

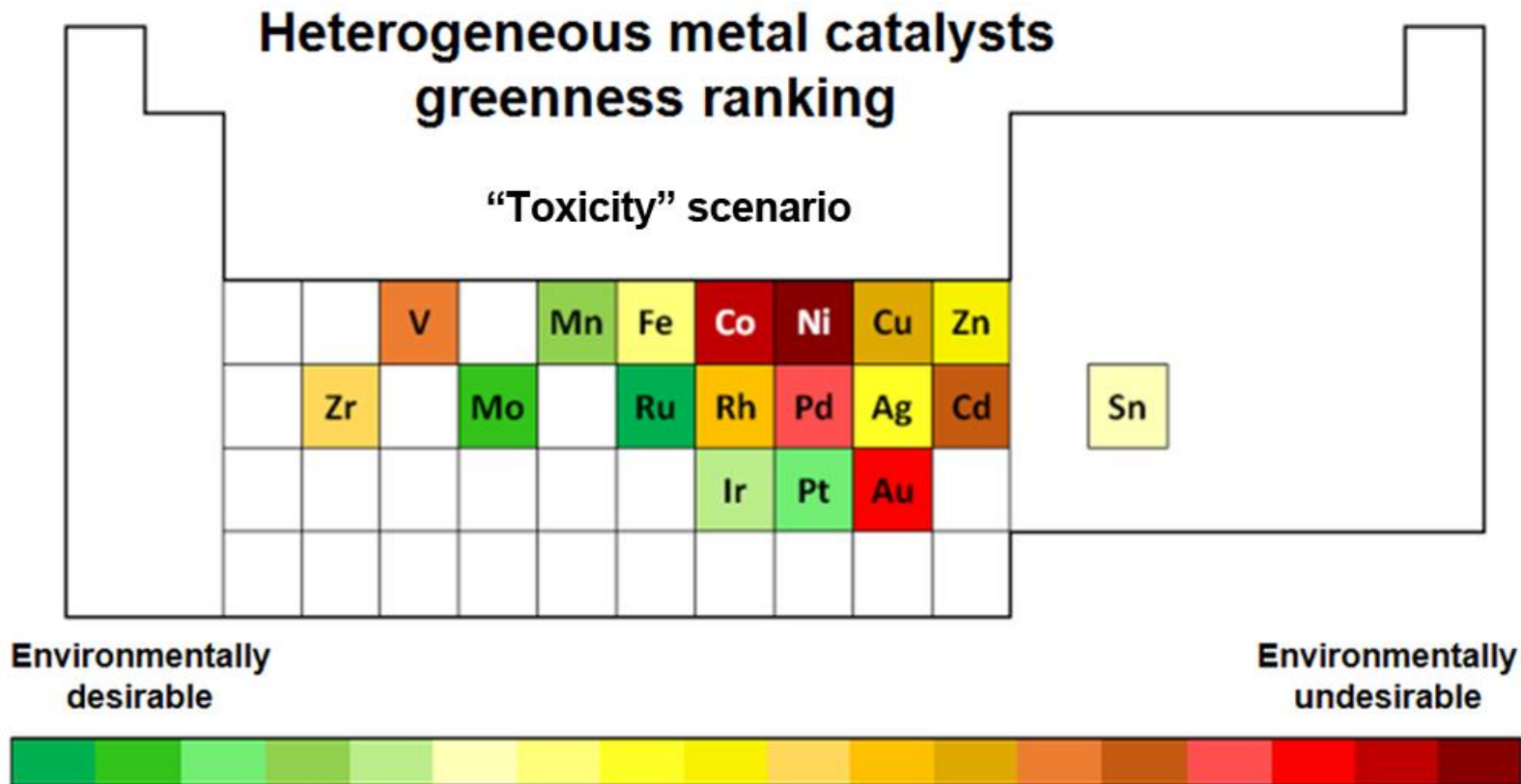
# 5. SASTAV I PRIPRAVA HETEROGENIH KATALIZATORA

# 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*)

# Odabir katalizatora – primjena principa „zelene kemije“

<https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>



**Izvor:** M. Bystrzanowska, P. Petkov, M. Tobiszewski, Ranking of Heterogeneous Catalysts Metals by Their Greenness, ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 18434–18443

# 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Ni/SiO<sub>2</sub>...

## Oksidi

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
zeoliti, gline...

## Sulfidi

CoS-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
WS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...

## Kloridi

CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Ionski izmjenjivači

Anionski  
Kationski

# Nosači katalizatora

- 99% mase katalizatora

Nosač	Specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Primjena
$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160 - 250	reakcije krekiranja
$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 10	selektivno hidriranje acetilena, selektivna oksidacija
SiO <sub>2</sub>	200 - 800	polimerizacije, hidriranja, oksidacije
Alumosilikati	180 - 1600	reakcije krekiranja, dehidriranja, izomerizacije
Aktivni ugljen	600 - 1800	selektivno hidriranje u proizvodnji finih kemikalija
TiO <sub>2</sub>	40 - 200	selektivna oksidacija o-ksilena do ftalnog anhidrida (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> )
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<sub>2</sub>O, NiO, ZnS, Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> itd.) – katalizatori za reakcije oksidacije, redukcije, dehidriranja, alkilacije (hidriranja)
- **izolatori:** stehiometrijski oksidi (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>/MgO, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub> do metana
- sinteza amonijaka
- oksidacija ugljikovodika, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, 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
- krekiranje
- 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;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promotor za Fe-kat.,. itd.)

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

**Promotori teksture** - 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
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (nosač i katalizator)	$\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , P, $\text{K}_2\text{O}$	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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 $\text{MoO}_3$
Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (niskotemperaturna konverzija)	ZnO	smanjuje sinteriranje Cu
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (sinteza amonijaka)	$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	donor elektrona, pospješuje disocijaciju $\text{N}_2$ , 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

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (2017 °C)

$\text{SiO}_2$  (1700 °C)

$\text{ZrO}_2$  (2687 °C)

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2435 °C)

$\text{CeO}_2$  (2600 °C)

$\text{MgO}$  (2802 °C)

$\text{TiO}_2$  (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

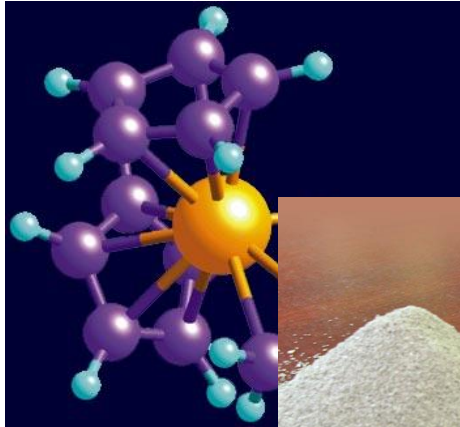
- primarni nosač + postupak nanošenja kat. akt. komp.

