

11. 292877

ION UDREA

**ELEMENTE DE CATALIZĂ
ETEROGENĂ**

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

1995



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
Bucuresti

Cota 7292874
Inventar 797729

ION UDREA

ELEMENTE DE CATALIZĂ ETEROGENĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

-1995-

BUCUREȘTI

Cota

Inventar

RU7695

Referenți științifici: Prof. dr. EMILIAN ANGELESCU
Prof. dr. IOAN SĂNDULESCU

II

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universității București.
Orice reproducere sau traducere, fie și parțială, precum și
contrafacerea de orice tip, intră sub incidența Codului Penal.

ISBN - 973 - 575 - 021 - x

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

Cuprins

	Pag.
Introducere	5
Cap. 1 - Principiile catalizei	7
1.1.-Activitatea catalitică și viteza de reacție	7
1.2.-Parametrii de apreciere ai activității catalitice	10
1.3.-Efectul de orientare al reacțiilor. Selectivitatea catalizatorilor.	11
1.4.-Mecanismul general de acțiune al catalizatorului.	13
1.4.1. Cazul reacțiilor termice.	14
1.4.2. Cazul reacțiilor catalitice omogene.	15
1.4.3. Cazul reacțiilor catalitice eterogene	19
1.5.-Etapale de desfășurare ale reacțiilor catalitice eterogene.	21
× 1.5.1.Difuzia reactanților și produșilor	22
× 1.5.2.Adsorbția	26
× 1.5.2.1 Izoterme experimentale de adsorbție.	28
1.5.2.2.Ecuția BET. Calculul suprafeței specifice.	30
×1.5.2.3. Fenomenul de histerezis. Teoria condensarii capilare.	32
× 1.5.2.4. Relații între forma buclei de histerezis și forma porilor.	35
1.5.2.5. Izoterma lui Langmuir.	39
Cap. 2.-Catalizatori	45
2.1.-Catalizatori utilizați în procese industriale.	48
2.2 Prepararea catalizatorilor solizi.	57
Cap. 3 - Natura centrilor activi. Teorii ale catalizei eterogene.	71
3. 1. - Clasificare generală a mecanismului acțiunii catalitice.	71
3.2. - Tipuri de dezordine în rețele cristaline.	72
3.3. - Teoria centrilor activi a lui Taylor	74
3.4. - Teoria ansamblurilor active	77
3.5. - Teoria multipleților.	79
3.5.1.- Principiul corespondenței geometrice.	79

3.5.2 - Factorul energetic în cataliza heterogena	88
3.6. Teorii electronice ale catalizei	94
3.6.1.- Metale	94
3.6.1.1. Cristale metalice. Teoria benzilor	94
3.6.1.2. Teoria lui Pauling	98
3.6.1.3. Chemosorbția pe metale.	101
3.6.1.4. Reacții pe catalizatori metalici	112
Cap. 4 Structura electronică a semiconductorilor. Teoria benzilor.	125
4.1 Semiconductori intrinseci și extrinseci	125
4.2. Chemosorbția pe semiconductori	133
4.2.1 Legături tari și legături slabe	133
4.2.2. Disocierea unei molecule prin adsorbție	145
4.2.3. Tranziții între diferitele forme de chemosorbție.	149
4.3. Rolul nivelului Fermi în cataliză. Reacții acceptoare și donoare:	160
4.4 Promotori și otrăvuri	169
Cap.5. Structura și activitatea catalitică a izolanților	175
Cap.6. Cinetica reacțiilor catalitice eterogene	183
6.1. Cinetica reacțiilor catalitice în absența limitărilor difuzionale..	188
6.1.1. Reacții monomoleculare de suprafață.	189
6.1.2. Reacții bimoleculare de suprafață.	195
6.2. Cinetica reacțiilor catalitice în prezența limitărilor difuzionalee (cazul reacțiilor de ordinul întâi)	204
6.3. Aprecierea experimentală a domeniului în care se desfășoară procesul catalitic	213
Cap. 7. Aprecierea activității catalizatorului după valoarea energiei de activare.	
Efectul de compensare	217

Introducere

Prin termenul de cataliză se înțelege fenomenul de modificare a vitezei reacției chimice sub acțiunea unor substanțe specifice, numite catalizatori, care practic nu se modifică cantitativ în urma procesului. Catalizatorii pot cauza creșterea sau scăderea vitezei de reacție; în primul caz cataliza este denumită pozitivă, iar în al doilea caz negativă.

Acțiunea unui catalizator a fost descrisă pentru prima dată de Berzelius în 1836.

Primele mari aplicații industriale de catalizatori sunt legate de sinteza anhidridei sulfurice (Kuhlmann, 1838) și sinteza amoniacului (Haber, 1910).

Încercările de a explica reacțiile catalitice au suscitât un interes crescând în prima jumătate a secolului XIX și o serie de cercetători ca Berzelius, Liebig, Döbereiner etc., au efectuat pentru prima dată reacții catalitice de reducere, oxidare, hidroliză.

Ca urmare a dezvoltării cunoștințelor de fizică și chimie de la începutul secolului XX apar primele școli de cataliză: Sabatier, Germain, etc.

Concepțiile teoretice asupra catalizei s-au dezvoltat odată cu aspectele teoretice legate de structura corpurilor solide. Cercetările cele mai importante din punct de vedere teoretic s-au efectuat mai ales în ultimele decenii. La baza lor se află lucrările lui Langmuir, Taylor, Rideal, Volkenstein, Hinshelwood, etc.

Datorită descoperirii a noi procese și a unor noi catalizatori activi și selectivi precum și datorită generalizarilor teoretice efectuate în secolul XX, cataliza a dobândit o utilizare multilaterală atât în tehnologia organica cât și anorganica. Astfel, se poate menționa că în prezent peste 90 % din procesele industriale sunt procese catalitice.

Tipuri de cataliză În cazul în care catalizatorul este soluțiabil în mediul de reacție, cataliza implicată se numește omogenă, iar dacă catalizatorul constituie o fază distinctă de faza care reacționează, cataliza implicată se numește eterogenă.

Reacțiile în care reactanții sau produșii de reacție au rolul de catalizator sunt denumite autocatalitice.

Cantitatea de catalizator necesară pentru a modifica viteza unei reacții este foarte mică. Într-o prima aproximație, viteza unei reacții chimice se modifică direct proporțional cu concentrația catalizatorului. Catalizatorul participa la reacție în etapele ei intermediare, fiind eliberat spre sfârșitul reacției într-o formă nemodificată chimic.

Din acest punct de vedere cataliza poate fi definită ca o modificare în numărul și natura etapelor elementare ale unui proces chimic sub acțiunea catalizatorului.

Numeroși compuși organici și anorganici solizi au proprietăți catalitice. Eficacitatea utilizării drept catalizator a unei substanțe este determinată de totalitatea proprietăților ei fizico-chimice. În funcție de aceste proprietăți, catalizatorul are o acțiune specifică, el modificând numai viteza unei anumite reacții sau a unui grup definit de reacții.

Cap. 1. - Principiile catalizei

1.1 - Activitatea catalitică și viteza de reacție

Efectul practic al prezenței catalizatorului este acela de a accelera viteza de reacție comparativ cu aceeași reacție care se desfășoară termic (sute și mii de ori).

Activitatea catalizatorului (creșterea vitezei de reacție) poate fi explicată în general astfel:

Fie reacția termică:



Aceeași reacție, în prezența catalizatorului se desfășoară conform schemei:



Deci catalizatorul formează cu unul din reactanți un produs intermediar (AC), care ulterior reacționează cu celălalt reactant (B) ducând la produsul final (AB).

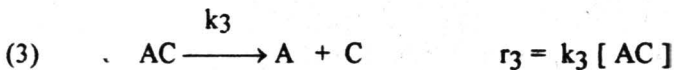
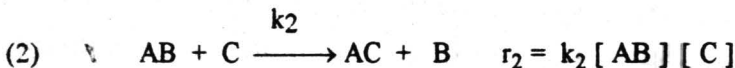
Compusul intermediar trebuie să fie instabil, bogat în energie liberă (în caz contrar reacția se oprește la prima fază și în acest caz C devine un simplu reactant).

Rezultă că viteza de reacție depinde de viteza de formare și de descompunere a compusului intermediar.

Fie reacția monomoleculară care decurge după schema:



În prezența catalizatorului aceeași reacție are loc după schema:



La echilibru, $r_2 = r_3$, adică compusul intermediar AC se formează și se descompune cu viteze egale.

Fie C_1 - cantitatea totală de catalizator,

C - cantitatea de catalizator neutilizat în reacție;

AC - cantitatea de catalizator blocat.

Atunci vom avea :

$$[C_1] = [C] + [AC] \quad \text{sau} \quad [C] = [C_1] - [AC]$$

În condiția $r_2 = r_3$:

$$k_2 [AB] [C] = k_3 [AC]$$

$$k_2 [AB] [C_1] = k_3 [AC] + k_2 [AB] [AC]$$

$$[AC] = \frac{k_2 [AB]}{k_3 + k_2 [AB]} [C_1]$$

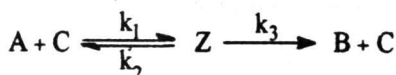
și deci:

$$r_3 = \frac{k_2 k_3 [AB]}{k_3 + k_2 [AB]} [C_1]$$

Rezultă deci că timpul de existență al compusului intermediar AC depinde de viteza sa de transformare.

Să considerăm două cazuri limită :

Fie reacția ireversibilă $A \longrightarrow B$ care, în prezența catalizatorului (C) formează un compus intermediar Z:



Viteza și sensul procesului vor fi determinate de valorile constantelor k_2 și k_3 :

- dacă $k_2 \gg k_3$, reacția se va desfășura cu viteză foarte mică, iar compusul Z este denumit complex intermediar de tip Arrhenius;

- dacă $k_2 \ll k_3$, reacția se va desfășura cu viteză foarte mare, iar Z este denumit complex intermediar de tip van't Hoff.

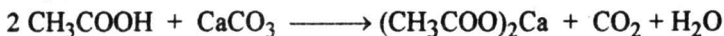
Deci în cele două cazuri, viteza de reacție depinde de viteza de descompunere a complexului intermediar.

Majoritatea reacțiilor catalitice sunt intermediare celor două cazuri limită.

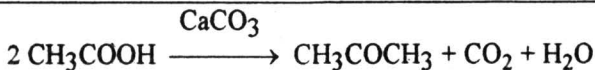
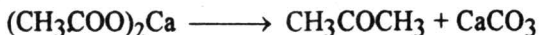
Compușii intermediari care se formează prin interacția reactanților cu suprafața catalizatorului sunt de cele mai multe ori instabili, deși există și cazuri în care ei sunt suficient de stabili pentru a exista în mod independent.

Un asemenea exemplu îl constituie reacția de obținere a acetonei din acid acetic în prezența CaCO_3 , la 500°C .

La 400°C :



La 500°C :



1.2. Parametrii de apreciere ai activității catalitice

Aprecierea activității catalizatorului este o problemă foarte dificilă deoarece ea depinde de o serie de factori ca: natura reacțiilor studiate, condițiile experimentale (temperatură, presiune, regim dinamic sau static, sistem omogen sau eterogen etc.). De aceea, de multe ori formulările cantitative ale acestei noțiuni nu sunt nici riguroase nici unitare fie din motive pur formale fie din cauza concepțiilor care stau la baza interpretării fenomenului de cataliză.

Un impediment îl constituie faptul că activitatea catalizatorului se modifică în timp.

Principalii parametri de apreciere ai activității catalitice sunt:

a) -Conversia:

$$C \% = \frac{\text{moli "i" transformați}}{\text{moli "i" introduși}} \times 100 \quad \left[\frac{\text{mol \%}}{\text{mol}} \right]$$

b) -Randament:

$$R \% = \frac{\text{moli "j" produs urmarit}}{\text{moli "i" reactant introdus}} \times 100$$

sau:

$$R \% = \frac{\text{moli "j" obținuți practic}}{\text{moli "j" obținuți teoretic}} \times 100$$

c) -Productivitatea catalizatorului;

$$L = \frac{\text{volum produs urmărit}}{\text{volum catalizator} \times \text{timp}} \quad \left[\frac{\text{l}}{\text{l} \times \text{h}} \right]$$

d) -Viteza de reacție:

$$r_{i,m} = \frac{\text{moli "i" transformați}}{\text{masa sau volum de catalizator} \times t \text{ (kg sau l)} \times \text{h}} \quad \left[\frac{\text{mol}}{(\text{kg sau l}) \times \text{h}} \right]$$

$$r_{i,s} = \frac{\text{moli "i" transformați}}{\text{suprafața activă} \times \text{timp}} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \times \text{h}} \right]$$

$$N_{i,j} = \frac{\text{molecule din specia "i" transformate (sau "j" formate)}}{\text{centru metalic} \times \text{sec.}} \quad \text{"turnover number"}$$

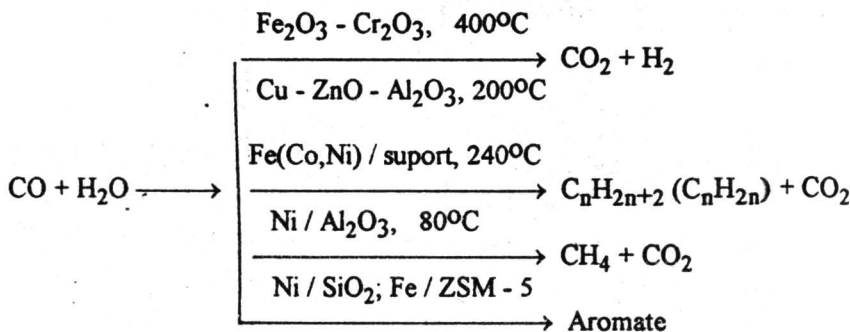
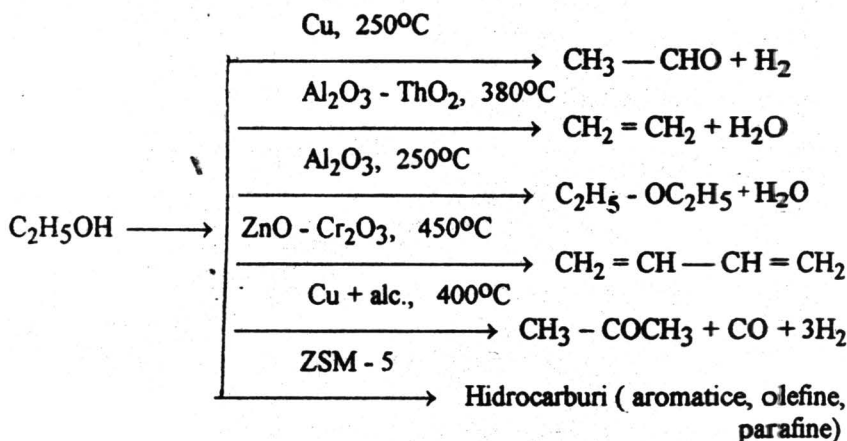
e) constanta de viteză;

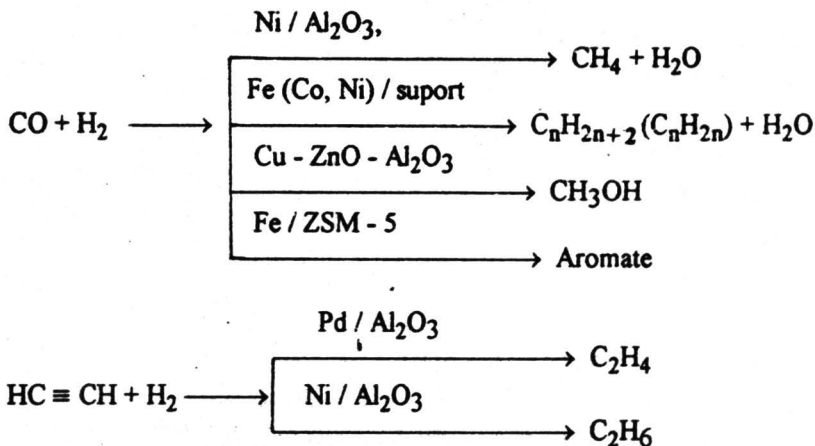
f) energia de activare și factorul preexponențial.

1.3. Efectul de orientare al reacțiilor. Selectivitatea catalizatorilor.

Adesea procesele catalitice se desfășoară printr-o serie de etape intermediare care pot fi consecutive, paralele sau consecutiv-paralele. Rolul catalizatorului este acela de a modifica viteza acestor reacții în mod diferit. În consecință, dacă o reacție poate evolua în mai multe direcții termodinamic posibile, prezența catalizatorului va favoriza numai una din aceste direcții și deci alegerea lui permite orientarea procesului în sensul dorit. Această proprietate a catalizatorului denumită selectivitate reprezintă deci capacitatea lui de a orienta procesul într-o anumită direcție.

Exemple:





Această acțiune specifică a catalizatorului de a dirija un proces în direcția dorită reprezintă una din principalele proprietăți care oferă avantajul aplicării practice a catalizei în industrie.

Acțiunea selectivă a catalizatorului este explicată prin formarea de intermediari de natură chimică diferită pe catalizatori diferiți.

Selectivitatea unui catalizator se determină cu relația:

$$S_{ij} = \frac{\text{mol "i" transformat în "j"}}{\text{moli "i" transformați}} \times 100 \quad \left[\frac{\text{moli \%}}{\text{moli}} \right]$$

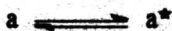
1.4. - Mecanismul general de acțiune al catalizatorului.

Procesele catalitice se desfășoară cu viteze mai mari decât cele necatalitice, deoarece ele necesită o energie de activare mai mică. Aceasta se datorește faptului că, în prezența catalizatorului, reacția are loc printr-o serie de etape succesive a caror energie de activare este mai mică decât cea a reacției necatalizate (termice).

1.4.1. Cazul reacțiilor termice.

Conform teoriei ciocnirilor, viteza unei reacții depinde de frecvența ciocnirilor dintre moleculele de reactanți. În condiții de reacție date, vor reacționa numai moleculele activate, (cu nivel energetic înalt) prin ciocniri efective, în timp ce moleculele neactivate nu reacționează (ciocniri neefective).

După Arrhenius, echilibrul:



între moleculele activate (a^*) și neactivate (a) depinde de temperatura în sensul deplasării lui spre dreapta odată cu creșterea temperaturii, conform ecuației Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT);$$

în care E reprezintă diferența dintre cantitatea de căldură a moleculelor activate și a celor neactivate, adică energia necesară activării moleculelor pentru a depăși o anumită barieră de potențial, stabilită între starea inițială și finală a sistemului.

Teoria ciocnirilor a fost ulterior completată cu teoria complexilor activați, conform căreia, moleculele activate formează, printr-o reacție simplă de asociere, un complex activat care este în echilibru cu moleculele reactante (fig. 1.1.). Complexul activat (în care moleculele care îl compun se află într-o stare specială de tranziție) considerat ca o specie moleculară diferită, are toate proprietățile moleculelor obișnuite, cu excepția că unul din gradele de libertate de vibrație este înlocuit cu o mișcare de translație univocă, pe așa numita coordonată de reacție (de descompunere).

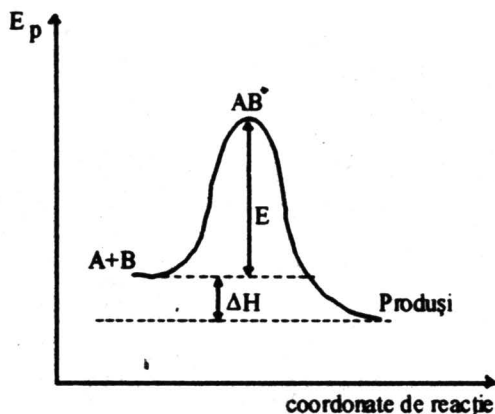


Fig. 1.1. Curba energiei potențiale în funcție de coordonata de reacție pentru procesele termice

Cazul reacțiilor catalitice.

Prezența catalizatorului face ca reacția să se realizeze la un nivel energetic mai scăzut.

Faptul că procesele catalitice necesită energii de activare mai mici atestă că reacțiile catalitice decurg cu viteze mai mari decât cele necatalitice.

Explicația: considerând catalizatorul ca un partener care ia parte la reacție, aceasta poate avea loc prin etape intermediare noi, fiecare dintre ele necesitând energii de activare mai mici decât reacțiile termice.

1.4.2 Cazul reacțiilor catalitice omogene.

Fie reacția termică:

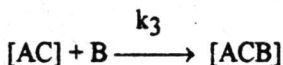


În prezența unui catalizator C , aceeași reacție are loc conform schemei:

a) Formarea unui intermediar [AC] ca rezultat al reacției reversibile dintre catalizator și unul dintre reactanți:



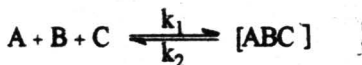
Formarea unui complex activat ca urmare a reacției intermediarului format cu cel de-al doilea reactant:



Formarea produșilor și regenerarea catalizatorului:



sau: b)



Variația energiei potențiale în funcție de coordonata de reacție pentru aceste cazuri sunt prezentate în figura 1.2 a.,b. Se observă că energia de activare a procesului catalitic este mai mică cu ΔE decât energia de activare a procesului decurgând în absența catalizatorului.

În fig. 1.2.b. se ilustrează cazul în care catalizatorul C_2 inițiază un proces care în general nu are loc în absența sa, conducând la alți produși comparativ cu catalizatorul C_1 .

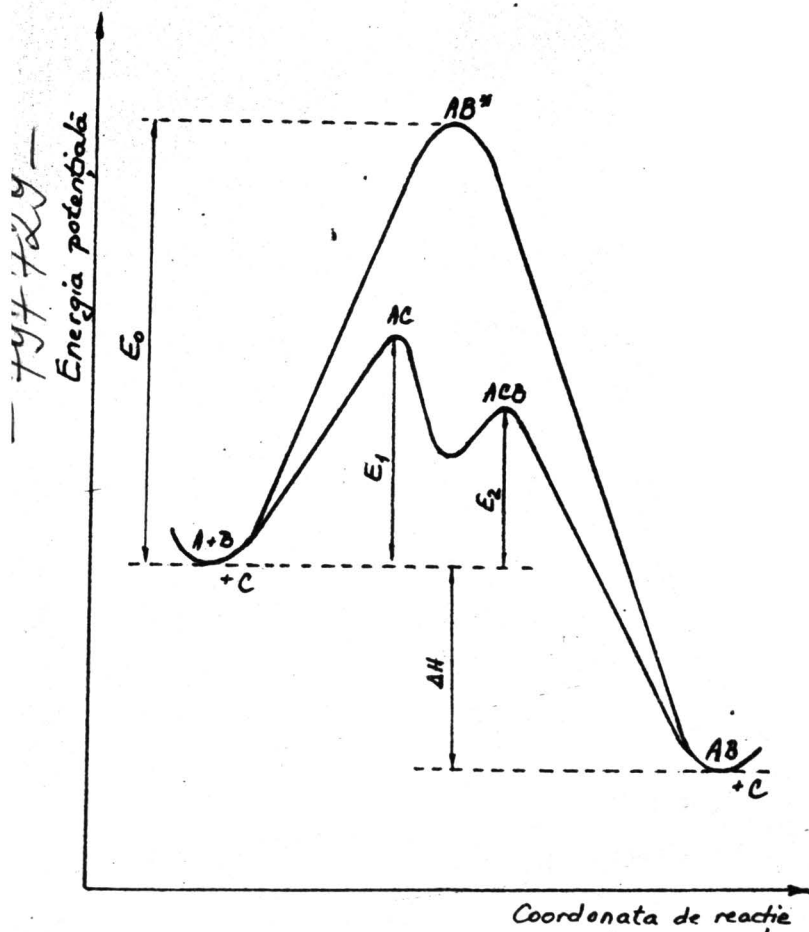


Fig. 1.2 a Curbele energiei potențiale funcție de coordonata de reacție pentru procesele necatalitice și catalitice omogene (cazul a).

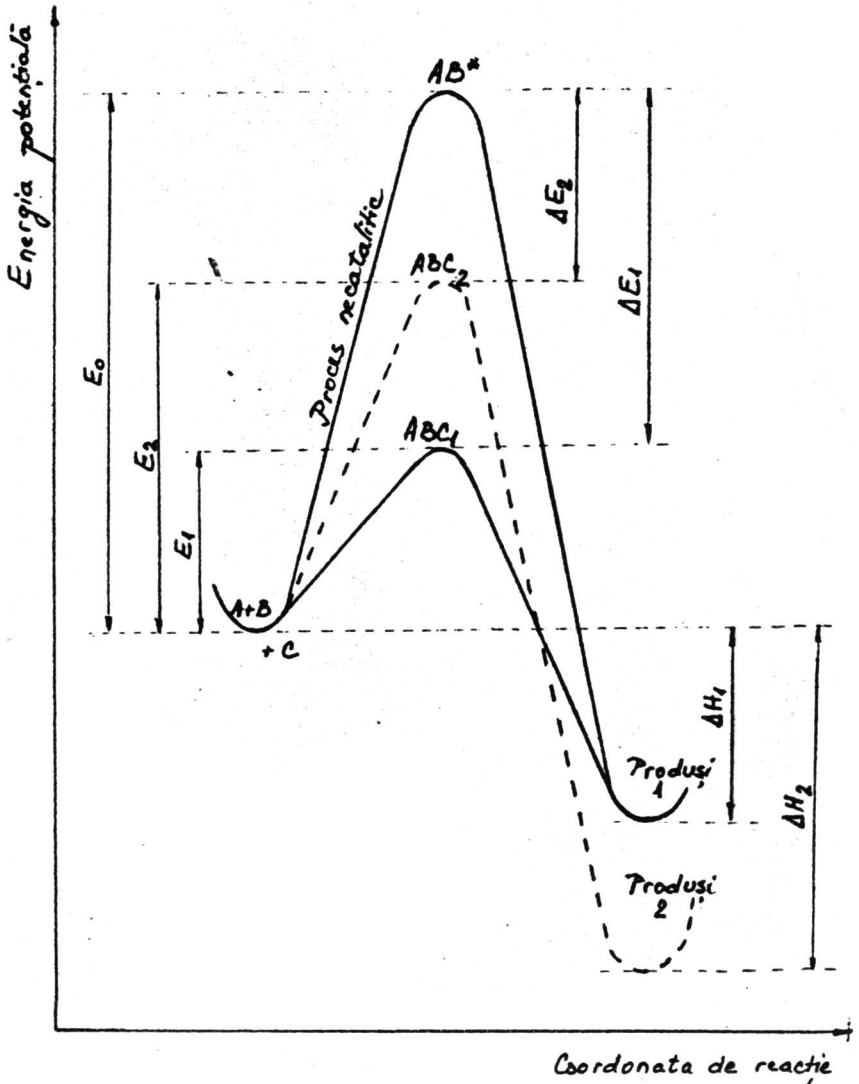


Fig. 1.2 b. Curbele energiei potențiale funcție de coordonata de reacție pentru procesele necatalitice și catalitice omogene (cazul b).

1.4.3. - Cazul reacțiilor catalitice eterogene.

Să luăm reacția bimoleculară având loc în absența catalizatorului:



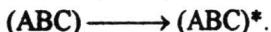
a cărei viteză crește în prezența catalizatorului solid C, fără să provoace modificarea produșilor. Procesul va avea loc prin următoarele etape (fig.3.):

- adsorbția reactanților pe suprafața catalizatorului:



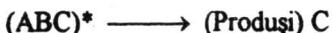
Acest proces de regulă este un proces activat și exoterm, adică starea $(ABC)_{\text{ads}}$ va avea o energie potențială mai mică comparativ cu starea $(A+B+C)$.

- transformarea stării adsorbite într-una activă:



Acest proces necesită consumul unei anumite energii E_p , denumită energie reală de activare a reacției catalitice eterogene.

- reacția în stare adsorbită cu formarea produșilor adsorbiți:



- desorbția produșilor de reacție conducând la regenerarea catalizatorului:



Acest proces, este de asemenea activat, dar endoterm.

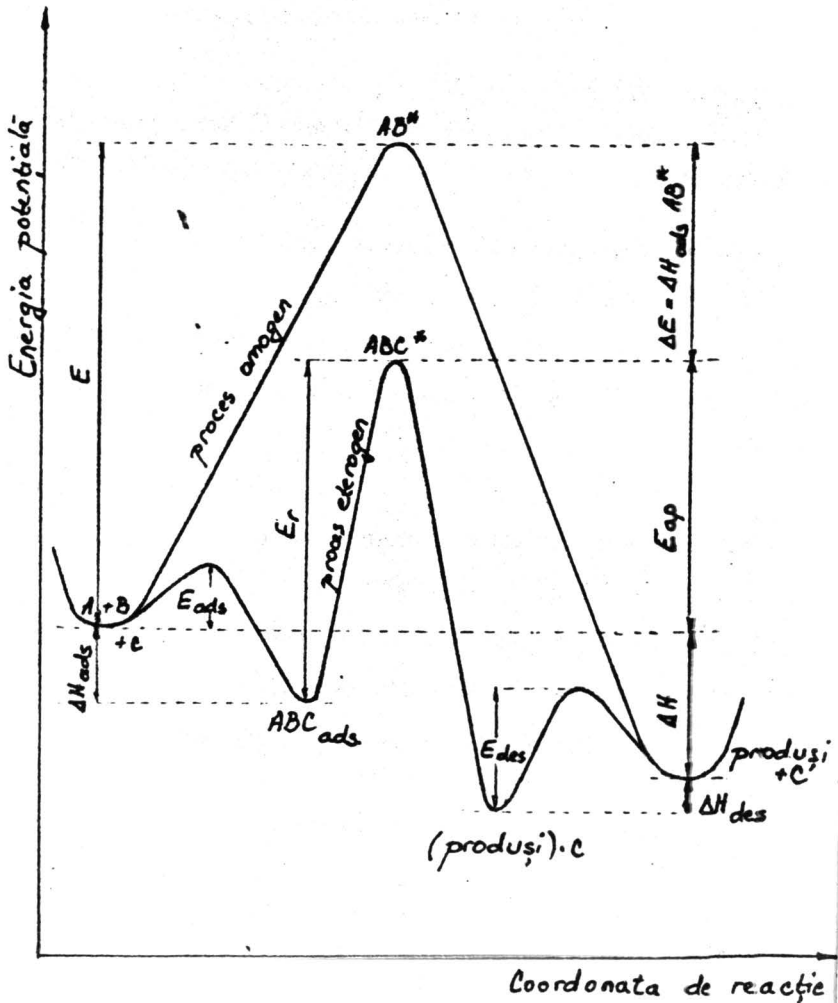


Fig. 1.3 Curba energiei potențiale funcție de coordonata de reacție pentru un proces catalitic eterogen.

1.5. -Etapile de desfășurare ale reacțiilor catalitice eterogene.

Procesele catalitice eterogene se desfășoară prin interacția între moleculele reactante adsorbite pe suprafața catalizatorului. Ciclul catalitic implica o serie de etape succesive care pot influența mai mult sau mai puțin asupra vitezei globale de transformare.

Aceste etape sunt ilustrate în figura 1.4:

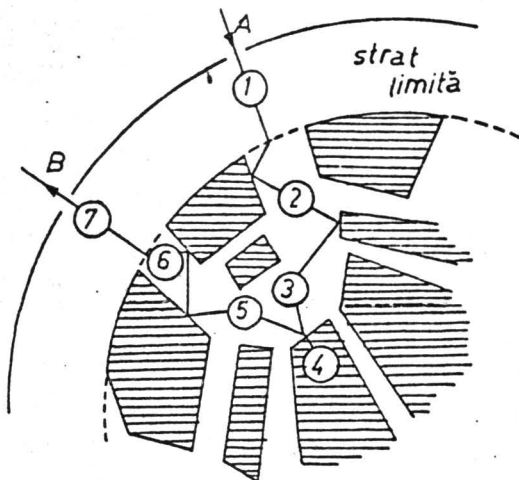


Fig. 1.4 -Etapile de desfășurare ale reacțiilor catalitice eterogene.

1. - difuzia reactanților la suprafața externă a granulei de catalizator
2. - difuzia reactanților în porii catalizatorului.
3. - adsorbția reactanților la suprafața.
4. - reacția chimică.
5. - desorbția produșilor de reacție
6. -difuzia produșilor de reacție de la suprafața internă spre cea externă
7. -difuzia produșilor de la suprafața externă a catalizatorului spre faza fluida

Etapile 1, 2, 6, 7, corespund proceselor fizice de transfer de masă spre granula de catalizator și în interiorul acestei granule în general poroasă.

Etapele 3, 4, și 5 corespund fenomenelor chimice al caror ansamblu constituie transformarea chimică propriu-zisă.

1.5.1. -Difuzia reactanților și produsilor

Ceea ce contează la un catalizator solid este suprafața și nu masa sa: activitatea specifică, adică activitatea per gram de catalizator este funcție directă de activitatea sa intrinsecă și de suprafața sa specifică. Activitatea intrinsecă este activitatea pe unitatea de suprafață de catalizator (m^2) (sau de fază activă), suprafața specifică fiind suprafața catalizatorului în m^2 per gram catalizator (sau per gr. de fază activă pentru un catalizator suportat).

O activitate intrinsecă și o suprafață ridicată nu sunt însă suficiente; mai trebuie ca reactanții să poată atinge rapid suprafața activă și ca produșii de reacție să poată fi îndepărtați rapid de la această suprafață, pe care se desfășoară reacția.

Această deplasare a moleculelor din faza fluidă spre suprafața catalizatorului este conformă legilor difuziei.

Difuzia este un proces fizic care tinde să egalizeze concentrațiile. Cum pe o anumită porțiune a catalizatorului moleculele reactante dispar mai rapid, există o regiune în care concentrația lor va fi mai slabă.

Se stabilește deci un "curent de difuzie" spre suprafața catalizatorului și legea lui Fick permite să se calculeze fluxul de molecule reactante, adică numărul de molecule de reactant care revin pe suprafața activă per cm^2 și per secunda.

În practică, granulele de catalizator posedă o porozitate internă accesibilă reactanților și difuzia acestora poate avea loc în două etape:

a) -Difuzia externă (D_E) are loc în mediul din imediata vecinătate a granulei. În regim, granula de catalizator este înconjurată de un strat laminar, imobil, de grosime mai mare sau mai mică, format din molecule

de reactanți, produși, diluanți pe care reactantul trebuie să-l strabată pentru a ajunge la suprafața externă a granulei de catalizator. Acest "film laminar" sau "film limita" opune deci o rezistență trecerii moleculelor de reactanți și provoacă o diminuare a concentrației care este forța motrice a difuziei.

Conform legii lui Fick fluxul de reactanți care traversează acest strat limita este proporțional cu diferența concentrațiilor:

$$F \sim [C_h - C_s]$$

unde C_h reprezintă concentrația reactantului în faza fluidă omogenă și C_s concentrația sa la suprafața externă a catalizatorului.

b) -Difuzia internă (D_I) are loc în porii catalizatorului care permit accesul reactanților la suprafața internă a solidului. acest tip de difuzie este cel mai important.

Difuzia în pori este totodată un proces mult mai complex decât difuzia externă și poate avea loc prin mai multe mecanisme în funcție de dimensiunea porilor catalizatorului:

-difuzie moleculară - în cazul porilor largi când diametrul mediu al porilor este mult mai mare decât drumul liber mijlociu al moleculelor de reactant.

-difuzia Knudsen - când diametrul mediu al porilor este de același ordin de mărime cu drumul liber mijlociu al moleculelor reactante

Rezultă că între suprafața granulei (C_s) și un punct oarecare din interiorul solidului poros (C) se creează o diferență de concentrație:

$$F \sim [C_s - C]$$

datorată rezistenței opuse de mediul poros la transferul reactanților și, mai ales, faptului că reactantul se consuma prin reacția chimică la suprafața activă a porilor.

Fluxul de reactanți, în interiorul granulei, va fi deci proporțional cu diferența $[C_s - C]$.

Dacă viteza de reacție observată este inferioară celei care ar fi atinsă când fluxul reactanților spre suprafața activă este suficient, se spune că există o "limitare difuzională" fie intergranulară sau internă fie extragranulară sau externă.

În cazul unei limitari intragranulare se definește un "factor de eficacitate" (η) ca raportul dintre viteza observată și viteza atinsă în absența limitărilor difuzionale. El este dependent atât de condițiile de reacție (temperatura, presiune, compoziția gazului reactant) cât și de proprietățile fizico-structurale ale catalizatorului (mărimea și forma granulei de catalizator, porozitatea, dimensiunea și forma porilor).

În funcție de acestea, factorul de eficacitate variază în limitele:

$$0 \leq \eta \leq 1.$$

Valoarea 1 sugerează că toată suprafața catalizatorului este accesibilă moleculelor reactante și deci, în acest caz, nu există limitări difuzionale. Cu cât valoarea lui η e mai mică decât 1, cu atât gradientii de concentrație dintre suprafața externă și cea internă sunt mai mari și deci frînările difuzionale sunt mai accentuate.

Activitatea observată, respectiv constanta aparentă de viteză pe unitatea de volum, este dependentă de mai mulți factori:

$$k_v \sim k_s \cdot S \cdot \eta$$

în care:

k_v - constanta de viteză a reacției pe unitatea de volum;

k_s - constanta de viteză a reacției raportată la unitatea de suprafață,

S - suprafața specifică a catalizatorului

η - factorul de eficacitate

Datorită faptului că viteza de reacție este proporțională atât cu η cât și cu suprafața și că cei doi parametri variază în sens invers, pentru fiecare catalizator și proces în parte este necesar să se găsească condițiile pentru care produsul ($S \times \eta$) să fie optim.

În practica, o asemenea cerință poate fi realizată în cazul solidelor cu structura bimodală (bidispersă) de pori constituită atât dintr-o rețea de pori fini care să confere catalizatorului o suprafață mare, cât și dintr-o serie de canale mai largi care să asigure accesul reactanților la această suprafață, precum și îndepărtarea rapidă a produșilor de reacție.

Pentru trasarea spectrului de micropori (pori cu diametre mai mici de 200 Å) majoritatea metodelor se bazează pe fenomenul de adsorbție al azotului la temperatura azotului lichid (-196 °C). Izotermele de adsorbție-desorbție obținute dau atât informații calitative asupra formei porilor cât și cantitative privind suprafața specifică, volumul porilor și distribuția acestora după raze.

Distribuția de macropori (pori cu diametre mai mari de 200 Å) se obține în mod obișnuit cu ajutorul metodei porozimetriei cu mercur).

Prin coroborarea rezultatelor obținute prin cele două metode, reprezentând variația volumului de pori în funcție de raze, se obține o curbă cu două maxime, primul maxim reprezentând raza majoritară pentru micropori iar al doilea maxim, raza majoritară pentru macropori.

1.5.2. - Adsorbția

Adsorbția este fenomenul prin care moleculele din faza fluidă sunt reținute pe suprafața solidului cu care sunt în contact.

Adsorbția poate să fie de natura fizica sau chimică și, de obicei, cele două fenomene au loc simultan dar cu intensități diferite.

În condiții de presiune și temperatura determinate, oricare dintre ele poate deveni atât de mică încât poate fi neglijată. Diferențele dintre adsorbția fizică și cea chimică sunt ilustrate în tabelul 1.1

Tabelul 1.1 Diferențele dintre adsorbția fizică și chemosorbție

Criteria	Adsorbție fizică	Chemosorbție
Adsorbant	-toate solidele	-anumite solide
Adsorbat	-toate gazele sub punctul critic (nu este specifică)	-anumite gaze chimic reactive (este specifică)
Tip de legătura	-Slabă (tip Van der Waals)	-Legături tari de tip covalent
Domeniu de temperatura	-Temperaturi joase	-În general temperaturi înalte
Căldura de adsorbție	-mică ($\sim \Delta H_{liq}$)	-Înalte, apropiate de entalpia de reacție
Viteza de adsorbție și energia de activare	-Foarte rapidă, energie de activare mică	-Neactivată, E_a mici -Activată, E_a înalte
Acoperirea suprafeței	-Multistrat	-Monostrat sau mai puțin
Reversibilitatea	-Reversibila	-Adesea ireversibila
Importanță	-Determinarea proprietăților texturale (suprafața specifică, volum de pori, raza porilor)	- Determinarea concentrației superficiale a reactanților și a vitezei de adsorbție și desorbție, estimarea suprafeței centrilor activi, elucidarea cineticii reacțiilor de suprafața)

Criteriile de diferențiere sunt bine ilustrate de variația energiei potențiale în funcție de distanța de la suprafața pentru interacția unei molecule diatomice A_2 cu un metal M (fig. 1.5).

