



Politechnika Wrocławska

kierunek

INŻYNIERIA CHEMICZNA I PROCESOWA

laboratorium **Technologia chemiczna**

ćwiczenie 2 Preparatyka katalizatorów heterogenicznych

prowadzący Karolina Jaroszevska, konsultacje bud. F1 pok. 206; WT/10-12, CZ/11-13

termin PN/7.30-11.00; ŚR/13.15-16.55; ŚR/17.05-20.35

miejsce bud. F2, pok. 115

CEL I ZAKRES ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest synteza katalizatora $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Aktywność otrzymanego katalizatora w reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych zostanie wyznaczona w trakcie laboratorium *Praktyczne badania aktywności katalizatorów uwodornienia*. Ćwiczenie polega na zapoznaniu się z podstawowymi pojęciami katalizy oraz z kolejnymi etapami syntezy katalizatora heterogenicznego: synteza nośnika, formowanie nośnika i wprowadzenie składników aktywnych (impregnacja).

Wydział Chemiczny
Zakład Chemii i Technologii Paliw

1. WPROWADZENIE I PODSTAWOWE POJĘCIA

Kataliza: zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i/lub skierowaniu reakcji na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do różnych produktów, w obecności niewielkich ilości substancji zwanych katalizatorami.

Katalizator: substancja, która zwiększa szybkość z jaką reakcja chemiczna osiąga stan równowagi. Katalizator nie zmienia położenia równowagi chemicznej, wpływa jedynie na szybkość dochodzenia układu do tego stanu. Substancja ta tworzy nietrwałe połączenia przejściowe z substratami reakcji, po czym - pod koniec reakcji – zostaje odzyskana, chemicznie niezmienniona.

Rozróżnia się trzy typy katalizy:

1 Kataliza homogeniczna (jednofazowa)

W katalizie homogenicznej katalizator jest w tej samej fazie co reagenty (może to być układ gazowy lub ciekły; przykłady tabela 1)

Tabela 1. Przykłady reakcji w obecności katalizatorów homogenicznych

Katalizator	Substraty	Przykłady reakcji
gaz	gaz	reakcja utleniania SO ₂ do SO ₃ wobec tlenków azotu: $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$ $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2$ <hr/> $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$
ciecz	ciecz	reakcja alkoholu etylowego i kwasu octowego wobec stężonego kwasu siarkowego (estryfikacja): $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

2 Kataliza heterogeniczna (wielofazowa)

W katalizie heterogenicznej katalizator stanowi odrębną fazę. Ze względu na stany skupienia substratów i katalizatora heterogeniczne układy katalityczne można sklasyfikować tak jak to przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Klasyfikacja heterogenicznych układów katalitycznych

Katalizator	Substraty	Przykłady reakcji
ciecz	gaz	polimeryzacja alkenów w obecności kwasu ortofosforowego(V) $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{kat., p}} [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
ciało stałe	ciecz	rozkład nadtlenu wodoru na Au $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
ciało stałe	gaz	synteza amoniaku na Fe $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$

3 Kataliza enzymatyczna (mikrowielofazowa)

Kataliza enzymatyczna ma charakter pośredni pomiędzy katalizą homogeniczną i heterogeniczną, gdyż katalizatory - enzymy występują w stanie rozdrobnienia koloidalnego. Enzymy wyróżniają się wybitną selektywnością i efektywnością działania - działają tylko na określone wiązania, a nawet na określoną formę enancjomorficzną tego samego związku. Przykładami katalizy enzymatycznej są procesy chemicznej przeróbki pokarmów w organizmie ludzkim.

Autokataliza – katalizatorem reakcji jest jej produkt.

Ilościową miarą działania przyspieszającego daną reakcję chemiczną jest aktywność katalizatora, a działania ukierunkowującego – jego selektywność.

