



ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες πρέπει να έχουν τη σωστή υφή, αντοχή στην τριβή και σχήμα για την εφαρμογή τους. Η υφή είναι ένας συλλογικός όρος για την επιφάνεια, τη δομή των πόρων και την πυκνότητα όγκου. Αυτός είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που πρέπει να αντιμετωπιστούν στην αρχή της παρασκευής ενός καταλύτη. Για παράδειγμα, καταλύτες μερικής οξείδωσης έχουν συνήθως μικρή επιφάνεια και μεσοπόρους μαζί με μακροπόρους. Υλικά μεγαλύτερης επιφάνειας οδηγούν γενικά σε μη εκλεκτική οξείδωση λόγω διαδοχικής οξείδωσης του επιθυμητού προϊόντος. Αντιθέτως, οι καταλύτες για τον σχηματισμό υδρογονανθράκων απαιτούν συχνά μεγάλες επιφάνειες (π.χ. μετατροπή μεθανόλης σε βενζίνη). Ως εκ τούτου, στην αρχή παρασκευής ενός καταλύτη, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη η επιθυμητή υφή που απαιτείται για το

υλικό και αυτό πρέπει να βασίζεται σε μια γνώση της χημείας της καταλυτικής στοχευόμενης αντίδρασης. Η αντίσταση τριβής και το σχήμα των σωματιδίων του καταλύτη είναι παράγοντες που εξετάζονται στα επόμενα στάδια της παρασκευής του καταλύτη, αλλά, και πάλι, πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την έναρξη της διαδικασίας. Για παράδειγμα, είναι σημαντικό να αναγνωριστεί εάν ο καταλύτης πρέπει να αντέξει θερμικό σοκ, π.χ. σε καταλύτες εξάτμισης αυτοκινήτου ή τριβή, σε αντιδραστήρες παρασυρόμενης κλίνης. Οι κύριες μεταβλητές είναι η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας σε διάλυμα, θερμοκρασία, πίεση, pH, χρόνος (γήρανση, ωρίμανση). Μπορούν να διακριθούν τρεις τύποι καταλυτών:

1. Καταλύτες και υποστρώματα
2. Εμποτισμένοι καταλύτες ξεκινώντας από προσχηματισμένα υποστρώματα
3. Μικτοί - συσσωματωμένοι καταλύτες

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

1. Καθίζηση ή άλλη διαδικασία σύνθεσης (π.χ. sol-gel, υδρόλυση φλόγας, εναπόθεση ατμών)
2. Υδροθερμικός μετασχηματισμός
3. Απόχυση, διήθηση, φυγοκέντρωση
4. Πλύσιμο
5. Σύνθλιψη και άλεση
6. Εργασίες σχηματισμού και / ή διαμόρφωσης
7. Πύρωση
8. Εμποτισμός
9. Ανάμιξη
10. Ενεργοποίηση, αναγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα συζητήσουμε αρχικά ορισμένες γενικές αρχές σχετικά με τις μεθόδους για την παρασκευή ετερογενών καταλυτών. Ακολουθώντας αυτά τα γενικά σχόλια, θα δοθούν παραδείγματα για την παρασκευή καταλυτών οξειδίου, μετάλλου και οξεοβασικών καταλυτών.

2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Τα οξείδια χρησιμοποιούνται εκτενώς σε καταλυτικές διεργασίες είτε ως καταλύτες, στηρίγματα είτε ως πρόδρομες ενώσεις ενεργών καταλυτών. Για παράδειγμα, μεικτά οξείδια μετατρέπονται εύκολα σε στηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες κατά την αναγωγή επί τόπου στον αντιδραστήρα, ή μπορούν να

μετασχηματιστούν σε σουλφίδιο με αντίδραση με υδρόθειο ή διμεθυλοδισουλφίδιο επί τόπου στον αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, η παρασκευή οξειδίων είναι ένα γενικό σημείο εκκίνησης που υποστηρίζει την προέλευση πολλών εμπορικών καταλυτών. Λόγω αυτής της ποικιλομορφίας, αυτή η ενότητα θα εξετάσει μόνο επιλεγμένα παραδείγματα που έχουν σχεδιαστεί για να τονίζουν βασικά χαρακτηριστικά.

Τα **απλά οξείδια** δεν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, **αλλά συχνά χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα** και, κατά συνέπεια, η παρασκευή τους μπορεί να είναι ζωτικής σημασίας. Ωστόσο, ορισμένα μεμονωμένα οξείδια, π.χ. τα MgO και $\gamma-Al_2O_3$, έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες καθώς και ως υποστρώματα. Πρέπει να αναγνωριστεί ότι τα οξείδια μπορούν να παρασκευαστούν με μια ποικιλία μεθόδων, π.χ. οξείδωση του μετάλλου ή θερμική αποσύνθεση νιτρικών, ανθρακικών, βασικών ανθρακικών, υδροξειδίων και μερικών πρόδρομων ενώσεων που παρασκευάζονται μέσω καθίζησης. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να θεωρηθούν τα απλά οξείδια ως σημείο εκκίνησης για την παρασκευή καταλυτών. Η παρασκευή MgO χρησιμεύει ως παράδειγμα για την σημασία του ελέγχου της μορφολογίας των κρυσταλλιτών. Το MgO αποδείχθηκε από τον Lunsford ότι είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης [11]. Ωστόσο, η αξιολόγηση της επακόλουθης καταλυτικής βιβλιογραφίας [12] έδειξε ότι το MgO θα μπορούσε να εμφανίζει σαφώς διαφορετική καταλυτική απόδοση, παρόλο που όλα τα δείγματα περιγράφηκαν ως καθαρά MgO . Το MgO είναι κυβικό και όλες οι εκτεθειμένες επιφάνειες μπορούν να βρεθούν ως (100), (010) ή (001). **Μια λεπτομερής μελέτη του MgO έδειξε ότι η μέθοδος παρασκευής μπορεί να επηρεάσει τη μορφολογία των κρυσταλλιτών** [13].

Τα **μικτά οξείδια** είναι οι συνήθεις πρόδρομες ενώσεις δραστικών καταλυτών που συναντώνται συνήθως σε εμπορικές δραστηριότητες. Υπάρχουν κάποιες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των μικτών οξειδίων, μεταξύ των οποίων και οι:

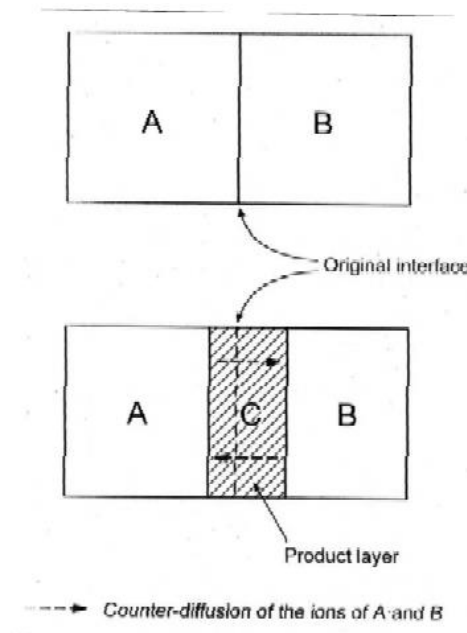
- (α) Αντίδραση σε στερεή φάση (solid-state synthesis)
- (β) Καταβύθιση/ συν-καταβύθιση (co-precipitation)
- (γ) Μέθοδος sol-gel
- (δ) Διαλυτοθερμική σύνθεση
- (ε) Υδρόλυση φλόγας και άλλες

2.1.1 Αντίδραση σε στερεή φάση (solid-state synthesis)

Κλασική και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παρασκευή μικτών μεταλλικών οξειδίων. Απαραίτητη είναι η **χρήση υψηλών θερμοκρασιών ώστε να καταστεί θερμοδυναμικά επιτρεπτός ο σχηματισμός της μικτής φάσης**, από τις επιμέρους φάσεις των οξειδίων. Η μέθοδος αυτή μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε

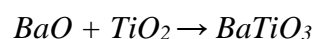
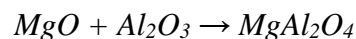
βιομηχανική κλίμακα, λόγω της απλότητάς της και την εύκολη διαθεσιμότητα των πρόδρομων ενώσεων των οξειδίων.