- precipitacija (koprecipitacija),

- impregnacija,

- legiranje i izluživanje,

- sušenje raspršivanjem  
(engl. spray drying)



- sušenje,

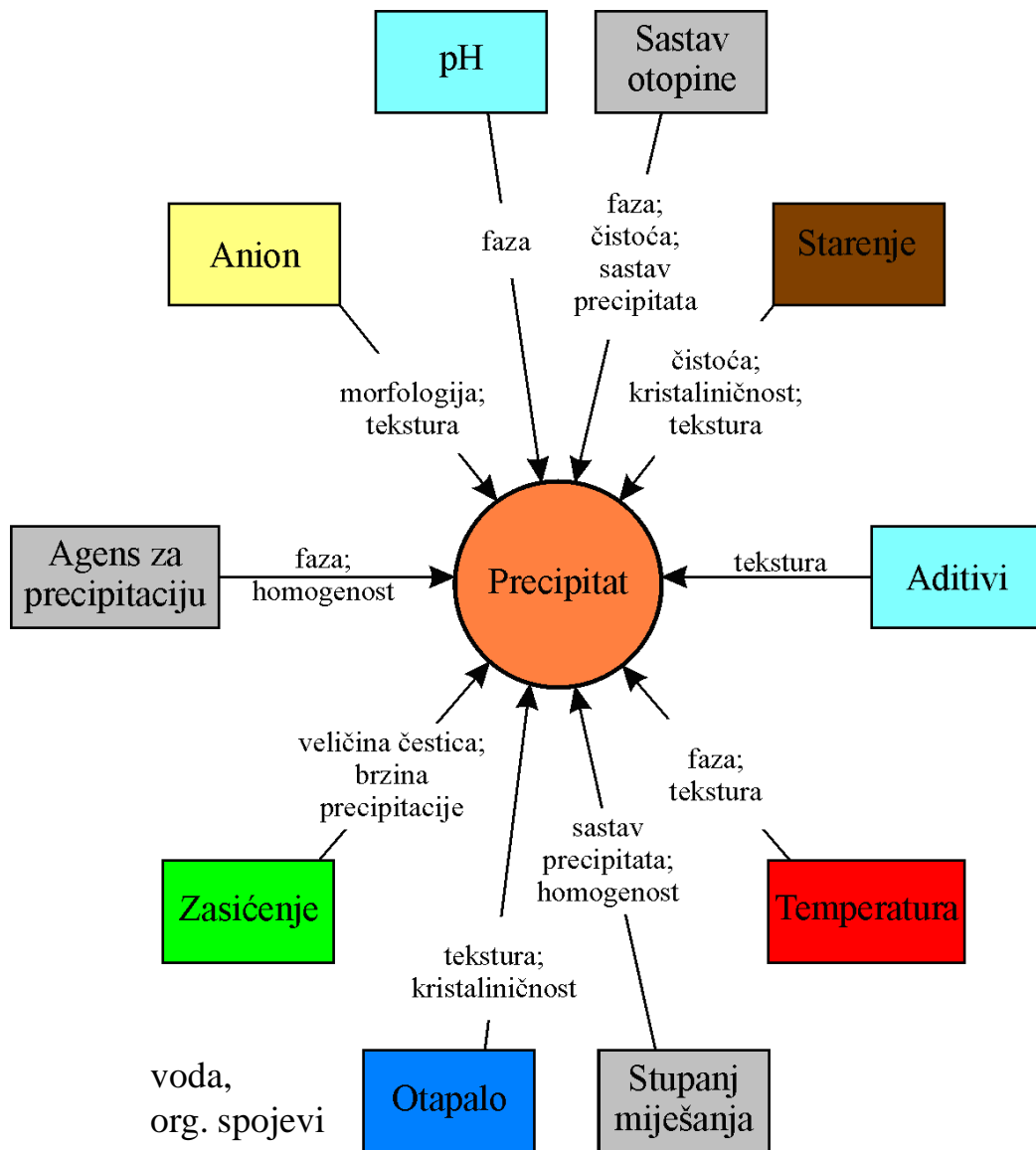
- kalciniranje,

- oblikovanje i

- aktiviranje

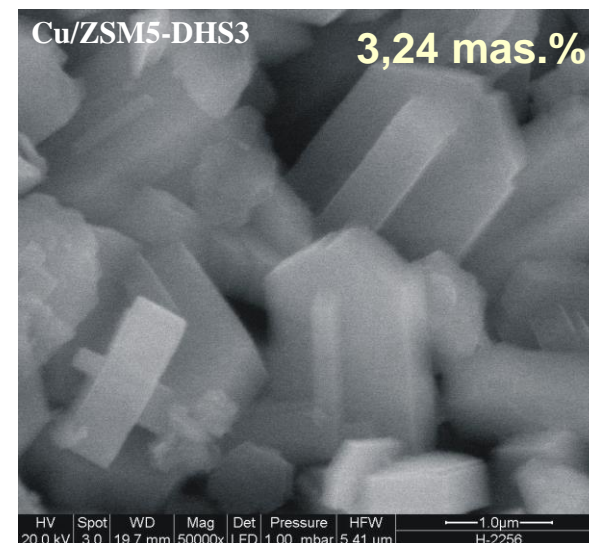
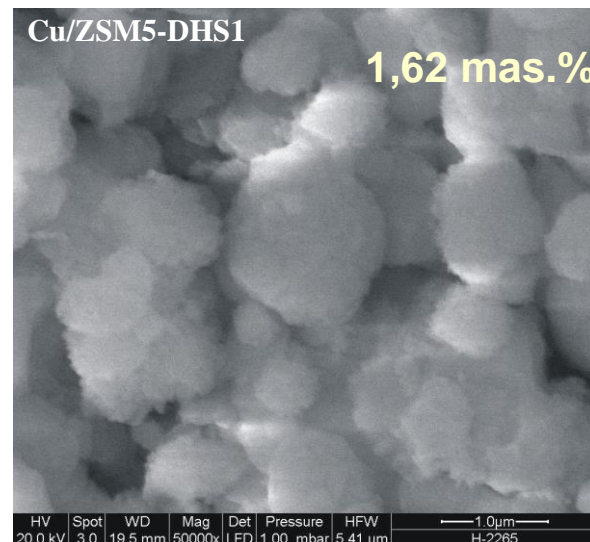
# Precipitacija i koprecipitacija

