



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΙ**

**Δρ. Νικόλαος Χαρισίου**

**Επικ. Καθηγητής τμ. Χημικών Μηχανικών**

**[ncharisiou@uowm.gr](mailto:ncharisiou@uowm.gr)**



# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ



# Μάθημα 2<sup>ο</sup>



## ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες πρέπει να έχουν τη *σωστή υφή, αντοχή στην τριβή και σχήμα για την εφαρμογή τους*. Οι καταλύτες μπορούν να διακριθούν σε τρεις τύπους:

- (α) Καταλύτες μεταλλικών οξειδίων
- (β) Εμποτισμένοι καταλύτες σε προσχηματισμένα υποστρώματα και
- (γ) Μικτοί καταλύτες.

Μια τυπική βιομηχανική λειτουργία για την παρασκευή καταλυτών μπορεί να περιλαμβάνει μεταξύ άλλων:

- Καθίζηση ή άλλη διαδικασία σύνθεσης (π.χ. sol-gel, υδρόλυση φλόγας, εναπόθεση ατμών)
- Υδροθερμικός μετασχηματισμός
- Απόχυση, διήθηση, φυγοκέντρωση
- Πλύσιμο
- Σύνθλιψη και άλεση
- Εργασίες σχηματισμού και / ή διαμόρφωσης
- Πύρωση
- Εμποτισμός
- Ανάμιξη
- Ενεργοποίηση, αναγωγή κ.α.





## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

*Τα οξείδια χρησιμοποιούνται εκτενώς σε καταλυτικές διεργασίες είτε ως καταλύτες, υποστρώματα είτε ως πρόδρομες ενώσεις ενεργών καταλυτών.*

Τα **απλά οξείδια** συνήθως δεν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, αλλά συχνά **χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα**. Ωστόσο, ορισμένα μεμονωμένα οξείδια, π.χ. τα  $MgO$ ,  $CeO_2$  και  $\gamma-Al_2O_3$ , έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες καθώς και ως υποστρώματα.

Τα οξείδια μπορούν να παρασκευαστούν με μια ποικιλία μεθόδων, όπως:

- Οξείδωση του μετάλλου
- Θερμική αποσύνθεση νιτρικών, ανθρακικών, βασικών ανθρακικών, υδροξειδίων
- Καθίζηση πρόδρομων ενώσεων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι:

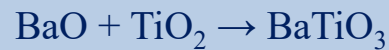
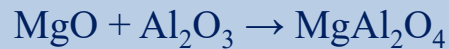
- Αντίδραση σε στερεή φάση (solid-state synthesis)
- Καταβύθιση/ συν-καταβύθιση (co-precipitation)
- Μέθοδος sol-gel
- Διαλυτοθερμική σύνθεση
- Υδρόλυση φλόγας κ.α.



## ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΗ ΦΑΣΗ (SOLID-STATE SYNTHESIS)

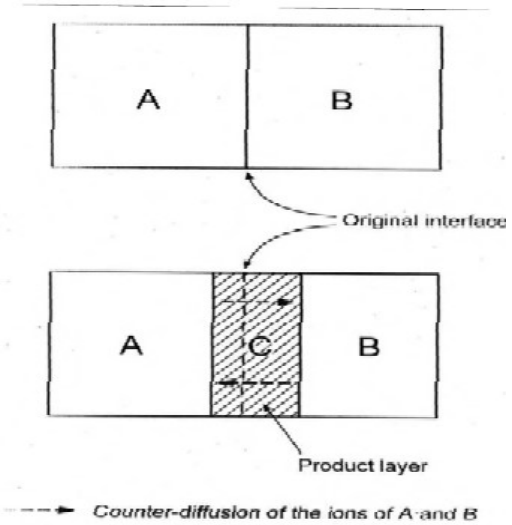
Η μέθοδος αυτή **απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες ώστε να καταστεί θερμοδυναμικά επιτρεπτός ο σχηματισμός της μικτής φάσης**. Χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της απλότητάς της και της εύκολης διαθεσιμότητας των πρόδρομων ενώσεων των οξειδίων.

Ως παραδείγματα παρασκευής μικτών οξειδίων μέσω αντίδρασης σε στερεή κατάσταση είναι η παρασκευή  $MgAl_2O_4$  από  $MgO$  και  $Al_2O_3$ ,  $BaTiO_3$  από  $BaO$  και  $TiO_2$  και  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (υπεραγωγός σε υψηλή θερμοκρασία) από  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  και  $CuO$ :



Ωστόσο, η μέθοδος αυτή έχει ορισμένα μειονεκτήματα, όπως:

- Αναγκαία χρήση υψηλών θερμοκρασιών.
- Αργή κινητική κρυστάλλωσης της νέας φάσης και διάχυσης των αντιδρώντων.
- Σχηματισμός ανεπιθύμητων κρυσταλλικών φάσεων.
- Περιορισμένη δυνατότητα παρακολούθησης της αντίδρασης *in situ*.



