

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, Cu₂O, NiO, ZnS, Ni₂S₃ itd.) – katalizatori za reakcije oksidacije, redukcije, dehidriranja, alkilacije (hidriranja)
- **izolatori:** stehiometrijski oksidi (Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃, MgO, P₂O₅, SiO₂/MgO, SiO₂/Al₂O₃ itd), soli, čvrste kiseline i baze – katalizatori za reakcije hidratacije, dehidratacije, dehidriranja, krekiranja, 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. alkalijski metali poput K, Na, Cs, Rb; zemnoalkalijski oksidi (CaO , MgO , BaO) koji mogu djelovati i kao strukt. promotori...).

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 (npr. MgO ili CaO , CeO_2).

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)

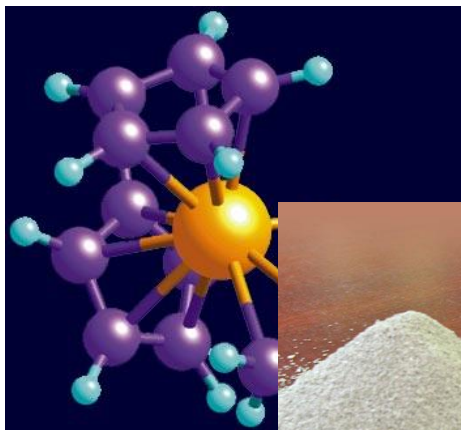
MgO (2802 °C)

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), sol-gel,
- impregnacija, ionska izmjena...
- legiranje i izluživanje,
- sušenje,
- kalciniranje,
- oblikovanje i
- aktiviranje



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, elektroevaporacija, 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

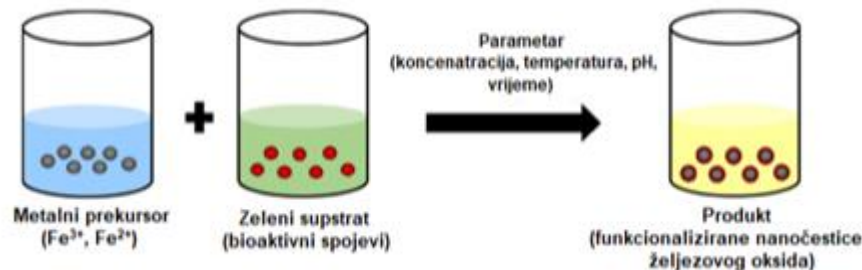
Kemijske metode	Fizikalne metode
• precipitacija/koprecipitacija • sol-gel sinteza • hidrotermalna/solvotermalna sinteza...	• mehanokemijska sinteza • raspršivanje (engl. sputtering) • laserska ablacija...

Zelena sinteza (biosinteza) – biološke metode

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

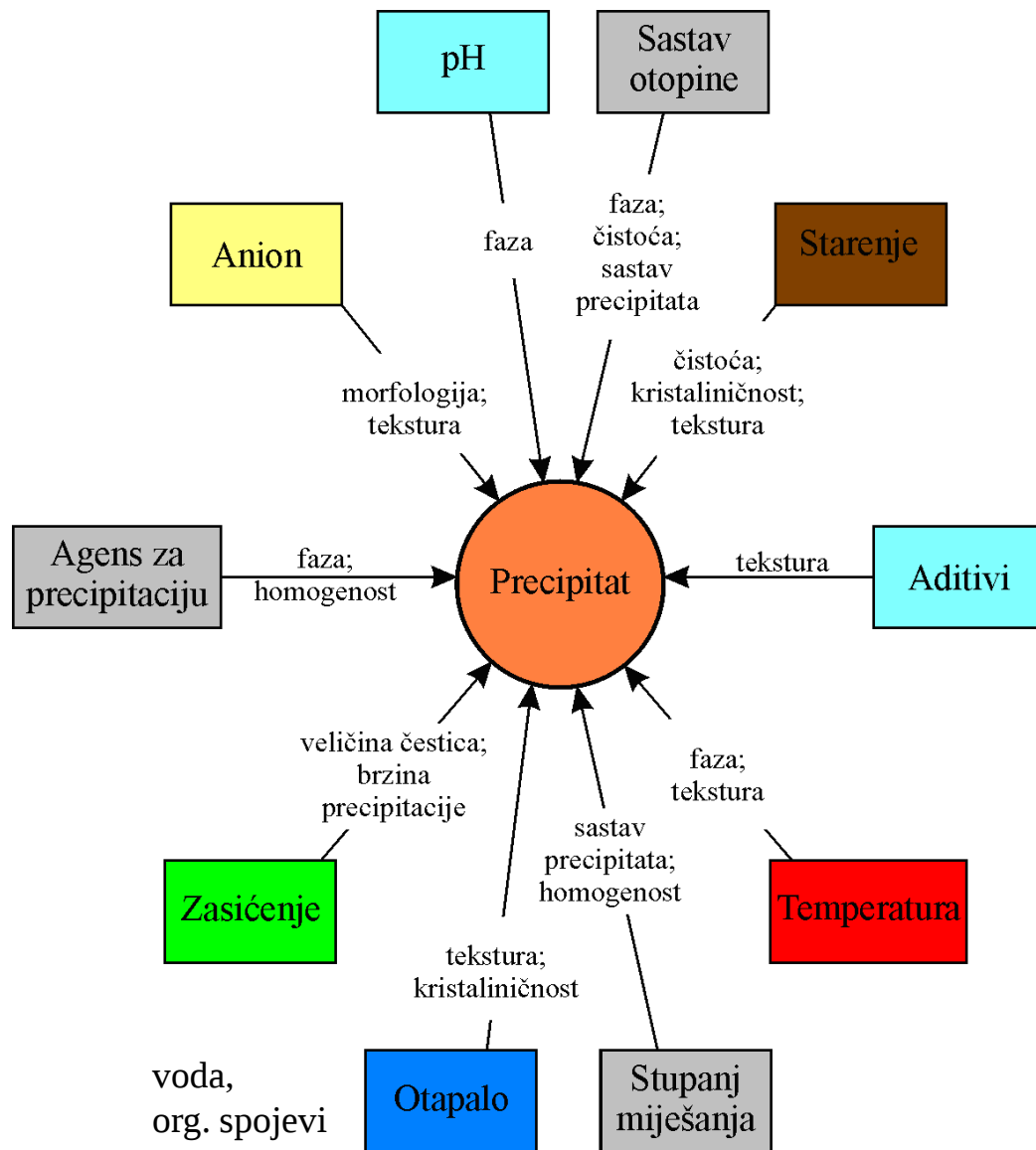
↓ - djeluju kao redukcijska sredstva koja mogu stabilizirati nanočestice tijekom sinteze



Ilustracija zelene sinteze (biosinteze) nanočestica željezovog oksida.