- priprema nosača i metalnih oksida



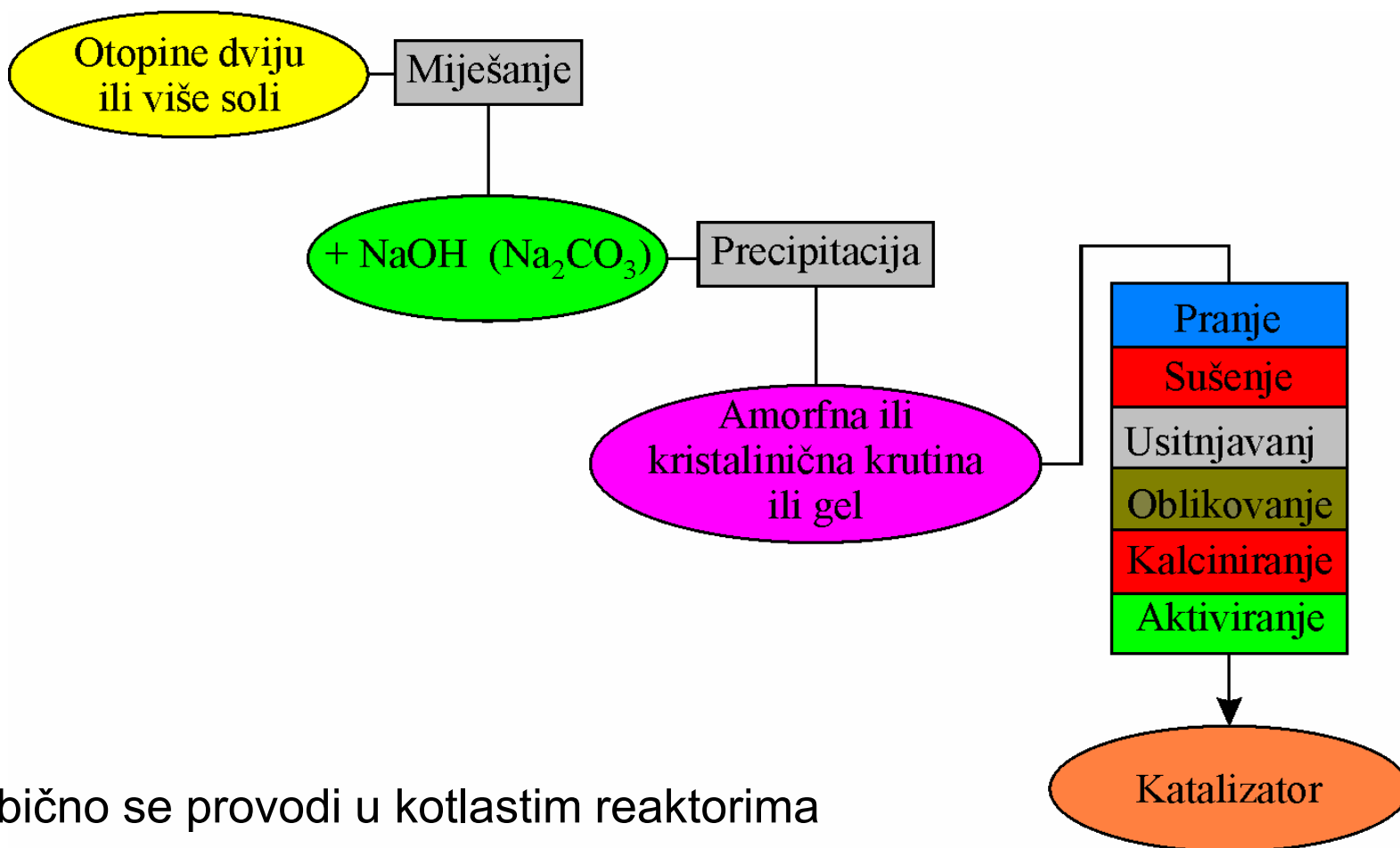
Parametri o kojima zavise svojstva precipitata

Utjecaj konc. Cu na teksturu zeolita



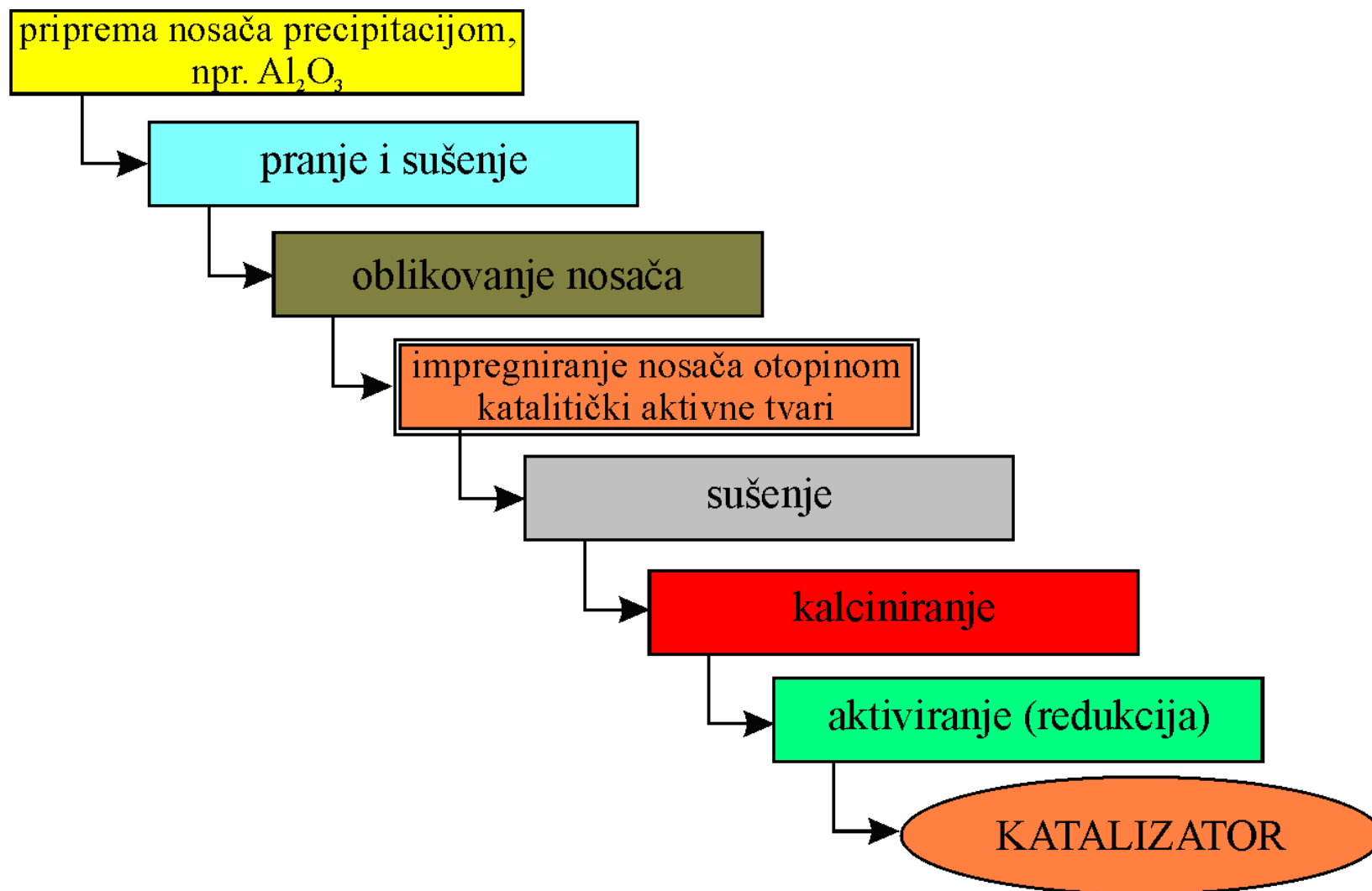
$$d_{\text{kristalita}} = 3-15 \text{ nm}$$
$$S = 50-200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