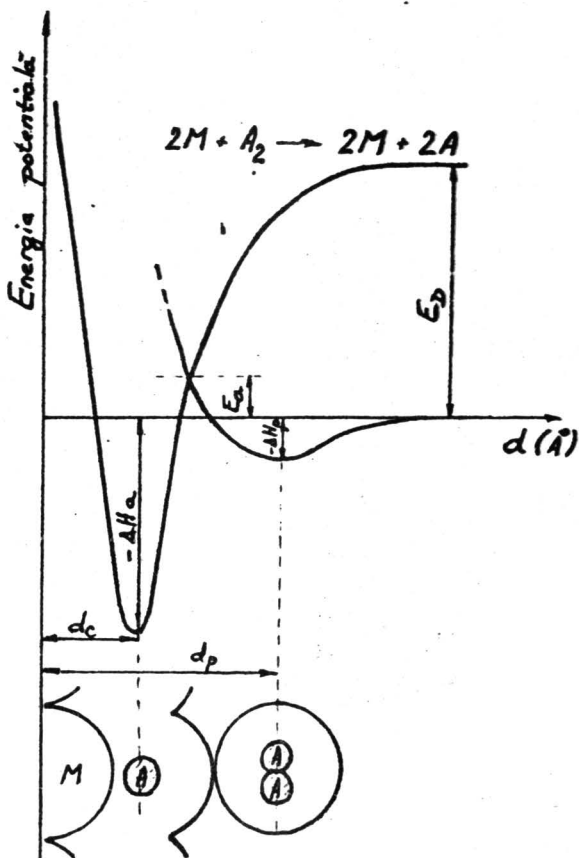
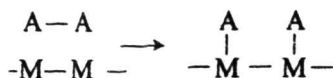


Fig. 1.5 -Curbele de energie potențială rezultate în urma interacției unei molecule diatomice A_2 cu o suprafața metalică.

Procesul de chemosorbție poate fi formulat astfel:



Curba energiei potențiale pentru adsorbția fizică prezintă un minimum larg și puțin adânc la o distanță d_p de la suprafață; $-\Delta H_p$ reprezintă căldura adsorbției fizice a cărei valoare este similară cu cea a căldurii de lichefiere a gazului respectiv.

De notat că, în cazul acesta nu există nici o bariera de potențial la adsorbție.

Curba $E_p = f(d)$ pentru chemisorbție prezintă un minim adânc și îngust destul de apropiat de suprafață; $-\Delta H_a$ reprezintă căldura de chemisorbție; E_a reprezintă bariera de potențial la chemisorbție deci energia de activare a chemisorbției. Ea este energia minimă pe care moleculele adsorbite fizic trebuie să o capete pentru a fi chemisorbite.

Mărimea acestei energii este determinată de forma curbelor energiei potențiale și în special de distanța relativă al minimumului lor de la suprafață. Ea poate varia între zero și E_D (energie de disociere a moleculei A_2 în atomi).

* 1.5.2.1 Izoterme experimentale de adsorbție.

Cantitatea de gaz adsorbită V , este o funcție de presiune, temperatură, natura adsorbantului și a adsorbatului.

$$V_a = f(P, T, \text{gaz, solid})$$

Pentru un adsorbant și adsorbat dat,

$$V_a = f(P, T, \text{gaz, solid})$$

La $T = \text{ct.}$ se obține ecuația izotermei de adsorbție

$$V_a = f(P)_T, \text{gaz, solid}$$

Dacă gazul se află sub temperatura sa critică, adică se găsește în stare de vapori, V_a se reprezintă în funcție de p/p_0 (presiune relativă).

În literatură au fost relatate numeroase izoterme de adsorbție găsite experimental. Cele mai multe dintre ele pot fi grupate în cinci tipuri, (fig. 1.6), după clasificarea lui Brunbauer, Demming, Demming și Teller (BDDT).

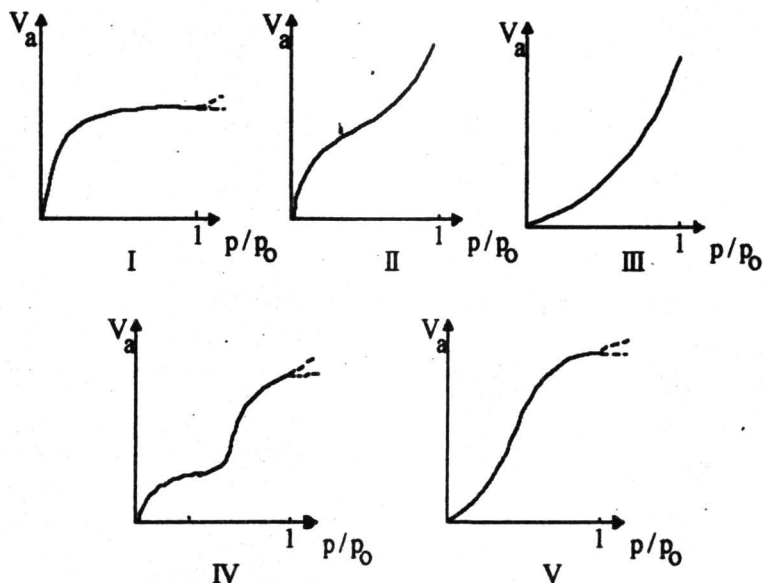


Fig.1.6. Izoterme de adsorbție în clasificarea BDDT.

S-a constatat că în funcție de proprietățile texturale, izoterma de adsorbție capătă o formă caracteristică, ceea ce înseamnă că, între tipul de izotermă și natura adsorbantului există o anumită legătură. Astfel, în cazul unor adsorbantii cu pori foarte înguști se vor obține la adsorbție izoterme de tipul I, în timp ce adsorbantii cu pori medii, ca silicea sau alumina, dau izoterme de tipul IV.

Dacă adsorbantul nu este poros, adică lipsit de suprafața internă, este de așteptat cu cea mai mare probabilitate o izoterma de tipul II.

În sfârșit, dacă interacțiunea dintre adsorbant și moleculele de vapori este mai mică decât cea dintre moleculele vaporilor înșiși va rezultă o izoterma de tipul III în cazul unui adsorbant neporos și o izoterma de tipul V pentru un adsorbant poros. În general însă aceste tipuri (III și IV) se întâlnesc foarte rar.

Solidele poroase care prezintă interes pentru cataliză dau în general izoterme de tipul IV.

1.5.2.2. Ecuatia BET. Calculul suprafeței specifice.

Brunauer, Emmett și Teller au încercat să exprime printr-o ecuație generală izotermele de adsorbție.

Pornind de la premiza că adsorbția are loc cu formarea de straturi moleculare suprapuse (multistraturii) ei au ajuns la următoarea relație (ecuația BET) care a stat la baza determinării suprafeței specifice a catalizatorilor solizi:

$$\frac{P_a}{V_a \cdot (P_0 - P_a)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P_a}{P_0}$$

unde:

P_a - presiunea de echilibru la adsorbție;

P_0 - presiunea de saturație a gazului adsorbit pe solid la temperatura de adsorbție (temperatura azotului lichid -196°C);

V_a - volumul de gaz adsorbit la presiunea P_a ;

V_m - volumul unui strat monomolecular adsorbit;

C - constanta de adsorbție dependentă de energia de adsorbție din primul strat E_1 și de energia de condensare L:

$$C = e^{(E_1 - L)/KT}$$

p_a/p_0 - presiunea relativă la adsorbție;

Din punct de vedere calitativ, ecuația BET descrie forma izotermelor de tipul II și IV, dar, cantitativ ea concordă cu datele experimentale numai în domeniul presiunii relative cuprinse între 0,05-0,35 (domeniul BET).

La $p/p_0 < 0,05$ abaterile de la ecuația BET sunt atribuite de unii autori neuniformității suprafeței, adică a variației valorii E_1 de-a lungul acesteia.

La $p/p_0 > 0,30-0,35$ eșecul ecuației BET s-ar datora porilor înguști care limitează grosimea filmului adsorbit.

Pentru un sistem adsorbat-adsorbant dat, V_m și C sunt constante astfel încât ecuația BET, poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{p_a}{V_a \cdot (p_0 - p_a)} = m \frac{p_a}{p_0} + b$$

și ecuația BET apare de forma $y = mx + b$.

Reprezentând

$$\frac{p_a}{V_a \cdot (p_0 - p_a)} = f(p/p_0)$$

se obține deci o dreaptă din a cărei pantă se obțin m și b, care conduc la valoarea V_m :

$$V_m = \frac{1}{m + b}$$

Odată V_m cunoscut, se poate calcula ușor suprafața specifică a unui solid din relația:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{W} N A_m$$

în care: N - numărul lui Avogadro;

A_m - suprafața ocupată de o moleculă din stratul monomolecular adsorbit (pentru N_2 , $A_m = 16,2 \text{ \AA}^2$)

W - greutatea probei de catalizator luată în experiment (g).

Drept absorbanți se folosesc de obicei gaze inerte ca N_2 , Ar, Kr, adsorbția realizându-se la temperaturi scăzute. Cel mai adesea se folosește adsorbția azotului la temperatura azotului lichid ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$).

* 1.5.2.3. Fenomenul de histerezis. Teoria condensării capilare.

Studiile experimentale au arătat că majoritatea catalizatorilor poroși dau, la adsorbție, izoterme de tipul IV (figura 1.7)

Caracteristica esențială a izotermelor de tipul IV o constituie existența buclei de histerezis alcătuită din cele două ramuri:

- ramura de adsorbție BZC

- ramura de desorbție CYB

Urmărind variația V_a cu p/p_0 , diferitele porțiuni ale curbei din figura 1.7 pot fi interpretate în felul următor:

- să presupunem mai întâi că presiunea vaporilor crește treptat. Moleculele de adsorbat încep să se fixeze pe pereții porilor formând un strat multimolecular, marcat în figură prin porțiunea AB, a cărui grosime crește cu presiunea p_a fără să depășească însă raza minimă a porilor.

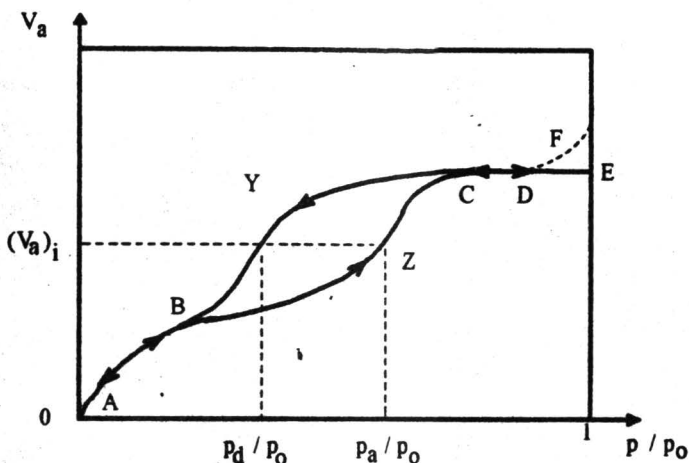


Fig. 1.7. Bucla de histeriza pentru catalizatori poroși.

Conform teoriei condensării capilare, emisă de Zsigmondy, în punctul B adsorbatul începe să se condenseze sub forma de lichid în porii adsorbantului, iar în punctul C porii sunt complet umpluți cu lichid.

Tratarea cantitativa a teoriei condensării capilare a fost efectuată de Kelvin. Pe baza unor considerente termodinamice, el a arătat că presiunea de vapori deasupra unui lichid conținut într-un capilar cilindric de raza r este dată de ecuația:

$$\ln(p/p_0) = - \frac{2V\sigma}{r_k RT} \cos \theta \quad (\text{ecuația Kelvin})$$

unde:

V - volumul molecular al lichidului;

σ - tensiunea superficială a lichidului;

θ - unghiul de contact dintre suprafața lichidului și cea a solidului;

r_k - raza capilarului (raza Kelvin)

Semnul minus sugerează că p este mai mic decât p_0 dacă $\theta < 90^\circ$. De obicei se considera $\theta = 0$ și $\cos \theta = 1$.

Pe baza ecuației lui Kelvin se poate calcula destul de ușor, pentru un lichid dat, valorile r_k (raza capilarului).

În regiunea BZC la o anumită presiune p_a , toți porii având o rază mai mică decât valoarea r_k calculată din ecuația lui Kelvin pentru valoarea particulară a lui p , vor fi complet umpluți cu lichid, în timp ce porii cu raze mai mari decât r_k conțin numai un strat multimolecular adsorbit. Porii din ce în ce mai mari se vor umple deci complet cu lichid pe măsura ce p_a crește. Din momentul în care toți porii sunt complet umpluți cu adsorbat în stare lichidă (corespunzător punctului C), pentru orice creștere a presiunii, volumul adsorbit rămâne aproape constant (porțiunea CDE). Ramura DF, atunci când ea apare, este atribuită macroporilor.

Dacă acum se procedează la o micșorare a presiunii, lichidul începe să se evapore din porii complet umpluți numai atunci când presiunea de echilibru a atins o valoare critică p_d dată de ecuația Kelvin.

În porțiunile CDE și AB procesele de adsorbție și desorbție sunt reversibile.

În porțiunea CB însă, pentru o cantitate de vapori adsorbită dată, presiunea relativă (p_d/p_0) de pe ramura de desorbție este mai mică decât presiunea relativă corespunzătoare de pe ramura de adsorbție (p_a/p_0). Deci evaporarea adsorbatului dintr-un por de rază dată are loc la o presiune relativă mai mică decât presiunea la care s-a produs condensarea sa.

Rezultă, din motive termodinamice, că și potențialul chimic al adsorbatului este mai mic de-a lungul ramurii de desorbție. În consecință este mult mai probabil că ramura de desorbție să reprezinte starea de echilibru adevărat.

Din cele prezentate rezultă că volumul adsorbit apare ca rezultatul suprapunerii a două fenomene:

- adsorbția fizică pe peretii porilor (adsorbție în multistrat).
- condensarea capilară în pori.

Deci raza reală a porului va fi suma dintre r_k determinat din ecuația Kelvin și grosimea multistratului adsorbit (t).

$$r_p = r_k + t$$

Valorile lui t pot fi calculate din relația:

$$t = \frac{V_a}{V_m} \bar{\sigma} = n \bar{\sigma}$$

unde:

V_a = volumul adsorbit;

V_m = volumul stratului monomolecular;

$\bar{\sigma}$ = grosimea medie a unui strat monomolecular;

n = numărul de straturi monomoleculare;

1.5.2.4. Relații între forma buclei de histerezis și forma porilor.

Cercetările efectuate asupra proprietăților texturale ale solidelor poroase au condus la concluzia că între forma buclei de histerezis și forma porilor există o strânsă corelație.

Pe baza analizei datelor existente în literatura și a propriilor rezultate, De Boer a clasificat buclele de histerezis în cinci tipuri atribuindu-le forma de pori corespunzătoare (fig. 1.8)

Cea mai mare frecvență o au tipurile A, B și E. Tipul A este caracterizat prin faptul că ramurile de adsorbție și desorbție sunt paralele între ele și practic verticale. acest tip de histerezis apare în cazul solidelor cu un spectru îngust de pori de forma cilindrica, cu secțiune constanta sau variabila, (dar cu raza părților largi apropiată de raza părților înguste), deschiși la ambele capete.

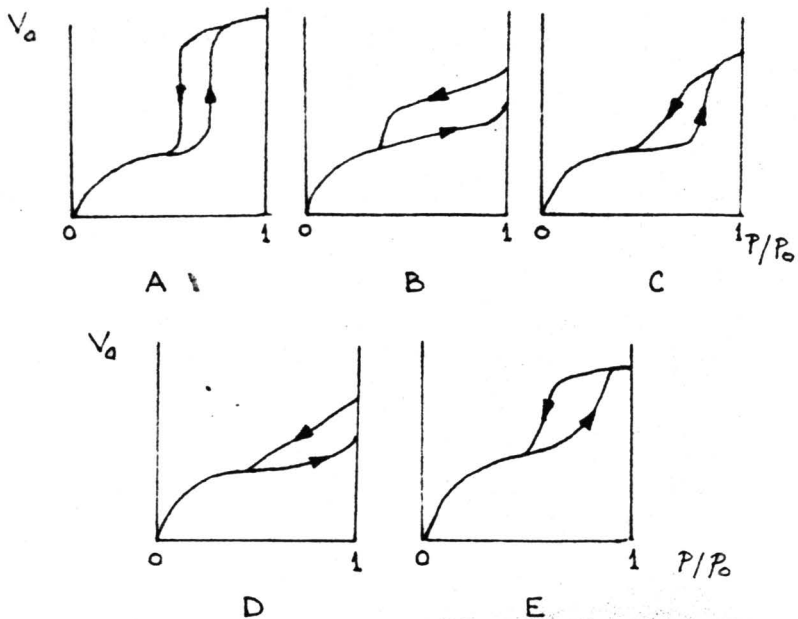


Fig.1.8 . Tipuri de bucle de histerezis din clasificarea De Boer.

Tipul B se caracterizează prin aceea că ramura de adsorbție are forma izotermei de tipul II (din clasificarea BDDT) în timp ce ramura de desorbție prezintă o porțiune aproape verticală. Acest tip de histerezis apare în cazul porilor formați din placuțe paralele care nu sunt rigid legate între ele.

Tipul E este caracterizat prin forma de triunghi a buclei de histerezis. El apare în general în cazul porilor tubulari care prezintă constricții pronunțate sau în cazul porilor de tip calimară (în care corpul este mult mai mare decât raza gâtului).

Desigur tipurile de bucle de histerezis prezentate reprezintă cazuri limita, în practica întâlnindu-se izoterme de adsorbție-desorbție care constituie diferite combinații ale acestora.

Distribuția mărimii porilor

Izotermele de adsorbție-desorbție stau la baza determinării distribuției volumului de pori în funcție de raze pentru catalizatorii solizi.

Deoarece izoterma de adsorbție este o relație de forma:

$$V = f(p)$$

iar ecuația Kelvin de forma:

$$P = f(r_k)$$

se poate deduce ușor o relație de forma:

$$V = f(r_k)$$

în care r_k este raza Kelvin.

Știind că raza porului, r_p , este dată de suma:

$$r_p = r_k + t$$

în care t reprezintă grosimea filmului adsorbit și avînd relația:

$$t = f(p)$$

se poate calcula funcția:

$$V = f(r_p)$$

care reprezintă funcția de distribuție a volumului de pori în funcție de raze.

Considerând porii de formă cilindrică, Barret, Joyner și Halenda (BJH) au elaborat o metodă de calcul pentru distribuția mărimi porilor, materializată prin relația:

$$\Delta V_p = R_n \cdot \Delta V_n - R_n \cdot c \cdot \Delta t \cdot \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj}$$

în care:

I. Udrea

ΔV_p este volumul unui grup de pori având raze cuprinse într-o limită îngustă, de exemplu 5 \AA ;

$$R_n = r_n^2 / (r_{kn} + \Delta t_n)^2$$

ΔV_n - volumul de gaz desorbit conform izotermei, corespunzător intervalului de raze considerat;

Produsul $R_n \cdot c \cdot \Delta t = C$ este tabelat;

$A_{pj} = 2V_p / r_p \cdot 10^4$ reprezintă suprafața porilor în intervalul considerat.

Final se reprezintă $\Delta V_p / \Delta r_p = f(r_p)$; se obține curba diferențială de distribuție a volumului de pori (cu raze mai mici de 300 Å) în funcție de rază, maximul curbei reprezentând raza majoritară a microporilor (r_{micro}).

Determinarea distribuției volumului de macropori (cu raze mai mari de 300 Å) în funcție de rază se realizează cu ajutorul metodei porozimetriei cu mercur.

Metoda se bazează pe proprietatea mercurului de a nu uda catalizatorii solizi. Din această cauză mercurul nu va intra în pori decât sub presiune.

Relația între presiune și raza porului este :

$$p = 2\sigma / r_p \cdot \cos \theta$$

în care:

p reprezintă presiunea necesară pentru a forța mercurul să pătrundă în porul de rază r ;

σ - tensiunea superficială

θ - unghiul de contact dintre mercur și solid.

Această relație constituie baza metodei mercur-porozimetrice pentru determinarea distribuției mărimii porilor cu raze cuprinse între 75-75.000 Å

Practic metoda constă în realizarea contactului dintre proba de catalizator degazat și mercurul lichid, observându-se apoi contracția de volum a mercurului funcție de presiune datorată pătrunderii acestuia în masa poroasă.

Final se reprezintă $\Delta V_p / \Delta \log r_p = f(\log r_p)$, maximul curbei reprezentând raza majoritară a macroporilor (r_{macro}).

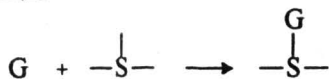
1.5.2.5. - Izoterma lui Langmuir.

Primele încercări de a interpreta curbele izotermelor de adsorbție au fost efectuate de Langmuir studiind adsorbția gazelor pe diverse metale la temperaturi înalte și presiuni scăzute, condiții în care adsorbția fizică este neglijabilă.

Modelul fizic propus de Langmuir joacă un rol important în cataliză. El pornește de la următoarele ipoteze:

- suprafața este uniformă;
- adsorbția are loc cu formarea unui monostrat pe suprafață;
- procesul este dinamic și, în condiții date, se stabilește un echilibru între adsorbție și desorbție.

a) Adsorbția fără disociație



Fie θ fracția de suprafața acoperită cu un strat monomolecular.

Viteza de adsorbție va fi proporțională cu numărul de ciocniri dintre moleculele de gaz și suprafața rămasă încă liberă:

$$r_a = k_a p (1 - \theta)$$

I. Udrea

Viteza de desorbție este proporțională cu numărul moleculelor adsorbite:

$$r_d = k_d \theta$$

La echilibru:

$$r_a = r_d$$

De unde:

$$\theta = \frac{k_a \cdot p}{k_d + k_a \cdot p}$$

Notând $k_a/k_d = K$, atunci se obține ecuația izotermei lui Langmuir:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

care este reprezentată grafic în figura 1.9

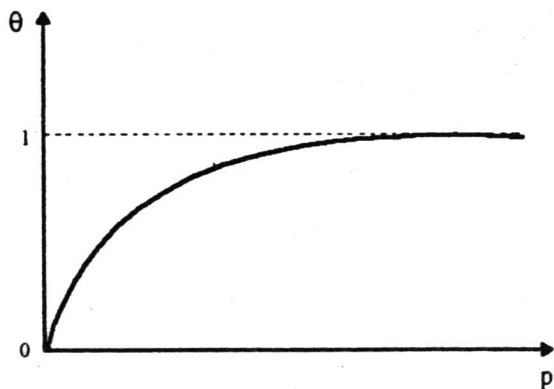


Fig 1.9 Izoterma lui Langmuir

Cazuri limită:

- dacă se lucrează la presiuni mici ale reactantului sau acesta se adsorbe slab, astfel încât $Kp \ll 1$, atunci $\lim \theta \cong Kp$.

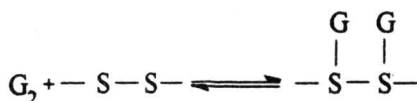
- dacă se lucrează la presiuni mari ale reactantului sau acesta se adsorbe puternic, astfel încât $K_p \gg 1$, atunci $\lim \theta = 1$, ceea ce explică forma izotermei.

La presiuni mici ale reactantului adsorbția este proporțională cu presiunea, dar pe măsura creșterii acesteia apare o limită peste care, presiunea nu mai are nici o influență (formarea monostratului).

b) Adsorbția cu disociație.

Uneori, procesele de adsorbție au loc cu disocierea moleculei pe suprafață. De exemplu, hidrogenul se adsorbe pe metale atomic, fiecare atom de hidrogen ocupând un atom de suprafață.

În cazul disocierii moleculei în două specii ($H_2 \longrightarrow 2H$) procesul poate fi reprezentat sub forma:



Procesul de adsorbție trebuie să fie considerat ca o reacție între molecula de gaz și doi centri de suprafață. Viteza de adsorbție poate fi scrisă ca:

$$r_a = k_a p (1 - \theta)^2$$

Procesul de adsorbție implică reacția dintre doi atomi adsorbiți și viteza de desorbție este deci proporțională cu pătratul fracției de suprafață acoperită:

$$r_d = k_d \theta^2$$

La echilibru cele două viteze sunt egale și vom avea:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = (k_a/k_d \cdot p)^{1/2} = K^{1/2} \cdot p^{1/2}$$

și deci:

$$\theta = \frac{K^{1/2} p^{1/2}}{1 + K^{1/2} p^{1/2}}$$

La presiuni mici ale reactantului: $K^{1/2} p^{1/2} \ll 1$ și:

$$\theta = K^{1/2} p^{1/2}$$

La presiuni mari ale reactantului $K^{1/2} p^{1/2} \gg 1$ și:

$$1 - \theta = \frac{1}{K^{1/2} p^{1/2}}$$

c) Adsorbția competitivă

Izoterma de adsorbție pentru două gaze adsorbite pe aceeași suprafață prezintă o mare importanță în cinetica reacțiilor chimice de suprafață, implicând cei doi componente, de exemplu, A și B.



Să considerăm că θ_A fracția acoperită cu molecule din specia A și θ_B fracția acoperită cu molecule din specia B. Frația ramasa liberă va fi:

$$(1 - \theta_A - \theta_B)$$

Componentele A și B se adsorb fără disociație.

Vitezele de adsorbție și desorbție vor fi:

pentru A:

$$r_a = k_a p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$r_d = k_d \theta_A$$

pentru B:

$$r_a = k_a p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$r_d = k_d \theta_B$$

La echilibru, $r_a = r_d$.

Notând

$$K = \frac{k_a}{k_d} \text{ se va obține:}$$

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = K_A p_A$$

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = K_B p_B$$

De unde rezultă:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

Din aceste ecuații rezultă că fracția de suprafață acoperită de unul din gaze este micșorată dacă presiunea celuilalt crește. Aceasta se datorește faptului că moleculele A și B sunt în competiție pentru un număr limitat de centri superficiali (adsorbție competitivă).

Adsorbția nu mai este competitivă dacă A și B se adsorb pe centri diferiți.

În acest caz:

$$\theta_A = \frac{1}{1 + K_A p_A}$$

și

$$\theta_B = \frac{1}{1 + K_B p_B}$$

Ecuția izotermei lui Langmuir prezintă un deosebit interes practic în studiile de cataliză.

Totuși trebuie avut în vedere că teoria lui Langmuir se referă la cazul ideal al suprafeței solide omogene și uniforme cu centrul de atracție identici și independenți unii de alții. Aceasta înseamnă că legătura de adsorbție este la fel de puternică pe fiecare centru și este independentă de faptul că centrul vecini sunt ocupați sau nu, adică nu se ia în considerație interacția moleculelor cu centrul vecini.

Pentru cazul suprafețelor reale s-au propus o serie de ecuații empirice, dintre care cele mai importante sunt:

- izoterma lui Freundlich:

$$\theta = a p^{1/n}$$

în care a și n sunt constante; $n > 1$.

Relația a fost justificată de scăderea exponențială a căldurii de adsorbție cu creșterea gradului de acoperire.

- izoterma lui Temkin:

$$\theta = 1/f \ln a p$$

în care a și f sunt constante ce depind de căldura de adsorbție, care scade liniar cu θ la grade mici de acoperire.

Cap. 2. Catalizatori

Utilizarea corpurilor solide drept catalizatori în procese industriale are la bază următoarele proprietăți: activitate, selectivitate, durată de viață, rezistența mecanică.

Activitatea și selectivitatea unui catalizator, sunt dependente de proprietățile chimice ale componentei active, compoziția de fază, structura cristalină cu defecte, topografia suprafeței (configurația: suprafața - muchie - colt), precum și proprietățile texturale (suprafața specifică, volum de pori, distribuția mărimii porilor).

Numărul componentelor active variază de la un catalizator la altul. În multe cazuri se obține o activitate ridicată prin combinarea unei componente de bază (metal, oxid, sare metalică) care poate fi mai mult sau mai puțin activă cu una sau mai multe componente adiționale care pot, dar nu este obligatoriu, să fie active din punct de vedere catalitic. Aceste adaosuri pot acționa drept activatori (promotori) sau inhibitori. Promotorii măresc activitatea catalizatorilor în timp ce inhibitorii o scad. În reacțiile complexe se poate elimina o reacție secundară nedorită printr-o acțiune parțială a inhibitorului. Un efect asemănător îl au așa numiții diluanți care, prin combinare cu componenta activă pot modifica selectivitatea catalizatorului.

Durata de viață. Activitatea catalizatorului nu este constantă în timp ci comportă trei etape: perioada de activare, perioada de staționaritate și perioada de îmbătrânire. (fig.2.1)

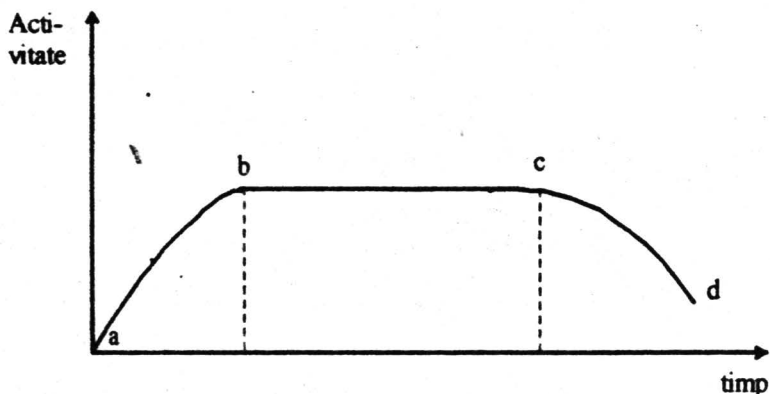


Fig.2.1 - Variația activității catalizatorilor industriali cu timpul de funcționare.

- I (ab) - perioada de activare;
- II (bc) - perioada de staționaritate (activitate constantă);
- III (cd) - obosirea progresiva a catalizatorului (îmbătrânirea).

În industrie, activitatea catalizatorului se apreciază după durata de activitate constantă: câteva săptămâni până la câțiva ani.

Scăderea progresiva a activității se poate datora:

- micșorării dispersiei componentei active ca urmare a unor efecte de sinterizare datorate supraîncălzirilor locale;
- pierderii de componentă activă;
- transfer de fază;
- acoperirea, blocarea suprafeței active cu diferite substanțe provenite din reacții secundare (cărbune, compuși macromoleculari);

- otrăvirea suprafeței cu substanțe aflate în amestecul de reacție, care poate fi reversibilă (când suprafața catalizatorului se poate regenera) sau ireversibilă (otrava formează cu suprafața combinații stabile).

Rezistența mecanică.

Catalizatorii industriali trebuie să aibă o bună rezistență mecanică, deoarece ei sunt supuși la solicitări mecanice de diferite intensități ca, de exemplu:

- forțe mecanice exterioare în timpul transportului și la umplerea reactorilor;
- tensiuni interne produse ca urmare a proceselor de oxidare și a creșterilor bruste de temperatură și presiune;
- greutate proprie;
- dilatare și contracții termice;
- curenți puternici de gaz reactant, etc.

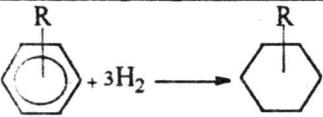
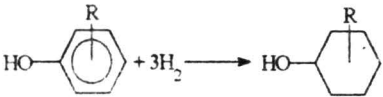
Rezistența mecanică este determinată de numărul contactelor pe unitatea de suprafață dintre particulele care formează solidul. Numărul de contacte este dependent de dimensiunile particulelor, de modul de împachetare al acestora cât și de structura poroasă. Cu cât porii sunt mai fini, împachetarea este mai compactă și numărul de contacte mai mare.

În cursul prelucrării corpurilor poroase (îndeosebi în faza de fasonare), pot apărea tensiuni interne latente, care încep să se manifeste după o anumită perioadă de timp prin distrugerea parțială a contactelor în etapele ulterioare de prelucrare sau în timpul funcționării, având ca rezultat scăderea rezistenței mecanice a catalizatorului.

2.1. Catalizatori utilizați în procese industriale.

În tabelele 2.1 - 2.6 sunt prezentați catalizatorii utilizați în principalele procese catalitice, iar în tabelul 2.7, otrăvurile și modul lor de acțiune asupra acestora.

Tabelul 2.1 Catalizatori pentru hidrogenare

Tipul de reacție	Exemple de procedee	Catalizator (promotor)
$-C \equiv C + H_2 \longrightarrow -CH=CH-$	hidrogenare selectivă	Pd/SiO ₂ ; Pd/suport; catalizator Lindlar = catalizator de Pd ce conține Pb, inhibitorul fiind chinolina; (Zn, Cu, Pb, Cr, amine + combinații cu sulf)
$-CH=CH-CH=CH- + H_2 \longrightarrow -CH=CH-CH_2-CH_2-$	diolefine în prezența olefinelor	Pd/Al ₂ O ₃
$-CH=CH- + H_2 \longrightarrow -CH_2-CH_2-$	-treccrea acidului linoleic la acid linolic -coagularea grasimilor	Ni - Raney
$R-CH=CH-CHO + H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CHO$		Pt - metal /suport
$R-CH=CH-CN + H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CN$	dicianbutena la nitril adipic	Pd / cărbune
	R = H sau R = radicali alchil, aril carboxil, amino, alchil-amino, hidroxil, alcoxi.	Ni - Raney Rh /suport
		Pd / suport


Tabelul 2.1 Catalizatori pentru hidrogenare (continuare)

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$		Pt / suport
$\begin{aligned} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{H}_2 &\longrightarrow \\ \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2 &\longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{aligned}$	aldehida butirică la butanol	Ni / suport
$\begin{aligned} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2 &\longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{aligned}$	aldehida crotonică la 2-buten-1-ol	Pt / suport (Zn, Fe)
$\begin{aligned} &\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2 \longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{aligned}$		Pd / suport
$\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	acid adipic la hexandiol	Co - Raney
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \quad // \\ \text{HC} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{O} \end{array} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \\ \quad // \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{O} \end{array}$		Pd / suport
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	- Anhidrida acidului succinic la lactona butirică	Ni/SiO ₂
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$		Ni/SiO ₂

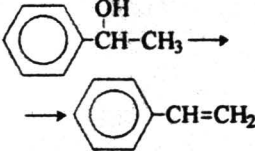
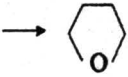
Tabelul 2.1 Catalizatori pentru hidrogenare (continuare)

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promoter)
$R - CO - Cl + H_2 \rightarrow RCHO + HCl$	- reacția Rosenmund	Pd/BaSO ₄ (compuși cu sulf)
$R - CN + 2H_2 \rightarrow R - CH_2 - NH_2$	- nitril adipic la hexametilendiamina	a) Co Raney b) Fe (Mn, P)
$R - CH = CH - CN + 2H_2 \rightarrow$ $R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$		- cromit de Cu (Ba)
$R - CH = NOH + H_2 \rightarrow R - CH_2 - NHOH$		- Pd sau Pt/suport
$R - CH = NOH + 2 H_2 \rightarrow R - CH_2 - NH_2 + H_2O$		a) Rh/suport b) la pH scazut, Pt/cărbune
$R - CO - R' + H_2 + NH_3 \rightarrow R - \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH} - R + H_2O$		- Co sau Ni/suport
$x ROH + NH_3 \xrightarrow{H_2} \begin{cases} \rightarrow R_2NH + 2H_2O \\ \rightarrow RNH_2 + H_2O \\ \rightarrow R_3N + 3H_2O \end{cases}$	$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow{H_2} \rightarrow$ metilamină + H ₂ O	- Ni/suport
$R - NO_2 + 3 H_2 \rightarrow R - NH_2 + 2 H_2O$	nitrobenzen la anilină	a) cromit de Cu (Ba) b) Pd/cărbune
Sinteza amoniacului: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	- procedeele HABER - BOSCH	Fe; (Al ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, CaO, SiO ₂)

Tabelul 2.2. Catalizatori pentru dehidrogenare și dehidrogenare oxidativă

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-R}' \xrightarrow[\text{- H}_2]{[\text{O}]}$ $\longrightarrow \text{R-CH=CH-CH=CH-R}'$	n-butene \longrightarrow butadienă PETRO-TEX DOW CHEMICAL SOHIO (NIPPON KAYAKU) izopentan + izopentenă \longrightarrow \longrightarrow izopren :(SHELL)	- ferită de Mg, (P+Ni) - fosfat de Ca (Sr, Ni) - Bi + molibdat (molibdat de Ni, Co, Fe, Bi); (P, K), Fe ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃ , K ₂ O) - fosfat Ni -Ca
$\text{R-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{R-CH=CH}_2$ <p>unde R = radical alchil sau aril</p>	etilbenzen \longrightarrow stiren (BASF)	Fe ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃ , K ₂ O)
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2}$ \longrightarrow 	n-heptan \longrightarrow \longrightarrow toluen	Pt/Al ₂ O ₃ ; Zeoliți
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C-OH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	ciclohexanol \longrightarrow \longrightarrow ciclohexanona	ZnO; (metale alcaline și alcalino- pamantoase)
Obținerea gazului de protecție $2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$		Ni /suport ceramic


Tabelul 2.3 Catalizatori pentru hidratare/deshidratare

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$\text{R-CH=CH-R}' + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{R-CH-CH}_2\text{-R}' \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (SHELL)	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{SiO}_2$
$\begin{array}{c} \text{R-CH-CH}_2\text{-R}' \\ \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\longrightarrow \text{R-CH=CH-R}'$		$\text{NaPO}_3 / \text{SiO}_2$; zeolit; Al_2O_3
$\text{R-COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{RCN} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH} \longrightarrow \text{NC-(CH}_2\text{)}_4\text{-CN}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{SiO}_2$
$\text{HO-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ $\longrightarrow \text{(CH}_2\text{)}_4\text{O}$	$\text{HO-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH} \longrightarrow$ 	zeoliți in forma H

Tabelul 2.4 Catalizatori pentru conversia monoxidului de carbon

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotor)
$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-procedeu de sinteza a metanolului la presiune înaltă (BASF) - idem, la presiune joasă	$\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Cu}; (\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3; \text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3)$
$n \text{CO} + 2 n \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu};$ (metale alcaline / ZnO)
$(2n-1)\text{CO} + (n+1)\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{CO}_2$		$\text{Cu};$ (metale alcaline / ZnO)
$n\text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ $2n\text{CO} + (n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO}_2$	Sinteza FISCHER-TROPSCH	$\text{Fe}; \text{Co}; \text{Ni} (\text{Cu}; \text{K}_2\text{O}; \text{SiO}_2; \text{Al}_2\text{O}_3)$
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-metanizare (procedeu SNG) -metanizare la temperatura joasă (procedeu DEOXO)	$\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ru} / \text{suport}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-conversie la temperatura ridicată -conversie la temperatura joasă	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Cu}; (\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3)$
Reformare cu abur $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + (n+m/2)\text{H}_2$		$\text{Ni} / \text{suport ceramic}$ ($\text{CaO}; \text{MgO}$)

Tabelul 2.5 Catalizatori pentru reacții de oxidare

Tip de reacții	Exemplu	Catalizator	Promotor	Procedeu
$R-CH=CH-CH_3 + O_2 \rightarrow$ $\rightarrow R-CH=CH-CHO$	propenă \rightarrow acroleină	Cu_2O / suport	Se	SHELL DISTILLERS
$H_2C=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow$ $H_2C=CH-CH=CH_2 \rightarrow$ $\xrightarrow{O_2}$ 	n - butena \rightarrow (butadiena) \rightarrow anhidrida acidului maleic n - butan \rightarrow anhidrida acidului maleic	V_2O_5 / P_2O_5 V_2O_5 / P_2O_5	Ca, Nb, Li, V, W, Ni	KURRAY; ICI; GULF R.D. MONSANTO
Olefină + acid acetic + $O_2 \rightarrow$ \rightarrow ester al alcoolilor nesaturati	$+ CH_3COOH; + O_2$ etena \rightarrow \rightarrow acetat de vinil $+ CH_3COOH; + O_2$ propena \rightarrow \rightarrow acetat de alil	Pd / Au Pd	metal alcalin Bi + K	HOECHST/ BAYER HOECHST
$R-CH=CH-R + 1/2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH-R$	O_2 etena \rightarrow oxid de etena [R-Cl]	Ag / suport	K, Rb; Cs	SHELL
$R-CH_2OH \xrightarrow{O_2}$ $\rightarrow R-CHO$	metanol \rightarrow aldehida formică	Ag $MoO_3 \cdot Fe_2O_3$		BASF (^o malta) MONTE- CATINI (^o joasă)
O_2 olefine, parafine \rightarrow \rightarrow acid acetic, aldehida formica, - acetica	n-butenă \rightarrow acid acetic (+ HCOOH)	Vanadat de Ti		CHEM WERKE HÜLS KURRAY
O_2 arene \rightarrow acizi, anhidride acide, chinone	benzen \rightarrow anhidrida acidului maleic o-xilen \rightarrow anhidridă ftalică naftalina \rightarrow anhidridă ftalică antracen \rightarrow antra- chinonă	$MoO_3 /$ V_2O_5 / P_2O_5 V_2O_5 / TiO_2 pe suport fasonați $V_2O_5 /$ $K_2S_2O_7 / SiO_2$ V_2O_5		BASF

Tabelul 2.6 Catalizatori de purificare a gazelor

Tipul de reacție	Exemplu de procedee	Catalizator (promotori)
<p>A. autootrăvire cu produși de reacție 1- tip "pat" dublu</p> <p>a) Reducere NO_x</p> <p>b) Oxidarea hidrocarburilor și a CO</p> <p>2- tip "pat" simplu Eliminarea simultană a NO_x, CO și hidrocarburi</p>	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{CO}_2$ $\text{C}_n\text{H}_m + (n+m/2)\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + m/2 \text{H}_2\text{O}$ <p>(BOSCH)</p>	<p>Pt/Ru/ suport ceramic (monoliți)</p> <p>Pt/Pd/ suport ceramic (monoliți)</p> <p>Pt/Rh/suport ceramic; oxizi ai metalelor grele</p>
<p>B. $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$</p>	(CLAUS)	Al_2O_3 activă
<p>C. Purificarea fină</p> <p>a) eliminarea de mici cantități de Cl și S din gaze</p> <p>b) eliminarea cantităților mici de CO și CO_2</p>	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	<p>Cu/suport ZnO</p> <p>NiAl_2O_4</p> <p>$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$</p> <p>Ru/suport</p>

Tabel 2.7 Otrăvurile pentru catalizatori și modul lor de acțiune în cadrul unor procese catalitice industriale

Reacția	Componenta activă	Otrăvuri	Modul de acțiune
Sinteza NH ₃	Fe	-Compuși cu S, Se, Te, As, P, halogeni	-Chemosorbție puternică cu formare de compuși stabili
		-O ₂ , H ₂ O, NO	-Oxidarea suprafeței feritice. Reducere posibilă în condiții de sinteză cu gaz reactant fără oxigen, însoțită de sinterizare puternică
		-CO ₂	-Reacție cu promotori alcalini.
		-CO	-Chemosorbție puternică, metanizare lentă, sinterizare accelerată
		- hidrocarburi nesaturate	-Chemosorbție puternică, hidrogenare lentă
		-lubrifianți	Acoperire cu film a suprafeței catalizatorului, cocsare
Hidrogenare	Ni:Pt:Pd:Cu	-Compuși cu S, Se, Te, As, P, halogeni	-Chemosorbție puternică
		- Hg și Pb	-Formare de combinații stabile
		-O ₂	-Film oxidic de suprafață
		-CO	-Ni formează la temperaturi sub 180° C, compuși carbonilici volatili
Reacții de cracare	Alumosilicat	-amine, H ₂ O	-Blocarea centrilor activi
Oxidarea amoniacului	Pt-Rh	-Compuși cu P, As, Sb,Pb, Zn,Cd, Bi	-Formare de combinații stabile
		- oxid de fier	-Descompunerea NH ₃
		-oxizi alcalini	-Reacție cu Rh ₂ O ₃
Oxidarea SO ₂	V ₂ O ₅ - K ₂ S ₂ O ₇	-Compuși cu As	-Formare de compuși stabili
Postcombustie autogenă	CuO	-compuși cu S -compuși cu halogeni	-Formare de compuși stabili -Formare de compuși stabili
	Pt	-compuși cu halogeni	-Formare de compuși stabili

2.2 Prepararea catalizatorilor solizi.

Pentru a putea fi utilizați într-un proces industrial, catalizatorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- activitate ridicată;
- selectivitate mare în produsul dorit;
- durată mare de funcționare;
- stabilitate în timp;
- sensibilitate mică la supraîncalziri și otrăvuri;
- să se regenereze ușor;
- metoda de preparare cât mai simplă;
- materiile prime din care se prepară să fie cât mai ieftine.

