

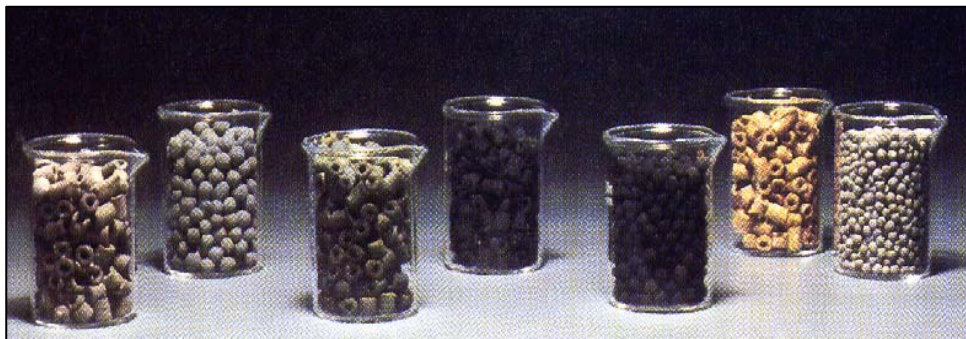


Katalyyttien karakterisointi

KARAKTERISOINNILLA tarkoitetaan katalyytin kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien testaamista erilaisten menetelmien avulla.

KATALYYTTIEN KARAKTERISOINTI on välttämätöntä katalyytin valmistuksen ja käytön aikana. Katalyytille asetetuilla parametreilla mitataan katalyytin tehokkuutta ja spesifisyyttä.

Teollisesta näkökulmasta tarkasteltuna on tärkeää, että pystytään tuottamaan riittävän selektiivisiä, aktiivisia ja kemiallisesti sekä mekaanisesti kestäviä katalyyttejä.



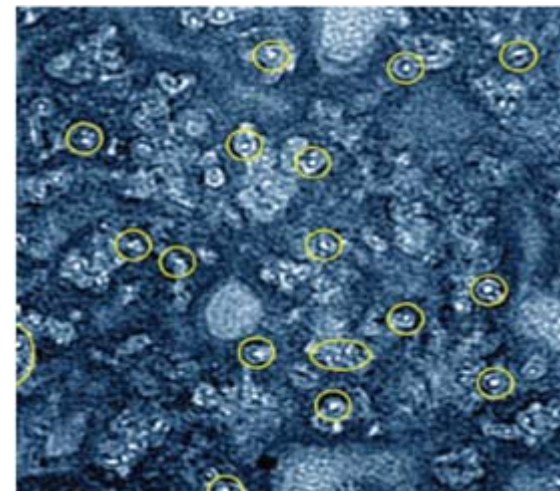
Erlaisia kaupallisia katalyyttejä, ref. Hayes & Kolawzkowski 1997)

Katalyyttien tutkittavia ominaisuuksia*

BULKIN OMINAISUUDET, joista tärkeimpinä voidaan pitää jauheiden tai partikkelien kemiallista koostumusta, faasirakennetta ja termistä kestävyttä.

PARTIKKELIOMIN AISUUDET, joista tärkeimpiä ovat partikkelien tiheys, partikkelikoko, mekaaniset ominaisuudet, pinta-ala, huokoskokojakauma ja diffuusio-ominaisuudet.

Katalyytti on pinta-aktiivinen aine. **PINNAN OMINAISUUKSIEN** määrittäminen on tärkeää, koska katalyytin toiminta perustuu kemiallisiin pintareaktioihin. Pinnan ilmiöiden mittaaminen auttaa ymmärtämään pinnan muotoa ja rakennetta, dispersiota pinnalla, pintapaikkojen happamuutta/emäksisyyttä ja sen vaikutusta katalyytin toimintaan. Pintaominaisuuksien avulla voidaan siten selvittää katalyytin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä halutussa reaktiossa.



Elektronimikroskopian avulla voidaan tutkia pinnan rakennetta ja erottaa eri aineiden jakautuminen pinnassa.

*Ref. J.T. Richardson, Principles of catalyst development, Plenum Press, New York, 1989.

Katalyytiltä vaadittavat ominaisuudet

Katalyytin ”hyvyys” määritetään aktiivisuuden, selektiivisyyden ja stabiilisuuden (kemiallisen, mekaanisen ja termisen kestävyden) perusteella.