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. Η πυρηνογένεση της νεοσχηματιζόμενης κρυσταλλικής φάσης συνεπάγεται την εμφάνιση τάσεων λόγω των δομικών μετασχηματισμών που λαμβάνουν χώρα. 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.



Σχήμα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης ενός προϊόντος C, μετά από αντίδραση σε στερεή κατάσταση 2 πρόδρομων ενώσεων οξειδίων A και B.

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 :



Η μέθοδος αυτή έχει ορισμένα μειονεκτήματα, όπως είναι η **αναγκαία χρήση πολύ υψηλών θερμοκρασιών, η αργή κινητική πυρηνοποίησης και διάχυσης, ο σχηματισμός ανεπιθύμητων κρυσταλλικών φάσεων** (π.χ. $BaTi_2O_5$ κατά το

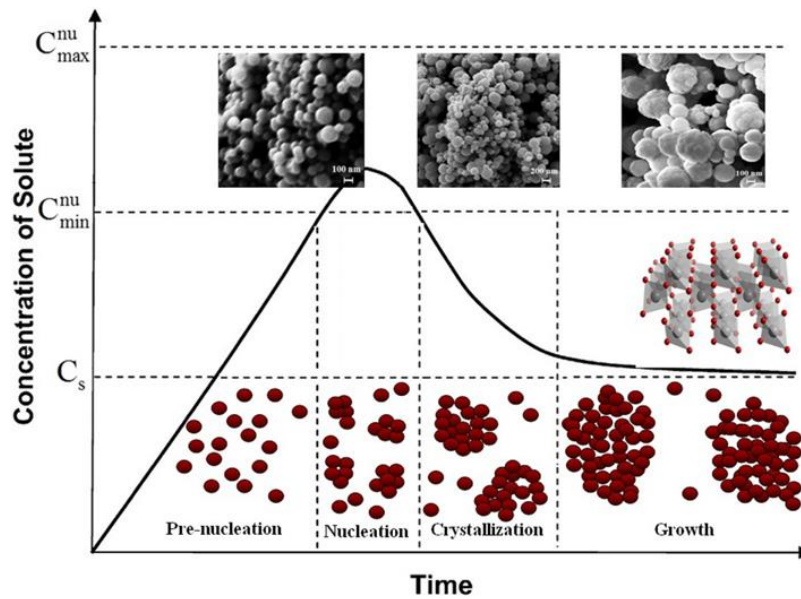
σχηματισμό του BaTiO_3) και η **περιορισμένη δυνατότητα παρακολούθησης της αντίδρασης in-situ.**

Τελευταία έχουν αναπτυχθεί και άλλες βελτιωμένες μέθοδοι παρασκευής, όπως η χρήση μηχανοχημικών μεθόδων με πιο διαδεδομένη την περιστροφή σκληρών σφαιρών με μεγάλη ταχύτητα, οι οποίες βρίσκονται σε επαφή με τα αντιδρώντα οξειδία (μέθοδος ball milling).

2.1.2 Μέθοδος καταβύθισης (Precipitation)

Αυτή είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος, επειδή είναι **ευέλικτη και οικονομική**. Ωστόσο, η μέθοδος είναι μάλλον απαιτητική δεδομένου ότι απαιτεί διαχωρισμό προϊόντος μετά από καταβύθιση και μεγάλους όγκους διαλυμάτων που περιέχουν άλας. Κάποιος που προχωρά συνήθως με **καταβύθιση από ένα διάλυμα προσθέτοντας ένα επιλεγμένο διάλυμα για να φτάσουμε στο απαραίτητο pH, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αντιδρώντος**, δίνει είτε λυοφοβικά κρυσταλλωμένα ιζήματα είτε λυόφιλα ιζήματα με τη μορφή πηκτωμάτων, άμορφα ή κακώς κρυσταλλωμένα. Η πυρηνοποίηση, η οποία αντιστοιχεί στην εμφάνιση στερεών κρυστάλλων στο μητρικό υγρό, μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής. Για την **ομογενή πυρηνογένεση, οι κρύσταλλοι σχηματίζονται από καθαρό διάλυμα μέσω αλληλεπίδρασης μεταξύ ιόντων ή μορίων που ξεκινά μια μη αναστρέψιμη κρυστάλλωση σχηματίζοντας συσσωματώματα υπό συνθήκες υπερκορεσμού (supersaturation)**. Αυτό συνεχίζεται μέχρι τον απλό κορεσμό του διαλύματος. Η **ετερογενής πυρηνογένεση, περιλαμβάνει κρυσταλλίτες οι οποίοι σχηματίζονται μέσω της επαφής σε οποιοδήποτε εξωτερικά προστιθέμενο στερεό σε μορφή κόκκων**. Η ανάπτυξη των πυρήνων είναι μια ετερογενής διαδικασία που λαμβάνει χώρα στη **διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος με ρυθμό ανάλογο με την έκταση του υπερκορεσμού**. Η διάσταση των παραγόμενων κρυστάλλων εξαρτάται από την αναλογία του ρυθμού πυρηνογένεσης προς εκείνη της ανάπτυξης των κρυστάλλων. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η αναλογία, τόσο μικρότεροι θα είναι οι κρυσταλλίτες και το αντίστροφο.

Ο σχηματισμός κρυσταλλιτών με ομογενή πυρηνογένεση βάσει μεταβολής της συγκέντρωσης των πρόδρομων αλάτων (π.χ. για το σχηματισμό νανοσωματιδίων), περιγράφεται από το **διάγραμμα LaMer** (Σχήμα 2.2). Η συνεχής προσθήκη πρόδρομης ένωσης έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή **αύξηση της συγκέντρωσης αυτής (C) με το χρόνο**. Σε ιδανικές συνθήκες, 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 πυρηνογένεσης**. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαδοχικά η **πυρηνογένεση, 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).



Σχήμα 2.2. Διάγραμμα LaMer, όπου λαμβάνει χώρα ομογενής πυρηνοποίηση και κρυστάλλωση σε διάλυμα μέσω συνεχούς αύξησης της συγκέντρωσης των πρόδρομων αλάτων.

Συν-καταβύθιση (Co-precipitation)

Στην περίπτωση της συν-καταβύθισης για μικτά οξείδια, οι κρύσταλλοι θα εμφανιστούν **μόλις επιτευχθεί το όριο διαλυτότητας**. Η σωστή επιλογή του άλατος που καθιζάνει σε παρόμοιες συνθήκες είναι επομένως ζωτικής σημασίας. Επίσης, το **pH πρέπει να προσαρμόζεται προσεκτικά και κατά προτίμηση να διατηρείται σταθερό κατά την καταβύθιση**. Επομένως, θεωρείται προτιμότερο να προστίθενται συνεχώς τα άλατα που καθιζάνουν στο διάλυμα του παράγοντα καταβύθισης παρά το αντίστροφο. Μπορούν να αναγνωριστούν 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) μπορεί να αλλάξει σημαντικά τις ιδιότητες του ιζήματος. Αυτή η διαδικασία αναφέρεται ως γήρανση (aging).**