Analiza de corelație a principalilor factori care concură la prepararea unui catalizator industrial este prezentată în schema din figura 2.2

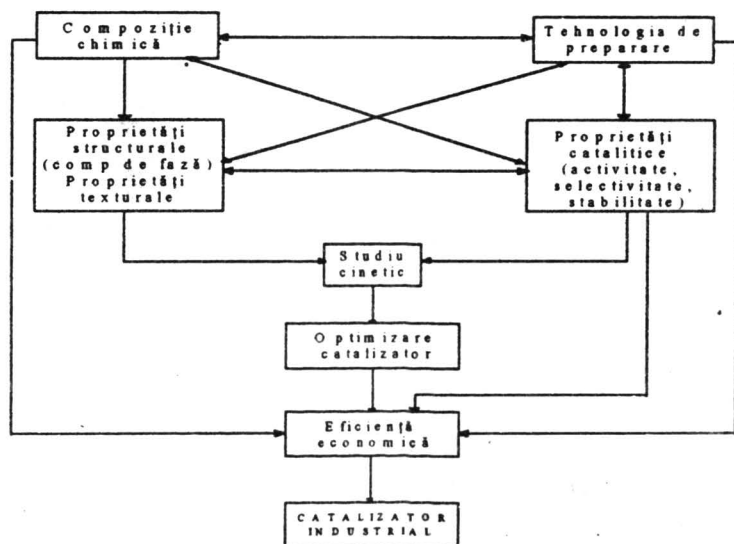


Fig.2.2 Analiza de corelație a principalilor factori care concură la obținerea unui catalizator industrial

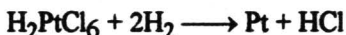
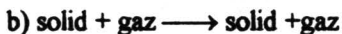
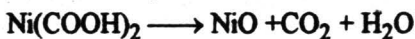
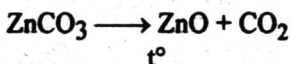
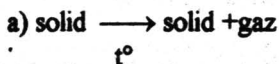
Factorul determinant îl reprezintă compoziția chimică. În funcție de aceasta și de tehnologia de preparare se obțin anumite proprietăți structurale și texturale care, la rândul lor determina proprietățile catalitice ale solidului.

La rândul lor, condițiile de preparare influențează marcant proprietățile fizice (suprafață activă, structură poroasă și rezistența mecanică) cât și compoziția de fază a catalizatorului.

Rezultatele studiilor cinetice corelate cu proprietățile fizico-structurale pot conduce la alegerea variantei optime a sistemului catalitic

Tehnologia de fabricație a catalizatorilor solizi :

I - Pe cale uscată :



II - Pe cale umedă:

- a) metoda de precipitare
- b) metoda de coprecipitare
- c) metoda mecano- topochemica
- d) metoda de impregnare

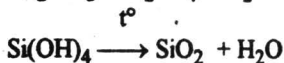
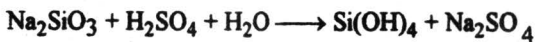
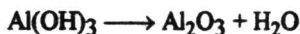
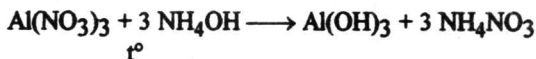
a) Precipitarea. Principiul metodei consta în precipitarea componentei care interesează din soluția apoasă a unei sări a acesteia, cu un agent de precipitare adecvat și în condiții experimentale bine determinate pentru a se asigura o bună reproductibilitate.

Prepararea SiO₂

-precipitare bazică :



-precipitare acidă :

Prepararea Al₂O₃

Precipitarea conduce la formarea de noi faze într-o fază preexistentă (germinare). Stadiul de germinare este o stare metastabilă care se stabilizează printr-un fenomen spontan de creștere numit cristalizare.

Viteza de creștere a cristalului este dată de relația:

$$r = m (Q - S) / S$$

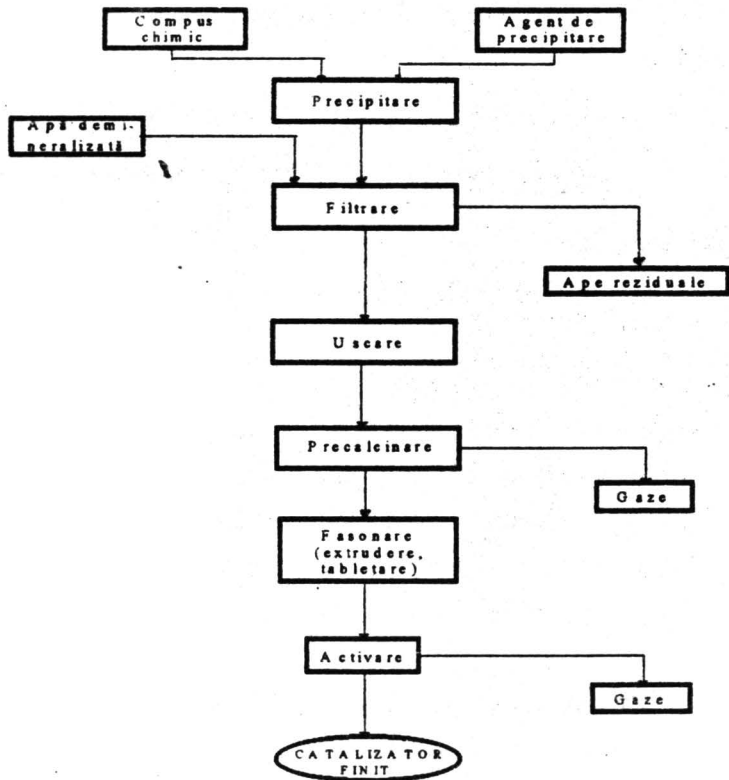
in care: m -constantă de proporționalitate,

Q - concentrația soluției care trebuie precipitată,

S -solubilitatea la echilibru

Cu cât Q este mai mare se obțin particule cristaline mai mari, care înglobează însă o cantitate crescută de impurități. Avantajul lor este o filtrare ușoară. Particulele extrrem de fine se obțin la precipitarea din soluții mai diluate.

Fluxul tehnologic de fabricare a catalizatorilor prin precipitare cuprinde următoarele etape :



b) Coprecipitarea presupune amestecarea a două sau mai multe săruri cu un agent de precipitare.

În figura 2.3 se prezintă schema tehnologică de preparare a catalizatorului $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ prin coprecipitare.

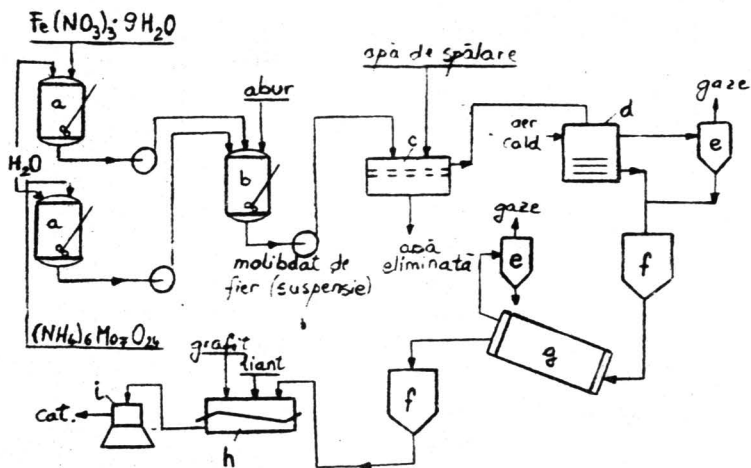


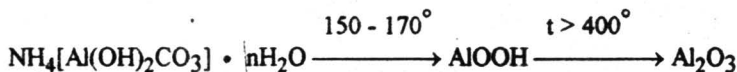
Fig.2.3 Schema instalației de obținere a catalizatorilor de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ prin coprecipitare

a) vas de dizolvare; b) vas de precipitare; c) filtru nuce; d) etuvă; e) ciclon;
f) depozit; g) cuptor pentru calcinare; h) omogenizator; i) mașină de tabletat

c) Metoda mecano-topochimică de preparare a Al_2O_3 se bazează pe reacția în fază solidă la interfață între sarea de aluminiu cristalohidrat cu NH_4HCO_3 sub acțiunea forțelor mecanice. Reacția se desfășoară în trei faze:

- fluidizarea masei de reacție prin contactarea reactanților sub acțiunea forței mecanice;
- întărirea masei de reacție;
- descompunerea intermediarului format la faza de întărire cu degajare de CO_2 .

Procesul presupune ulterior aceleași etape ca la precipitare (filtrare, uscare, calcinare). Produsul obținut după uscare prezintă o structură de hidroxialuminocarbonat de amoniu care, prin calcinare, conduce la alumină:

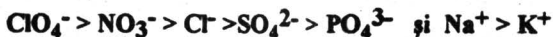


Funcție de condițiile de preparare (de exemplu prin alegerea sărurilor și a rapoartelor dintre componentele active, a unei anumite concentrații și valori de pH a soluțiilor finale, tipului și ordinii introducerii soluțiilor inițiale, temperaturii, a valorii pH-ului și a gradului de amestecare din timpul precipitarii, a timpului de precipitare, a pH-ului apei de spălare s.a.m.d), variază cristalinitatea, mărimea granulei, porozitatea și compoziția chimică a precipitatului sau a gelului.

Figura 2.4. ilustrează influența condițiilor de preparare asupra proprietăților catalizatorului $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Se preferă soluțiile ai caror ioni perturbatori pot fi ușor de eliminați prin spălarea precipitatului sau care nu deranjează prin prezența lor în catalizatorul finit. La precipitare sunt preferați anionii care se descompun ușor pe cale termică (carbonații, carboxilații, nitrații) sau cationi de tip amoniu. Aceștia prezintă avantajul că se pot îndepărta chiar printr-o spălare superficială, comparativ cu alții care necesită o spălare mai avansată.

Următorii ioni sunt dispuși în ordinea ușurinței cu care se îndepartează prin spălare :



În apa de spălare se introduce de obicei o sare (de regula NH_4NO_3), care favorizează schimbul ionilor nedoriti de pe suprafața precipitatului cu ionii NH_4^+ și NO_3^- .

Timpul îndelungat și temperatura înaltă de precipitare măresc cristalinitatea precipitatului. Intensitatea slabă de amestecare precum și precipitarea discontinuă micșorează omogenitatea probei.

Dacă precipitatul se filtrează greu înseamnă că s-a obținut un gel. Gelurile se pretează în special la catalizatorii sau la suportii cu faze oxidice (ceramice, silicagel, silicați). Condițiile de obținere a gelurilor influențează puternic porozitatea și rezistența acestora.

La sistemele multicomponente obținute prin coprecipitare și formare de geluri se înregistrează o omogenitate bună, ceea ce nu implică întotdeauna și o activitate crescută. Dacă un sistem multicomponent include atât componenta activă cât și suportul se obține un catalizator bun atunci când se prepara cele două geluri prin precipitare separată, care apoi se omogenizează, sau când se precipită componenta activă cu gelul suportului. O alternativă simplă și des utilizată o constituie omogenizarea soluției de componenta activă cu gelul suportului. Se obține o diferențiere și mai pregnantă a celor două componente atunci când constituenții activi precipită pe pulberea suportului.

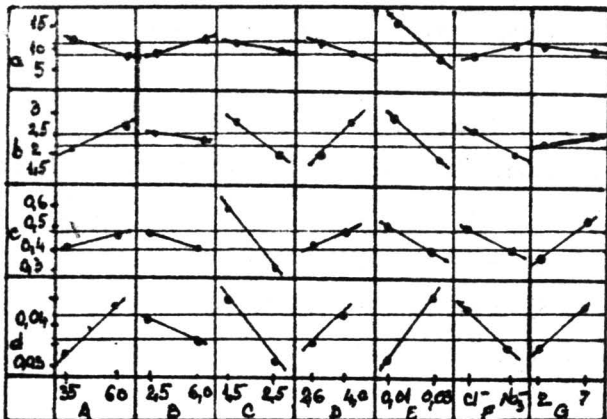


Figura 2.4. Influența condițiilor de preparare asupra proprietăților unui catalizator $[\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]$

- a - suprafața specifică;
- b - raport molar Mo / Fe;
- c - activitatea la oxidarea metanolului [l / h.g];
- d - activitatea la oxidarea metanolului [l / h.m²];
- A - temperatura de precipitare [°C];
- B - pH initial al soluției de molibdat;
- C - pH-ul la sfârșitul precipitarii;
- D - raportul molar Mo / Fe pentru soluțiile inițiale;
- E - concentrația soluției de molibdat;
- F - anionul sării de fier;
- G - pH-ul apei de spălare.

După spălare și filtrare precipitatul este supus operațiilor de uscare și calcinare (activare), fiecare dintre acestea influențând în mare măsură proprietățile fizico-structurale ale catalizatorului finit. Astfel, temperaturile

ridicate de uscare cât și un ritm rapid al acestora vor duce la formarea unor mase cu pori foarte mari.

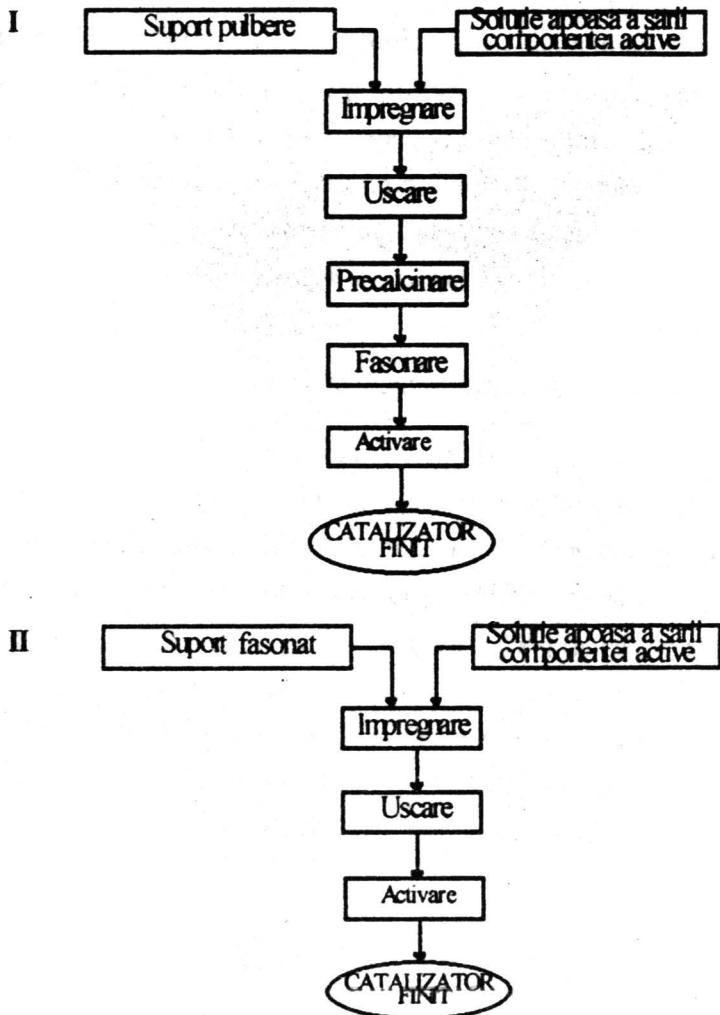
În cazul procesului de calcinare, când se formează masa catalitică, se produc: formarea de combinații noi, formarea și rearanjarea rețelelor cristaline, transformări polimorfe, variația suprafeței și a porozității, crearea centrilor activi etc. În această etapă, la temperaturi înalte, se pot produce fenomene de sinterizare, transformarea combinațiilor catalitice active în altele inactive, micșorarea suprafeței specifice și a volumului de pori, etc.

d) Catalizatori obținuți prin impregnare pe suport.

Prepararea unui astfel de catalizator se realizează prin îmbibarea unui solid poros (suport) cu o soluție apoasă a unei combinații chimice (azotat, formiat, carbonat) care prin încălzire se descompune ușor cu formarea fazei catalitice active. Datorită suprafeței specifice mari a suportului, faza activă prezintă un înalt grad de dispersie.

Îmbibarea se realizează pe suport pulbere sau suport deja fasonat. În majoritatea cazurilor suportul se impregnează cu o soluție în exces, iar surplusul se îndepartează prin decantare, filtrare sau centrifugare. O impregnare totală se realizează dacă s-a eliminat în prealabil aerul din porii suportului prin încălzire și evacuare la vid.

Etapile procesului sunt:

**Fig. 2.5 . Etapele de preparare a unui catalizator prin impregnare.**

La impregnarea cu soluție în exces, de obicei aceasta se recirculă peste granulele de suport.

O importanță deosebită o prezintă la impregnare: pH-ul soluției, timpul și temperatura de impregnare, diluția.

Drept suport se folosesc: piatra ponce, carbune activ, silice, azbest, alumina, oxid de magneziu, argile naturale, zeoliți.

Utilizarea suportului asigură:

- dispersarea componentei active pe o suprafață mare ceea ce conduce la creșterea suprafeței de contact reactant-catalizator;
- mărirea rezistenței mecanice a catalizatorului;
- împiedicarea dezactivării fazei active prin sinterizare.

În funcție de condițiile de impregnare, se poate înregistra o distribuție inegală a ionilor componentei active care se adsorb pe suprafața suportului.

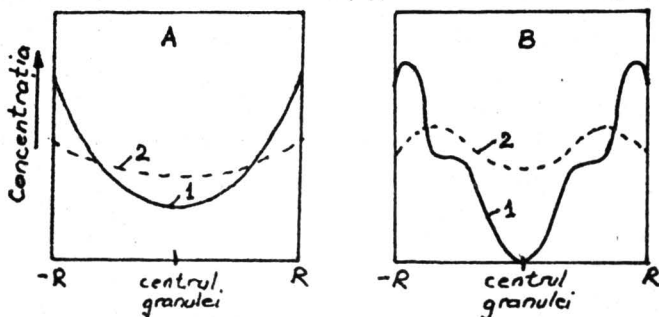


Figura 2.6. Reprezentarea schematică a concentrației ionilor componentei active în catalizatorii de impregnare

A - la adsorbție slabă a substanței dizolvate pe suport;

B - la adsorbție puternică a substanței dizolvate pe suport;

1 - suportul este uscat imediat după impregnare;

2 - suportul proaspăt impregnat este lăsat câteva zile în repaos și apoi uscat.

După cum se observă din figura 2.6, o uscare rapidă a suportului după impregnare are drept rezultat o diminuare a concentrației ionilor componente active de la suprafața externă spre centrul granulei. Acest efect este mult mai pregnant în cazul adsorbției puternice a ionilor pe suport (figura 2.6., B) decât în cazul unei adsorbții slabe (figura 2.6., A).

Variații similare ale distribuției componente active pot fi realizate și prin modificarea pH-ului soluției de impregnare.

De exemplu, în cazul catalizatorilor de Ni / Al₂O₃ s-a constatat că pH-ul acid favorizează impregnarea "în coaja" în timp ce la pH bazic impregnarea are loc în întreaga masa a granulei de catalizator (figura 2.7.)

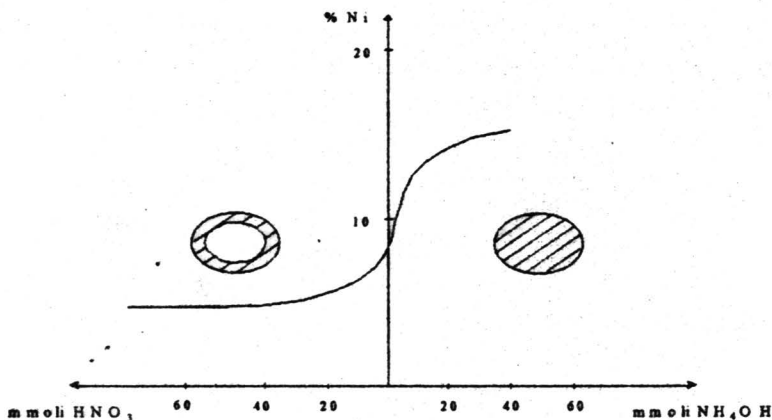


Figura 2.7. Influența aditivilor acido-bazici asupra concentrațiilor de nichel depus pe suport de Al₂O₃

În unele cazuri, de exemplu pentru catalizatorii pe bază de metale nobile, este dorită impregnarea la suprafață, care se realizează ușor prin impregnarea rapidă a suportilor puternic adsorbantși și uscare imediată.

În afară de impregnarea prin scufundarea suportului în soluție se folosește în tehnică și impregnarea la sec: sarea conținând componenta activă este dizolvată în tot atât lichid câtă soluție poate prelua suportul (capacitatea de imbibare). Impregnarea se face în aparatul destinat acestui proces (ROTAVAP) prin rulare și încălzire. Dacă în prealabil, suportul este uscat, se obține o buna impregnare "în coajă".

Prepararea catalizatorilor prin impregnare prezintă o serie de avantaje comparativ cu metoda precipitarii. Astfel prin impregnare se obține o dispersie mult mai buna a componentei active pe suprafața suportului, se pot utiliza suportți cu structura, textura și rezistența mecanica bine determinate, se face economie de componenta activă, se poate realiza un control asupra distribuției componentei active în masa granulei ceea ce determina o utilizare eficientă a catalizatorului.

Catalizatori schelețati de tip Raney.

Acești catalizatori se obțin prin alierea metalului care conține faza activă (Ni, Cu, Co, Fe) cu un metal care poate fi îndepărtat din aliaj (Al, Si, Mg) cu ajutorul NaOH și mai rar cu un acid.

Reprezentantul cel mai important al acestei clase îl constituie catalizatorul Ni-Raney care se obține dintr-un aliaj de Ni-Al cu 10% Ni. Se tratează cu soluție concentrată de NaOH care dizolva Al sub forma de aluminat de Na și creează un schelet rugos, spongios și cu o mare suprafața activă de Ni.

Acești catalizatori sunt piroforici (se oxidează rapid la aer) și de aceea se păstrează sub apa sau alcool.

Catalizatorii de tip metale coloidale. Metalele coloidale (Pt, Pd) se obțin prin metode comune de obținere a soluțiilor coloidale: din soluții de cloruri sau săruri complexe care se reduc cu hidrazina sau formaldehida în prezența unor coloizi de protecție.

Pasivarea catalizatorilor

În cazul catalizatorilor metalici, (cu sau fără suport), care au proprietăți piroforice, după etapa de activare (reducere), care se realizează de obicei în curent de hidrogen, procesul de fabricație include și o etapă de stabilizare a catalizatorului în stare redusă numită pasivare.

Piroformismul catalizatorilor metalici reprezintă adesea cauza încălzirilor bruște a stratului de catalizator și chiar a aprinderii acestuia în contact cu oxigenul din atmosferă. Efectele sunt cu atât mai însemnate cu cât este mai mare masa de catalizator, mai dispersă faza metalică și mai ridicată concentrația inițială de oxigen. De aceea, după reducere, peste stratul de catalizator se trece un curent de azot conținând concentrații mici de oxigen (sub 3%) la temperaturi scăzute (sub 50°C), având scopul de a forma la suprafața granulelor un strat oxidic protector, stabil la contactul îndelungat cu atmosfera în timpul păstrării catalizatorului sau a manevrelor mecanice (transport, incarcare în reactor, etc.).

Acest strat oxidic superficial permite în același timp o reactivare ușoară a suprafeței catalizatorului printr-o reducere ulterioară, fără să fie alterate proprietățile catalitice ale componentei metalice.

Cap. 3 - Natura centrilor activi. Teorii ale catalizei eterogene.

3. 1. - Clasificarea generală a mecanismului acțiunii catalitice.

După cum este cunoscut, nu există o teorie unitară a catalizei eterogene. Una din cauzele esențiale a dificultăților întâlnite la crearea unei asemenea teorii o constituie faptul că aceleași fenomene observate experimental sunt condiționate adeseori de procese extrem de diferite ceea ce îngreunează interpretarea lor. Din acest motiv, principala atenție a cercetătorilor nu este îndreptată spre încercările de a crea o teorie universală ci spre explicarea diferitelor etape ale procesului catalitic sau a diferitelor tipuri de reacții catalitice eterogene.

În general se poate considera că există mai multe tipuri de transformări catalitice eterogene legate de diferite mecanisme de reacție și deci, catalizate de diferite grupe de substanțe.

Din punct de vedere al mecanismelor acțiunii catalitice, cataliza eterogenă se poate împarti în două mari clase:

a) Cataliza oxido-reducătoare sau cataliza prin transfer de electroni.

Ea se realizează pe catalizatori solizi, conducători ai curentului electric (metale și semiconductori). Aceștia prezintă o serie de proprietăți fizico-chimice comune, legate de existența electronilor mobili, iar reacțiile catalizate de ei sunt de tip homolitic (de exemplu oxidare, reducere, hidrogenare). Toate aceste reacții sunt însoțite de separarea electronilor din dubletele electronice ale moleculelor reactante. Rolul catalizatorului în acest

caz consta în a ușura transferul de electroni dintre moleculele reactante prin intermediul electronilor proprii.

b) Cataliza acido-bazică sau ionică.

Are loc pe catalizatori izolanți, a caror conductibilitate electrică este ionică, analoaga cu conductibilitatea electrolitilor. Reacțiile catalizate de aceștia sunt de tip heterolitic (de exemplu: cracare, aromatizare, deshidratarea alcoolilor, hidratarea olefinelor, izomerizare) care se desfășoară fără separarea perechilor de electroni ai moleculelor reactante.

Majoritatea catalizatorilor folosiți în reacțiile heterolitice au proprietăți acide (Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, zeoliti, etc.).

Această clasificare nu este categorică și nu reușește să cuprindă toate mecanismele posibile ale catalizei. Totuși ea poate constitui un ajutor prețios în alegerea catalizatorului optim pentru o reacție dată.

3.2. - Tipuri de dezordine în rețele cristaline.

Majoritatea reacțiilor catalitice eterogene se desfășoară pe catalizatori cristalini.

Spre deosebire de substanțele amorse, în care atomii sunt dispuși în mod cu totul dezordonat, materia cristalină este constituită din atomi cu un aranjament ordonat, bine definit, care dă naștere unei anumite stări cristaline, specifică pentru o substanță sau o clasă de substanțe.

Conform legii fundamentale a cristalochimiei, structura unui cristal este condiționată de cantitatea și mărimea relativă a particulelor constitutive (atomi, ioni sau grupe de ioni, grupe de atomi) precum și de modul de legare al acestora.

Între razele atomice (sau ionice) ale particulelor ce constituie cristalele există rapoarte geometrice bine definite, rapoarte concretizate în numărul de coordinare și în tendința de așezare cât mai compactă a acestor particule.

Orice cristal are la bază o celulă caracterizată printr-o anumită simetrie. Starea de ordonare perfectă a cristalelor reprezintă starea de energie minimă și ea este stabilă la 0 K. Orice abatere de la această temperatură face să crească energia liberă și entropia sistemului ceea ce are drept rezultat apariția unei dezordini în rețea. În consecința cristalele reale sunt caracterizate printr-un anumit grad de dezordine care se mărește odată cu creșterea temperaturii.

Kröger face o caracterizare foarte generală a tipurilor de dezordine care pot apărea în rețeaua cristalină a unui solid (fig.3.1)

În primul rând, el face distincția între așa numita dezordine primitivă și dezordinea datorată impurităților. În principiu, prin dezordine primitivă se înțelege orice abatere de la aranjamentul perfect ordonat al cristalului.

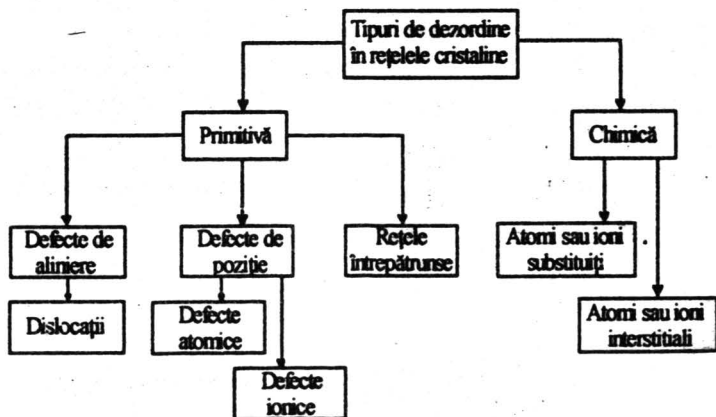


Fig. 3.1 Tipuri de dezordine în rețele cristaline.

Dintre defectele primitive cele mai importante sunt defectele atomice și ionice.

Defectele atomice se pot datora absenței unor atomi din nodurile rețelei (vacante), prezenței unor atomi în interstii sau ocupării de către un anumit tip de atomi a unor poziții atribuite altui tip de atomi.

Dislocațiile. Din studiile de raze X a rezultat că majoritatea cristalelor reale sunt constituite din agregate de cristalite. Acestea pot să se așeze defectuos unele față de altele ceea ce face ca în zona de delimitare dintre ele să apară defecte de aliniere (dislocații).

Structurile întrepătrunse apar prin întrepătrunderea a două porțiuni de cristal cu structura normală astfel încât nodurile rețelei unor porțiuni să corespundă cu spațiile interstițiale ale porțiunii vecine.

Existența defectelor cristaline în cazul catalizatorilor a fost pusă în evidență printr-o serie de metode fizice ca: difracție de raze X, microscopie electronică, spectroscopie IR, rezonanță electronică de spin, etc.

Prezența defectelor rețelei cristaline determina neomogenitatea compozițională a solidului care se reflectă la suprafața sa prin modul de distribuție și caracteristica energetică a centrilor activi. Ori, după cum este cunoscut, proprietățile suprafeței determina activitatea catalizatorilor solizi prin realizarea unui anumit tip de legătura a reactantului cu suprafața.

3.3. - Teoria centrilor activi a lui Taylor

Din cele prezentate anterior a reieșit clar că suprafața catalizatorilor este eterogenă din punct de vedere structural și energetic. În consecința pe suprafața unui catalizator solid există diferite porțiuni care, într-o reacție catalitică se comportă diferit.

participă la reacție este de 0,1% (raportată la suprafața totală a catalizatorului).

De asemenea, în cazul catalizatorului de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ utilizat în sinteza amoniacului, centrul activ ocupă numai 0,1% din suprafața totală.

Așa se explică de ce o cantitate foarte mică de otrăvuri este necesară pentru a bloca ireversibil centrul activ.

Astfel, activitatea catalizatorilor metalici ca Ni, Pt, Pd, Fe etc. utilizați în reacții de hidrogenare scade ireversibil prin contactul cu cantități infime (de ordinul a 10^{-3} atg/at.g de catalizator) cu substanțe ca: H_2S , RSH, R_2S , Br_2 , CHCl_3 etc.

Dependența activității catalitice în funcție de cantitatea de otrăvă poate fi exprimată prin relația:

$$A = A_0(1 - \alpha G)$$

unde: A - activitatea catalizatorului la momentul t;

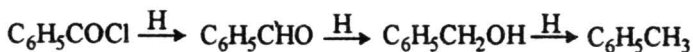
A_0 - activitatea inițială a catalizatorului;

G - cantitatea de otrăvă adsorbită pe suprafața catalizatorului;

α - coeficientul de toxicitate care reprezintă porțiunea de suprafață activă blocată de otrăvă.

De menționat că otrăvirea parțială a unui catalizator poate să modifice nu numai activitatea ci și selectivitatea catalizatorului.

De exemplu, în procesul de hidrogenare a clorurii de benzoil în soluție de benzen pur și în prezența catalizatorului de Pt, reacția se desfășoară prin etape intermediare și în final se obține numai toluen:



Schimbând benzenul pur cu benzen tehnic, care conține tiofen, (în urme), reacția se oprește la prima etapă, obținându-se benzaldehida cu un randament de 80%.

Acest tip de otrăvire "pozitivă" prezintă o mare importanță practică.

Din cele prezentate rezultă că:

- porțiunea activă a suprafeței catalizatorului solid este determinată de un număr limitat de centri activi. Această porțiune a suprafeței active este foarte mică în raport cu suprafața totală a catalizatorului.
- fenomenul de otrăvire "pozitivă" poate fi explicat dacă se admite că pe suprafața catalizatorului există diferite tipuri de centri activi.

3.4. - Teoria ansamblurilor active

Spre deosebire de Taylor, Kobozev considera că centrul activ poate fi constituit nu numai de un singur atom ci, de asemenea el poate conține mai mulți atomi (1 - 4) sub forma unui ansamblu activ.

Kobozev consideră că centri activi nu sunt elemente ale rețelei cristaline a catalizatorilor, fiind separați de faza cristalină și pot fi creați pe un suport corespunzător.

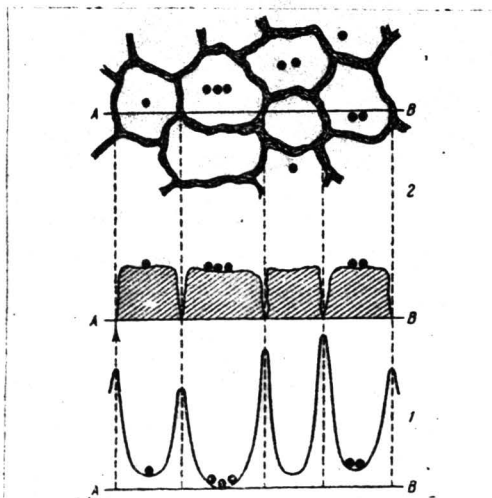


Fig 3.2 Repartiția ansamblurilor active localizate în structura celulară (tip mozaic) a suportului: 1-bariere energetice pe suprafața suportului; 2- bariere geometrice pe suprafața suportului;

În consecință, locul activității catalitice nu este faza cristalină ci faza amorfă.

Faza cristalină este numai suportul și reprezintă structura celulară (mozaicul), agregatul din celule închise ("domeniul de migrație") înconjurat de bariere geometrice și energetice pe care atomii de la suprafața nu le pot depași și rămân izolați.

Din figura 3.2 se observă că fiecare "ansamblu activ" este constituit din 1 - 4 atomi și ei sunt localizați într-o "groapa de potențial" caracterizată printr-un înalt nivel energetic.

În interiorul aceleiași celule elementare, atomii catalizatorului sunt mobili, dar ei nu pot trece dintr-o celulă elementară în altă din cauza barierelor geometrice și energetice.

Aceste bariere împiedică deci deplasarea atomilor catalizatorului și, în consecință, nu este posibil să se formeze aglomeratii mai mari de câțiva atomi (1 - 4 atomi).

Atomii care formează faza amorfă sunt repartizați pe cadrul cristalin al suportului conform legilor teoriei probabilităților.

Deși teoria lui Kobozev este interesantă și originală, totuși ea contrazice o serie de rezultate experimentale. Astfel, se consideră că activitatea catalitică este în legătură directă cu gradul de dispersie al catalizatorului. Cu cât dispersia este mai mare cu atât activitatea este mai mare, ceea ce era în concordanță cu teoria ansamblurilor active care considera că faza activă o constituie nu faza cristalină ci faza amorfă. Ori, cercetările ulterioare au arătat că dependența activitate-dispersie este neliniară (trecând printr-un maxim). Mai mult, o serie de lucrări ulterioare au demonstrat că în cazul unor catalizatori nu există o corelație între gradul de dispersie al metalului (depus pe suport) și activitate într-o serie de reacții (ex: catalizator de Ni/suport în procesul de hidrogenare a monoxidului de carbon).

Pe de altă parte studiile roentgenostructurale au scos în evidență în procesul de hidrogenare a monoxidului de carbon ca platina, chiar într-o concentrație de 0.5 - 0.2% pe suport are o structura cristalină, contrar afirmațiilor lui Kobozev, după care platina, în concentrație de 5,14% are o structura amorfă.

3.5. - Teoria multipleților.

3.5.1.- Principiul corespondenței geometrice.

Neomogenitatea suprafeței și gradul de nesaturare al acesteia s-au dovedit a fi insuficiente pentru explicarea mai multor procese catalitice sau selectivității catalizatorilor.

Studiile ulterioare efectuate de Balandin asupra structurii suprafeței catalizatorilor utilizați în anumite reacții, au evidențiat că pentru explicarea unor mecanisme de reacție trebuie să se țină seama de "factorul geometric".

Balandin consideră centrii activi ca atomi de suprafață, aceștia posedă un exces de energie liberă și reproduc nodurile rețelei cristaline ale catalizatorului solid. Deci, din punct de vedere geometric, centrii activi de pe suprafața catalizatorului solid sunt bine separați prin distanțe date.

Cum apariția complexilor activați de tranziție depinde de distribuția atomilor pe suprafața catalizatorului, Balandin afirmă că trebuie să existe o anumită corespondență între modul de dispunere al atomilor pe suprafața solidului și tipul de reacții catalizate de acesta.

Astfel, pentru o reacție dată, dacă centri activi sunt la distanțe prea mari unii de alții, atunci molecula reactantă poate fi adsorbită pe un singur centru activ. În acest caz, forțele care participă la proces sunt slabe și, în consecință, moleculele reactante pot fi desorbite ca atare sau se deplasează de pe un centru activ pe altul fără să reacționeze.

Dimpotrivă, când există doi sau mai mulți centri activi (un dublet, triplet, cuadruplet, sextet), adică un multiplu separat unii de alții prin intervale corespunzând cu lungimea legăturilor între atomii moleculei participante la proces, atunci, în urma adsorbției, molecula de reactant poate fi puternic deformată.

Moleculele adsorbite cu legături puternic deformate, formează cu centri activi ai catalizatorului un complex activat care, prin descompunere în alt sens, da naștere la produși de reacție.

