

Τεχνικές εμποτισμού για τη σύνθεση στηριγμένων καταλυτών

ΕΙΧΗΜΥΘ

12/9/2012

Αλέξης Λυκουργιώτης

Στηριγμένοι καταλύτες

- Αποτελούνται από ένα υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια -φορέας (π.χ. γ-αλουμίνα, σίλικά, τιτάνια, ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας).
- Η μεγάλη ειδική επιφάνεια οφείλεται στην ειδική διευθέτηση των πρωτογενών νανοκρυστάλλων/νανοσωματιδίων προς διαδοχικά όλο και μεγαλύτερα συσσωματώματα που φθάνουν ως τους κόκκους σκόνης ή μεγαλύτερα τεμαχίδια.
- Η διευθέτηση αυτή αφήνει κενά ανάμεσα στα πρωτογενή νανοσωματίδια ή και στα δευτερογενή συσσωματώματα (**διασωματιδιακό πορώδες**).
- Σε ορισμένες περιπτώσεις αναπτύσσεται πορώδες και μέσα στους πρωτογενείς νανοκρύσταλλους/νανοσωματίδια(**ενδοσωματιδιακό** πορώδες π.χ. ζεόλιθοι, τακτοποιημένη-μεσοπορώδης σίλικά).
- Στην αναπτυσσόμενη εσωτερική επιφάνεια διασπείρονται μικροί νανοκρύσταλλοι/πλειάδες του δραστικού στοιχείου που συνήθως είναι υπό μορφή οξειδίου, μεταλλικού στοιχείου ή σουλφιδίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις σχηματίζονται επιφανειακές ενώσεις του δραστικού στοιχείου με την επιφάνεια.
- **Σε τελευταία ανάλυση οι στηριγμένοι καταλύτες είναι «μίγματα» νανοκρυστάλλων/πλειάδων του δραστικού στοιχείου με τους νανοκρυστάλλους του φορέα.**

Στρατηγικές Σύνθεσης στηριγμένων καταλυτών

- Ταυτόχρονη σύνθεση του φορέα και του στηριγμένου καταλύτη

Συγκαθίζηση

Συμπηκτοποίηση

- Διασπορά των νανοσωματιδίων/πλειάδων του δραστικού στοιχείου στην επιφάνεια προσχηματισμένων μικροτεμαχιδίων φορέα

Από διάλυμα που περιέχει χημικά είδη του δραστικού στοιχείου με τεχνικές εμποτισμού - εμφάντισης του φορέα

Από την αέρια φάση με εξάχνωση-εναπόθεση

Συνθετική πορεία

*Chemical processes in the solution and/or
in the solid-liquid interface*

Impregnation



**Equilibration
or aging**



**Solid-liquid
separation**



Drying

*Gas-solid
and solid-solid reactions*

Activation



Air-calcination

Hydrogenation



*Metallic
catalysts*

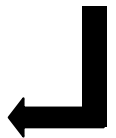
Sulphidation



*Sulphided
catalysts*



*Oxidic
catalysts*



Τεχνικές εμποτισμού

- Κλασσικός εμποτισμός

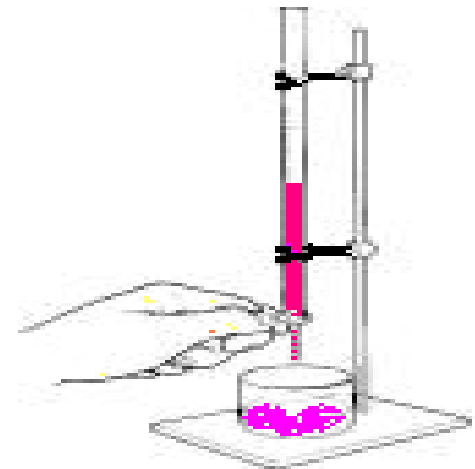
ξηρός (incipient wetness impregnation, pore volume impregnation)
υγρός (wet impregnation)

- Εναπόθεση σε ισορροπία –Διήθηση

- Εναπόθεση –καθίζηση

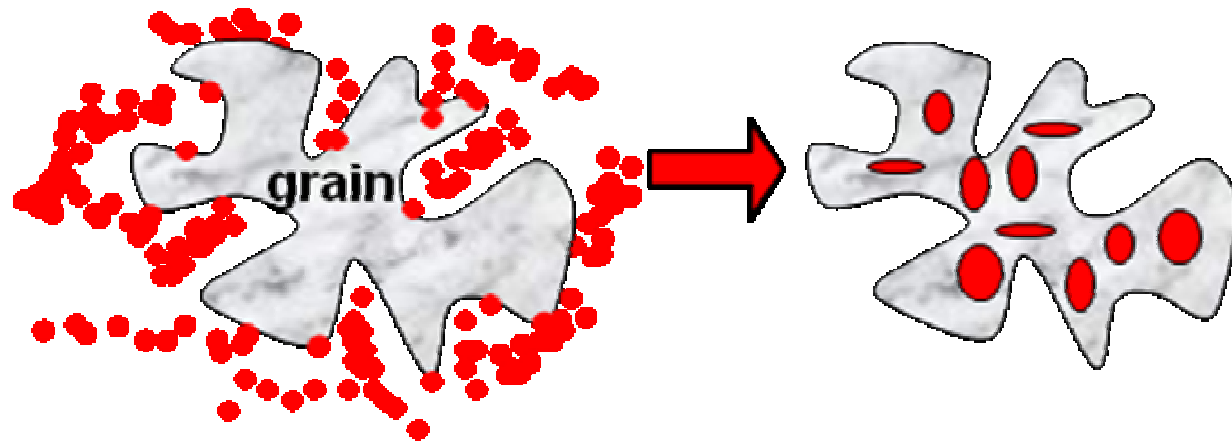
Ξηρός εμποτισμός

- +Όγκος διαλύματος ίσος με τον όγκο πόρων του φορέα
- +Ελκυστικός για τη βιομηχανία
- +Συμβατός με τις απαιτήσεις της πράσινης χημείας
- +Αποφεύγεται η συγκόλληση των μικροτεμαχιδίων του φορέα κατά την απομάκρυνση του διαλύτη
- -Σχετικά μεγάλο μέγεθος στηριγμένων νανοσωματιδίων-χαμηλή διασπορά
- -Αδυναμία εναπόθεσης σχετικά μεγάλης ποσότητας δραστικού στοιχείου
- - Αδυναμία ρύθμισης των παραμέτρων εμποτισμού (pH, ιονική ισχύς)



Εναπόθεση μέσω καθίζησης στην υγρή φάση στο εσωτερικό των πόρων

Incipient Wetness Impregnation (IWI)