# Precipitacija i koprecipitacija



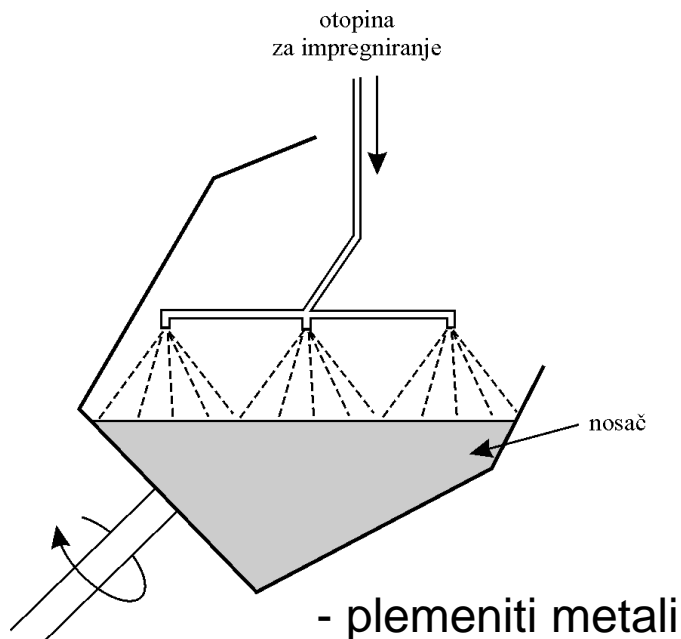
- obično se provodi u kotlastim reaktorima

# Impregnacija

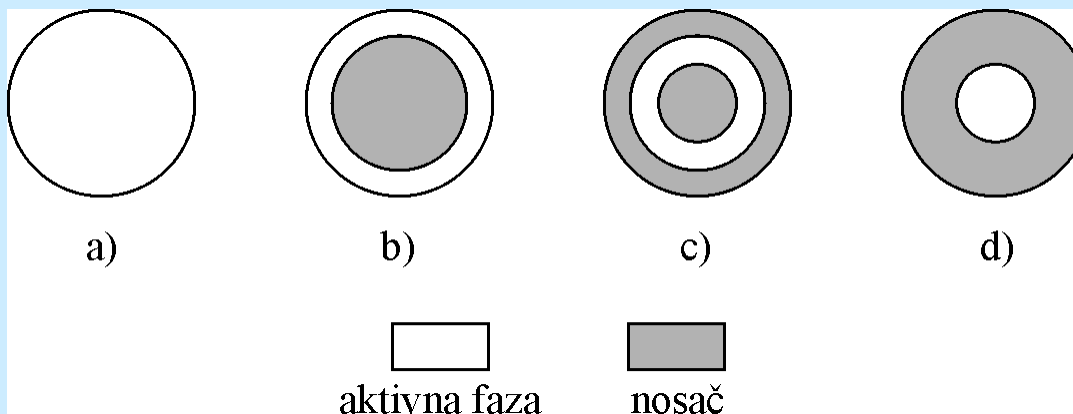
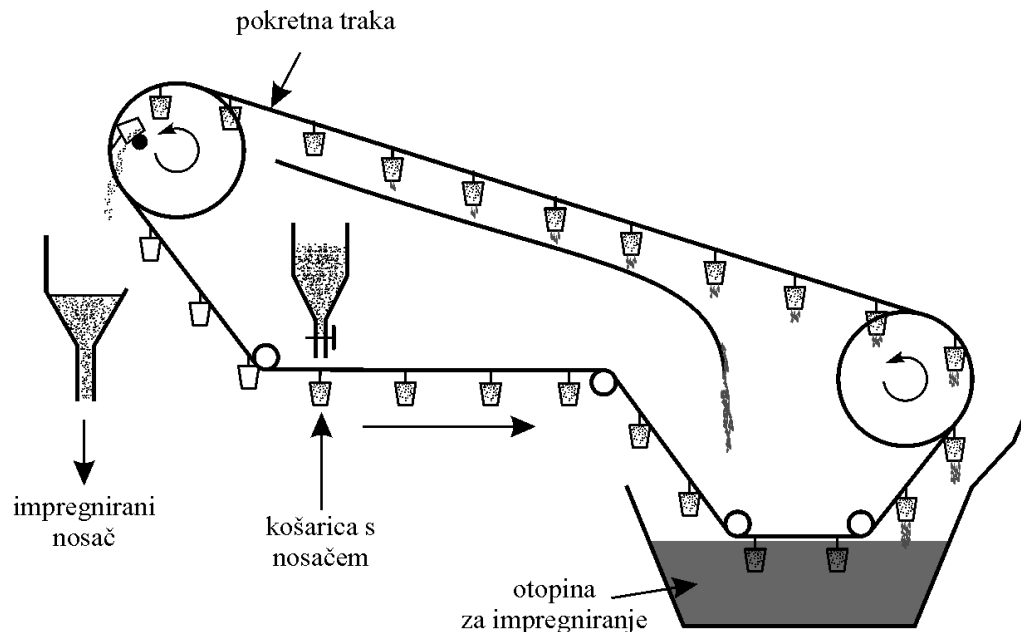