Ca un exemplu clasic, putem cita cazul adsorbției etilenei pe nichel metalic:

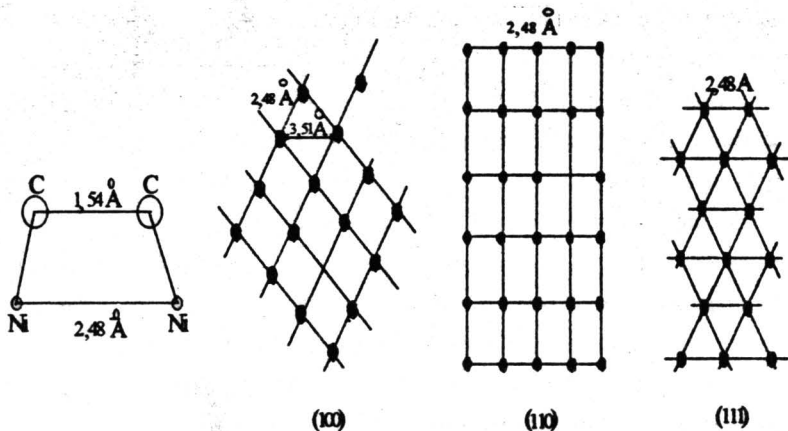


Fig.3.3 Schema adsorbției etilenei pe nichel (a) și distanțele interatomice pe diversele fețe ale cristalului (b).

După cum se vede (cazul a), în urma ruperii legăturii duble a etilenei adsorbite pe nichel, distanța dintre atomii de carbon de 1,54 Å corespunde distanței dintre atomii de nichel de 2,48 Å.

Practic, s-a constatat că pentru reacțiile de hidrogenare și dehidrogenare, prezintă activitate bună numai metalele caracterizate printr-o rețea cubică centrată sau hexagonală, a căror distanță interatomică este cuprinsă între 2,48 Å (Ni) și 2,77 Å (Pt). În consecință, pentru hidrogenarea și dehidrogenarea etilenei vor fi active numai următoarele metale: Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir și Os.

Trebuie subliniat că teoria multipletelor consideră ca esențială deformarea moleculelor reactante și în egală măsură, redistribuirea legăturilor chimice sub influența centrilor activi (germeni de cristalizare sau puncte crescute pe suprafața catalizatorului).

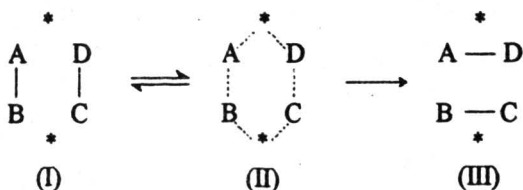
Mecanism dublet.

Să considerăm de exemplu, reacția:



care se desfășoară pe un dublet.

Mecanismul prin care are loc poate fi redat prin schema:

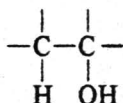


Moleculele AB și CD (I), adsorbite pe un dublet formează un complex intermediar (II), slăbind legăturile A—B și C—D și formând noi legături A—D și B—C (III). Ca exemple se pot da reacțiile de dehidrogenare și de deshidratare ale alcoolilor.

La dehidrogenare, molecula de reactant se adsoarbe pe suprafața catalizatorului prin gruparea



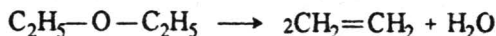
Potrivit aceleiași teorii, pentru ca reacția de deshidratare să aibă loc este necesar ca adsorbția să se realizeze pe o altă grupare și anume:

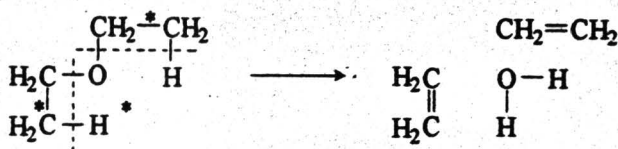


Cum distanța interatomică în legătura C—O este de 1,43 Å, iar legătura C—C de 1,54 Å, Balandin a tras concluzia că valoarea optimă a parametrului rețelei cristaline pentru deshidratarea alcoolilor este mai mare decât pentru dehidrogenarea lor.

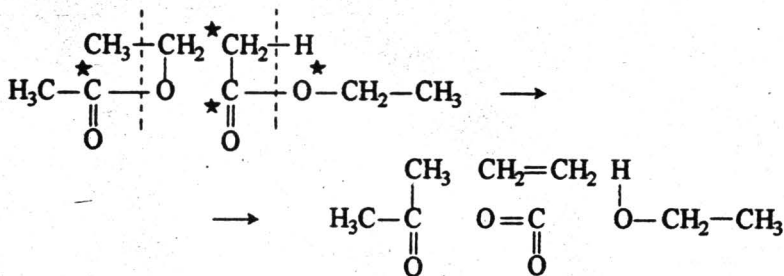
Rezultă că mărirea parametrului de rețea va favoriza deshidratarea, iar micșorarea lui, dehidrogenarea alcoolilor. Acest fapt s-a constatat și experimental în unele cazuri. Astfel, faptul că anatazul este un catalizator de regulă deshidratant, s-ar explica prin aceea că distanța Ti—O este mai mare în anataz decât în rutil.

Mecanism triplet: descompunerea catalitică a eterului etilic.

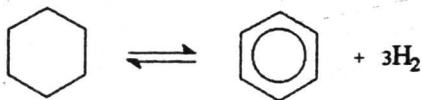




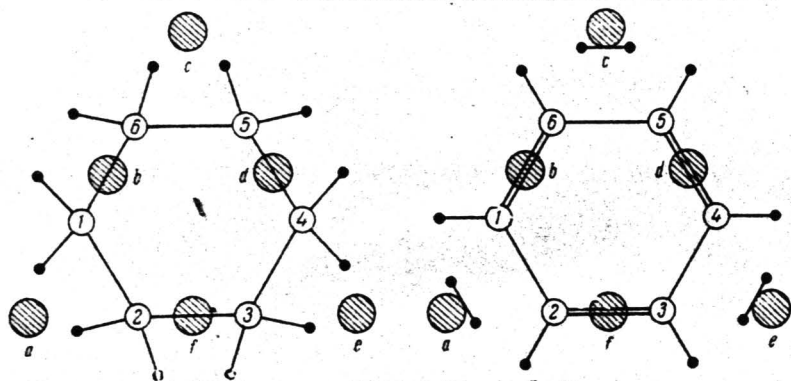
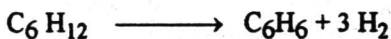
Mecanism quadruplet : descompunerea catalitică a acetatului de etil.



Mecanism sextet: dehidrogenarea ciclohexanului la benzen pe catalizatori metalici.



În cazul acestei reacții, conform lui Balandin, pot servi drept catalizatori numai metalele având rețele cristaline hexagonale și cubice, care permit așezarea plană a ciclului de șase atomi. De asemenea, catalizatorii metalici ca să fie activi, trebuie să posede o structură în care distanțele interatomice sunt cuprinse între 2,48 + 2,77 Å.



La redistribuirea legăturilor în cadrul unui sextet, atomii de carbon (1) și (6) sunt atrași de atomul de metal b, atomii de carbon (5) și (4) de atomul d iar atomii de carbon 2 și 3 de f, în timp ce atomii metalici a, c, e atrag atomi de hidrogen din grupările CH₂. Ca rezultat, se produce ruperea a șase legături C—H și formarea a trei legături H—H.

Ca produși se formează trei molecule de hidrogen și una de benzen.

Este interesant de semnalat că energia de activare a reacției de dehidrogenare a ciclohexanului este direct legată de parametrii rețelei cristaline:

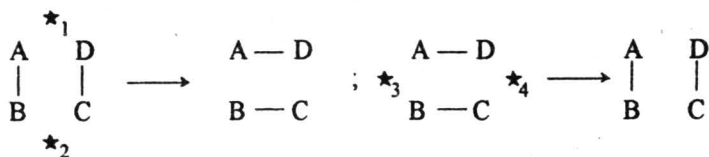
Catalizator	Pt	Pd	Ni
Parametrul de rețea (Å)	2,77	2,75	2,48
E _a (kJ/mol)	75,3	64,0	40,6

De asemenea, teoria multipleților permite explicarea cauzelor dezactivării și activării catalizatorilor. Astfel, în cazul blocării unor centri activi prin otrăvire, distanțele dintre centri neotrăviți se măresc și se modifică astfel concordanța inițială dintre structura suprafeței și structura moleculelor reactante. Ca rezultat viteza de reacție scade.

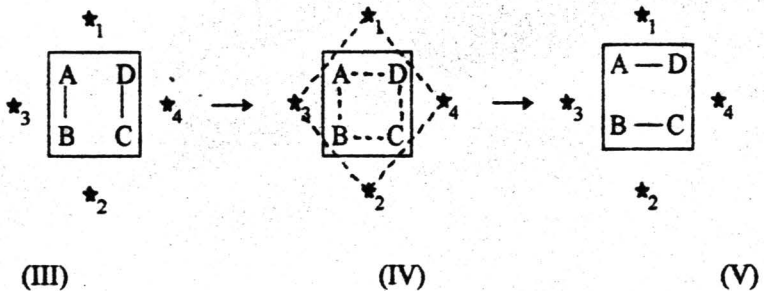
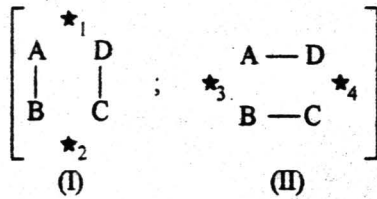
Totuși, s-au constatat o serie de deficiente ale acestei teorii. Astfel, dehidrogenarea ciclohexanului poate decurge și pe catalizatori oxizi ca Cr_2O_3 , MoO_3 , care nu au o rețea hexagonală și nu conțin atomi de dimensiunea și configurația care să permită așezarea plană a ciclului de șase atomi.

Pentru a explica acest lucru, s-a propus să se considere că adsorbția ciclohexanului are loc prin mecanism dublet. Prezența ciclohexenei în producția de dehidrogenare pare să confirme această presupunere. Similar, ciclurile de cinci atomi se pot dehidrogena pe același catalizator de Cr_2O_3 .

Teoria multipleților nu ține seama de echilibrul termodinamic deoarece reacțiile directe și cele inverse au loc pe dubleți diferiți:

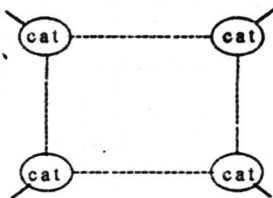


Pentru a îndepărta acest neajuns, Balandin a presupus că schemele reacției directe și inverse trebuie privite în totalitatea lor pe patru centri activi:

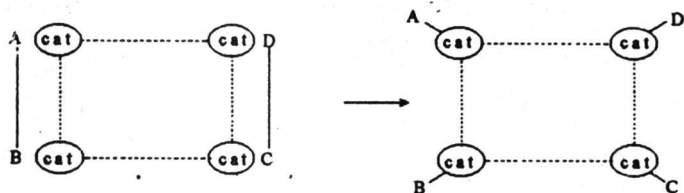


Complexul intermediar (IV) este același pentru ambele reacții (directă și inversă).

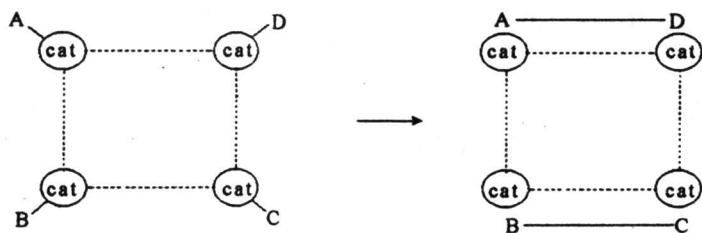
Polanyi a propus o schemă similară teoriei multipleților. El a postulat că procesele catalitice necesită existența pe suprafața catalizatorului a unor centri formați din patru atomi, fiecare atom având o valență liberă.



Prima etapă în formarea complexului de adsorbție are loc conform schemei:



Ulterior, ca rezultat al redistribuției legăturilor în complexul de adsorbție, produșii sunt formați și desorbiți:



Teoria lui Polanyi ia în considerație deci determinarea nu a numărului de atomi dintr-un centru activ, ci numărul valențelor de pe suprafața unui catalizator, suficient de apropiate unele de altele astfel încât să asigure posibilitatea de formare a complexului intermediar, și prin aceasta, a reacției. Cu toate acestea mecanismul de cvadrupelet nu este suficient fundamentat experimental și mai puțin probabil din punct de vedere statistic.

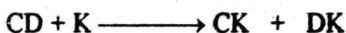
3.3.2 - Factorul energetic în cataliza heterogena

Principiul corespondenței geometrice a fost ulterior completat cu principiul corespondenței energetice. Conform acestuia, pentru apariția activității catalitice trebuie să existe nu numai o corespondența geometrică, ci și una energetică care necesită prezența unei energii de legătură optime a reactanților cu catalizatorul.

Să luăm ca exemplu reacția:



care în prezența catalizatorului se desfășoară la început prin etapele:



Deci, are loc mai întâi conform teoriei multipletilor și a lui Polanyi, ruperea legăturilor moleculelor reactante și reacția radicalilor obținuți cu centrul de adsorbție al catalizatorului, formând un complex multiplet. În acest caz energia legăturilor care se rup este pierdută ($-Q_{AB}$ și $-Q_{CD}$) în timp ce energia de formare a intermediarilor este câștigată (Q_{AK} , Q_{BK} , Q_{CK} , Q_{DK}).

Căldura de formare a complexului intermediar multiplet este:

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = -Q_{AB} - Q_{CD} + q$$

Ca rezultat al redistribuirii legăturilor, se formează produși de reacție care se desorb:



Căldura de descompunere a complexului intermediar multiplu este:

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = Q_{AD} + Q_{BC} - q$$

Căldura totală a procesului, u , va fi:

$$u = E_1 + E_2 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

De unde apar evidente condițiile pentru un proces exoterm:

$$Q_{AB} + Q_{CD} < Q_{AD} + Q_{BC}$$

și pentru un proces endoterm:

$$Q_{AB} + Q_{CD} > Q_{AD} + Q_{BC}$$

Aceste relații pot fi ilustrate grafic. Este însă necesar să se cunoască căldurile de absorbție ale reactanților și produșilor cu catalizatorul, adică Q_{AK} , Q_{BK} , Q_{CK} , Q_{DK} . Din păcate, datele actuale sunt insuficiente pentru a construi asemenea grafice.

Trebuie în același timp să se rețină că asemenea scheme iau în considerație ruperea completă a legăturilor și nu slăbirea lor parțială care de obicei are loc într-un proces real.

Notând:

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

în care: u = căldura de reacție; s = suma energiilor legăturilor care se rup și care se formează; q = potențialul de adsorbție al catalizatorului,și înlocuind în ecuațiile care dau valorile E_1 și E_2 , se obține:

$$E_1 = (u/2) - (s/2) + q$$

$$E_2 = (u/2) + (s/2) - q$$

Reprezentând grafic aceste ecuații, punând pe abscisă " q " iar pe ordonată " E ", se obțin curbe de tip "vulcan" (două drepte care se întretaie și care au o înclinație de $\pm 45^\circ$ în raport cu axa absciselor (fig. 3.4)

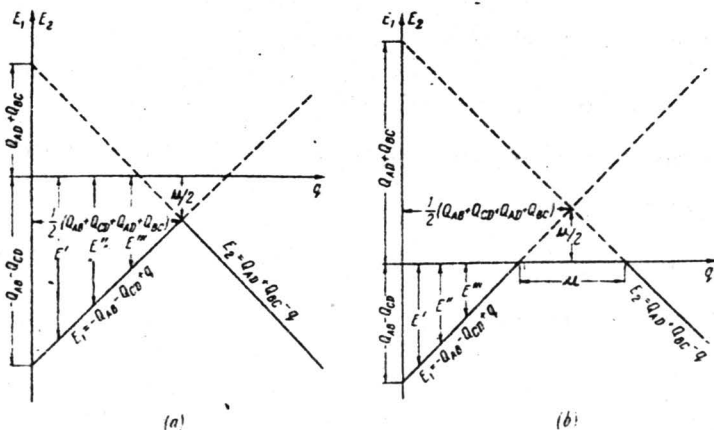


Fig. 3.4 Dependența energiei de activare de căldura de formare a intermediarilor de suprafață în reacția eterogenă :



(a) proces endoterm; (b) proces exoterm

Să considerăm la început procesul endoterm. În fig. 3.4 sunt construite graficele $E_1 = f(q)$ și $E_2 = f(q)$. La limită, pentru un proces necatalitic, când $q = 0$, se obține:

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD}$$

Trecând de la un catalizator la altul, cu creșterea valorii lui q se obține o familie de puncte situate pe o dreaptă la un unghi de 45° față de axa absciselor (panta = 1). Această dreaptă intersectează axa q la:

$$q = Q_{AB} + Q_{CD}.$$

La rândul său, dreapta:

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - q$$

trece la un unghi de 135° prin punctul:

$$q = Q_{AD} + Q_{BC}.$$

Distanța de la punctul de intersecție al dreptelor la axa q este egală cu jumătate din căldura procesului ($u/2$) în timp ce distanța la axa E_1 și E_2 este egală cu $1/2$ din suma căldurilor de rupere și formare a legăturilor.

În acest mod, cunoscând valorile Q_i , se pot construi ușor diagrame de tip vulcan pentru un proces dat.

Energiile de formare ale complexului multiplu, E' , E'' , E''' ; etc. vor depinde de valoarea lui q , scăzând până la o limită definită dată de valoarea:

$$q = 1/2 (Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}) = s/2$$

La o creștere ulterioară a energiei de legătură a componentelor care interacționează cu suprafața catalizatorului ($q > s/2$), etapa determinantă de viteză a reacției va fi desorbția produșilor și viteza procesului catalitic scade.

În consecință, pentru un proces dat trebuie să existe o energie de legătură optimă reactant-catalizator dată de valoarea:

$$q_{\text{optim}} = s/2$$

O creștere prea mare în energia de legătură a intermediarilor formați are ca rezultat nu o accelerare ci o decelerare a procesului.

Conform cu diagrama din fig.3.4, energiile de activare ale reacțiilor ar fi egale cu E' , E'' , E''' , etc. Dar, după cum am mai amintit, la interacția reactant - catalizator, nu are loc o rupere a legăturilor din moleculă ci, de cele mai multe ori, o deformare și o slăbire a acestora. În consecință, valorile experimentale ale energiilor de activare sunt în general ceva mai mici decât cele teoretice.

Cazul unui proces exoterm (b).

Deoarece în acest caz $u > 0$, se poate găsi la intersecția dreptelor $E_1 = f(q)$ și $E_2 = f(q)$ cu axa q o porțiune pentru care $E_1 = E_2 = 0$ a cărei lungime este u . Cele două drepte se intersectează în partea pozitivă a ordonatei E_1 și E_2 la o distanță $u/2$ de axa q . Valoarea q_0 este estompată și nu dă un punct bine definit.

Diagramele prezentate pot fi utilizate în alegerea catalizatorului cel mai activ pentru un proces dat.

Totuși, Temkin a arătat că aceste relații se respectă numai în cazul în care procesul este condus în apropierea poziției de echilibru. În condițiile depărtării sistemului de echilibru, reacția directă nu poate corespunde complet celei inverse, astfel încât un catalizator optim pentru reacția directă să fie inactiv pentru cea inversă, deoarece etapele intermediare pot fi diferite.

În forma lui generală, principiul corespondenței energetice este corect și el este folosit de unii cercetători în studiul problemelor legate de alegerea catalizatorilor. Astăzi însă, energia de legătură reactant-catalizator se determină, de obicei, din datele experimentale asupra cineticii reacțiilor catalitice.

3.6. Teorii electronice ale catalizei

3.6.1 Metale

3.6.1.1. Cristale metalice . Teoria benzilor.

Proprietățile metalelor sunt legate de structura lor, de numărul și aranjamentul electronilor din stratul exterior (de valență).

Cristalele metalice sunt solide formate din atomi identici ansamblati într-o structura compactă, limitată de un număr mic de sisteme cristaline (cubic, hexagonal), dezvoltarea diverselor fețe cristaline depinzând de condițiile de preparare.

Structura electronică a cristalului metalic perfect poate fi descrisă cu ajutorul diferitelor modele. Cel mai vechi model consideră că electronii de valență ai atomilor metalici formează un nor electronic, comun tuturor atomilor, asigurând coeziunea dintre ionii pozitiv, mobilitatea lor explica conductibilitatea electrică.

Acest model a fost precizat ulterior de mecanica cuantica, cu ajutorul careia s-au calculat nivelele energetice permise electronilor metalelor, în câmpul nucleelor, presupuse imobile în nodurile rețelei, precum și ocuparea efectivă a acestor nivele cu electroni. Rezultatele obținute sunt prezentate sugestiv prin diagrama benzilor.

Se disting două tipuri de structuri electronice:

a) Cazul metalelor în care electronii din banda de valență provin dintr-un singur strat electronic (ex. Na, Ag)

Astfel atomul de Na are un singur electron de valență în 3s. În metal, conform teoriei benzilor, nivelul 3s corespunde unei benzi 3s cu N nivele pe care se plasează N electroni. Ori conform principiului excluziunii, acești N electroni se pot plasa pe N/2 nivele. Rezulta că banda 3s a sodiului metalic este incomplet ocupată (fig. 3.5.)

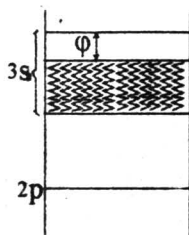


Figura 3.5. Diagrama benzilor pentru sodiu.

Un metal se caracterizează deci printr-o banda de valență, incomplet ocupată.

În figura 3.5 este reprezentată ocuparea benzilor la zero absolut. Dar, pe măsura ce temperatura crește, excitarea termică determină o ridicare a electronilor de valență pe nivelele superioare ale benzii.

Se cunoaște că o excitare termică sau optică poate fi suficientă pentru a extrage un electron din metal. Acest prag de energie este denumit lucru de extracție (ϕ), caracteristică fundamentală a metalului. El corespunde energiei de ionizare (J) a atomului izolat.

La zero absolut, ϕ determină nivelul cel mai înalt ocupat, denumit nivel Fermi (N_F), iar energia nivelului cel mai înalt ocupat - energie Fermi (E_F).

Teoria și practica arată că ϕ nu depinde numai de metal ci și de fața cristalină a unui monocristal. De exemplu, pentru argint, pentru fața (110), valoarea lui ϕ este de 4,75 eV, iar pentru fața (100), ϕ este de 4,81 eV.

Conductibilitatea electrică și termică a metalelor se explică prin mobilitatea electronică din benzile superioare incomplet ocupate.

b) Cazul metalelor de tranziție, de exemplu Ni, în care electronii de valență provin din două straturi de 3d (8 electroni) și 4s (2 electroni). În acest caz, benzile 3d (îngustă) și 4s (largă) se suprapun formând o bandă de valență complexă (figura 3.6.).

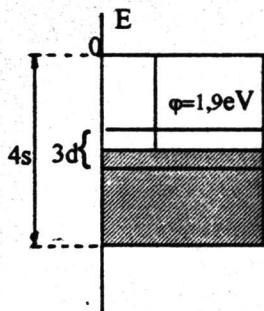


Figura 3.6. Diagrama benzilor pentru nichel

Din cauza acestei suprapuneri, o parte din electronii s (2 electroni s pentru atomul de Ni izolat) trec pe nivelele 3d, astfel încât în medie, în cristal, există 9,4 electroni d și 0,6 electroni s per atom de nichel. Proprietățile speciale ale metalelor tranziționale (fizice, chimice și catalitice) își au originea în această particularitate unică.

Conform teoriei benzilor, prin mișcarea electronilor în câmpul periodic, spectrul electronic al cristalului se descompune într-o serie de zone (benzi)

energetice cu valori permise ale energiei (zone sau benzi Brillouin) care pot fie să se suprapună fie să se afle separate prin benzi energetice interzise.

Caracteristica esențială a metalelor o constituie lipsa unei discontinuități între nivelele energetice superioare completate și cele inferioare, libere. O asemenea situație se creează la suprapunerea benzilor (cazul Ni) sau la completarea parțială a uneia din benzi (cazul Na).

În figura 3.7. sunt prezentate schemele energetice posibile ale benzilor energetice pentru metale comparativ cu cele ale izolanților.

Spre deosebire de conductori, la izolanți banda de valență este completată integral, iar banda de conducție este complet liberă, ele fiind separate printr-o discontinuitate energetică largă (banda interzisă). Într-un astfel de cristal câmpul electric nu poate accelera electronii, de aceea el este lipsit practic de conductibilitate electrică.

Teoria benzilor este în particular adoptată pentru descrierea fenomenelor electronice în metale, dar ea nu constituie decât un punct de vedere.

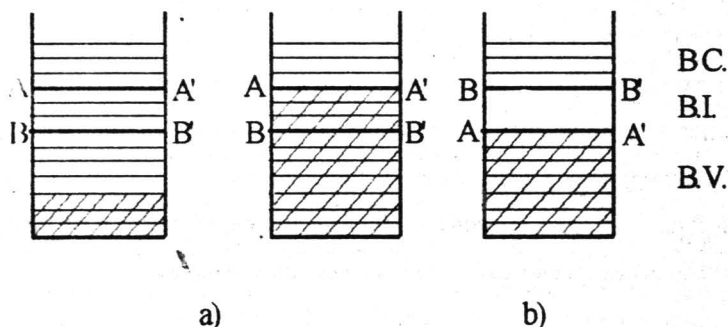


Fig. 3.7. Schemele energetice posibile ale benzilor energetice pentru:

a) metale; b) izolant

AA' - limita superioară a benzii de valență

BB' - limita inferioară a benzii de conducție

Liniile orizontale - nivele energetice posibile;

Liniile oblice - domeniile nivelelor ocupate.

3.6.1.2. Teoria lui Pauling

Pauling consideră legătura metalică ca pe o legătură covalentă particulară gigant formată din N atomi identici punând în comun electronii de valență. Dar numărul de electroni de valență ai unui atom de metal este insuficient pentru a forma legături covalente normale cu fiecare atom vecin.

Astfel, în rețeaua sodiului metalic, fiecare atom are opt vecini și numai un electron de valență care participă la toate legăturile grație unui efect de rezonanță.

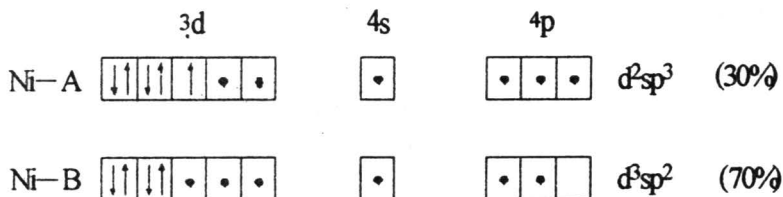
În cazul metalelor de tranziție, (de ex. la Ni), fenomenul este mult mai complex având electroni de valență atât în 3d cât și 4s.

Pauling distinge:

- electroni de legătură care asigură coeziunea metalului prin participarea lor la legături covalente între atomii vecini și aparțin orbitalilor hibridi dsp;
- electroni atomici care nu participă la legătura metalică, dar sunt responsabili de paramagnetism și chemosorbție și ei aparțin orbitalilor d.

De exemplu, atomul de Ni are structura $3d^8 4s^2$, deci zece electroni în stratul de valență repartizați, conform cu Pauling în 6 electroni de legătura și patru electroni atomici.

Pauling consideră că pentru Ni sunt posibile două structuri:



Cu cât mai mulți electroni de legătură intră în orbitalii d cu atât legătura metalică are un "caracter d" mai accentuat. Astfel forma Ni - A prezintă 33% "caracter d", iar Ni - B 43%, pentru legătura metalică, ceea ce dă în medie, pentru metal:

$$30 \times 33\% + 70 \times 43\% = 40\% \text{ "caracter d"}$$

În figura 3.8. se prezintă variația vitezei de hidrogenare și a căldurii de adsorbție a etilenei în funcție de "caracterul d" al diferitelor metale.

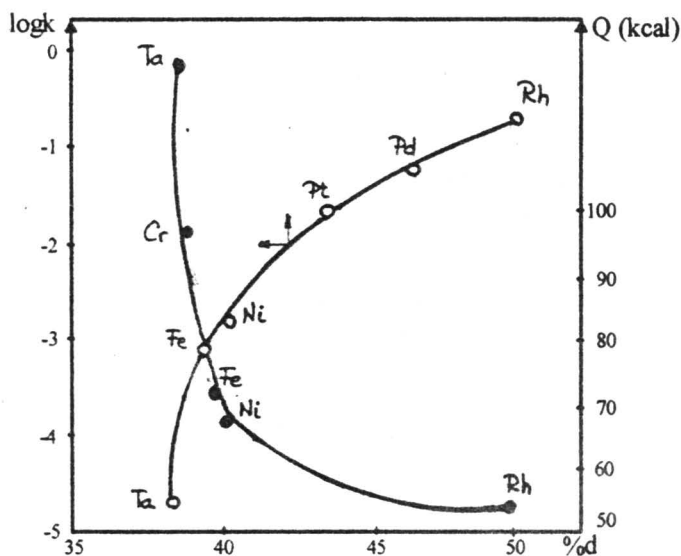


Figura 3.8. Variația vitezei de hidrogenare și a căldurii de adsorbție a etilenei în funcție de "caracterul d" al diferitelor metale

Se constată o creștere a constantei de viteză pentru hidrogenarea etilenei și o diminuare a căldurii de adsorbție a acesteia cu creșterea "caracterului d" al metalului.

Teoria lui Pauling permite deci să se obțină un număr care să caracterizeze procentajul umplerii orbitalilor d a caror structură este prea complicată pentru a putea fi tratată cantitativ prin teoria benzilor, constatându-se o bună corelație între acest procentaj și activitatea catalitică, în cazul multor reacții catalitice.

3.6.1.3. Chemosorbția pe metale.

Studiile de chemosorbție au relevat că metalele de tranziție se caracterizează prin abilitatea lor de a chemosorbi un număr mare de gaze și că legătura de chemosorbție implica electronii d ai metalului.

Comparând activitatea diferitelor catalizatori s-a constatat că maximum de activitate rezulta atunci când chemosorbția reactantului este rapidă dar nu prea puternică. Dacă legătura de adsorbție este prea puternică, catalizatorul va tinde să fie complet acoperit cu o specie de suprafață care este prea stabilă pentru a conduce la reacție. În schimb, dacă chemosorbția reactantului este slabă, reacția poate fi limitată de etapa de adsorbție. Optimul de activitate corespunde unui grad de acoperire intermediar de către complexul de adsorbție care conduce la reacție. Pentru mai multe reacții catalizate de metale, acest optim s-a găsit pentru metalele grupei a VIII-a și în consecință aceste metale prezintă o importanță specială în cataliza.

Suprafața metalelor de tranziție, prezintă valențe libere (atomi incomplet coordinați) care pot fi saturate total sau parțial prin chemosorbția reactanților.

Chemosorbția nu este comparabilă cu o simplă reacție bimoleculară deoarece centrul superficial este legat de altul și este deci posibil ca fixarea moleculei adsorbite pe un centru să afecteze reactivitatea centrilor vecini sau chiar mai îndepărtați. Rezultă că parametrii de adsorbție variază cu gradul de acoperire al suprafeței. De aceea, pentru a putea deduce dacă este posibilă activitatea catalitică, sunt necesare studii de chemosorbție care oferă informații utile asupra stării suprafeței.

Astfel, adsorbantul, în cazul de față metalul, a fost studiat atât sub forma de catalizator (cristalite suportate) cât și sub forma de filme sau suprafețe model (fețe cristaline ale monocristalelor).

În cele ce urmează ne vom limita la:

- chemosorbția hidrogenului, reactant în reacții de transformare a hidrocarburilor, utilizat curent la măsurarea suprafețelor metalice și relativ ușor de studiat din punct de vedere teoretic;

- chemosorbția CO, moleculă model pentru măsurarea suprafețelor metalice, reactant în mai multe procese industriale, putând produce efecte limitate de otrăvire care poate fi ușor evidențiat prin diferite tehnici;

- chemosorbția hidrocarburilor, limitându-ne la olefine și benzen, molecule relativ simple, dar care prezintă o certă importanță industrială.

a) - Chemosorbția hidrogenului.

Chemosorbția unei molecule simple ca hidrogenul este deja un proces foarte complex.

Disocierea hidrogenului necesită o energie importantă, dar dacă adsorbția trece printr-o stare intermediară precedată de adsorbție fizică, energia de adsorbție devine slabă.

Măsurători ale variației rezistenței electrice ale unui film metalic în timpul adsorbției a confirmat această ipoteză.

Primele molecule se adsorb disociativ pe suprafața exterioară a filmului formând legături covalente, diminuând numărul de electroni liberi. Tipul C

de adsorbție are probabil o durată de viață prea scurtă pentru a putea fi decelat.

Cînd suprafața externă a filmului este saturată, căldura de adsorbție este suficient de scăzută pentru ca tipul C să devină specia cea mai stabilă. Cum această adsorbție (de tip C) este probabil mobilă atomii difuzează spre interiorul filmului metalic încă neacoperit și se adsorb sub forma de tip A și rezistența filmului începe să crească (fig. 3.9).

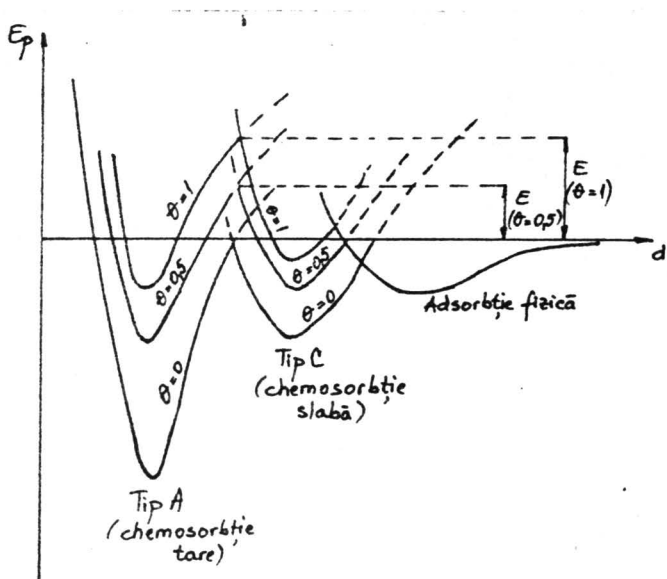


Figura 3.9. Energia de activare pentru hidrogen între chemosorbția tare și slabă.

Adsorbția reversibilă de tip C a fost pusă în evidență pentru Pt prin studii în IR detectându-se o bandă a vibrației de valență la 2120 cm^{-1} . Studiul izotermei de adsorbție a confirmat că această chemosorbție este disociativă.

Această specie de hidrogen va fi activă în hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor nesaturate. Astfel s-a constatat că platina saturată cu hidrogen adsorbit ireversibil (tip A) nu poate hidrogena benzenul sau etilena. Dimpotrivă, cu Pt conținând în plus hidrogen adsorbit reversibil (tip C), benzenul este imediat transformat în ciclohexan.

Legătura Me-H implică transferul unui electron de la metal la hidrogen, deci o scădere a nivelului Fermi. Energia necesară excitării unui electron de pe nivelul superior al metalului va fi mai ridicată cu cât gradul de acoperire este mai mare. Rezultatul este deci o diminuare a căldurii de adsorbție cu gradul de acoperire.

Cea mai importantă aplicație a chemosorbției hidrogenului o constituie măsurarea suprafeței active a metalelor.

b) Chemosorbția monoxidului de carbon

Monoxidul de carbon este o moleculă simplă care se chemosorbe ușor pe metale. La început, studiile de adsorbție a monoxidului de carbon au fost utilizate în particular pe scară largă pentru măsurarea suprafețelor metalice.

Stoichiometria chemosorbției monoxidului de carbon însă este destul de complicată corespunzând rapoartelor variind între 1,2 la 1,4 molecule pe atom de fier în timp ce pentru platina, acest raport este ≈ 1 .

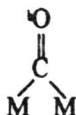
În urma studiilor efectuate s-au propus două tipuri principale de adsorbție:

Elemente de cataliză eterogenă

- forma liniară, pentru care monoxidul de carbon se adsoarbe pe un singur centru metalic :



- forma punte, pentru care monoxidul de carbon se adsoarbe pe minimum doi centri :



Spectroscopia în IR a confirmat acest punct de vedere prin apariția, în general, a două benzi de vibrație caracteristice celor două forme de monoxid de carbon adsorbit și a căror intensitate variază cu gradul de acoperire.

Astfel benzile situate la frecvențe mai mari de 2000 cm^{-1} sunt atribuite formei liniare, în timp ce benzile situate sub 2000 cm^{-1} formei punte. Benzile suplimentare care apar de obicei în acest domeniu, ($1800\text{-}2000\text{cm}^{-1}$) pot fi atribuite fie diferențelor în centrii superficiali depinzând de planele cristaline diferite, fie speciilor de monoxid de carbon fixate pe un număr mai mare de atomi metalici

Măsurătorile magnetice au arătat de asemenea că monoxidul de carbon poate fi legat pe mai mulți atomi. De asemenea, studiile de variație a lucrului de extracție electronică au condus la concluzia că pe Pd, monoxidul de carbon se adsoarbe pe doi centri.

Natura legăturii Me - CO

Pentru a explica stabilitatea relativă a monoxidului de carbon chemisorbit, Blyholder, pe baza unui studiu în IR, admite formarea unei legături duble analoga celei propusa de Chatt în carbonilii metalici.

Orbitalul σ_C nelegat al carbonului se combina cu un orbital d liber al metalului formând legătura σ . Concomitent se stabilește o legătura π între orbitalii d parțial ocupați ai metalului și orbitalii de antilegătura π^* liberi ai monoxidului de carbon (fig. 3.10).

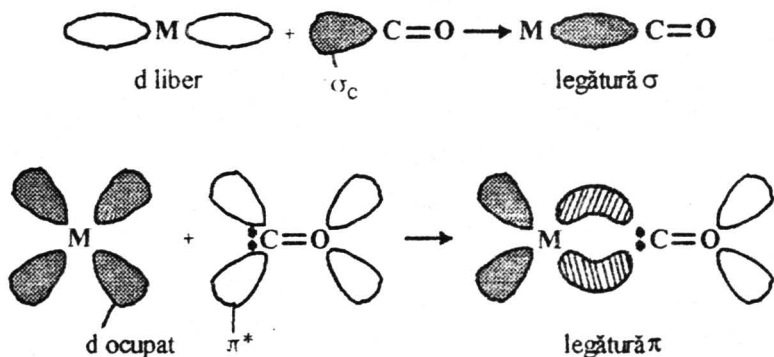


Figura 3.10. Legătura Me - CO pentru metalele din grupa VIII b.

Rezultatul global este o ocupare parțială a orbitalilor π^* și o diminuare a diferenței de energie între orbitalii σ_C și π^* ai monoxidului de carbon.

În cazul Ni, Grimley a calculat teoretic că ocuparea orbitalului de antilegătură al CO va fi de 0,29 electroni.

Este astfel evident că, în funcție de densitatea electronică din stratul de valență al metalului, legătura Me-CO va fi mai puternică sau slabă, ceea ce

se manifestă în spectrele IR printr-o deplasare a benzilor monoxidului de carbon chemisorbit. Prin aceasta monoxidul de carbon chemisorbit reprezintă un veritabil indicator al naturii legăturii Me-CO și, în același timp, al tăriei unei legături ulterioare create între centrii metalici liberi și un al doilea adsorbat.

Determinarea dispersiei cristalitelor metalice pe suport prin chemosorbție

Catalizatorii șolizi sunt constituiți din una sau mai multe componente, fiecare având un rol bine determinat în procesul catalitic.

La sistemele de tip Me / suport, componentele metalice se caracterizează prin suprafețe specifice diferite și deci prin grade de dispersie diferite.

Dispersia, definită ca raportul dintre numărul atomilor metalici de suprafață și numărul total de atomi de metal din proba, poate fi obținută din date de chemosorbție prin determinarea numărului de molecule sau atomi de adsorbat necesare pentru a forma un monostrat pe o cantitate de metal dată.

O valoare a dispersiei apropiată de unitate, sugerează că toți atomii metalului sunt atomi de suprafață și deci, accesibili adsorbatului.

Metoda chemosorbției selective în scopul determinării dispersiei și a mării cristalitelor, a început să fie curent folosită în urma cercetărilor lui Brunauer și Emmet care au studiat chemosorbția monoxidului de carbon și dioxidului de carbon pe un catalizator de Fe-K₂O-Al₂O₃, pentru sinteza amoniacului. Ei au găsit că la -196° C monoxidul de carbon se adsoarbe cantitativ doar pe componenta Fe, la -78° C, dioxidul de carbon se adsoarbe cantitativ doar pe componenta K₂O. Cunoscând suprafața totală a

catalizatorului (determinată prin metoda BET) s-a determinat prin diferență suprafața Al_2O_3 .