Bulk deposititon

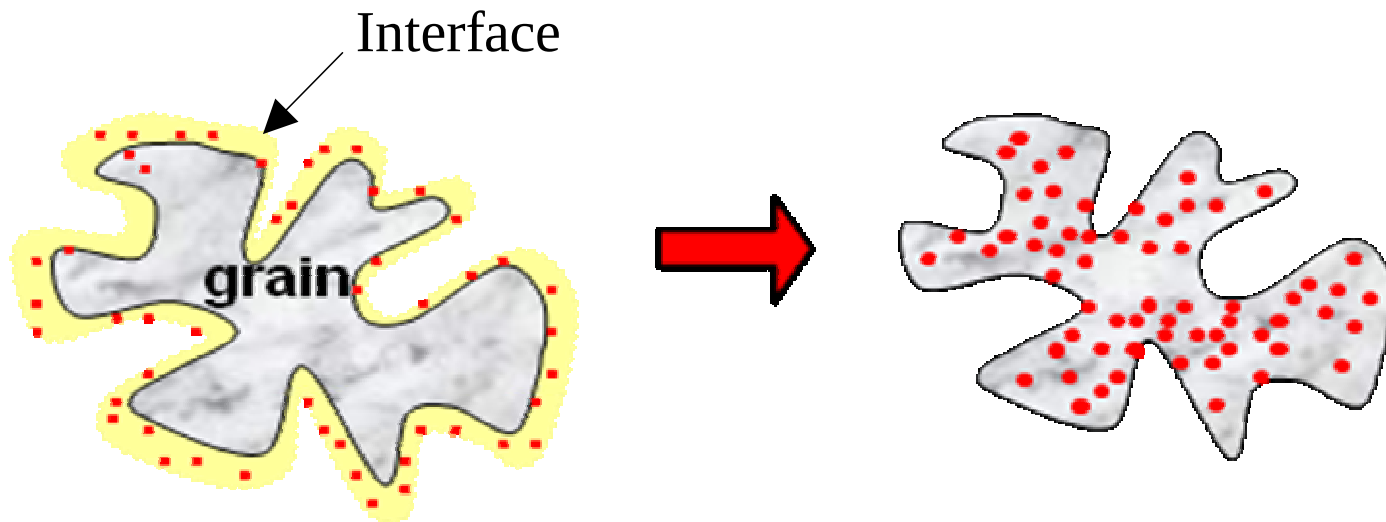
Υγρός εμποτισμός

- +, -Εμβάπτιση των μικροτεμαχιδίων του φορέα σε διάλυμα χημικών ειδών του δραστικού στοιχείου με όγκο ακόμη και 20 φορές μεγαλύτερο από τον όγκο των πόρων του φορέα
- + Εναπόθεση οποιασδήποτε ποσότητας του δραστικού στοιχείου
- + Χονδρική ρύθμιση των παραμέτρων εμποτισμού (pH, ιονική ισχύς, χρόνος επαφής υγρού στερεού)
- +Σχετικά μικρό μέγεθος στηριγμένων νανοσωματιδίων-σχετικά υψηλή διασπορά
- +Διαχωρισμός υγρού -στερεού και ξήρανση σε ένα στάδιο
- -Πιθανή συγκόλληση των μικροτεμαχιδίων του φορέα κατά την απομάκρυνση του διαλύτη
- -Κατανάλωση ενέργεια για την ξήρανση
- -Χρήση μεγάλων όγκων διαλυτών



Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού διεπιφανειακής εναπόθεσης.

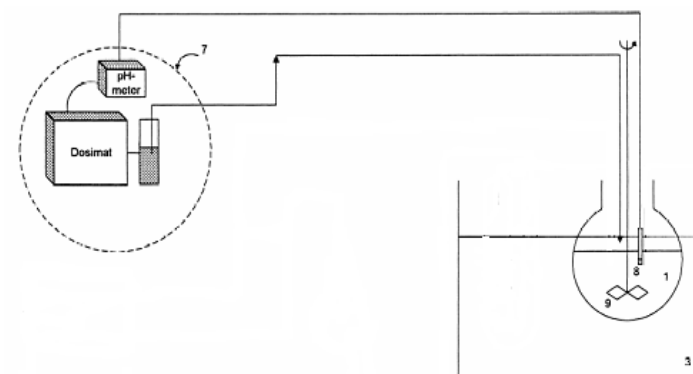
Equilibrium Deposition Filtration (EDF) Homogeneous Deposition Precipitation (HDP)



Interfacial Deposition

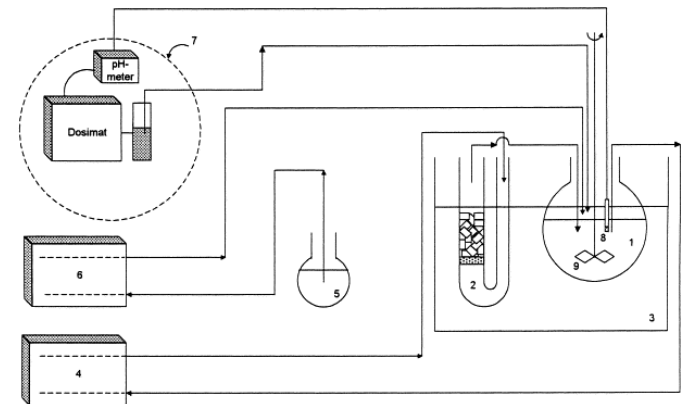
Ισορροπία Εναπόθεσης – Διήθηση (EDF)

- Εμβάπτιση των μικροτεμαχιδίων του φορέα σε μεγάλο όγκο του διαλύματος εμποτισμού
- Εξισορρόπηση υπό ανάδευση του αιωρήματος για μεγάλο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια της οποίας γίνεται η εναπόθεση σε συνθήκες ισορροπίας (ED)
- Διήθηση για το διαχωρισμό στερεού – υγρού (F).
- Επιβάλλει τον μηχανισμό διεπιφανειακής εναπόθεσης



Ισορροπία Εναπόθεσης – Διήθηση (EDF)

- +Λεπτομερής ρύθμιση των παραμέτρων εμποτισμού (pH, ιονική ισχύς, συγκέντρωση του διαλύματος εμποτισμού, χρόνος επαφής υγρού στερεού)
- + Πολύ μικρό μέγεθος στηριγμένων νανοσωματιδίων-εξαιρετικά υψηλή διασπορά υψηλή διασπορά
- **+Δυνατότητα λεπτομερούς ρύθμισης των χημικών ειδών που αποτίθενται στην επιφάνεια**
- -Εναπόθεση περιορισμένης ποσότητας που εξαρτάται από τις ισορροπίες εναπόθεσης
- -Μεγάλοι όγκοι διαλυτών που αποφεύγονται με την εφαρμογή δυναμικής διαδικασίας



Επίδραση της τεχνικής εμποτισμού στη διασπορά και στη δραστικότητα.

