

Драгомир Василев

ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ЗА КАТАЛИТИЧНО ПРЕЧИСТВАНЕ НА ФЛУИДИ



Драгомир Василев

**ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ
ЗА КАТАЛИТИЧНО
ПРЕЧИСТВАНЕ НА ФЛУИДИ**



УНИВЕРСИТЕТСКО ИЗДАТЕЛСТВО
“ВАСИЛ АПРИЛОВ”
ГАБРОВО, 2025

Настоящият учебник съдържа учебно съдържание свързано с техники и технологии за каталитично пречистване на флуиди и е предназначено за студентите в магистърска степен по специалността „Опазване на околната среда и устойчиво развитие“ в Технически университет – Габрово.

© Драгомир Стоянов Василев – автор, 2025

© Университетско издателство “Васил Априлов” – Габрово, 2025

Рецензент: доц. д-р Иванка Велева Стоянова-Тодорова

ISBN: 978-954-683-734-9

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

Въведение	6
Особености на катализата и катализаторите	6
Селективност (избирателност).	6
Видове катализа	7
I част. Хомогенна катализа	8
1. Въведение	8
2. Теория на хомогенната катализа	10
3. Киселинно-основна катализа	10
3.1. Първичен и вторичен солев ефект.	10
3.2. Видове киселинно-основна катализа	11
II част. Хетерогенна катализа	13
1. Въведение	13
2. Класификация на хетерогенно-каталитичните процеси	13
3. Стадии на хетерогенната катализа	13
4. Активиране при хетерогенно каталитичните процеси	14
4.1. Видове катализатори при хетерогенната катализа	16
5. Теории за хетерогенната катализа	17
5.1. Теория на междинните съединения	17
5.2. Адсорбционна теория	17
5.3. Теория за повърхностните междинни съединения. (Боресков, Тьомкин, Кобозев)	18
5.4. Мултиплетна теория. (Теория на Баландин)	18
5.5. Теория на активната кристална повърхност	21
5.6. Теория на пресищането на катализаторите	21
5.7. Теория на активните ансамбли	23
III част. Осъществяване на хетерогенно-каталитични процеси	24
1. Реактори с неподвижен слой на катализатора.	25
Хидравлично съпротивление	25
Време на контактиране	25
Процеси и реактори с неподвижен слой на катализатора	26
2. Реактори с „кипящ“ слой на катализатора	26
Преимущества и недостатъци на кипящия слой	26
Недостатъците на кипящия слой се свеждат до:	27
3. Трифазен режим на хетерогенно-каталитичен процес	28
IV част. Взаимодействие на катализатора с реакционната среда	29
1. Влияние на реакционната среда при формиране на катализатора	29

Изменение свойствата на повърхността на катализатора	29
Изменение на химическия състав на катализаторната композиция без образуване на нови фази	29
Изменение на химическия състав на катализаторната композиция с образуване на нови фази	29
Взаимодействие на реакционната среда с неактивни фази от катализаторната композиция	30
2. Дезактивиране на катализатора	30
3. Отравяне на катализатора	31
V част. Екологична катализа	33
1. Въведение в екологичната катализа	33
2. Изисквания към катализаторите за екологична катализа	33
2.1. Висока активност	33
2.2. Висока селективност на процеса	34
2.3. Термична стабилност	34
2.4. Устойчивост на каталитични отрови	34
2.5. Голяма механична здравина	34
VI част. Методи за Получаване на катализатори	35
Специфична повърхност	36
Химичен и фазов състав на катализаторната композиция	37
Формоване на промишлените катализатори	37
Физикохимични основи на технологията при производство на промишлени катализатори	39
Изходни вещества	39
Получаване на основните компоненти на катализатора чрез утаяване	40
Сушене. Накаляване.	40
Получаване на катализатори на носители	41
VII част. Лабораторни упражнения	44
УПРАЖНЕНИЕ 1. Получаване на смесен NiO/ZrO_2 катализатор по утаечно-окислителен метод с 12 mol % Zr	44
УПРАЖНЕНИЕ 2. Получаване на смесен $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{O}$ катализатор по утаечно-окислителен метод с 3 mol % Ag	46
УПРАЖНЕНИЕ 3. Определяне активността на оксиден катализатор в реакция на окисление на фенол	47
УПРАЖНЕНИЕ 4. Определяне съдържанието на активен кислород в катализатори за окисление	48

Определяне съдържанието на общ активен кислород по йодометричен метод	48
Определяне съдържанието на повърхностен активен кислород по йодометричен метод	48
Определяне съдържанието на повърхностен активен кислород по хидразинов метод	48
УПРАЖНЕНИЕ 5. Определяне на специфичната повърхност на адсорбенти и катализатори по адсорбцията на йод	49
УПРАЖНЕНИЕ 6. Изследване адсорбционната способност на катализатори	51
ЛИТЕРАТУРА	54

ВЪВЕДЕНИЕ

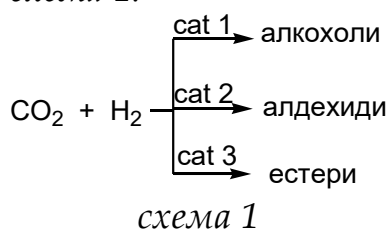
Едно от основните направления в химията, което е от съществено значение за химическата промишленост е катализата. Често срещано определение за катализата е, че тя е явление, при което се увеличава скоростта на химичните процеси под действие на вещества, които не участват в стехиометричното уравнение и в края на процеса остават непроменени. Това явление се нарича катализа, а веществата – катализатори.

Това определение е непълно, защото отчита единствено участието на катализатора при увеличаването на скоростта на химичната реакция. Едно от най-точните определения за катализата, дадено от Баландин, гласи следното: Катализата, това е въздействие на вещества върху реакцията – избирателно изменение на нейната кинетика при запазващи се стехиометрични и термодинамични условия на процеса, замяна на едни елементарни процеси с други циклични, в които участват въздействащите вещества. Внесените вещества се наричат катализатори, които не изместват химичното равновесие.

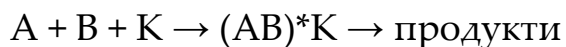
Особености на катализата и катализаторите

Селективност (избирателност).

Катализаторите притежават свойството селективност. Това свойство се изразява в промяната на посоката на процеса, т.е. от едни и същи изходни вещества с участието на различни катализатори могат да се получат различни крайни продукти. Схематично това е представено на схема 1.



Известно е, че всяка химична реакция се реализира чрез образуване на междинно-активен комплекс (МАК), от разпадането на който се получават реакционните продукти:



С използването на различни катализатори с едни и същи изходни вещества се получават различни по конфигурация комплекси от разпадането на които се получават различни реакционни продукти.

2. От определението се вижда, че *катализаторите не променят термодинамичните условия на процеса*. Това ще рече, че те само ускоряват термодинамично възможните процеси и не могат да предизвикат протичането на реакции, забранени от термодинамична гледна точка, за които е характерно, че $\Delta G^\circ > 10 \text{ Kcal/mol}$.

3. Съгласно определението следва, че *катализаторите не изместват химичното равновесие*, т.е. катализаторите в еднаква степен ускоряват

правата и обратната реакция. Тяхната роля се свежда единствено до побързото му достигане.

4.От определението следва, че в края на реакцията катализаторите остават непроменени. Съвременните изследвания показват, че след дълга употреба на катализаторите, те променят физичното си състояние, а в някои случаи и състава си.

5.Катализаторите променят кинетиката на реакцията като най-често тази промяна е в посока на увеличаване на скоростта на химичната реакция. Тогава става дума за положителна катализа. Съществуват случаи, когато странични (допълнителни) вещества прибавени към реакционната система намаляват скоростта на химичната реакция. Тогава става дума за отрицателна катализа. Но тъй като механизма на повишаване на скоростта на реакции под действие на катализатори е различен от този на понижаването на скоростта под действие на странични вещества, то по-коректно е да се говори не за отрицателна катализа, а за явлениято *инхибиране*, а веществата, които понижават скоростта на реакцията се наричат *инхибитори*. Известно е, че основната роля на катализаторите при повишаване скоростта на реакциите се състои в понижаване на активиращата енергия, докато инхибиторите понижават скоростта на реакцията не защото повишават активиращата енергия, а поради това, че в следствие на тяхното действие се намалява повърхностната концентрация на реагиращите вещества. Инхибиторите обикновено се адсорбират по-добре от реагиращите вещества върху повърхността на катализатора и по такъв начин блокират неговата повърхност, като я правят малко достъпна за реагиращите вещества.

Видове катализа

Както стана вече дума катализаторите участват в изграждането на междинно-активни комплекси и в зависимост от съставът им съществуват два вида катализа – *хомогенна* и *хетерогенна*.

Хомогенно-каталитични процеси са тези, при които МАК са изградени от изходни вещества и катализатор намиращи се в еднаква фаза.

Хетерогенно-каталитични процеси се характеризират с това, че МАК са изградени от изходни вещества и катализатор в различни фази (агрегатни състояния).

I ЧАСТ.

ХОМОГЕННА КАТАЛИЗА

1. Въведение

За хомогенна катализа говорим тогава, когато катализаторът и реагиращите вещества се намират в една и съща фаза.

Като примери за хомогенно-каталитични процеси могат да се посочат следните реакции:

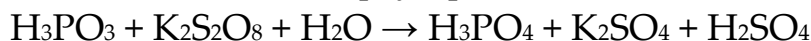
↪ естерифициране и осапунване на сложни естери (скоростта им силно зависи от съдържанието на H^+);

↪ разлагането на водороден пероксид под действието на някои йони в разтвор (MoO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} и др.);

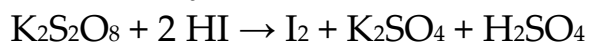
↪ процеси катализирано от молекулен йод (I_2);

Известно е, че повечето химични процеси протичат с образуване на междинно-активно състояние (или междинно-активен комплекс, МАК). При хомогенно-каталитичните процеси такова междинно състояние се образува предимно от едно от изходните вещества и катализатора.

Макар и трудна задача, определянето на междинните съединения в някои случаи се отдава. Така например, реакцията окисление на фосфориста киселина с калиев персулфат:

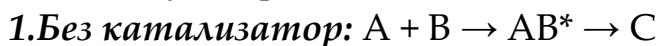


се ускорява от йодоводородна киселина. При това безцветния разтвор в хода на реакцията става кафяв, което показва, че се отделя йод, а към края на реакцията разтворът отново става безцветен. Това явление може да се обясни с протичане на реакцията на два етапа с образуване на активно междинно вещество, което в случая е йод.



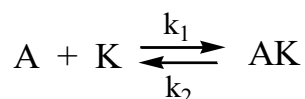
В повечето случаи ускоряването на процеса с катализатор става за сметка на понижаване на активиращата енергия.

Да разгледаме за пример изменението на потенциалната енергия на една бимолекулна реакция:

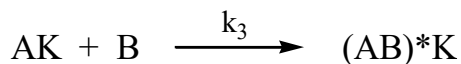


2. В присъствието на катализатор, реакцията ще протече по следната схема:

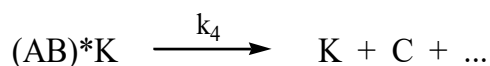
1. Образуване на междинен продукт АК в резултат на обратимо взаимодействие между катализатора и едно от изходните вещества:



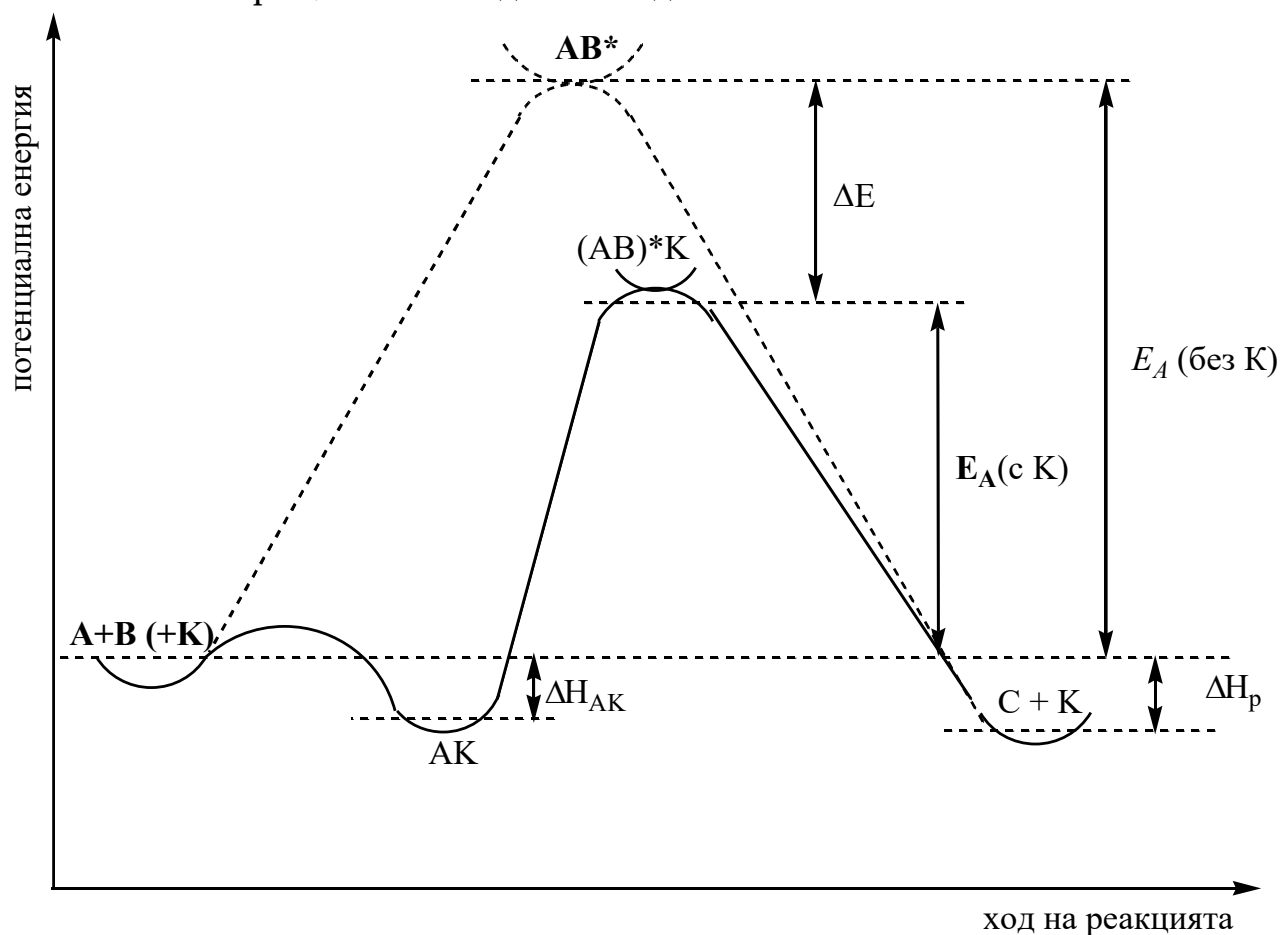
2.Образуване на активен комплекс. Активният комплекс се образува в резултат на взаимодействието на междинното съединение с втория компонент на реакцията.



3.Образуване на крайните продукти и регенериране на катализатора.



При каталитичните процеси, за разлика от не каталитичните, трябва да се вземе предвид, че образуването на междинно вещество АК, води до понижаване на потенциалната енергия на системата. Енергията на системата се понижава с топлината на образуване на веществото АК. Схемата на понижаване на активиращата енергия на хомогенно-каталитичен процес има следният вид:



фиг. 1

2. Теория на хомогенната катализа

Количествената теория на хомогенната катализа е била разработена от Шпиталски и Кобозев. Първият е формулирал основните положения (1926 г.), а Кобозев със сътрудници е отделил в чист вид редица междинни продукти при разпадане на водородния пероксид и е изучил техните свойства (1931-1941 г.).

Тази теория е изградена на следните *основни положения*:

1. Каталитичният процес се осъществява чрез образуване на нестабилно междинно съединение на реагиращите вещества с катализатора;

2. Разлагането на междинното съединение с регенериране на катализатора е относително бавен процес, който определя скоростта на реакцията;

3. Образуването на междинното съединение е обратим процес, протичащ с висока скорост;

4. Междинните съединения могат да се образуват както при участието на няколко вещества, така също и при едновременното участие на няколко присъстващи катализатори, в това число водородни или хидроксилни йони.

5. Общата скорост на процеса е пропорционална на концентрацията на междинните съединения.

3. Киселинно-основна катализа

Водородните и хидроксилни йони могат да катализират много реакции в разтвори и преди всичко хидролизните процеси. Така например, осапунването на сложни естери, естерификацията на киселини и алкохоли и др. се катализират от водородни или хидроксилни йони. Следователно, киселинната и основната катализа е хомогенна катализа, при която като катализатори служат водородни или хидроксилни йони. Това е най-разпространеният вид катализа.

Вероятно, каталитичното действие има йонен механизъм. Очевидно главна и решаваща роля в активирането на системата играят водородните и хидроксилни йони.

3.1. Първичен и вторичен солев ефект.

В 1884 г. Оствалд е установил, че силата на каталитичното действие е пропорционална на електропроводимостта на киселината. Това правило

е потвърдено от Арениус, който освен това открива и явлението *солев ефект*. Различават се два вида солев ефект: *първичен* и *вторичен*.

Първичният солев ефект се нарича увеличаването на каталитичното действие на киселината при прибавяне на *неутрални соли* към системата (т.е. соли, които нямат общ йон с катализиращата киселината). Например, захарната инверсия се катализира от оцетна киселина. При прибавяне на 10% разтвор на натриев хлорид към системата, скоростта на захарната инверсия нараства с 30%. Първичният солев ефект се обяснява с влиянието на йонната сила на разтвора върху скоростта на реакцията.

Вторичен солев ефект се нарича увеличаването на каталитичното действие на катализиращата киселина при прибавяне на нейни соли към системата.

3.2. Видове киселинно-основна катализа

В зависимост от природата на катализатора различаваме няколко вида киселинно и основна катализа.

3.2.1. Видове киселинна катализа

3.2.1.1. Специфична киселинна катализа.

В този случай катализаторът е H_3O^+ . Характеризира се с това, че активирането на органичните съединения, наречено субстрат се извършва с помощта на H_3O^+ . Като пример за специфична киселинна катализа може да се посочи хидролизата на естери. В силно кисела среда този процес се ускорява единствено от посочените йони, играещи роля на катализатор. При киселинната катализа H^+ от катализатора бързо се присъединява към O атом. След това в резултат на нуклеофилна атака от молекулата на водата на C атом от карбонилната група се получава МАК от йонен тип. Последният се разпада с образуване на алкохол и на положително зареден йон. Последният отдава протон на H_2O молекула, в резултат на което се възстановява катализаторът.

Най-характерно за специфичната киселинна катализа е това, че междинното съединение в резултат на което се понижава активиращата енергия на системата се получава чрез присъединяване на протон към субстрата. По този механизъм протичат и други органични реакции като хидролиза на не наситени съединения, захарна инверсия и др.

3.2.1.2. Обща киселинна катализа

Катализатор е всяко вещество донор на протони освен H_3O^+ или това са обобщени киселини по Брьонстед.

Тя се характеризира с присъединяване на протон към молекулата на субстрата. Различията между специфичната и общата киселинна катализа се състоят в следното:

↪ донора на протони са не хидроксониевите йони, а всяка друга киселина по Брьонстед.

↪ при общата киселинна катализа бавен етап се явява не разпадането на образувалият се катион, а неговото образуване.

3.2.1.3. Нуклеофилна и Електрофилна катализа

Катализаторът е Люисова киселина. Съединения способни да се присъединяват към свободни електронни двойки се наричат Люисови киселини. МАК се образува в резултат на двуцентрово взаимодействие на йоните със субстрата, в резултат на което се образуват хелатни съединения. Субстратът може да бъде естер, амид на дикарбоксилна киселина, аминок- и кето- киселини. Като пример когато катализатор е Люисова киселина е реакцията на Фридел-Крафтс – катализирана от $AlCl_3$ и изразяваща се в алкилиране или ацилиране ароматни въглеводороди.

3.2.2. Видове основна катализа

Специфична основна катализа. Активирането на органични вещества на субстрата става под действие на ОН групи. Основното, което отличава специфичната основна катализа от специфичната киселинна катализа се изразява в следното:

↪ междинното съединение се получава чрез присъединяване на ОН група към субстрата.

↪ понякога междинното съединение се образува и чрез откъсване на протон от субстрата.

Пример за специфична основна катализа хидролизата на естерите в алкална среда.

Обща основна катализа. Реакции, при които активирането на субстрата се извършва с помощта на друг акцептор на протон, освен ОН групи, т.е. катализата протича под действие на обобщени киселини по Брьонстед.

II ЧАСТ. ХЕТЕРОГЕННА КАТАЛИЗА

1. Въведение

За хетерогенна катализа говорим тогава, когато в образуването на активния комплекс освен молекулите на изходните вещества участва и вещество, което не влиза в стехиометричното уравнение на реакцията и се намира в различна фаза с молекулите на реагиращите вещества. Следователно при хетерогенната катализа катализаторът и реагиращите вещества се намират в различни фази.

За първи път Пристли през 1778 г. е осъществил хетерогенна каталитична реакция – дехидратация на етилов алкохол върху активирана глина, а Ван-Марум през 1796 г. първи използва метални катализатори (Cu, Fe, Ni, Ce) при дехидрирането на етиловия алкохол.

2. Класификация на хетерогенно-каталитичните процеси

В зависимост от агрегатното състояние на катализатора и реагиращите вещества, каталитичните реакции могат да бъдат разделени в следните 8 групи:

<i>група</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
реакционна смес	г	г	т	т	т	тв	тв	тв
катализатор	т	тв	г	т	тв	г	т	тв

г – газова фаза; т – течна фаза; тв – твърда фаза;

Най-голямо значение за практиката от обособените по фазов признак хетерогенно-каталитични реакции имат 2 и 5 групи.

3. Стадии на хетерогенната катализа

Хетерогенната катализа е често срещана в практиката. Различаваме главно два типа хетерогенна катализа:

1. Хетерогенно каталитични процеси, при които катализаторът се намира в твърда фаза, а реагиращите вещества в течна.

2. Хетерогенно каталитични процеси, при които катализаторът се намира в твърда фаза, а реагиращите вещества в газова.

Обикновено хетерогенно каталитичните процеси протичат на фазовата граница, т.е. върху повърхността на твърдото тяло.

Целият хетерогенно каталитичен процес би могъл да се раздели на няколко стадия:

1. Дифузия на реагиращите вещества към повърхността на катализатора.

2. Адсорбция и реакция върху повърхността на катализатора.

3. Десорбция на реакционните продукти от повърхността и дифузията им от повърхността към вътрешността.

В зависимост от условията, при които се провежда процеса, най-бавен може да бъде всеки един от трите стадия.

За хетерогенните процеси е важно пренасянето на веществата от обема на разтвора или газовата фаза към повърхността, т.е. дифузията на веществото към повърхността на катализатора.

Скоростта на дифузия расте много по-бавно с увеличаване на температурата, отколкото скоростта на химичните реакции.

Обикновено при ниски температури скоростта на химичната реакция върху катализатора е по-малка от скоростта на дифузията към него. В тези случаи скоростта на каталитичните процеси се определя от скоростта на химичната реакция върху повърхността на катализатора т.е. от втория стадий катализата. За този случай се говори, че процесът лежи в кинетичната област на катализата.

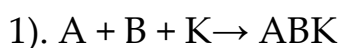
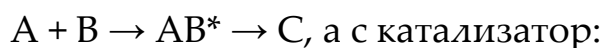
Обратното, когато скоростта на реакцията върху повърхността е по-голяма от скоростта на дифузията, общата скорост на процеса се определя от скоростта на дифузия. В тези случаи се говори, че процесът лежи в дифузионната област на катализата.

Тъй като при повишаване на температурата скоростта на дифузия расте бавно, а скоростта на реакцията много по-бързо, то при достатъчно високи температури реакцията може да премине в дифузионната област.

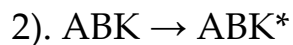
4. Активиране при хетерогенно каталитичните процеси

Увеличаването на скоростта на каталитичната реакция е равно на отношението на скоростните константи на реакцията с катализатор и без катализатор.

Схематично протичането на бимолекулна реакция без катализатор може да се представи по следния начин:



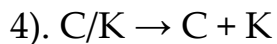
т.е. извършва се адсорбция на реагиращите вещества върху повърхността на катализатора. Обикновено този процес е активиран и екзотермичен т.е. системата АВК има по-малка потенциална енергия от системата $A + B + K$.