Aktywność katalizatora (A_k) określa się jako różnicę między szybkościami reakcji chemicznej zachodzącej w obecności katalizatora (V_k) i bez katalizatora (V):

$$A_k = V_k - V \quad (1)$$

Szybkość reakcji prowadzonej bez katalizatora jest zazwyczaj znikomo mała w porównaniu do szybkości reakcji prowadzonej w obecności katalizatora, miarą aktywności katalizatora jest w praktyce szybkość V_k . Często za miarę aktywności przyjmuje się stopień przereagowania substratów. Aktywność katalizatora charakteryzuje układ katalizator-reagenty, a nie sam katalizator. Mówiąc więc o aktywności katalizatora, trzeba zaznaczyć w jakiej reakcji jest on aktywny.

Selektywność określa zdolność katalizatora do tworzenia poszczególnych produktów. Katalizator im bardziej przyspiesza określoną reakcję danego substratu tym jest bardziej selektywny. Jeśli rozważymy reakcję, w której substrat A przereagowuje do kilku różnych produktów (P_i, P_k itd), to selektywność w kierunku tworzenia produktu P_i można wyrazić jako:

$$S_i = \frac{\text{liczba moli } A \text{ przekształconych do } P_i}{\text{całkowita liczba przereagowanych moli } A} * 100 \% \quad (2)$$

Z danego substratu w obecności różnych katalizatorów można otrzymać różne produkty. Mówi się, że dany katalizator jest selektywny w danej reakcji w kierunku tworzenia jednego z produktów (tabela 3)

Tabela 3. Katalityczna konwersja etanolu w 300 °C

Katalizator	Główne produkty
Cu	aldehyd octowy, wodór
Al ₂ O ₃	eten, woda
MgO-SiO ₂ (Na ₂ O) [1:1(0,1 % mas.)]	1,3-butadien, woda
Zeolit ZSM-5	syntetyczna benzyna, woda

Innymi pojęciami ważnymi w opisie katalizy są adsorpcja oraz desorpcja. **Adsorpcja** polega na wiązaniu cząsteczek na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej (w porach) ciała stałego zwanego adsorbentem (tutaj katalizator). Zatrzymywanie cząsteczek na powierzchni zachodzi w wyniku działania sił fizycznych i chemicznych. **Adsorpcja fizyczna** – związanie siłami oddziaływań międzycząsteczkowych typu Van der Waalsa. **Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja)** – polega na chemicznym wiązaniu cząsteczki z powierzchnią katalizatora. Proces odwrotny, tzn. usuwanie cząsteczek zaadsorbowanych z powierzchni nazywa się **desorpcją**.

Bardzo ważnym zjawiskiem w katalizie jest **dezaktywacja** katalizatora (dotyczy głównie katalizatorów heterogenicznych). Dezaktywacja jest to częściowe lub całkowite obniżenie aktywności katalizatora w wyniku zmian zachodzących na jego powierzchni. W praktyce więc nie jest prawdą, że katalizator w ogóle nie ulega zmianie jak wynika z definicji katalizy. Dezaktywacja może zająć skutek:

- działania trucizn katalizatora, które zwykle (w niewielkich ilościach) są wprowadzane wraz z surowcami. Zatrucie następuje wskutek adsorpcji lub reakcji trucizny z katalizatorem i powstania związku katalitycznie nieaktywnego. Zatrucie może być odwracalne i nieodwracalne. Szczególnie wrażliwe są na zatrucia katalizatory metaliczne. Truciznami katalizatorów są: siarkowodór, siarczki organiczne i nieorganiczne, związki arsenu, fosforowodór, amoniak,
- zmniejszenia powierzchni aktywnej w warunkach podwyższonej temperatury, w wyniku rekryształizacji lub spiekania,

- pokrywania powierzchni katalizatora zanieczyszczeniami np: pyłem lub substancjami stałymi powstającymi podczas procesu. Takim przykładem blokowania powierzchni jest gromadzenie się związków węgla na powierzchni glinokrzemianów podczas krakingu katalitycznego. Zregenerowanie katalizatora następuje przez wypalenie powstałego koksu.