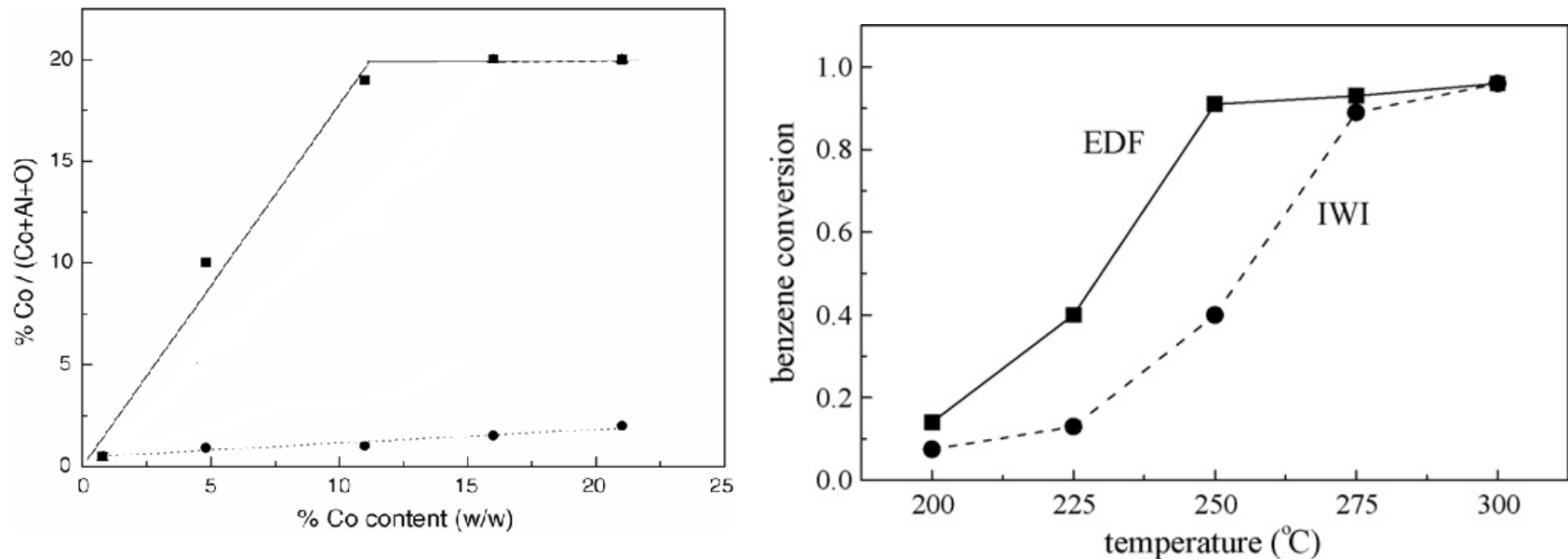


Fig. 8. Values of conversion of benzene determined at various temperatures over two “cobalt oxide”/g-alumina catalysts prepared by EDF and IWI, both containing 21% (w/w) Co [3].

Έλεγχος του είδους και της σχετικής συγκέντρωσης των χημικών ειδών του δραστικού στοιχείου που αποτίθενται στην επιφάνεια που βασίζεται απλώς στο speciation στο διάλυμα.

Ηλεκτρολυτικό διάλυμα

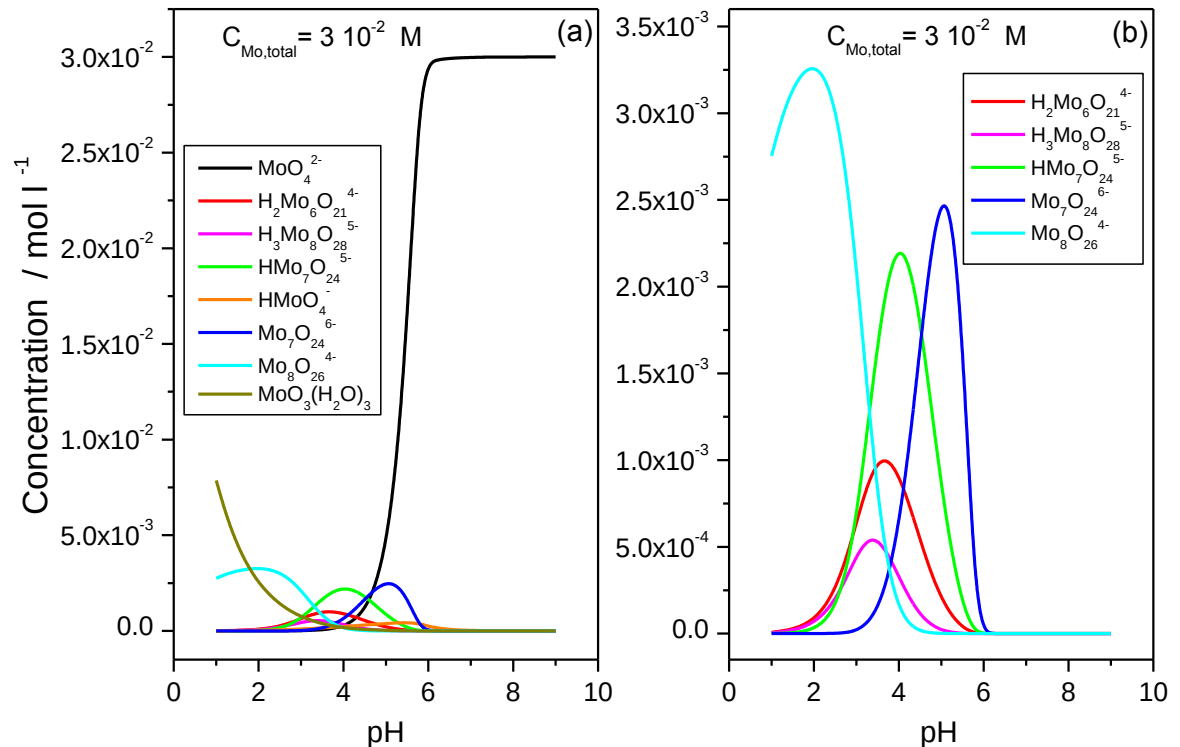
- Μόρια ύδατος
- Ιόντα υδρογόνου
- Ιόντα υδροξυλίου
- Ιόντα αδρανούς ηλεκτρολύτη (π.χ. Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^-)
- Ιονικά είδη μετάλλου (π.χ. CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$)