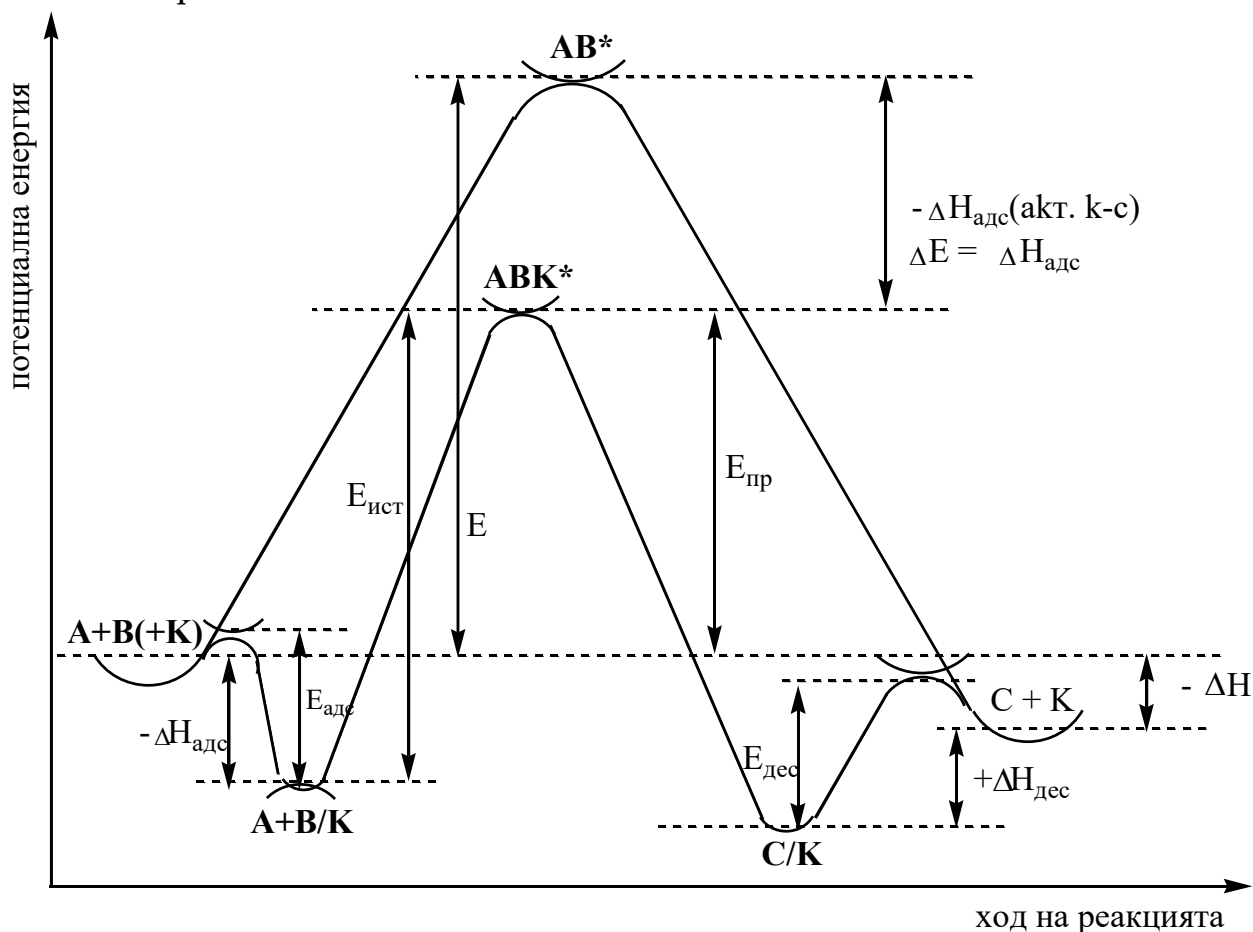
т.е. преминаване на адсорбционното състояние в активно. За извършването на този процес е необходимо изразходване на енергия $E_{ист.}$, тази величина се нарича истинска активираща енергия на хетерогенно каталитичните реакции.



т.е. извършва се реакция в адсорбционно състояние с адсорбция на продуктите на реакцията.



т.е. извършва се десорбция на продуктите на реакцията и регенериране на катализатора.



фиг. 2

Следователно, ускоряващото действие на хетерогенните катализатори е свързано с екзотермичния процес на адсорбция на активния комплекс върху катализатора.

Този извод обаче беше получен в резултат на предположението, че пред експоненциалните множители са равни. Има много случаи когато една и съща реакция се ускорява различно от различните катализатори и при това активиращата енергия на всички катализатори е приблизително еднаква.

Различното ускоряване на една и съща реакция при почти една и съща стойност на активиращата енергия се дължи на различните стойности на пред експоненциалния множител. Това се обяснява с предположението, че не е активна цялата повърхност на катализатора, а само отделни нейни участъци т.е. т. нар. активни центрове. Следователно ускоряващото действие на катализаторите се дължи от една страна на адсорбционното сродство на катализатора към реагиращите вещества и от друга страна на броя на активните центрове на катализатора, които влияят на стойността на пред експоненциалния множител.

Следователно за да сравняваме активността на катализаторите трябва да използваме кинетичните уравнения, които дават стойността на скоростната константа.

Количеството вещество (в молове), което реагира за единица време под въздействие на единица маса на катализатора се нарича обща активност или тегловна производителност на катализатора и се бележи с $A = \text{mol/g.s.}$ А количеството вещество (в молове), което реагира за единица време от единица повърхност от катализатора се нарича специфична активност и се бележи с $a = \text{mol/cm}^2.\text{s.}$

4.1. Видове катализатори при хетерогенната катализа

Могат да бъдат разделени условно на няколко групи:

Метални. Най-често са: Pt, Pd, Re, Ru, Os;

Смесени. Обикновено смес от оксиди – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, CuO/MnO , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Ni и Co-оксидни системи.

Катализатори на носители. Получават като върху носител (инертна подложка със силно развита повърхност) се нанася каталитично активно вещество.

Адсорбционни. Могат да се разглеждат като частен случай на катализаторите на носители. Различават се от тях по това, че върху

носителя се адсорбира много малка част от каталитично активното вещество, т.е. те се характеризират с ниска степен на запълване.

5.Теории за хетерогенната катализа

5.1.Теория на междинните съединения

Теорията на междинните съединения дава указания за подбора на катализаторите. Според тази теория трябва да се търсят за катализатори такива вещества, които реагират с компонентите на реакцията. Ако тези реакции могат да се проведат поотделно при същите условия на опита, сумарният процес ще се ускорява от тези вещества. Макишима и др. са предложили ориентиран количествен подход за подбора на катализаторите. Същността на метода се състои в следното: изменението на свободната енергия при междинните етапи на реакцията когато протича с катализатор да не бъде по-отрицателна от изменението на свободната енергия на реакцията без катализатор. Най-добри са онези катализатори, при които междинните етапи имат еднакво изменение на свободната енергия.

Недостатъци на теорията:

- 1.Не отразява физическото състояние на катализатора;
- 2.Не взема под внимание нееднородността на повърхността;
- 3.Не отчита разпределението на активните центрове по тяхната активност и др.

5.2.Адсорбционна теория

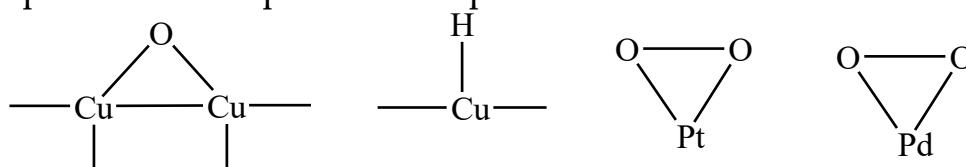
Първичните представи за връзката на катализата с адсорбцията са свързани с името на Фарадей. Той смятал, че химичните реакции протичат в адсорбционният слой върху катализатора. Затова Фарадей е смятал като причина за ускоряването на скоростта на химичната реакция увеличаването на концентрацията на реагиращите вещества в адсорбционния слой.

Едно близко до съвременното обяснение на хетерогенната катализа е било дадено от Менделеев в 1866 г. Според него върху повърхността на катализатора атомите на реагиращите вещества изменят своето разположение и състояние на движение в молекулите, благодарение на което се нарушава устойчивото равновесие в последните. Причината за рязкото увеличаване на скоростта на химичните реакции е деформиращото, отслабващото действие на катализатора върху връзките между атомите в молекулата т.е. при адсорбцията става разтягане и отслабване на вътрешно молекулните връзки дори до пълна

дисоциация на молекулите, поради което катализаторът намалява активиращата енергия на реакцията. Тази теория взема под внимание физическото състояние на повърхността на катализатора. Обаче, в рамките на тази теория не може да се обясни избирателното действие на катализаторите, недостатъчно се отчита химизма на процесите.

5.3. Теория за повърхностните междинни съединения. (Боресков, Тьомкин, Кобозев)

Теорията на повърхностните междинни съединения сближава химичните и физичните представи. Тази теория се изгражда на принципите на стадийната схема на катализата. Според тази теория на повърхността на катализатора не се образуват фазови, а повърхностни междинни съединения (фиг. 3), в които атомите на катализатора запазват връзката си в кристалната решетка.



фиг. 3

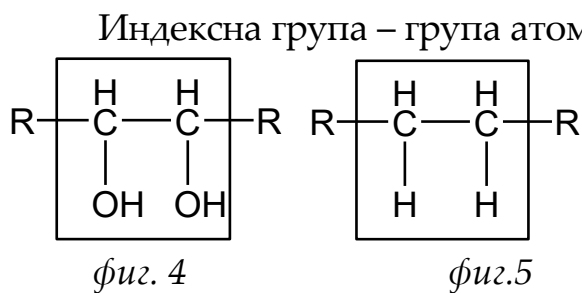
Важна особеност на повърхностните съединения е, че тяхната свободна енергия зависи от степента на запълване на повърхността.

5.4. Мултиплетна теория. (Теория на Баландин)

Мултиплетната теория е една от главните теории на хетерогенната катализа. Тя е единствената теория, в която конкретните каталитични реакции се разглеждат на атомно ниво. В нея каталитичните реакции се разглеждат от гледна точка на конфигурацията на молекулите и кристалната решетка на твърдите тела, а също така дължината и енергията на химичната връзка.

Мултиплетната теория изхожда преди всичко от това, че катализата е химично явление. Като химично явление тя се определя от действащите на малки разстояния химични сили. Теорията приема, че атомите на реагиращите вещества взаимодействат помежду си почти при съприкосновение. Това положение е известно като принцип на контакта. От последния следва, че в една каталитична реакция няма да участват молекулите като цяло, а отделни техни атоми, които са непосредствено свързани с катализатора.

Принципът на контакта позволява във всяка елементарна реакция да се установи кои атоми от молекулата се допират помежду си. Във връзка с този принцип се въвежда понятието индексна група.



върху повърхността на катализатора и съдържат разкъсващи се и ново-образуващи се връзки. Обикновено индексните групи се заграждат в рамка. Например, индексните групи на

реакциите – дехидратиране и дехидриране са показани съответно на фиг. 4 и фиг. 5.

При това колкото по-малко е напрежението и изкривяването на валентните ъгли в индексната група при разполагането и върху мултиплета, толкова по-лесно протича каталитичната реакция.

5.4.1. Основни положения на мултиплетната теория

✓ Адсорбционните и каталитичните центрове не са равноценни.

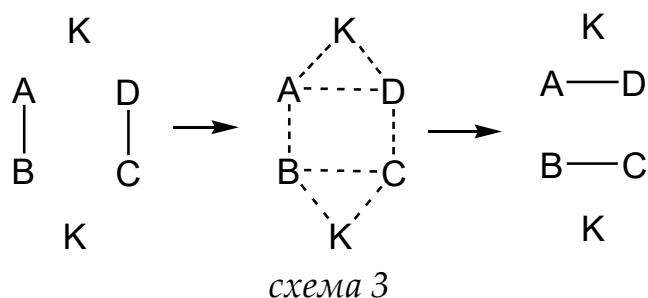
✓ Каталитично активните центрове представляват съвкупност от няколко адсорбционни центрове, които са разположени върху повърхността на катализатора в геометрично съответствие със структурата на катализираната молекула – *принцип на геометричното съответствие*.

✓ Адсорбиращите се молекули на реагиращите вещества заедно с атомите на катализатора от активните центрове образуват междинен комплекс, който е наречен Баландин мултиплет. В резултат на образуване на мултиплета става отслабване и преразпределяне на връзките. Следователно мултиплетът представлява междинен комплекс, образуван от контактните атоми на катализатора и реагиращото вещество, в който първоначалните връзки са деформирани и отслабени, а реагиращите атоми са свързани с няколко атома на катализатора чрез химични сили.

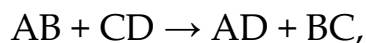
Според мултиплетната теория геометричното разположение на активните центрове се намира в пряка зависимост от структурата на катализираната молекула. Поради това тази теория може да се нарече теория на геометричното подобие на активния център и реагиращата молекула.

За различните реакции броят на адсорбционните центрове, които участват в активния център е различен. В зависимост от структурата на реагиращата молекула и броят на разкъсващите се връзки при реакцията, в активния център могат да участват 2, 3, 4, 6 и т.н. адсорбционни центрове. Съответно активния център се нарича дублет, триплет, а в общия случай мултиплет. Следователно, според теорията на Баландин, за активни центрове служат мултиплетите.

Адсорбираната молекула се разполага върху мултиплета, така, че различните и части се свързват с различни атоми на мултиплета. При това връзките между атомите на адсорбираната молекула са склонни към разкъсване, ако тези атоми са адсорбирани върху различни атоми на мултиплета и обратни те са склонни към свързани, ако атомите са адсорбирани върху един и същ атом на мултиплета.



Схематично протичането на реакцията:



може да се представи по начин показан на схема 3, където К са атомите на катализатора. За да се образува мултиплетния

комплекс трябва връзката между реагиращите атоми и атомите на катализатора да не бъде нито много здрава, нито много слаба.

5.4.2. Принципи на мултиплетната теория

Мултиплетната теория има два принципа: Принцип на геометричното (структурно) съответствие и принцип на енергетичното съответствие.