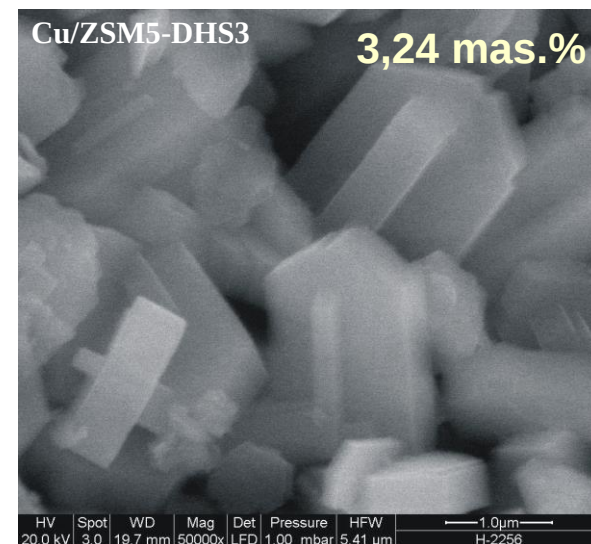
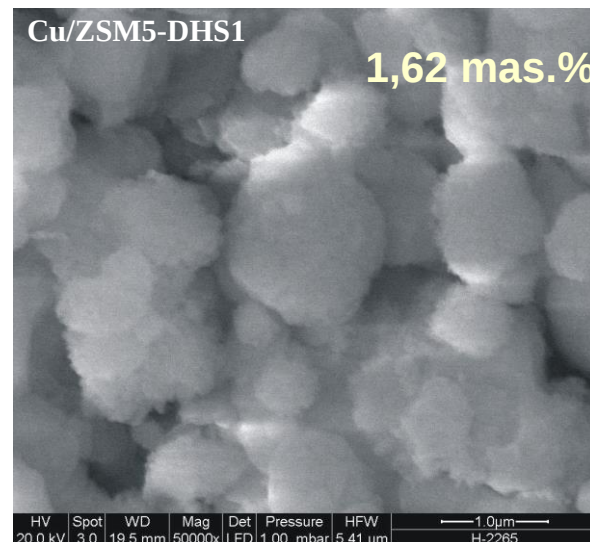
Precipitacija i koprecipitacija

- priprema nosača i metalnih oksida



Parametri o kojima zavise svojstva precipitata

Utjecaj konc. Cu na teksturu zeolita

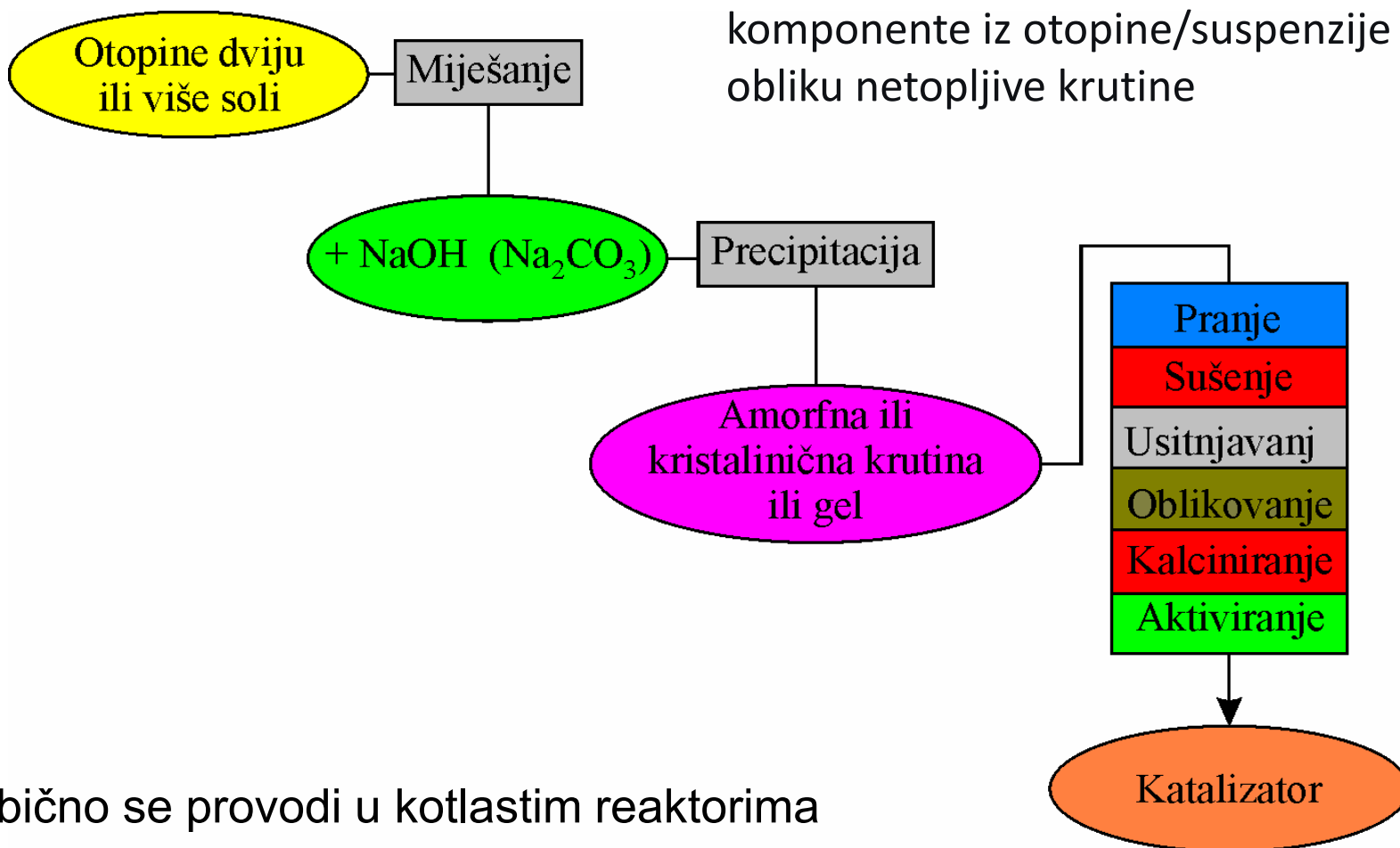


$$d_{\text{kristalita}} = 3-15 \text{ nm}$$

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

Precipitacija i koprecipitacija

- postupak taloženja jedne komponente iz otopine/suspenzije u obliku netopljive krutine



- obično se provodi u kotlastim reaktorima

Prednosti precipitacije/koprecipitacije:

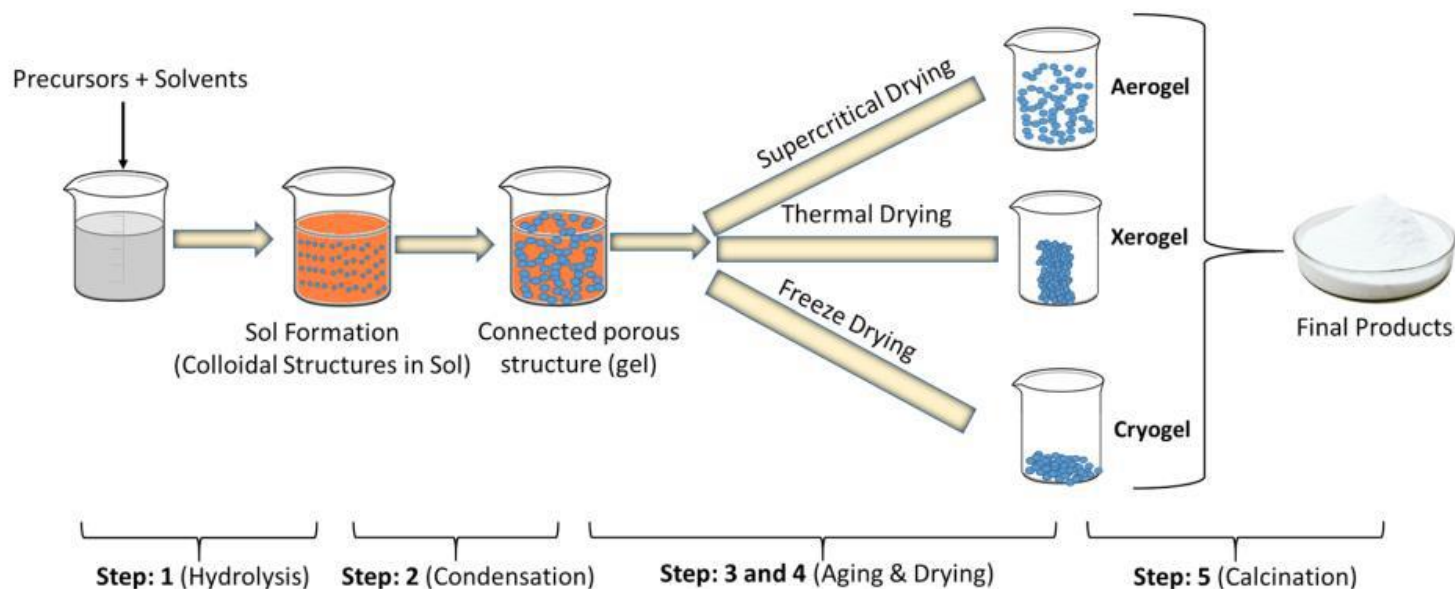
- 1. Relativno niska cijena i jednostavnost** (koriste se jeftini anorganski prekursori (nitrati, kloridi, sulfati)); oprema (miješalice, posude, crpke) je standardna i pristupačna).
- 2. Mogućnost dobivanja materijala s visokom specifičnom površinom** (nastali talozi (npr. hidroksidi, karbonati) su amorfni ili nanokristalinični, što nakon kalciniranja rezultira poroznim materijalima velike spec. površine)
- 3. Visoka homogenost kod koprecipitacije** (koprecipitacija omogućava miješanje na atomskoj razini u otopini prije taloženja- to rezultira izuzetno homogenim materijalima).
- 4. Kontrola morfologije i veličine čestica** (parametri kao što su pH, koncentracija, temperatura i brzina dodavanja mogu se kontrolirati kako bi se utjecalo na veličinu i oblik primarnih čestica taloga).
- 5. Prikladna za prenošenje na ind. razinu** (jedna od najčešćih industrijskih metoda za proizvodnju katalizatora u velikim količinama (npr. katalizatora za sintezu amonijaka, reformiranje).
- 6. Mogućnost formiranja čvrstih otopina i specifičnih faza** (koprecipitacija je često jedini način za pripravu homogenih čvrstih otopina (npr. LaCoO_3 perovskita) ili specifičnih spinelnih faza (npr. NiAl_2O_4), koje imaju superiorna katalitička svojstva).