Pentru determinarea dispersiei și a mării cristalitelor metalice cei mai folosiți adsorbanți sunt hidrogenul și monoxidul de carbon. În cazul chemosorbției hidrogenului, îndeosebi pe metalele din grupa VIII b, utilizate cel mai adesea drept componente active, este în general acceptat mecanismul disociativ în care fiecare atom de hidrogen se adsorbe pe un atom de metal.

Folosirea monoxidului de carbon în studiile de chemosorbție este relativ complicată de posibilitatea ca molecula să se adsorbă în cele două forme: liniară și în punte. În acest caz, stoechiometria procesului de adsorbție depinde de cantitățile relative ale celor două forme de suprafață.

Studiile de chemosorbție se realizează în instalații volumetrice. Proba de catalizator este degazată la vacuum înaintat (10^{-5} - 10^{-6} torr), după care se introduce adsorbatul (H_2 sau CO) la o presiune cunoscută.

Gradul de dispersie se exprimă prin relația:

$$D\% = \frac{\text{nr. atomi de H (sau molecule de CO) adsorbiți}}{\text{nr total de atomi de metal}} \cdot 100$$

Dimensiunea de cristalit se determină pe baza relației Spenadel - Boudart :

$$d_{\text{cub}} = \frac{5 \cdot 10^4}{S \cdot D \cdot \rho} \quad (\text{A})$$

d_{cub} - latura cristalului de metal dispersat;

S - suprafața specifică a metalului;

D - dispersia;

ρ - densitatea metalului

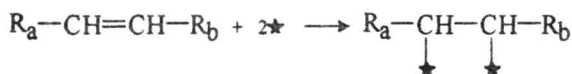
Factorul 5 provine din existența a cinci fețe cristaline ale particulei cubice care pot fi accesibile chemosorbției, cea de a șasea față fiind în contact cu suportul și deci nu participă la chemosorbție.

Chemosorbția olefinelor

Adsorbția olefinelor a fost studiată prin numeroase metode atât pe metale depuse pe suport cât și pe monocristale.

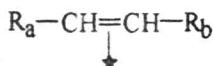
Un prim rezultat a fost obținut din studiile de variație a lucrului de extracție al electronilor care au relevat că legătura^{de} chemisorbție în acest caz se traduce printr-un transfer de electroni de la olefină la metal. Dar această legătura este fie σ fie π .

Legătura σ se realizează prin formarea a două legături σ între atomii de carbon și doi atomi de metal superficiali :



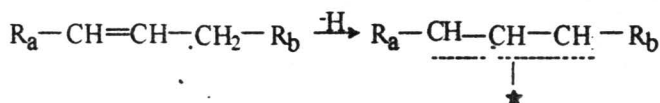
Legătura π poate să apară în două forme:

a) ca urmare a interacției electronilor π ai olefinei cu un atom metalic de la suprafața catalizatorului:



În acest caz, atomii de carbon sunt încă hibridizați sp^2 , iar atomii de hidrogen și grupările R_a , R_b legați de carbon sunt coplanari într-un plan paralel la suprafața.

b) olefinele care posedă unul sau mai mulți atomi de hidrogen α -metilenici pot pierde un atom de hidrogen trecând într-o stare alil - π - adsorbită:



și în acest caz la legătură participă numai un singur atom de metal.

Natura legăturii olefină - metal

Studiile efectuate asupra chemosorbției etilenei pe platina au relevat că legătura etena-Pt se realizează prin interacția electronilor π ai alchenei cu orbitalul d liber, acceptor al metalului (fig. 3.11.)

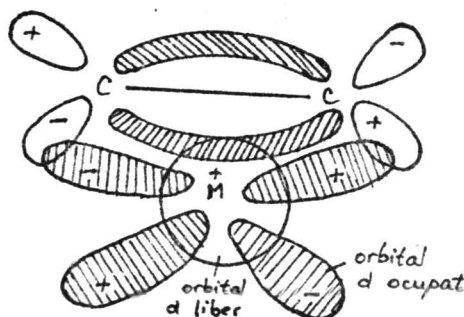


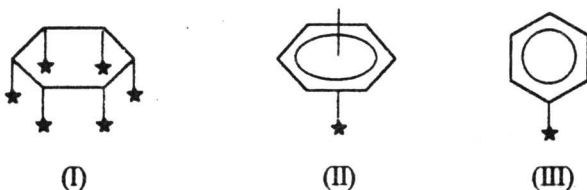
Figura 3.11. Legătura etena - Pt

Concomitent, se produce un transfer electronic din orbitalii "d" parțial ocupați ai metalului spre orbitalii de antilegătură ai etilenei.

În cazul chemosorbției etilenei, complexul π ar corespunde tipului C de adsorbție (slaba) în timp ce complexul σ ar corepunde tipului A de adsorbție (tare).

Chemosorbția benzenului

Studiile efectuate asupra adsorbției benzenului pe metale de tranziție indică posibilitatea existenței a trei forme de adsorbție:



Forma (I) în care ciclul benzenic este adsorbit orizontal pe suprafața catalizatorului prin intermediul a șase legături σ .

Forma (II) în care se realizează o legătură π între molecula de benzen și un atom metallic superficial (transferul electronic fiind de la benzen la metal). Această structură a fost argumentată de numeroase dovezi experimentale și considerată ca cea mai probabilă.

Forma (III) este rezultatul unei adsorbții disociative și este deseori considerată ca intermediar probabil în explicarea unor mecanisme de reacție.

3.6.1.4. Reacții pe catalizatori metaliciHidrogenarea

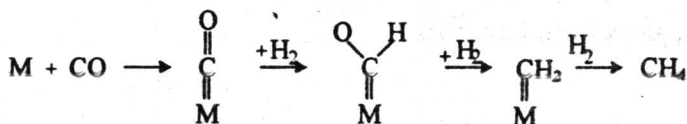
Procesele de hidrogenare reprezintă un domeniu de mare importanță practică în cataliză.

În cele ce urmează se vor prezenta o serie de reacții catalitice de hidrogenare pentru care s-au făcut aprecieri asupra stării adsorbite, respectiv, hidrogenarea CO (metanarea), hidrogenarea etenei și a benzenului.

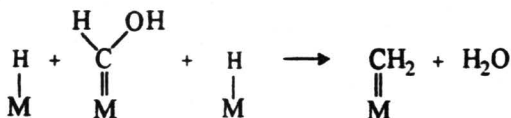
1. - Hidrogenarea CO (metanarea)

Primii catalizatori folosiți în reacția de sinteză a metanului prin hidrogenarea CO au fost cei pe baza de Ni și Co. Ulterior Fischer și Tropsch, au obținut metan pe toate metalele grupei aVIII-a, cea mai mare selectivitate prezentând-o Ni, Pt și Pd. Cum utilizarea catalizatorilor pe baza de Pt și Pd este limitată de prețul acestor metale, cercetările au fost îndreptate spre îmbunătățirea activității catalizatorilor de Ni prin introducerea unor promotori și alegerea adecvată a suportului.

Din studiile efectuate pe catalizatorii de Ni și Co a rezultat că hidrogenul se adsoarbe disociativ și s-a demonstrat că H_2 și CO interacționează în faza adsorbită propunându-se un mecanism cu formarea unui intermediar de tip enolic:

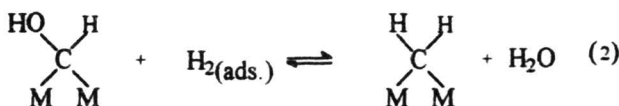
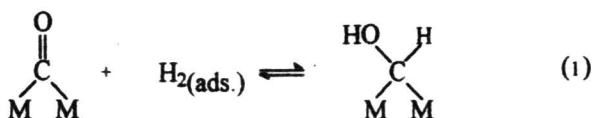


Este posibil ca etapa lentă să implice adăuția a doi atomi de H_{ads} la intermediarul oxigenat (deoarece ruperea legăturii C-O necesită o energie foarte mare):

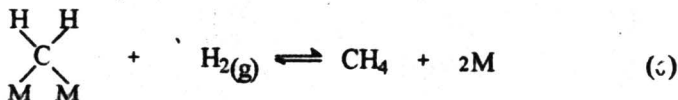
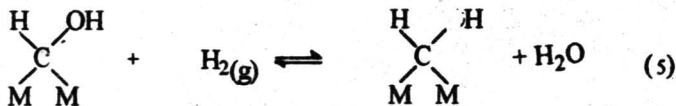
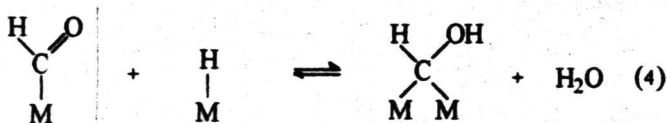
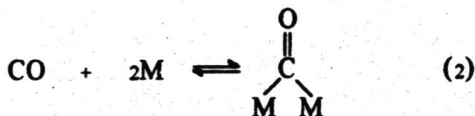
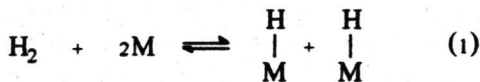


Este cunoscut că pe metale, CO se adsoarbe în cele două forme: liniară și în punte. La rîndul sau H_2 adsorbit poate exista în două forme: atomică și moleculară.

Dacă se admite că CO se adsoarbe în punte, iar H_2 în forma moleculară, procesul de metanare poate decurge prin etapele:

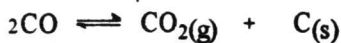


Bousquet și Teichner admit că hidrogenul se adsoarbe în stare atomică, iar CO în punte prezentând un mecanism de forma:



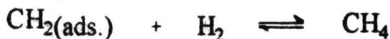
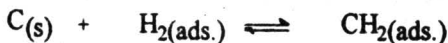
Cercetările efectuate în ultimii ani pentru elucidarea mecanismului de metanare a CO au pus în evidență existența la temperaturi mai mari de 460 K a carbonului adsorbit pe suprafața catalizatorului.

Deoarece prin trecerea la 460 K de CO peste un film de Ni s-a detectat formarea de CO₂ s-a presupus că la această temperatura are loc reacția:



unde (s) se referă la speciile de suprafața și (g) la cele din faza gazoasă.

Studiile efectuate au relevat că C_(s) reprezintă specii intermediare active, astfel încât formarea metanului poate avea loc prin mecanismul:



Este posibil ca cele două tipuri de mecanisme să coexiste, cel prin intermediari de tip enolic fiind predominant la temperaturi mai scăzute, iar cel prin intermediari de tip C(s) la temperaturi mai înalte, temperaturi care permit disocierea CO.

Hidrogenarea olefinelor

Catalizatorii activi în această reacție sunt cei pe baza de metale tranziționale îndeosebi cele din grupa a VIII-a. Activitatea acestor metale depuse pe suport de SiO₂ în reacția de hidrogenare a etilenei este prezentată în figura 3.12.

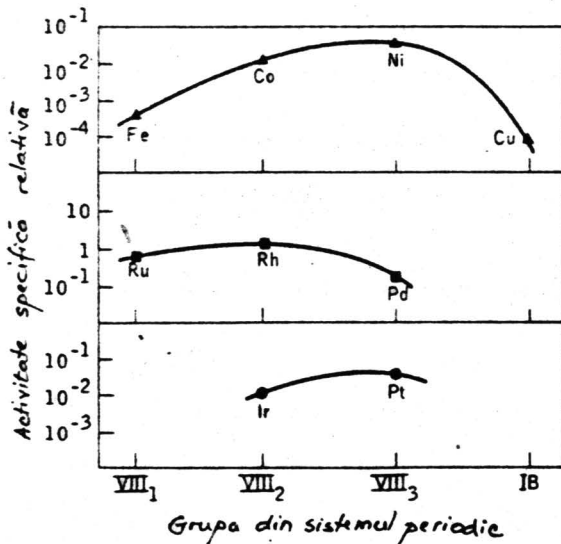


Figura 3.12. Activitatea catalitică a metalelor suportate pe SiO_2 în hidrogenarea etilenei.

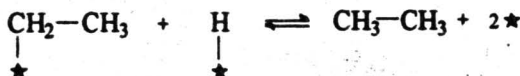
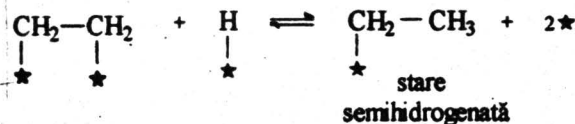
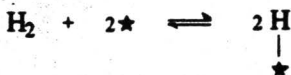
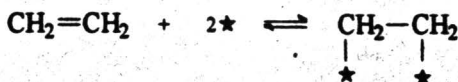
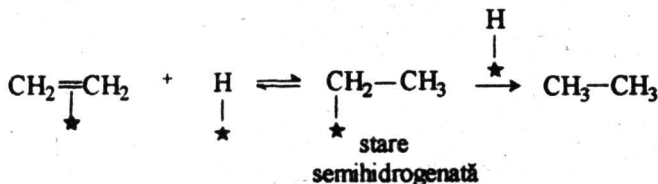
Faptul că metalele grupei a VIII-a sunt cele mai active în această reacție poate fi explicat în termenii tăriei legăturii de adsorbție a reactanților

Astfel pe metale ca Ta, Cr, Mo sau W (grupa a V-a sau a VI-a) legăturile de adsorbție între reactanți și suprafață sunt prea puternice. În consecință speciile adsorbite sunt mult prea stabile pentru ca reacția să aibă loc. În cazul metalelor din grupa I B, activitatea scăzută se datorește faptului că ele nu adsorb hidrogen.

Legăturile de tarie intermediară ale reactanților cu metalele din grupa a VIII-a corespund activității maxime.

a) Mecanismul asociativ de hidrogenare a etenei

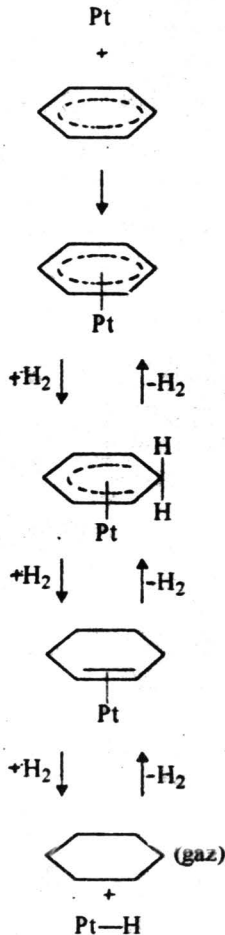
Acest mecanism presupune că adsorbția etenei are loc prin ruperea dublei legături și formarea a două legături σ cu catalizatorul. Un astfel de model de adsorbție implică respectarea principiului corespondenței geometrice în actul catalitic.

b) Mecanism prin complecși π de adsorbție

Este dificil de precizat dacă adsorbția hidrogenului se realizează la o structură π -olefinică sau dacă ea are loc la un intermediar σ -olefinic de adsorbție.

Hidrogenarea benzenului

În prezența hidrogenului benzenul adsorbit de exemplu pe Pt, suferă o serie de reacții de hidrogenare reversibile conducând în final la ciclohexan conform schemei:



Hidrogenul activ este specia atomică slab adsorbită deoarece chemosorbția benzenului pe platina saturată cu hidrogen ireversibil adsorbit nu conduce la nici o specie saturată

Cataliza pe sisteme bimetalice

O dezvoltare deosebită a capătă-o în ultimii ani cataliza pe aliaje sau sisteme multimetalice cu dispersie înaltă depuse pe suporti.

Vom discuta câteva aspecte ale acestei probleme prin examinarea exemplului de aliaj Ni-Cu în reacțiile de hidrogenoliza a etanului și dehidrogenarea ciclohexanului.

Aliajele au fost obținute în forma dispersată prin coprecipitarea carbonaților metalelor respective, urmată de calcinare și reducere cu hidrogen în sistem dinamic la temperaturi ridicate.

S-a constatat că adaosul de 5% cupru la nichel are ca efect o scădere a activității de hidrogenoliza a C_2H_6 cu trei ordine de mărime și o creștere a activității în dehidrogenarea ciclohexanului printr-un factor de 3 (fig 3.13)

Scaderea activității catalizatorului în hidrogenoliza la concentrații mici de Cu este prea rapidă pentru a putea fi explicată printr-o schimbare a "caracterului d" al legăturii metalice.

Sinfelt a explicat tendințele pentru cele două direcții în termenii tăriei legăturilor de adsorbție: hidrogenul este mult mai slab adsorbit de Cu decât de Ni. S-a presupus că adsorbția hidrocarburilor diferă în același mod.

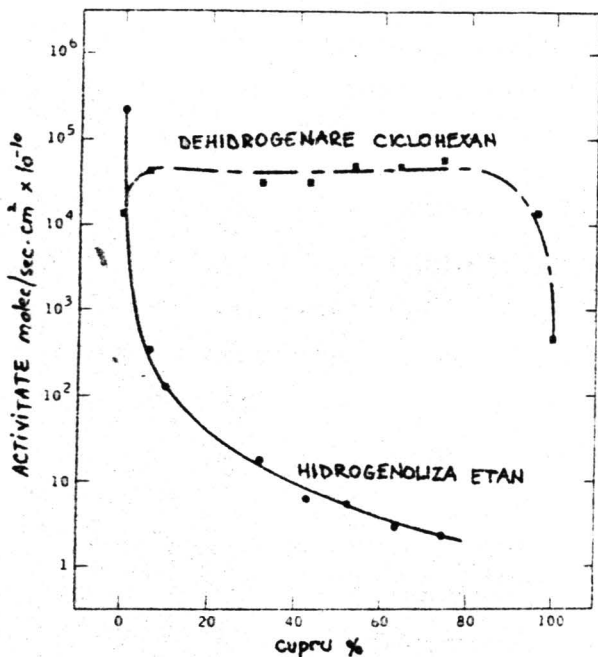
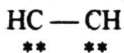


Figura 3.13. Activitatea aliajului Ni-Cu în hidrogenoliza etanului și dehidrogenarea ciclohexanului

Dacă se presupune prin analogie cu alte reacții de dehidrogenare că treapta determinantă de viteză a procesului global este desorbția produsului (benzenul), atunci adaosul de cupru va mări viteza reacției totale prin micșorarea căldurii de adsorbție a produsului de reacție.

Pe de altă parte, molecula de etan ar fi mult mai ușor disociată dacă legăturile C-Me ar fi mult mai puternice, astfel încât să slăbească legătura C-C.

Astfel, dacă complexul intermediar este alcătuit din specii C_2H_2 , după cum afirma unii autori, acesta are o structură de tipul:



Un asemenea intermediar necesită centrii de tip multiplet în care intra patru atomi.

Dacă atomii de metal activ (Ni) sunt diluați cu atomi de metal inactiv (Cu) pe suprafața, concentrația de multipleți va scade simțitor.

Nu este însă exclusă nici posibilitatea unei interacții electronice între cele două metale, adaugarea de cupru în aliajul Ni-Cu micșorând taria legăturii hidrocarbura - Me, ceea ce are ca rezultat o inhibare a ruperii legăturii C-C.

Dacă ruperea legăturii C-C este treapta determinantă de viteză, viteza reacției de hidrogenoliza scade prin adaugarea de cupru în aliaj.

Pe domeniul Ni pur la Cu pur, se modifică probabil determinanta de viteză. Pentru cupru pur este posibil ca chemosorbția C_6H_{12} să fie treapta determinantă de viteză.

Rolul suportului

Primele studii asupra catalizatorilor metalici suportați au definit suportul ca un material inert având rolul de a realiza o anumita dispersie a componentei active.

Cercetările ulterioare au evidențiat că există anumite interacții metal-suport care pot afecta într-o măsură semnificativă comportamentul catalizatorului. Astfel, activitatea, selectivitatea, și stabilitatea unui

catalizator pot fi influențate pozitiv de o alegere judicioasă a sistemului componenta activă - suport.

Natura cantitativă precisă a interacțiilor metal - suport nu este încă suficient lamurită.

Suportul poate avea un rol prin însăși contribuția sa la suprafața specifică și structura poroasă, prin conservarea sau modificarea dimensiunii cristalitelor metalice (factor geometric) prin contribuția sa la proprietățile suprafeței, adică centrul acizi sau bazici (factor de suprafață) sau printr-o interacție electronică cu metalul (factori electronici).

Geometria suportului

Este cunoscut că există întotdeauna o corelație între natura suportului și structura poroasă a catalizatorului finit cu implicații directe asupra proprietăților catalitice.

Un exemplu este prezentat pentru cazul catalizatorului de Ni / Al₂O₃ utilizat în reformarea cu abur a metanului:

Proba	Distribuția de pori (A)		Suprafața BET m ² /g	dNI	CH ₄ neconsumat
	10-300	300- 75000			
Ni / Al ₂ O ₃ -A	82	18	53,55	373,2	0,6
Ni / Al ₂ O ₃ -B	55,2	44	18,5	1372,0	2,4

De asemenea structura poroasă poate influența selectivitatea procesului (legată de accesibilitatea moleculelor reactante).

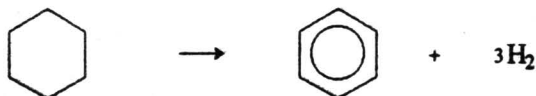
Factori de suprafață

Alegerea adecvată a suportului poate conduce la apariția unor centri acizi de o anumită tărâie necesară într-o anumită reacție.

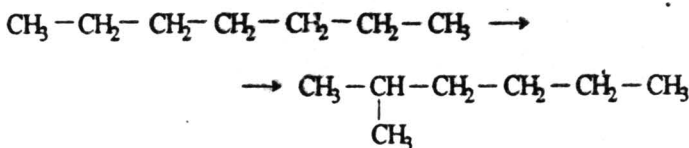
Această contribuție a suportului este evidentă în cazul catalizatorilor bifuncționali utilizați la reformarea hidrocarburilor utilizând catalizatori de Pt/Al₂O₃.

În acest caz, datorita prezenței simultane a funcțiilor de hidrogenare-dehidrogenare a metalului și centrilor de izomerizare ai aluminei, au loc următoarele reacții:

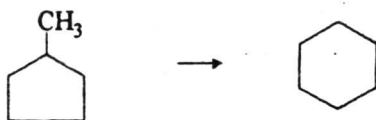
a) dehidrogenarea ciclohexanului



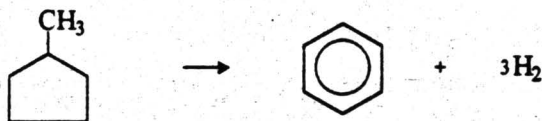
b) izomerizarea parafinelor la izoparafine



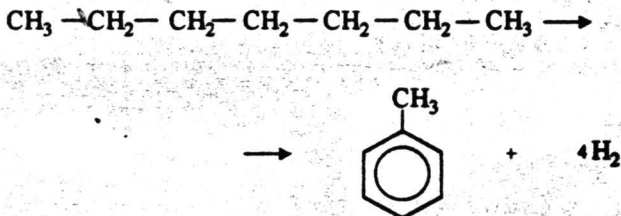
c) izomerizarea alchilciclopentanilor la ciclohexan



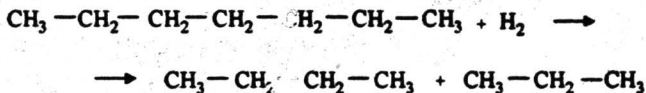
d) dehidroizomerizarea alchilciclopentanilor la aromate



e) dehidrociclizarea parafinelor la aromate



f) hidrocracarea parafinelor



Un suport prea acid ar favoriza epunerea de carbune micșorând în acest fel activitatea catalizatorului.

Interacțiuni electronice metal-suport

Este în general acceptat că activitatea unui catalizator pentru o reacție dată este legată de taria legăturilor de adsorbție a reactantului cu suprafața care, la rândul său, poate să depindă de natura suportului ca rezultat al interacțiilor electronice metal - suport. O asemenea interacție poate afecta densitatea electronică a componentei active ceea ce se reflectă în modificarea tării legăturii reactant - catalizator și implicit, a activității și selectivității catalizatorului.

Cap. 4 Structura electronică a semiconductorilor. Teoria benzilor.

4.1 Semiconductori intrinseci și extrinseci.

În cazul semiconductorilor, banda de valență este complet ocupată, iar banda de conducție este complet liberă (figura 4.1).

În cazul semiconductorilor intrinseci (Ge, Si) discontinuitatea dintre cele două benzi (banda interzisă) este mică astfel încât trecerea electronilor din banda de valență (B.V.) în banda de conducție (B.C.) necesită o energie de activare relativ scăzută (0,5-0,7 eV).

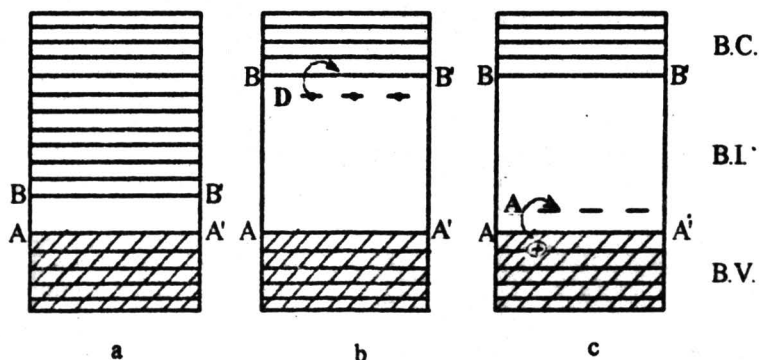


Figura 4.1. Tipuri de semiconductori: a) semiconductor intrinsec, b) semiconductor extrinsec de tip N, c) semiconductor extrinsec de tip P.

Mult mai răspândiți sunt semiconductorii extrinseci (cazurile b și c). Acestia se caracterizează printr-o bandă interzisă (B.I.) largă astfel încât dacă ar poseda o rețea cristalină perfectă s-ar comporta ca izolatori.

Structura cristalină a semiconducteurului extrinsec este perturbată fie de prezența impurităților, fie ca rezultat al abaterii compoziției cristalului de la compoziția stoechiometrică.

Defectele rețelei cristaline determină apariția în spectrul electronic al cristalului a unor nivele aditionale plasate în B.I. Acestea servesc ca un fel de trepte intermediare pe care pot fi amplasați sau de pe care se pot lua electroni.

Dacă impuritățile sunt donoare, nivelele adiționale se situează în apropierea nivelului inferior al benzii de conducție (nivelul D). Electronii de pe aceste nivele pot trece relativ ușor în B.C. devenind purtatori liberi de curent.

Impuritățile acceptoare provoacă apariția unor nivele adiționale în apropierea nivelului superior al B.V. (nivelul A). Prin trecerea electronilor din B.V. spre nivelul acceptor A apar găuri în B.V.

În semiconductorii extrinseci de tip N transportul curentului va fi realizat în principal de către electroni, în timp ce în semiconductorii de tip P de către găuri.

Cristalele semiconductoare cu exces de metal peste cantitatea stoichiometrică sau conținând drept impurități metale cu valență mai mare provoacă apariția nivelelor donoare și vor poseda deci conductibilitate de tip N.

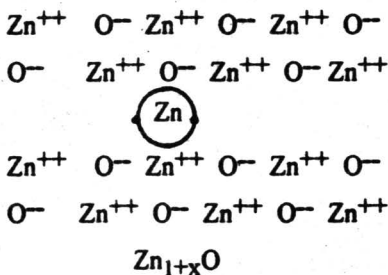
Elemente de cataliză eterogenă

Cristalele cu exces stoichiometric de metaloid sau conținând ca impurități metale cu valență inferioară (deficit de metal) provoacă apariția de nivele adiționale acceptoare în B.I. și vor poseda conductibilitate de tip P.

Împărțirea defectelor în donoare și acceptoare este în mare măsură convențională. În principiu orice defect poate deveni și donator și acceptor de electroni. Există, de asemenea, defecte care pot îndeplini ambele funcții cărora le corespund nivele adiționale atât în apropierea B.C. cât și a B.V.

Pentru teoria catalizei, este foarte important faptul că atomii sau moleculele chemosorbite pe suprafața cristalului pot fi considerate drept defecte ale rețelei provocând apariția nivelelor extrinsece donoare sau acceptoare la suprafață.

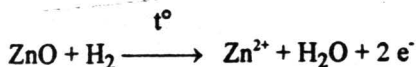
Semiconductori de tip N



Cazul ZnO Exces de metal = cation interstițial + electroni

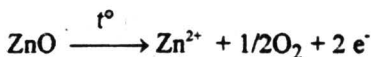
Excesul de metal poate proveni:

a) ca urmare a unui tratament de reducere :



I. Udrea

b) ca urmare a unei disociații termice :

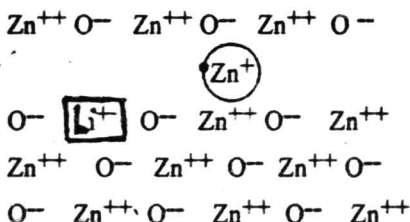
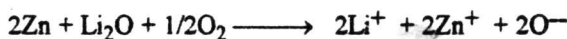


Introducerea unui oxid străin constituie un mijloc practic de a controla semiconductivitatea unui oxid. Substituirea unui cation al rețelei printr-un cation de valență inferioară trebuie să fie compensată prin oxidarea unui număr echivalent de cationi, în timp ce substituirea unui cation al rețelei printr-un cation de valență superioară trebuie să fie compensată prin reducerea unui număr echivalent de cationi

Exemple :

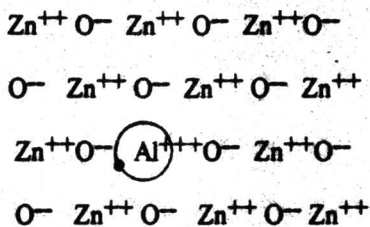
a) Fie o soluție solidă $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO}$ (cation cu valență inferioară).

Se știe că Zn^{++} nu poate fi oxidat la o valență superioară și ca atare, numai prezența unor atomi de Zn, interstitali (exces de Zn în rețea) poate compensa ionii Li^+ care substituie un cation de Zn^{++} conform reacției:



Pentru fiecare Li^+ apărut în locul Zn^{++} dispăre un electron. În consecință dispariția nivelelor donoare determină o diminuare a conductivității de tip n a ZnO.

b) - Fie o soluție solidă Al_2O_3-ZnO (cation cu valență superioară)



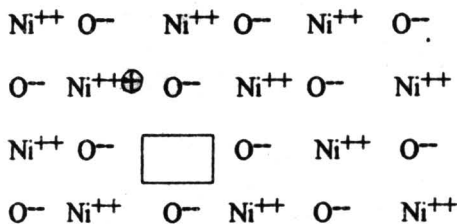
În acest caz se vede că pentru fiecare ion Al^{+++} în locul Zn^{++} trebuie să dispară o sarcină pozitivă; adică se introduce un electron în rețeaua ZnO , ceea ce conduce la apariția unui nivel donor:



Rezultatul va fi o creștere a semiconductivității de tip N a ZnO .

Semiconductori de tip P

NiO



NiO_{1+x}

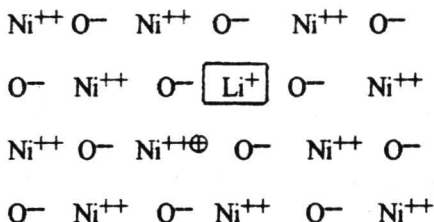
Excesul de oxigen poate proveni în urma unui tratament oxidant:



De aceea semiconductorii P se mai numesc semiconductori de oxidare.

a) Introducerea unor ioni cu valență inferioară conduce la creșterea conductivității de tip P.

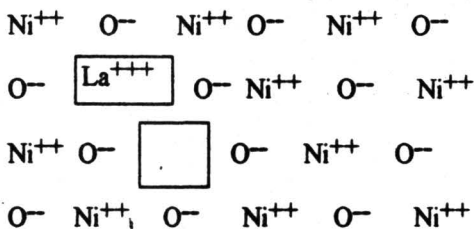
Fie soluția solidă de Li_2O în NiO :



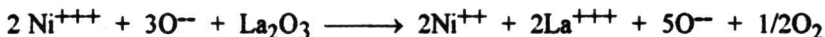
Pentru fiecare Li^+ care înlocuiește un Ni^{++} trebuie să apară un Ni^{+++} , adică un nivel acceptor localizat ceea ce antrenează o creștere a conductivității de tip P:



Anionii suplimentari pentru a conserva neutralitatea electrică trebuie să fie furnizați de o atmosferă oxidantă; cationii Li^+ vin să ocupe vacanțele prezente cationice în mod normal în NiO .

b) Introducerea de ioni cu valență superioarăFie soluția solidă a La_2O_3 în NiO 

Pentru fiecare La^{+++} care substituie un Ni^{++} , trebuie să dispară o sarcină pozitivă, ceea ce se obține reducând la starea Ni^{++} , ioni Ni^{+++} :



O parte din oxigenul în exces din NiO se degajă în stare de gaz în cursul operației; ionii La^{+++} vin să se plaseze în vacanțele cationice.

Se poate de asemenea interpreta această operație prin apariția de vacante cationice care să compenseze sarcina excedentară a La^{+++} .

Exemple de semiconductoriSemiconductori de tip N
(exces de metal) $\text{TiO}_2, \text{TiS}_2, \text{TiS}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{S}_3$ $\text{MoO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{WO}_3$ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4, \text{ZnO}, \text{CdS}, \text{AgS},$ $\text{SnO}_2, \text{PbO}_2, \text{PtO}$ Semiconductori de tip P
(deficit de metal) $\text{ZnCr}_2\text{O}_4, \text{MnO}, \text{WO}_2$ $\text{FeO}, \text{MgFe}_2\text{O}_4, \text{FeS}$ NiO, NiS $\text{CaO}, \text{Ca}_3\text{O}_4, \text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{O}$ $\text{GeO}, \text{SnS}, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Bi}_2\text{S}_3$

Studiul conductivității solidului σ în funcție de temperatură oferă informații asupra densității defectelor și poziția lor energetică.

Pentru un semiconductor normal prin electroni:

$$\sigma \approx n \cdot m$$

unde: σ - conductibilitate electrică

n - numărul de electroni în banda de conducție

m - mobilitatea electronilor

n variază cu temperatura după o lege de tip Arrhenius:

$$n = n_d \exp(-E_c/RT)$$

n_d - număr total de electroni pe nivele de impuritate

E_c - energia de activare a conducției

Ori teoria a arătat că:

$$E_c = 1/2 \Delta\varepsilon$$

unde $\Delta\varepsilon$ reprezintă distanța nivelului donor de la banda de conducție.

Se obțin astfel informații asupra densității și poziției nivelelor donoare. Dacă temperatura este suficient de ridicată, toate nivelele donoare sunt ionizate și σ devine independent de T (palier de saturație)

În practică, semiconductorii pot poseda mai multe nivele de impurități.

Astfel în ZnO, defectele fiind atomii de Zn, transferul celor doi electroni ai acestuia se realizează cu energii diferite. Diagrama $\sigma = f(1/T)$ va forma două segmente de panta E_1/R și E_2/R .

4.2. Chemosorbția pe semiconductori

4.2.1 Legături tari și legături slabe

În cazul adsorbției chimice particulele adsorbite și rețeaua adsorbentului constituie un sistem cuantomecanic unic și trebuie să fie considerat ca un tot.

Electronii rețelei cristaline devin deci participanți direcți ai proceselor chimice care se desfășoară pe suprafața cristalului și, în unele cazuri, ei pot controla procesul.

Tratând particulele adsorbite ca impurități superficiale, diferențele principale dintre acestea și defectele structurale biografice care există pe întreaga suprafață reală, se estompează. Singura diferență rezidă în faptul că particulele chemosorbite au capacitatea de a părăsi suprafața pentru a se întoarce în faza gazoasă și de a reveni pentru a se fixa pe suprafață, în timp ce defectele biografice sunt legate puternic la suprafață și nu pot schimba cu faza gazoasă.

O particulă adsorbită, considerată ca un defect structural de suprafață, poate localiza un electron liber al rețelei jucând rolul de acceptor de electroni liberi sau poate localiza o gaură liberă, jucând astfel rolul de donor.

În caz general, o particula chemosorbită pe un adsorbant dat, poate fi simultan acceptor și donor posedând afinitate atât pentru electroni liberi cât și pentru găuri libere. De asemenea sunt bine cunoscute defectele structurale care joacă ambele roluri simultan (donor și acceptor).

De exemplu așa numiții centrul F , pot captura un electron liber transformându-se într-un centru F' , provocând o schimbare de culoare în cristal. În același timp ei pot captura o gaură liberă ceea ce conduce la dispariția unui centru F , concomitent cu decolorarea cristalului.

Există două forme de chemosorbție ale particulei adsorbite.

a) **Chemosorbție slabă** pentru care particula chemosorbită C (considerată cu centrul său de adsorbție) rămâne neutră din punct de vedere electric și pentru care legătura dintre particulele care se adsorb și rețea se realizează fără participarea unui electron liber sau a unei găuri libere din rețeaua cristalină. Notăm o astfel de legătura prin CL unde L reprezintă simbolul rețelei.

b) **Chemosorbție tare** pentru care particula chemosorbită reține pe lângă ea un electron liber sau o gaură liberă din rețeaua cristalină (prezentându-se astfel ca o formație încărcată electric) și pentru care electronul liber sau gaură liberă intervin imediat în legătura de chemosorbție.

Termenii de chemosorbție slabă și tare au o semnificație convențională.

Se pot distinge două tipuri de legături tari:

a) **Legătura tare de tip n** (acceptoare) dacă un electron capturat de o particula adsorbită ia parte la legătura. Notăm această legătura cu CeL , unde eL desemnează electronul liber al rețelei.

b) **Legătura tare de tip p** (donoare) când în legătura intervine o gaură capturată de o particulă adsorbită. Notăm această legătura CpL , unde pL reprezintă gaură liberă.

Elemente de cataliză eterogenă
 poate fi pur ionică sau pur covălentă sau în caz general

Prin natura sa legătura acceptoare cât și cea donoare poate fi de tip mixt, în funcție de caracterul localizării electronului liber sau a găurii libere care este determinată de natura adsorbatului și a adsorbantului.

Diferite forme de chemosorbție pe un cristal ionic

În figura 4.2. se reprezintă schematic diferite forme de chemosorbție ale unei particule date (C) pe un cristal ionic de tip (MR) constituit din ioni M^+ și R^- .

Existența unui electron liber într-un asemenea cristal înseamnă prezența unei stări neutre M care se deplasează pe ionii M^+ ai rețelei.

Existența unei găurii libere înseamnă în acest caz prezența unei stări neutre R care migrează în rețea trecând de la un ion R^- la altul vecin.

În figura 4.2. formele a și d corespund legăturilor slabe. Care dintre cele două forme se produce în realitate, depinde de natura particulei C și de natura rețelei.

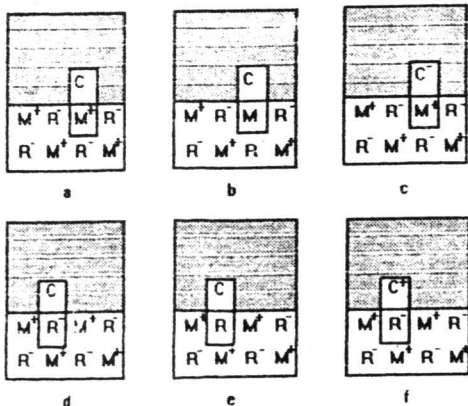


Figura 4.2. Chemosorbția unei particule C pe un cristal ionic

Cazurile b și c reprezintă legătura acceptoare tare. Ele exprima două cazuri limită: b corespunde unei legături pur homopolară și c unei legături pur ionice.

Cazurile e și f reprezintă legătura donoare tare (două cazuri limită). În realitate chemosorbția este intermediară celor trei cazuri limită.

c) Exemple

În figura 4.3: sunt reprezentate diferite forme de chemosorbție pentru atomii Na și Cl pe rețeaua NaCl

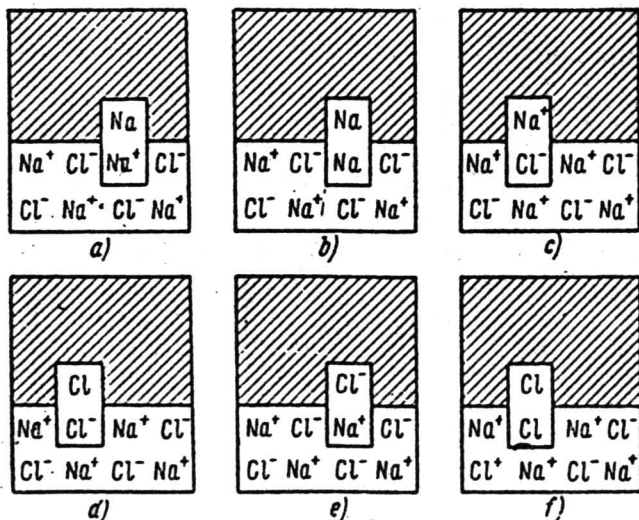


Figura 4.3. Forme de chemosorbție pentru atomii Na și Cl pe rețeaua NaCl

Figura 4.3 a corespunde legăturii slabe a atomului de Na cu rețeaua.