**Priprema katalizatora impregnacijom** – kad je potrebno na nosač nanijeti manje količine akt. komponente, npr. 1-20 tež. % (do maks. 50 %)

## Impregnacija s raspršivanjem otopine za impregnaciju



## Impregnacija s viškom otopine za impregnaciju



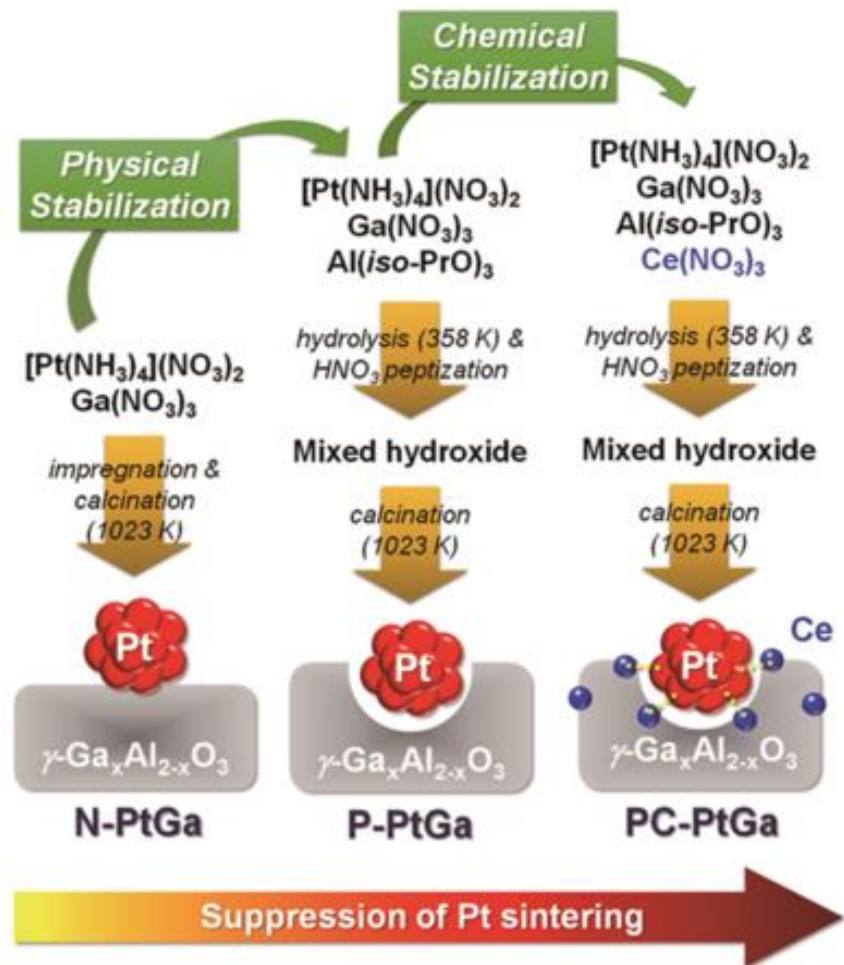
utjecaj na difuziju!

Različita raspodjela katalitički aktivne tvari po poprečnom presjeku zrna katalizatora



## Primjer – Optimiranje 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator za dehidrogeniranje alkana (npr. propana) - potrebna velika toplinska stabilnost u redukcijskim i oksidacijskim uvjetima (česta regeneracija)

3 wt % Ga/ γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇒ aktivni centri za aktivaciju C-H;  
0,1 wt % Pt ⇒ omogućava rekombinaciju H atoma i nastajanje H<sub>2</sub>

### Fizička stabilizacija:

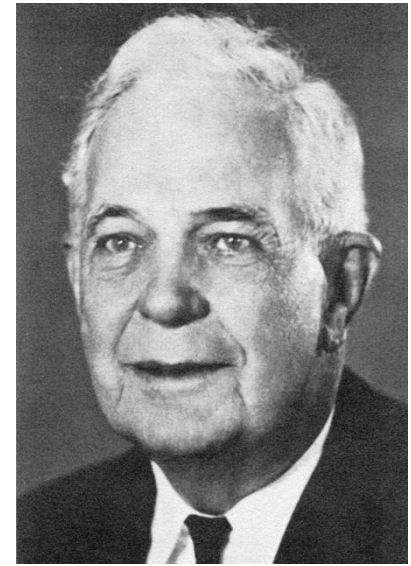
Pt se uvodi izravno tijekom sinteze nosača (γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sol-gel metodom ⇒ povećanje međukontakta između Pt i nosača

### 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

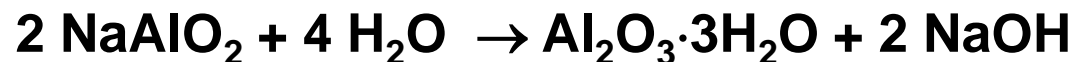
*Raney-nikal,  $S_A=100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$*



otapanje Al u vodenoj otopini NaOH

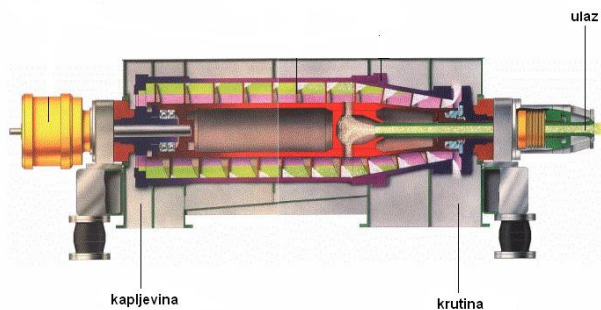


da bi nastao **natrijev aluminat ( $\text{NaAlO}_2$ )** potrebno je reakciju provoditi sa suviškom NaOH visoke konc. (20-40 tež.%) kako bi se izbjeglo stvaranje netopivog bajerita



koji blokira pore u spužvastom metalu.

