Sijanje se provodi pomoću vibracijskih sita.

Oblikovanje katalizatora

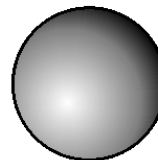
- za reakcije u kapljevinama (male dimenzije kat.: 0,1-0,2 mm)
- za reakcije koje se provode u plinskoj fazi (1,5-10 mm), jer je brzina difuzije u kapljevinama neusporedivo manja
- ako se reakcija izvodi u reaktoru s uzvitlanim slojem katalizatora veličina zrna iznosi od 20 - 300 μm



a)

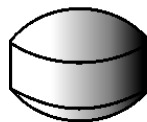


b)



c)

- poroznost kat. sloja
- meh. stabilnost
- aktivnost



d)



e)



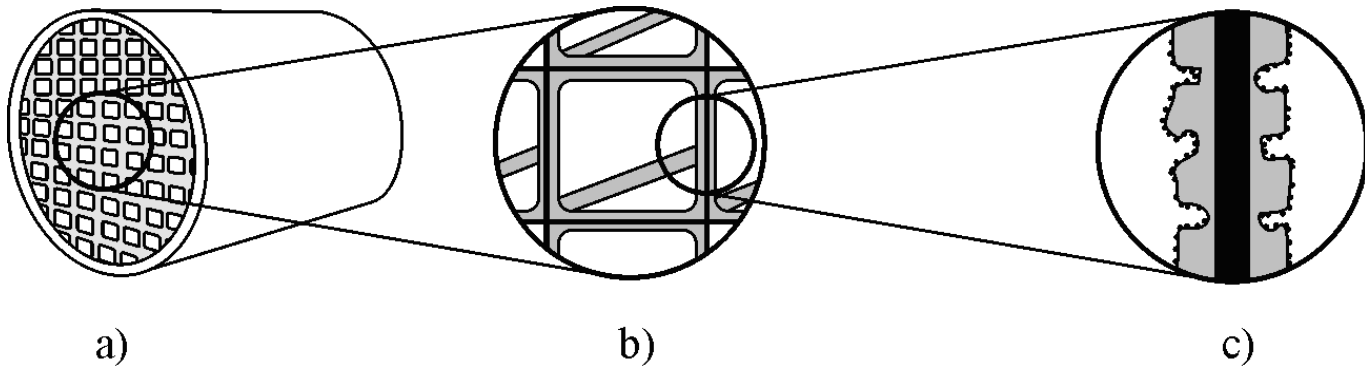
f)

Različiti oblici zrna katalizatora dobiveni tabletiranjem, ekstrudiranjem i peletiranjem: a) valjak, b) Raschigov prsten, c) kugla, d) tableta, e) granula, f) ekstrudat

Uobičajeni postupci oblikovanja katalizatora

- tabletiranje
- ekstrudiranje (istiskivanje)
- peletiranje
- granuliranje
- sušenje raspršivanjem (engl. *spray drying*)
- aditivne tehnologije (ili tehnike 3D ispisa)

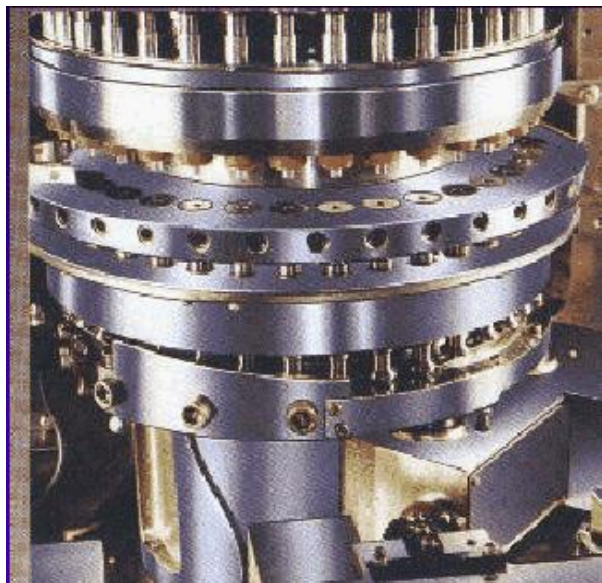
Monolitni katalizatori



Različiti oblici i veličine zrna katalizatora koji se koriste u različitim reakcijskim sustavima i različitim tipovima reaktora