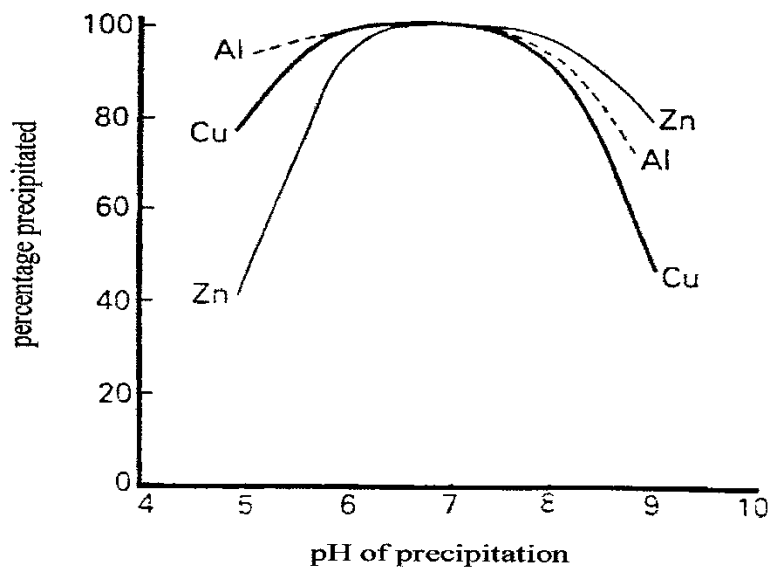
(α) Μέθοδος σταθερού pH

Σε αυτήν τη μέθοδο, **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**. Αυτή η μέθοδος έχει μελετηθεί εκτενώς, π.χ. το CuO / ZnO / Al₂O₃, ο πρόδρομος των καταλυτών Cu για τη σύνθεση μεθανόλης, το NiO / Al₂O₃, ο πρόδρομος του καταλύτη Ni για τη δύνωση ατμού, Au / ZnO, καταλύτες για οξείδωση χαμηλής θερμοκρασίας

και CoMn_2O_4 , ο πρόδρομος για καταλύτες Fischer-Tropsch υψηλής εκλεκτικότητας. Ένας αριθμός παραγόντων είναι ζωτικής σημασίας σε τέτοιες προετοιμασίες.

- (i) **Επιλογή βάσης:** είναι σημαντικό να εξεταστεί η χημεία του διαλύματος των υπό εξέταση κατιόντων. Για παράδειγμα, η υδατική αμμωνία (aqueous ammonia – 25% NH_3 σε H_2O) είναι συχνά η βάση επιλογής για την καθίζηση, καθώς, μετά από ξήρανση και πύρωση, το κατιόν NH_4^+ αποσυντίθεται για να δώσει NH_3 και επιφανειακή υδροξυλομάδα. Ωστόσο, για διαλυτά σύμπλοκα Cu^{2+} σχηματίζονται NH_4^+ και έτσι η υδατική αμμωνία είναι ένας ακατάλληλος παράγοντας καθίζησης. Για το Cu^{2+} , χρησιμοποιείται συνήθως Na_2CO_3 και απαιτείται εκτεταμένη πλύση του ιζήματος για την απομάκρυνση του υπολειμματικού προσροφημένου Na^+ από την επιφάνεια του προδρόμου καταλύτη.
- (ii) **Επιλογή μεταλλικού άλατος:** τα ανιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα μεταλλικού άλατος μπορούν να δράσουν ως δηλητήρια στον καταλύτη (π.χ. το χλώριο δρα ως αναστρέψιμο δηλητήριο για τους καταλύτες Cu) και, κατά συνέπεια, τα μεταλλικά άλατα που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή καταλύτη πρέπει να επιλέγονται με προσοχή. **Συνήθως, τα νιτρικά άλατα προτιμούνται αφού οποιοδήποτε νιτρικό ανιόν προσροφημένο στην επιφάνεια του ιζήματος μπορεί εύκολα να αποσυντεθεί στο στάδιο της πύρωσης.** Με αυτόν τον τρόπο, το νιτρικό άλας δεν αφήνει κατάλοιπα στον καταλύτη. Η χρήση χλωριδίων ή θεικών μπορεί να οδηγήσει σε κατακράτηση είτε χλωρίου είτε θείου στην επιφάνεια του καταλύτη, και επομένως αυτά τα άλατα συνήθως αποφεύγονται.
- (iii) **Επιλογή pH:** διαφορετικά κατιόντα σχηματίζουν ιζήματα σε διαφορετικά 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 αμφότερα την έναρξη της καθίζησης σε $\text{pH} < 5$ ως υδροξείδια και έτσι το $\text{pH} 6.0$ θα ήταν κατάλληλο. Για τον καταλύτη $\text{CuO} / \text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ για την σύνθεση μεθανόλης που παρασκευάζεται με συν-καταβύθιση, το βέλτιστο pH προσδιορίζεται ότι είναι περίπου 7.
- (iv) **Μεταβολή της αναλογίας κατιόντων:** αυτό μπορεί να ελεγχθεί στενά μέσω της διακύμανσης της αναλογίας των μεταλλικών κατιόντων στο αρχικό διάλυμα. Ωστόσο, θα πρέπει να αναγνωριστεί ότι η αναλογία μεταλλικών κατιόντων στο ίζημα συχνά δεν αντικατοπτρίζει αυτή των αρχικών αντιδραστηρίων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα κατιόντα μπορούν να παρουσιάσουν διαφορετικούς ρυθμούς αντιδράσεων με τη βάση και συχνά δημιουργείται ισορροπία με τα κατιόντα να παραμένουν στο διάλυμα και κατιόντα που περιέχονται στο ίζημα (δηλ. διάλυση και επανακαταβύθιση). Ένας αριθμός πρόσθετων παραγόντων επηρεάζουν αυτήν τη διαδικασία, όπως: ρυθμός ανάδευσης, ρυθμός πρόσθετων αντιδραστηρίων και θερμοκρασία.
- (v) **Γήρανση:** η διάλυση και η επανακαταβύθιση των κατιόντων μπορεί να οδηγήσει σε μια σημαντική πτυχή της προετοιμασίας του καταλύτη, δηλαδή της γήρανσης. Αυτό συμβαίνει όταν το ίζημα αφήνεται σκόπιμα σε

επαφή με το διάλυμα καθίζησης για μια χρονική περίοδο. Αυτό έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα σημαντικό για καταλύτες CuO / ZnO, Au / ZnO και CuMn₂O₄. Για παράδειγμα, η γήρανση του καταλύτη CuMn₂O₄ επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητα του ιζήματος και οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στην καταλυτική απόδοση. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης, η συσσωμάτωση των σωματιδίων του ιζήματος εμφανίζεται για να σχηματίσει μεγαλύτερα σωματίδια, αλλάζοντας τη μορφολογία του ιζήματος και, επίσης, η φύση του ιζήματος μπορεί να αλλάξει.



Σχήμα 2.3. Διακύμανση του pH στις ιδιότητες των καταλυτών χαλκού / οξειδίου του ψευδαργύρου που παρασκευάζονται με καθίζηση.

(β) Μέθοδος μεταβλητού pH

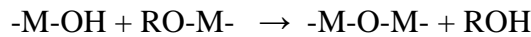
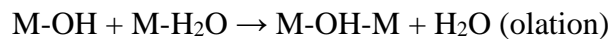
Αυτή η μέθοδος σπάνια χρησιμοποιείται. Ένα διάλυμα μεταλλικών κατιόντων στην απαιτούμενη αναλογία προστίθεται με ελεγχόμενο τρόπο σε ένα διάλυμα βάσης ή αντίστροφα. Το pH του διαλύματος καταβύθισης, επομένως, ποικίλει και η διαδικασία διακόπτεται όταν επιτευχθεί ένα προκαθορισμένο pH. Οι παράγοντες που προσδιορίστηκαν παραπάνω ως σημαντικοί για τη μέθοδο σταθερού pH παραμένουν σημαντικοί για αυτήν τη μέθοδο. Είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνά για την παρασκευή καταλυτών που περιέχουν σίδηρο, καθώς το Fe³⁺ καθιζάνει σε pH < 3 για υδροξείδια και φωσφορικά άλατα. Ως εκ τούτου, εάν απαιτούνται μικτά οξείδια που περιέχουν σίδηρο, η μέθοδος σταθερού pH συχνά παράγει ανομοιογενή ιζήματα, αφού το Fe³⁺ καθιζάνει γρήγορα σε υψηλό pH, ενώ η άλλη καθίζηση κατιόντων μπορεί να είναι πιο αργή. Για το λόγο αυτό, η μέθοδος μεταβλητού pH προτιμάται συχνά σε συνδυασμό με την πύρωση μετά την καταβύθιση.