În acest caz legătura este asigurată de electronul de valență al atomului de Na și care prezintă o simetrie sferică în cazul atomului izolat, se gasește deformat și atras într-o anumită măsură de rețea. Este cazul legăturii printr-un electron de același tip ca acela al ionului molecular Na_2^+ .

În cazul chemosorbției slabe a atomului de Cl (fig 4.3. d) legătura este asigurată prin atracția unui electron de la ionul de Cl^- al rețelei care servește ca centru de adsorbție pentru atomul adsorbit sau, dacă se poate exprima astfel, prin atracția unei găuri de la atomul de Cl spre rețea. În acest caz avem de a face cu o legătura de același tip ca a ionului molecular Cl_2^- .

Legătura acceptoare tare a Na (fig 4.3.b) este formată pornind de la legătura slabă (fig. 4.3.a) ca rezultat al capturării și localizării unui electron liber, adică sub efectul transformării ionului Na^+ al rețelei care servește ca centru de adsorbție în atom neutru de Na. Se obține o legătura similară cu cea a moleculei Na_2 sau H_2 , cu deosebirea că în cazul nostru prin ruperea acestei legături (adică prin desorbția atomului de Na) electronul rețelei nu va rămâne pe Na^+ (pe centrul de adsorbție) ci va fi total delocalizat întorcându-se în ansamblul electronilor liberi.

Această legătură este o legătura covalentă tipică cu 2 electroni în care intervine electronul de valență al atomului de Na adsorbit și electronul rețelei cristaline împrumutat din familia electronilor liberi.

Legătura donoare tare a Na (fig. 4.3.c), derivă din legătura slabă (fig. 4.3.a) prin ionizarea atomului de Na adsorbit, adică prin trecerea electronului său de valență într-o stare liberă (ansamblul electronilor liberi în cristal se îmbogațește astfel cu un electron) sau, ceea ce înseamnă același lucru, prin capturarea unei găuri libere de către atomul de Na adsorbit. În

legătura de adsorbție este de natura pur ionică, obținându-se o quasi-moleculă de NaCl.

Legătura acceptoare tare a atomului de Cl (fig.4.3. e) se realizează pornind de la legătura slabă (fig. 4.3.d) prin implicarea unui electron liber obținându-se o quasi-moleculă de NaCl cu legătura ionică caracteristică.

Legătura donoare tare a atomului de Cl (fig. 4.3. f) se realizează pornind de la legătura slabă (fig.4.3.d) prin implicarea în legătură a unei găuri libere. Se obține o quasi-moleculă Cl₂ cu legătură covalentă tipică.

Chemosorbția moleculei de O₂ pe cristalele de ZnO și Cu₂O

Se consideră cristalele pur ionice, ceea ce este admisibil în prima aproximație.

În cristalul de ZnO, prezența unui electron liber înseamnă existența unui ion Zn⁺ printre ionii normali de Zn⁺⁺ ai rețelei. Existența unei găuri libere dovedește prezența unui ion O⁻ printre ionii O⁻.

În cristalul de Cu₂O, constituit din ioni Cu⁺ și O⁻, un electron liber corespunde la un atom neutru de cupru și o gaură liberă la un ion Cu⁺⁺.

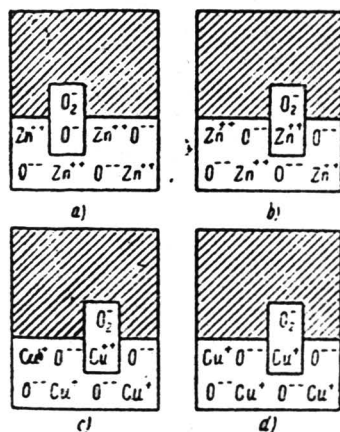


Figura 4.4. Chemosorbția O_2 pe ZnO și Cu_2O

Figura 4.4 a și c reprezintă o legătură slabă a moleculei de oxigen cu rețeaua. Ea este asigurată prin atracția unui electron de la ionul rețelei spre molecula de oxigen ca urmare a mării afinități a moleculei de oxigen pentru electroni, acesta poate fi considerat ca total atras de la rețea la moleculă.

În consecință molecula de oxigen se transformă în ion molecular O_2^- și în rețea apare o gaură localizată în apropierea ionului O_2^- . Legătura se stabilește fără participarea unui electron liber al rețelei.

Trecerea la o legătură acceptoare tare înseamnă localizarea unui electron sau, ceea ce înseamnă același lucru, delocalizarea unei găuri (fig 4.4. b și d).

Concepția privind existența unor forme diferite de chemosorbție care se diferențiază prin caracterul legăturii între particula adsorbită și rețeaua adsorbantului joacă un rol important în fizico chimia suprafeței.

Posibilitatea existenței tipurilor diferite de legătură pornind de la chemosorbție este datorată capacității particulei chemosorbite de a antrena un electron liber sau o gaură liberă din rețeaua cristalină, adică capacității particulei chemosorbite de a ceda rețelei un electron sau o gaură liberă.

Forme radicalice și forme cu valențe saturate de chemosorbție.

A - Valențe libere pe suprafața catalizatorului

În procesele catalitice la care participa particulele chemosorbite electronii și găurile libere ale unei rețele cristaline funcționează ca valențe libere capabile să rupa legăturile de valență în interiorul particulelor chemosorbite și de a se satura pe seama acestor legături.

Aceste funcțiuni ale electronilor și găurilor libere decurg din însăși noțiunea de "electron liber" sau "gaură liberă". Noi vom explica aceasta în două cazuri limită: acela al cristalului pur covalent și acela al cristalului pur ionic.

a) Cazul cristalului covalent (Germaniu). Într-un asemenea cristal fiecare atom de Ge tetravalent este înconjurat de patru vecini cu care este legat prin patru legături de valență.

La fiecare din aceste legături participă doi electroni: electronul atomului luat în considerare și cel al atomului vecin. Astfel, în rețeaua Ge, patru electroni de valență ai fiecărui atom sunt utilizați pentru a constitui legături și nu pot participa la conducție. Existența unui electron sau a unei găuri

libere în cristal înseamnă prezența printre atomii de Ge, de ioni Ge^- sau Ge^+ . Asemenea stări ionice sunt capabile să migreze în rețea trecând de la un atom de Ge la altul vecin.

Ionul Ge^- are cinci valențe. Fiind înconjurat de atomi de Ge tetravalent, el își conservă cea de a cincea valență nesaturată. Ionul de Ge^+ este trivalent astfel încât valența unuia din cei patru vecini rămâne nesaturată. Astfel electronul și gaură liberă în rețeaua de Ge pot fi considerate ca valențe libere (nesaturate) care migrează în rețea.

b) Cazul cristalului ionic Cu_2O . Într-un asemenea cristal un electron liber corespunde unei stări Cu, iar o gaură liberă unei stări Cu^{++} care se deplasează pe ionii normali Cu^+ ai rețelei.

În atomul de Cu, ionii de Cu^+ și Cu^{++} există următoarea structura electronică:

Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	Valență +1
Cu^+	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	0
Cu^{++}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$	-1

Ionul Cu^+ posedă un strat electronic complet (valența 0), atomul de cupru este caracterizat prin existența unui electron în plus (valență +1), iar ionul Cu^{++} prin lipsa unui electron în strat (valență -1). Astfel, în acest caz

electronul liber este echivalent cu o valență pozitivă nesaturată, iar gaură liberă cu o valență negativă nesaturată.

De asemenea rolul valentelor libere în cristal poate fi jucat nu numai de electronii liberi și găurile libere ci și de așa numiții "excitoni Frenkel", constituiți din atomi sau ioni ai cristalului, excitați. Se poate de exemplu considera pentru acest caz aceeași rețea a Cu_2O , în care excitonul Frenkel se prezintă ca un ion Cu^+ excitat caracterizat prin următoarea structură electronică:



care se distinge de structura normală prin trecerea unui electron din stratul 3d în stratul 4s. Astfel ionul Cu^+ excitat, își conservă sarcina sa dar câștigă o valență liberă.

Ca o regula generală, pentru a descrie procesele chimice care se desfășoară pe suprafața unui semiconductor se pot considera electronii și găurile libere ca valențe libere. Pentru aceasta trebuie să se atribuie valentelor libere ale catalizatorului următoarele proprietăți:

a) Fiecare valență liberă are o durată de viață medie, adică valențele libere sunt capabile să apară și să dispară; cristalul da continuu naștere la valențe și absoarbe continuu.

b) Valențele libere nu sunt localizate ci pot să se deplaseze liber în cristal.

c) Concentrația de echilibru a valențelor libere din cristal și de la suprafața sa depinde nu numai de natura acestuia ci și de condițiile externe: ea crește

cu temperatura și poate fi marita sau diminuată artificial sub acțiunea agenților exteriori (de exemplu introducerea impuritatilor).

d) Între interiorul și suprafața cristalului are loc un schimb continuu de valențe. Deci cristalul joacă rolul unui rezervor care absoarbe valențe libere de la suprafața și i le furnizează.

e) Într-un cristal, valențele libere pot forma perechi care se deplasează ca atare în cristal, pînă la momentul în care sunt dissociate. De exemplu, conform teoriei corpului solid, într-un cristal ionic o pereche de valențe de semn opus (electron + gaură) legate printr-o interacție coulombiana, constituie așa numitul exciton Mott.

O pereche de valențe de același semn (electron + electron) sau (gaură + gaură) legate printr-o interacție de schimb, constituie așa numitul dublon.

B. Reactivitatea particulelor chemosorbite

Diversele forme de chemosorbție se disting nu numai prin caracterul legăturii, ci și prin reactivitatea particulei chemosorbite.

Printre acestea se disting:

- forme pentru care particula chemosorbită se găsește pe suprafață sub forma de radical sau radical -ion;
- forme pentru care aceeași particula constituie cu suprafața o formațiune ale cărei valențe sunt saturate.

Evident, pentru formele radicalice de chemosorbție, particula chemosorbita posedă o reactivitate ridicată, intrând în combinație chimică

cu o alta particula chemosorbita sau cu o particula provenind din faza gazoasă. Să luam câteva exemple:

a) Chemosorbția atomului de Na

Pentru legătura slabă electronul de valență al atomului de Na rămâne necuplat și în acest caz, se poate considera valență liberă a acestui atom ca nesaturată; această forma de legătura constituie astfel o forma radicalica de chemosorbție (fig. 4.5. a).

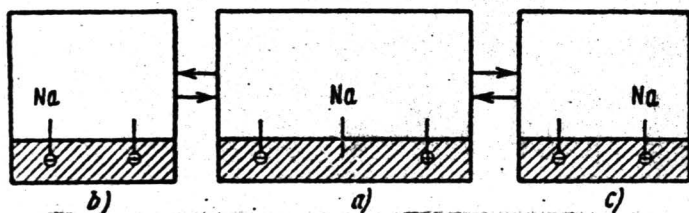


Figura 4.5 Forma radicalică și forme cu valențe saturate la chemosorbția Na pe NaCl

Trecând de la legătura slabă la legătura tare de tip n sau p, un electron liber al rețelei intervine în această legătura, se localizează și se cuplează cu electronul de valență al atomului de sodiu (fig. 4.5. b) sau respectiv o gaură liberă se recombina cu electronul de valență al atomului de Na (fig. 4.5. c).

În cele două cazuri se poate considera ca valență liberă a atomului de Na se saturează (pozitiv sau negativ) cu ajutorul valentelor superficiale.

- Saturarea reciprocă a celor două valențe de același semn (valența pozitivă a atomului de Na + valența pozitivă liberă a suprafeței) conduce la formarea unei legături homopolare (fig. 4.5. b, Na pe NaCl).

- Saturarea reciprocă a celor două valențe de semn opus (valența pozitivă a atomului de Na + valența negativă liberă pe suprafață) conduce la constituirea unei legături ionice (fig 4.5 c, Na pe NaCl). Rezultă că legăturile tari n și p reprezintă două forme de chemosorbție cu valențe saturate. (fig 4.5 b și c)

4.2.2. Disocierea unei molecule prin adsorbție

Se știe că adsorbția unei molecule poate fi însoțită în unele cazuri de disocierea moleculei.

Adsorbția care conduce la disociație necesită o anumită energie de activare, după cum a arătat Lennard - Jones pentru molecula de H_2 . În consecință molecula care se găsește în stare adsorbită diferă de cea din stare gazoasă.

Mecanismul de disociere poate să se producă în diverse moduri. Vom examina unul din mecanismele posibile, în care electronul liber al rețelei joacă un rol determinant.

Ca exemplu să considerăm ca molecula AB constituită din doi atomi monovalenți electropozitivi (cum este H_2) se apropie de suprafața unui semiconductor (în modul indicat în fig. 4.6. a). Când molecula AB se apropie de suprafață, electronul liber al rețelei se localizează din ce în ce mai aproape de punctul de pe suprafața spre care se îndreaptă molecula AB (punctul M).

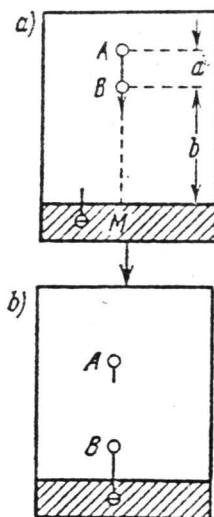


Figura 4.6. Adsorbția cu disociație pe suprafața unui semiconductor

Astfel, între atomul B și suprafața apare o legătură asigurată prin acest electron localizat și care se întărește pe măsura ce molecula AB se apropie, în timp ce legătura dintre atomii A și B se slăbește continuu.

Pe măsura ce distanța b scade, distanța a crește, astfel că numai atomul B se găsește legat cu suprafața printr-o legătură de tip n tare, în timp ce atomul A se află liber și rămâne în faza gazoasă (fig. 4.6. b) sau se leagă cu suprafața printr-o legătură slabă.

Notând cu simbolul eL - valența pozitivă liberă (electronul liber) de la suprafața catalizatorului, prin L simbolul rețelei, atunci reacția care are loc la suprafața catalizatorului se poate exprima prin ecuația:



care necesită învingerea unei anumite bariere energetice (E_a), starea instabilă ABeL corespunzând vârfului acestei bariere.

Se observă că electronul liber al rețelei se manifestă ca o valență liberă. Aceasta se deplasează în cristal provocând ruperea legăturii de valență în interiorul moleculei AB și se saturează cu ajutorul valenței eliberate.

Cristalul îndeplinește aici funcția unui radical liber și reacția poate fi descrisă ca o reacție radicalică obișnuită:



unde :

- - reprezintă valența liberă
- A - radicalul A în faza gazoasă;
- AL - atomul A legat de suprafața printr-o legătură slabă;
- BL - atomul B legat de suprafața printr-o legătură tare.

Deci, când molecula AB formată din doi atomi sau din două grupe de atomi A și B, uniți printr-o legătură simplă, se află într-o stare de legătură slabă cu suprafața cristalului, atunci, intervenția unei valențe libere a suprafeței conduce la disocierea moleculei chemosorbite în doi radicali A și B; valența unuia este eliberată și a celuilalt saturată prin valența liberă a suprafeței. Astfel, unul din produșii de disociere se găsește în stare de legătură tare și celălalt în stare de legătură slabă (•AL) sau ca radical în faza gazoasă (•A).

Legea conservării valențelor este respectată: o valență liberă de pe suprafața, este regenerată sub forma de valență liberă a radicalului format.

Exemplu : chemosorbția H_2O în care atomul H și gruparea OH sunt legate printr-o legătură simplă. La apropierea moleculei de suprafața unui cristal ionic, legătura H-OH se polarizează mai puternic și, final, în câmpul rețelei, molecula se va descompune în doi ioni, H^+ și OH^- .

Fiecare din produșii de disociație vor fi legați de suprafață printr-o legătură tare (doatoare și respectiv, acceptoare) aceste legături nefiind în mod necesar, pur ionice.

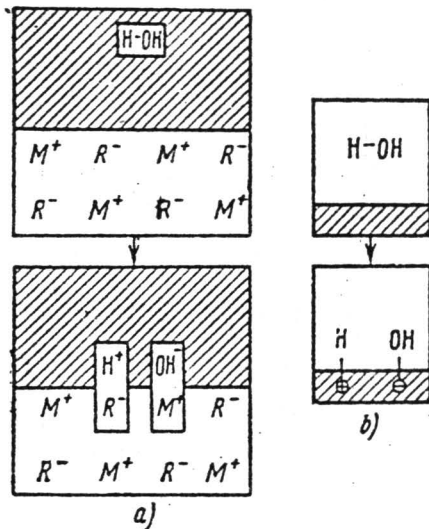


Figura 4.7. Adsorbția apei pe un cristal M^+R^-

Gradul de ionizare va fi determinat de caracterul de localizare al electronului (în jurul grupei OH) și găurii (în jurul atomului H) între particula adsorbită și centrul de adsorbție corespunzător (fig. 4.7. a).

În figura 4.7. b acest mecanism de disociere este reprezentat cu ajutorul schemelor de valență.

Nici o valență liberă a suprafeței nu intra în joc. Ruperea legăturii de valență în moleculă, se produce prin adăugarea valentelor suprafeței care iau naștere în cursul aceluiași act de adsorbție.

4.2.3. Tranziții între diferitele forme de chemosorbție.

A - Tranziții între diferite nivele energetice

După cum s-a mai arătat, diferitele forme de chemosorbție pot să se transforme unele în altele. Această înseamnă că particula chemosorbită rămânând în stare adsorbită, își poate schimba caracterul legăturii cu suprafața: ea poate să treacă dintr-o stare având un anumit tip de legătura într-o stare cu un alt tip de legătura. Aceste treceri înseamnă localizarea sau delocalizarea unui electron liber sau a unei găuri libere pe particula adsorbită (sau în vecinătatea sa).

Asemenea transformări pot fi reprezentate cu ajutorul benzilor energetice ale semiconductorului (fig. 4.8.).

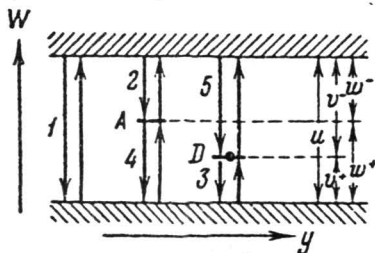


Figura 4.8. Tranziții între diferite nivele energetice

Axa Y este paralela cu suprafața semiconductorului, care este presupusă plană.

Banda de valență este separată de banda de conducție printr-o bandă interzisă de largime u . O particula care posedă o afinitate pentru electronul liber este reprezentată printr-un nivel acceptor local (A).

O particulă avînd o afinitate pentru o gaură, corespunde unui nivel donor local (D).

În caz general, cînd o particula chemosorbite formînd o legătura "slabă" cu suprafața posedă simultan o afinitate pentru electronul liber cât și pentru o gaură liberă, ea este reprezentată prin două nivele: unul acceptor și unul donor.

Poziția nivelelor A și B în banda interzisă depinde de natura rețelei și de natura particulei adsorbite C.

Între B.V. și B.C., ca și între benzile energetice și nivelele locale reprezentate în fig. 4.8., sunt posibile transformări electronice în cazul semiconductorilor și, pentru temperaturi nu prea scăzute, ele sunt de origine termică. Prin aceste transferuri, electronul poate trece în B.C sau să sară pe nivelul acceptor A sau încă să coboare pe nivelul donor D.

Apariția unui electron pe nivelul local A indică transferul particulei chemosorbite C din starea de legătura slabă în stare de legătura acceptoare tare cu suprafața.

După cum apare evidențiat în fig. 4.8., aceasta poate fi realizată în două moduri:

- a) prin căderea pe nivelul A a unui electron liber provenind din BC.

b) prin ridicarea pe nivelul A a unui electron din BV.

Cedarea unui electron de pe nivelul D, reprezintă trecerea particulei chemosorbite C dintr-o stare de legătură slabă într-o stare de legătură donoare tare. (ecuație 3).

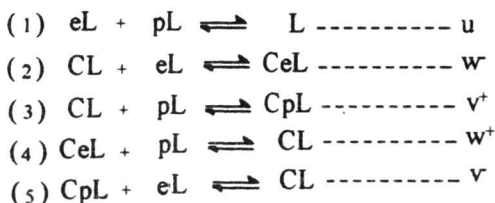
Aceasta poate fi, de asemenea, realizată în două moduri:

a) prin recombinarea unui electron aparținând nivelului D cu o gaură liberă provenind din BV;

b) prin ridicarea acestui electron din nivelul D în BC

Aceste transferuri electronice sunt reprezentate în fig. 4.8. prin săgeți verticale (transferurile 1, 2, 3, 4, 5)

Utilizând simbolurile Cl, eL, pL etc., se pot descrie de asemenea aceste transferuri (ecuațiile 1-5):



În aceste reprezentări săgețile orientate de la stânga la dreapta corespund tranzițiilor exoterme, iar cele de la dreapta la stânga tranzițiilor endoterme adică transferurile prezentate în figura 4.8. prin săgeți orientate de sus în jos și de jos în sus, respectiv. În dreapta ecuațiilor (1-5) s-au indicat energiile eliberate și consumate în timpul tranzițiilor corespunzătoare.

În figura 4.9., transferurile electronice 1-5 sunt reprezentate cu ajutorul schemelor de valență pentru care transferurile de sus în jos din figura 4.8. corespund trecerii de la stânga la dreapta în figura 4.9

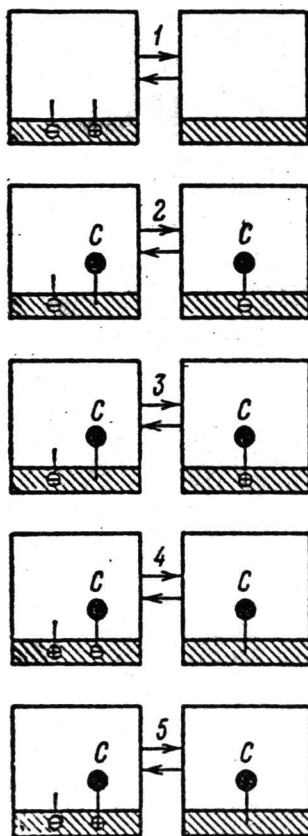


Figura 4.9. Reprezentarea transferurilor electronice dintr-un semiconductor cu ajutorul schemelor de valență

Transferul 1 se prezintă ca recombinarea unui electron și a unei găuri, adică anihilarea a două valențe libere de semn opus; transferul invers este formarea în cristal a unei perechi electron liber - gaură liberă, ceea ce înseamnă apariția a două valențe libere.

Transferurile 2, 3, 4, 5 se prezintă ca transferuri între diferitele forme de chemosorbție dintr-o stare slabă într-o stare tare de legătura cu suprafața și invers.

Trecerea unei legături slabe într-o legătura tare poate fi însoțită de dispariția unei valențe libere a catalizatorului (transferurile 2 și 3) și în acest caz, întărirea legăturii este însoțită de o scădere a energiei sistemului, probabil excitat.

Aceeași trecere poate să se realizeze fără participarea unei valențe libere, fiind asociată nu cu o dispariție, ci dimpotrivă cu apariția unei valențe libere pe suprafața catalizatorului (transferurile 4 și 5), în acest caz fiind necesară o excitare a sistemului.

Rezultă deci că participarea electronilor și găurilor unui semiconductor în procesele de chemosorbție, poate fi descrisă cu ajutorul diagramelor de energie.

B - Tranziții între diferite curbe de adsorbție

Transferurile electronice descrise în figura 4.10 corespund trecerilor sistemului prin stări caracterizate prin diferite curbe de adsorbție.

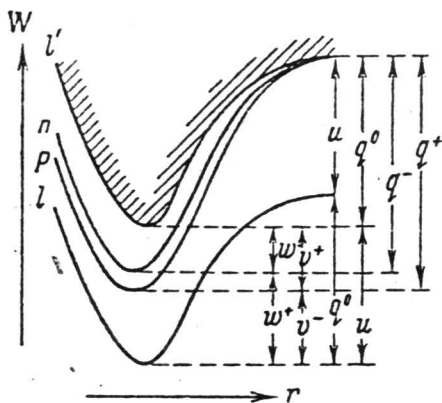


Figura 4.10. Tranziții între diferite curbe de adsorbție

Asemenea curbe exprimă variația energiei sistemului W în funcție de distanța r între o particulă C și suprafața adsorbantului în cazul în care particula C este un atom monovalent.

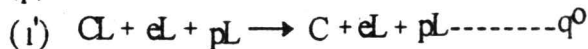
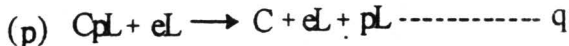
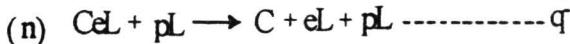
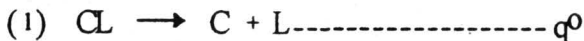
Curba (1) reprezintă curba de adsorbție pe cristalul neexcitat, adică un cristal care nu posedă electroni liberi sau găuri libere.

Curba (1') este curba (1) deplasată în sus paralel cu ea însăși la distanța U , adică ea corespunde adsorbției pe un cristal excitat, care posedă un electron liber în B.C. și o gaură liberă în B.V.

Curbele p și n sunt curbe de adsorbție corespunzând respectiv chemosorbțiilor donoare tari și acceptoare tari (curba n se poate situa atât deasupra cât și sub curba p).

Punctele de minimum ale curbelor l , n , p și l' corespund stărilor CL , $CeL+pL$, $CpL+eL$, $CL+eL+pL$. Pe figura 4.10 partea ascendentă a

curbei din partea dreaptă reprezintă desorbția atomului C și acest proces de desorbție poate fi descris pentru stările l, n, p, l' prin următoarele ecuații:



În dreapta ecuațiilor sunt indicate energiile absorbite (consumate) în diferite procese de tranziție:

$$q^+ = q^0 + v^+$$

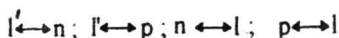
$$q^- = q^0 + w^-$$

În toate cazurile considerate produsul de desorbție este particula neutră C.

Pe măsura ce r crește și particula C se îndepartează de suprafața, nivelul A (fig.4.8.) este deplasat spre banda de conducție și la limita (pentru $r = \infty$) el este atras în interiorul acestei benzi. Similar, nivelul D, (fig. 4.8.), coboară spre B.V. și pentru $r = \infty$ el este atras în această bandă.

Această înseamnă că pe măsura ce r crește, electronul localizat pe nivelul acceptor A (realizând o legătura n) și gaura localizată pe un nivel donor D (participând la o legătură p) se delocalizează și la limita (pentru $r = \infty$) se găsește revenit respectiv în B.C. și în B.V., adică în colectivitatea electronilor și găurilor libere.

Între stările l, n, p și l' (fig. 3.7.) sunt posibile tranzițiile :



Aceste reacții de transfer de electroni sunt caracterizate prin călduri de același ordin de mărime ca și căldurile de adsorbție și, în consecință, când se studiază procesele de chemosorbție nu se pot ignora reacțiile de transfer de electroni care se desfășoară paralel cu reacțiile de adsorbție și desorbție.

C - Echilibre între diverse forme de chemosorbție

Să considerăm cazul în care tranzițiile electronice în sens direct și invers sunt în echilibru (cazul în care echilibrul electronic este stabilit pe suprafață). Vom admite că aceeași particulă chemosorbită posedă simultan afinitate pentru electron și gaură. În acest caz, o parte determinată din numărul nivelelor acceptoare A vor fi ocupate cu electroni și o parte din numărul total de nivele donoare D vor fi eliberate de electronii săi, adică din numărul total N de particule de un tip dat, chemosorbite pe unitatea de suprafață, o parte determinată din aceste particule se va găsi în stare de legătura "slaba", donoare "tare" și acceptoare "tare" cu suprafața. Reprezentăm respectiv N^0 , N^+ și N^- numărul particulelor de la suprafața care se găsesc în fiecare din aceste stări și introducem noțiunile:

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N}; \quad \eta^+ = \frac{N^+}{N}; \quad \eta^- = \frac{N^-}{N}$$

unde evident:

$$\eta^0 + \eta^+ + \eta^- = 1$$

Marimile η^0 , η^+ și η^- caracterizează echilibrul între diversele forme chemosorbite, sau altfel spus probabilitatea ca o particulă chemosorbită să se găsească într-o stare sau în alta (care se caracterizează printr-un tip de legătura sau altul) sau, încă, media duratei relative de existență a unei particule chemosorbite în fiecare din aceste stări.

Conform statisticii Fermi:

$$\frac{N^+}{N^0 + N^+} = \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon_s^+ - V^+) / KT]}$$

$$\frac{N^-}{N^0 + N^-} = \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon_s^- - w^-) / KT]}$$

unde ϵ_s^+ și ϵ_s^- reprezintă distanțele nivelului Fermi ϵ_s (nivelul potențialului electrochimic) de la B.V. și B.C., respectiv.

De aici:

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + \exp[(v^+ - \epsilon_s^+) / KT] + \exp[(w^- - \epsilon_s^-) / KT]}$$

$$\eta^+ = \frac{\exp[(v^+ - \epsilon_s^+) / KT]}{1 + \exp[(v^+ - \epsilon_s^+) / KT] + \exp[(w^- - \epsilon_s^-) / KT]}$$

$$\exp [(w^- - \varepsilon_s^-) / KT]$$

$$\eta^- = \frac{\exp [(w^- - \varepsilon_s^-) / KT]}{1 + \exp [(v^+ - \varepsilon_s^+) / KT] + \exp [(w^- - \varepsilon_s^-) / KT]}$$

Sensul adoptat pentru fiecare simbol reiese clar din fig. 4.11. a), unde $\varepsilon_s^+ + \varepsilon_s^- = U$

Variația η^0, η^-, η^+ cu ε_s^+ este reprezentată schematic în fig. 4.11. b). Se observă că deplasând nivelul Fermi de jos în sus (altfel spus, măsura în care se depărtează de B.V. și se apropie de B.C.) mărimea η^+ se diminuează, iar η^- crește monoton, adică proporția de particule legate de suprafață printr-o legătura acceptoare crește și ca aceea a particulelor fixate printr-o legătura donoare se diminuează.

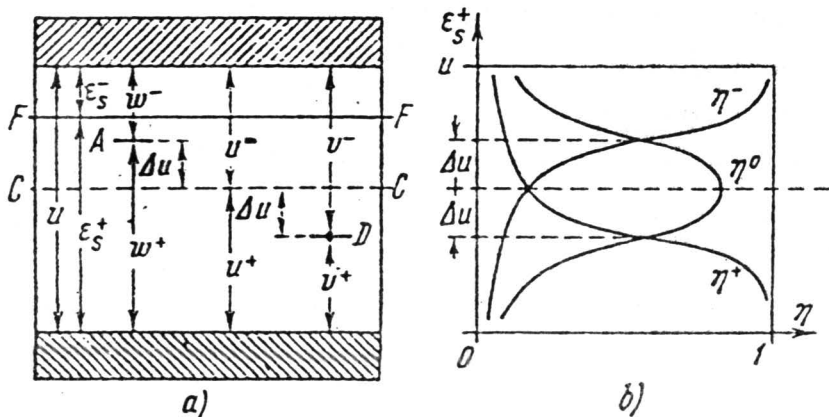


Figura 4.11. Echilibre între diverse forme de chemosorbție

În ceea ce privește mărimea η^0 care caracterizează concentrația relativă în forma "slabă" de chemosorbție, se vede că ea trece printr-un maximum când nivelul Fermi se deplasează monoton.

Dacă nivelul D se găsește suficient de departat sub nivelul Fermi (FF), astfel încât:

$$\exp [(w^- - \varepsilon_s^-) / KT] \gg \exp [(v^+ - \varepsilon_s^+) / KT]$$

atunci :

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + \exp [(w^- - \varepsilon_s^-) / KT]}$$

$$\eta^- = \frac{1}{1 + \exp [(\varepsilon_s^- - w^-) / KT]}$$

În acest caz, $\eta^- \gg \eta^+$, adică practic toate particulele chemosorbite joacă rol de acceptor.

Dacă nivelul A este suficient de ridicat deasupra nivelului Fermi (FF), astfel încât :

$$\exp [(v^+ - \varepsilon_s^+) / KT] \gg \exp [(w^- - \varepsilon_s^-) / KT]$$

atunci:

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + \exp [(v^+ - \varepsilon_s^+) / KT]}$$

$$\eta^+ = \frac{1}{1 + \exp [(\varepsilon_s^+ - v^+) / KT]}$$

În acest caz $\eta^+ \gg \eta^-$, adică toate particulele chemosorbite joacă rol de donori.

Din cele expuse rezultă că, atunci când echilibrul electronic este stabilit, proporția relativă a diferitelor forme de chemosorbție pe suprafață și deci reactivitatea particulelor chemosorbite sunt determinate în mod univoc de poziția nivelului Fermi. Astfel prin deplasarea nivelului Fermi, o forma chemosorbita neutră se poate transforma într-o forma încărcată electric și invers.

4.3. Rolul nivelului Fermi în cataliză. Reacții acceptoare și donoare.

Particulele unei specii date chemosorbite pe suprafața unui catalizator nu participa toate la reacție, ci numai o parte determinată a acestora care se găsesc în stare activă.

Deci, printre diferitele forme chemosorbite prezente, trebuie să se distingă forme active și forme inactive (sau mai puțin active) pentru o reacție dată. Viteza de reacție pentru un grad de acoperire dat, toate celelalte condiții fiind constante, va fi determinată de concentrația formelor active de la suprafață.

Astfel, în expresia vitezei de reacție, g, trebuie să se introducă marimile η^0 , η^+ , η^- care reprezintă proporțiile relative ale diverselor forme de chemosorbție.

După cum s-a mai arătat, atunci când echilibrul electronic este atins, mărimile η^0 , η^+ , η^- depind de poziția nivelului Fermi, caracterizată prin distanța ϵ_s între nivelul Fermi și limita inferioară a B.C. în planul suprafeței.

Deci g depinde de ϵ_s :

$$g = g(\epsilon_s)$$

Vom mai vedea că viteza de reacție (și deci activitatea catalitică a unui semiconductor într-o reacție dată) este condiționată de poziția nivelului Fermi la suprafața sa.

Luând în considerare funcția de mai sus se disting două clase de reacții:

a) Reacții acceptoare sau reacții de tip n, pentru care :

$$\frac{\delta g}{\delta \epsilon_s} < 0$$

Aceste reacții sunt cu atât mai rapide cu cât N_F este mai ridicat (toate celelalte condiții fiind constante), adică ϵ_s este mic și ele sunt accelerate prin electroni.

b) Reacții donoare sau de tip p, pentru care :

$$\frac{\delta g}{\delta \epsilon_s} > 0$$

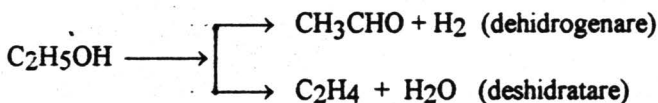
Această clasă aparține reacțiilor a căror viteză este cu atât mai mare cu cât N_F este mai coborât, adică ϵ_s este mare. Aceste reacții sunt accelerate de către găuri.

Apartenența unei reacții tipului donor sau acceptor este determinată în primul rând de mecanismul său. Una și aceeași reacție poate să se

desfășoare prin mecanisme diferite și deci poate să se dovedească fie acceptoare fie donoare (de exemplu descompunerea C_2H_5OH).

De asemenea, pentru un mecanism dat, o reacție poate fi acceptoare pentru anumite valori ale lui ϵ_s și donoare pentru altele. Adică, ea poate fi donoare sau acceptoare în funcție de poziția N_F la suprafața catalizatorului semiconductor (ca de exemplu oxidarea CO).

Descompunerea C_2H_5OH , poate fi orientată în două direcții:



Mecanismele corespunzătoare sunt prezentate în fig.4.12. a, b.

În ambele cazuri reacția se efectuează în trei etape :

- adsorbția moleculei de C_2H_5OH
- reacția de suprafață
- desorbția produșilor.

Orientarea reacției spre dehidrogenare sau deshidratare este determinată de primul stadiu și depinde de legătura care este ruptă în timpul adsorbției: fie legătura O-H (fig. 4.12. a), fie legătura C-OH (fig.4.12. b) ceea ce, la rândul său, depinde de natura catalizatorului.

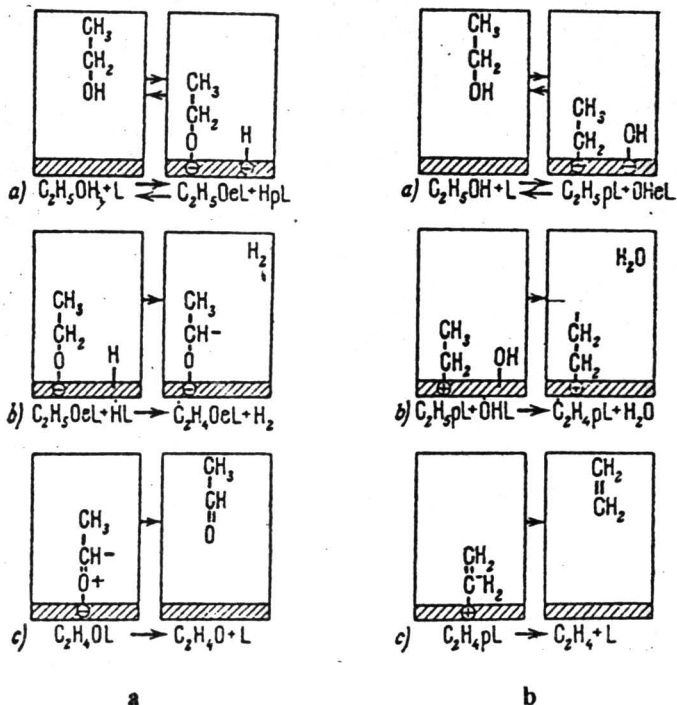


Figura 4.12. Mecanismele de descompunere a C_2H_5OH :
 a) dehidrogenare; b) deshidratare

În general, pe un același catalizator pot avea loc ambele procese și activitatea catalizatorului într-o direcție sau alta, va fi funcție de poziția nivelului Fermi.

Neglijând adsorbția produșilor de reacție și formarea produșilor secundari care pot apare în aceste reacții, considerând că gradul de acoperire al

suprafeței de moleculele de alcool este suficient de mic și notând pentru simplificare:

$$A = \text{CH}_3\text{CHO}; E = \text{C}_2\text{H}_4; R = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}; Q = \text{CH}_3\text{CH}_2.$$

vom avea pentru dehidrogenare:

$$\frac{dN_R}{dt} = \alpha P - \beta_1 N^+ R N H - \gamma_1 N^- R N H^0$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \gamma_1 N^- R N H^0 - \delta_1 N_A^0$$

În condițiile de echilibru, adică pentru:

$$\frac{dN_R}{dt} = \frac{dN_A}{dt} = 0,$$

se obține:

$$\alpha P = \beta_1 N^+ R N H + \gamma_1 N^- R N H^0$$

$$\gamma_1 N^- R N H^0 = \delta_1 N_A^0 = g_A$$

unde g_A este viteza de reacție (aparitia acetaldehidei în faza gazoasă); iar P presiunea alcoolului.

Pentru deshidratare:

$$\frac{dN_Q}{dt} = \alpha P - \beta_2 N^+ Q N O H - \gamma_2 N^+ Q N O H^0$$

$$\frac{dNE}{dt} = \gamma_2 N Q N_{OH}^+{}^0 - \delta_2 N E^0$$

La echilibru:

$$\alpha P = \beta_2 N Q N_{OH}^+{}^- + \gamma_2 N Q N_{OH}^+{}^0$$

$$\gamma_2 N Q N_{OH}^+{}^0 = \delta_2 N E^0 = g_E$$

unde g_E este viteza de reacție (viteza de desorbție a etilenei).