Tip katalizatora	Način proizvodnje	Oblik zrna	Veličina	Tip reaktora
Zrno	prešanje pod tlakom	kugla, valjak, prsten	2-10 mm	nepokretni sloj
Ekstrudat	ekstrudiranje	nejednake dužine i presjeka	> 1 mm	nepokretni sloj
Granula	drobljenje	nejednakog oblika i veličine	> 2 mm	nepokretni sloj
Prašak	sušenje raspršivanjem	-	20-300 μ m	uzvitlani sloj
			75-200 μ m	suspenzijski sloj

Tabletiranje - sabijanje praška u kalupe različitih oblika na kružnim strojevima kapaciteta 40.000 - 500.000 tableta na sat



Ukupni tlak:

- primarni tlak – razdjeljuje masu
- sekundarni tlak – oblikuje i istjeruje zrak
- tercijarni tlak – daje čvrstoću i oblik

Primijenjeni tlak zavisi o:

- veličini zrna
- jednoličnosti materijala
- trenju
- volumenu mase
- obliku žigova (bikonveksni – nejednoliko rasprostiranje tlakova)

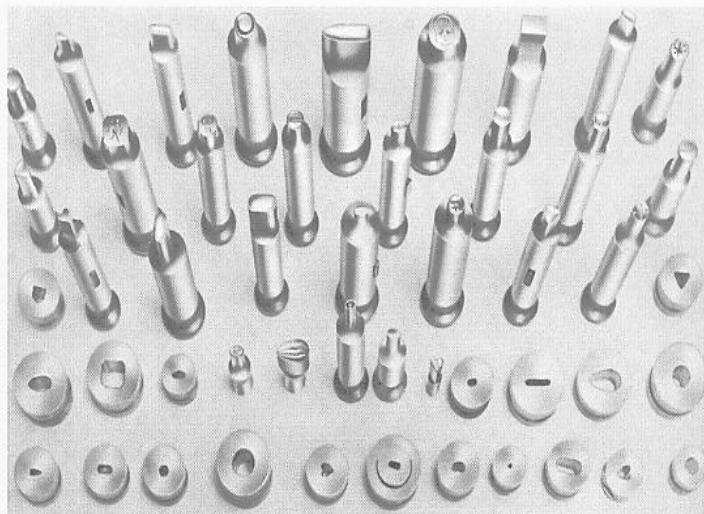


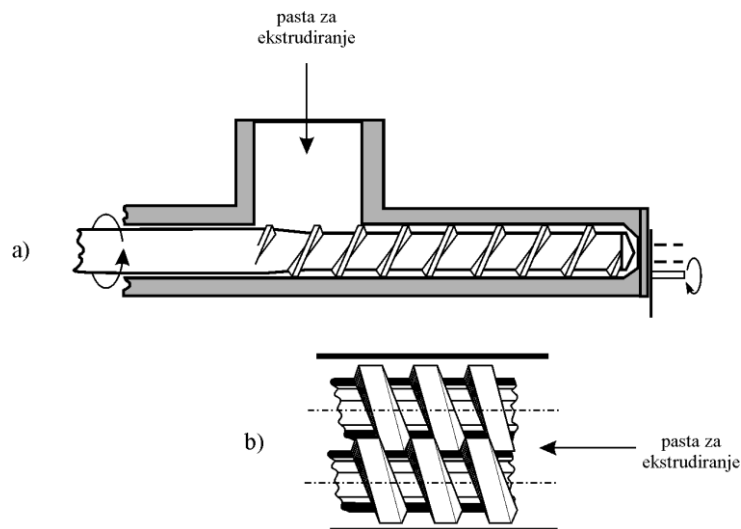
Fig. 7.23 Various Stokes punches and dies for the production of distinctive tablets (Courtesy of Stokes Equipment Division, Pennwalt Chemicals Corporation)