Nedostaci precipitacije/koprecipitacije:

- 1. Kontaminacija anionima** (anioni iz soli prekursora (npr. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) mogu ostati zarobljeni u talogu ili adsorbirani na površini i pritom mogu: djelovati kao otrovi za katalizator; utjecati na faznu čistoću i topljivost taloga; izazvati probleme s korozijom opreme, zahtijevati dodatno ispiranje, što povećava troškove).
- 2. Poteškoće u kontroli točnog sastava** (neistovremeno taloženje - različiti ioni talože se pri različitim pH vrijednostima; ako se pH ne kontrolira pažljivo, može doći do stratifikacije (taloženja u slojevima) umjesto do homogene smjese).
- 3. Široka raspodjela veličina čestica i aglomeracija** (taloženje je brz proces koji često dovodi do široke raspodjele veličina čestica; čestice lako aglomeriraju tijekom taloženja, sušenja i kalciniranja, što može smanjiti površinu i blokirati pore).
- 4. Problemi vezani uz reproduktivnosti** (mala promjena u parametrima može dovesti do značajnih razlika u svojstvima konačnog proizvoda).
- 5. Nastajanje otpadnih voda** (velike količine otpadne vode koja sadrži Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , što zahtijeva pročišćavanje prije ispuštanja i povećava ekološki utjecaj i troškove).
- 6. Potreba za dodatnim stupnjevima obrade** (dobiveni talog zahtijeva dodatne stupnjeve koji su vremenski i energetske zahtjevniji (starenje taloga, filtriranje/ispiranje, sušenje, kalciniranje (za pretvorbu hidroksida/karbonata u okside)).

Sol-gel metoda

- kemijski proces koji podrazumijeva prijelaz iz tekuće faze (**sol** - koloidna disperzija čvrste čestice u kapljevini) u čvrstu mrežastu strukturu (**gel**)
- 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 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 sinteze:

- 1. Izuzetna kontrola teksture i visoka poroznost** (podešavanjem parametara (pH, vrste prekursora, omjera vode/prekursor, temperature) moguće je precizno kontrolirati teksturalne značajke)
- 2. Vrlo visoka homogenost i čistoća proizvoda** (miješanje na molekularnoj razini u otopini - konačni proizvod je izuzetno homogen; dopanti (npr. drugi metali) mogu se homogeno ugraditi u oksidnu mrežu).
- 3. Niska temperatura** (pri sobnoj ili blago povišenoj temperaturi - ušteda energije i sprječavanje gubitka hlapljivih komponenata ili nepoželjnih faznih prijelaza).
- 4. Mogućnost oblikovanja u različite oblike** (tanki filmovi, vlakna, monoliti, sferični čestice...)
- 5. Raznolikost izbora prekursora i sastava** (za širok spektar materijala: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , te mješovitih oksida (npr. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), što metodu čini idealnom za pripravu nosača za katalizatore).
- 6. Mali broj procesnih stupnjeva** (aktivni metalni nanokristali ili organske komponente mogu se ugraditi izravno u gel tijekom sinteze, stvarajući visoko dispergirane i stabilne kompozitne katalizatore).

Nedostaci sol-gel sinteze:

- 1. Skupoća prekursora** (metalni alkoksidi (npr. tetraetil ortosilikat - TEOS za SiO_2 , titanijev izopropoksid za TiO_2) često su skupi u usporedbi s jeftinim anorganskim solima (npr. nitratima, sulfatima) koje koriste druge metode - prepreka za masovnu proizvodnju).
- 2. Dugo vrijeme trajanja procesa** (cijeli ciklus može trajati nekoliko dana; geliranje može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana, a proces starenja (gela) još duže).
- 3. Zahtjevno kontroliranje parametara** (proces je osjetljiv na: pH, omjer H_2O /prekursor, vrstu otapala i katalizatora, temperaturu i vlažnost okoline)
- 4. Ostaci organskih supstanci i onečišćenja** (ugljikovi ostaci u gelu, za njihovo uklanjanje i postizanje čiste oksidne površine potrebno je kalciniranje pri visokoj temperaturi, što može dovesti do smanjenja površine i sinteriranja)
- 5. Otežan prijenos na veće mjerilo** (proizvodnja velikih količina je izazovna)
- 6. Toksičnost i sigurnosni rizici** (mnogi prekursori (alkoksidi) su higroskopni, reaktivni i mogu biti štetni pri udisanju ili kontaktu s kožom; rad zahtijeva odgovarajuću ventilaciju i zaštitnu opremu).

Hidrotermalna/solvotermalna sinteza

- heterogene reakcije u prisutnosti vode ili nekog drugog otapala 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



Teflonski autoklavi raznih veličina i staklene posudice s navojnim čepovima



Autoclav/Premex

Prednosti hidrotermalne/solvotermalne sinteze:

- 1. Sinteza visokokristaličnih materijala s izvrsnom čistoćom** (uvjeti visoke temperature i tlaka potiču rast dobro formiranih kristala s malo defekata)
- 2. Kontrola veličine, oblika i morfologije čestica** (podešavanjem parametara (temperatura, tlak, vrijeme trajanja sinteze, pH, koncentracija reaktanata, vrsta otapala) moguće je dobiti čestice specifičnog oblika: nanocijevi (TiO_2), nanožice (zeoliti), nanolistići (MoS_2), sferne čestice, itd.) - kontrola morfologije izravno utječe na dostupnost aktivnih mjesta i način vezanja reaktanata
- 3. Sinteza metastabilnih faza** (dobivanje faza koje nisu stabilne pri sobnoj temperaturi ili se ne mogu dobiti kalciniranjem)
- 4. Ušteda energije** (u usporedbi s visokotemperaturnim kalciniranjem)
- 5. Ravnomjerno dopiranje** (npr. metali u nosaču mogu se homogeno ugraditi u kristalnu rešetku tijekom procesa rasta kristala, a ne naknadno nanositi)
- 6. Pogodnost za sintezu specifičnih klasa materijala** (zeoliti, MOF-ovi, mezoporozni materijali (npr. MCM-41), razni oksidi (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) s kontroliranom morfologijom, sulfidi (MoS_2 , WS_2)...)

