

Politechnika Warszawska		Wydział Chemiczny <small>POLITECHNIKA WARSZAWSKA</small>			
Instrukcja laboratoryjna					
Kierunek studiów	Technologia chemiczna –profil praktyczny				
Stopień studiów	1	Semestr	5	Rok akadem.	22/23
Przedmiot	Materialoznawstwo				
Numer i nazwa ćwiczenia	<i>Ćwiczenie 4: Preparatyka katalizatora Ag-ZrO₂</i>				
Autor instrukcji	Dr inż. Ewa Iwanek				
Miejsce odbywania ćwiczenia	Gmach Technologii Chemicznej pok. 144				
Prowadzący ćwiczenie	Dr inż. Ewa Iwanek				

Cele:

Doświadczenie to ma za zadanie zapoznanie studentów z podstawową terminologią i metodyką postępowania w dziedzinie katalizy heterogenicznej.

Grupa studencka będzie miała za zadanie spreparowanie dwóch próbek katalizatorów Ag/ZrO₂+xMgO (0 < x < 5% wag) różniących się jednym parametrem, wybranym przez prowadzącego. Synteza będzie obejmowała przygotowanie nośników, kalcynację, otrzymanie odpowiedniej frakcji ziarna i naniesienie prekursora fazy aktywnej (AgNO₃) za pomocą mokrej impregnacji oraz kalcynacja katalizatora.

Wstęp

1. Katalizatory heterogeniczne

Katalizatory heterogeniczne to substancje chemiczne (zazwyczaj ciała stałe) które występują w innej fazie niż reagenty (gazy lub ciecze). W przemyśle są one stosowane w wielkotonażowych instalacjach takich jak: synteza amoniaku, synteza kwasu azotowego, synteza kwasu siarkowego, przetwórstwo ropy naftowej.



Rysunek 1. Katalizatory przemysłowe produkowane przez firmy (a) Johnson Matthey, (b) Haldor Topsoe, (c) BASF.

2. Prekursory faz

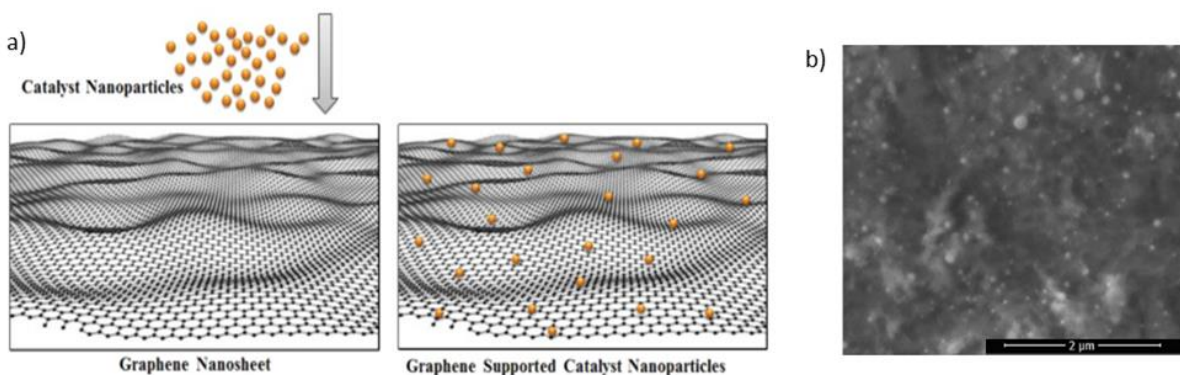
Każda z faz wchodzących w skład katalizatora może, i często bywa, otrzymana z innego związku, zwanego prekursorem, z którego w wyniku przemiany chemicznej otrzymujemy pożądany związek.