Ιοντικά είδη στοιχείων μετάπτωσης σε υδατικά διαλύματα εμπιοτισμού

Μέταλλο	Ιονικά είδη
Co(II), Ni(II), Cu(II)	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
Cr(VI)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCrO_4^-
Mo(VI)	MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, HMoO_4^- , H_2MoO_4 , $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_{19}\text{O}_{59}^{4-}$
W(VI)	H_2WO_4 , WO_4^{2-} , $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$
V(V)	VO_4^{3-} , $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$, VO_2^+ , $\text{VO}(\text{OH})_3(\text{aq})$

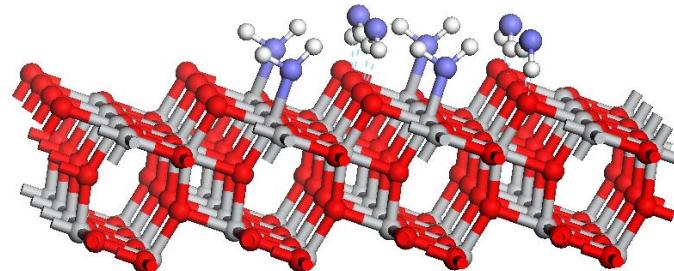
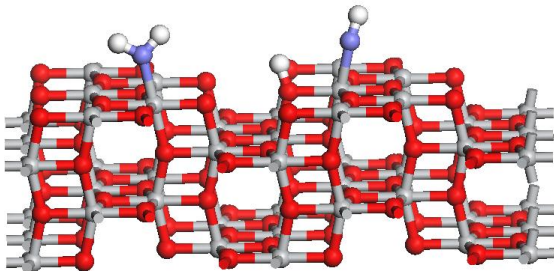
Έλεγχος και ρύθμιση του είδους και της σχετικής συγκέντρωσης των χημικών ειδών του δραστικού στοιχείου που αποτίθενται στην επιφάνεια που βασίζεται απλώς στο speciation στο διάλυμα.

- Υπολογισμένες καμπύλες που δείχνουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης των όξυ-ειδών μολυβδαινίου με το pH του διαλύματος για ολική συγκέντρωση του Mo(VI) ίση προς $3 \cdot 10^{-2}$ M:

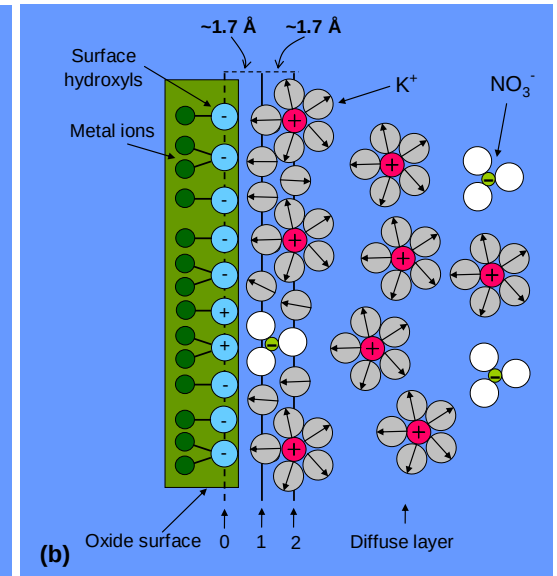
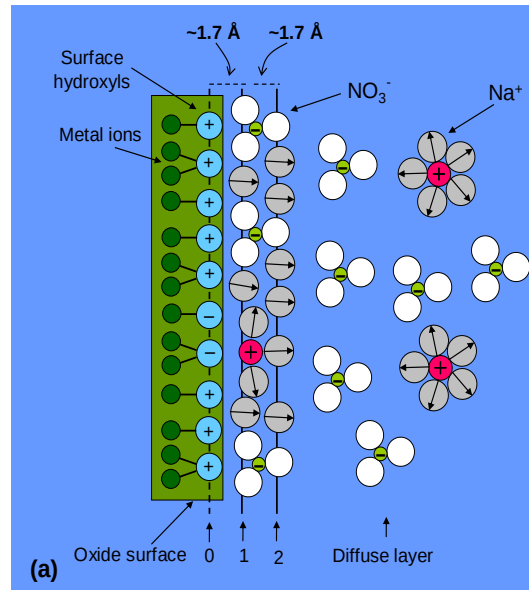
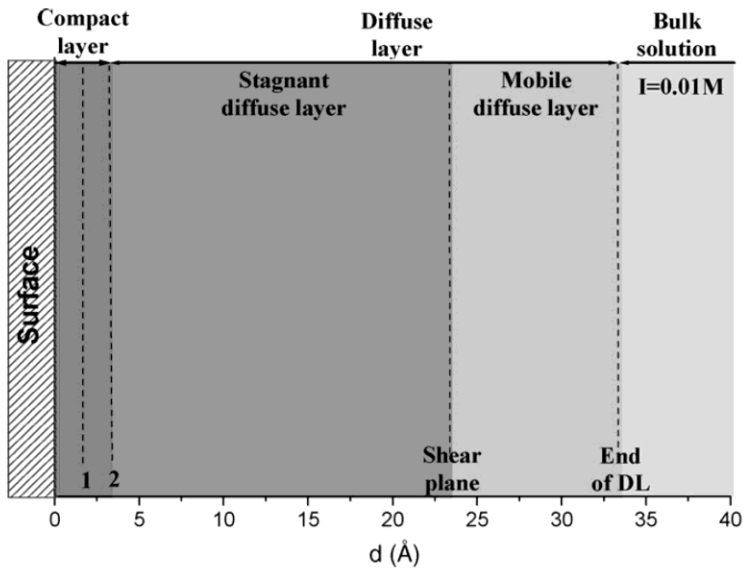


Έλεγχος και ρύθμιση του είδους και της σχετικής συγκέντρωσης των χημικών ειδών του δραστικού στοιχείου που αποτίθενται στην επιφάνεια που βασίζεται στη γνώση της διεπιφανειακής υγρού-στερεού

- Η ανάπτυξη της διεπιφανειακής περιοχής αρχίζει με την αλληλεπίδραση των νανοκρυστάλλων του φορέα με τα μόρια ύδατος
- Σε σχετικά μικρές καλύψεις τα μόρια ύδατος προσροφώνται στην επιφάνεια του «οξειδίου – φορέα» είτε διασπώμενα είτε μοριακά με δεσμούς ένταξης και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζονται τελικά επιφανειακές υδροξυλομάδες
- Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα μόρια ύδατος προσροφώνται και μέσω δεσμών υδρογόνου.
- Κάτω από τις συνθήκες εμποτισμού οι επιφάνειες των φορέων καλύπτονται από **ένα** στρώμα επιφανειακών υδροξυλομάδων και **2-3** επιφανειακών στρωμάτων που συνδέονται με τις υδροξυλομάδες αλλά και μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.