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



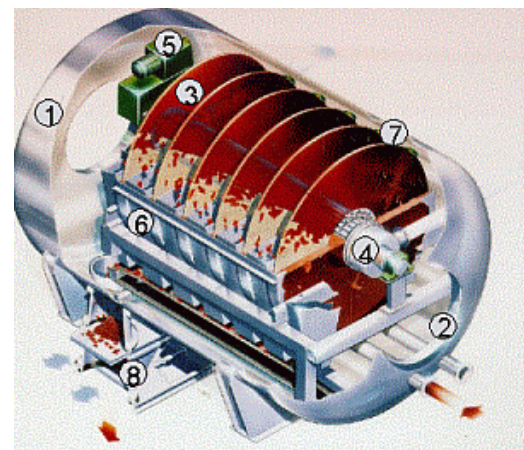
centrifuga



diskontinuirani vakuum filter



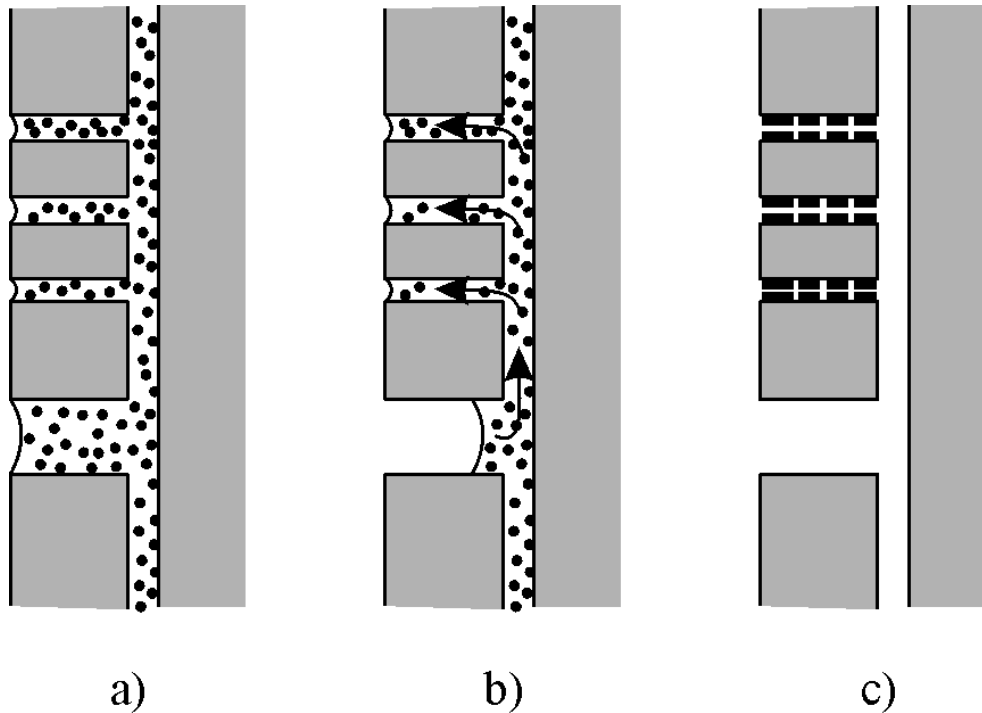
filtrar-preša



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:**

- pore ispunjene otopinom za impregnaciju,
- djelomično izdvojena otopina,
- 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**

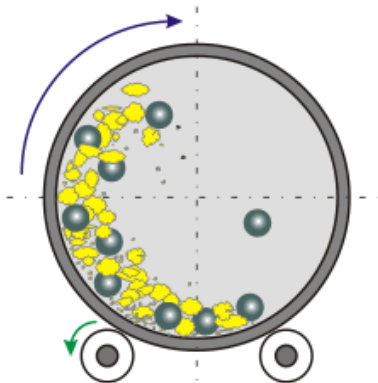
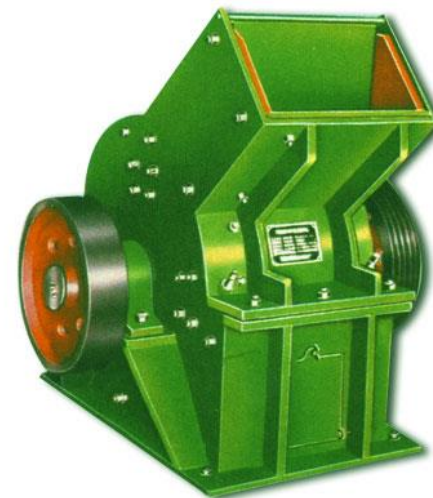
$d = 20-150 \mu\text{m}$

## Alternativne metode sušenja

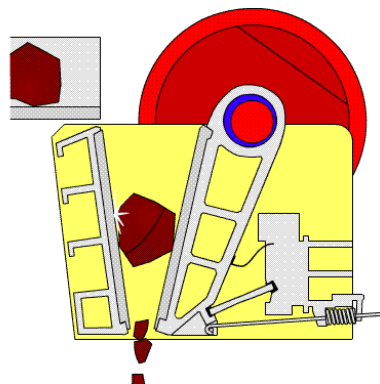
### *Sušenje zamrzavanjem (engl. freeze-drying)*

- prekursor se zamrzava nakon provedene impregnacije, nakon čega u kasnijim stupnjevima slijedi sublimacija otapala pri sniženoj temperaturi i tlaku
- sušenje zamrzavanjem ponekad rezultira homogenijom raspodjelom aktivnih komponenti nakon sušenja u odnosu na karakteristične raspodjele koje se dobivaju konvencionalnim postupcima sušenja
- metoda je nešto složenija i zahtijeva pažljivije vođenje procesa

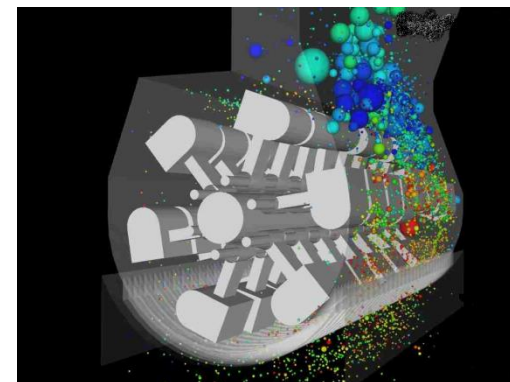
**Mljevenje i sisanje** – postupci pomoću kojih se proizvodi katalizator odabrane veličine zrna rabljenjem grubozrnatog materijala kao polazne sirovine



**Kuglični mlin**



**Čeljusna drobilica**



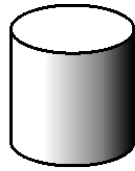
**Mlin čekićar**

**Sisanje se provodi pomoću vibracijskih sita.**

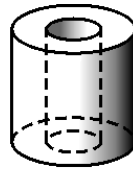


# Oblikovanje

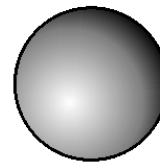
- za reakcije u kapljevinama (0,1-0,2 mm)
- za reakcije koje se provode u plinskoj fazi (1,5-10 mm), jer je brzina difuzije u kapljevinama neusporedivo manja
- ako se reakcija izvodi u reaktoru s uzvitlanim slojem katalizatora veličina zrna iznosi od 20 -300  $\mu\text{m}$



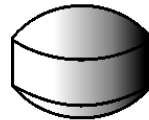
a)



b)



c)



d)