W przypadku nośników będących roztworem stałym zawierającym dwa typy kationów często stosuje się metodę współstrącania. Tak jest np. dla mieszanego tlenku Ce_{1-x}Zr_xO₂ stosowanego m.in. jako nośnik katalizatora w oczyszczaniu spalin samochodowych. Z roztworu zawierającego rozpuszczalną sól ceru, np. azotan ceru (t.j. Ce(NO₃)₃) i rozpuszczalną sól cyrkonu, np. chlorek cyrkonylu (ZrOCl₂) strącany jest tlenek zawierający jony Ce⁴⁺ i Zr⁴⁺. Jego struktura zależy od ilości poszczególnych jonów (<https://www.mdpi.com/2073-4344/12/5/524>).

Wymieszanie składników jest najskuteczniejsze w roztworze. Dlatego używanie rozpuszczalnych soli jako prekursorów fazy jest wygodne i często stosowane. Jeśli są niedostępne, można zastosować tlenek (np. MgO), który się roztwarza za pomocą odpowiedniego kwasu, np. azotowego.

3. Nośniki

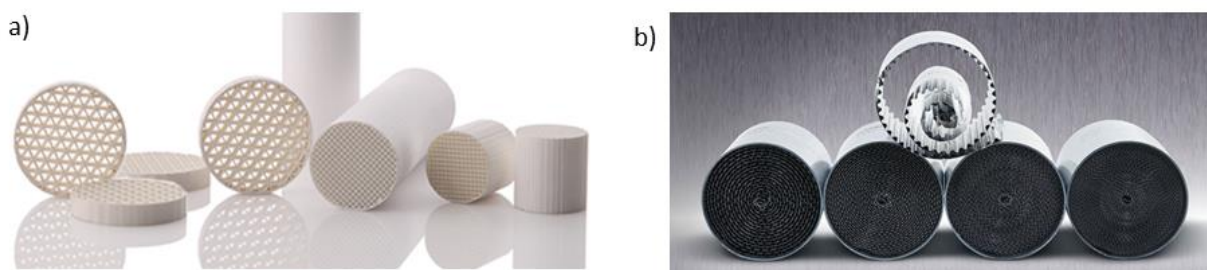
W przypadku katalizatorów, w których fazą aktywną jest metal szlachetny, lub gdy trudno jest otrzymać wysoką powierzchnię właściwą, nanosi się fazę aktywną na ciało stałe które umożliwia otrzymanie wysoko zdyspergowanej (rozdrobnionej) fazy aktywnej (Rysunek 2a) i nadaje jej mechaniczną wytrzymałość. Takimi ciałami stałymi są zazwyczaj tlenki takie jak: tlenek glinu, tlenek krzemu, tlenek ceru, tlenek cyrkonu, itd. Wysoka dyspersja metalu szlachetnego, np. platyny na tlenku glinu (Rysunek 2b) pozwala na otrzymanie wysokiej aktywności katalitycznej układu przy użyciu niewielkiej ilości fazy aktywnej. Na Rysunku 2b pokazany jest katalizator firmy Johnson Matthey zawierający jedynie 0.5% wag. platyny.



Rysunek 2. Układy katalizatorów nośnikowych: a) poglądowy rysunek ilustrujący rolę nośnika; <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0360319914030055-gr3.jpg>. i (b) zdjęcie SEM katalizatora Johnson Matthey: 0,5wag% Pt na Al₂O₃.

Ćw. 4: Preparatyka katalizatora Ag-ZrO₂

Użytkowa forma nośnika bywa różna i zależy od zastosowania. W przypadku katalizatorów trójfunkcyjnych (do czyszczenia spalin samochodowych), najczęściej spotykaną formą jest tzw. struktura „plastru miodu” (honeycomb structure) wykonana z tlenku glinu (Rys. 2a) lub metalu (Rys. 2b). Każda z wersji ma swoje zalety i wady: ceramiczny nośnik jest odporny chemicznie, ale może pękać, natomiast nośnik z metalu jest elastyczny, ale mniej odporny chemicznie.