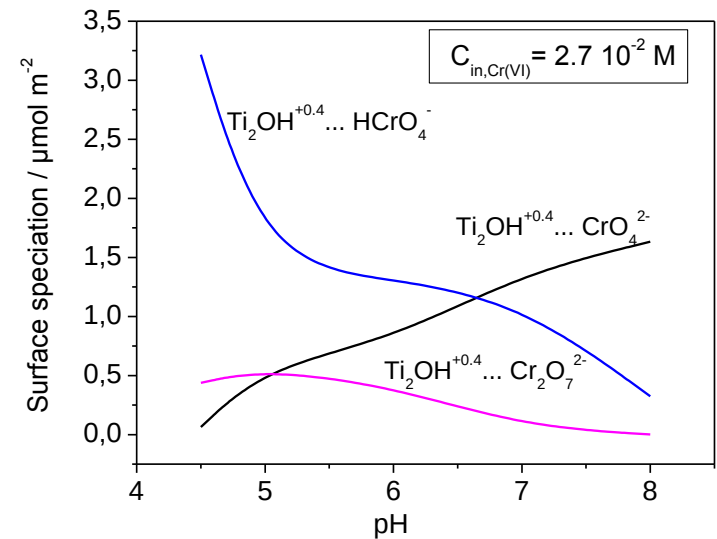
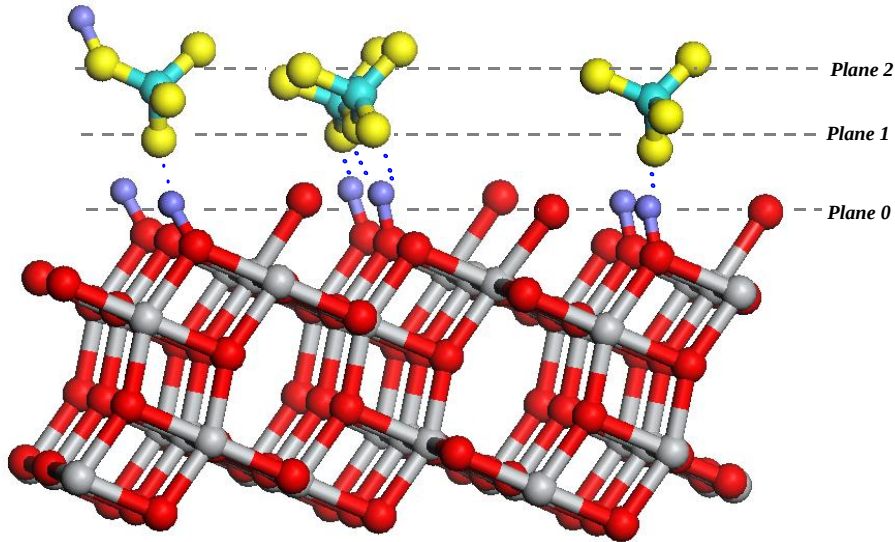
Η δομή της διαφασικής περιοχής



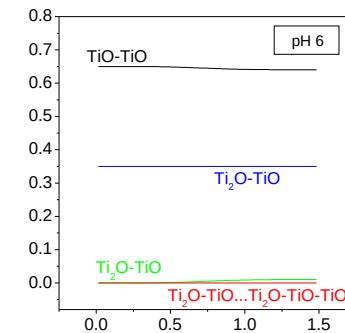
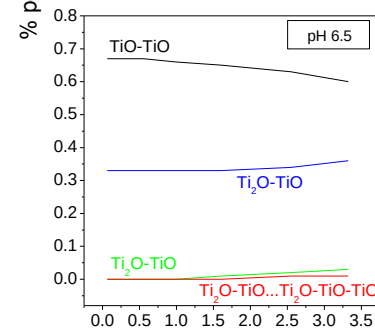
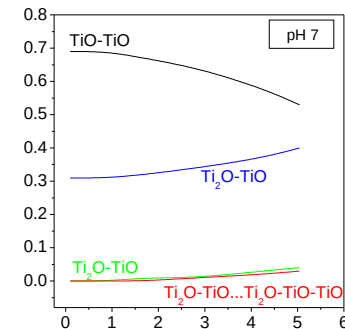
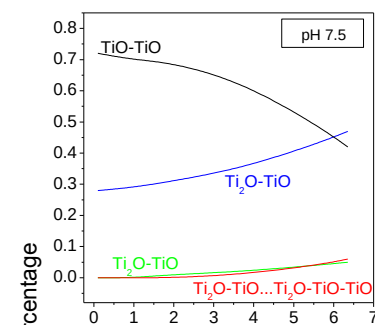
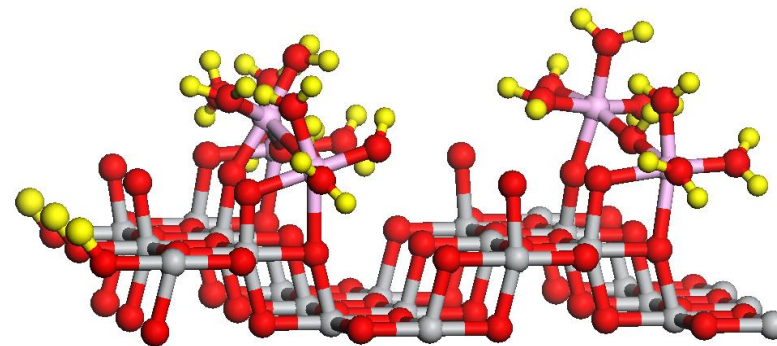
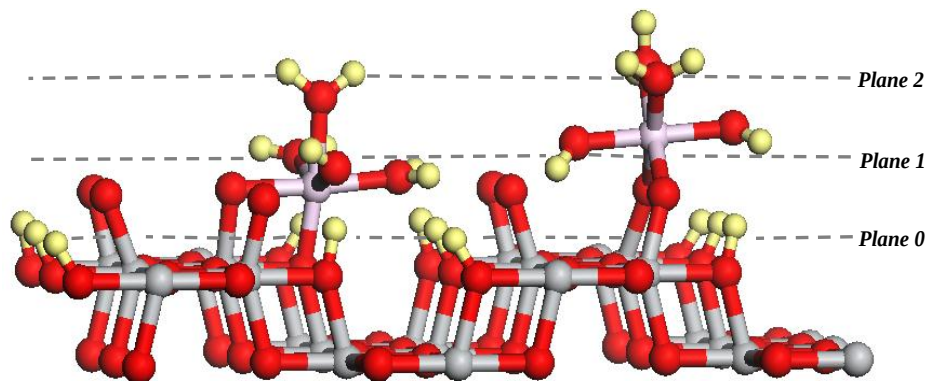
Τρόποι δι-επιφανειακής εναπόθεσης