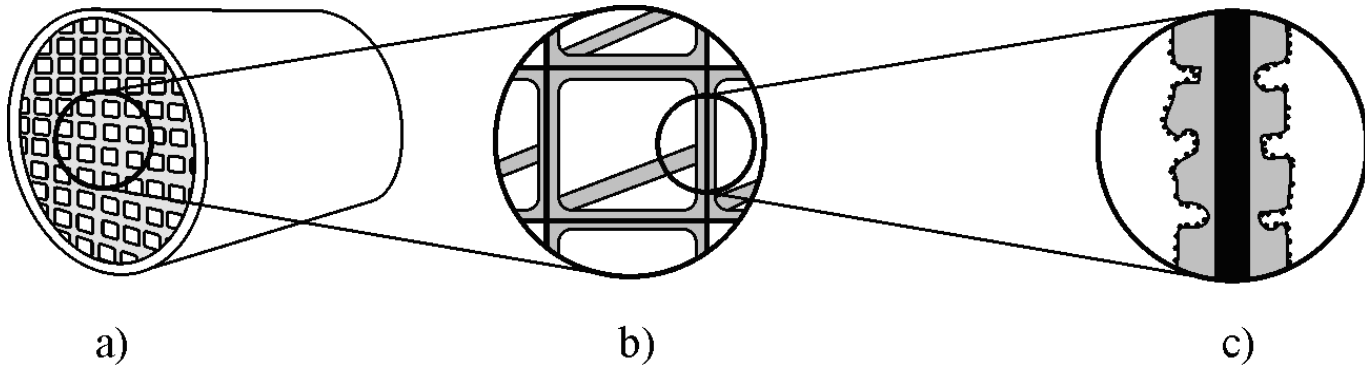
e)



f)

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

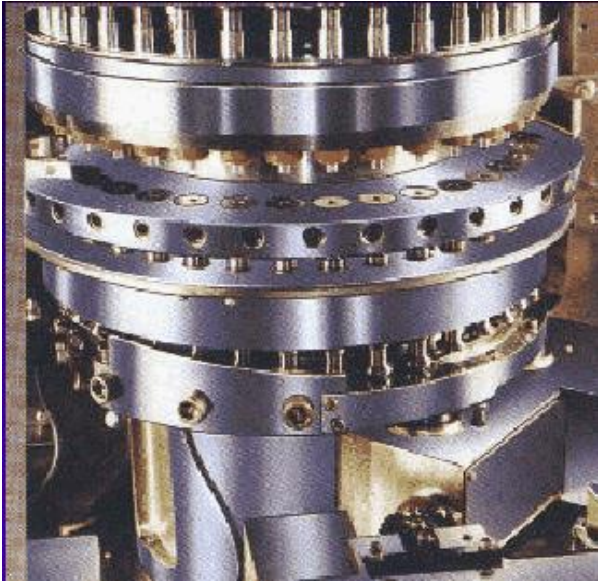
# Monolitni katalizatori



## 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	raspršivanje	-	20-300 $\mu$ m	uzvitlani sloj
			75-200 $\mu$ m	suspenzijski sloj

**Tabletiranje** - sabijanje praška u kalupe različitog 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)

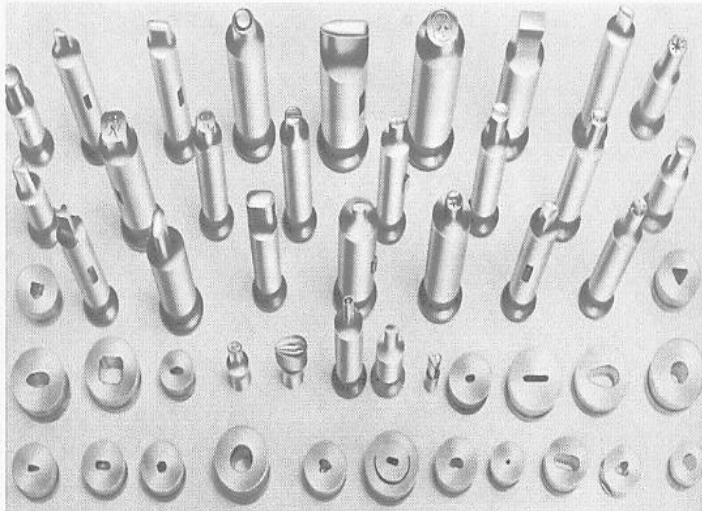


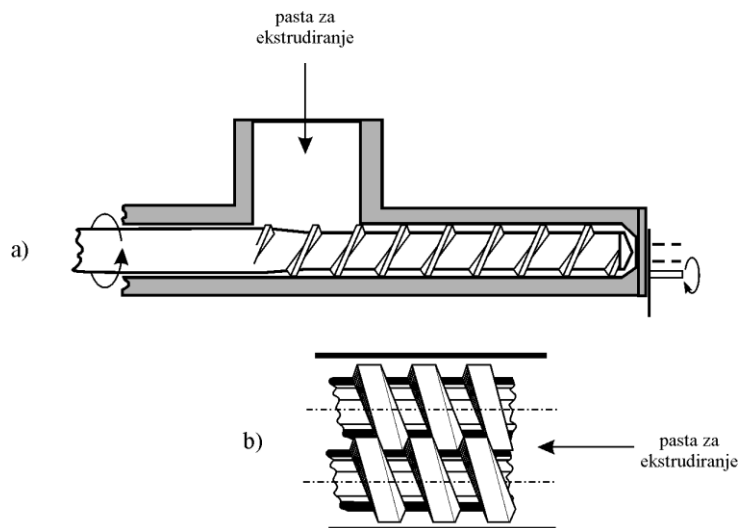
Fig. 7.23 Various Stokes punches and dies for the production of distinctive tablets. (Courtesy of Stokes Equipment Division, Parke-Davis Chemical Corporation)

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

- dobro svojstvo tečenja da se osigura uspješno punjenje kalupa
- 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.