Έστω 2 κρυσταλλικά οξείδια A και B που βρίσκονται σε επαφή. Με την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών, αρχίζει ο σχηματισμός της μικτής φάσης C στη διεπιφάνεια των 2 στερεών. Όταν η στοιβάδα του προϊόντος C αποκτήσει ένα ορισμένο πάχος, τότε η αντίδραση προχωράει μέσω της διάχυσης των αντιδρώντων των στερεών A και B διαμέσου της νεοσχηματιζόμενης στοιβάδας C. **Η ταχύτητα της αντίδρασης πλέον καθορίζεται από τη διάχυση αυτών των ενώσεων και όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.** Κατά κανόνα, **τα 2/3 της θερμοκρασίας τήξης των οξειδίων είναι επαρκής θερμοκρασία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.**





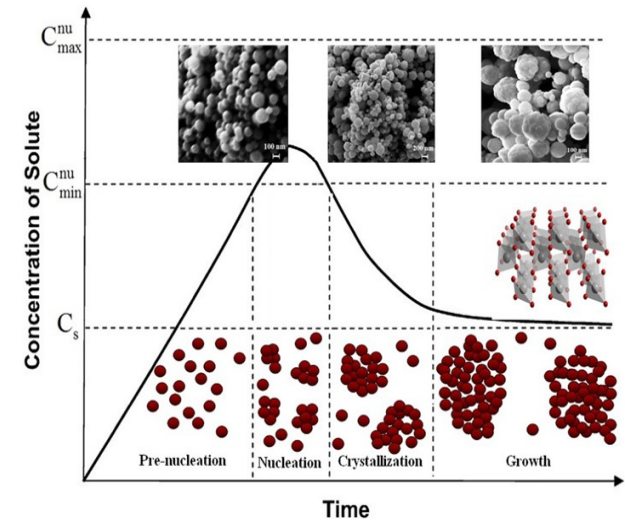
## ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

Η μέθοδος αυτή απαιτεί διαχωρισμό προϊόντος μετά από καταβύθιση και μεγάλους όγκους διαλυμάτων που περιέχουν άλας. Χρησιμοποιείται ευρέως λόγω **της ευελιξίας της και του χαμηλού κόστους**.

Η καταβύθιση από ένα διάλυμα, έως ότου φτάσουμε στο απαιτούμενο pH, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αντιδρώντος, δίνει είτε **λαιοφοβικά** είτε **λυόφιλα** κρυσταλλικά ιζήματα με τη μορφή πηκτωμάτων.

Η **πυρηνοποίηση (nucleation)**, δηλαδή ο σχηματισμός νέων κρυσταλλιτών στο μητρικό υγρό, είναι είτε *ομογενής* είτε *ετερογενής*.

Στην **ομογενή πυρηνοποίηση**, οι κρύσταλλοι σχηματίζονται από το διάλυμα μέσω αλληλεπίδρασης μεταξύ ιόντων ή μορίων. Αντίθετα, η **ετερογενής πυρηνοποίηση**, περιλαμβάνει κρυσταλλίτες οι οποίοι σχηματίζονται μέσω της επαφής σε οποιοδήποτε εξωτερικά προστιθέμενο στερεό σε μορφή κόκκων, το οποίο λειτουργεί και ως μήτρα κρυστάλλωσης.



Ο σχηματισμός κρυσταλλιτών με ομογενή πυρηνοποίηση βάσει μεταβολής της συγκέντρωσης των πρόδρομων αλάτων περιγράφεται από το **διάγραμμα LaMer**. Η συνεχής προσθήκη πρόδρομης ένωσης έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή **αύξηση της συγκέντρωσης αυτής (C) με το χρόνο**. Η καταβύθιση ιζήματος πραγματοποιείται στη συγκέντρωση κορεσμού ( $C_s$ ). Ωστόσο, λόγω της **θερμοδυναμικής**, **απαιτείται μία αρκετά υψηλότερη συγκέντρωση ( $C_{nu,min}$ )** ώστε να επιτευχθεί υπερκορεσμός (supersaturation) και να ξεκινήσει η διαδικασία της ομογενούς πυρηνοποίησης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαδοχικά η πυρηνοποίηση, η κρυστάλλωση και η **αύξηση μεγέθους των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών** με συνεχή κατανάλωση των πρόδρομων αλάτων στο διάλυμα, έως ότου η συγκέντρωσή τους να επανέλθει στη συγκέντρωση κορεσμού ( $C_s$ ).



## ΣΥΝ-ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ (CO-PRECIPITATION)

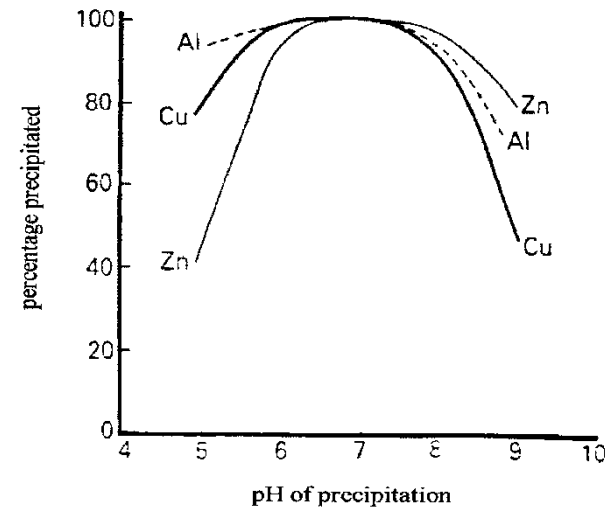
Στην περίπτωση της συν-καταβύθισης για μικτά οξείδια, οι κρύσταλλοι θα εμφανιστούν **μόλις επιτευχθεί το όριο διαλυτότητας**. Το pH πρέπει να προσαρμόζεται προσεκτικά και κατά προτίμηση να διατηρείται σταθερό κατά την καταβύθιση.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι, (α) **μέθοδος σταθερού pH** και (β) **μέθοδος μεταβλητού pH**, στην οποία το pH μεταβάλλεται συνεχώς κατά την καθίζηση έως ότου επιτευχθεί ένα επιθυμητό τελικό σημείο.

Η συνεχής ανάδευση του ιζήματος στο διάλυμα καθίζησης (συντά ονομάζεται μητρικό υγρό) και μπορεί να αλλάξει σημαντικά τις ιδιότητες του ιζήματος. Αυτή η διαδικασία αναφέρεται ως γήρανση (aging).