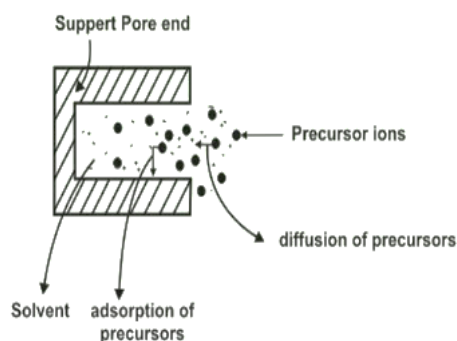


Rysunek 3. Nośniki katalizatorów trójfunkcyjnych do oczyszczania spalin Technistro oraz firmy DCL International.

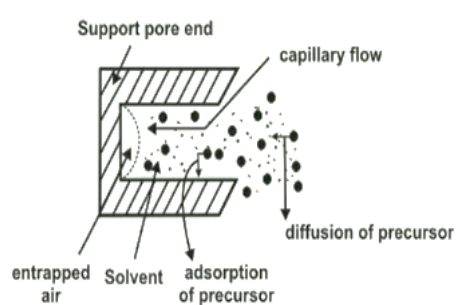
4. Nanoszenie fazy aktywnej na nośnik

Dwoma często stosowanymi sposobami naniesienia fazy aktywnej na nośnik są: impregnacja sucha i mokra (Rysunek 4). Mokra impregnacja charakteryzuje się tym, że pory nośnika są najpierw wypełnione tym samym rozpuszczalnikiem, który użyto do sporządzenia roztworu prekursora, a następnie, do zwilżonego nośnika dodaje się roztwór prekursora fazy aktywnej. W metodzie tej, impregnacja zachodzi w warunkach dyfuzyjnych, gdy nośnik wypełniony rozpuszczalnikiem zanurza się w roztworze prekursora. Natomiast w metodzie suchej impregnacji nośnik jest uprzednio suszony, po czym podaje się objętość roztworu równą objętości porów. Wypełnienie porów nośnika roztworem prekursora następuje w wyniku sorpcji kapilarnej. Roztwór zawiera odpowiednią ilość prekursora fazy aktywnej.

(a) Wet impregnation



(b) Dry impregnation



Rysunek 4: Schemat impregnacji mokrej i suchej (<https://image.slidesharecdn.com/catalysis-170422080420/95/catalysis-17-1024.jpg?cb=1492848304>)

4. Tlenek cyrkonu

Tlenek cyrkonu występuje w trzech odmianach polimorficznych: jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej, które są mają różne właściwości i są trwałe w różnych przedziałach temperatur. Przemiany fazowe tlenku przebiegające w trakcie jego stosowania są niekorzystne i staramy się im przeciwdziałać. W niskich temperaturach dominuje odmiana jednoskośna, gdyż jest najbardziej trwała termodynamicznie. W celu poprawy właściwości ZrO₂ często „stabilizuje się go” za pomocą domieszek. Komercyjnie stosowane są domieszki stabilizujące fazę tetragonalną lub regularną. Dodatek niewielkiej ilości itru skutkuje stabilizacją formy tetragonalnej (lepsze przewodnictwem jonowe YSZ, t.j. yttria stabilized zirconia), a dodatek tlenku magnezu stabilizuje odmianę regularną (ok. 4% wag; magnesia stabilized zirconia, MSZ, charakteryzuje się lepszą wytrzymałością mechaniczną). Wprowadzanie innych jonów, np. jonów ceru, w strukturę tlenku cyrkonu również stabilizuje fazę tetragonalną (<https://www.mdpi.com/2073-4344/12/9/974>).