Принцип на геометричното (структурно) съответствие

Принципът на геометричното съответствие изисква съответствие между параметрите на кристалната решетка на катализатора и елементите на симетрия на реагиращите молекули, т.е. трябва да има съответствие между параметрите на кристалната решетка на катализатора и дължината на разкъсващите се и образуващите се връзки. Протичането на реакцията се облекчава, когато атомите попадат в потенциалните ямички на повърхността на катализатора, които играят роля на свободни валентности.

Принцип на енергетичното съответствие

Освен принципа на геометричното съответствие, при катализатора трябва да се спазва и принципа на енергетичното съответствие. Според него връзката между атомите на катализатора и реагиращите вещества не трябва да бъде нито много здрава, нито много слаба, т.е. тя трябва да бъде оптимална. Мултиплетната теория позволява да се пресметне енергията на тази оптимална връзка и с това да се предскажат условията за подбор на катализатора. Според Баландин, най-бавният етап в ката-

литичната реакция може да бъде само адсорбцията на изходните вещества или десорбцията на реакционните продукти. Или казано с други думи активиращата енергия на реакцията зависи от стойността на енергията на адсорбция или от стойността на енергията на десорбция. В мултиплетната теория се предполага, че химичната реакция протича бързо и затова тя не може да лимитира скоростта на реакцията.

5.5.Теория на активната кристална повърхност

Според тази теория носител на каталитични свойства е самата кристална повърхност, а не отделни нейни участъци – активни центрове. Каталитичната активност не се определя от начина на приготвяне на катализатора, а от неговата химична природа и от повърхността му. Затова величината специфична повърхност е една от основните характеристики на катализатора. Тези представи се развиват последователно в работите на Боресков. Тази теория се обосновава преди всичко от следните факти:

1.Катализаторите изменят своите свойства в процеса на работата. За редица реакции изменението на състоянието на повърхността за сметка на въздействието на реагиращите вещества е по-силно отколкото изходната нееднородност.

2.Специфичната каталитична активност на катализатора остава постоянна независимо от чувствителното изменение на величината на повърхността на катализатора и условията на приготвянето на катализатора.

Според Боресков каталитичната реакция протича през три елементарни етапа:

- 1.Адсорбция на изходните вещества;
- 2.Химично взаимодействие на адсорбираните вещества върху катализатора;
- 3.Десорбция на реакционните продукти;

5.6.Теория на пресищането на катализаторите

Предложена от Рогински през 1934 г., теорията за пресищането на катализаторите разглежда влиянието на начина на приготвянето на катализатора върху неговата каталитична активност.

Според тази теория решаваща роля за каталитичната активност на катализатора имат активните центрове, появяването на които е свързано с начина на приготвяне на катализатора. Тази теория не конкретизира природата на активните центрове. Тя изхожда от общи

термодинамични съображения и установява общите принципи за изменение на каталитичната активност в зависимост от термодинамичното състояние на катализатора.

Теорията изхожда от принципа за необходимостта на излишък от свободна енергия върху повърхността на катализатора. Колкото повече е излишъка от свободна енергия върху повърхността на катализатора, толкова катализаторът ще бъде с по-висока активност. Като мярка за наличната свободна енергия се използва излишъка от свободна енергия на 1 g-mol катализатор. Източник на излишък на свободна енергия на повърхността на катализатора е свободната енергия на реакцията за получаване на катализатора.

Следователно, според тази теория всички катализатори са енергетично преситени т.е. отклонени от термодинамичното равновесие, което се характеризира с минимум свободна енергия.

Теорията на пресищането на катализаторите е теория за получаване на активна повърхност.

Трябва да се отбележи, че тази теория не твърди, че катализатори могат да бъдат вещества с не равновесни структури, но според нея енергетично преситените катализатори са най-разпространените катализатори.

5.6.1. Видове пресищане

Фазово пресищане

Термодинамично нестабилните фази са по-активни отколкото стабилните. При метастабилната кристална фаза има повече повърхностна енергия, отколкото при стабилната фаза. А това е равносилно на повишаване на сродството към реагиращите вещества. Твърде силно пресищане на катализаторите не е желателно, защото може да доведе до влошаване на каталитичната активност. Най-голямо пресищане притежават аморфните фази.

Структурно пресищане

Появява се вследствие на неправилно нарастване на кристалите, на дефекти в кристалната решетка, на деформиране на кристалната решетка, на недостиг или излишък на атоми в кристалната решетка и т.н.

Примесно пресищане

Това пресищане е свързано с включването на странични молекули или атоми в кристалната решетка на катализатора. При приготвянето на

активни катализатори с примесно пресищане има много голямо значение състава на средата, от която се получава катализатора.

Дисперсионно пресищане

Това пресищане е свързано със степента на развитие на повърхността на твърдото тяло. Излишната свободна енергия на катализатора е толкова по-голяма, колкото по-далече от равновесното състояние се провежда получаването на катализатора.

5.7.Теория на активните ансамбли

Теорията на активните ансамбли е предложена от Кобозев през 1939 г.

Според тази теория носител на каталитичните свойства се явява само аморфната фаза – малка група атоми, когато не са включени в кристалната решетка. Такава малка група от атоми, наречена ансамбъл, може да бъде активен център. Кристалната фаза играе роля само на носител.

За експериментално обосноваване на теорията на активните ансамбли е послужил особенният ход на зависимостта на каталитичната активност (обща и специфична) от концентрацията на катализатора т.е. броя на атомите на единица повърхност на носителя. Обикновено тази концентрация се изразява със степента на запълване. Под степен на запълване се разбира частта от повърхността заета от атоми на катализатора, т.е.:

$$\alpha = \frac{\sigma_{\text{Me}} \cdot N}{S}$$

където: S е повърхността на 1g от носителя (специфична повърхност), σ_{Me} – повърхността, която се заема от един атом на катализатора, N – броят на атомите на катализатора, които са нанесени върху 1g носител.

5.7.1.Основни положения на теорията на активните ансамбли

☞ Носител на каталитичната активност е аморфната фаза (атомна фаза) на катализатора, а кристалната фаза изпълнява само роля на носител.

☞ Кристалната фаза има мозаична структура. Отделните блокове (клетки) на кристала са отделени един от друг чрез микропукнатини и различни други дефекти на кристалната решетка. Като следствие на мозаичната структура на реалните кристали, тяхната повърхност също има мозаична структура, която представлява сбор от затворени клетки, които са отделени една от друга с геометрични и енергетични бариери. Тези области се наричат *миграционни области* (област на миграция).

Повърхностните атоми могат да се движат само в границата на миграционната област. Те не могат да излизат извън границата на миграционната област.

↪ Разпределението на каталитично-активната атомна (аморфна) форма по миграционните области се подчинява на законите на теорията на вероятностите. На всяко нанесено количество на катализатора съществува определена n -атомна групировка, която най-често се среща в миграционните области.

↪ Попадналите n -атома от нанесения катализатор в миграционната област, в следствие на повърхностното движение се дисоциират в един n -атомен ансамбъл.

↪ За всеки процес активните центрове се състоят от ансамбли с определен брой атоми на катализатора.

Следователно, според Кобозев броят на необходимите атоми на катализатора за образуването на ансамбъла се определя от механизма на реакцията, от типа на разкъсващите се връзки.

Всеки катализатор на носител достига максимална каталитична активност, когато на повърхността се образуват максимален брой активни ансамбли. От тук следва, че носителът играе роля на инертна подложка.

III ЧАСТ. ОСЪЩЕСТВЯВАНЕ НА ХЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧНИ ПРОЦЕСИ

Основните изисквания предявявани към хетерогенно-каталитичните процеси се свеждат до:

- ✓ максимална производителност на единица реакционен обем;
- ✓ минимални енергийни разходи;
- ✓ лесно управление и устойчивост на режима;

Високата икономическа ефективност на хетерогенно-каталитичните процеси може да бъде достигната когато те се осъществяват непрекъснато. Изискването за непрекъснатост на режима вече се предявява и към работата на самия реактор, особено за системите газ-твърд катализатор, където времето за контактиране е само няколко секунди.

Класификацията на газофазните хетерогенно-каталитични процеси може да бъде направена и по следните показатели:

- ✓ състояние на катализатора (неподвижен, подвижен и „кипящ“ слой);
- ✓ характер на топлообмена (адиабатни, адиабатни с топлообменни устройства между слоевете, политермични с топлообменни устройства в катализаторната зона);

1.Реактори с неподвижен слой на катализатора.

Хетерогенно-каталитичните процеси най-често се реализират при стационарен режим в неподвижен слой на катализатора. Предявяваните изисквания към каталитичния реактор се свеждат до: обезпечаване на оптимални условия на работа, висока скорост, максимална селективност, ниско хидравлично съпротивление, дълъг операционен цикъл. За удовлетворяване на тези изисквания значение имат както конструкцията на реактора, така също и свойствата на катализатора.

Съобразно общите закономерности, на които се подчинява работата на реакторите с неподвижен слой на катализатора, ще обърнем внимание на най-съществените фактори.

Хидравлично съпротивление

Хидравличното съпротивление на катализаторния слой зависи от: формата и размера на катализаторната гранула, физикохимичните свойства на реакционната смес; порестостта на катализаторния слой и условията на провеждане на каталитичния процес.

Следователно, при увеличаване размера на зърната ще се намали съпротивлението на слоя, но едновременно ще се намали степента на използване на специфичната повърхност. Ето защо оптимизирането на размера на гранулата предвид двете взаимноизключващи се изисквания, се явява една трудна за решаване инженерна задача. Очевидно е, че оптимален размер на гранулата от гледна точка на интензивност е този, който гарантира протичането на процеса в границите на кинетичната област. Влиянието на формата на гранулата върху тези два показателя ще бъде разгледано в по-нататъшното изложение.

Време на контактиране

Както шахтните, така и тръбните реактори, в които катализаторният слой е неподвижен, е желателно да работят в режим на идеално изтласкване, т. е. средното времепребиваване на всички молекули на реакционната смес да е равно на:

$$\bar{\tau} = \frac{V_K}{V_{PC}} = \frac{H}{u}, \text{ където } H - \text{ височината, } u - \text{ линейната скорост.}$$

Изхождайки от положението, че производителността на каталитичния реактор е правопропорционална на количеството катализатор, вложен в единица обем, следва, че порестостта на слоя трябва да бъде минимална.

Наред с това порестостта на слоя влияе и върху селективността на процеса (тя се влошава при по-порест слой). С увеличение на порестостта е възможно да настъпи сепарация (сбиване) на катализаторния слой, водеща до намаление на операционния цикъл.

В зависимост от формата на катализаторните гранули, плътността на слоя нараства от 10 до 23 %. Със същата стойност ще нарасне производителността, а при запазена производителност ще се увеличи степента на превръщане.

Процеси и реактори с неподвижен слой на катализатора

Най-проста конструкция имат шахтните реактори, които представляват метални цилиндри. Основните конструктивни елементи са: щуцери за вход и изход на реакционната смес; люк за изваждане и зареждане на катализатора (за тази цел може да се използва и щуцера за вход реакционна смес); решетка или други приспособления.

Простотата на конструкцията при отсъствие на топлообменни устройства (при адиабатен режим) е предпоставка за изработване и ниска цена. Освен това шахтният реактор се характеризира и с висока степен на използване на реакционния обем (тя може да достигне над 80%). Шахтните реактори, използвани при многотонажните производства, имат големи реакционни обеми. Това позволява да се намали отношението височина-диаметър, което обезпечава и ниско хидравлично съпротивление.

2. Реактори с „кипящ“ слой на катализатора

Необходимостта от честа и периодична регенерация на дезактивирания катализатор е наложила използването на дребнозърнест катализатор в кипящ слой. Кипящият слой е намерил приложение и при процесите на дехидратиране и парциално окисление. По принцип при болшинството каталитични органични процеси е възможна бърза дезактивация в резултат на закоксуване на катализатора.

Преимущества и недостатъци на кипящия слой

1. Скоростта на протичане на болшинството промишлени каталитични процеси се лимитира от ограниченията на вътрешната дифузия. С възможността за реализиране на тези процеси в кипящ слой с дребнозърнест катализатор, това ограничение се премахва.

2. Поради интензивното движение на катализаторните гранули температурното поле в цялото пространство е хомогенно, т. е. при

отсъствие на топлообмен, при неподвижен слой ще има адиабатен режим, а при кипящ слой - изотермичен. Тази изотермичност обуславя и високата ефективност на топлопроводимостта на слоя.

3. При наличие на топлообменно устройство, коефициентът на топлоотдаване може да има стойности, неколккратно по-големи от тези при неподвижен слой. Едно от най-големите предимства на кипящия слой се състои в това, че се създава възможност за непрекъснато отвеждане, респективно вкарване на част от катализатора от (и в) реакционното пространство.