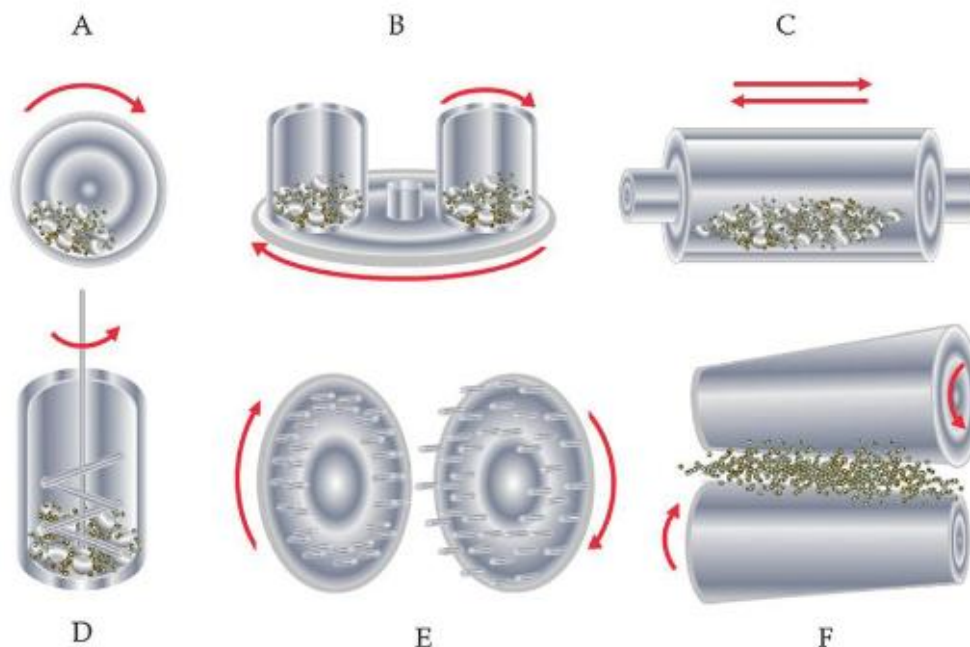
Nedostaci hidrotermalne/solvotermalne sinteze:

- 1. Potreba za specijaliziranom opremom** (autoklavima)(autoklavi moraju izdržati visoki pritisak i biti izrađeni iz korozivno otpornih materijala, npr. nehrđajućeg čelika s teflonskom umetkom)
- 2. Sigurnosni rizici** (rad pod visokim tlakom; pogreške u dizajnu ili rukovanju autoklavom mogu dovesti do eksplozije; primjena toksičnih ili zapaljivih otapala u solvotermalnim reakcijama dodatno povećava opasnost).
- 3. Ograničena vidljivost i kontrola procesa** (proces se provodi u zatvorenoj posudi, što onemogućava promatranje ili intervenciju tijekom sinteze)
- 4. Dugo vrijeme sinteze** (od nekoliko sati do nekoliko dana, što je sporije u usporedbi s metodama poput sol-gel ili precipitacije, koje se provode u nekoliko sati).
- 5. Otežan prijenos na veće mjerilo** (priprema velikih količina zahtijeva velike, autoklave, što je skupo i komplicirano za održavanje; otežano postizanje jednolike temperature, itd.)
- 6. Utjecaj nečistoća i prekursora** (konačni proizvod može biti osjetljiv na čistoću reaktanata, pH i prisutnost određenih iona koji mogu djelovati kao inicijatori ili inhibitori kristalizacije).
- 7. Nastanak neželjenih produkata** (moguće nastajanje različitih faza)

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 mehanokemijske sinteze:

- 1. Energijska učinkovitost i ekološka prihvatljivost** (niska temperatura, bez otapala)
- 2. Mogućnost dobivanja metastabilnih faza i unikatnih struktura** (mogu se dobiti čvrste otopine, legure ili spojevi koji su nemogući ili vrlo teški za pripremu klasičnim taljenjem zbog razlike u ionskim radijusima ili nedovoljne temperature; proces može pretvoriti kristalne materijale u amorfne (staklaste), koji često imaju veću reaktivnost i broj aktivnih mjesta)
- 3. Poboljšana disperzija aktivnih komponenata** (mehaničko djelovanje vrlo učinkovito miješa i dispergira aktivne metale (npr. Pt, Ni) po nosaču (npr. Al_2O_3 , CeO_2), sprječavajući njihovo aglomeriranje. Ovo dovodi do stvaranja vrlo malih čestica i velike specifične površine)
- 4. Pojednostavljeni proces i izravna sinteza** (često se konačni katalizator može dobiti u samo jednom koraku (npr. miješanjem oksida metala), bez potrebe za složenim slijedom taloženja, sušenja i kalciniranja; smanjen broj stupnjeva – nema potrebe za postupcima kao što su mokra kemijska impregnacija ili sol-gel sinteza).
- 5. Poboljšane teksture i površinskih značajki** (materijale s visokom koncentracijom defekata, koji često služe kao aktivna mjesta za katalitičke reakcije, povećavajući aktivnost).
- 6. Mogućnost funkcionalizacije površine** (tijekom pripreme/mljevenja moguće je istovremeno uvesti funkcionalne grupe ili provoditi kemijsku modifikaciju površine)

Nedostaci mehanokemijske sinteze:

- 1. Kontaminacija od posuda i kuglica** (materijali se troše i onečišćuju konačni proizvod)
- 2. Kontrola parametara procesa** (teško je reproducirati radne uvjete; konačni ishod ovisi o brojnim parametrima: vrsti mlina, brzini mljevenja, vremenu mljevenja, broju i veličini kuglica, omjeru kuglica i materijala, temperaturi unutar mlina)
- 3. Ograničenja u teksturi (morfologiji) čestica** (čestice pripremljene mehanokemijskom sintezom često imaju nepravilan oblik i široku raspodjelu veličina)
- 4. Uvećanje procesa** (metoda je izvrsna za primjenu u laboratoriju, ali prelazak na industrijsku proizvodnju velikih količina je izazovan; proizvodnja velikih količina katalizatora zahtijevala bi ogromne mlinove i veliku količinu energije za mljevenje)
- 5. Poteškoće u kontroli krajnje faze** (prekomjerno mljevenje može dovesti do nepoželjnih faznih prijelaza ili prevelike amorfizacije, što smanjuje katalitičku aktivnost).
- 6. Sigurnosni rizici** (pregrijavanje, eksplozivnost)

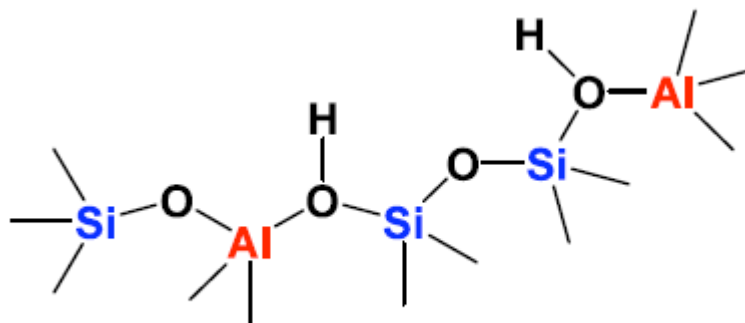
Nanošenje katalitički aktivne komponente na nosač

- ionska izmjena,
- impregnacija,
- graftiranje,
- 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*)