2.1.3 Μέθοδος Sol-gel

Μια ακόμη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος βασίζεται στη διαδικασία sol-gel, η οποία επιτρέπει την παρασκευή αερογέλων ή ξηροπηκτωμάτων. Το αρχικό κολλοειδές διάλυμα (sol) είναι ένα εναιώρημα στερεών σωματιδίων σε ένα υγρό με 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:

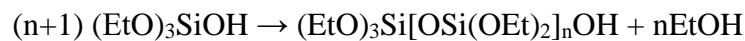


Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει μια συμπύκνωση, η οποία δημιουργεί δεσμούς M-O-M και σχηματίζει ένα διάλυμα με αφυδάτωση σύμφωνα με:



Το τρίτο βήμα είναι ο σχηματισμός μιας γέλης στην οποία σχηματίζεται ένα σταυρωτά συνδεδεμένο πήκτωμα κατά την ξήρανση ή τη γήρανση του πηκτώματος.

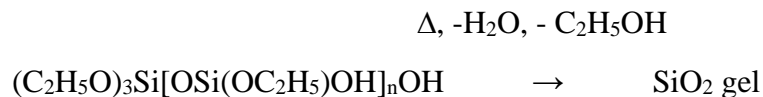
Για παράδειγμα:



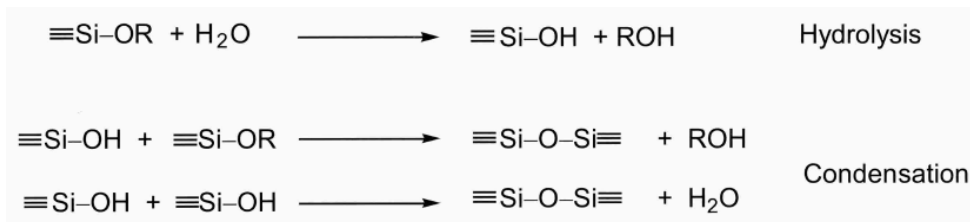
και μετά με διασύνδεση



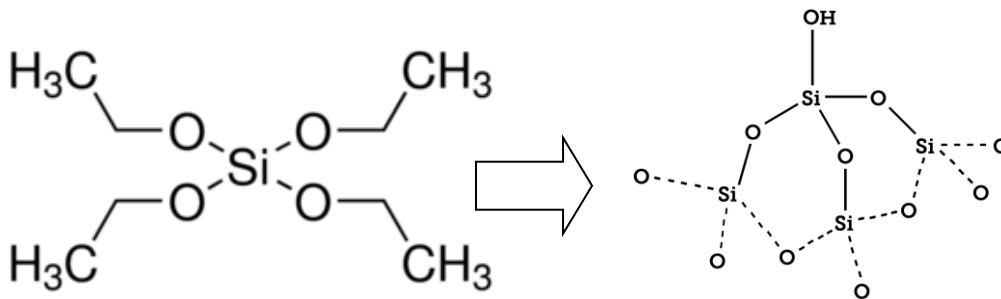
Συνολικά:



Η διαφορετικά, οι αντιδράσεις μπορούν να γραφούν πιο συνοπτικά ως:



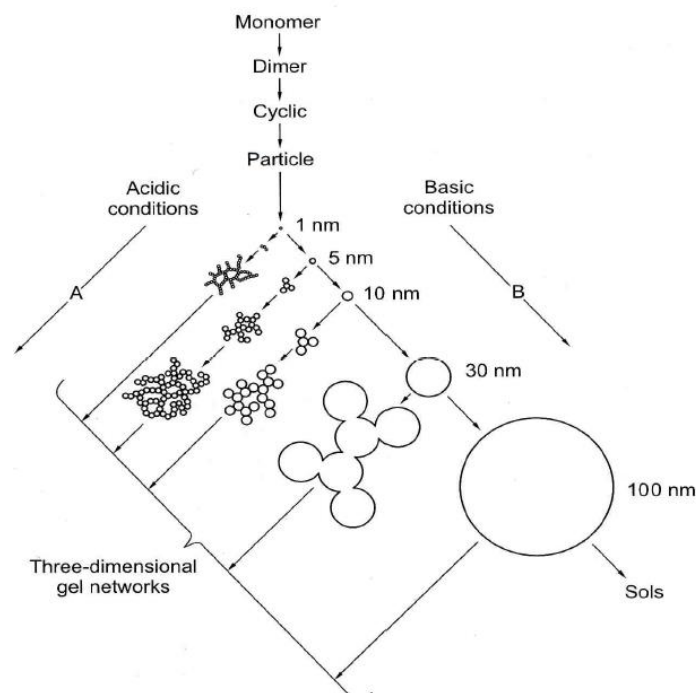
Η αρχική πρόδρομη ένωση που αναφέρεται είναι το αιθοξείδιο του πυρηνίου ή **TEOS** (tetraethylorthosilicate) με συντακτικό τύπο $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ή $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ή $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ και με τη μέθοδο **sol-gel** παρασκευάζεται σίλικα SiO_2 σε διάφορες μορφές. Αντίστοιχα με τη χρήση αλκοξειδίων του τιτανίου (π.χ. $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$) μπορεί να παρασκευαστεί τιτάνια ή TiO_2 .



Σχήμα 2.4. Σχηματισμός SiO_2 από πρόδρομη ένωση TEOS.

Καθώς προχωρά ο πολυμερισμός και η διασύνδεση, το ιξώδες του κολλοειδούς σταδιακά αυξάνεται έως ότου επιτευχθεί **το σημείο μετάβασης του sol-gel**. Σε αυτό το σημείο **το ιξώδες αυξάνεται απότομα και συμβαίνει σχηματισμός πηκτώματος**. Περαιτέρω μεταβολές στη διασύνδεση πραγματοποιούνται με ξήρανση (aging) ή άλλες μεθόδους αφυδάτωσης. Η μέγιστη πυκνότητα μπορεί να επιτευχθεί σε μια διαδικασία που ονομάζεται «συμπύκνωση» στην οποία το απομονωμένο πήκτωμα θερμαίνεται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Ο ρυθμός συμπύκνωσης και η θερμοκρασία μετάπτωσης επηρεάζονται κυρίως από τη μορφολογία και τη σύνθεση του πηκτώματος.

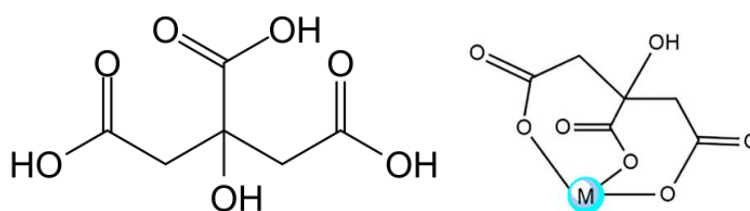
Η αναλογία νερού προς αλκοξείδιο, η φύση και ο αριθμός ατόμων άνθρακα της αλκυλομάδας (μήκος, μοριακό βάρος), το μέγεθος και η κατάσταση οξείδωσης του κατιόντος, δηλαδή η ικανότητά του να αλλάζει την κατάσταση συντονισμού του, το pH, ο χρόνος στο διάλυμα (γήρανση) και η θερμοκρασία είναι σημαντικοί παράμετροι. Τα πηκτώματα που παρασκευάζονται σε χαμηλό pH και τιμή R (σχετίζεται με το βαθμό συμπύκνωσης της γέλης) είναι συνηθως πιο σταυρωτά δικτυωμένα σε μορφή αλυσίδας, ενώ αυτά που σχηματίζονται σε μεγαλύτερο pH αποτελούνται από μεγαλύτερα μεμονωμένα σωματίδια.