4. Провеждането на хетерогенно-каталитичния процес в кипящ слой на катализатора се отличава и със следната особеност. При взаимодействието на катализатора с реакционната смес при неподвижен слой на катализатора се установява стационарно състояние. В кипящ слой тази „стационарност“ на катализатора отсъства, което открива възможност за намиране на оптимални условия по отношение селективността на процеса.

Недостатъците на кипящия слой се свеждат до:

1. Наличие на прах от катализаторните гранули с газовия поток. Това налага завишаване на изискванията по отношение на механичната якост на катализатора, както и предвиждане на допълнителни съоръжения за улавяне на праха (циклони, филтри и др.) От друга страна, обемът на катализатора непрекъснато намалява, което води до понижаване на производителността на реактора.

2. Разпрашване на гранулите и ерозия на повърхността на съоръженията, в които се провежда кипящият слой.

3. Един от най-съществените недостатъци на кипящия слой е неговата нееднородност - наличие на канали, мехури и др., което води до намаляване на скоростта на процеса. Реакционната смес, преминаваща през тези канали и мехури, фактически не влиза в контакт с катализатора (нарича се пасивна фаза). Този недостатък може да бъде смекчен чрез използване на специални съоръжения при по-малка порестост на слоя и малкообемни пълнежи. Необходимо е да се подчертае, че колкото по-дребнозърнест е катализаторът, толкова по-голяма е степента на нееднородност на катализаторния слой. Ето защо трябва да се търси компромис в двете противоположни изисквания - остранява ограниченията на вътрешната дифузия чрез раздробяване на катализаторните гранули и намаляване нееднородността на слоя чрез увеличаване на техния размер.

4. Основният недостатък на кипящия слой се заключава в интензивното смесване на компонентите, при което съставът на газа в реакционното пространство е близък до този на изхода от реактора, т. е. кипящият слой се приближава до режима на реактор, работещ на принципа на идеалното смесване, където движещата сила (особено когато се изисква висока степен на превръщане) е по-малка от тази на реактор, работещ на принципа на идеалното изтласкване.

3. Трифазен режим на хетерогенно-каталитичен процес

Описаните дотук хетерогенно-каталитични процеси, които понастоящем се прилагат в индустрията, са двуфазни (газ-катализатор).

Традиционната двуфазна система се характеризира главно с нехомогенност на концентрационното и температурни полета, усложненост на контактния възел във връзка с осигуряването на автотермичност на процеса и рационалност в използването на технологичната топлина. Двуфазният режим е ограничен и от мащабността на производителността на агрегатите за процеси с цикличен режим и от ниската степен на превръщане при един проход.

Хетерогенно-каталитичен трифазен процес ще бъде илюстриран с трифазната система, разработена от Chemical Systems, Inc (САЩ) при синтеза на метанола. Същността на процеса се състои в следното: Прахообразен катализатор се намира в кипящо състояние в течна фаза, която циркулира в контактния възел (реактор-котел-утилизатор). Такава организация на каталитичния процес обезпечавя равномерно разпределение на потоците по сечението на реактора, ниско адиабатично повишение на температурата (4-5°C вместо 30-70°C за всеки един от трите адиабатни слоя при двуфазния процес), което осигурява висока степен на превръщане и по-висока степен на използване на реакционната топлина.

IV ЧАСТ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА КАТАЛИЗАТОРА С РЕАКЦИОННАТА СРЕДА

Формално към това взаимодействие между реакционната среда и катализатора може да се причисли явлението, познато като отравяне на катализатора, предизвикано от незначителни примеси, присъстващи в реакционната смес.

1. Влияние на реакционната среда при формиране на катализатора

Познати са три типа изменения при взаимодействие на реакционната среда с активния компонент на катализатора:

1. Изменение свойствата на повърхността на катализатора (съответно каталитичната активност).

2. Изменение на химическия състав на катализаторната композиция без образуване на нови фази.

3. Изменение на химическия състав на катализаторната композиция с образуване на нови фази.

Изменение свойствата на повърхността на катализатора

Изменението на каталитичните свойства в резултат на настъпилите промени върху повърхността са свързани пряко със самата същност на каталитичния процес. Това може най-сполучливо да се илюстрира с факта, че адсорбцията на реактанта върху повърхността на полупроводников катализатор е равнозначна на внедряването на примеси, които водят до появата на нови локални електронни нива.

Изменение на химическия състав на катализаторната композиция без образуване на нови фази

Такова изменение е познато при значителен брой каталитични системи. Така например при оксидни полупроводникови катализатори може да настъпи промяна в състава, свързана с обогатяване или обедняване на оксида с кислород, т.е. да се получат оксиди с повече или по-малко O_2 от стехиометричния.

Изменение на химическия състав на катализаторната композиция с образуване на нови фази

Този тип изменения се наблюдават най-често. Такива са в частност превръщанията, свързани с окисление или редукция на активната фаза на катализатора.

Изключения от тази закономерност ще имаме:

а. При контактното окисление на органични съединения, които са необратими процеси, фазовият състав е предопределен от кинетични, а не от термодинамични параметри.

б. Термодинамична зависимост на фазовия състав на катализаторната композиция при обратимите процеси, които се реализират в условия далеч от равновесните, също не съществува.

Взаимодействие на реакционната среда с неактивни фази от катализаторната композиция

Нежелателни са и всички онези процеси, протичащи между реакционната среда и другите фази на катализатора, водещи до образуването на нови фази или летливи съединения.

1. В катализаторните композиции е нежелателно да бъдат включвани компоненти (фази), които при условията на каталитичния процес биха могли да взаимодействат с реакционната среда.

2. Ако в катализаторната композиция има включени компоненти (фази), които могат да реагират с реакционната среда при условията на пускане или спиране на каталитичния реактор, то тези операции трябва да се провеждат с инертен газ, или при невъзможност за използване на инертен газ, рисковият интервал на условия трябва да се премине за възможно кратко време.

2. Дезактивиране на катализатора

Дезактивирането на катализатора, т. е. понижаването на неговата активност във времето и в отсъствие на отрови, е едно явление, което съпътства всеки катализатор при неговата работа.

Понижаването на активността може да бъде в резултат на:

а. Спичане на катализатора.

б. Изменение на състава на катализатора в резултат на протичане на необратими процеси както между катализатора и реакционната среда, така и между отделните инградиенти на катализаторната композиция.

Спичането (синтероването) на катализатора се подчинява на общите закономерности, валидни за химията и физиката на твърдото тяло, т.е. при спичането движеща сила се явява разликата в термодинамичните потенциали на малките и големите частици (кристали). Съгласно съвременната теория спичането протича по два механизма - дифузия на частиците и пренос на атоми.

Деактивация на катализатора настъпва и при механичната блокировка на активната повърхност. Тази блокировка може да бъде както на самата повърхност на порите, така и на запушване на устиетата на порите. Добре познатото явление - закоксоване, настъпващо при крекинга, е един прекрасен пример в това отношение.

3.Отравяне на катализатора

Понятието отравяне при каталитичните процеси се свързва с понижаване или пълно изчезване на каталитичната активност в резултат на химическа деактивация. Веществата, предизвикали химическата деактивация, се наричат отрови.

По формални признаци отровите могат да бъдат причислени към необратимо и обратимо действащи. В първия случай премахването на последствието на отровата е невъзможно, без да се прибегне към специална обработка на деактивирания катализатор. При втория случай деактивацията, ако не напълно, то поне частично се възвръща от само себе си, когато в реакционната смес не се съдържа отрова.

Отравянето е специфично за всяка каталитична система. При йонната катализа имаме свързване на отровата с активните йони (центрове), разположени на повърхността на кристалите. При киселинно-йонната катализа отравянето е свързано с неутрализиране на киселинните центрове. В този случай всички вещества с алкални свойства се явяват потенциални отрови на тези катализатори. За алумосиликатни катализатори активните центрове заемат само 2-3 % от общата повърхност, ето защо за тяхното пълно блокиране е необходимо незначително количество отрова. Тъй като действието на отровата не е пропорционално на основността ѝ, по всяка вероятност при взаимодействието се намесват вандервалсови сили, стереометрични фактори, протичане на процеси, свързани с химически промени на отровата и др.

При металните катализатори отравянето е много по-сложно от гледна точка на механизма. По механизма на отравяне те могат да бъдат класифицирани в три групи:

- а) молекули и елементи (без азота) на втората подгрупа на V и VI група - N, P, As, O, S, Se и Te;
- б) съединения на метали;
- в) молекули, съдържащи кратни връзки - CO, цианови съединения и други съединения с такава структура.

Отровността на съединенията или елементите от първата група е свързана с наличието на неподелени електронни двойки. Тези молекули (атоми) имат свойството да се хемиадсорбират върху метала много здраво, респективно много трайно.

От гледна точка на казаното, отрови за металните катализатори са : H_2S с две, NH_3 с една, меркаптаните с две, фосфини с една и т. н. неподелени електронни двойки.

От друга страна, би следвало, че SO_4^{2-} , NH_4^+ и др. не са отрови. Опитът потвърждава това. Тук обаче трябва да се отчита възможността от превръщане на тези съединения (в резултат на взаимодействие с реакционната среда) в съединения с неподелени електронни двойки. Например при хидрирането на SO_4^{2-} , при което се получава H_2S , който има неподелени електронни двойки.

При втората група е характерно отравянето на благородни метали - платина, паладий, от наличните други метали - живак, олово, бисмут, калай, мед, желязо и др. Отравящото действие на йоните на посочените метали върху платината се обяснява с образуването на интерметални съединения.

При третата група отравянето се свързва с високия адсорбционен коефициент на молекулите, имащи кратни връзки.

Интересно е да се подчертае и друг тип отравяне. В началото се считаше, че медните катализатори се дезактивират главно от наличието на H_2S в реакционната смес. Оказва се, че хлорът е много по-силна „отрова“, тъй като и при ниски концентрации активността на катализатора може да се понижи за съвсем кратко време до невъзможност от по-нататъшното му използване.

Отравянето е крайно нежелателно явление при хетерогенната катализа. В този смисъл в технологично отношение каталитичният процес трябва да се разглежда в най-тясна връзка с предхождащите процеси. Една от наложителните технологични операции е предварителното почистване на суровината още в първите етапи на нейното преработване от компонентите, съдържащи се в реакционната смес, които се явяват отрова за последващите каталитични процеси.

Въпреки че това изискване се спазва, пълното отстраняване на примесите (отровите) от реакционната смес не е възможно. Ето защо дезактивацията на промишлените катализатори при тяхната експлоатация от действието на отровите, е едно винаги съпътстващо явление.

Тъй като промишленото осъществяване на каталитичните процеси най-често става в интегрални реактори (проточни реактори), от голямо значение е как се изменя активността на катализатора не само с течение на времето, но и по височина на катализаторния слой.

V ЧАСТ. ЕКОЛОГИЧНА КАТАЛИЗА

1. Въведение в екологичната катализа

Опазването на околната среда се явява един от най-важните проблеми на съвременността. Главните източници на замърсяване на въздуха и водните басейни са промишлените предприятия и транспорта. Последните отделят в околната среда огромни количества органични и неорганични вещества – оксиди на въглерода (CO , CO_2), азота, сярата, освен това цианиди, особено токсичния шест-валентен хром и др. предотвратяването или намаляването на замърсяването може да се постигне по различни начини. Един от най-надеждните начини за унищожаване на вредните съединения се основава на тяхното каталитично окисление с участието на катализатори за пълно окисление. Пълното окисление на органичните вещества е необратим процес, поради което токсичните вещества с използване на подходящ катализатор се превръщат в безвредни продукти – CO_2 и H_2O . освен за решаването на екологични задачи, катализаторите за пълно окисление намират приложение за получаване на топлогенератори, които обезпечават превръщането на химичната енергия в топлина, а освен това и за създаване на чувствителни газ анализатори.

2. Изисквания към катализаторите за екологична катализа

Катализаторите намиращи приложение за опазването на околната среда трябва да отговарят на следните изисквания, като в зависимост от режима, в който работи катализаторът те трябва да притежават:

2.1. Висока активност

Тя се измерва със скоростта на реакцията отнесена към единица повърхност или обем на катализатора. Активността трябва да се запазва постоянна в целия температурен интервал, в противен случай расте количеството на използвания катализатор, а това изисква голям обем на реакторите, в които се осъществяват процесите. Високата активност на катализаторите е особено необходима при преработката на големи

газове с не много висока концентрация на замърсителите. Пречистването на отпадъчни газове съдържащи висока концентрация на органични вещества е съпроводено с отделяне на голямо количество топлина, поради което се налага използване на устройство за отвеждане на отделената топлина. Ето защо за такива случаи е за предпочитане да се използват катализатори с умерена активност с цел да се избегне прегряването на катализаторния слой, което би довело до фазови промени върху повърхността, а оттам и до промяна на активността на катализатора.

2.2.Висока селективност на процеса

Непълното окисление води до образуване на различни токсични кислород-съдържащи съединения, които в някои случаи са по-токсични от изходните вещества, които освен, че още повече ще замърсят околната среда, а освен това биха могли да “отровят” катализатора. При определяне на селективността от съществено значение е да се изследва механизма на каталитичната реакция и намирането на оптималните условия за водене на процеса до въглероден диоксид и вода.