2. ISTOTA DZIAŁANIA KATALIZATORA

Zgodnie z teorią stanu przejściowego schemat reakcji, w której cząsteczki X i Y reagują dając produkt Z , można przedstawić następująco:



gdzie $[XY]^{\ddagger}$ oznacza kompleks aktywny który jest nietrwałym stanem przejściowym między substratami i produktami. Na krzywej zmian energii potencjalnej, jego położenie odpowiada maksimum energii układu (rys. 1). Aby mogła zajść reakcja, cząsteczki substratów muszą przekroczyć barierę energetyczną równą różnicy energii kompleksu aktywnego i energii substratów, noszącej nazwę energii aktywacji E_a . Szybkość reakcji chemicznej jest przy tym równa szybkości przejścia kompleksu przez szczyt bariery energii potencjalnej. Równanie empiryczne opisujące szybkość reakcji ma postać:

$$v = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Pi c_i^{a_i} \quad (4)$$

gdzie:

A – stały współczynnik,

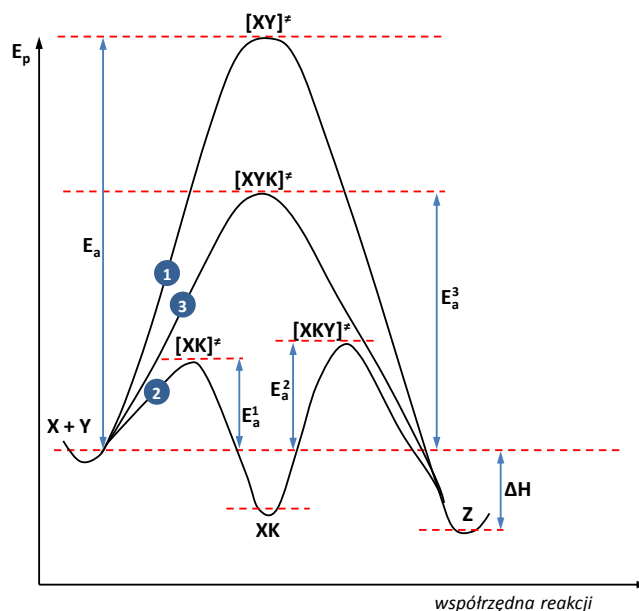
E_a – energia aktywacji, wyznaczona doświadczalnie na podstawie zależności szybkości reakcji od temperatury,

R – stała gazowa,

T – temperatura bezwzględna,

Πc_i – iloczyn stężeń substratów i ,

a_i – rząd reakcji względem substratów.



Rys. 1. Schemat energetyczny reakcji katalitycznej: $X + Y \rightarrow Z$; $[XY]^{\ddagger}$, $[XYK]^{\ddagger}$, $[XK]^{\ddagger}$, $[XKY]^{\ddagger}$ - kompleksy aktywne; XK - produkt przejściowy, E_a , E_a^1 , E_a^2 , E_a^3 - energie aktywacji; ΔH - ciepło (entalpia) reakcji

Wielkości opisujące szybkość reakcji mogą ulegać zmianie w obecności katalizatora. Analiza równania (4) wykazuje, że zmiana szybkości reakcji w obecności katalizatora przy zadanych wartościach T i c_i

może wynikać ze zmiany wartości energii aktywacji (wielkości znajdującej się w wykładniku równania (4)). Dzięki obecności katalizatora reakcja może przebiegać nową drogą, prowadzącą poprzez kilka etapów, w których powstają produkty przejściowe substratów z katalizatorem. Reakcja (3) w obecności katalizatora K może np. zachodzić w dwóch etapach:



Przebieg reakcji według tego schematu ilustruje krzywa 2 na rys. 1. W pierwszym etapie reakcji o energii aktywacji E_a^1 , zachodzącym poprzez kompleks aktywny $[XK]^\ddagger$ z udziałem katalizatora, powstaje produkt przejściowy XK . Produkt przejściowy na krzywej zależności energii układu od postępu wieloetapowej reakcji odpowiada położeniu jednego z minimów energii i stanowi stosunkowo trwałe i możliwe do zdefiniowania połączenie chemiczne. W drugim etapie produkt ten ulega reakcji z substratem Y pokonując barierę energetyczną E_a^2 i przechodzi w produkt końcowy z odtworzeniem katalizatora. Jeśli energie aktywacji E_a^1 i E_a^2 są niższe od energii aktywacji reakcji nie katalizowanej E_a , to szybkość reakcji ulega zwiększeniu, jest ona przy tym określona wielkością najwyższej bariery energetycznej na drodze reakcji.

Zachodzenie reakcji katalitycznej w kilku etapach, w których katalizator tworzy z substratami zdefiniowane chemicznie produkty przejściowe, nie jest warunkiem koniecznym działania katalizatora. W wielu przypadkach przejściowe oddziaływanie reagujących substancji z katalizatorem może polegać na wytworzeniu jedynie kompleksu aktywnego, w skład którego wchodzi atomy katalizatora. Dla reakcji (3) taki sposób działania katalizatora można opisać następująco:



Powstawanie wiązań między atomami katalizatora i atomami substratów oraz związana z tym deformacja wiązań istniejących w wyjściowych substratach prowadzi do zmniejszenia energii tworzenia kompleksu aktywnego z udziałem atomów katalizatora w porównaniu z kompleksem aktywnym powstającym w reakcji nie katalizowanej, a zatem do zmniejszenia energii aktywacji reakcji (krzywa 3 na rys. 1).

3. ETAPY REAKCJI KATALITYCZNEJ

Heterogeniczna reakcja katalityczna w obecności katalizatora w fazie stałej przebiega w kilku następujących po sobie etapach. Możemy je rozważać na przykładzie katalizy w układzie ciało stałe (katalizator) - gaz (substraty i produkty reakcji). Wyróżnia się 7 etapów:

1. Dyfuzja zewnętrzna, czyli transport substratów reakcji z wnętrza fazy gazowej do powierzchni katalizatora.
2. Dyfuzja wewnętrzna, tj. dyfuzja substratów w porach katalizatora do jego powierzchni wewnętrznej.
3. Adsorpcja - chemisorpcja przynajmniej jednego z substratów na powierzchni katalizatora.
4. Reakcja powierzchniowa - następuje w niej przekształcenie zaadsorbowanych substratów i powstanie produktów reakcji adsorbowanych na powierzchni katalizatora.
5. Desorpcja produktów.
6. Dyfuzja wewnętrzna produktów, czyli transport produktów od wewnętrznej do zewnętrznej powierzchni katalizatora.
7. Dyfuzja zewnętrzna produktów, tj. transport produktów z zewnętrznej powierzchni katalizatora do fazy gazowej.

Etapy 1, 2, 6 i 7 są procesami natury fizycznej, natomiast pozostałe, 3, 4, 5 — natury chemicznej. Całkowita szybkość procesu jest determinowana szybkością najwolniejszego etapu, tj. etapu limitującego szybkość reakcji. Każdy z wymienionych etapów może być w pewnych warunkach etapem limitującym szybkość.

4. SKŁADNIKI KATALIZATORA HETEROGENICZNEGO

Większość katalizatorów zawiera trzy typy składników:

KATALIZATOR			
	składniki aktywne	nośnik	promotory
zadania	- chemiczna aktywność	- rozwinięcie powierzchni właściwej, - porowatość, - podniesienie odporności mechanicznej, - stabilność, - modyfikacja składników aktywnych.	- hamowanie aktywności niepożądaney, - podnoszenie aktywności pożądaney;
typy:	- metale - siarczki metali - tlenki - halogenki metali	- tlenki (np. glinu, krzemu), - węgiel aktywny, - bezpostaciowe glinokrzemiany ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), - krystaliczne glinokrzemiany (zeolity).	