Σχήμα 2.5. Επίδραση του pH στο σχήμα της σχηματιζόμενης γέλης

Τα αλκοπηκτώματα (alcogel) σχηματίζονται σε αλκοόλες και τα υδροπηκτώματα σε νερό. Εάν το υγρό (διαλύτης) απομακρυνθεί με εξάτμιση, λαμβάνεται στερεό ξηροπήκτωμα (xerogel), εάν αφαιρεθεί με υπερκρίσιμη ξήρανση, λαμβάνεται αεροπήκτωμα (aerogel).

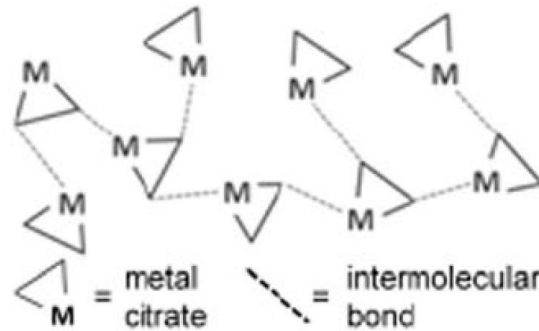
2.1.3.1 Μέθοδος sol-gel με τη χρήση κιτρικού οξέος



Σχήμα 2.6. Σχηματική απεικόνιση κιτρικού οξέος και συμπλόκου μετάλλου – κιτρικού οξέος.

Το κιτρικό οξύ (citric acid – CA) είναι ένα ασθενές οξύ με 3 καρβοξυλικές ομάδες. Πέραν το ότι είναι φθηνό και ευρέως διαθέσιμο, **σχηματίζει χημικές ενώσεις συναρμογής με πολλά μέταλλα**. Σε μία τυπική σύνθεση sol-gel με τη χρήση κιτρικού οξέος, το κιτρικό οξύ και οι πρόδρομες ενώσεις των μετάλλων (νιτρικά άλατα μετάλλων) διαλύονται στο νερό υπό ανάδευση. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται και προσθήκη βάσεως ώστε να γίνει ρύθμιση του pH και να σταθεροποιηθούν οι δεσμοί συναρμογής μεταξύ του κιτρικού οξέος και των μεταλλικών ιόντων. Στη συνέχεια, **με θέρμανση γίνεται εξάτμιση του νερού και παραμένει μία οργανική γέλη κιτρικού**

οξέος με “αγκυρωμένα” τα μεταλλικά κατιόντα σε συγκεκριμένες θέσεις. Οι δεσμοί μεταξύ των επιμέρους συμπλόκων M-CA είναι **διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ γειτονικών μορίων του κιτρικού οξέος**. Μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία, γίνεται καύση του οργανικού τμήματος της γέλης και παραμένει το επιθυμητό μεταλλικό οξείδιο.

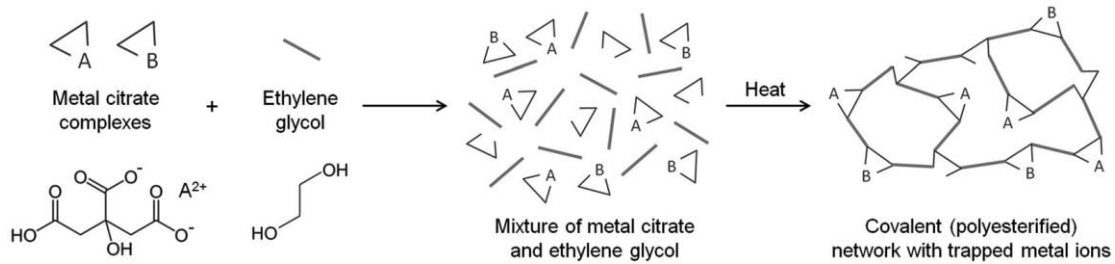


Σχήμα 2.7. Γέλη που αποτελείται από γειτονικά μόρια κιτρικού οξέος συνδεδεμένα με διαμοριακούς δεσμούς.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου παρασκευής είναι ότι μπορεί να παρασκευαστεί μία ευρεία γκάμα μεταλλικών οξειδίων με απλό τρόπο (περοβσκίτες, σπινελικά οξείδια κτλ.). Η χρήση κιτρικού οξέος στοχεύει τόσο στην **ομοιογενοποίηση και τη 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.

2.1.3.2 Μέθοδος Pechini

Η 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 πολυεστέρα**. Ως αποτέλεσμα έχουμε τη δημιουργία μίας πολυμερικής γέλης, όπου οι επιμέρους μονάδες συνδόνται με **ομοιοπολικούς δεσμούς**. Με παρόμοιο τρόπο, κατά την πύρωση γίνεται καύση του οργανικού πολυμερούς και κρυστάλλωση του μεταλλικού οξειδίου. Με τη μέθοδο Pechini υπάρχει μία **περαιτέρω σταθεροποίηση των συμπλοκοποιημένων μεταλλικών κατιόντων στην πολυμερική γέλη**, κάτι που είναι ευνοϊκό κατά τη σύνθεση σύνθετων μικτών οξειδίων με πολλά διαφορετικά μεταλλικά κατιόντα.



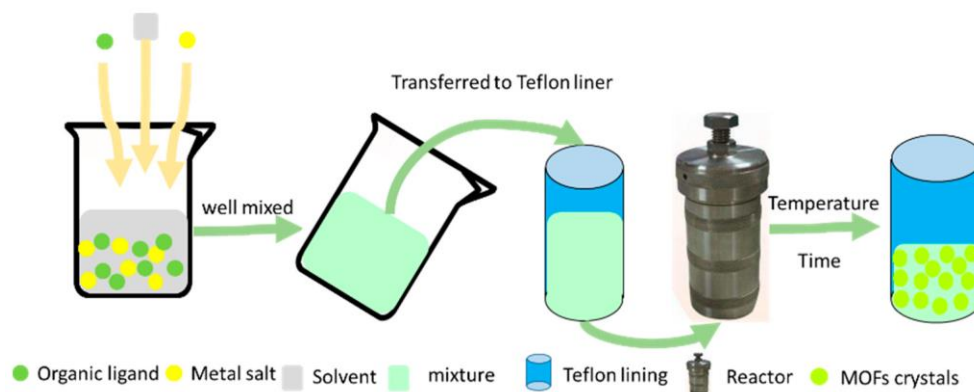
Σχήμα 2.8. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Pechini

2.1.4 Διαλυτοθερμική σύνθεση (Solvothermal synthesis)

Η διαλυτοθερμική σύνθεση περιλαμβάνει τη **χρήση μεταλλικών δοχείων autoclaves**, όπου γίνεται **διάλυση ενός προδρόμου άλατος σε ένα διαλύτη** (αν ο διαλύτης είναι το νερό η μέθοδος ονομάζεται υδροθερμική). 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**, σε μία φάση δηλαδή που είναι ενδιάμεση μεταξύ υγρού και αερίου.