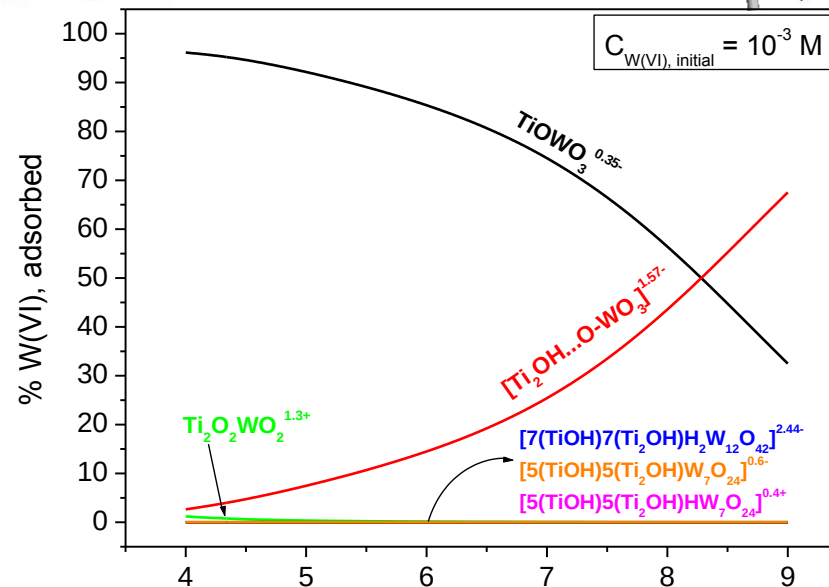
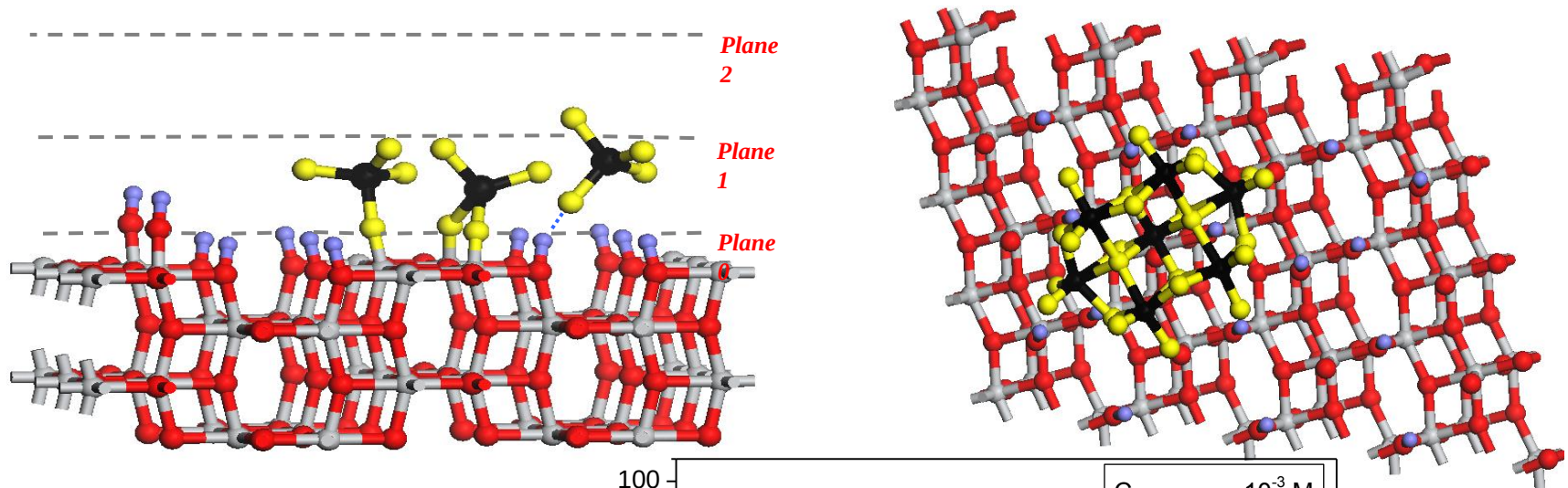
Δομή των προσροφημένων CrO_4^{2-} , HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ στην επιφάνεια (1 0 1)



Δομή των επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας που σχηματίζει το υδατικό σύμπλοκο του κοβαλτίου με επιφανειακές θέσεις της τιτάνιας στην επιφάνεια (1 0 0).



Δομή των επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζουν οξο- σύμπλοκα του βολφραμίου με επιφανειακές θέσεις της τιτάνιας