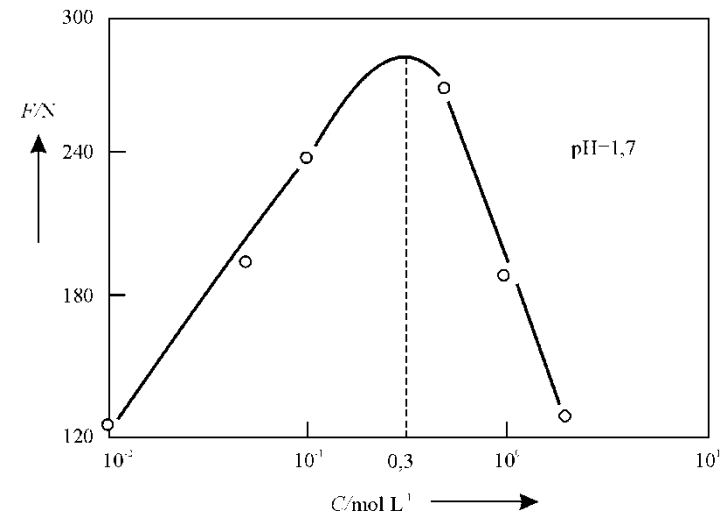
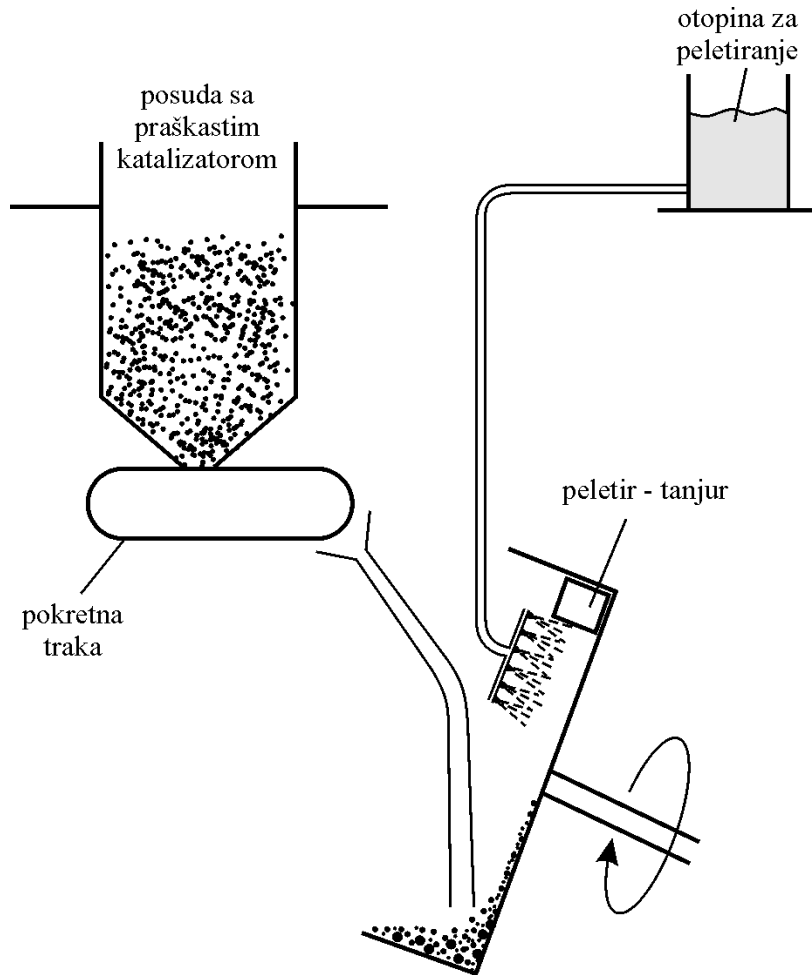
**Parametri o kojima se mora voditi računa su:**

viskoznost i homogenost paste, temperatura, pH i sadržaj vode.

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



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



Utjecaj konc. Al-formijata na čvrstoću AlOOH (boemit)

## Uvjeti prilikom peletiranja koji utječu na svojstva produkta:

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



**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.

## Tehnike nanošenja katalitičkih slojeva na odgovarajući nosač

- **Izbor tehnike** zavisi o kemijskom sastavu nosača (keramički, metalni i sl.), izvedbi nosača (jednostavne geometrije ili strukturirani nosači) i području primjene i dr. čimbenicima
- Često je potrebna odgovarajuća **predobrada nosača** prije nanošenja katalitički aktivne komponente (kemijska obrada, anodizacija, pjeskarenje, toplinska obrada i sl.)

### Najčešće primjenjivane metode nanošenja kat. sloja:

- impregnacija, sol-gel, precipitacija/koprecipitacija; *in-situ* kristalizacija, metoda uranjanja, metoda nanošenja vrtnjom (engl. spin coating), elektroplatiniranje ili elektrodepozicija i sl.

### Ostale napredne tehnike:

- elektroforetsko taloženje (EPD)
- elektrokemijsko taloženje i metaliziranje
- tehnika kemijskog taloženja iz parne faze
- fizičko taloženje pare (PVD)
- pulsno lasersko taloženje (PLD)
- itd, itd.

## Elektroforetsko taloženje (EPD)

- koloidni proces u kojem se električno polje istosmjjerne struje (DC) primjenjuje na stabilnu suspenziju nabijenih čestica pri čemu dolazi do njihovog privlačenja na suprotno nabijenu elektrodu.
- jedna elektroda (katoda) sastoji se od odgovarajućeg nosača, a anoda je aluminijska folija ili nehrđajući čelik.

## Elektrokemijsko taloženje i metaliziranje

- zasniva se na primjeni ionskih otopina.
- ovom metodom se proizvodi sloj, obično metalni, na odgovarajućoj površini djelovanjem električne struje.
- taloženje metalnog sloja na podlogu postiže se negativnim nabijanjem podloge (katoda) i uranjanjem u otopinu koja sadrži sol metala koji se taloži.
- nabijeni metalni ioni iz otopine dolaze do negativno nabijene podloge koja daje elektrone za redukciju pozitivno nabijenih iona u metalni oblik.

## Tehnika kemijskog taloženja iz parne faze

- zahtijeva upotrebu kemijskih prekursora željenog materijala koji se želi istaložiti
- kemijski prekursor može biti isti kao kod sol-gel metoda (npr. aluminijev alkoksid), ali nije potrebno otapalo.

## Fizičko taloženje pare (PVD)

- uključuje mehaničku metodu (katodno raspršivanje) i toplinske metode (isparavanje i isparavanje elektronskim snopom).
- oprema potrebna za takve metode taloženja dostupna je kod proizvođača mikroelektronike i često se odnosi na silikonske premaze.

## Pulsno lasersko taloženje (PLD)

- laser se koristi za ablaciju čestica sa ciljanog materijala u komori za taloženje pod sniženim tlakom i pri povišenoj temperaturi.
- broj laserskih impulsa izravno je povezan s debljinom filma koji se želi nanijeti na odgovarajuću podlogu (npr.  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  može se deponirati ovom tehnikom pri  $500^\circ\text{C}$  na nosač od silicija i kvarcnog stakla prilikom pripreme fotokatalizatora).