Η σύνθεση υλικών μοριακού κόσκινου με υδροθερμική σύνθεση είναι καλά τεκμηριωμένη και, γενικά, αυτό **περιλαμβάνει μια κλασική μέθοδο καταβύθισης σε δεδομένο pH υπό ατμοσφαιρική πίεση, όπως για τους ζεόλιθους** (πυριτία-αλουμίνα), αλλά επίσης πιο τυπικά από προσθήκη σχετικά ογκωδών κατιόντων αλκυλοκαρβονίου στο διάλυμα, π.χ. κατιόντα τετρα-αλκυλαμμωνίου που έχουν χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας templating από την πρωτοποριακή εργασία του Barrer στις αρχές της δεκαετίας του 1960 [3]. **Η σύνθεση στη συνέχεια είναι υδροθερμική υπό πίεση νερού στην επιλεγμένη θερμοκρασία (συνήθως 150-200 °C)**. Οι πιο τυπικές συνθέσεις ήταν εκείνες του (i) **MFI (ZSM-5)** που χρησιμοποιούν υδροξείδιο τετραπροπυλαμμωνίου ως παράγοντα σχηματισμού, και (ii) **μεσοπορώδη υλικά ελεγχόμενου μεγέθους πόρων και μικρής κατανομής μεγέθους στην περιοχή 2-10 nm, όπως MCM 41, HMS**, που ξεκίνησε με το έργο των ερευνητών της Mobil στις αρχές της δεκαετίας του 1990 [6,7]. Αυτή η τεράστια προσπάθεια σε υλικά μοριακού κόσκινου, με αποτέλεσμα αρκετές εκατοντάδες νέες δομές με μεγάλη ποικιλία μεγέθους πόρων, μονοδιασποράς, μονοδιάστατο ή τρισδιάστατο δίκτυο, όξινης ή οξειδοαναγωγικές ιδιότητες έχει ανοίξει μια τεράστια ελπίδα για νέους καταλύτες. Για μεσοπορώδη υλικά το πάχος του τοιχώματος φάνηκε επίσης ως καθοριστικός ρόλος της θερμικής σταθερότητας και της θέσης (προσβασιμότητας) των ενεργών θέσεων.

Μια άλλη κατηγορία υλικών που παρασκευάζονται με διαλυτοθερμική μέθοδο είναι τα **μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs)**. Τα MOFs είναι **υβριδικά ανόργανο-οργανικά υλικά που αποτελούνται από ανόργανες δομικές μονάδες που συνδέονται με ενώσεις συναρμογής με οργανικά ligands**. Η μικροπορώδης υφή και η σύνθετη φύση των MOFs τα καθιστά εξαιρετικά υλικά για διάφορες εφαρμογές όπως είναι η προσρόφηση/ διαχωρισμός αερίων, η ανίχνευση μέσω φθορισμού αλλά και η κατάλυση.



Σχήμα 2.9. Διαλυτοθερμική σύνθεση για την παρασκευή μεταλλοοργανικών πλεγμάτων (MOFs).

2.1.5 Υδρόλυση φλόγας (Flame hydrolysis)

Σε αυτήν την τεχνική μία πρόδρομη ένωση (συνήθως πτητικό χλωριούχο μέταλλο ή 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.** Κοντά αλλά λίγο διαφορετική από αυτήν τη μέθοδο είναι η οξείδωση της φλόγας, στην οποία η πτητική πρόδρομη ένωση οξειδώνεται και δεν υδρολύεται, ενώ δεν προστίθεται υδρογόνο στην τροφοδοσία. **Η αντίδραση στη συνέχεια είναι ασθενώς εξώθερμη και απαιτεί την προθέρμανση της τροφοδοσίας έως τους 1000 °C.**

Η υδρόλυση φλόγας χρησιμοποιείται για την παρασκευή οξειδίων με υψηλή επιφάνεια όπως Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 και πολλά άλλα που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα. Το πιο γνωστό παράδειγμα είναι το διοξείδιο του πυριτίου. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για όλες τις πτητικές ενώσεις ικανές να δώσουν ένα ανόργανο οξείδιο με οξείδωση, υδρόλυση ή αποσύνθεση. Μερικά παραδείγματα δίνονται στον Πίνακα 2.1 [1].

Πίνακας 2.1. Τα κύρια οξείδια που παράγονται με υδρόλυση φλόγας.

Προϊόν	Πρόδρομος
Al_2O_3	AlCl_3
AlPO_4	$\text{AlCl}_3\text{-PCl}_3$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{AlCl}_3\text{-SiCl}_4$
Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{FeCl}_3$
NiO	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
SiO_2	SiCl_4
TiO_2	TiCl_4
ZrO_2	ZrCl_4

2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Ένας τρόπος βελτίωσης της διασποράς μιας ενεργής φάσης είναι να **“απλωθεί” σε ένα υπόστρωμα**. Το προτιμώμενο παρασκεύασμα ξεκινά από ένα προσχηματισμένο υπόστρωμα το οποίο ήδη διαθέτει την επιθυμητή πορώδη υφή και μηχανική ανθεκτικότητα. Το δραστικό είδος εισάγεται με εμποτισμό σε ένα διάλυμα που περιέχει μία πρόδρομη ένωση, η επιλογή του οποίου είναι ζωτικής σημασίας για την τελική διασπορά. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η ακολουθία των διαφορετικών βημάτων του εμποτισμού. Υπάρχουν πολλοί τρόποι, **(i) ο αρχικός υγρός εμποτισμός που ακολουθείται από ξήρανση** (δεν μπορεί να επιτευχθεί ισορροπία), **(ii) η εξισορροπημένη εναπόθεση ακολουθούμενη από διήθηση και στη συνέχεια ξήρανση του ιζήματος και, (iii) η εξισορροπημένη καθίζηση ακολουθούμενη από ξήρανση με εξάτμιση του διαλύτη χωρίς διήθηση**. Κάποιος μπορεί επίσης να διακρίνει τον εμποτισμό χωρίς αλληλεπίδραση όταν δεν συμβαίνει συγκεκριμένη αλληλεπίδραση και στον εμποτισμό με αλληλεπίδραση όταν προβλέπεται μια συγκεκριμένη αλληλεπίδραση. Στην πρώτη περίπτωση, **η διασπορά εξαρτάται από τη διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης, δηλαδή από τη φύση των αρχικών αλάτων, την ταχύτητα καθίζησης της πρόδρομης ένωσης κατά τη διάρκεια της ξήρανσης και από την πορώδη δομή του υποστρώματος**.

Το υπόστρωμα ενεργεί ως αποστάτης, δηλαδή **διατηρεί το διαχωρισμό των μικρών κρυστάλλων που σχηματίζονται και επιβραδύνει τη διαδικασία ανάπτυξης κρυστάλλων**. Η αλληλεπίδραση της ενεργής φάσης και του υποστρώματος είναι φυσική, αλλά υπάρχει πάντα κάποια χημική αλληλεπίδραση, που δημιουργεί μερικές φορές ακραία είδη χημικής ένωσης στη διεπιφάνεια. Για παράδειγμα, κάποιο αργλικό μπορεί να σχηματιστεί όταν χρησιμοποιείται αλουμίνα, ένα πολύ κοινό υπόστρωμα. Στην τελευταία περίπτωση (δηλαδή με αλληλεπίδραση) **ο εμποτισμός εκμεταλλεύεται την αλληλεπίδραση του διαλύματος εμποτισμού με το υπόστρωμα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή διασπορά**, έως και 1 (ατομική διασπορά).