4.1. Składniki aktywne

Składniki aktywne są odpowiedzialne za podstawową reakcję chemiczną. Ich wybór jest pierwszym etapem w opracowaniu katalizatora. Podział składników aktywnych przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Klasyfikacja składników aktywnych

Składnik aktywny	Typ reakcji	Reakcje	Przykłady
Metale (przewodniki)	utleniania-redukcji	uwodornienie hydrogenoliza utlenianie	- metale grup I,VI,VII,VIII o niezapełnionej powłoce d - Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag
Tlenki i siarczki metali (półprzewodniki)	utleniania-redukcji	uwodornienie hydrogenoliza utlenianie	- NiO, ZnO, CuO - MoS_2 , WS_2 , CoS_2 ,
Tlenki (izolatory)	kwasowo-zasadowa	izomeryzacja alkilowanie kraking dehydratacja	- glinokrzemiany: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - zeolity: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - Al_2O_3 , SiO_2 , MgO
Kompleksy metali	mechanizm koordynacyjny	polimeryzacja karbonylowanie hydroformylowanie	- katalizatory Zieglera-Natty, np. $\text{TiCl}_3 \cdot [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ - karbonylki, kompleksy z fosfinami metali np. Rh, Co, Ir

4.2. Nośniki

Większość katalizatorów to układy metal(tlenek metalu)-nośnik. Jako nośniki katalizatorów stosuje się substancje o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej, warunkujące wysoką dyspersję składników aktywnych, a co za tym idzie liczbę **centrów aktywnych** odpowiedzialnych za przebieg reakcji.

Funkcją nośnika jest stabilizacja powierzchni, na której zdyspegrowany jest składnik aktywny, w taki sposób, aby nie następowało łączenie krystalitów w aglomeraty. Nośnik musi charakteryzować się wysoką temperaturą topnienia, gdyż katalizatory stosuje się najczęściej w wysokich temperaturach, w których krystality są bardziej ruchliwe, zderzają się ze sobą i łączą w aglomeraty (tabela 5).

Tabela 5. Temperatury topnienia wybranych nośników

Typ	Tlenek	Temp. topnienia, °C
Zasadowe	MgO	3073
	CaO	2853
Amfoteryczne	α -Al ₂ O ₃	2318
	TiO ₂	2113
Obojętne	MgAl ₂ O ₄	2408
	CaSiO ₃	1813
Kwasowe	γ -Al ₂ O ₃	2318
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1818

4.3. Promotory

Promotory dodawane są często w małych ilościach i powodują wzrost aktywności i/lub selektywności. Jednym z ważnych zadań promotora jest też kontrola stabilności układu katalitycznego. W przypadku γ -Al₂O₃, ogrzewanie do temperatur powyżej 900 °C prowadzi do przejścia fazowego tlenku w formę o małej powierzchni - α -Al₂O₃. W tak wysokich temperaturach zazwyczaj nie prowadzi się reakcji ale często regenerację katalizatora. Dodatek promotora w postaci 1-2% wag. SiO₂ lub ZrO₂ podnosi temperaturę przejścia fazowego.

5. ETAPY PREPARATYKI KATALIZATORA HETEROGENICZNEGO

5.1. Synteza i formowanie nośnika/katalizatora

Katalizatory i nośniki produkowane są w postaci proszków, a następnie przekształcane w różne formy, których kształt i wielkość zależą od celów użycia. Najczęściej stosowane typy cząstek katalizatora to tabletki, kulki, granulki, proszki oraz wyłoczki w formie cylindrów, pierścieni, rurek i bardziej wyrafinowanych kształtów. Im większe cząstki katalizatora, tym tańszy jest katalizator. Ale zwykle nie jest to najważniejszy czynnik dla prowadzonego procesu katalitycznego. Znacznie ważniejsze są: uzyskanie jednolitego przepływu reagentów, niewielkiego spadku ciśnienia i ograniczenie efektów dyfuzyjnych.