2.3.Термична стабилност

Налага се тъй като при пълното окисление на органични вещества се развива много висока температура, следствие на екзотермичната реакция. Отделената температура води до силно загряване на катализаторния слой, което може да доведе до промяна на неговия фазов състав, а оттам и на неговата активност. Ето защо е необходимо катализаторите да притежават достатъчна термична стабилност – това е способността да съхранява своята активност при висока температура. В лабораторни условия термичната стабилност се изследва с помощта на т.нар. термичен анализ, включващ регистриране на DTA, DGG.

2.4.Устойчивост на каталитични отрови

2.5.Голяма механична здравина

В процеса на експлоатация катализаторът е подложен на различни механични въздействия. В повечето случаи се използват реактори с неподвижен катализаторен слой, в този случай газът съдържащ токсичните вещества минава отдолу нагоре през целия обем на катализатора и при неголяма механична здравина се разпръсква долният слой на катализаторът. Получават се малки частици, които изтичат с газовия поток, което води до загуба на катализатора. При използването на системи с подвижен катализаторен слой, последният може да се разруши в резултат на триене между частиците на катализатора и стените на реактора, както и между самите частици. Здравината на катализатора оказва влия-

ние и върху хидродинамичното съпротивление. За да се увеличи механичната здравина на катализаторите, при тяхното приготвяне от активната фаза обикновено се правят гранули цилиндрична форма.

VI ЧАСТ. МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА КАТАЛИЗАТОРИ

Каталитичната активност на единица обем може да се изрази с аналитичния израз:

$$K = K_s \cdot S \cdot \eta,$$

където K_s е специфичната каталитична активност; S - специфичната повърхност, m^2/cm^3 ; η - степента на използване на S .

K се предопределя главно от химическия състав на катализаторната композиция. За катализатори с постоянен химически състав K_s е приблизително еднаква. Това се отнася, когато катализаторът е преминал в стационарно състояние, т. е. след изчезването на особеното състояние на повърхностните свойства, които има композицията първоначално. Това изменение, което настъпва сравнително бързо (особено когато температурата е по-висока), е в резултат на протичане на каталитичната реакция. При нискотемпературните катализатори такова изменение обикновено не настъпва, ето защо за тези катализатори първоначалните свойства на повърхността са от голямо значение. В този смисъл значението за намиране на оптимални условия на получаване при тях е много голямо.

Независимо, че K_s се запазва за дадена каталитична система методите и условията на получаване играят голяма роля върху изменението на същността на взаимодействията между отделните инградиенти в кристалохимическата характеристика и физическата природа на получаваната контактна маса - дисперсност, пореста структура и други фактори.

Следователно при производството на промишлени катализатори трябва да се подберат такива условия, които да гарантират получаване на катализатор с посочените свойства. Тъй като се натъкваме на противоречиви изисквания, необходимо е да се изяснят:

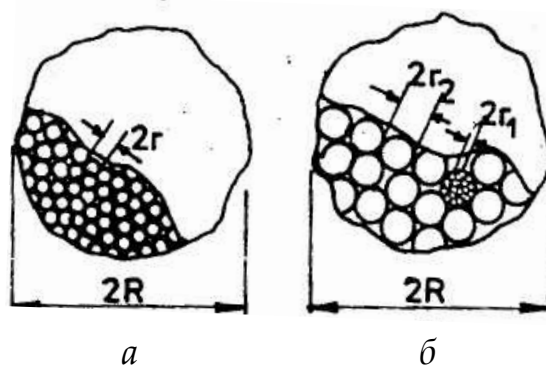
- а) взаимозависимостта на свойствата на катализатора с основните характеристики;
- б) оптимално съчетание на основните свойства;
- в) намиране на методите и условията, при които да се изпълнят условията на „а“ и „б“.

Специфична повърхност

Необходимостта катализаторът да притежава голяма специфична повърхност произтича непосредствено от факта, че каталитичният процес се осъществява върху нея. Специфичната повърхност на катализаторната композиция се формира при отделните технологически операции на нейното получаване-утаяване (съутаяване), сушене, наляване, формоване и редуциране (активиране). При подбрани технологически условия може да се получи контактна маса с дефинирани размери на кристалитите и порите, т. е. и специфична повърхност. Намирането на оптималните условия, при които би се получила определена контактна маса с висока специфична повърхност, е една от основните задачи на промишления катализ.

Реалните (промишлените) катализатори се състоят от частици (кристалити) с различни размери, т. е. системата не е монодисперсна, а полидисперсна. Размерът на кристалитите на промишлените смесени катализатори, получени по метода на утаяването или съутаяването, се движи между 2 и 500 nm, а на някои носители размерът на кристалитите може да бъде и под 2nm. При това и размерът на порите се движи в определени граници, като често пъти разпределението на порите по размер се подчинява на закона за нормалното разпределение. При формоването на контактната маса във вид на таблетки или екструдати се създават условия за получаване на транспортни пори, чиито размери са много по-големи от тези на първичните пори. Очевидно е, че колкото по-малки са кристалитите, толкова по-голяма ще бъде специфичната повърхност. При проста кубическа опаковка на еднакви кристали (във форма на кълбо или куб) зависимостта между S (повърхността в m^2/g) и d (дължина на реброто в m) се дава израз:

$$S = \frac{6}{\rho \cdot d} \quad \text{където } \rho \text{ е плътността на катализатора } kg/m^3;$$



Фиг. 8. Схематично изобразяване на моно- (а) и бидисперсна (б) структура на катализаторното зърно

Химичен и фазов състав на катализаторната композиция

Промислените катализатори обикновено са многокомпонентни системи. Всяка хомогенна фаза може да проявява активност, характерна за нея, определяща се от химическите свойства, които зависят от електронната конфигурация, координационните числа и локалната симетрия. Границата между фазите може да има различни свойства (вероятно поради образуването на твърди разтвори или химически съединения). Запазването на дисперсността на активната фаза, т. е. забавянето на процеса спичане, се постига чрез използване като компоненти на високодисперсни, труднотопими стабилизатори - смесени катализатори, или активната фаза се нанася върху повърхността на високодисперсен, труднотопим инертен материал - катализатори на носители.

Диспергаторите (стабилизаторите) могат да бъдат многокомпонентни. Намирането на оптимума на химическия състав на повърхността на активната фаза и фазовия състав на цялата катализаторна композиция се оценява като определящо при промишления катализ. Съществува емпирично правило, отразяващо геометричната взаимовръзка между средния размер на кристалита на стабилизатора (обемното съотношение на активната фаза и стабилизатора) и средния размер на кристалита на активната фаза.

Колкото е по-малък размерът на частиците на стабилизатора, толкова са по-малки и частиците на активната фаза след спичане. Същият ефект се получава, ако частта на активната фаза е по-малка. При промишлените катализатори отношението между обема на активния компонент и стабилизатора варира в широки граници - от отношение по-малко от 1 (при смесените катализатори), до по-голямо от 10 (при промотираните). Обикновено използваните като диспергатори твърди вещества имат висока дисперсност при размер на кристалите около 2 nm.

Формоване на промишлените катализатори

Едни от най-разпространените методи за формоване на контактните маси са таблетирането и екструдирването при използване на таблетъчни машини и вакуумпреси (екструдери). При таблетирането се получават еднакви по размер и почти еднакви по яркост цилиндри или други форми (например пръстени), които имат добра ронливост при зареждане на контактните апарати, т. е. обезпечават равномерна порес-

тост, респ. еднакви хидравлични свойства и добро разпределение на газа в катализаторния слой. Теоретически всеки твърд материал може да бъде формован в таблетъчна машина. Въпреки това към масата, която ще се таблетира, се предявяват някои изисквания. Най-важното от тях е тя да се таблетира при налягане, по-ниско от това на поансоните.

Таблетките трябва да бъдат достатъчно яки, тъй като са подложени на четири вида натоварване (напрежение):

а) якост, осигуряваща транспортиране на формования катализатор от производителя до консуматора без неговото разрушаване и разпрашаване;

б) якост на удара, на който е подложен катализаторът при зареждане на контактния апарат;

в) осигурена якост и след химическите (фазовите) превръщания при неговото редуциране (активиране);

г) в крайното си състояние (при експлоатационни условия) да издържат натоварването на катализаторния слой - съпротивлението на слоя и намиращата се над тях маса (таблетки).

Първите две напрежения са тясно свързани с условията на таблетирание, ако след тази операция не се провежда по-нататъшна обработка - проливане, налягане и др. Натоварването при удар (зареждане на катализатора) обикновено е по-голямо от това при транспортирането.

С увеличение на якостта на таблетките се намалява и порестостта им, и тяхната каталитична активност.

Данните показват, че с повишаване налягането на таблетирание нараства привидното специфично тегло и се намалява порестостта на таблетката. Това от своя страна води до нарастване на активността на катализатора в началото, тъй като се увеличава количеството катализатор в единица обем, и до понижаване на активността при по-нататъшно повишаване на налягането на таблетирание поради намаляване на порестостта, респ. намаляване на степента на използване на специфичната повърхност. При формоването на катализатора е необходимо да се достигне оптималното съотношение между порестостта и привидното специфично тегло, гарантиращо необходимата механична якост и висока каталитична активност.

При формоването обикновено се използват мазилни вещества, например графит, които покриват гранулата със слой с по-малка порестост, отколкото самата гранула. Това явление е по-характерно при

таблетираните катализатори, но може да се срещне и при екструдираните.

Физикохимични основи на технологията при производство на промишлени катализатори

Въпреки разнообразието на технологични решения, които се срещат при производството на промишлени катализатори, същите могат да бъдат класифицирани по няколко признака:

1. По метода на получаване:

- а) периодично;
- б) непрекъснато (за някои или за всички операции);
- в) полупериодично (за някои операции).

2. По същността на получаване:

- а) получаване на неразтворими съединения (утаяване);
- б) получаване на катализатори на носител (получаване на носител, проливане);
- в) механично смесване на инградиентите на катализаторната композиция.

Изходни вещества

При производството на промишлени катализатори се използват разнообразни вещества. Въпреки че теоретично могат да бъдат използвани всички разтворими соли при получаване на неразтворими съединения, в много случаи е за предпочитане определена сол. Отчитайки, че при получаването на утайки, в които се включват анионите на изходната сол, и че тези аниони или продукти от тях се явяват отрови, не е желателно например да се използват сулфати или хлориди. В случая е за предпочитане използването на нитрати, при които вграденият нитратен йон в утайката при следващите процеси може да бъде отстранен напълно.

Същото се отнася и до използвания утаяващ реагент. Тъй като обикновено се получават неразтворими хидроксиди и хидроксикарбонати, като утаяващ реагент може да бъде използвана алкална основа, амониачна вода, амониев карбонат и др.

Добре е известно, например, че при използване на NaOH или Na₂CO₃ при утаяването на метални хидроокиси, Na⁺ йони, включени в утайката, много трудно се отстраняват и често една част остава в нея. Последствията от това са такива, че контактната маса не притежава жела-

ните качества - бързо се понижава специфичната повърхност или още от самото начало каталитичната активност е много ниска.

Получаване на основните компоненти на катализатора чрез утаяване

Най-предпочитаните соли като изходно вещество при производството на промишлени катализатори са нитратите. Нитратите могат да бъдат получени или чрез разтваряне на съответното съединение в техническа азотна киселина.

Утаяването се основава на процеса на образуване на малко или напълно неразтворими хидроксиди или хидроксикарбонати при повишаване на рН на средата. Хидроксидите могат да съдържат включения от основни или кисели соли.

Нарастването на частиците може да протича и по механизма на разтваряне на малките частици (прекондензация) или в резултат на сливане (срастване) на частиците. Заслужава да се изтъкне още защитното действие на наличната йонносолватна обвивка. Същата се отстранява при стареене на утайката в маточния разтвор и при процеса сушене.

Чрез изменение на метода и условията на получаване на прекурсора може в широки граници да се варира специфичната повърхност, респективно порестата структура на катализатора или носителя. Независимо от тази възможност, не е без значение да се отчитат и свойствата на утайката по отношение на нейното промиване (отстраняване на нежелателните йони) и филтруваемост. Тези изисквания обикновено стоят в противоречие с изискванията по отношение на специфичната повърхност и порестата структура, т. е. необходимо е да се търсят оптимални условия за постигане на най-добри показатели на катализаторите.

Сушене. Накаляване.

При сушенето на контактната маса продължават процесите на формиране на структурата чрез взаимодействието на първичните частици в обема на хидроксида. Ако се отчете формата на свързаната вода, която е структурна и неструктурна - междуслоеста и адсорбционна, то при процеса на сушене се отделя само неструктурната вода (до температура на сушене 120°C).

В началото на процеса на сушене, в резултат на отделената вода, се намаля обемът на хидрогела. С намаляне на разстоянието между частиците започват да действат силите на сливане с едновременна поява на

противодействие - I етап. Когато противодействието е по-голямо от това на сливането, започва изпарението на водата от обема на частицата (гранулата) - II етап. При III етап сушене има само на местата на контакт на частиците. Първият етап определя сумарната порестост, вторият етап - разпределението на порите по размер, а при третия етап се извършва в известен смисъл "спичане", т. е. намаление на специфичната повърхност в хода на сушенето.