Korkea aktiivisuus on avainparametri katalyytin suunnittelulle, valinnalle ja optimoinnille valitussa sovelluksessa. Näin voidaan mitata kineettisiä ominaisuuksia ja ymmärtää pintamekanismeja.

Selektiivisyys kuvaa reaktion etenemistä halutun reaktioreitin mukaisesti. Korkea reaktion selektiivisyys johtaa alhaiseen sivutuotteiden muodostumiseen ja parantaa siten reaktion saantoa.

Katalyytin tulee olla **kemiallisesti, mekaanisesti ja termisesti kestävä**. Katalyytti tulee olla regeneroitavissa eli sen aktiivisuus tulee voida ainakin osin palauttaa.

Katalyytin pintaominaisuuksien karakterisointi

Katalyytin (tai tukiaineen) ominaispinta-ala, huokoskokojakauma ja huokostilavuus voidaan määrittää adsorboimalla katalyytin pintaan tyypikaasua (ks. BET isotermi, *fysikaalinen adsorptio*). Lisäksi voidaan määrittää aktiivisen metallin pinta-ala ja dispersio katalyytin pinnalla adsorboimalla vetyä tai hiilimonoksidia selektiivisesti katalyytin aktiivisiin pintapaikkoihin (ks. *Kemiallinen adsorptio, kemisorptio*).

SPEKTROSKOOPPISTEN MENETELMIEN avulla voidaan tutkia katalyytistä siinä olevien eri aineiden pitoisuuksia.

Katalyytin ja tukiaineen ominaispinta-ala ja huokoskokojakauma voidaan määrittää pinta-ala-analyysaattorilla. Kuvassa ASAP2020 pinta-ala-analyysaattori.



Fysikaalinen adsorptio (fysisorptio) ja **kemiallinen adsorptio** (kemisorptio) kuvaavat, miten aineet sitoutuvat katalyytin pintaan. Fysisorptiossa sitoutuminen tapahtuu heikkojen vuorovaikutusten avulla. Tällöin vaikuttavat van der Waals voimat. Kemisorptiossa tapahtuu kemiallista sidosten muodostumista.

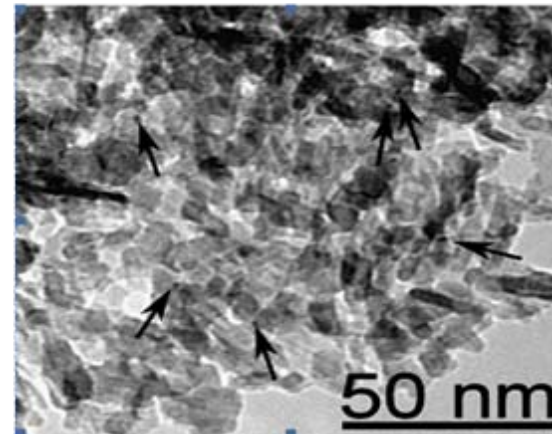
BET (Brunauer-Emmet-Teller) – isotermi on yleisesti käytetty menetelmä kiinteiden aineiden ominaispinta-alan määrittämiseen. Sillä mitataan adsorboituneen inertin kaasun määrää kiinteän aineen pinnalle. Kun kaasumolekyylien peittämä pinta-ala tunnetaan, voidaan määrittää tutkittavan aineen pinta-ala.

KATALYYTIN HIENORAKENTEEN TUTKIMINEN

Katalyytin pintarakennetta on helpoin tutkia elektronimikroskoopin avulla. Samalla voidaan määrittää kemiallinen koostumus.

Läpäisyelektronimikroskopiolla (TEM, Transmission Electron microscopy) voidaan tutkia katalyytin metallipartikkelien sijoittumista ja partikkelikokoa.

Alla olevassa kuvassa on TEM-kuva iridiumkatalyytistä, joka on liitetty γ -alumina tukiaineelle. Pienet nuolet osoittavat iridiumpartikkeleita. Kuvan katalyytin keskimääräinen metallipartikkelin halkaisija on 1-3 nm, mutta muutamia isompia partikkeleita löytyy, jopa 9 nm suuruisia.



Kuva Anne-Riikka Leino

Katalyytin deaktivoituminen

Katalyytin aktiivisen pinta-alan pieneneminen johtaa katalyytin toiminnan heikkenemiseen.