Preparatyka katalizatorów

Katalizatory w których fazą aktywną jest srebro, a nośnikiem ZrO₂+xMgO, gdzie x jest w przedziale 0-5% mas., można otrzymać na kilka różnych sposobów mając do dyspozycji następujące reagenty:

- 1) tlenek magnezu lub prekursor tlenku magnezu, np. azotan magnezu
- 2) tlenek cyrkonu lub prekursor tlenku cyrkonu, np. chlorek cyrkonu
- 3) tlenek srebra lub prekursor srebra, np. azotan srebra
- 4) kwas azotowy (68%, czysty do analizy, POCh Gliwice) używaną do roztworzenia tlenków (powstają azotany)
- 5) woda amoniakalna (25%, czysty do analizy, POCh Gliwice) służącą do strącania wodorotlenków z rozpuszczalnych azotanów lub chlorków

1. W celu otrzymania nośnika można:

- 1.1. fizycznie zmieszać ZrO₂ i MgO i użyć kwasu azotowego do sporządzenia roztworu, a następnie strącić wodorotlenki metali i kalcynować,
- 1.2. rozpuścić jeden z tlenków, a następnie dodać rozpuszczalny prekursor drugiego tlenku, a następnie strącić wodorotlenki metali i kalcynować,
- 1.3. użyć dwie rozpuszczalne sole do sporządzenia roztworu, a następnie strącić wodorotlenki metali i kalcynować.

2. W celu naniesienia srebra na nośnik można:

- 2.1. użyć stałego AgNO₃ do sporządzenia roztworu

2.2. sporządzić roztwór azotanu srebra z tlenku srebra i kwasu azotowego, a następnie impregnować nośnik tym roztworem

Kalcynowanie strąconego wodorotlenku cyrkonu, wodorotlenku magnezu lub ich mieszaniny w temperaturze 550°C, prowadzi do ich rozkładu do odpowiednich tlenków.

Przed laboratorium

Każdy student musi się zapoznać z treścią całej instrukcji i:

- 1) wiedzieć jakie katalizatory będą syntezowane
- 2) rozumieć pojęcia: katalizator heterogeniczny, nośnik, faza aktywna, prekursor
- 3) wiedzieć jak i dlaczego tlenek cyrkonu jest modyfikowany

Każdy student musi wiedzieć jak rozcieńczyć kwas azotowy o stężeniu wynoszącym 68% do stężenia podanego przez prowadzącego (wymaganego do roztworzenia tlenków).

Każdy student musi umieć obliczyć ile użyć MgO do otrzymania zadanego stężenia w mieszaninie ZrO₂+xMgO (0<x<5% wag) używając 5g ZrO₂ oraz ile prekursora srebra użyć by uzyskać stężenie podane przez prowadzącego (0<x<2% wag).

W trakcie laboratorium

Każda grupa otrzyma do wykonania dwa katalizatory z dostępnych odczynników (i ewentualnie półproduktów przygotowanych przez poprzednią grupę lub prowadzącego).

Notatki z laboratorium muszą zawierać wszystkie dane (masy, temperatury, czas, objętości roztworów).

Każda grupa zapozna się ze wszystkimi etapami syntezy katalizatorów:

- oczyszczaniem tlenku przez roztworzenie go i strącenie wodorotlenku amoniakiem,
- kalcynacją prekursora tlenku/mieszaniny tlenków,
- rozdrobieniem nośnika do odpowiedniej frakcji,
- mokrą impregnacją nośnika roztworem z prekursorem fazy aktywnej

Każda grupa powinna wykonywać zdjęcia kolejnych etapów syntezy w celu udokumentowania obserwacji (kolor, konsystencja, itd).

Po laboratorium

Każda grupa musi sporządzić raport z laboratorium, który powinien zawierać:

- ✓ Skan/zdjęcie notatek liczbowych z laboratorium
- ✓ Zdjęcia kolejnych etapów syntezy
- ✓ Dane liczbowe zapisane w MS Word (lub podobnym programie) wraz z obliczeniami wykonanymi do obliczenia masy potrzebnych odważek

Ocena końcowa

Wejściówka 10 pkt; praca w laboratorium 5 pkt; sprawozdanie 15 pkt