Το πρόβλημα είναι να διατηρηθεί μια υψηλή διασπορά στα επόμενα στάδια ξήρανσης, πύρωσης και, τελικά, αναγωγής. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ένας εμποτισμός με μια αποτελεσματική αλληλεπίδραση, είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη ότι **Το υπόστρωμα ενεργεί ως αποστάτης, δηλαδή διατηρεί το διαχωρισμό των μικρών κρυστάλλων που σχηματίζονται και επιβραδύνει τη διαδικασία ανάπτυξης κρυστάλλων**. Η αλληλεπίδραση της ενεργής φάσης και του υποστρώματος είναι φυσική, αλλά υπάρχει πάντα κάποια χημική αλληλεπίδραση. Η κινητική της ανταλλαγής είναι συνήθως πολύ γρήγορη για αντιδράσεις που ευνοούνται από τη θερμοδυναμική και θα οδηγήσει σε μια μη ομοιόμορφη κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στα σωματίδια, καθώς η διάχυση της πρόδρομης ένωσης εντός των πόρων είναι μια αργή διαδικασία. **Προκειμένου να βελτιωθεί η διασπορά, η διαδικασία ανταλλαγής μπορεί να καθυστερήσει με ανταγωνιστική προσρόφηση / ανταλλαγή άλλων ιόντων**. Αυτό είναι πολύ γνωστό κατά την παρασκευή στηριγμένων σωματιδίων

Pt⁰, για τα οποία ιόντα Cl⁻ ή NH⁴⁺ προστίθενται σε διάλυμα εξαχλωροπλατινικού οξέος, αντίστοιχα, για τη βελτίωση της διασποράς των μεταλλικών σωματιδίων.

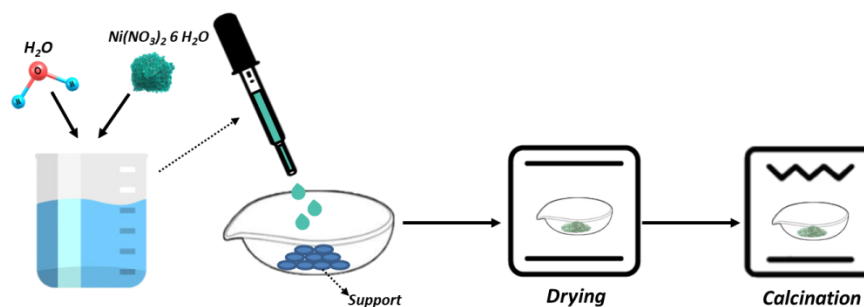
Πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη ότι **η επιφάνεια ενός υποστρώματος αλλάζει την πόλωσή της σύμφωνα με την τιμή του pH του διαλύματος σε σχέση με το ισοηλεκτρικό σημείο του στερεού (IEP)**, μερικές φορές **χαρακτηρίζεται ως σημείο μηδενικής φόρτισης (PZC)**. Σε pH κάτω από το σημείο IEP η επιφάνεια φορτίζεται θετικά και προσελκύει ανιόντα για απλούς ηλεκτροστατικούς λόγους, ενώ πάνω από το σημείο IEP θα προσελκύονται κατιόντα από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Ορισμένες τιμές IEP για κοινά χρησιμοποιούμενα υποστρώματα δίνονται στον Πίνακα 2.2 [1].

Πίνακας 2.2. Προσρόφηση ιόντων σε διάφορα οξείδια βάσει του ισοηλεκτρικού τους σημείου.

Οξείδιο	IEP	Προσρόφηση
MnO ₂	3.9 - 4.5	Κατιόντα ή Ανιόντα
SnO ₂	~ 5.5	Κατιόντα ή Ανιόντα
TiO ₂	~ 6	Κατιόντα ή Ανιόντα
ZnO	8.4 - 9.0	Ανιόντα
SiO ₂	1.0 - 2.0	Κατιόντα
MgO	~ 10.4	Ανιόντα
MnO ₂	3.9 - 4.5	Κατιόντα ή Ανιόντα

2.2.1 Ξηρός εμποτισμός (Dry impregnation or incipient wetness)

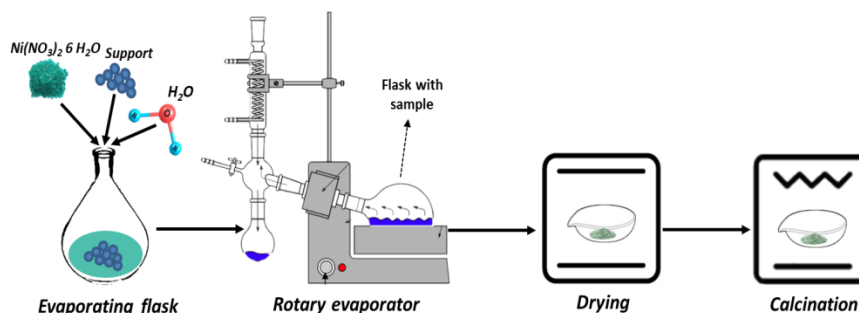
Κατά την τεχνική του ξηρού εμποτισμού (dry impregnation or incipient wetness) **παρασκευάζεται αρχικά όγκος διαλύματος κατά κανόνα υδατικού που θα ισούται με τον όγκο των πόρων της ποσότητας του φορέα-υπόστρωμα**. Στη συνέχεια πραγματοποιείται **σταγόνα-σταγόνα η εναπόθεση του διαλύματος στο φορέα-υπόστρωμα χρησιμοποιώντας προχοΐδα, 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.



Σχήμα 2.10. Στάδια ξηρού εμποτισμού για την παρασκευή καταλυτών (π.χ. καταλύτες νικελίου).

2.2.2 Υγρός εμποτισμός (Wet impregnation)

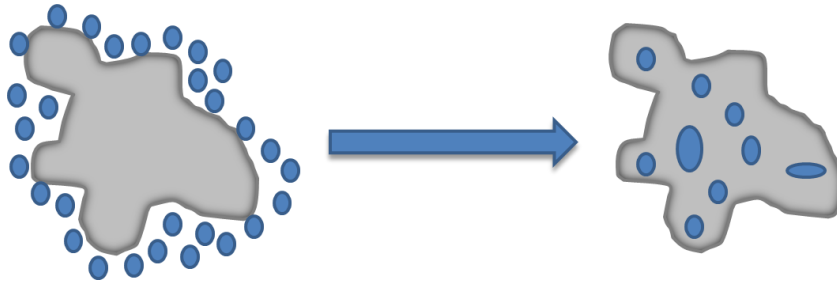
Στον υγρό εμποτισμό ο όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης είναι μεγαλύτερος από τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα. Χρησιμοποιείται σφαιρική φιάλη όπου χύνουμε μέσα το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης με τον εμβαπτισμένο φορέα-υπόστρωμα. Στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται σε ένα περιστρεφόμενο εξατμιστήρα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



Σχήμα 2.11. Στάδια υγρού εμποτισμού για την παρασκευή καταλυτών (π.χ. καταλύτες νικελίου).

2.2.3 Εναπόθεση – καθίζηση (Deposition-Precipitation)

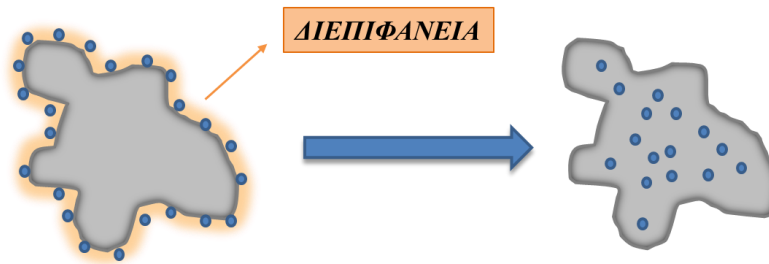
Η μέθοδος αυτή εξελίχθηκε από τον Geus ώστε να επιτευχθεί όσο γίνεται πιο ομοιόμορφη κατανομή των κρυσταλλιτών της στηριγμένης φάσης. Συγκεκριμένα γίνεται εισαγωγή της ουσίας (π.χ. ουρία) που προκαλεί καθίζηση, στο εσωτερικό του υγρού αιωρήματος με ταυτόχρονη ανάδευση. Οπότε η ουσία εισέρχεται στους 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. Ni^{2+}), υπό μορφή υδροξειδίων [10].



Σχήμα . Σχηματική απεικόνιση εναπόθεσης μέσω καθίζησης σε υγρή φάση στο εσωτερικό των πόρων.