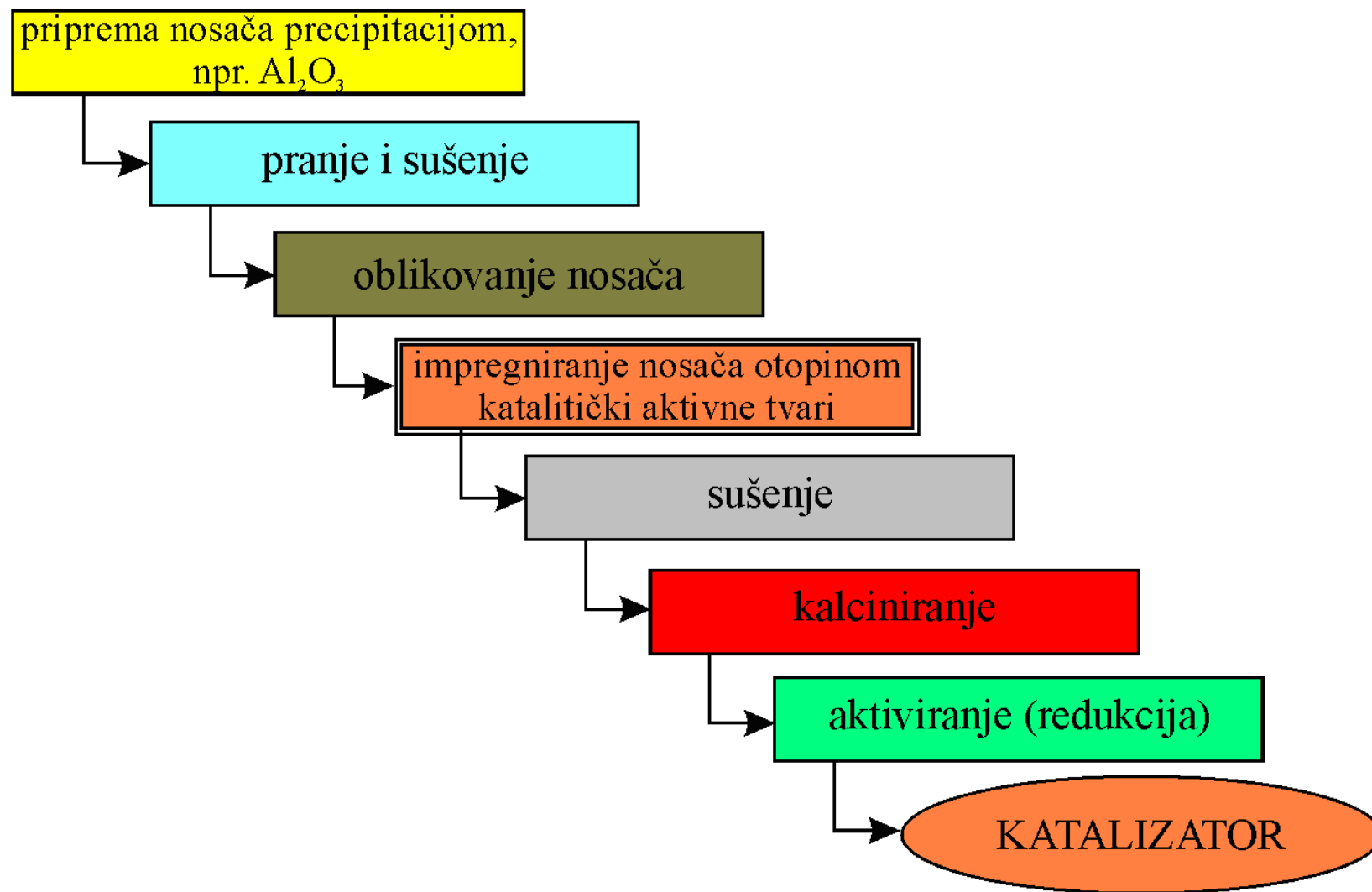
$$V_{\text{pora}} = V_{\text{otopine za impregnaciju}}$$

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

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

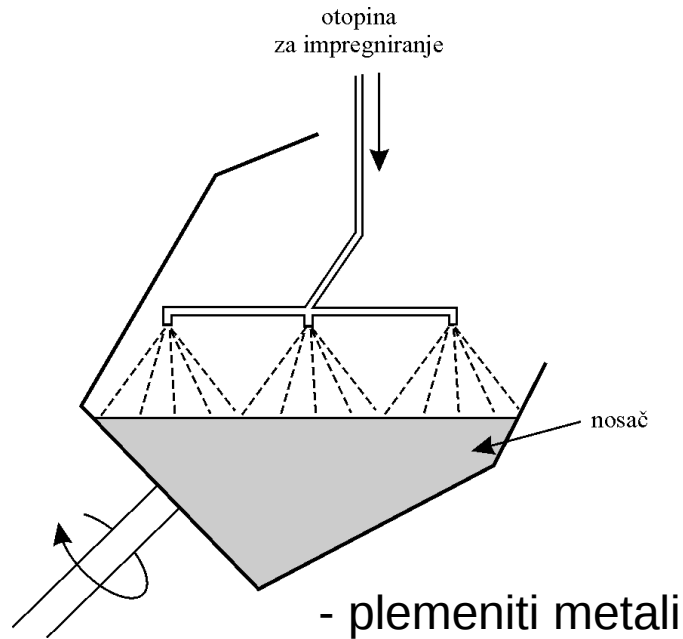
- pore nosača su u potpunosti ispunjene otopinom za impregniranje,
- pokretačka sila: koncentracijski gradijent,
- dugotrajan proces ako je slaba interakcija između prekursora i nosača

Impregnacija

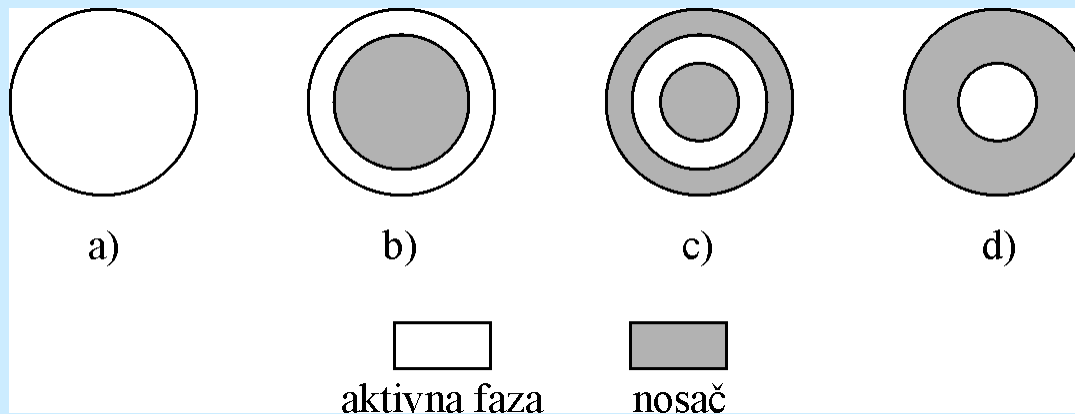
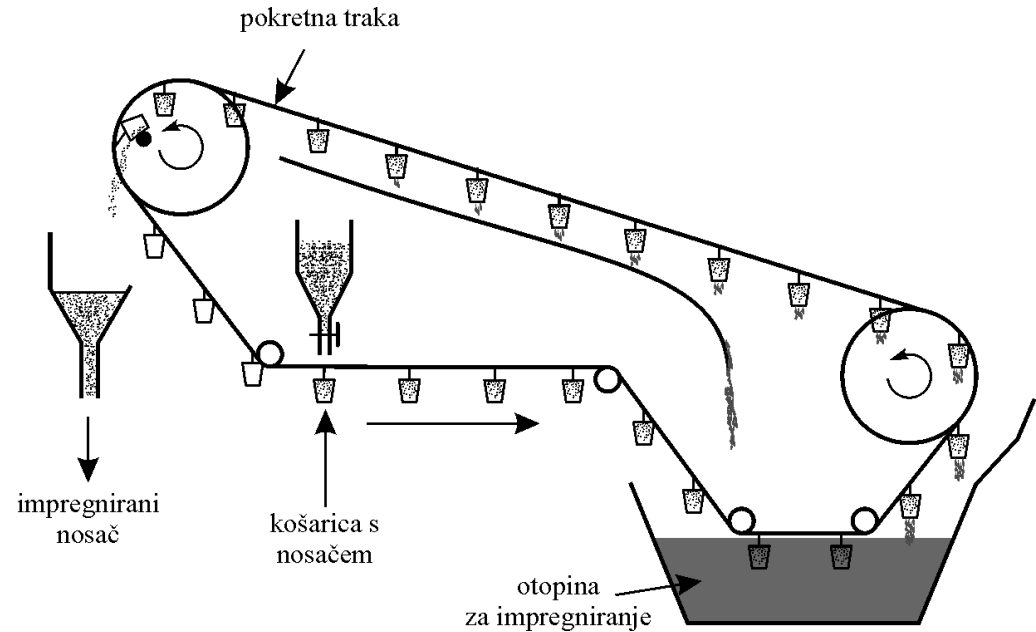