**Μέθοδος σταθερού pH:** ένα βασικό διάλυμα και ένα διάλυμα των μεταλλικών κατιόντων τυπικά συν-τροφοδοτούνται σε ένα θερμοστατούμενο δοχείο το οποίο αναδεύεται και το αναμεμιγμένο διάλυμα διατηρείται σε σταθερό pH.

**Μέθοδος μεταβλητού pH:** ένα διάλυμα μεταλλικών κατιόντων στην απαιτούμενη αναλογία προστίθεται με ελεγχόμενο τρόπο σε ένα διάλυμα βάσης ή αντίστροφα. Το pH του διαλύματος καταβύθισης, επομένως, ποικίλει και η διαδικασία διακόπτεται όταν επιτευχθεί ένα προκαθορισμένο pH.



Είναι σημαντικό να επιλέξετε ένα pH στο οποίο και τα δύο κατιόντα καθιζάνουν από την επιλεγμένη βάση. Για παράδειγμα, το Co και Mn εμφανίζουν αμφοτέρωθεν την έναρξη της καθίζησης σε  $\text{pH} < 5$  ως υδροξείδια και έτσι το  $\text{pH} 6.0$  θα ήταν κατάλληλο. Για τον καταλύτη  $\text{CuO} / \text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$  που χρησιμοποιείται για την σύνθεση μεθανόλης και παρασκευάζεται με συν-καταβύθιση, το βέλτιστο pH προσδιορίζεται ότι είναι περίπου 7.





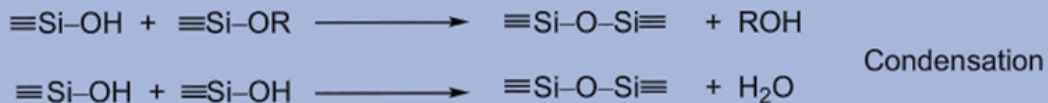
## ΜΕΘΟΔΟΣ SOL-GEL 1/4

Το αρχικό κolloειδές διάλυμα (sol) είναι ένα αιώρημα στερεών σωματιδίων σε ένα υγρό με στερεά σωματίδια στην περιοχή μεγέθους nm έως μm. Ένα πήκτωμα είναι μια πήξη μορφής gel (υγρό ενθυλακωμένο σε στερεό). Η σύνθεση sol-gel είναι μια καθιερωμένη και ευρέως διαδεδομένη τεχνική παρασκευής που χρησιμοποιεί μονομεταλλικά αλκοξειδία  $M(OR)_n$  (π.χ.  $Si(OEt)_4$ ) ως πρόδρομες ενώσεις, τα οποία υδρολύονται για τη δημιουργία πηκτωμάτων πολυμερών οξειδίων και στη συνέχεια στερεών οξειδίων μετά από πύρωση.

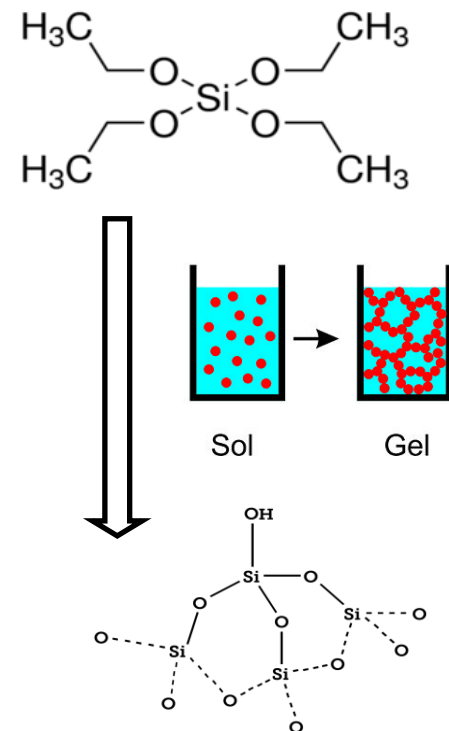
Το πρώτο βήμα αντιστοιχεί σε μερική υδρόλυση με σχηματισμό μονομερούς:



Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει μια συμπίκνωση, όπου δημιουργούνται δεσμοί Si-O-Si:



και το τρίτο βήμα είναι ο σχηματισμός μιας γέλης (gel), δηλαδή ενός σταυρωτά ή αλυσιδωτά συνδεδεμένου πηκτώματος κατά την ξήρανση ή γήρανση.

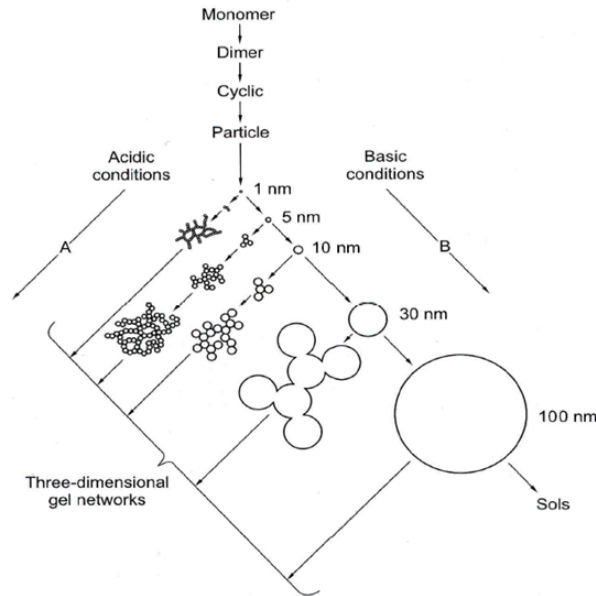


Μία συνήθης πρόδρομη ένωση είναι το αιθοξείδιο του πυριτίου ή TEOS (tetraethylorthosilicate) με συντακτικό τύπο  $Si(OEt)_4$  ή  $Si(OC_2H_5)_4$  ή  $Si(OCH_2CH_3)_4$ . Με τη μέθοδο sol-gel παρασκευάζεται σίλικα  $SiO_2$  σε διάφορες μορφές.