2.2.4 Ισορροπία εναπόθεσης – διήθησης (Equilibrium deposition filtration)

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. Τέλος, ακολουθεί διήθηση ώστε να διαχωριστεί το στερεό από το υγρό.



Σχήμα . Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού διεπιφανειακής εναπόθεσης.

2.2.5 Συν-εμποτισμός

Οι αρχές που διέπουν μία απλή πρόδρομη ένωση παραμένουν έγκυρες όταν η λειτουργία αφορά δύο πρόδρομες ενώσεις. Προφανώς υπονοεί ότι τα ανταλλάξιμα ιόντα έχουν την ίδια πολικότητα και είναι συμβατά στο διάλυμα σε επιλεγμένο pH. Οι συντελεστές επιλεκτικότητας πρέπει επομένως να είναι κοντά. Διαφορετικά, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν δύο διαδοχικοί εμποτισμοί.

2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

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** και τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών θα περιγραφούν σε αυτήν την ενότητα.

2.3.1 Αναγωγή οξειδίων

Αυτή είναι μια πολύ συχνά χρησιμοποιούμενη διαδικασία, δηλ. **πρώτα σχηματίζεται στον αέρα σταθερό πρόδρομο του οξειδίου και προετοιμάζετε 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 που στηρίζονται σε $\text{ZnO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ο οποίος χρησιμοποιείται ως καταλύτης για τη σύνθεση της μεθανόλης. Στη διαδικασία αναγωγής, είναι απαραίτητο να ελαχιστοποιηθεί η συγκέντρωση υδρατμών, που σχηματίζεται από την αναγωγή του οξειδίου. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μεταλλικά σωματίδια συσσωματώνονται σε αυξημένη θερμοκρασία και αυτή η διαδικασία επιταχύνεται από την παρουσία υδρατμών. 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 συσσωμάτωση. Για αυτούς τους λόγους, χρησιμοποιείται αραιωμένο H_2 σε έναν αδρανή αέριο (π.χ. N_2) και η αναγωγή του καταλύτη μπορεί να διαρκέσει έως και αρκετές ημέρες.

2.3.2 Μη στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες

Για τις περισσότερες καταλυτικές διεργασίες, είναι σημαντικό το εμβαδόν επιφάνειας των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερο. Αυτό μπορεί συνήθως να επιτευχθεί τοποθετώντας τα μεταλλικά σωματίδια πάνω σε ένα υπόστρωμα το οποίο διαθλά το φως, ή ένα υπόστρωμα που παίζει επιπλέον ρόλο στη διαδικασία, π.χ. προσρόφηση ενεργών ειδών (π.χ. η διασύνδεση μεταξύ των σωματιδίων Au και του στηριζόμενου οξειδίου θεωρείται ότι είναι η δραστική θέση για την οξείδωση του CO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Ορισμένοι μεταλλικοί καταλύτες, ωστόσο, 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**.

2.3.3 Στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες

Αν και πολλοί στηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες παρασκευάζονται με αναγωγή πρόδρομων οξειδίων, 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.**

2.3.4 Οξεοβασικοί καταλύτες

Οι οξεοβασικοί καταλύτες αποτελούν μία από τις μεγαλύτερες οικογένειες βιομηχανικών καταλυτών. Σε μια πρόσφατη δημοσίευση, οι Tanabe και Hölderich [15] έδωσαν μια λίστα με τους οξεοβασικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται συχνά στη βιομηχανία. Από μια γενική έρευνα της βιβλιογραφίας, βρήκαν 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% οξείδια και σύνθετα οξείδια, 11% φωσφορικά άλατα, 9% ιονανταλλακτικές ρητίνες, 4% άργιλοι και 4% άλλα υλικά.

2.3.5 Όξινοι καταλύτες

Οι καταλύτες αυτοί, περιλαμβάνουν φωσφορικό οξύ στηριζόμενο **σε διοξείδιο του πυριτίου, ρητίνες όπως Nafion® ή Amberlyst®, πυριτία-αλουμίνα, θειικά οξείδια** (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. Οι μέθοδοι παρασκευής αυτών των υλικών μπορεί να είναι διαφορετικές όπως έχουμε περιγράψει νωρίτερα, συμπεριλαμβανομένης της κλασικής καταταβύθισης ή της συν-καταβύθισης σε δεδομένο pH όπως για τα οξείδια, ή τα μικτά οξείδια, η sol-gel τεχνική μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ανάλογα με τις απαιτούμενες ιδιότητες. Για ζεόλιθους και, για μοριακά κόσκινα, χρησιμοποιείται υδροθερμική επεξεργασία όταν είναι απαραίτητο.

2.3.6 Βασικοί καταλύτες

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λίγες μόνο βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιούν ετερογενείς **βασικούς καταλύτες, αν και σημαντικές αντιδράσεις όπως ισομερισμοί και αλκυλώσεις πραγματοποιούνται βιομηχανικά χρησιμοποιώντας υγρές βάσεις.** Υπάρχουν μερικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Ως πλεονεκτήματα είναι η υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, νέοι μετασχηματισμοί και δεν υπάρχουν προβλήματα διάβρωσης ή εκροής. Ως μειονεκτήματα είναι η υψηλή θερμοκρασία ενεργοποίησης (άνω των 400 °C λόγω συχνά της αποσύνθεσης ανθρακικών που σχηματίζονται από το CO₂ που υπάρχει στον αέρα του περιβάλλοντος), απενεργοποίηση από νερό και οξέα, ταχεία δημιουργία κοκ.

Τα κύρια καταλυτικά συστήματα είναι:

- Ζεόλιθοι με ανταλλαγή αλκαλίων,
- Τροποποιημένοι ζεόλιθοι ανταλλαγής ιόντων αλκαλίων (τροποποίηση από μεταλλικά αλκάλια όπως Na),
- Οξειδία αλκαλικών γαιών όπως CaO, BaO και MgO και μικτά οξειδία μετάλλων όπως Al₂O₃-MgO,
- Αλκαλικά μέταλλα όπως Cs, K, Na όπου εναποτίθενται σε μια σειρά υποστρωμάτων όπως άνθρακα, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ ή TiO₂,
- Στηριζόμενο αλκαλικό μέταλλο - οξείδιο μετάλλων όπως Na-Na₂O / Al₂O₃,
- Άργιλοι όπως υδροταλσίτες,

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (ed.), “Handbook of Heterogeneous Catalysis”, Wiley VCH, Weinheim, 1997
- [2]. J.-F. Le Page, “Applied Heterogeneous Catalysis, Design-manufacture-use of solid catalysts”, Technip, Paris (1987)
- [3]. R.M. Barrer and P.J. Denny, J. Chem. Soc. 971 (1961)
- [4]. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Sannan and E.M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc. 104, 1146 (1982)
- [5]. E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton and S.T. Wilson, Pure Appl. Chem. 58, 1351 (1986)
- [6]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, Nature 359, 710 (1992)
- [7]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmidt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schenker, J. Am. Chem. Soc. 114, 10834 (1992)
- [8]. J.C. Védrine, E.G. Derouane and Y. Ben Tâarit, J. Phys. Chem. 78, 531 (1974)
- [9]. M. Primet, J.C. Védrine and C. Naccache, J. Mol. Catal. 4, 411 (1978)
- [10]. X. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης Καταλυτικές Επιφάνειες, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003
- [11]. G.J. Hutchings, M.S. Scurrell and J.R. Woodhouse, Chem. Soc. Rev. 18, 251 (1989)
- [12]. J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, R.W. Joyner and C.J. Kiely, Catal. Today 13, 401 (1992)
- [13]. M.V. Twigg, Catalyst Handbook, Wolfe Publishing, Frome (1989)
- [14]. T. Ito and J.H. Lunsford, Nature 314, 721 (1985)
- [15]. K. Tanabe and W.F. Hölderich, Appl. Catal. A: General 181, 399 (1999)