При сушенето на пропит носител трябва да бъде отчетен и следният момент. Ако сушенето се извърши бързо, т.е. то се провежда при повисоки температури, които са близки до температурата на кипене на разтвора (стопилката), при съответното налягане би настъпило разрушаване на таблетката (зърното). Режимът на сушене в този случай трябва да бъде установен експериментално. Във всички случаи то трябва да започне при по-ниски температури.

Термичното разлагане на прекурсорите (хидроксиди, карбонати, нитрати, оксалати и др.) е типичен топохимически процес. Необходимостта от този технологически процес при производството на промишлени катализатори е продиктувана от обстоятелството, че тези фази не са активни, а активни са фазите, които са продукт на това разлагане.

Свойствата на получаваните оксиди (неговата текстура - специфична повърхност и пореста структура) зависят от: химическата природа, степента на тяхната чистота, тяхната първоначална текстура, състава на газовата фаза, продължителност и температура на налягане.

Получаване на катализатори на носители

Широко приложение в промишлеността са намерили така наречените катализатори на носител, където активният компонент е нанесен на носителя. Преимуществовата на този тип катализатори се състои в това, че активният компонент се намира на повърхността, т. е. неговата концентрация на повърхността е висока, а спрямо целия обем е ниска (това е особено важно за катализатори, в които активният компонент е скъп - благороден или резкоземен елемент) и че неговата дисперсност е много висока.

В зависимост от типа на взаимодействието нанесените катализатори се разделят на:

- а) сорбционни;
- б) импрегнирани.

При сорбционните катализатори имаме взаимодействие на носителя с активния компонент - взаимодействие метал-метал. При импрегни-

раните катализатори активният компонент се намира в порите на носителя като самостоятелна фаза (след пропиването).

Катализаторите на носител от първата група се характеризират с равномерно разпределение на активния компонент по цялата повърхност. Технологично това се постига чрез предварително дефиниране на адсорбционния капацитет на носителя, или когато носителът се обработва (модифицира) с вещества, изменящи адсорбционния капацитет, или когато към разтвора на активния компонент се вкарват вещества, които конкурентно се адсорбират. Например при получаването на нанесен платинов катализатор в системата $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$, такава добавка е минерална киселина или кисела сол. Очевидно, в този случай част от адсорбционните центрове се заемат от йоните на добавката.

Импрегнираните катализатори могат да бъдат получени по няколко начина:

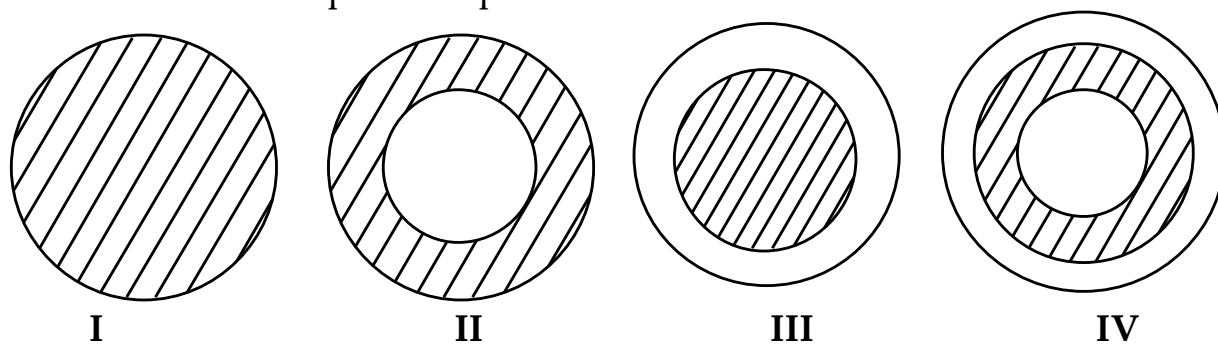
а) обработка на носителя с излишък от проливащия разтвор;

б) обработка на носителя с такова количество разтвор, което да осигури пълно проникване или опръскване на носителя с разтвора да достигне на определена степен на проливане.

Импрегнирането може да бъде проведено еднократно (за предпочитане) и многократно. Многократно проливане се налага, когато не може да се постигне необходимата концентрация на активния компонент с еднократно проливане. Технологията се усложнява, тъй като за следващите проливания е необходимо нанесената сол чрез термично третиране да се превърне в неразтворим оксид.

Текстурата на нанесените катализатори е много близка с тази на носителя. Ето защо за получаването на един активен катализатор на носител е необходимо носителът да има оптимална структура.

На фиг. 9. е показано схематично разпределение на активния компонент в катализаторното зърно.



Фиг. 9. Схематично изобразяване на разпределението на активния компонент при нанесените катализатори

Както се вижда от фигурата, разпределението на активния компонент в обема на зърното може да бъде осъществено в четири типа:

- а) равномерно разпределение - I
- б) повърхностно (във вид на кора) - II
- в) активният компонент е съсредоточен в центъра на зърното - III
- г) активният компонент е разпределен в средата на зърното IV.

VII ЧАСТ. ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ

УПРАЖНЕНИЕ 1.Получаване на смесен NiO/ZrO_2 катализатор по утаечно-окислителен метод с 12 mol % Zr

Получаването на индивидуални и смесени оксидни катализатори чрез утаяване и съутаяване, е най-разпространеният метод както в лабораторни, така и в промишлени условия. Този метод позволява да се варира в широки граници активността и селективността на катализаторите, тяхната пориста структура и специфична активност. Получаването на каталитично активния компонент се основава на утаяване из разтвор на твърда фаза (прекурсор) под формата на хомогенна утайка, от природата на която зависят структурата и свойствата на крайния катализатор.

Оксидните катализатори обикновено се получават от разтвори на соли съответните метали (нитрати, ацетати, оксалати и др).

Утаяването може да се извършва чрез прилагане на:

а) непрекъснат метод на утаяване - чрез едновременно смесване на разтворите на солта на съответния метал и този на утаяващия реагент;

б) периодичен метод на утаяване - чрез постепенно прибавяне на единия разтвор към другия. Порядъкът на утаяване може да бъде прав (прибавяне на разтвора на утайтеля към разтвора на солта) или обратен (прибавяне на разтвора на солта към разтвора на утайтеля). Предимството на обратния порядък на утаяване пред правия е предотвратяване на възможността за вторично взаимодействие на образуваната утайка с разтвора на изходната сол с последващото образуване на основни соли.

Най-често като утаяващи реагенти се използват NaOH и Na_2CO_3 , тъй като получените хидроксиди и карбонати имат ниска разтворимост, лесно се разлагат и не са токсични.

Необходими реактиви и стъклария:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

NaOH

NaClO

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

марителна колба от 100 ml

фуния

бехерова чаша от 250 ml

бюхнерова фуния

магнитна бъркалка

делителна фуния

стъклена пръчка

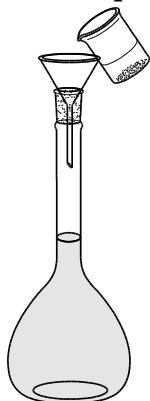
лакмус

везна

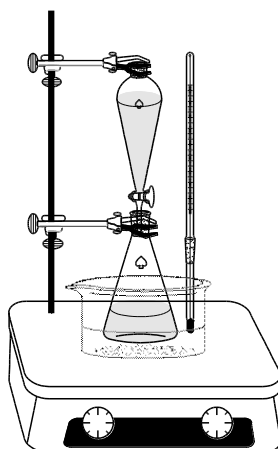
термометър

Схема на опитната постановка:

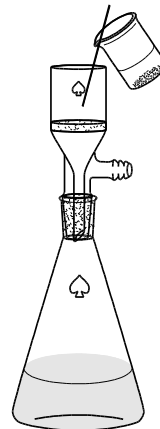
1. Приготвяне на
разтвора на
никелов хлорид



2. Провеждане на
окислението



3. Филтруване и
промиване



Начин на работа:

1. Претеглят се 14.26 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. Претегленото количество никелов хлорид се поставя в мерителна колба от 100 ml.
3. Налива се дестилирана вода до половината на колбата и се разклаща до разтваряне на веществото.
4. Долива се с дестилирана вода до марката.
5. Приготвеният разтвор на никелов дихлорид се поставя в бехерова чаша от 250 ml и се прибавят 2.5590 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Разбърква се със стъклена пръчка до разтваряне на циркониевия сулфат.
6. Така полученият разтвор се поставя в делителна фуния и се прибавя на капки към темпериран при 50°C разтвор на 150 ml 3.2M NaOH и 150 ml разтвор на NaClO.
7. Сместа се разбърква при същата температура в продължение на 1 час.
8. Филтрува се на горещо с бюхнерова фуния.
9. Промива се с гореща вода до неутрален характер на филтратата.
10. Полученият NiO/ZrO_2 се налява при 120°C в продължение на 2 часа.

УПРАЖНЕНИЕ 2.Получаване на смесен $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{O}$ катализатор по утаечно-окислителен метод с 3 mol % Ag

Необходими реактиви и стъклария:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

NaOH

NaClO

AgNO_3

мерителна колба от 100 ml

фуния

бехерова чаша от 250 ml

бюхнерова фуния

магнитна бъркалка

делителна фуния

стъклена пръчка

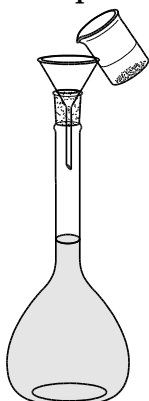
лакмус

везна

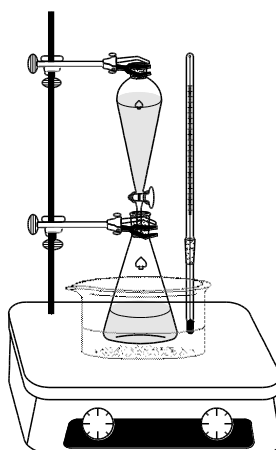
термометър

Схема на опитната постановка:

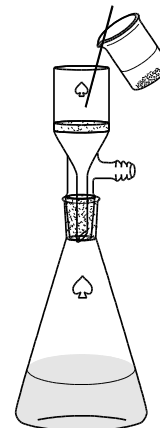
1. Приготвяне на
разтвора на никелов
хлорид



2. Провеждане на
окислението



3. Филтруване и
промиване



Начин на работа:

1. Претеглят се 17.46 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Претегленото количество кобалтов нитрат се поставя в мерителна колба от 100 ml.

3. Налива се дестилирана вода до половината на колбата и се разклаща до разтваряне на веществото.

4. Долива се с дестилирана вода до марката.

5. Приготвеният разтвор на кобалтов нитрат се поставя в бехерова чаша от 250 ml и се прибавят 1.2231 g AgNO_3 . Разбърква се със стъклена пръчка до разтваряне на сребърния нитрат.

6. Така полученият разтвор се поставя в делителна фуния и се прибавя на капки към temperиран при 50°C разтвор на 150 ml 3.2M NaOH и 150 ml разтвор на NaClO .

7. Сместа се разбърква при същата температура в продължение на 1 час.
8. Филтрува се на горещо с бюхнерова фуния.
9. Промива се с гореща вода до неутрален характер на филтрата.
10. Полученият $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{O}$ се налява при 120°C в продължение на 2 часа.

УПРАЖНЕНИЕ 3. Определяне активността на оксиден катализатор в реакция на окисление на фенол

Начин на работа

Каталитично окисление на фенол. В термостатирана клетка с обем 150 cm^3 се поставя 100 cm^3 разтвор на фенол с начална концентрация $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$. Разтворът на субстрата, подлежащ на окисление се насища с кислород или въздух в продължение на 15 min, след което се прибавя определено количество катализатор (0,5 до 2 g/dm^3). Процесът се провежда както при непрекъснато барбутиране с въздух в системата за поддържане на стационарна концентрация, така и при непрекъснатото разбъркване. През определени интервали от време в 5, 10, 20, 30 и 60 min се взема проба от 5 cm^3 с последващо отделяне на катализатора чрез филтруване.

Определянето на фенол в пробите се извършва спектрофотометрично чрез взаимодействието на фенол с 4-аминоантипирин. Процедурата за анализа е дадена по-долу:

Необходими реактиви:

0,002M $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; от 0,002M фенол се приготвят 0.0014, 0.001, 0.0006, 0.0002M разтвори; 8% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 20% амониев персулфат; Буферен разтвор с $\text{pH} = 10$; 2% 4-аминоантипирин.

Начин на работа:

1. Построяване на стандартна права. В мерителни цилиндри с тапи от 5ml се приготвят разтворите чрез смесване на 2 ml от стандартния разтвор на фенол, 4 ml от буферния разтвор, 2 ml 8% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 2 ml 2% 4-аминоантипирин. Съдържанието на епруветките се разбърква и се фотометрира в кювети от 1 cm при 510 nm.