## ΜΕΘΟΔΟΣ SOL-GEL 2/4

Καθώς προχωρά ο πολυμερισμός και η διασύνδεση (crosslinking), το ιξώδες του κολλοειδούς σταδιακά αυξάνεται έως ότου επιτευχθεί **το σημείο μετάβασης sol-gel**. Σε αυτό το σημείο **το ιξώδες αυξάνεται απότομα και συμβαίνει σχηματισμός πηκτώματος**. Περαιτέρω μεταβολές στη διασύνδεση πραγματοποιούνται με ζήρανση, γήρανση ή άλλες μεθόδους αφυδάτωσης.



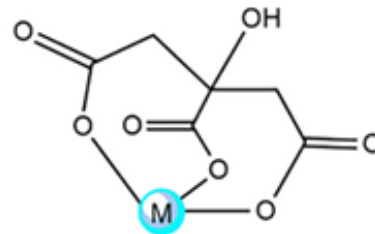
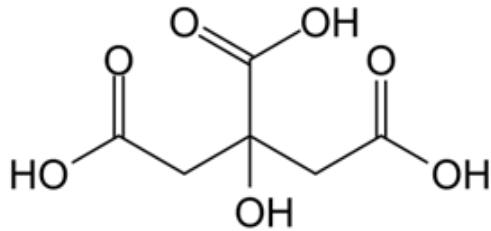
Σε **όξινες συνθήκες**, ενοείται η υδρόλυση και συμπύκνωση ακραίων ομάδων σιλανόλης (Si-OH) και ο σχηματισμός αλυσιδωτών πυκτωμάτων, ενώ **σε βασικές συνθήκες** ενοείται η υδρόλυση και συμπύκνωση bulk ομάδων σιλανόλης και ο σχηματισμός σταυρωτών πυκτωμάτων με μεγάλα σωματίδια

Η αναλογία νερού προς αλκοξείδιο, η φύση και ο αριθμός ατόμων άνθρακα της αλκυλομάδας (μήκος, μοριακό βάρος), το μέγεθος και η κατάσταση οξείδωσης του κατιόντος, το pH, ο χρόνος στο διάλυμα (γήρανση) και η θερμοκρασία είναι **σημαντικοί παράμετροι** κατά τη σύνθεση sol-gel.

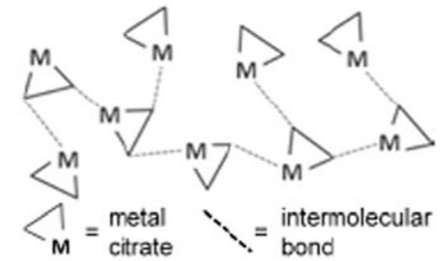
### Sol-gel με τη χρήση κιτρικού οξέος:

Το κιτρικό οξύ (citric acid – CA) είναι ένα ασθενές οξύ με τρεις καρβοξυλικές ομάδες. Πέραν του ότι είναι φθινό και ευρέως διαθέσιμο, *σχηματίζει χηλικές ενώσεις συναρμογής με πολλά μέταλλα (σύμπλοκα μετάλλων κιτρικού οξέος).*

Αρχικά, το κιτρικό οξύ και οι πρόδρομες ενώσεις των μετάλλων (νιτρικά άλατα μετάλλων) διαλύονται στο νερό υπό ανάδευση και στη συνέχεια, *με θέρμανση γίνεται εξάτμιση του νερού και παραμένει μία οργανική γέλη κιτρικού οξέος (citrate gel) με “αγκυρωμένα” τα μεταλλικά κατιόντα σε συγκεκριμένες θέσεις.*



Μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία, γίνεται καύση του οργανικού τμήματος της γέλης και παραμένει το επιθυμητό μεταλλικό οξειδίο.



Στη γέλη, τα συμπλοκοποιημένα μόρια κιτρικού οξέος συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις. Η χρήση κιτρικού οξέος στοχεύει τόσο στην **ομογενοποίηση και την ίση διασπορά των διαφορετικών μεταλλικών ιόντων στη γέλη, αλλά παρέχει επίσης και μία επιπρόσθετη πηγή ενέργειας με την καύση του κατά τη διαδικασία της πύρωσης,** που μπορεί να επιτρέψει την ευκολότερη κρυστάλλωση κάποιων οξειδίων.