Priprema katalizatora impregnacijom – kad je potrebno na nosač nanijeti manje količine akt. komponente, npr. 1-20 tež. % (do maks. 50 %)

Impregnacija s raspršivanjem otopine za impregnaciju



Impregnacija s viškom otopine za impregnaciju

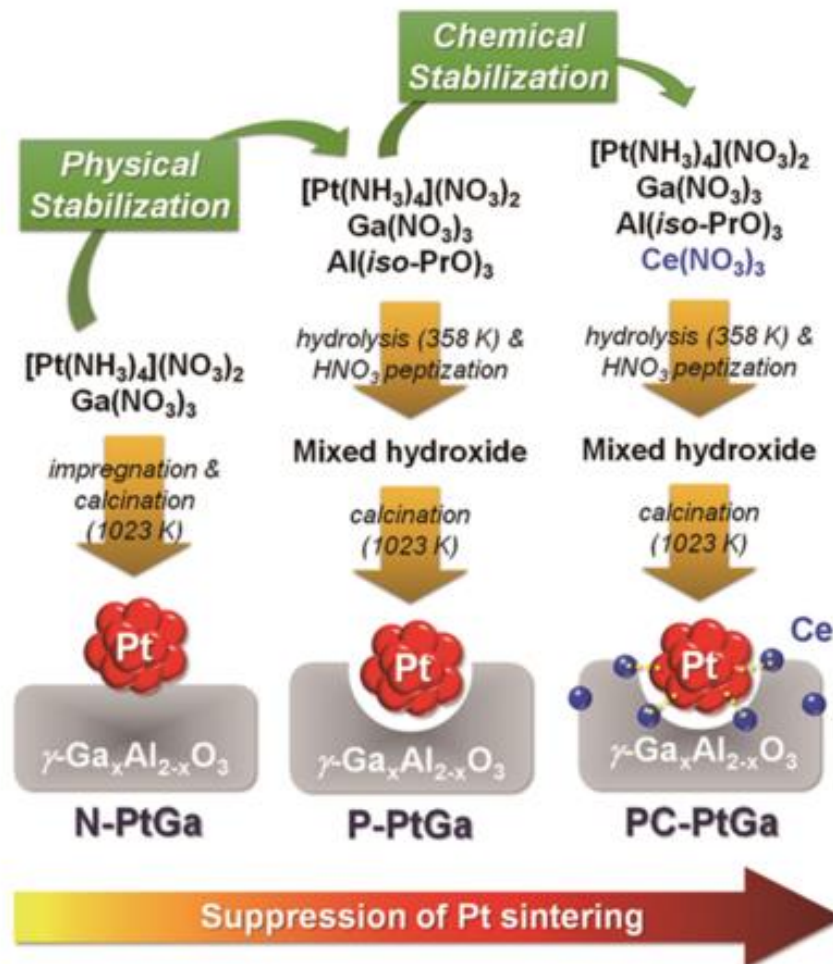


utjecaj na difuziju!

Različita raspodjela katalitički aktivne tvari po poprečnom presjeku zrna katalizatora

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

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

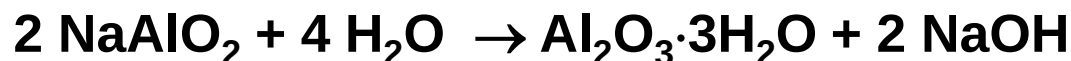
Raney-nikal, $S_A=100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$



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

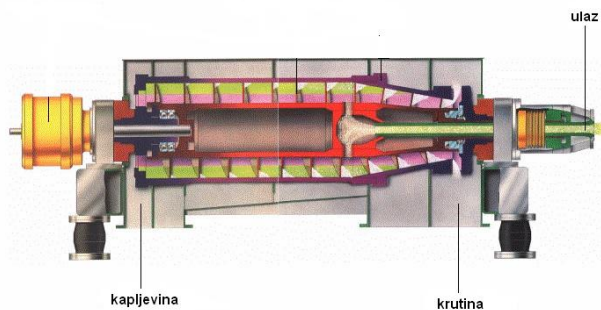


koji blokira pore u spužvastom metalu.