Επίδραση του pH του διαλύματος εμποτισμού στην SCR του NO

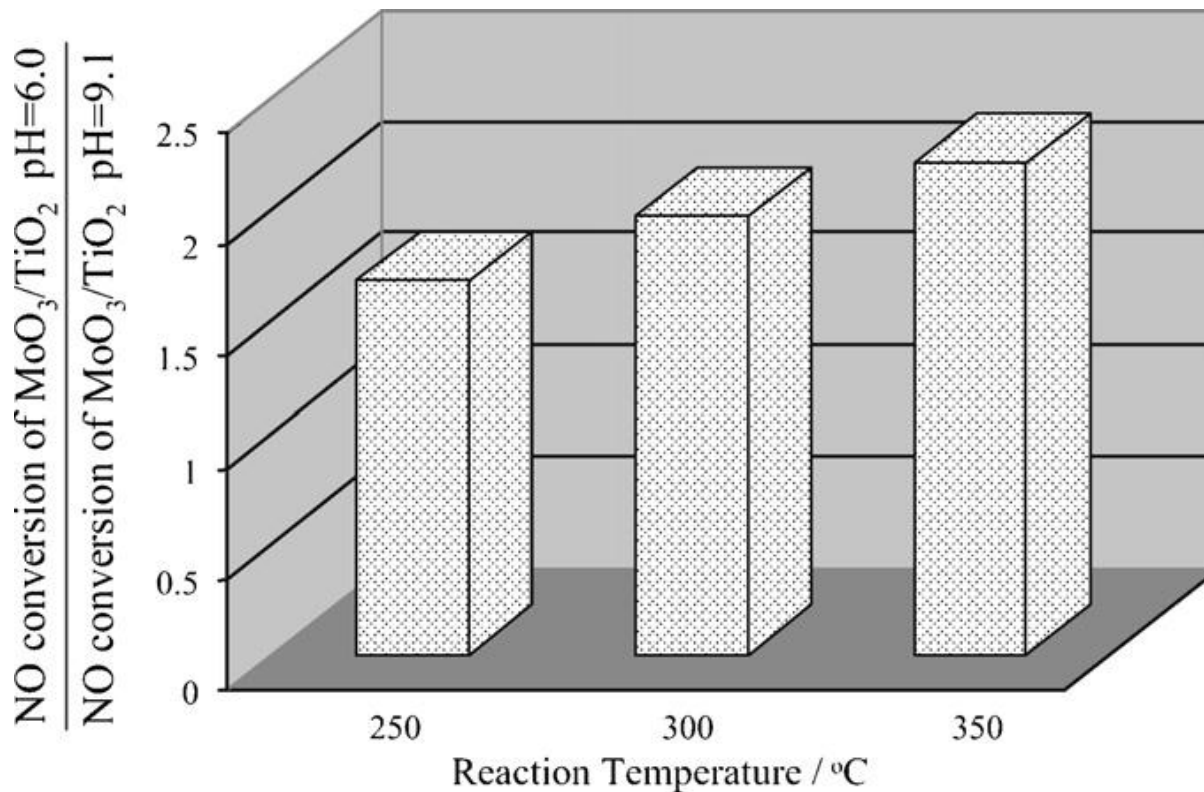
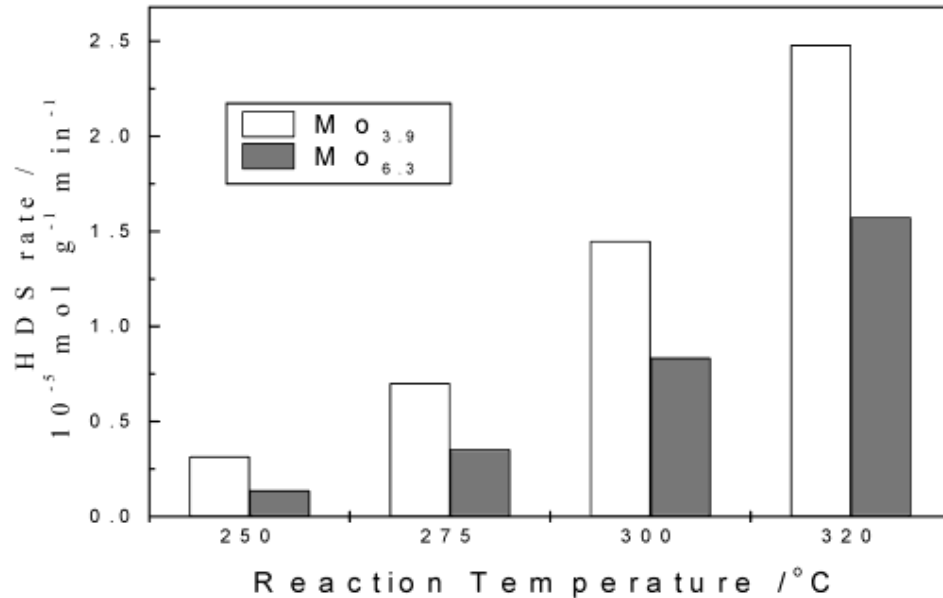
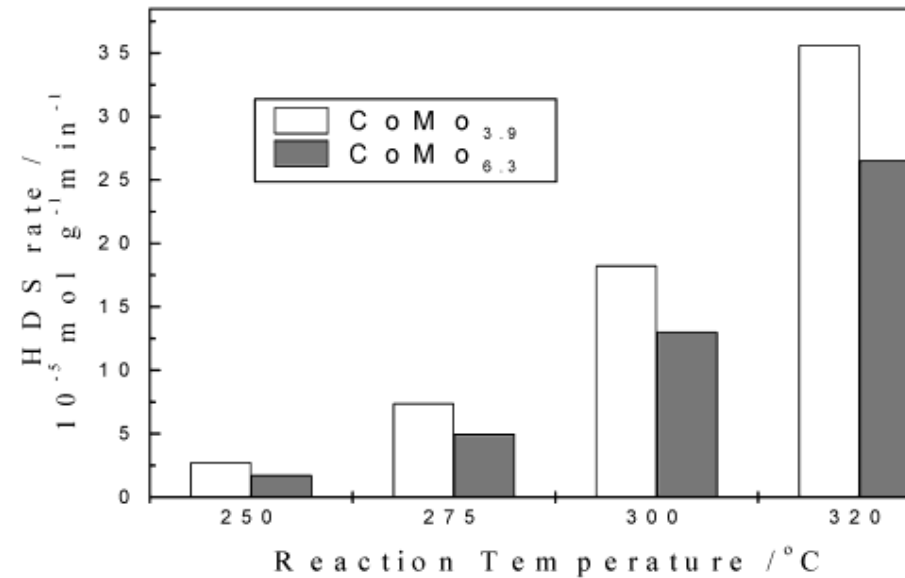


Fig. 5. Values of the ratio of the NO conversion obtained over the catalyst prepared at pH 6.0 to that obtained over the catalyst prepared at pH 9.1

Η επίδραση του pH του διαλύματος εμποτισμού στην h.d.s του θειοφαινίου σε καταλύτες Mo/γ- αλουμίνας και CoMo/ γ- αλουμίνας