Luând în considerare că:

$$\eta^0 = \frac{N_0}{N}, \quad \eta^+ = \frac{N^+}{N}, \quad \eta^- = \frac{N^-}{N}$$

se obține pentru dehidrogenare

$$g_A = \frac{\alpha P}{1 + \beta_1 \eta_H^+ / \gamma_1 \eta_H^0}$$

sau:

$$g_A = \alpha \frac{\gamma_1}{\beta_1} \frac{\eta_H^0}{\eta_H^+} P \quad \text{dacă} \quad \frac{\eta_H^0}{\eta_H^+} \ll \frac{\beta_1}{\gamma_1}$$

$$g_A = \alpha P$$

$$\text{dacă } \frac{\eta^{\circ}_{\text{H}}}{\eta^+_{\text{H}}} \gg \frac{\beta_1}{\gamma_1}$$

Analog pentru deshidratare:

$$g_E = \frac{\alpha P}{1 + \beta_2 \eta^-_{\text{OH}} / \gamma_2 \eta^{\circ}_{\text{OH}}}$$

sau:

$$g_E = \alpha \frac{\gamma_2}{\beta_2} \frac{\eta^{\circ}_{\text{OH}}}{\eta^-_{\text{OH}}} P \quad \text{dacă } \frac{\eta^{\circ}_{\text{OH}}}{\eta^-_{\text{OH}}} \ll \frac{\beta_2}{\gamma_2}$$

$$g_E = \alpha P$$

$$\text{dacă } \frac{\eta^{\circ}_{\text{OH}}}{\eta^-_{\text{OH}}} \gg \frac{\beta_2}{\gamma_2}$$

Deoarece:

$$\frac{\eta^{\circ}_{\text{H}}}{\eta^+_{\text{H}}} = \exp\left(-\frac{\epsilon_s^+ - V^+_{\text{H}}}{KT}\right)$$

și:

$$\frac{\eta^{\circ}_{\text{OH}}}{\eta^-_{\text{OH}}} = \exp\left(-\frac{\epsilon_s^- - W^-_{\text{OH}}}{KT}\right)$$

atunci în cele două cazuri (dehidrogenare și deshidratare) se obține, respectiv:

$$g_A = K' \cdot \exp\left(-\frac{E' - \epsilon_s^+}{KT}\right) P$$

$$g_E = K'' \cdot \exp\left(-\frac{E'' - \epsilon_S^-}{KT}\right) P$$

Rezultă că poziția nivelului Fermi, ϵ_S^+ (sau $\epsilon_S^- = u - \epsilon_S^+$) intervine în energiile de activare ale dehidrogenării și deshidratării cu semn opus.

În cazurile în care $g_A = \alpha P$ și $g_E = \alpha P$, viteza de reacție (g_A sau g_E) nu este deloc afectată de poziția nivelului Fermi.

Variația vitezelor de reacție g_A și g_E cu poziția nivelului Fermi pe întreg intervalul de variație al ϵ_S^+ este reprezentată schematic în fig. 4.13. a și b:

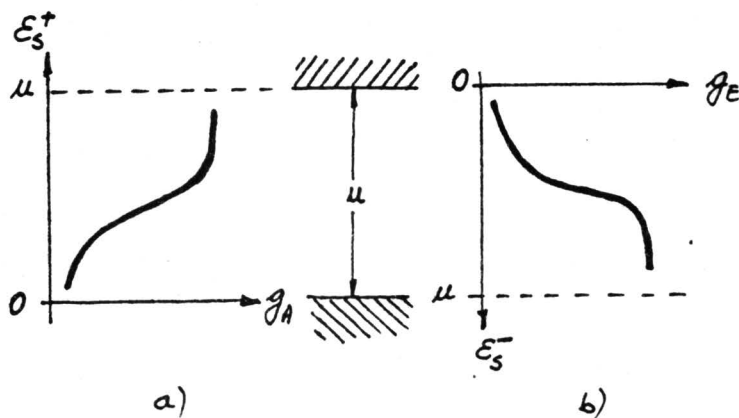


Figura 4.13. Influența poziției nivelului Fermi asupra vitezei de reacție a) pentru dehidrogenare; b) pentru deshidratare

Se observă că pe măsura ce nivelul Fermi se deplasează în sus (fig. 4.13 a) reacția de dehidrogenare este accelerată (g_A crește) în timp ce reacția de deshidratare (fig.4.13. b) va fi frânată. Invers, scăderea nivelului Fermi frânează dehidrogenarea (g_A scade) și accelerează deshidratarea (g_E crește).

Astfel, dehidrogenarea aparține clasei de reacții acceptoare, iar deshidratarea clasei de reacții donoare.

Aceste rezultate sugerează metoda prin care se poate dirija selectivitatea procesului: factorii, care coboară poziția nivelului Fermi (de exemplu impuritățile acceptoare introduse în cristal) trebuie să inhibe reacția de dehidrogenare și să favorizeze reacția de deshidratare.

Factorii care deplasează nivelul Fermi spre B.C. (de exemplu impuritățile donoare) acționează în sens invers.

4.4 Promotori și otravuri

Introducând la suprafața sau în interiorul unui semiconductor o impuritate de natura dată și de concentrație dată, se poate acționa într-o anumită măsură asupra poziției nivelului Fermi de la suprafața cristalului. În consecință, introducerea unei impurități într-un semiconductor poate determina o accelerare sau o micșorare a vitezei de reacție prin reglarea concentrației de electroni sau de găuri de la suprafața solidului.

Prin termenul de "impuritate" nu trebuie să se înțeleagă neapărat atomi străini încorporați în rețea. Această noțiune are, conform teoriei electronice a catalizei, un sens mai larg. Particulele chemosorbite de reactanți sau de produși ai reacției pot juca de asemenea rol de impuritate de suprafață. În cursul reacției însăși, acumularea de produși la suprafața poate micșora sau mări activitatea catalitică.

Se disting două tipuri de impurități: impurități acceptoare și impurități donoare, jucând rol de centri de localizare respectiv pentru electroni liberi și pentru găuri libere ale rețelei.

Impuritățile acceptoare deplasează N_F în jos, iar cele donoare în sus.

Pentru un grad de acoperire dat al suprafeței, avem:

$$\epsilon_s = \epsilon_s(T, Z)$$

unde Z reprezintă concentrația (superficială sau internă) a impurităților de specie dată.

Întotdeauna, vor exista relațiile:

- pentru o impuritate donoare :

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial Z} \leq 0$$

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \geq 0$$

- pentru o impuritate acceptoare :

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial Z} \geq 0$$

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \leq 0$$

La rândul sau viteza de reacție depinde de T și ϵ_s :

$$g = g(T, \epsilon_s)$$

Prin definiție avem:

- pentru o reacție de tip donor :

$$\frac{\partial g}{\partial \epsilon_s} > 0$$

- pentru o reacție de tip acceptor

$$\frac{\partial g}{\partial \epsilon_s} < 0$$

O impuritate va fi:

a) Promotor dacă :

$$\frac{\partial g}{\partial Z} = \left(\frac{\partial g}{\partial \epsilon_s} \right) \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial Z} \right) > 0$$

b) Otravă dacă:

$$\frac{\partial g}{\partial Z} = \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial Z} \right) < 0$$

Din aceste relații se observă că reacțiile acceptoare sunt accelerate de o impuritate donoare și frânate de o impuritate acceptoare; pentru reacțiile donoare invers.

Astfel o aceeași impuritate în același catalizator poate servi ca promotor în raport cu o reacție și ca otrava în raport cu alta.

Dacă o reacție se compune din două sau mai multe etape succesive dintre care una este de tip donator și alta acceptor, pe măsura ce crește proporția de impuritate (Z crește) adică pentru o deplasare monotona a N_F , rolul de etapă determinanta poate fi transmis de la o etapă, de exemplu donoare, la alta de exemplu acceptoare.

În fig. 4.14. în care se reprezintă relația dintre viteza de reacție și poziția N_F , ε_s , se poate, pentru o reacție în două etape ca viteza de reacție, g , să fie deplasată ca urmare a îmbogățirii cristalului în impuritate, dintr-un punct A situat pe ramura superioară a curbei în punctul B situat pe ramura sa inferioară.

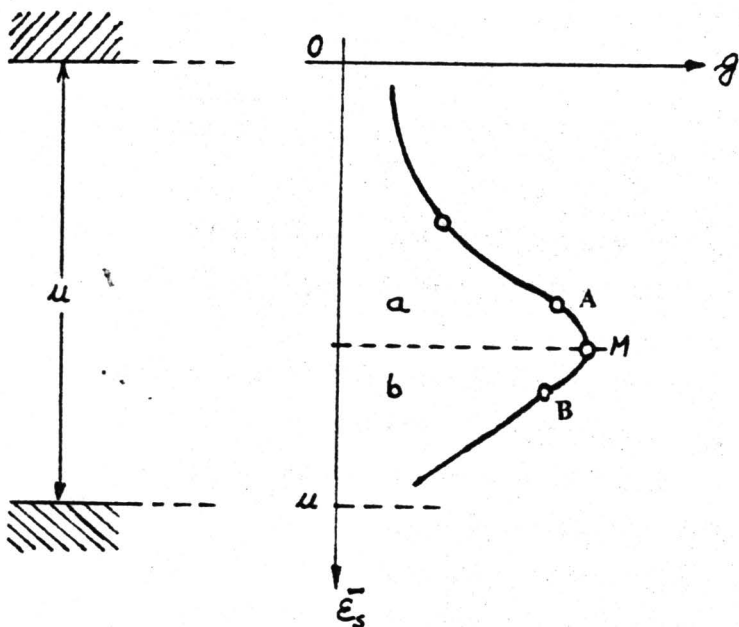


Figura 4.14. Variația vitezei de reacție cu concentrația de impuritate

În punctele A și B derivata $\partial g / \partial \epsilon_s$ are semne diferite, iar derivata $\partial \epsilon_s / \partial z$ (pentru o impuritate de natura dată) același semn.

În consecință se vede că o impuritate acționează pentru o anumită concentrație ca promotor într-o reacție dată și ca otrava în raport cu aceeași reacție pentru o alta concentrație.

De asemenea, viteza de reacție, g , variază cu temperatura.

În fig. 4.15. se reprezintă schematic sistemul de curbe $g = g(\epsilon_s)$ corespunzând la diferite temperaturi T .

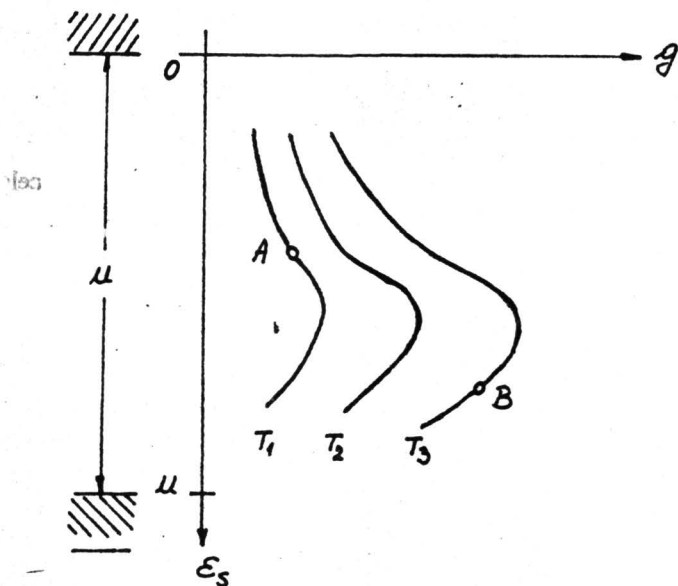


Figura 4.15. Variația vitezei de reacție cu temperatura

Pentru T dat și Z variabil, g se deplasează pe aceeași curbă, în timp ce pentru Z dat și T variabil se trece de la o curbă la alta. Astfel, ca urmare a variației temperaturii (pentru $Z = ct$) se poate trece din punctul A în B și invers și deci, o impuritate de concentrație dată care joacă rol de promotor la o anumită temperatura poate acționa ca otrăvă la altă temperatură.

Din cele prezentate rezultă că noțiunea de promotor și de otrăvă își pierd caracterul lor universal astfel încât acești termeni trebuiesc înlocuiți cu noțiunea mai generală de "modificator".

Pe de alta parte, reglând proporția de impuritate într-un semiconductor se poate acționa nu numai asupra activității ci și selectivității catalizatorilor. Astfel, dacă o reacție se desfășoară în două direcții paralele dintre care una de tip donor și alta acceptor, prin deplasarea monotona a nivelului Fermi și variația monotona a lui Z , una din direcțiile de reacție va fi accelerată și alta frânată.

Cap. 5. Structura și activitatea catalitică a izolanților

Oxizii izolanți cei mai utilizați în cataliza formează faze amorfe (geluri) sau micro-cristaline, a căror caracteristică principală este absența sarcinilor (electronilor sau găurilor) libere în masă.

Astfel, o serie de oxizi ca: Al_2O_3 , SiO_2 , ThO_2 etc. sau amestecuri binare de oxizi de tipul $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ etc., s-au dovedit activi în reacțiile de tip heterolitic (deshidratare, hidratare, izomerizare, cracare, alchilare, polimerizare).

Proprietățile catalitice ale acestor oxizi au fost atribuite existenței pe suprafața lor a centrilor acizi. Astăzi este acceptată, în general, existența a două tipuri de centri acizi:

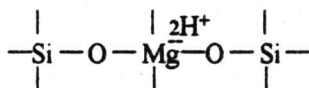
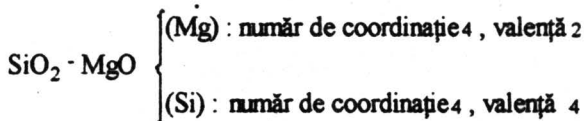
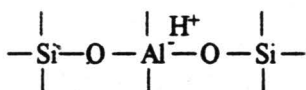
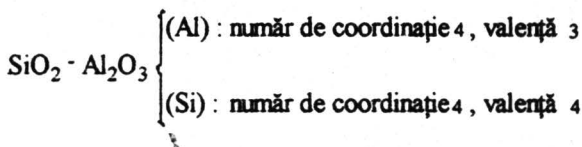
- a) centri de tip Brönsted (sursă de protoni);
- b) centri de tip Lewis (acceptori de electroni).

Centri acizi de tip Brönsted

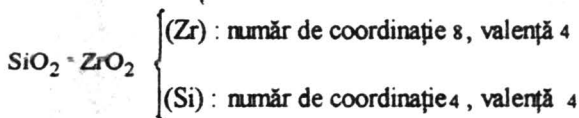
Cauzele care determină apariția centrilor de tip Brönsted sunt de ordin structural și se datoresc introducerii într-un oxid a unui alt oxid ai căror cationi se diferențiază ca valență sau număr de coordinație.

Se deosebesc astfel trei cazuri:

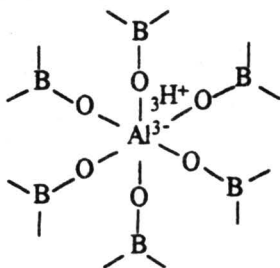
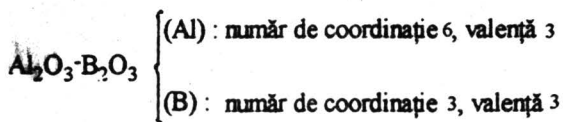
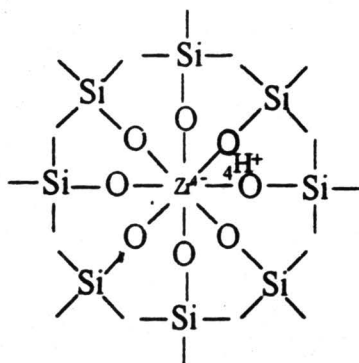
I. - Cationi cu coordinație identică, dar cu valență diferită:



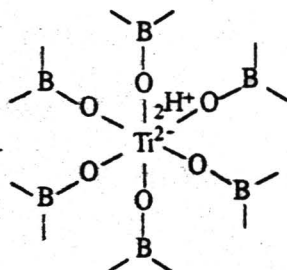
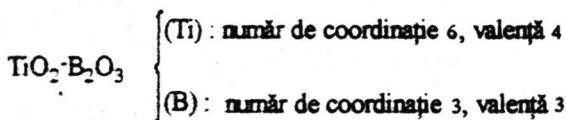
II. - Cationi cu coordinație diferită, dar cu valență identică



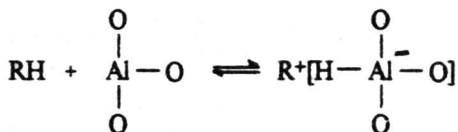
Elemente de cataliză eterogenă



III. - Cationi cu valență și coordinație diferită:



b) **Centri acizi de tip Lewis** (acceptori de electroni) apar ca rezultat al eliminării apei prin descompunerea termică a hidroxizilor corespunzători sub forma de cationi "descoperiți", care tind să-și completeze sfera de coordinație prin adsorbția moleculelor donoare de electroni, dând naștere unui ion de carboniu:



În ceea ce privește însă natura centrilor acizi și mai ales a celor de tip Bronsted pe suprafața oxizilor simpli, există numeroase controverse.

De exemplu, natura acidității aluminei, un catalizator activ într-o serie de reacții ca cele de deshidratare, izomerizare (la temperaturi relativ joase) sau cracare (la temperaturi relativ înalte) nu este pe deplin clarificată. Deși majoritatea cercetătorilor înclină în favoarea acidității Lewis, există însă diferite ipoteze privind crearea acidității Bronsted pe alumina, pe care o leaga de prezența grupărilor OH de suprafață, lucru pus în evidență de mai mulți cercetători.

Astfel, Peri, pe baza unor studii în IR efectuate asupra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dă un model statistic pentru suprafața acesteia, stabilind existența a cinci tipuri de grupări OH, pe care le clasifică după numărul de oxigeni adiacenți (0-4 atomi de oxigen). Cu această ocazie, el prezintă și un mecanism de formare a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prin eliminarea treptată a apei de pe o suprafața ideală total hidroxilată. Conform acestui mecanism, îndepărtarea grupărilor OH are loc fără ca ordinea locală în rețeaua reziduală a oxidului să fie perturbată, adică fără să se formeze defecte, până la îndepărtarea unei cantități de 67% din stratul original. Deshidratarea peste această limită are ca rezultat crearea de defecte la suprafață, respectiv apariția a cinci tipuri de grupări OH superficiale (fig. 5.1.)

Aceste grupări se deosebesc prin configurația vecinătății lor imediate. De asemenea, ele diferă prin densitatea locală de sarcină, tipul A fiind cel mai electronegativ (având 4 ioni de oxigen în imediată vecinătate), tipul C cel mai electropozitiv (4 valențe în vecinătate), iar tipul B aproximativ neutru.

Celor cinci tipuri de grupări OH le corespunde o bandă caracteristică în spectrul IR (în domeniul $3700 - 3800 \text{ cm}^{-1}$).

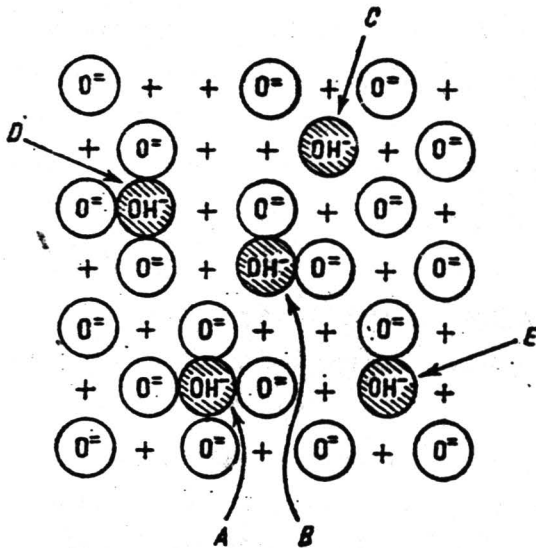
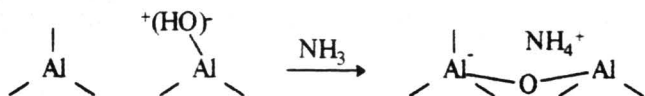


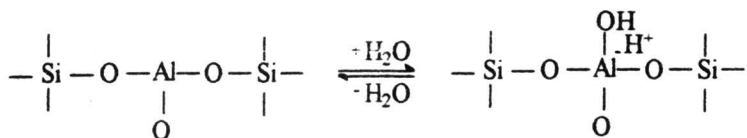
Fig. 5.1. Tipuri de ioni OH^- pe suprafața Al_2O_3 după Peri.

Rezultatele lui Peri au fost confirmate ulterior de studiile lui Pohl și Ribentisch, care în plus, au precizat natura tipului special de OH răspunzător de aciditatea Brönsted. Astfel, în urma studiilor în IR asupra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ efectuate în diverse condiții (deshidratare, hidratare, adsorbție de amoniac) ei au găsit trei frecvențe caracteristice pentru trei tipuri de grupări OH superficiale provenite prin adsorbția apei. Din faptul că numărul grupărilor OH (calculate din coeficientul de extincție al benzilor respective) corespunzătoare celei mai înalte frecvențe (3785 cm^{-1}) este foarte apropiat de numărul de centri care adsorb NH_3 sub forma NH_4^+ (identificat în

spectrul IR) aceiași autori au tras concluzia ca protonul acestui tip de OH joacă rolul de acid Bronsted:



Cercetările recente asupra acidității catalizatorilor oxizi au evidențiat faptul că modelele de suprafață care reprezintă centri Bronsted și, respectiv, centri Lewis nu trebuie imaginat ca structuri precis localizate ci, dimpotrivă, ele trebuie privite ca structuri de suprafață caracterizate printr-o mobilitate apreciabilă. De altfel, majoritatea dovezilor experimentale atestă posibilitatea de rehidratare a centrilor Lewis formați la deshidratare.



În general, se consideră că aciditatea protonică (Brønsted) este predominantă la temperaturi joase, iar cea neprotonică (Lewis) la temperaturi ridicate.

Relații între aciditate și activitate.

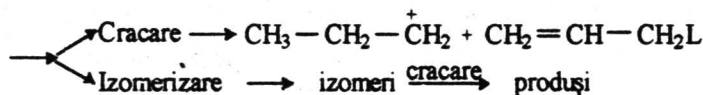
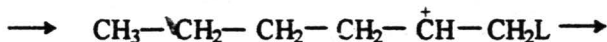
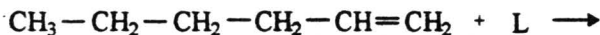
O serie de autori au găsit că, pentru anumite reacții, există o proporționalitate directă între activitatea catalitică și numărul centrilor acizi de pe suprafață. Ca exemple se pot da reacțiile de descompunere ale

I. Udrea

alcoolului izopropilic sau etilic și de izomerizare a olefinelor pe catalizatori de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Mecanismele reacțiilor în care sunt implicați centrii acizi decurg prin intermediari de tip ioni de carboniu.

Exemplu: cracarea 1 - hexenei pe alumină:



unde L reprezintă centrul Lewis.

Ionul de carboniu obținut poate propaga în continuare reacția de cracare dar, după un timp se produc reacții de tipul :



Protonul rezultat poate fi captat într-o vacanța cationică determinând apariția unui centru Brönsted pasiv și propagarea lanțului este oprită .

Pe de altă parte, desorbția speciilor $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{L}$ și eliberarea centrilor acizi sunt posibile numai în urma reacției cu un proton care ar putea fi donat de un centru Brönsted pasiv, conform schemei de reacție :



În general, dacă aciditatea este de tip Brönsted :



iar dacă aciditatea este de tip Lewis:



Cap.6 Cinetica reacțiilor catalitice eterogene

Studiul cineticii reacțiilor catalitice prezintă atât un interes teoretic cât și unul practic. Astfel, forma legilor cinetice observate permite să se clarifice mecanismul reacției și, în consecință, oferă posibilitatea să se aleaga cele mai bune condiții experimentale (presiunea, temperatura, concentrația) cât și dimensiunile reactoarelor pentru o producție dată.

Procesele care intervin în cursul catalizei eterogene pot fi împărțite în procese de transport în fază fluidă și procese de suprafață. Primele includ difuzia reactanților și a produșilor, în timp ce ultimele caracterizează activitatea la suprafață.

Singura informație cinetică accesibilă experimentului este viteza globală de transformare. Această viteză aparentă depinde de viteza fiecărei etape a actului catalitic (adsorbția, reacția în fază adsorbită, transfer extern, transfer intern) și expresia sa în funcție de parametrii care definesc sistemul de reacție va fi mai mult sau mai puțin complexă după cum fenomenele observate relevă numai cinetica chimică sau necesită, pentru a fi interpretate, cuplajul cinetică fizică-cinetică chimică.

Viteza întregului proces este determinată de viteză etapei cele mai lente.

Dacă viteza reacției pe suprafața catalizatorului este mai mare decât viteza de difuzie, atunci viteza întregului proces va fi determinată de difuzie. Macrocinetica observată a reacției se supune ecuațiilor care pot fi obținute,

examinând numai procesele de difuzie și, prin urmare, nu reflectă o viteză reală a reacției chimice pe suprafața catalizatorului. În acest caz se spune că procesul se încadrează în domeniul de difuzie și, de cele mai multe ori, procesul este descris de ecuații cinetice de ordinul unu, deoarece viteza procesului de difuzie este proporțională cu concentrația.

Dacă viteza etapei determinante este mult mai mică decât viteza de difuzie, atunci viteza procesului global va fi determinată de viteza reacției chimice. În acest caz, procesul se încadrează în domeniul cinetic.

Dacă viteza de difuzie și cea a reacției chimice, examinate independent una față de cealaltă sunt comensurabile, atunci procesul se încadrează în domeniul de tranziție.

Unul și același proces, în funcție de condițiile experimentale care au loc, se poate plasa în diferite domenii. O mare influență asupra caracterului de desfășurare a procesului chimic eterogen o prezintă presiunea substanțelor reactante, debitul, porozitatea catalizatorilor și temperatura.

Astfel, la o variație de 10% a temperaturii, viteza de difuzie variază de 1-2 ori, iar viteza reacției chimice de 3-4 ori. Din acest motiv, la coborârea temperaturii, viteza reacției chimice scade mai repede în comparație cu viteza de difuzie și de aceea, la temperaturi mai joase, procesul se plasează cel mai adesea în domeniul cinetic.

În figura 6.1. este prezentată dependența $\log k = f(1/T)$ pentru reacții care au loc în prezența frânelor difuzionale.

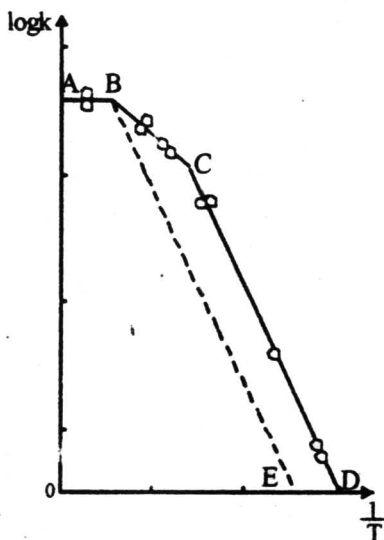


Fig. 6.1. $\log k = f(1/T)$ pentru reacții care au loc în prezența frânelor difuzionale.

Porțiunea AB a curbei corespunde domeniului de difuzie în care are loc procesul și este caracterizat de independența lui k de temperatură.

Porțiunea CD corespunde domeniului cinetic în care se desfășoară procesul. De obicei, aceasta se caracterizează printr-o mărime considerabilă a energiei de activare.

Porțiunea BC corespunde domeniului de tranziție. De obicei, tranzițiile de la un domeniu la altul nu au un aspect atât de brusc și curba are o formă mai lină. Un astfel de mers al curbei s-a observat pentru catalizatorii poroși. În cazul suprafețelor neporoase, domeniul de tranziție pe curbe lipsește practic (curba ABE).

Pentru determinarea teoretică a domeniului în care decurge procesul este necesar să se aprecieze viteza difuziei și cea a reacției chimice în mod separat, ca și când ele ar avea loc independent. Raportul acestor viteze determina domeniul în care are loc procesul.

Dacă suprafața catalizatorului nu este accesibilă în mod egal este posibil ca pe o porțiune a suprafeței reacția să decurgă în domeniul cinetic, iar pe altă porțiune în domeniul de difuzie.

În general, la efectuarea reacției pe o suprafață neuniform accesibilă sunt posibile patru domenii limita:

1) Domeniul de difuzie externă.

În acest caz, concentrația substanțelor care interacționează chiar pe suprafața externă, cu atât mai mult în interiorul porilor este mult mai mică decât în volum. Cinetica procesului este descrisă, în acest caz, de ecuațiile de difuzie.

2) Domeniul difuziei interne.

Cea mai accesibilă suprafață este suprafața externă a catalizatorului solid, iar cea mai greu accesibilă este suprafața porilor lui.

De aceea, dacă pe suprafața externă a catalizatorului, procesul are loc în domeniul cinetic, iar în interiorul porilor lui în domeniul de difuzie, procesul în totalitatea lui se plasează în domeniul de difuzie internă.

Într-un astfel de regim al procesului, concentrațiile substanțelor reactante la suprafața externă a catalizatorului poros sunt foarte apropiate de concentrațiile lor în volum. Concentrațiile reactanților în pori se

micșorează de la suprafața externă a granulelor catalizatorului poros spre centrul lui, iar concentrația produșilor de reacție crește în același mod. Cinetica procesului în acest caz, depinde de raportul dintre suprafața externă și cea internă. Dacă aceste mărimi sunt comparabile, atunci cinetica procesului corespunde domeniului de tranziție.

3) Domeniul cinetic extern.

În acest caz, concentrația substanțelor reactante pe suprafața catalizatorului și în volum sunt egale, iar reacția are loc numai pe suprafața externă a catalizatorului, neafectând și suprafața lui internă. Cinetica procesului este determinată de cinetica reacției chimice.

În domeniul cinetic extern, viteza procesului depinde de mărimea suprafeței externe a catalizatorului.

4) Domeniul cinetic intern.

Într-un astfel de regim al procesului, concentrațiile substanțelor în volum, pe suprafața catalizatorului și în interiorul porilor lui sunt egale. În acest caz, cinetica globală a procesului este determinată de cinetica reacției chimice. Viteza procesului, în domeniul cinetic intern, depinde de mărimea totală a suprafeței catalizatorului (suprafața externă și cea internă).

6.1. Cinetica reacțiilor catalitice în absența limitărilor difuzionale.

Din punct de vedere practic, numai viteza procesului de suprafață prezintă interes și, în consecință, trebuie să se elimine influența difuziei care are loc în catalizatorii poroși.

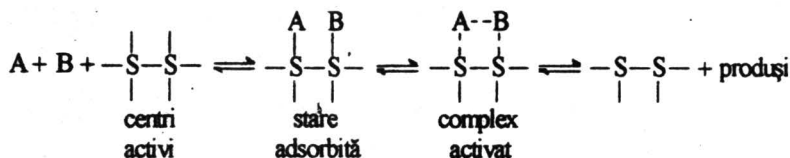
Rezultă că, în cazul unui studiu teoretic trebuie să se verifice dacă viteza globală observată este sau nu controlată de difuzie.

Procesele de suprafață în absența limitărilor difuzionale au loc prin trei etape: adsorbția, reacția superficială și desorbția produșilor.

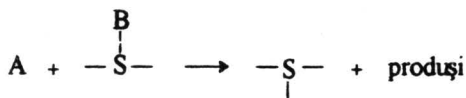
Este însă mult mai probabil că procesele de adsorbție și desorbție să reprezinte treapta determinată de viteză, deoarece în ambele cazuri sunt implicate energii de activare apreciabile. În particular, energiile de activare pentru desorbție sunt cele mai înalte, pentru multe reacții desorbția constituind etapa cea mai lentă. Totuși, în practica nu este întotdeauna posibil să se separe etapa de reacție de cea de desorbție a produșilor. În consecință, se obișnuiește să se considere reacția pe suprafața și desorbția produșilor gazoși ca o singură etapă. Această concepție a stat la baza tratării moderne a reacțiilor de suprafață elaborată de Langmuir și Hinshelwood. Acest tratament implica mai întâi obținerea unei expresii pentru concentrația moleculelor reactante pe suprafața și apoi exprimarea vitezei de formare a produșilor gazoși în termenii acestor concentrații de suprafață, viteza de reacție putându-se exprima în termenii concentrației reactanților gazoși.

Mecanismul Langmuir - Hinshelwood (LH).

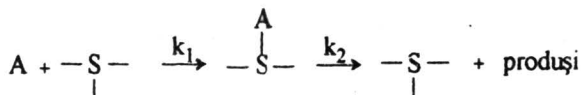
O reacție între A și B în prezența unui catalizator solid poate fi formulată astfel:

**Mecanismul Langmuir - Rideal (LR).**

Acest mecanism presupune că reacția are loc între o moleculă în stare de gaz și o moleculă adsorbită astfel încât numai unui din reactanți va fi adsorbit:



Nu este absolut necesar ca A să fie total neadsorbit; s-a postulat numai că molecula A nu reacționează în stare adsorbită.

6.1.1. Reacții monomoleculare de suprafață.

Cel mai simplu tratament al reacțiilor de suprafață ce implică molecula unui reactant este cel în termenii izotermei de adsorbție a lui Langmuir, conform căruia fracția acoperită de suprafață, θ_A este legată de presiunea p prin relația:

$$\theta_A = \frac{K_{AP_A}}{1 + K_{AP_A}} \quad (1)$$

Viteza de reacție este proporțională cu θ și poate fi scrisă ca:

$$r = k_2 \theta_A = k_2 \frac{K_{AP_A}}{1 + K_{AP_A}} \quad (2)$$

unde k_2 este constanta de viteză.

La presiuni suficient de înalte, viteza este independentă de presiune, ceea ce înseamnă că cinetica este de ordinul zero.

În aceste condiții $K_{AP_A} \gg 1$, astfel încât ecuația (2) se reduce la:

$$r = k_2 \quad (3)$$

La presiuni scăzute, când $K_{AP_A} \ll 1$, ecuația (2) se reduce la:

$$r = k_2 K_{AP_A} \quad (4)$$

și cinetica este de ordinul întâi.

Inhibarea.

O complicație care există frecvent în cazul reacțiilor de suprafață este datorată adsorbției unei alte substanțe decât reactantul, având ca rezultat o micșorare a suprafeței efective de adsorbție și deci a vitezei de reacție.

Dacă fracția de suprafață acoperită de reactantul A este θ_A , iar cea acoperită de substanța inhibitoare i este θ_i , atunci:

$$\theta_A = \frac{K_{AP_A}}{1 + K_{AP_A} + K_i p_i} \quad (5)$$

Viteza de reacție va fi:

$$r = k_2 \theta_A = k_2 \frac{K_{AP_A}}{1 + K_{AP_A} + K_i p_i} \quad (6)$$

La presiuni scăzute ale reactantului, K_{AP_A} este neglijabil în comparație cu $1 + K_i p_i$ și deci, viteza reacției inhibitate va fi:

$$r = k_2 \frac{K_{AP_A}}{1 + K_i p_i} \quad (7)$$

Dacă inhibitorul este puternic adsorbit, $K_i p_i$ este mare în raport cu unitatea, astfel încât:

$$r = k_2 \frac{K_{AP_A}}{K_i p_i} \quad (8)$$

Reacția este deci de ordinul unu în raport cu reactantul și viteza este invers proporțională cu presiunea inhibitorului.

Energia reală și aparentă de activare

Constanta de viteză k_2 , care apare în ecuația (2) poate fi exprimată ca:

$$\lambda \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (9)$$

Variația constantei de echilibru K cu temperatura poate fi exprimată de asemenea, printr-o expresie analoagă de tip van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_A}{dT} = - \frac{\lambda_A}{RT^2} \quad (10)$$

unde λ_A este căldura dezvoltată per mol de reactant gazos în procesul de adsorbție (căldura de adsorbție).

Dacă presiunea este mică, viteza este dată de ecuația (4), astfel încât constanta de viteză de ordinul unu este dată de ecuația:

$$k^* = k_2 K_A \quad (11)$$

Utilizând ecuațiile (9) și (10) urmează că:

$$\frac{d \ln r}{dT} = \frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{E - \lambda_A}{RT^2} \quad (12)$$

Energia aparentă de activare este dată deci de $(E - \lambda_A)$ și ea reprezintă diferența dintre energia reală de activare și căldura de adsorbție a reactantului.

Dacă presiunea reactantului este suficient de înaltă, atunci se aplica ecuația (3) și $E_a = E$.

Aceste relații pot fi ilustrate prin diagrame de energie potențială prezentate în figura 6.2.

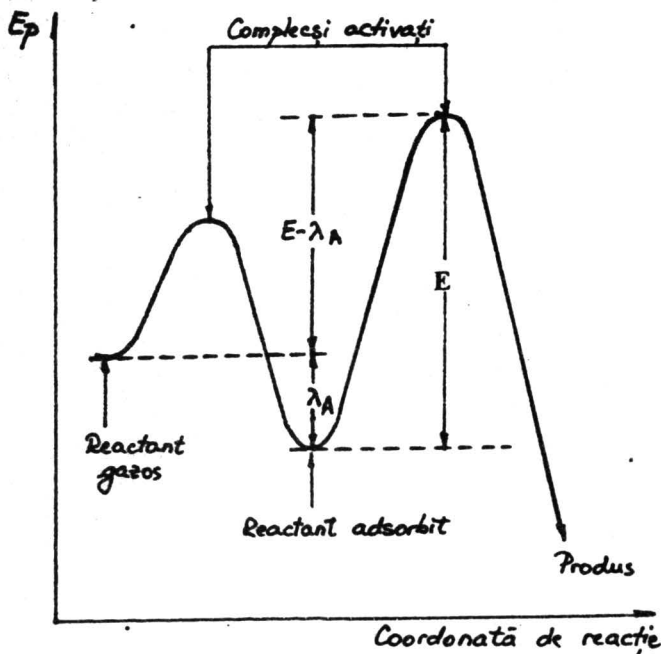


Fig. 6.2. - Diagrama energiei potențiale pentru o reacție de suprafață monomoleculară.

Dacă reacția este inhibată, energia de activare este modificată prin energia de adsorbție a inhibitorului:

$$\frac{d \ln r}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_A}{dT} - \frac{d \ln K_i}{dT} = \frac{E - \lambda_A + \lambda_i}{RT^2} \quad (13)$$

Ca exemplu de ecuație monomoleculară se poate considera reacția de descompunere a amoniacului.

Studiind această reacție pe platină, Hinshelwood și Burk au găsit că reacția este inhibată de hidrogenul produs în reacție sau prin adaugare de hidrogen, viteza de reacție fiind dată de ecuația:

$$r = k \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]} \quad (14)$$

Această relație găsită experimental este similară cu ecuația (8); evident, amoniacul este legat slab, iar hidrogenul puternic de suprafață, în condițiile experimentale utilizate.

În cazul descompunerii N_2O , ecuațiile găsite de cei mai mulți autori reprezintă cazuri particulare ale ecuației generale:

$$r = k \frac{(\text{N}_2\text{O})}{1 + a(\text{N}_2\text{O}) + b(\text{O}_2)} \quad (15)$$

Această ecuație sugerează că atât N_2O cât și O_2 sunt puternic adsorbiți pe suprafață.

6.1.2. Reacții bimoleculare de suprafață.

Reacțiile catalitice bimoleculare de tipul:



pot decurge, după cum s-a mai amintit, prin unul din următoarele mecanisme:

a) - Mecanism Langmuir - Hinshelwood (LH), care presupune că reacția chimică se desfășoară între cele două substanțe în stare adsorbită pe centrii vecini.

b) - Mecanism Langmuir - Rideal (LR), care presupune că numai una dintre specii se adsoarbe. În acest caz, reacția chimică are loc între o moleculă adsorbită și una în fază gazoasă (sau adsorbită fizic).

Ambele mecanisme se bazează pe ipoteza că etapa determinantă de viteză a întregului proces este reacția chimică și nu adsorbția sau desorbția componentelor amestecului de reacție.

Ecuatiile cinetice deduse pe baza acestor mecanisme folosesc izoterma de adsorbție Langmuir.

Mecanismul LH:

$$\theta_A = \frac{K_{APA}}{1 + K_{APA} + K_{BPB}} \quad (16)$$

$$\theta_B = \frac{K_{BPB}}{1 + K_{APA} + K_{BPB}} \quad (17)$$

viteza de reacție a procesului va fi:

$$r = k_2 \theta_A \theta_B = \frac{k_2 K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (18)$$

Dacă presiunea p_B este menținută constantă, iar p_A a variază, atunci viteza de reacție variază cu presiunea reactantului în concordanță cu figura 6.3.

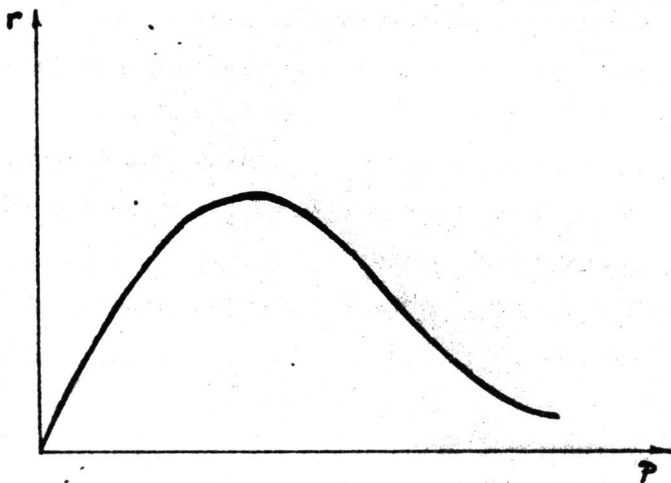


Fig. 6.3. - Reprezentarea schematica a variației vitezei de reacție cu presiunea reactantului (celelalte condiții fiind constante) pentru o reacție bimoleculară, care are loc după un mecanism de tipul LH.

Viteza va crește la început, trecând printr-un maxim și apoi scade. Explicația scăderii vitezei de reacție la presiuni înalte este aceea că un reactant îl deplasează pe celalalt pe măsura ce presiunea crește. Viteza

maxima corespunde existenței unui număr maxim de perechi A-B învecinate pe suprafață.