Innym parametrem, który musi być rozważany przy technicznym opracowaniu procesu, jest odporność cząstek katalizatora na mechaniczne kruszenie. Jeśli cząstka rozpada się pod wpływem ciężaru złoża lub przepływu reagentów, wtedy mniejsze cząstki mogą znaleźć się pomiędzy większymi, powodując nietypowe przepływy, przegrzania i spadek ciśnienia.

Znanych i stosowanych jest wiele sposobów formowania nośników i katalizatorów, które mają na celu nadanie katalizatorom odpowiednich kształtów i wytrzymałości mechanicznej. Jedną z najprostszych metod jest formowanie przy użyciu tabletek. Szeroko rozpowszechnioną metodą jest metoda wyłaczania przy pomocy specjalnych urządzeń mechanicznych (wyłaczarki ślimakowe). Po wysuszeniu i kalcynacji wyłoczki kruszone są do odpowiedniej długości; stosownie do średnicy ziaren i wymagań technologicznych. W metodzie tej jako substancję wiążącą stosuje się najczęściej rozcieńczone kwasy (azotowy, solny); w zależności od stężenia roztworów można modyfikować strukturę nośnika. W procesie formowania stosuje się także m.in. różnego rodzaju związki organiczne

takie jak substancje powierzchniowo czynne, żelatyna, polialkohole. Katalizatory i nośniki po procesie formowania poddaje się obróbce termicznej – suszenie i kalcynacja.

5.2. Nanoszenie składników aktywnych na nośnik

Aktywność katalizatora zależy nie tylko od rodzaju składników aktywnych i promotorów, lecz także od ich ilości i metody ich wprowadzenia. Sposób wprowadzenia składników aktywnych ma istotny wpływ na ich dyspersję oraz rozkład w ziarnie katalizatora. W preparatyce katalizatorów stosuje się następujące metody wprowadzenia składników aktywnych:

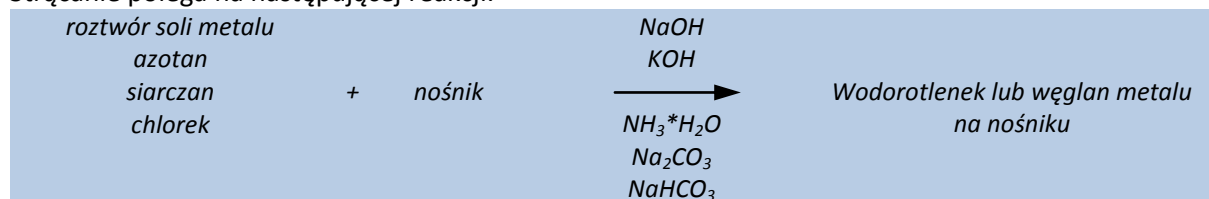
Impregnacja

Najprostszą i najczęściej stosowaną metodą osadzania składników aktywnych na nośnik jest impregnacja. Polega na wypełnieniu porów nośnika roztworem soli metalu aktywnego o właściwym stężeniu dla określonego pokrycia powierzchni. W pierwszym etapie nośnik, w formie wytlóczek lub proszku, jest suszony celu usunięcia wilgoci z porów, a następnie wprowadzany jest roztwór soli w ilości wystarczającej do wypełnienia porów i zwilżenia zewnętrznej powierzchni cząstek. Ilość roztworu można obliczyć z pomiarów chłonności nośnika.

Rozkład składników aktywnych zależy od oddziaływania metali aktywnych z powierzchnią nośnika; im to oddziaływanie jest silniejsze tym bardziej nierównomierny jest rozkład składnika aktywnego na powierzchni nośnika. Szybkość osadzania się soli metali w porach nośnika zależy od współczynnika dyfuzji. W preparatyce katalizatora tą metodą stosuje się dwukrotną obróbkę termiczną (po impregnacji prowadzi się suszenie i kalcynację).