Zahtjevi koji se postavljaju na praškove koji će se moći dobro tabletirati su:

- **dobro svojstvo tečenja** da se osigura uspješno punjenje kalupa (suhom materijalu dodaju se grafit, PVA, PE, talk, silikati, aluminati i sl.)
- **visoka plastičnost** koja dovodi do širenja dodirnih površina među česticama za vrijeme sabijanja uz najmanji tlak
- **visoka adhezivnost** koja osigurava takove dodire i nakon sabijanja
- **niska abrazivnost** radi što manjeg oštećenja kalupa i udarnih ploča stroja za tabletiranje



Ekstrudiranje (istiskivanje) - *potiskivanje paste preko kalupa koji ima jedan ili više otvora, a koristi se i za proizvodnju nekih vrsta monolita*



- **pužni ekstruderi**,
 - a) ekstruder s jednim vijkom,
 - b) ekstruder s dva vijka koji omogućava bolje miješanje paste i veće sabijanje
- **klipni ekstruderi**
- **prstenasti ekstruderi**



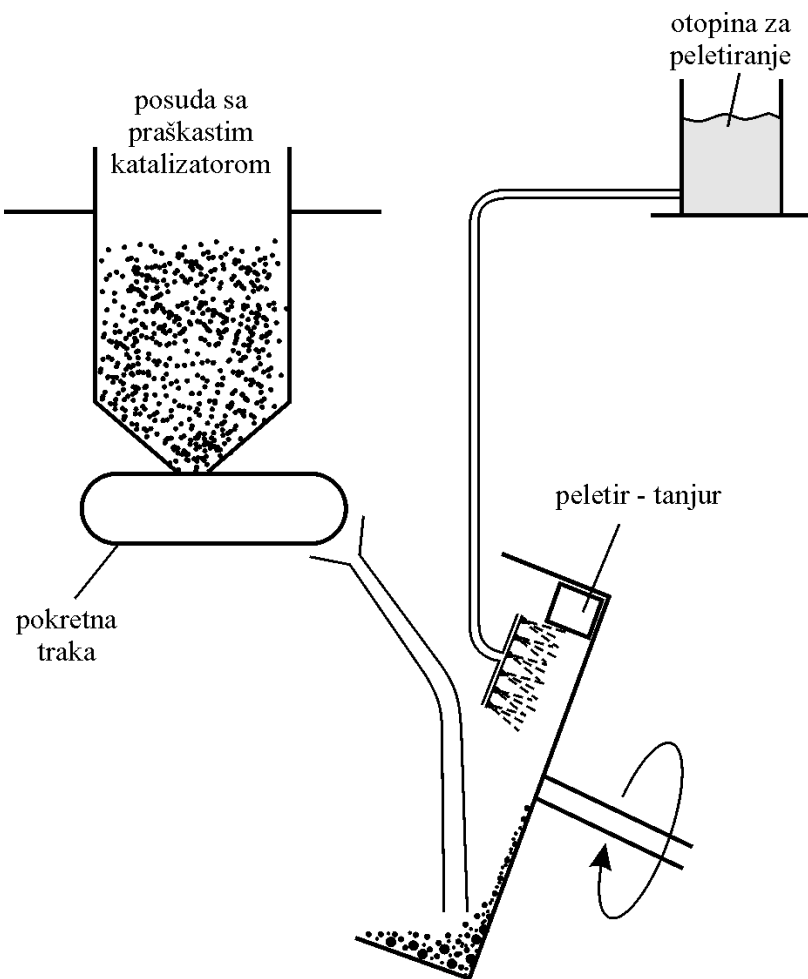
Kao pri tabletiranju i kod ekstrudiranja koriste se **razna maziva i sredstva za oblikovanje (škrob, alginat, kaolin i montmorilonit)**.