2. Разработване на пробите. Извършва се в мерителен цилиндри от 5 ml с тапи по аналогичен на описания в т. 1 начин. По закона на Беер ($A = \epsilon \cdot C \cdot l$) или по предварително построена стандартна права се отчита концентрацията на неизвестния разтвор.

УПРАЖНЕНИЕ 4. Определяне съдържанието на активен кислород в катализатори за окисление

Определяне съдържанието на общ активен кислород по йодометричен метод

Същност на метода:

Съдържанието на общия активен кислород (под активен кислород се разбира количеството свръхстехиометричен кислород в оксида над това, съответстващо на най-ниското стабилно окислително състояние) се определя йодометрично.

Начин на работа

Към 100 ml H_2O се прибавят 2 g KI, 25 ml 2N H_2SO_4 и определеното количество проба ($0.1\text{ g} \pm 0.0001$). Колбата се разбърква до пълното разтваряне на катализатора. Престоява на тъмно в продължение на 30 min, след което се прибавя скорбяла и освободеният йод се титрува с 0,1N разтвор на натриев тиосулфат. Съдържанието на O^* в g-at/g се пресмята по формула [1]:

$$O^* = \frac{N \cdot V \cdot mgEq(O_2)}{m \cdot 16} \quad [1]$$

а в % по формула [2]:

$$O^* = \frac{N \cdot V \cdot mgEq(O_2)}{m} \cdot 100 \quad [2]$$

където: N – нормалност на титранта; V – изразходван обем от разтвора на титранта, [ml]; m – количеството на катализатора изразходвано за експеримента, [g]; $mgEq(O_2)$ – 0.008;

Определяне съдържанието на повърхностен активен кислород по йодометричен метод

Начин на работа

Точно определено количество ($0.3\text{ g} \pm 0.0001$) катализатор се смесват с 15 ml буферен разтвор с pH 7.1 и 2 g KI в колба за йодно число. Сместта се разклаща на клатачна машина в продължение на 6-7 h. Реакционната смес се филтрува, подкислява се с 1N HCl и освободеният I_2 се титрува с 0.01N разтвор на $Na_2S_2O_3$ при индикатор скорбяла. Съдържанието на O^* s се пресмята по формула [1].

Определяне съдържанието на повърхностен активен кислород по хидразинов метод

Начин на работа

Приготвят се 0,2 N NH_4OH (15 ml 25 % NH_4OH се разрежда до 500 ml с вода). 0,3 ± 0.0001 g катализатор се прехвърлят в колба от 200 ml. Прибавят се 25 ml 0.2 N NH_4OH и 25 ml 0.1 N разтвор на хидразин сулфат $[(\text{NH}_2)_2.\text{H}_2\text{SO}_4]$ (разтворът на хидразинсулфата се приготвя като 0,81 g сол се разтвори до 250 ml).

Приготвената смес престоява 30 min на тъмно, след което се филтрува и промива с вода. Прибавят се 2 капки индикатор метилоранж и се добавя капки 1N сярна киселина до бледорозов цвят. След това се прибавя 1 g твърд NaHCO_3 (играе роля на буфер за pH=7) и разтворът се разрежда до 150 ml с вода.

Прибавят се 3 ml скорбяла, разбърква се енергично разтворът и се титрува с 0.1N I_2 до трайно син цвят. Прави се и празна проба, по същия начин без да се прибавя катализатор.

Изчисляване на резултите:

Съдържанието на Os^* g-at.g⁻¹ се пресмята по формулата:

$$O_s^* = \frac{(V_{I_2}^0 - V_{I_2}) N_{I_2} . mg . E_{O_2}}{m . 16},$$

където: $V_{I_2}^0$ - обем йод, изразходван за титруване на празна проба, cm³; V_{I_2} - обем йод, изразходван за титруване на реакционната смес, cm³; N_{I_2} - нормалност на титранта, mol-eq/l; m - количество катализатор, използвано за експеримента, g.

УПРАЖНЕНИЕ 5. Определяне на специфичната повърхност на адсорбенти и катализатори по адсорбцията на йод

Начин на работа

Определено количество от сорбента или катализатора (10g) се нагряват в сушилня при 105-110°C. След 1 час адсорбентът се стрива на прах в хапан и от него се претеглят 0,5g с точност до 0,01g.

Пробата се поставя в ерленмайерова колба с шлиф (колба за йодно число) от 100ml и се прибавят 25ml 0,05% разтвор на йод. Колбата се поставя в клатачна машина, където се разклаща в продължение на 2 часа.

След изтичане на посоченото време утайката от катализатора се филтрува и от филтрата се вземат 10ml, които се титруват с 0,1M разтвор на натриев тиосулфат в присъствие на индикатор скорбяла и 1ml 1M сярна киселина. Успоредно се прави и празна проба, съдържаща 10ml от изходния йоден разтвор без адсорбент, която също се държи 2 часа и се титрува с тиосулфатния разтвор. По разликата в количеството на ти-

транта на празната проба и анализираната проба се определя количеството йод, адсорбиран върху адсорбента.

Изчисляване на резултите:

Ако се предположи, че йодът се адсорбира като мономолекулен слой, то специфичната повърхност би могла да се изчисли по формулата:

$$S = N \cdot \omega \cdot V_m,$$

където S е специфичната повърхност (cm^2), N е числото на Авогадро, ω е площта заета от една молекула адсорбат (cm^2), а V_m – моловете адсорбат, адсорбирани от 1g адсорбент за покриване на повърхността му с мономолекулен слой.

Диаметърът на йодните молекули е $2,65\text{\AA}$. Тази стойност може да се закръгли до $3\text{\AA}$, без това да повлияе на порядъка на крайния резултат. Тогава площта, заемана от една йодна молекула ще бъде равна на $3.3 = 9\text{\AA}$ или $9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Ако теглото на адсорбирания от адсорбента йод се раздели на молекулната му маса (254 g/mol) и се умножи по числото на Авогадро, ще се получи броят на адсорбираните йодни молекули върху повърхността на адсорбента. Полученото произведение умножено по площта заемана от една йодна молекула ще даде големината на повърхността, покрита с мономолекулен слой от йод.

Последната стойност трябва да се раздели на претегленото количество адсорбент, за да се отнесе повърхността за 1g. На основа на тези разсъждения специфичната повърхност се пресмята по формулата:

$$S = \frac{g \cdot 6,02 \cdot 9 \cdot 10^7}{254 \cdot m} \quad [\text{cm}^2 / \text{g}],$$

където g – количеството адсорбиран йод; S – специфичната повърхност; m – теглото на адсорбента;

Ако за титруване е използван разтвор с моларност $0,1\text{M}$ и за йодния разтвор са изразходвани $V_1 \text{ ml}$ тиосулфатен разтвор, а за същото количество филтрат (10ml) съответно $V_2 \text{ ml}$, то количеството на адсорбиания йод, адсорбиран от адсорбента се пресмята по формулата:

$$g = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M \cdot 0,127 \cdot 25}{10}$$

УПРАЖНЕНИЕ 6. Изследване адсорбционната способност на катализатори

Теоретична част

Спонтанното изменение на концентрацията на веществата върху повърхността на фазовата граница се нарича адсорбция. Фазовата граница може да бъде: твърда - течна; твърда - газ; течна - газ. Веществото, на повърхността на което се извършва концентриране на поглъщаното вещество (адсорбтива) се нарича адсорбент, а адсорбираното вещество - адсорбат.

Адсорбцията се обуславя от ненаситения характер на силите на повърхността на адсорбента. Относителната, степен на ненаситеност на повърхността определя природата и характера на връзката на адсорбата с повърхността на твърдото тяло.

В зависимост от природата на повърхностните сили, които действат между градивните частици (атоми, молекули, йони) на адсорбента и молекулите на адсорбата различаваме два вида адсорбция: *физична и химична (хемосорбция)*.

Физичната адсорбция се дължи на действието на междумолекулни (дисперсионни, ориентационни и индукционни) сили. Физичните сили имат същата природа, както и Ван дер Ваалсовите сили, предизвикващи кондензация на парите в течност.

Химичната адсорбция е процес, при който молекулите на адсорбата се свързват с повърхността на твърдото тяло чрез химически сили (т.е. чрез обмен и обобщаване на електрони). Химичното взаимодействие между адсорбента и адсорбата води до образуване на повърхностни съединения, които много често нямат точен стехиометричен състав. Образоването на хемосорбционни комплекси се съпровожда както с отделяне, така и с поглъщане на топлина - *абсорбционна топлина*.

Характерът на адсорбционната връзка зависи както от ненаситения характер на силите на повърхността, така и от условията, при които се извършва адсорбцията (най-често от температурата).

Основните величини, характеризиращи твърдите адсорбенти са:

1. *Специфична повърхност* – повърхността, отнесена за единица маса (1g) адсорбент, изразява се в m^2/g ;
2. *Максимален абсорбционен капацитет* (A_{max}) – максималното количество адсорбат, което може да се погълне от единица маса адсорбент при дадени условия, изразява се в mol/g или cm^3/g ;
3. *Обем на порите* (V_p) – отчита „празното пространство“ в адсорбен-

та, което може да се запълни с адсорбат в резултат на капилярната му кондензация, изразява се в cm^3/g .

4. *Форма и размер на порите.* Количествено адсорбцията най-често се изразява чрез *повърхностната концентрация*, която представлява количеството адсорбирано вещество на 1g или на единица повърхност от адсорбента. Изразява се чрез A (mol/g) или чрез Γ (mol/m^2).

Основни адсорбционни зависимости

Адсорбционната способност зависи от вида на адсорбента, от природата на адсорбтива и неговата концентрация (парциално налягане) и температурата, т.е. $A(\Gamma) = f(\text{природата на адсорбента, природата на адсорбтива, } C, T)$

Адсорбционната изотерма е основна сравнителна характеристика на различните адсорбенти. Тя е източник на богата информация за структурата на адсорбента: максимален адсорбционен капацитет, специфична повърхност, обем на порите, ефективен радиус на порите и др. На базата на експериментално построените адсорбционни изотерми при няколко температури се построяват адсорбционни изостери и се изчислява изостерната адсорбционна топлина, която количествено характеризира адсорбцията.

Принцип на метода

Зависимостта на повърхностната концентрация A от концентрацията на адсорбтива - C се изследва, като към еднакви обеми разтвори с различна, но точно определена концентрация (C_0) на оцетна киселина се поставят в контакт с едни и същи количества проба при $T=\text{const}$. След достигане на адсорбционното равновесие, концентрацията на адсорбтива (C) се определя отново. От разликите в концентрациите на разтворите преди и след адсорбцията се изчислява повърхностната концентрация A .

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m},$$

където m е масата на адсорбента, g.

От експериментално определените стойности за A се построява адсорбционна изотерма, изразяваща графичната зависимост $A = f(C)$.

Начин на работа

В мерителни колби от 100 cm^3 чрез разреждане на изходния 0.4 M разтвор на оцетна киселина се приготвят 0.2 ; 0.1 ; 0.05 и 0.025 M разтвори. Точните концентрации (C) на изходните разтвори се определят, като с

добре измита и изсушена пипета се вземат по 10 cm^3 от всяка колба и се титруват с 0.1 M NaOH при индикатор фенолфталеин (2-3 капки).

Към останалите обеми (90 cm^3) от разтворите се поставя по $2 \pm 0.02\text{ g}$ от изследвания катализатор. След достигане на адсорбционното равновесие (30 min) пробите с катализатора се филтрират, като филтратът се събира в сухи ерленмайерови колби. Вземат се от него по 10 cm^3 и отново се титруват с 0.1 M NaOH , за да се определи точната концентрация (C) на оцетната киселина след адсорбцията.

Да се построи зависимостта $A = f(C)$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Боресков, Г., Катализ – вопросы теории и практики, Новосибирск, Наука, 1987
- 2 Christoskova, S., M. Stoyanova, D. Vasilev, "Active Oxygen in Oxide Catalytic Systems for Environmental Catalysis", Monatshefte fur Chemie, 137, 2006.
- 3 Пеев, Т., Физикохимия в дефиниции и формули, Унив. изд. "Неофит Рилски", Благоевград, 1999.
- 4 Щерев, Г., Физикохимия, част 1, Унив. изд. "Паисий Хилендарски", Пловдив, 1988.
- 5 Щерев, Г., Физикохимия, част 2, Унив. изд. "Паисий Хилендарски", Пловдив, 1988.
- 6 Хорозова, Е., С. Христоскова, К. Кънчев, Р. Манчева, М. Стоянова, Н. Димчева, В. Делчев, Упражнения и задачи по приложна физикохимия, Унив. изд. „Паисий Хилендарски“, Пловдив, 2007.
- 7 Шишков, Д., Инженерна химия на хетерогенния катализ, „Д. Благоев“, София, 1996.
- 8 Хорозова, Е., С. Христоскова, Р. Семкова, Р. Манчева. Ръководство за лабораторни упражнения по физикохимия и колоидна химия. Унив. изд. "П. Хилендарски", Пловдив, 1999.