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

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



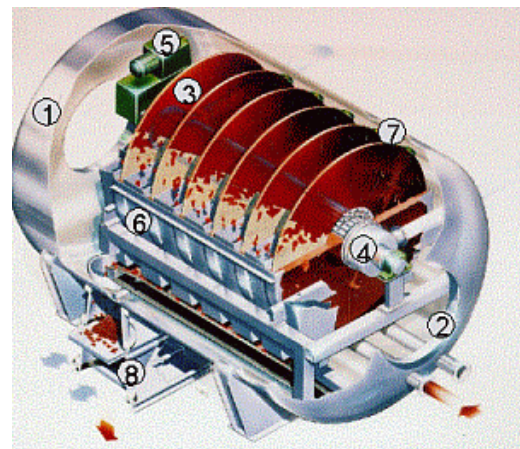
centrifuga



filtar-preša



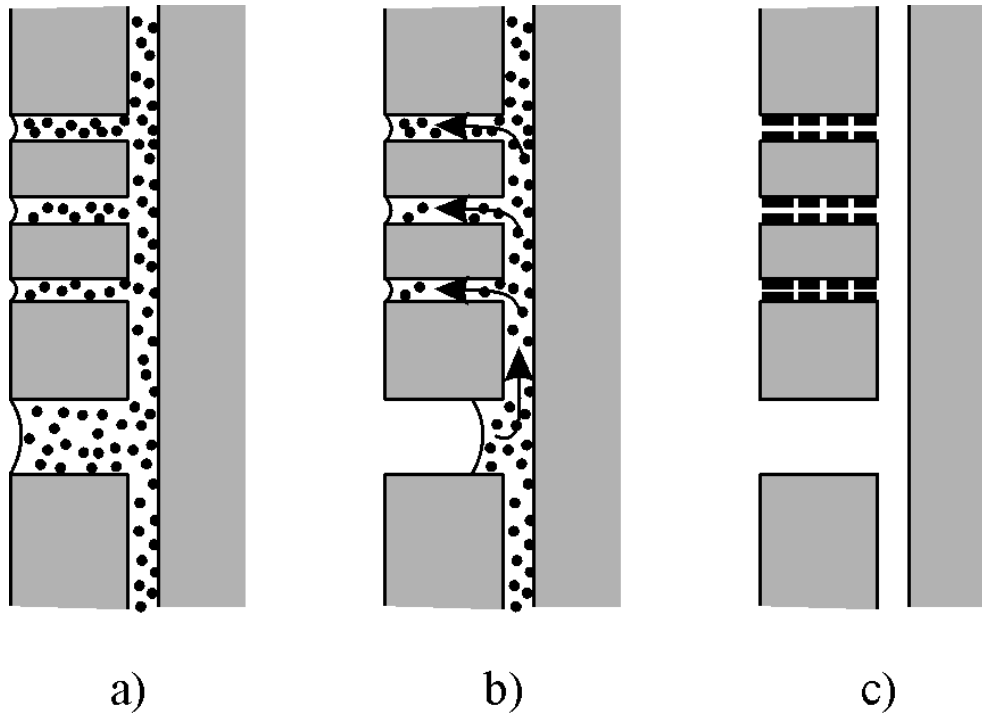
diskontinuirani vakuum filter



rotacijski kontinuirani filter

Sušenje

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



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



Peć sa pokretnom trakom



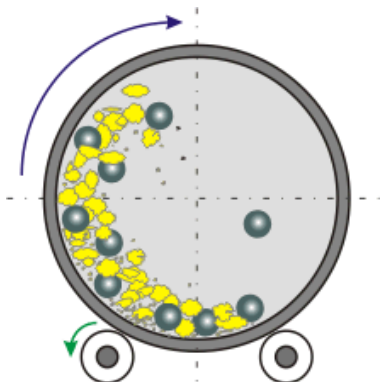
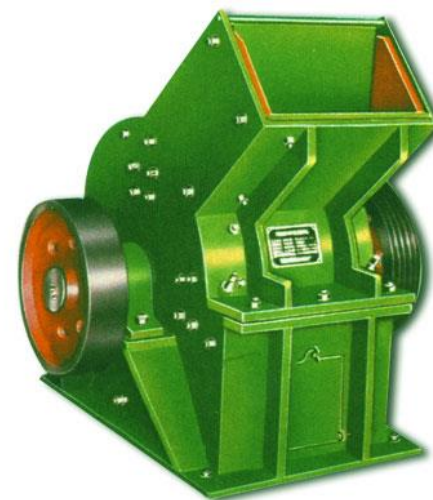
Rotacijske peći



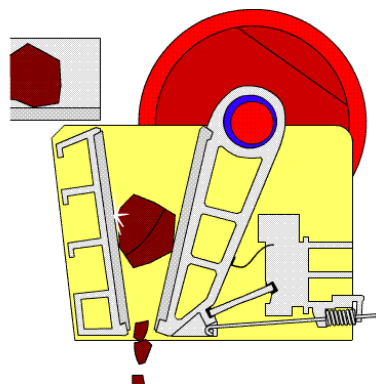
**Sušenje štrcanjem/
raspršivanjem**

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

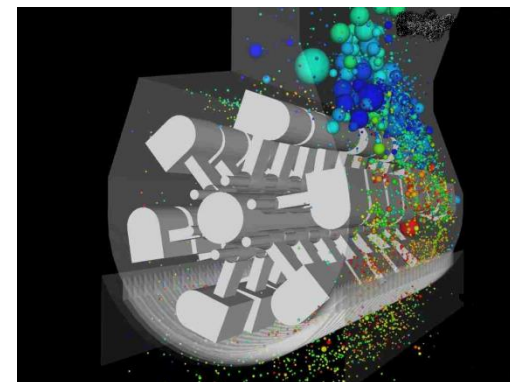
Mljevenje i sijanje – postupci pomoću kojih se proizvodi katalizator odabrane veličine zrna rabljenjem grubozrnatog materijala kao polazne sirovine



Kuglični mlin



Čeljusna drobilica

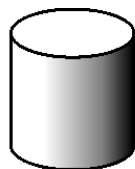


Mlin čekićar

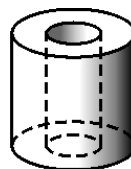
Sijanje se provodi pomoću vibracijskih sita.

Oblikovanje katalizatora

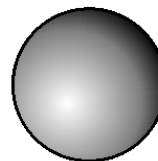
- za reakcije u kapljevinama (0,1-0,2 mm)
- za reakcije koje se provode u plinskoj fazi (1,5-10 mm), jer je brzina difuzije u kapljevinama neusporedivo manja
- ako se reakcija izvodi u reaktoru s uzvitlanim slojem katalizatora veličina zrna iznosi od 20 -300 μm



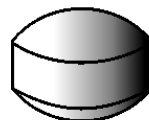
a)



b)



c)



d)



e)



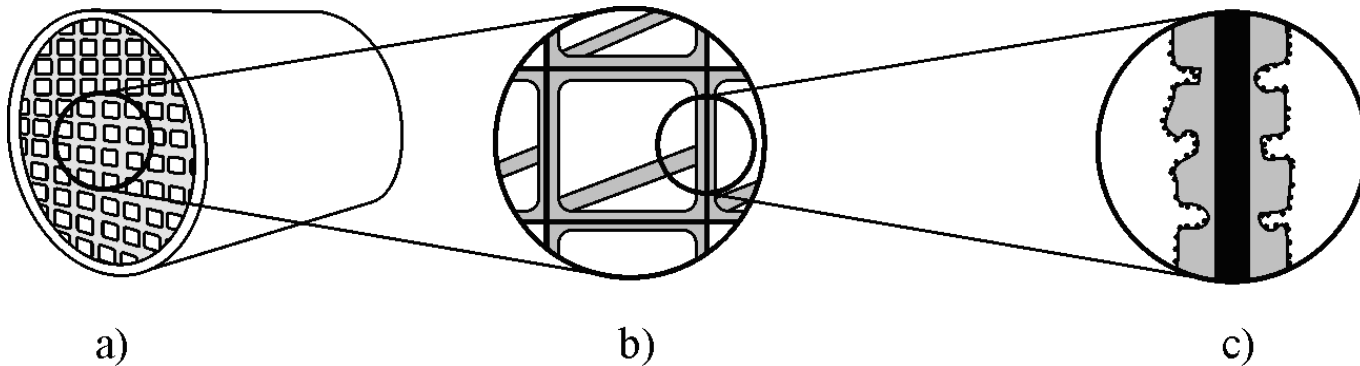
f)

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

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

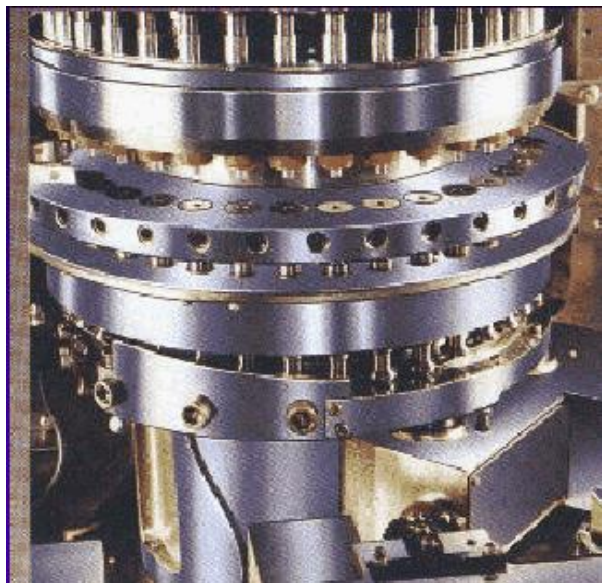
Monolitni katalizatori



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)