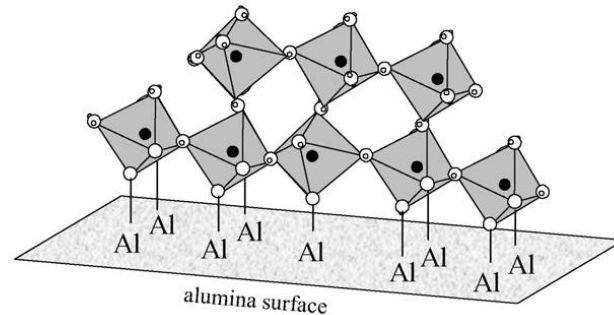
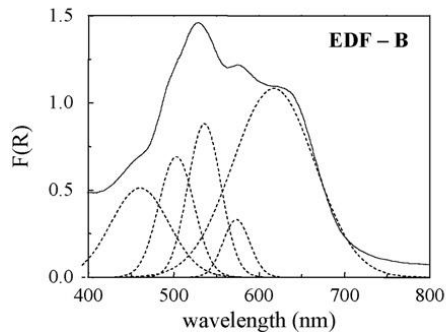
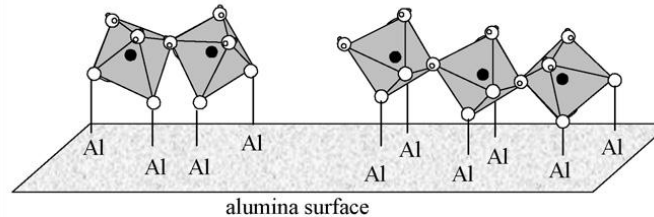
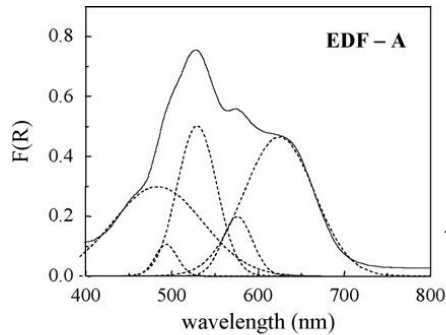
Rate of hydrodesulfurization of thiophene achieved over the unpromoted catalysts.



Rate of hydrodesulfurization of thiophene achieved over the Co-promoted catalysts.

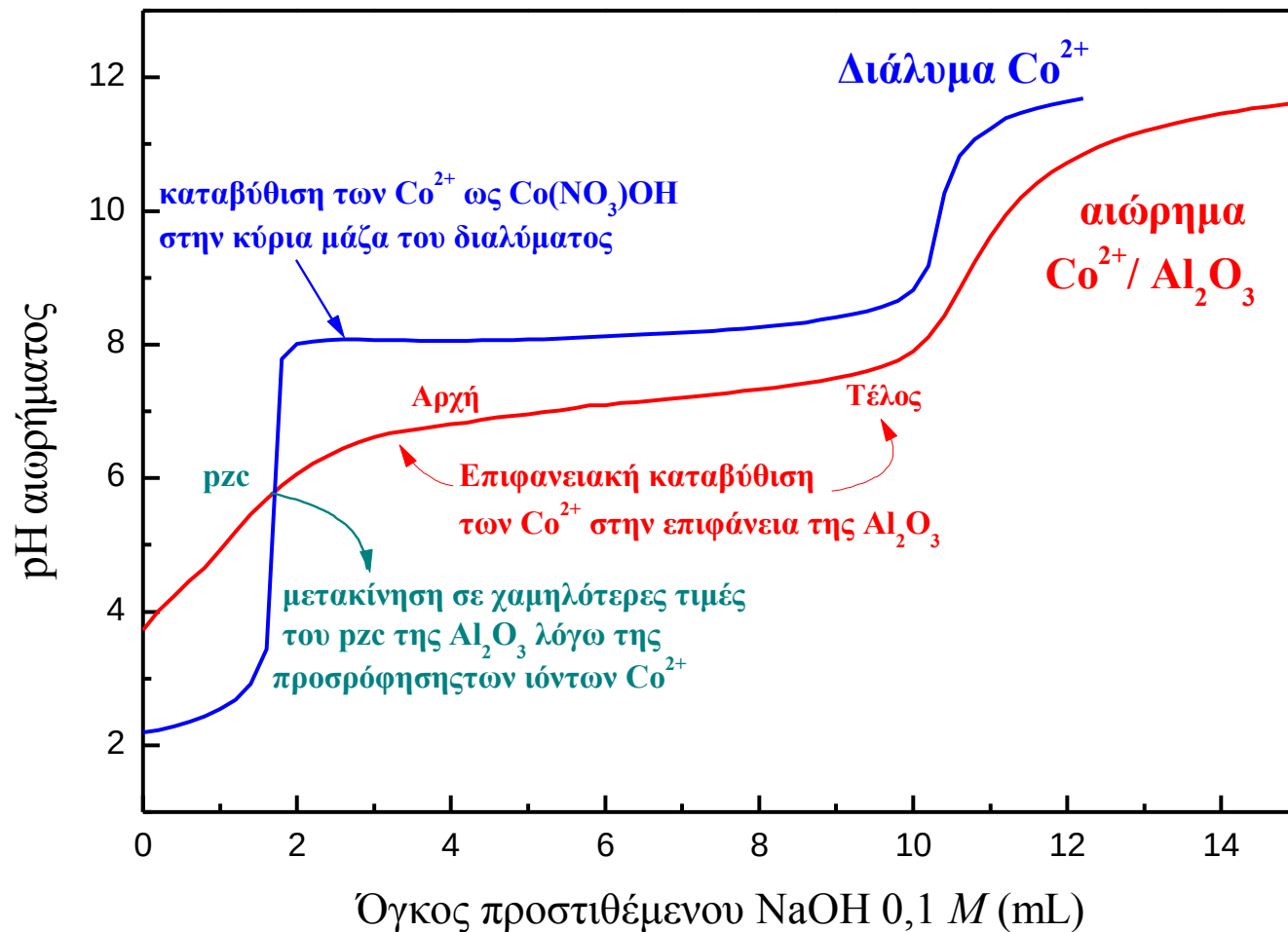
Σχηματισμός επιφανειακού ιζήματος κοβαλτικών ειδών

στην επιφάνεια της γ-αλουμίνας



Diffuse reflectance spectra recorded after filtration and before drying, for the samples EDF-A and EDF-B and the corresponding schematic representations for the deposited states.

Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας για τη διερεύνηση του σχηματισμού επιφανειακού ιζήματος κοβαλτικών ειδών στην επιφάνεια της γ-αλουμίνας.



Σας ευχαριστώ για την προσοχή σας

- **Βιβλιογραφία**

- 1. J. Phys. Chem. B, 107, 9441, (2003)
- 2. Advances in Colloid and Interface Science, 110, 97, (2004)
- 3. Environmental Science and Technology, 39, 4100, (2005)
- 4. Advances in Colloid and Interface Science 121, 111, (2006)
- 5. Catalysis Reviews 48, 363, (2006)
- 6. Advances in Colloid and Interface Science, 142, 20, (2008)
- 7. Journal of Catalysis, 262, 266, (2009)
- 8. Chemistry, A European J., 15, 13090, (2009)
- 9. J. Phys. Chem. C, 114, 11868, (2010)
- 10. Chemistry, A European J., 17, 1201, (2011)
- 11. ChemCatChem, 3, 1072, (2011)