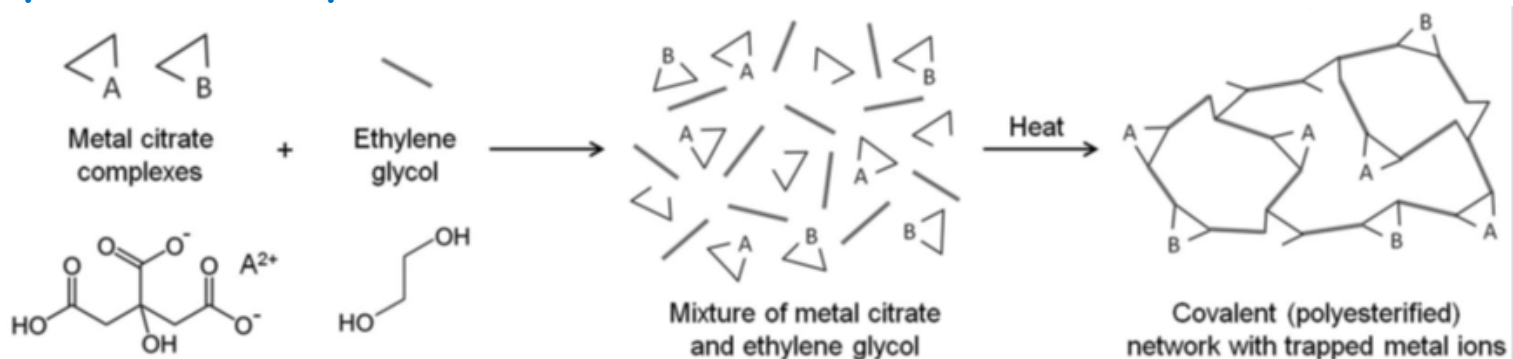


### Μέθοδος Pechini:

Είναι παρόμοια με τη μέθοδο sol-gel κιτρικού οξέος, με τη διαφορά πως κατά την παρασκευή γίνεται επιπλέον προσθήκη μίας πολυόλης (συνήθως αιθυλενογλυκόλη, αλλά και γλυκερόλη).

Κατά το στάδιο της θέρμανσης και σχηματισμού της γέλης πραγματοποιούνται αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (πολυμερισμού) μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού οξέος και των υδροξυλομάδων της αιθυλενογλυκόλης προς το σχηματισμό ενός πολυμερούς (πολυεστέρα). Ως αποτέλεσμα έχουμε τη δημιουργία μίας πολυμερικής γέλης (polymer gel), όπου οι επιμέρους μονάδες συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς.

Με τη μέθοδο Pechini υπάρχει μία περαιτέρω σταθεροποίηση των συμπλοκοποιημένων μεταλλικών κατιόντων στην πολυμερική γέλη, μέσω ομοιοπολικών δεσμών.



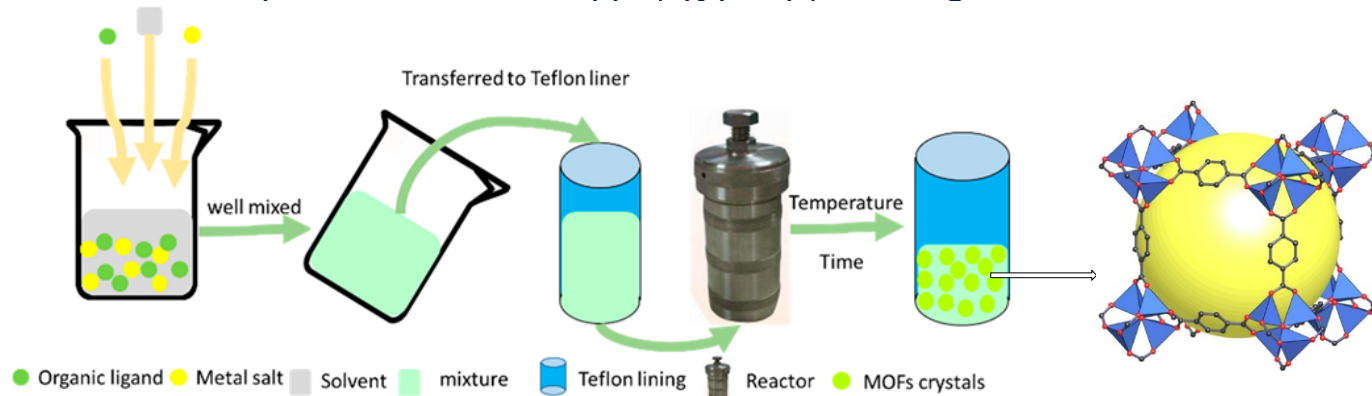
## ΔΙΑΛΥΤΟΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ (SOLVOTHERMAL SYNTHESIS)

Η διαλυτοθερμική σύνθεση περιλαμβάνει τη **χρήση μεταλλικών δοχείων (autoclaves)**, όπου γίνεται **διάλυση ενός προδρόμου άλατος σε ένα διαλύτη**. Στη συνέχεια ακολουθεί το κλείσιμο του μεταλλικού δοχείου και θέρμανση **σε θερμοκρασία > 90 °C**. Η θέρμανση συνεπάγεται την **εμφάνιση αυτογενούς πίεσης και όταν η θερμοκρασία είναι κατάλληλη, το περιεχόμενο του δοχείου μπορεί να βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση**.

Ένα κλασικό παράδειγμα διαλυτοθερμικής σύνθεσης σε δεδομένο pH υπό ατμοσφαιρική πίεση, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση ζεολίθων. Η σύνθεση είναι υδροθερμική (ο διαλύτης είναι το νερό) στην επιλεγμένη θερμοκρασία (συνήθως 150-200 °C).

Άλλα παραδείγματα διαλυτοθερμικών συνθέσεων είναι:

- i. Σύνθεση ζεολίθου ZSM-5, όπου χρησιμοποιείται υδροξείδιο τετραπροπυλαμμωνίου (CTABr) ως εκμαγείο (template).
- ii. Σύνθεση μεσοπορώδων πυριτίων (mesoporous silicas) ελεγχόμενου μεγέθους πόρων και μικρής κατανομής μεγέθους πόρων στην περιοχή 2-10 nm, όπως MCM 41.
- iii. Σύνθεση μεταλλοοργανικών πλεγμάτων (MOFs), τα οποία είναι υβριδικά ανόργανα-οργανικά υλικά που αποτελούνται από ανόργανες δομικές μονάδες, οι οποίες συνδέονται μέσω ενώσεων συναρμογής με οργανικά ligands.







## ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΦΛΟΓΑΣ (FLAME HYDROLYSIS)

Η υδρόλυση φλόγας χρησιμοποιείται για την παρασκευή οξειδίων με μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και πολλά άλλα που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα.

Σε αυτήν την τεχνική, μία πρόδρομη ένωση (συνήθως πτητικό χλωριούχο μέταλλο ή μεταλλικό καρβονύλιο), υδρογόνο και αέρας ή οξυγόνο έρχονται σε επαφή μέσα σε μία φλόγα ενός φακού. *Η πρόδρομη ένωση υδρολύεται με νερό, το οποίο σχηματίζεται από την καύση του υδρογόνου.*

Η αντίδραση στη συνέχεια είναι ασθενώς εξώθερμη και απαιτεί την προθέρμανση της τροφοδοσίας *έως τους 1000 °C.*

Προϊόν	Πρόδρομος
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlCl}_3$
$\text{AlPO}_4$	$\text{AlCl}_3\text{-PCl}_3$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{AlCl}_3\text{-SiCl}_4$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{FeCl}_3$
$\text{NiO}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{SiO}_2$	$\text{SiCl}_4$
$\text{TiO}_2$	$\text{TiCl}_4$
$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrCl}_4$





## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Ένας τρόπος βελτίωσης της διασποράς μιας ενεργής φάσης είναι να **“απλωθεί” σε ένα υπόστρωμα**. Το δραστικό είδος εισάγεται με εμποτισμό μέσω ενός διαλύματος που περιέχει την πρόδρομη ένωση της ενεργής μεταλλικής φάσης.

Ο εμποτισμός ταξινομείται στις εξής κατηγορίες:

- i. απλός εμποτισμός που ακολουθείται από ξήρανση (δεν μπορεί να επιτευχθεί ισορροπία),
- ii. εξισορροπημένη εναπόθεση ακολουθούμενη από διήθηση και στη συνέχεια ξήρανση του ιζήματος και,
- iii. εξισορροπημένη καθίζηση ακολουθούμενη από ξήρανση με εξάτμιση του διαλύτη χωρίς διήθηση.

Η επιφάνεια ενός υποστρώματος αλλάζει την πόλωσή της σύμφωνα με την τιμή του pH του διαλύματος σε σχέση με το ισοηλεκτρικό σημείο του στερεού (IEP), μερικές φορές χαρακτηρίζεται ως σημείο μηδενικής φόρτισης (PZC).

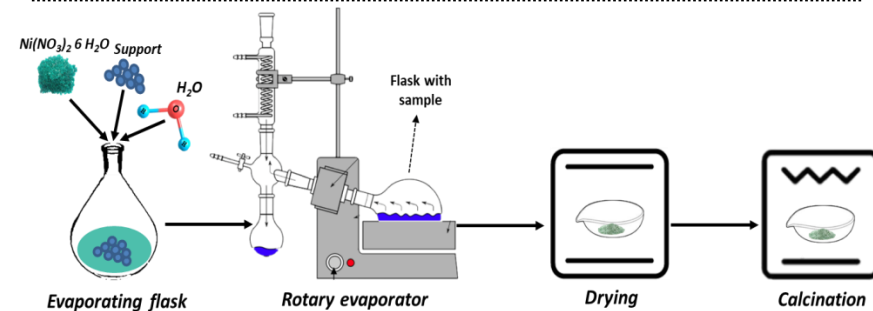
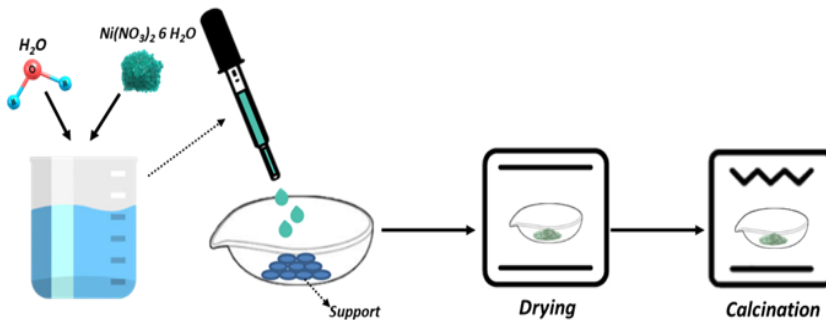
Οξείδιο	IEP	Προσρόφηση
MnO <sub>2</sub>	3.9 - 4.5	Κατιόντα ή Ανιόντα
SnO <sub>2</sub>	~ 5.5	Κατιόντα ή Ανιόντα
TiO <sub>2</sub>	~ 6	Κατιόντα ή Ανιόντα
ZnO	8.4 - 9.0	Ανιόντα