Cazuri limită.

1. - Suprafața parțial acoperită (reactanții se adsorb slab);

dacă presiunile p_A și p_B sunt suficient de scăzute astfel încât $K_{A_{PA}}$ și $K_{B_{PB}}$ pot fi neglijate în comparație cu unitatea, viteza de reacție devine:

$$r = k_2 K_A K_B p_A p_B \quad (19)$$

Reacția este deci de ordinul doi, fiind de ordinul unu în raport atât cu A, cât și cu B.

2. - Substanța A se adsorbe slab, adică $K_{A_{PA}} \ll 1$.

Corespunzător, viteza de reacție este dată de relația:

$$r = \frac{k_2 K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_{B_{PB}})^2} \quad (20)$$

În acest caz, viteza este proporțională cu presiunea lui A, dar pe măsura ce presiunea lui B crește, la început viteza crește, trecând printr-un maxim și apoi scade (figura 6.4.). Un asemenea maxim s-a observat în reacția dintre CO_2 și H_2 pe catalizatori de platina și în reacția dintre etilena și hidrogen pe catalizatorii de cupru.

3. - Reactantul B puternic adsorbit, astfel încât $K_{B_{PB}} \gg 1$, atunci viteza de reacție va fi:

$$r = \frac{k_2 K_{APA}}{K_{BPB}} \quad (21)$$

În acest caz, viteza este invers proporțională cu presiunea reactantului puternic adsorbit B și ordinul de reacție în raport cu B poate fi (-1). Un exemplu îl constituie reacția dintre CO și O₂ pe catalizator de platina, unde s-a constatat că viteza este direct proporțională cu presiunea O₂ și invers proporțională cu presiunea CO. Rezultă că CO este puternic adsorbit și, pe măsura ce presiunea sa crește deplasează oxigenul de pe suprafață.

Mecanismul LR

Să presupunem că reacția are loc între o moleculă adsorbită A și o moleculă în stare gazoasă B. În acest caz, marimea θ_B din ecuația vitezei trebuie înlocuită cu presiunea p_B :

$$r = k_2 \theta_{PB} = \frac{k_2 K_{APA}}{1 + K_{APA}} p_B \quad (22)$$

Ecuația (22) difera de ecuația (18) pentru mecanismul LH. În cazul ecuației (22) nu mai există un maxim al vitezei de reacție pe măsură ce presiunea p_A (sau p_B) crește. În schimb, viteza variază cu presiunea fiecărui reactant similar cu graficul din figura 6.4.:

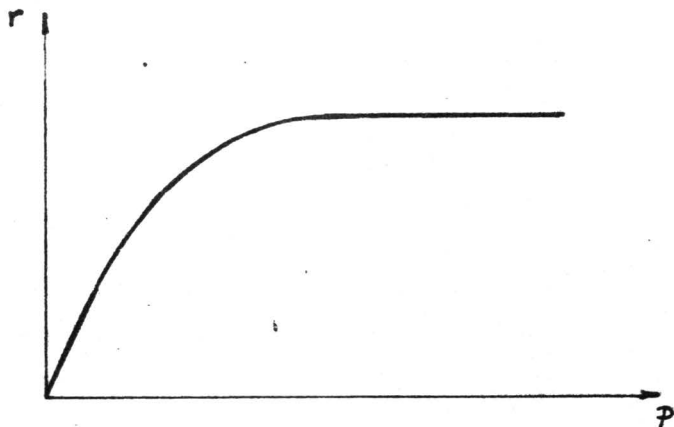


Fig. 6.4. - Reprezentarea schematica a variației vitezei de reacție cu presiunea reactantului (celelalte condiții fiind constante) pentru o reacție bimoleculară, ce are loc după mecanismul LR.

Astfel, o diferențiere între cele două mecanisme poate fi deci aproximată după modul în care variază viteza de reacție. Dacă aceasta trece printr-un maxim cu creșterea presiunii, atunci mecanismul Langmuir - Rideal poate fi exclus.

Cazuri limită.

1. - Substanța A puternic adsorbită ($K_{AP_A} \gg 1$):

$$r = k_2 p_B \quad (23)$$

adică reacția este de ordinul zero față de reactantul A și de ordinul unu față de B.

2. - Substanța A slab adsorbită ($K_{AP_A} \ll 1$):

$$r = k_2 K_{AP_A} p_B \quad (24)$$

În cazul general, expresia vitezei de reacție conform teoriei lui Langmuir este prezentată sub forma:

$$r = \frac{k_i \prod C_i^{\alpha_i}}{[1 + \sum K_i^m C_i^m]^n} \quad (25)$$

în care numitorul exprimă competiția pentru centri de către componentele sistemului; K_i reprezintă constantele de echilibru la adsorbție, iar α_i - ordinele parțiale de reacție. Exponenții m și n sunt adesea egali cu unitatea, deși ei pot fi egali cu 1/2 sau, respectiv doi în cazul unei adsorbții disociative.

Ecuția de viteză exprimată sub forma (25) este denumită ecuația de viteză a lui Langmuir.

Frecvent, în cataliza eterogenă se utilizează cu bune rezultate o ecuație similară legii acțiunii maselor:

$$r = k_i \prod C_i^{\alpha_i} \quad (26)$$

propusă de Weller încă din 1956.

Constanta de viteză din ecuațiile (25) și (26) este de obicei reprezentată printr-o expresie de tip Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

în care:

- k_0 = factorul preexponențial;
- E = energia aparentă de activare.

Exemple.

Reacția etilena - hidrogen. Numeroase lucrări de cinetica efectuate pe o varietate mare de suprafețe au evidențiat faptul că, în funcție de condițiile experimentale și de catalizator, procesul poate decurge prin două sau mai multe mecanisme în același timp.

Pease, studiind reacția pe o suprafață de cupru a obținut că viteza este proporțională cu presiunea hidrogenului și că ea trece printr-un maxim pe măsură ce presiunea etilenei crește, după care devine invers proporțională cu presiunea C_2H_4 .

Viteza de reacție este dată, cu o buna aproximație, de relația:

$$r = \frac{k (H_2) (C_2H_4)}{[1 + K (C_2H_4)]^2} \quad (27)$$

care este similară cu ecuația (20) și deci, procesul are loc după un mecanism LH cu etilena adsorbita mai puternic decât hidrogenul.

În schimb, rezultatele obținute pe un catalizator de nichel sunt controversate, unii autori propunând ecuația următoare:

$$r = \frac{k (H_2) (C_2H_4)}{1 + K (C_2H_4)} \quad (28)$$

ce corespunde unui mecanism LR.

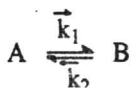
Toyama în schimb, a găsit că viteza scade la presiuni înalte ale etilenei și deci, procesul are loc printr-un mecanism LH.

Laidler și colaboratorii au interpretat rezultatele obținute de ei și de alți autori pe baza ipotezei că cele două mecanisme au loc simultan:

- mecanismul LH este favorizat de introducerea mai întâi a etilenei sau de prezența unui exces de etilena;
- mecanismul LR este favorizat de introducerea mai întâi a hidrogenului sau de prezența unui exces de hidrogen.

Reacții de echilibru.

Să presupunem reacția:



Expresiile vitezei în cazul reacției directe și a celei indirecte vor fi:

$$\bar{r} = \frac{\bar{k} K_{APA}}{1 + K_{APA} + K_{BPB}} \quad (29)$$

$$\bar{r} = \frac{\bar{k} K_{bP}}{1 + K_{APA} + K_{BPB}} \quad (30)$$

Viteza efectivă a transformării va fi diferența dintre \bar{r} și \bar{r} :

$$r = \bar{r} - \bar{r} = \frac{\bar{k} K_{APA} - \bar{k} K_{BPB}}{1 + K_{APA} + K_{BPB}} \quad (31)$$

La echilibru, cele două viteze sunt egale și deci:

$$\vec{k} K_{APA} = \vec{k} K_{BPB} \quad (32)$$

de unde :

$$\frac{\vec{k} K_A}{\vec{k} K_B} = \frac{P_B}{P_A} = K \quad (33)$$

De aici rezulta că:

- dacă se cunoaște cu exactitate ecuația cinetică a reacției directe se poate deduce, cunoscând constanta de echilibru K , cinetica reacției inverse;
- un catalizator activ pentru reacția directă va fi activ și pentru reacția inversă.

Limitele expresiilor cinetice prezentate.

Expresiile cinetice prezentate descriu desfășurarea reacțiilor pe catalizatori solizi în absența limitărilor de difuzie internă sau externă.

S-a presupus că moleculele sunt adsorbite după o distribuție statistică pe o suprafață catalitică omogenă, ceea ce nu corespunde întotdeauna realității; diferitele fețe cristaline care constituie suprafața activă nu au în mod necesar aceeași densitate electronică și deci, aceeași activitate, iar una și aceeași moleculă poate da naștere la mai multe tipuri de complecși de suprafață. De asemenea, s-a presupus că adsorbția se produce fără disociația moleculelor adsorbite, ceea ce nu este întotdeauna valabil.

6.2. Cinetica reacțiilor catalitice în prezența limitărilor difuzionale (cazul reacțiilor de ordinul întâi)

Catalizatorii folosiți în practică sunt în majoritatea cazurilor corpuri poroase cu suprafața internă dezvoltată. Pentru a ajunge la porțiunile suprafeței active, aflate în interiorul granulei, reactanții trebuie să difuzeze prin porii catalizatorilor. Datorită desfășurării reacției chimice în toată masa granulei, în interiorul catalizatorului se creează gradienti de concentrație și de temperatură. În acest caz, eficacitatea catalizatorului este mai mică decât cea care s-ar realiza în cazul suprafeței egal accesibile.

Dacă reacția chimică este lentă, iar difuzia prin pori este mai rapidă, moleculele reactante vor fi capabile să difuzeze adânc în structura de pori, înainte ca ele să reacționeze. În asemenea condiții, reacția va folosi întreaga suprafață internă activă a catalizatorului.

În cazul unei reacții rapide și a unui catalizator cu pori mici, o moleculă reactantă va reacționa, datorită ciocnirii cu pereții porilor, înainte ca ea să poată difuza foarte adânc în pori. În felul acesta, catalizatorul prezintă numai o mică fracțiune de suprafață accesibilă reacției.

În procesele catalitice eterogene, dependența vitezei de reacție de compoziția amestecului de reacție și temperatura poate fi scrisă sub forma:

$$v = k(T) f(C_i, P) \quad (1)$$

Rezolvarea funcției f din expresia (1) prezintă o serie de dificultăți, astfel încât este mai comodă aprecierea activității catalitice după mărimea constantei de viteză k .

Pentru a calcula însă constanta intrinsecă de viteză, care poate fi folosită drept criteriu de apreciere al activității catalitice, pornim de la următoarele considerațiuni simplificatoare:

- 1) - procesul este de ordinul unu sau apropiat de unu;
- 2) - gradientii de temperatura în stratul de catalizator sunt neglijabili;
- 3) - reacția are loc în principal pe suprafața internă a porilor.

Pentru procesele de ordinul unu, constantele experimentale de viteză pot fi calculate după relația:

$$k_{\text{exp}} = \frac{2,3}{\tau} \log \frac{1}{1 - X/X_e} \quad (2)$$

în care: X = conversia;

X_e = conversia la echilibru;

τ = timpul de contact.

În consecință este de așteptat că, odată cu creșterea temperaturii de reacție, constantele experimentale de viteză calculate din datele de conversie după ecuația (2) să prezinte valori mai mici decât cele reale, ca urmare a impedimentelor difuzionale cauzate de forma și dimensiunea porilor, iar gradul de utilizare al suprafeței exprimat prin factorul de eficacitate să se micșoreze.

Factorul de eficacitate este definit prin raportul:

$$\eta = \frac{\text{viteza experimentală de reacție}}{\text{viteza teoretică în absența limitărilor difuzionale}} \quad (3)$$

$$\text{sau } \eta = \frac{k_{\text{exp}}}{k_v}$$

și poate varia în domeniul $0 \leq \eta \leq 1$.

Valoarea 1, care reprezintă un grad maxim de utilizare a suprafeței este atinsă numai în cazul în care viteza de reacție, atât pe suprafața externă cât și pe cea internă a granulelor de catalizator este aceeași, ceea ce se realizează numai în absența impedimentelor difuzionale.

Valorile lui $\eta < 1$ indică o frânare a transferului de masa prin difuzie, care este cu atât mai mare cu cât valoarea lui η este mai mică.

Determinându-se deci factorul de eficacitate η , constanta experimentală de viteză k_{exp} poate fi corectată astfel încât să se obțină valoarea constantei intrinseci de viteză k_v , conform relației:

$$k_{\text{exp}} = k_v \eta \quad (4)$$

În cazul reacțiilor care decurg în regim difuzional, problema găsirii factorului de eficacitate se rezumă de fapt la cunoașterea modului adimensional al lui Thiele. El reflectă măsura în care viteza de reacție este afectată de difuzie, experimentându-se în cazul cel mai general sub forma:

$$h = \frac{d}{\delta} \sqrt{\frac{k_v \rho_a}{D_{\text{eff}}}}$$

în care:

ρ_a = densitatea aparentă a catalizatorului;

D_{eff} = coeficientul efectiv de difuzie.

Relația dintre η și h este dată de ecuația:

$$\eta = \frac{1}{h} \left[\frac{1}{\tanh(3h)} - \frac{1}{3h} \right] \quad (6)$$

În practică, deoarece se dispune de valorile k_{exp} , pentru aflarea lui η se recurge de obicei la un modul experimental Φ , care ilustrează competiția dintre procesul chimic și cel de difuzie prin raportul:

$$\Phi = \frac{k_{\text{exp}}}{k_D} \quad (7)$$

Mărimea k_D reprezintă constanta de difuzie a cărei valoare, atât pentru particulele sferice cât și cilindrice de catalizator este dată de relația:

$$k_D = \frac{36 D_{\text{eff}}}{d^2} \frac{\rho_{\text{strat}}}{\rho_a} \quad (8)$$

în care:

d = diametrul particulelor de catalizator;

ρ_a = densitatea aparentă a particulelor de catalizator;

ρ_{strat} = densitatea stratului de catalizator;

D_{eff} = coeficientul de difuzie efectivă, care include inclusiv coeficienții de difuzie moleculară și Knudsen:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D \theta}{\tau} \quad (9)$$

în care:

D = coeficientul de difuzie globală;

θ = porozitatea ;

τ = factorul de tortuozitate, care introduce corecția referitoare la forma și lungimea porului.

Coeficientul de difuzie globală D , include coeficientul de difuzie ordinară, care are loc în fază gazoasă și în macropori (D_{12}) și coeficientul de difuzie Knudsen, care are loc în micropori (D_K), conform relației:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_K} \quad (10)$$

Difuzia în gaze.

Într-un amestec binar de gaze, fluxul molar de difuzie (g mol/sec cm^2) este proporțional cu gradientul de concentrație în direcția difuziei:

$$N_1 = -D_{12} \frac{dC_1}{dX} = -D_{12} C_T \frac{dY_1}{dX} \quad (11)$$

unde:

N_1 = fluxul molar de difuzie (g mol/sec cm^2);

D_{12} = coeficient de difuzie pentru gazul 1 care difuzează în gazul 2;

Elemente de cataliză eterogenă

C_1 = concentrația speciei 1 (g moli/cm³);

C_T = concentrația amestecului (g moli/cm³);

Y_1, Y_2 = fracțiile molare ale speciei 1, respectiv 2.

Coeficientul de difuzie D_{12} depinde de proprietățile moleculare ale celor două gaze și crește destul de rapid odată cu creșterea temperaturii sau cu scăderea presiunii.

Valoarea lui D_{12} variază puțin cu fracțiile molare Y_1 sau Y_2 ale gazelor, dar variază cu schimbările în concentrația totală a amestecului (C_T).

În literatura de specialitate sunt indicate numeroase date experimentale pentru coeficientul D_{12} , pentru diverse sisteme gazoase.

Se consideră că, pentru evaluarea coeficientului de difuzie D_{12} , cele mai bune rezultate se obțin utilizând ecuația teoretică bazată pe teoria cinetica și expresia Lennard - Jones pentru forțe intermoleculare:

$$D_{12} = \frac{0,001858 T^{3/2} [(M_1 + M_2)/M_1 M_2]^{1/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (12)$$

unde:

T = temperatura (K);

M_1, M_2 = greutatea moleculară ale celor două specii;

P = presiunea totală (atm);

Ω_D = "integrala de coliziune", funcție de KT/ϵ_{12} ;

$\epsilon, \sigma =$ constante de forță, care apar în funcția de potențial:

Lennard - Jones.

Valorile ϵ și σ sunt obținute de obicei din date de vâscozitate, fiind tabelate pentru câteva gaze pure. Pentru celelalte cazuri ele pot fi evaluate din ecuațiile empirice:

$$\frac{KT}{\epsilon} = 1,30 \frac{T}{T_c} \quad (13)$$

$$\text{și } \sigma = 1,18 V_b^{1/3} \quad (14)$$

în care:

$T_c =$ temperatura critică (K);

$V_b =$ volumul molar ($\text{cm}^3/\text{g mol}$) la temperatura normală de fierbere.

La rândul său, V_b poate fi estimat din legea lui Kopp, a volumelor atomice aditive, folosind valori tabelate.

Pentru difuzia în sisteme binare ϵ_{12} și σ_{12} sunt evaluate din expresiile empirice:

$$\sqrt{\epsilon_{12}} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (15)$$

$$\frac{KT}{\sqrt{\epsilon_{12}}} = \frac{KT}{\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}} \quad (16)$$

$$\sigma_{12} = 1/2 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (17)$$

Difuzia Knudsen, are loc atunci când drumul liber mijlociu al moleculelor gazului are ordinul de mărime apropiat de diametrul porului.

Coeficientul de difuzie Knudsen, D_K , se calculează pe baza relației:

$$D_K = 9700 r_m \sqrt{T/M} \quad (18)$$

unde:

r_m = raza medie a porilor (cm);

T = temperatura (K);

M = greutatea moleculară a speciei respective

Raza medie se calculează din relația:

$$r_m = \frac{2V_p}{S_{BET}} \quad (19)$$

unde:

V_p = volumul total de pori;

$$V_p = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_r}$$

$$\theta = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_a}$$

Între η , ϕ și h există relația:

$$\eta = \frac{\phi}{h^2} \quad \text{sau} \quad \phi = \eta h^2 \quad (20)$$

și deci :

$$\phi = h \left[\frac{1}{\tanh(3h)} - \frac{1}{3h} \right] \quad (21)$$

Eliminând pe h din ecuațiile (20) și (21) se obține o relație directă între η și ϕ , care este reprezentată de o curbă simplă ca în graficul din figura 6.5.

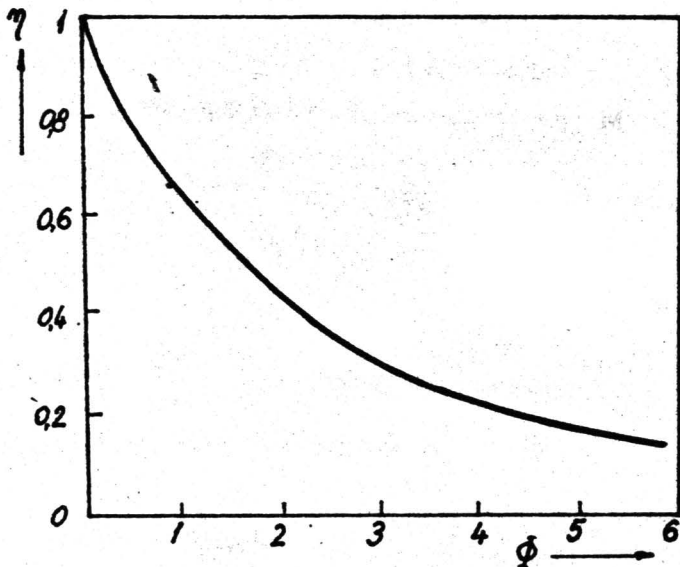


Fig. 6.5. Variația factorului de eficacitate η cu modulul experimental al lui Thiele ϕ

Cunoscând deci valoarea ϕ se determină rapid din grafic η și, pe baza ecuației (4), constanta reală de viteză $k_v = k_{\text{exp}}/\eta$ și, implicit, valoarea corectă a energiei aparente de activare (fig. 6.6.).

În domeniul de difuzie internă ordinul de reacție n devine $(n + 1/2)$, iar energia de activare $E_a = E_2/2$.

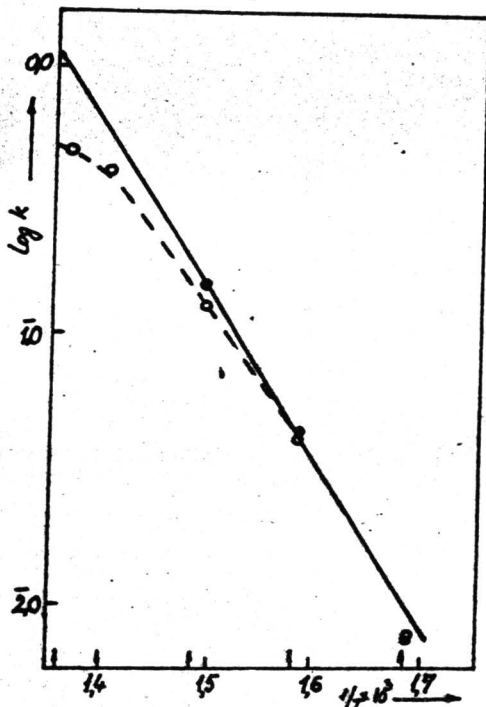


Fig. 6.6. Reprezentari Arrhenius pentru k_{exp} și k_v .

6.3. Aprecierea experimentală a domeniului în care se desfășoară procesul catalitic.

Așa cum s-a arătat, viteza aparentă de reacție depinde de viteza etapelor elementare prin care are loc procesul catalitic. De aceea, în studiile cinetice pe care le efectuăm este mai întâi necesară determinarea condițiilor care delimitează cele trei domenii principale în care se desfășoară procesul catalitic: difuzia externă, difuzia internă și reacția chimică.

Limitari difuzionale externe.

Pentru a determina condițiile experimentale în care există gradienti de concentrație extragranulară se pot efectua două tipuri de experimente, care constau în variația fluxului masic de gaz reactant (F) într-o secțiune de strat catalitic (G), menținând constant diametrul granulelor:

a) Se variază viteza spațială, menținându-se constant timpul de contact:

$$V_v = \frac{1}{\tau} = (\text{vol. de reactant})(\text{vol. de cat.})^{-1} t^{-1}$$

Pentru a menține $\tau = ct$ la debite variabile se variază înălțimea stratului de catalizator.

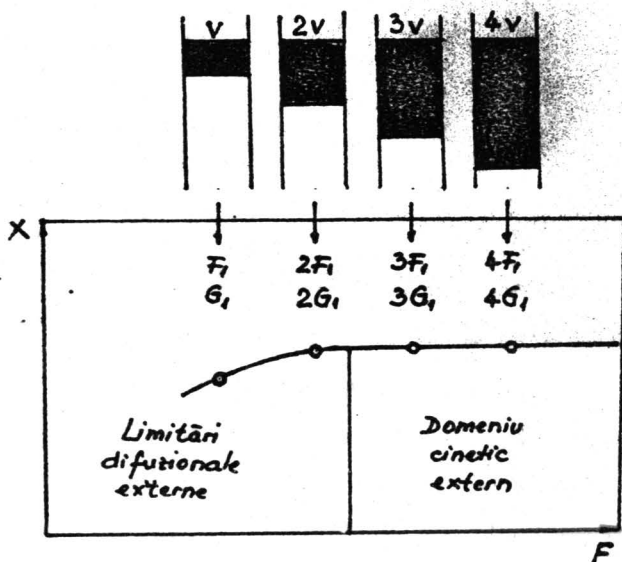


Fig. 6.7. Variația conversiei cu fluxul masic de reactanți pentru diverse straturi de catalizator.

Elemente de cataliză eterogenă

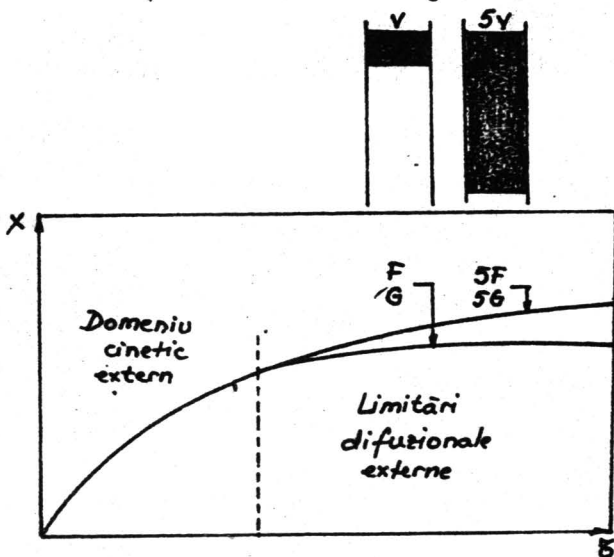


Fig. 6.8. Variația conversiei cu timpul de contact pentru două volume de catalizator.

Reprezentând $x = f(F)$ pentru diverse straturi de catalizator se obțin curbe ca cele din figura 6.7. Dacă conversia nu variază se poate trage concluzia că viteza de reacție nu este limitată de transferurile externe.

b) Se realizează două teste într-un reactor de secțiune dată:

- prima serie este efectuată pe un strat catalitic de volum V ;
- a doua serie este efectuată, de exemplu, pe un strat catalitic de volum $5V$.

În fiecare serie se variază timpul de contact τ_c și se trasează cele două curbe reprezentând $x = f(\tau_c)$. Dacă cele două curbe se suprapun, nu există limitări difuzionale externe.

Limitari difuzionale interne.

Desigur, una din căile de determinare a impedimentelor difuzionale interne este de a determina modulul lui Thiele ϕ și implicit, factorul de eficacitate η . Dacă acesta are valori apropiate de 1, atunci nu există limitari difuzionale interne. Dar, deoarece aceste calcule sunt de obicei laborioase este mult mai indicat să se efectueze o serie de experimente bazate pe proporționalitatea modulului lui Thiele cu dimensiunea granulelor de catalizator. Astfel se realizează o serie de experimente la timp de contact constant, variind granulația catalizatorului (fig. 6.9).

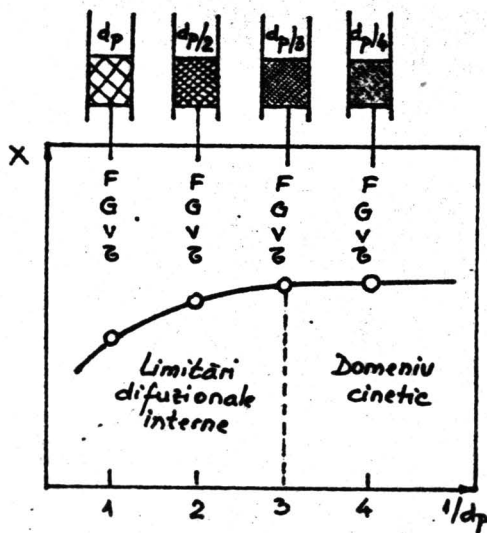


Fig. 6.9. Variația conversiei cu granulația catalizatorului

În regim cinetic, conversia rămâne constantă, indiferent de granulație, în timp ce în regim de difuzie internă, conversia tinde să varieze cu dimensiunea granulelor.

Cap. 7. Aprecierea activității catalizatorului după valoarea energiei de activare. Efectul de compensare.

De obicei, activitatea ridicată a unui catalizator este asociată cu o energie de activare scăzută. Dar, trebuie menționat că o valoare mică a energiei de activare nu este întotdeauna un indiciu al unei activități mari.

Aici este cazul să se precizeze că noțiunea de energie de activare include o energie de activare aparentă și una reală.

Dacă se reprezintă grafic, pe baza datelor experimentale dependența logaritmului constantei aparente a vitezei reacției chimice eterogene funcție de $1/T$ se obține, de obicei, o dreaptă din a cărei panta se calculează energia de activare E_a care reprezintă de fapt, diferența dintre energia reală de activare, E și căldura de adsorbție ($E_a = E - \lambda_A$).

Deci, energia aparentă de activare este mai mică decât energia reală de activare cu valoarea căldurii de adsorbție.

Astfel, pentru calcularea energiilor reale de activare este necesară cunoașterea căldurilor de adsorbție ale substanțelor reactante și a celor care rezulta. Dar, determinarea experimentală a căldurilor de adsorbție este destul de dificilă, apărând complicații și din faptul că valorile acestora depind mult, datorită neomogenității suprafeței, de gradul de acoperire.

O alta limitare a metodei de comparare a catalizatorilor după valoarea energiei de activare implica necesitatea calculării și corelării factorului preexponențial de energia de activare.

Se știe că viteza de reacție este legată exponențial de mărimea energiei de activare (ecuația lui Arrhenius). În acest caz, variații mici ale valorii lui E_a trebuie să influențeze considerabil asupra măririi vitezei de reacție.

S-au remarcat totuși multe cazuri când, la variații ale energiei de activare nu s-au observat variații ale vitezei de reacție.

Este normal deci să se presupună că o astfel de necorespondență este condiționată de variația factorului preexponențial, care trebuie să compenseze variațiile accentuate ale energiei de activare. Acest fenomen se numește "efect de compensare".

Relația dintre factorul preexponențial și energia de activare este dată de relația:

$$\ln k_0 = bE + c \quad (1)$$

unde b și c sunt constante.

Această dependență se mai numește și "regula θ ". Altfel spus, creșterile sau scăderile simultane ale energiei de activare și factorului preexponențial tind să se compenseze menținând constantă viteza de reacție.

Atunci când efectul de compensare are loc, există o temperatură caracteristică T_s , la care toate vitezele de reacție sunt egale (temperatura izocinetica, figura 7.1.)

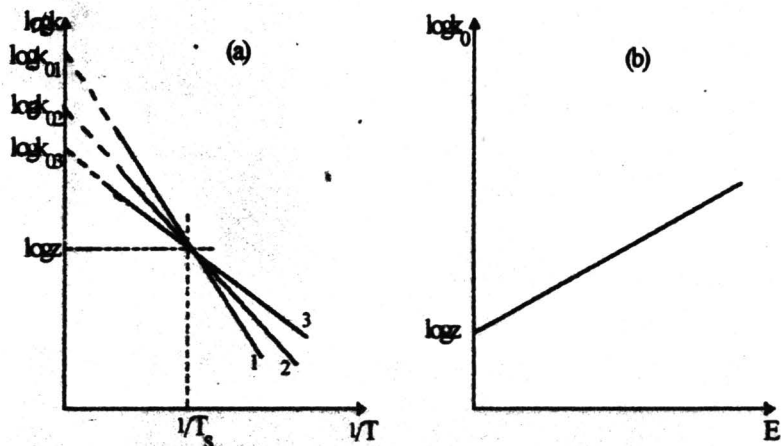


Fig. 7.1. Reprezentarea grafică a relației lui Arrhenius: $\ln k = \ln k_0 - E/RT$ - graficul (a) și reprezentarea grafică a efectului de compensare normal - graficul (b).

Punctul T_s , în care toate diagramele Arrhenius se intersectează (toate constantele de viteză au aceeași valoare, z , indiferent de mărimea energiei de activare) se definește prin ecuația:

$$b = \frac{1}{RT_s} \quad (2)$$

În acest caz, ecuația lui Arrhenius scrisă pentru punctul de coordonate $(1/T_s, \ln z)$ devine:

$$\ln k_0 = \frac{E}{RT_s} + \ln z \quad (3)$$

Când $E = 0$, conform relațiilor (1) și (3), rezulta:

$$\ln k_0 = \ln z = c \quad (4)$$

În acest fel se determină semnificațiile celor două constante "b" și "c" din expresia (1), care se poate scrie sub forma:

$$\ln k_0 = bE + c = \frac{E}{RT_s} + \ln z_0 \quad (5)$$

pentru orice valoare a energiei de activare (E).

În funcție de valorile pe care le poate lua constanta $b = 1/RT_s$ apar mai multe cazuri:

Cazul 1 ($0 < b < \infty$)

În această situație, T_s este situat în intervalul temperaturilor reale așa cum rezulta din figura 7.1. Variațiile lui k_0 și E decurg în aceeași direcție (variație simbată), tinzând să se compenseze reciproc.

Acest caz este cunoscut sub numele de "efect de compensare normal".

Cazul 2. ($-\infty < b < 0$)

Diagramele Arrhenius se intersectează în domeniul $-\infty < 1/T_s < 0$, punct obținut prin extrapolare (figura 7.2.)

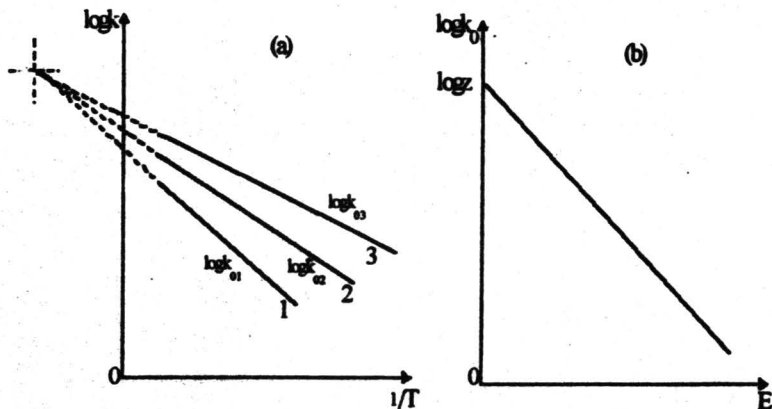


Fig. 7.2. Reprezentarea schematică a "efectului de anticompensare".

Se poate constata ușor că valoarea k_0 variază în sens opus lui E (variație antitabată). Variația lor produce schimbări mari ale constantei de viteză k , fenomen denumit "efect de anticompensare".

Cazul 3. ($b = 0$)

Diagramele Arrhenius se intersectează la $1/T_s = 0$, figura 7.3.

Se observă că mărirea k_0 este constantă indiferent de valorile pe care le ia E . Evident, în acest caz nu are loc compensarea.

Cazul 4. ($b = +/- \infty$)

Diagramele Arrhenius se intersectează la $1/T_s = +/- \infty$ (figura 7.4.) și în acest caz nu are loc compensarea.

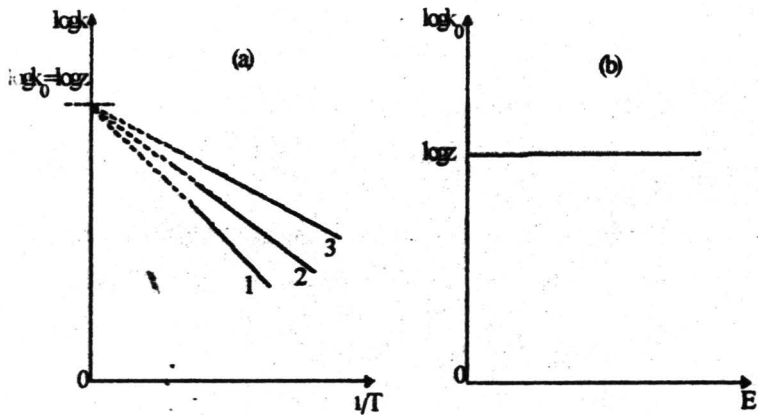


Fig. 7.3. Reprezentarea schematică a efectului de compensare pentru cazul 3.

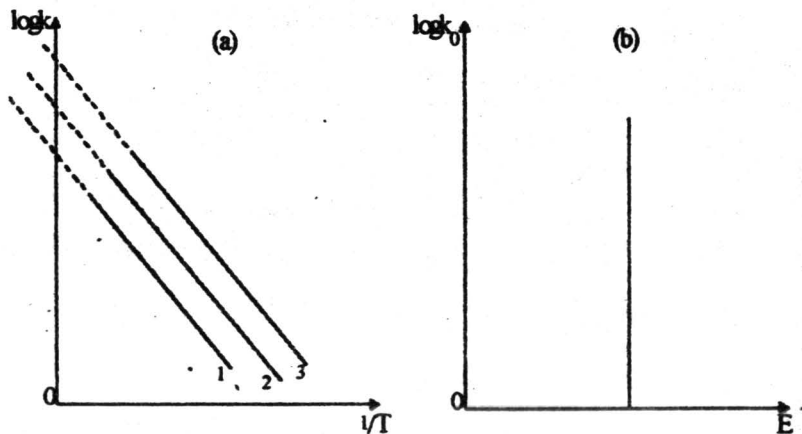


Fig. 7.4. Reprezentarea schematică a efectului de compensare pentru cazul 4.

Elemente de cataliză eterogenă

Apariția efectului de compensare ridică mai multe probleme privind modul corect de apreciere și comparare a activității catalizatorilor, pentru care acest efect a fost pus în evidență. Astfel, în figura 7.1. se observă că la temperaturi mai mici decât T_s , ordinea activității este $1 > 2 > 3$, în timp ce la temperaturi mai mari decât T_s , ordinea este inversă.

Bond a arătat că o posibilitate de evitare a acestui inconvenient o constituie compararea temperaturilor necesare pentru a obține o anumită viteză de reacție sau grad de transformare, deși această metoda este semicantitativă. Altă posibilitate constă în compararea vitezelor de reacție la o anumită temperatură reprezentativă pentru reacția urmărită, metoda care, deși este cantitativă, conduce la o ordine arbitrară a vitezelor de reacție pentru catalizatorii studiați.



Bibliografie selectiva

1. Germain J.E. - "Catalyse hétérogène", Editura Dunod, Paris, 1959.
2. Clarck A. - "The theory of adsorption and catalysis", Academic Press, New York and London, 1970.
3. Anderson R.B. - "Experimental methods in catalytic research", Academic Press, New York and London, 1968.
4. Mukhlyonov I.P. - "Catalyst Technology", Editura MIR, Moscova, 1976.
5. Udrea M. - "Teză de doctorat", București, 1977.
6. Delmon B., Jacobs P.A., Poncelet G. - "Preparation of Catalysts", Amsterdam - Oxford - New York, 1976.
7. Gerasimov Ya. - "Physical Chemistry", vol. I si II, Editura MIR, Moscova, 1974.
8. Pancencov G.M., Lebedev V.P. - "Chemical Kinetics and Catalysis", Editura MIR, Moscova, 1976.
9. Anderson J.R. - "Structure of metallic catalysts", Academic Press, London - New York, 1975.
10. Michel M., Brunelle J.P. - "Preparation des Catalyseurs Métalliques", recueil de Conférences, fascicule 1, Lyon - Villeurbanne, 22-26 Sept. 1975.
11. Mathieu M.V. - "Chimisorption sur métaux de transition", Recueil de Conférences, fascicule 2, Lyon - Villeurbanne, 22-26 Sept 1975.
12. Wolkenstein Th. - "Physico - chimie de la surface des semi-conducteurs", Editura MIR, Moscova, 1977.
13. Popescu A., Angelescu Em. - "Procese catalitice in chimia hidrocarburilor", Editura Didactică si Pedagogică, București, 1976.
14. Le Page J.F. - "Catalyse de contact", Ed. Technie, Paris, 1978.
15. Laidler K.J. - "Chemical Kinetics", Mc.Graw - Hill, London, 1965.

16. Tamaru K. - "Dynamic Heterogenous Catalysis", Academic Press, London, 1978.
17. Satterfield C.N., Sherwood T.K. - "The role of Diffusion in Catalysis", Addison - Wesley Publishing Company Inc., London, 1963.
18. Bond G.C. - "Catalysis by metals", Academic Press, London, 1962.
19. Szabo Z.G., Kallo D., Akad. Kiadó, Budapesta, 1976.
20. Satterfield C.N. - "Mass transfer in heterogenous catalysis", Mit Press, 1970.
21. Anderson J.R. - "Structure of metallic catalysis", Academic Press, London - New York, 1975.
22. Hongen O.F., Watson K.M. - "Chemical Process Principles. Part III. Kinetics and Catalysis", Willey and Sons Inc., London, 1966.
23. Latham J.L., Burgess A.E. - "Elementary Reaction Kinetics.", Butterworths, London-Boston, 1977.
24. Hartley F.R. - "Supported Metal Complexes", D.Reidel Publishing Company, 1984
25. Satterfield C.N. - "Heterogenous Catalysis in Practice", Mc.Graw-Hill Book Company, 1980.
26. Thomas J.M., Lambert R.M. - "Characterisation of Catalysis", John Wiley and Sons Ltd, 1980.
27. Colecția de periodice: Advances in Catalysis, Catalysis, Catalysis Science and Technology, Journal of Catalysis, Kinetika i Kataliz, Applied Catalysis, Industrial and Engineering Chemistry.

VERIFICAT
2007



VERIFICAT
2017

**Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 165/1995
la Tipografia Editurii Universității București**

ISBN 973-575-021-x

Lei 3400