Uobičajena veličina zrna katalizatora dobivenih ekstrudiranjem kreće se od 0,5- 10,0 mm.

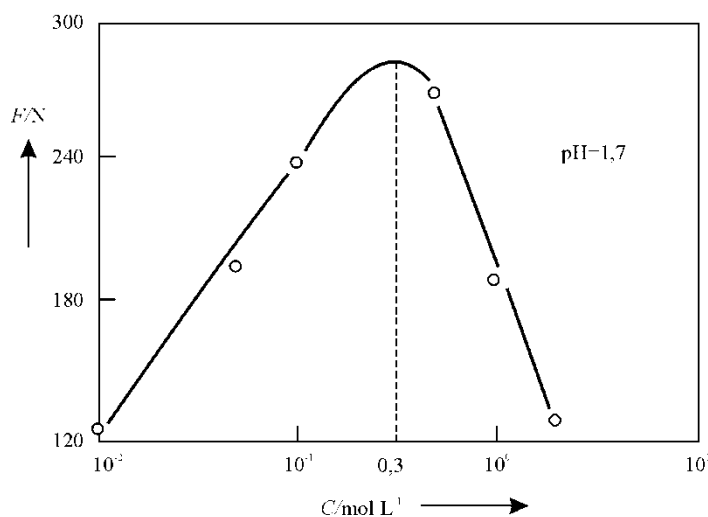
Parametri o kojima se mora voditi računa su:

viskoznost i homogenost paste, temperatura, pH i sadržaj vode (20-40 tež. %).

Peletiranje - rotirajuće tave (u koje se ubacuje fini prašak i raspršuje tekućina za peletiranje, primjerice voda)



Pripravljeni katalizatori ili nosači imaju veliki volumen pora, malu nasipnu gustoću i čvrstoću.



Utjecaj konc. Al-formijata na čvrstoću $AlOOH$ (bemit)

Uvjeti prilikom peletiranja koji utječu na svojstva produkta:

- brzina rotacije
- nagib tave
- brzina dodavanja kapljevine
- brzina dodavanja aditiva za vezanje, itd.

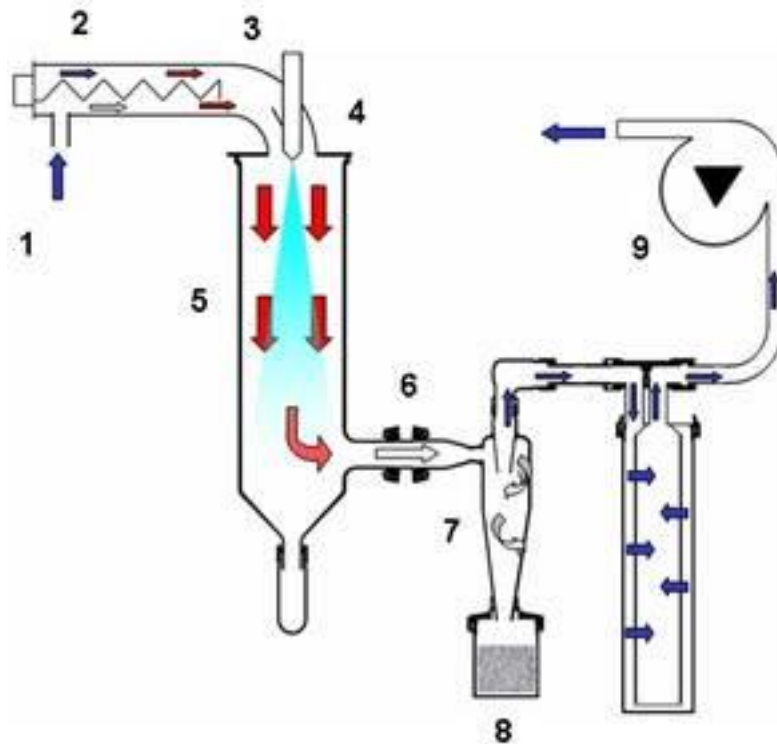
Sušenje raspršivanjem (engl. spray drying)