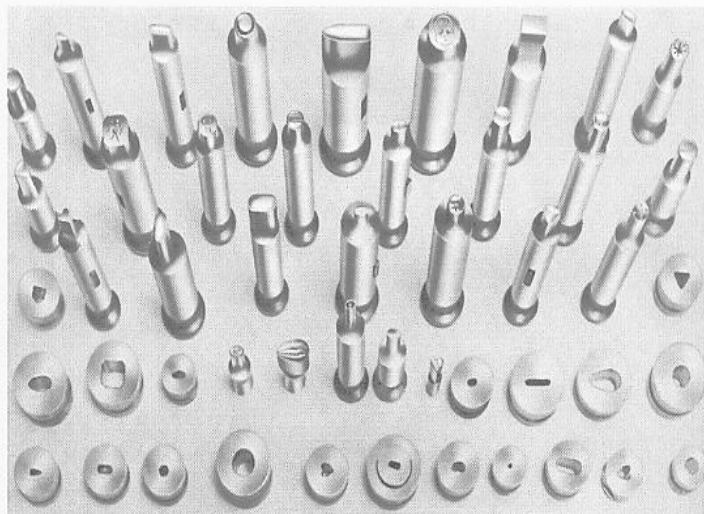


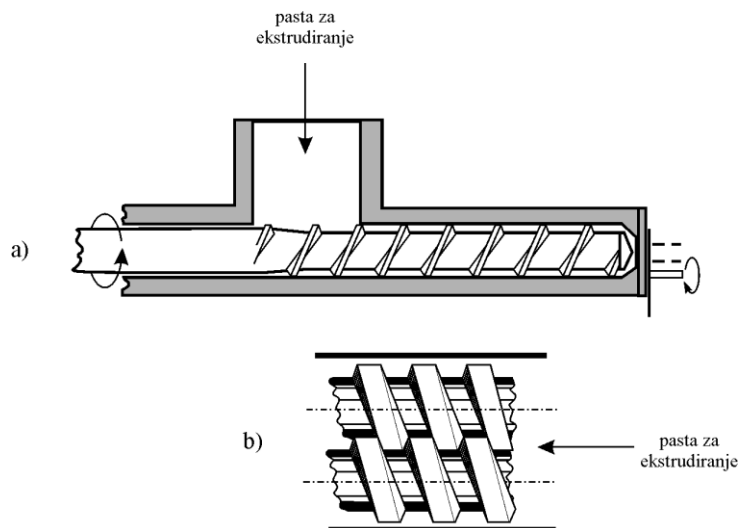
Fig. 7.23 Various punches and dies for the production of distinctive tablets (Courtesy of Stokes Equipment Division, Pennwalt Chemicals Corporation)

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**

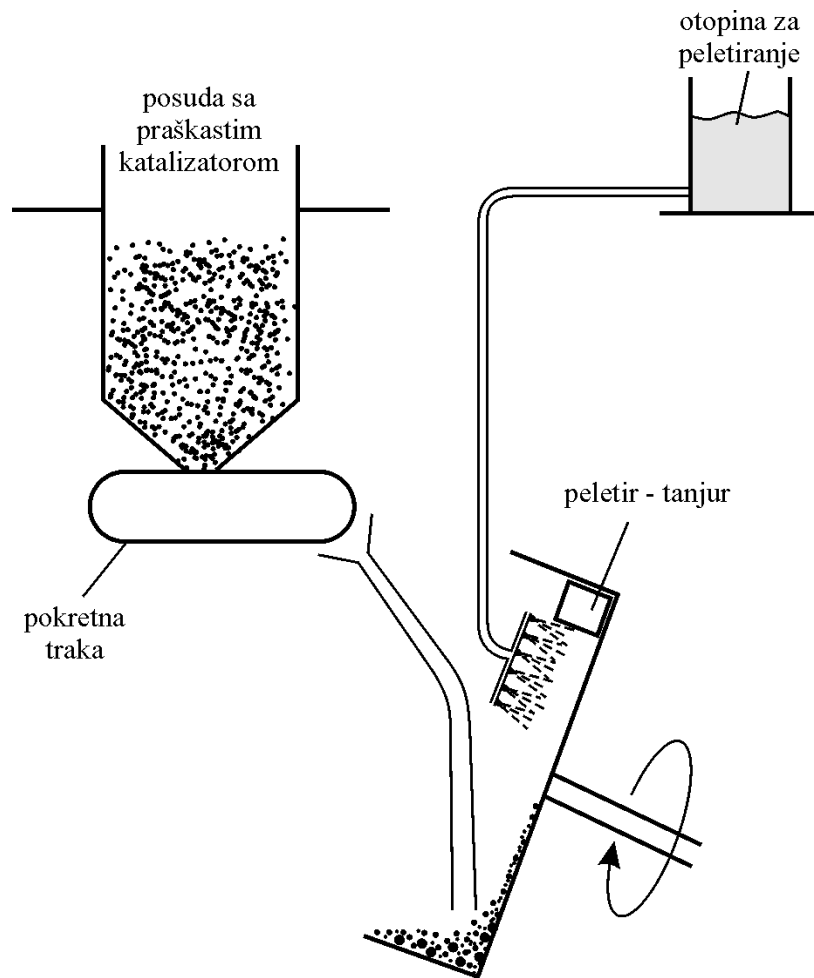
Kao pri tabletiranju i kod ekstrudiranja koriste se **razna maziva i sredstva za oblikovanje (škrob, alginat, kaolin i montmorilonit)**.

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

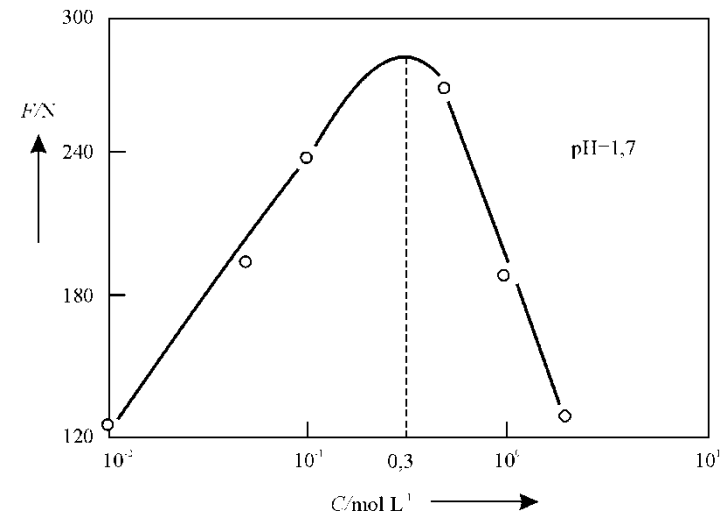
Parametri o kojima se mora voditi računa su:

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.

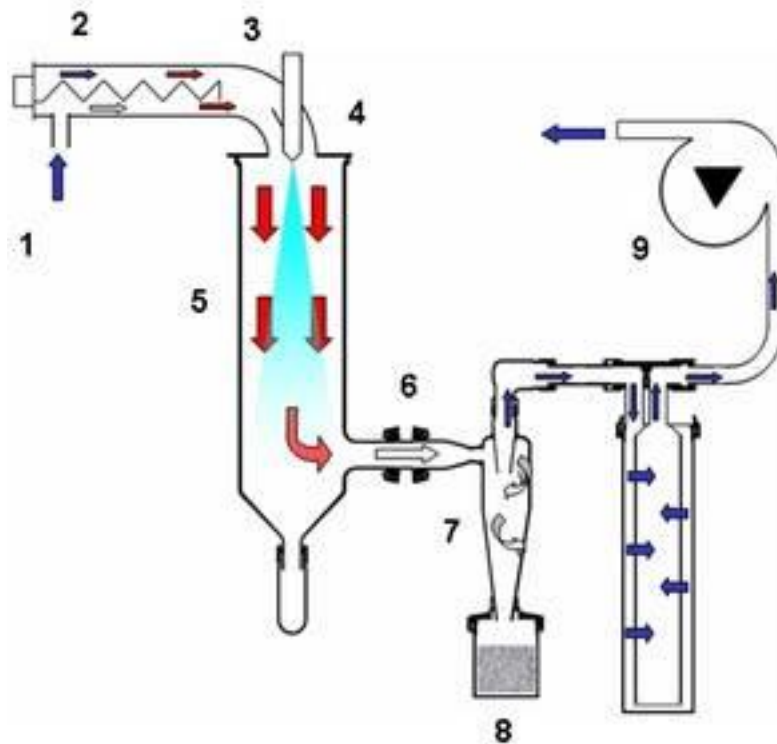
Sušenje raspršivanjem

- 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 mm,
- 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
atmosfera 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.