Mitä tahansa fysikaalista tai kemiallista ilmiötä, joka aiheuttaa katalyytin aktiivisuuden pienenemisen ajan funktiona, kutsutaan *katalyytin deaktivoitumiseksi*.

Lähes kaikissa tapauksissa katalyytin deaktivoituminen on seurausta ilmiöistä, jotka vähentävät aktiivisten pintapaikkojen määrää katalyytin pinnalla. Katalyyttiä deaktivoivat tekijät voivat olla luonteeltaan termisiä (esim. korkea lämpötila), kemiallisia (esim. epäpuhtaudet kuten rikki) tai mekaanisia (esim. kuluminen).

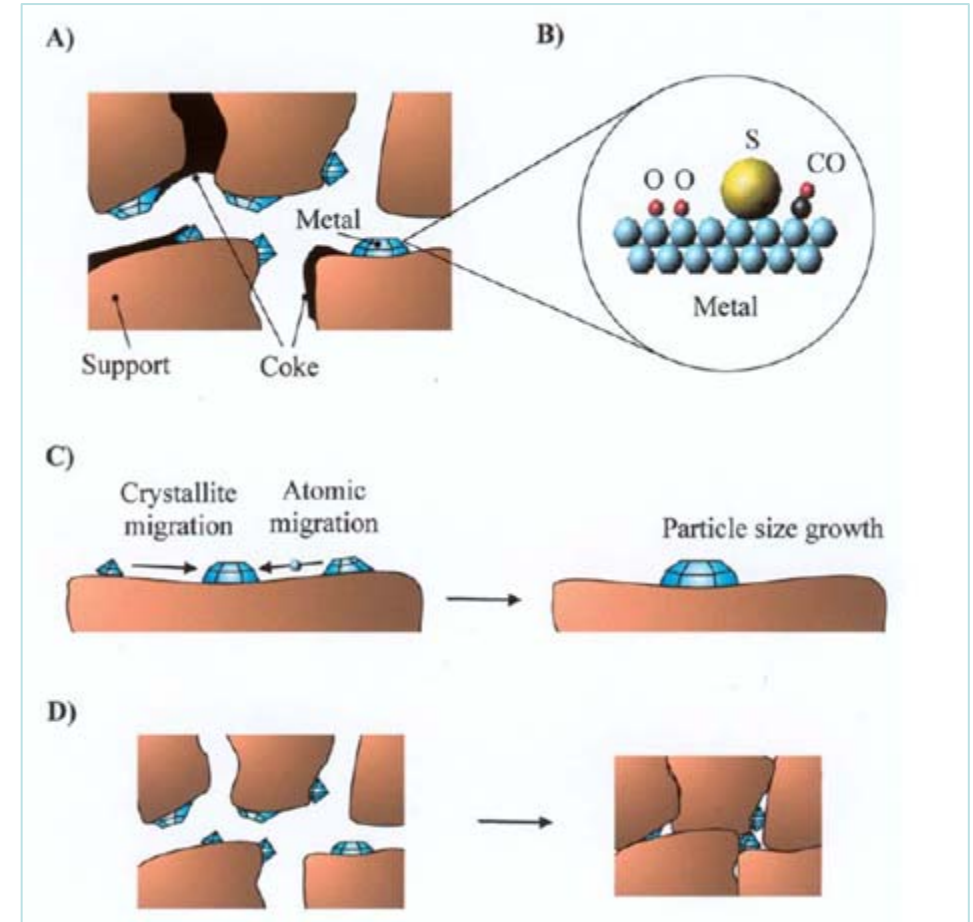
Deaktivoituminen voidaan huomata katalyytin aktiivisuuden laskiessa.

Deaktivoituneen katalyytin aktiivisuus voidaan palauttaa osittain regeneroinnin avulla.

Viereisessä kuvassa on erilaisia deaktivoitumismekanismeja.

- A) hiiletyminen eli koksaantuminen
- B) myrkyttyminen
- C) sintrautuminen eli metallipartikkelien koon kasvu ja sitä seuraava aktiivisen metallipinta-alan pieneneminen
- D) kiinteä-kiinteä – faasimuutokset ja metallipartikkelien eristäytyminen (engl. encapsulation)

Katalyyttisissä sovelluksissa katalyytin deaktivoituminen aiheutuu yleensä useasta eri tekijästä.



Viite: Lassi, Ulla (2003)