- transformacija pojne smjese iz kapljevite faze u suhi čestični produkt raspršivanjem te smjese u zagrijanom sušnom mediju (zrak),
- pojna smjesa može biti otopina, suspenzija, emulzija ili pasta,
- rezultirajući osušeni produkt može doći u obliku granula, praha ili aglomerata, šire ili uže raspodjele veličina čestica ovisno o fizikalnim i kemijskim značajkama pojne smjese, dizajnu uređaja i operaciji koja se provodi,
- pravilnim odabirom uređaja i radnih uvjeta izbjegava se naknadna obrada proizvoda (npr. mljevenje).

Prednosti ove metode sušenja i oblikovanja:

- velika brzina sušenja zbog velike međufazne površine dispergiranih kapi pri čemu dolazi do gotovo trenutnog isparavanja,
- dobra kontrola granulometrijskih značajki,
- vrijeme zadržavanja čestica u industrijskim sušionicima s raspršivanjem iznosi od 5 do 100 s, a veličina dobivenih čestica je u rasponu od 10-500 μm ,
- jedinstven separacijski proces koji uključuje procese sušenja i formiranja/oblikovanja čestica,
- prioritetna metoda za pripremu katalizatora s potencijalnom primjenom u reaktoru s fluidiziranim/vrtložnim slojem katalizatora.

Princip rada sušionika s raspršivanjem



1. Ulaz zraka
2. Grijач
3. Temperaturno osjetilo za ulazni zrak
4. Raspršivač
5. Sušionik
6. Temperaturno osjetilo za izlazni zrak
7. Ciklon (separacija čvrsto-plinovito)
8. Posuda za suhi prašak
9. Aspirator

Ključni parametri:

- protok otopine prekursora, protok zraka za raspršivanje, temperatura zraka za sušenje, veličina otvora raspršivača, pH

- raspršivanje pojne smjese u kapi,
- kontaktiranje kapi i medija za sušenje (miješanje i strujanje),
- sušenje kapi (isparavanje),
- separacija produkta i medija za sušenje

Kalciniranje - toplinski postupak (623 -1023 K), dolazi do velikih kemijskih i fizičkih pretvorbi katalizatora.

Ovom termičkom obradom može se izvršiti jedan ili više sljedećih zadataka:

- pomoćna sredstva (kemikalije) se razgrađuju u nove faze i plinovite produkte
- čvrste faze se pregrađuju i kristaliziraju
- dolazi do reakcija čvrstog stanja između aktivnih komponenata i nosača razvoj plinova dovodi do porozne strukture
- pri višim temperaturama sinteriranjem nastaje konačna struktura katalizatora

Rezultat kalciniranja ovisi o:

brzini zagrijavanja,
konačnoj temperaturi,
vremenu zadržavanja na konačnoj temperaturi i
atmosferi u kojoj se provodi kalciniranje

Aktiviranje - *prevođenje katalizatora u fizičko-kemijski oblik koji odgovara pogonskim uvjetima reakcije.*

Obično se provodi "*in situ*", tj. u samom reaktoru.

U nekim slučajevima aktiviranje izvode i proizvođači katalizatora

- **sulfatiranje** katalizatora za oksidaciju sumporova(II) oksida
 - **reduciranje i pasiviziranje** katalizatora za sintezu amonijaka
 - **kalciniranje** katalizatora za oksidaciju u struji zraka.
- **Redukcija** – jedan od najčešćih stupnjeva u pripremi metalnih katalizatora, najčešće s H_2 ili nekim drugim reducensom