## ΞΗΡΟΣ & ΥΓΡΟΣ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΣ (DRY & WET IMPREGNATION)

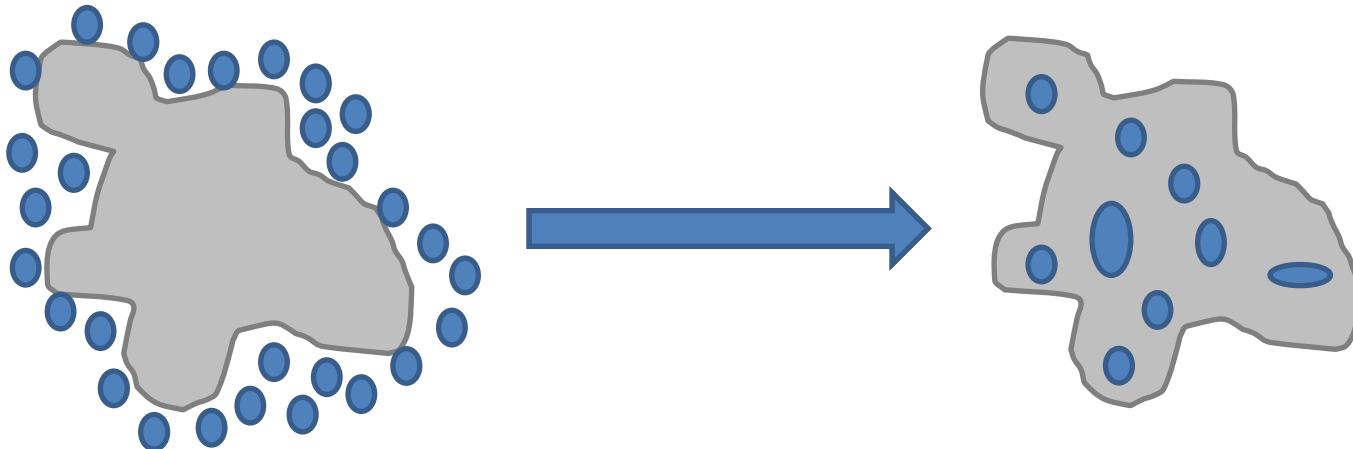
Κατά την τεχνική του **ξηρού εμποτισμού (dry impregnation or incipient wetness)** παρασκευάζεται αρχικά **όγκος διαλύματος κατά κανόνα υδατικού που θα ισούται με τον όγκο των πόρων της ποσότητας του φορέα-υπόστρωμα**. Στη συνέχεια πραγματοποιείται σταγόνα-σταγόνα η εναπόθεση του διαλύματος στον φορέα-υπόστρωμα, ενώ γίνεται συνεχής ανακίνηση. Αυτή η διαδικασία γίνεται τοποθετώντας το φορέα-υπόστρωμα σε πορσελάνινη κάψα και η ανακίνησή του γίνεται κάνοντας χρήση σπάτουλας μέχρι ο φορέας να υγρανθεί ομοιόμορφα.

Στον **υγρό εμποτισμό (wet impregnation)** ο **όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης είναι μεγαλύτερος από τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα**. Χρησιμοποιείται σφαιρική φιάλη όπου αποχύνουμε μέσα το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης με τον εμβαπτισμένο φορέα-υπόστρωμα. Στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται σε ένα περιστρεφόμενο εξατμιστήρα για την αφαίρεση της υγρής φάσης.



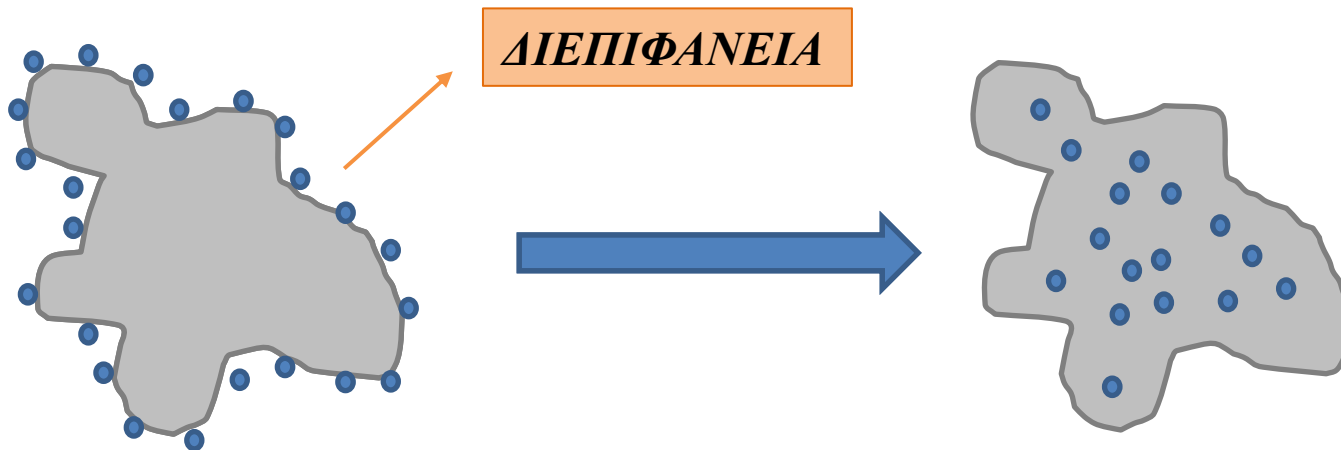
## ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ – ΚΑΘΙΖΗΣΗ (Deposition – Precipitation)

Η μέθοδος αυτή εξελίχθηκε από τον Geus ώστε να επιτευχθεί όσο γίνεται πιο ομοιόμορφη κατανομή των κρυσταλλιτών της στηριζόμενης φάσης. Συγκεκριμένα γίνεται εισαγωγή ουσίας (π.χ. ουρία) που προκαλεί καθίζηση, στο εσωτερικό του υγρού αιωρήματος με ταυτόχρονη ανάδευση. Η ουσία εισέρχεται στους πόρους του φορέα και γίνεται ανάμιξη πλήρως με την πρόδρομη ένωση. **Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 70 – 90 °C η ουσία υδρολύεται βραδέως παράγοντας ιόντα υδροξυλίου, τα οποία προκαλούν καθίζηση πολλών καταλυτικά δραστικών ιόντων (π.χ.  $\text{Ni}^{2+}$ ), υπό μορφή υδροξειδίων.**



## ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ – ΔΙΗΘΗΣΗΣ (EQUILIBRIUM DEPOSITION FILTRATION - EDF)

Στη μέθοδο αυτή, γίνεται εμβάπτιση των μικροτεμαχιδίων του φορέα σε μεγάλο όγκο του διαλύματος εμποτισμού. Στη συνέχεια πραγματοποιείται εξισορρόπηση υπό ανάδευση του αιωρήματος για μεγάλο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια της οποίας γίνεται εναπόθεση σε συνθήκες ισορροπίας. Η εναπόθεση ακολουθεί το μηχανισμό διεπιφανειακής εναπόθεσης με στόχο την επίτευξη μονοστρωματικής κάλυψης. Τέλος, ακολουθεί διήθηση ώστε να διαχωριστεί το στερεό από το υγρό.





## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ 1/2

Οι μεταλλικοί καταλύτες αποτελούν τη βάση ενός ευρέος φάσματος σημαντικών βιομηχανικών διεργασιών, όπως η οξείδωση, η υδρογόνωση και ο μετασχηματισμός υδρογονανθράκων. Όπως με τους καταλύτες οξειδίων, **οι καταλύτες μετάλλων μπορούν να παρασκευαστούν με μια σειρά μεθόδων.**

**Αναγωγή οξειδίων:** Αυτή είναι μια πολύ συχνά χρησιμοποιούμενη διαδικασία, δηλ. πρώτα σχηματίζεται στον αέρα σταθερό πρόδρομο του οξειδίου και προετοιμάζεται ο τελικός ενεργός καταλύτης μέσω *in situ* αναγωγής στον αντιδραστήρα. **Για παράδειγμα,** ο πρόδρομος  $\text{CuO} / \text{ZnO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  που παρασκευάζεται από συν-καταβύθιση ανάγεται ώστε να παράγει πολύ διασκορπισμένα σωματίδια μεταλλικού χαλκού (Cu) που υπόστηρίζονται σε  $\text{ZnO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , και χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την αντίδραση σύνθεσης της μεθανόλης. Επιπλέον, η διαδικασία αναγωγής είναι εξαιρετικά εξώθερμη και, κατά συνέπεια, η αναγωγή πρέπει να πραγματοποιηθεί πολύ αργά για να αποφευχθεί η υπερβολική θέρμανση των ανηγμένων καταλυτών, καθώς αυτό θα οδηγήσει επίσης σε πυροσυσσώματωση (sintering). Για αυτούς τους λόγους, χρησιμοποιείται αραιωμένο  $\text{H}_2$  σε έναν αδρανές αέριο (π.χ.  $\text{N}_2$ ) και η αναγωγή του καταλύτη μπορεί να διαρκέσει έως και αρκετές ημέρες.

**Μη στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες:** Ορισμένοι μεταλλικοί καταλύτες, χρησιμοποιούνται σε μη στηριζόμενες μορφές. **Για παράδειγμα,** ο ενισχυμένος καταλύτης σιδήρου για τη σύνθεση της αμμωνίας που παρασκευάζεται με αναγωγή της πρόδρομης ένωσης μαγνητίτη είναι ένα παράδειγμα ενός μη στηριζόμενου μεταλλικού καταλύτη.





## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ 2/3

**Στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες:** Ορισμένοι, κυρίως πρόδρομοι μεταλλικοί καταλύτες, παρασκευάζονται με εμποτισμό ενός υποστρώματος με ένα διάλυμα μεταλλικού άλατος, ξηραίνονται και στη συνέχεια θερμαίνονται για θερμική αποσύνθεση του μεταλλικού άλατος. **Για παράδειγμα, το χλωροπλατινικό οξύ είναι θερμικά ασταθές και αποσυντίθεται σε Pt σε υψηλές θερμοκρασίες.**

**Οξεοβασικοί καταλύτες:** Οι οξεοβασικοί καταλύτες αποτελούν μία από τις μεγαλύτερες οικογένειες βιομηχανικών καταλυτών. Πάνω από 127 βιομηχανικές διεργασίες που χρησιμοποιούν καταλύτες στερεού οξέος ή βάσεως, (81% χρησιμοποιούν στερεά οξέα, 11% χρησιμοποιούν στερεά οξέως-βάσεως και 8% χρησιμοποιούν στερεές βάσεις). Μέσα σε αυτούς τους στερεούς καταλύτες, το 41% είναι ζεόλιθοι, 31% οξειδία και σύνθετα οξειδία, 11% φωσφορικά άλατα, 9% ιονανταλλακτικές ρητίνες, 4% άργιλοι και 4% άλλα υλικά.

**Όξινοι καταλύτες:** Οι καταλύτες αυτοί, περιλαμβάνουν φωσφορικό οξύ στηριζόμενο σε διοξείδιο του πυριτίου, ρητίνες όπως Nafion® ή Amberlyst®, πυριτία-αλουμίνα, θειικά οξειδία (ιδιαίτερα θειική ζirkονία), φωσφορικά αλουμίνα, μοριακά κόσκινα (συγκεκριμένα ζεόλιθοι όπως ο τύπος Y ή X ως συστατικό των FCC καταλυτών, ZSM-5 (MFI), μορντενίτη (MOR), βήτα (BEA) και χλωριωμένη αλουμίνα.

**Βασικοί καταλύτες:** Εμφανίζουν υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα και δεν υπάρχουν προβλήματα διάβρωσης ή εκροής. Ωστόσο, έχουν ως μειονεκτήματα την υψηλή θερμοκρασία ενεργοποίησης (άνω των 400 °C λόγω συχνά της αποσύνθεσης ανθρακικών που σχηματίζονται από το CO<sub>2</sub> που υπάρχει στον αέρα του περιβάλλοντος), απενεργοποίηση από νερό και οξέα, ταχεία δημιουργία κωκ. **Παραδείγματα βασικών καταλυτών είναι κάποιοι ζεόλιθοι, οξειδία αλκαλικών γαιών, αλκαλικά μέταλλα κ.λπ..**