Strącanie

Strącanie polega na następującej reakcji:



Sól (prekursor składnika aktywnego) powinna zawierać anion, który będzie łatwy do usunięcia podczas przemywania i/lub wygrzewania. Odpowiednie ilości soli miesza się (mieszadłem) z nośnikiem. Wytrącanie następuje na skutek dodatku roztworu alkalicznego. Otrzymany proszek (katalizator) odsącza się i przemywa w celu usunięcia jonów alkalicznych, anionów i nadmiaru soli na zewnętrznej powierzchni cząstek nośnika. Tutaj również stosuje się dwukrotną obróbkę termiczną - suszenie i kalcynacja. Strącanie jest metodą osadzania preferowaną dla pokrycia wyższego niż 10-20 % wag.

Wymiana jonowa

Jony o niższej wartościowości, takie jak Na^+ , wymieniają się z jonami o wyższym ładunku, np. Ni^{2+} , zgodnie z równaniem:



Metodę tę powszechnie stosuje się przy modyfikacji zeolitów. Zeolity najczęściej produkuje się w formie sodowej. Kationy sodu są łatwo wymienialne na wszystkie inne kationy, także NH_4^+ , z którego następnie przez aktywację otrzymuje się H^+ .

Do innych metod preparatyki katalizatorów heterogenicznych można zaliczyć:

- **zarabianie** sproszkowanego nośnika z roztworem soli metali aktywnych, a następnie formowanie w odpowiednio dobrane wytłoczki,
- **naparowywanie** lub **nasublimowanie** nośnika halogenkami metali aktywnych,
- **zaszczepianie (grafting)** prekursora fazy aktywnej polegający na reakcji chemicznej prekursora z grupami powierzchniowymi nośnika,
- **współstrącenie** soli aktywnych z żelam nośnika. Polega ona na wprowadzeniu soli metali aktywnych na etapie na etapie preparatyki nośnika.

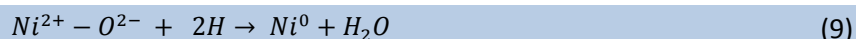
5.4. Obróbka termiczna i aktywacja katalizatorów

W preparatyce katalizatorów procesy obróbki termicznej (suszenie i kalcynacja) prowadzi się po etapie nanoszenia składnika aktywnego oraz po procesie formowania.

Suszenie prowadzi się w celu wykrystalizowania soli na powierzchni porów. Jeśli suszenie nie jest przeprowadzone w sposób właściwy, może doprowadzić do nierównomiernego rozłożenia składników aktywnych. Gdy jest zbyt wolne, może doprowadzić do osadzenia substancji w dolnej lub środkowej części porów, jeśli zbyt szybkie - odparowanie może doprowadzić do migracji soli na zewnątrz porów. Warunki suszenia dobiera się eksperymentalnie. W czasie suszenia zachodzi także usunięcie wody związanej fizycznie.

Kalcynacja. Wykrystalizowana sól może ponownie ulec rozpuszczeniu, jeśli jest wystawiona na działanie wilgoci. Kalcynacja lub wygrzewanie w atmosferze redukcyjnej przekształca sól w tlenek lub metal i ostatecznie decyduje o rozkładzie składnika aktywnego na nośniku. Procesy zachodzące podczas kalcynacji polegają głównie na rozkładzie prekursorów.

Ostatnim etapem w produkcji naniesionych składników aktywnych jest **aktywacja**. Jeśli sam tlenek jest składnikiem aktywnym, aktywacja nie jest potrzebna. Jeśli fazą aktywną w danej reakcji są metale lub siarczki metali prowadzi się odpowiednio redukcję lub nasiarczanie. Redukcję tlenków do metali prowadzi się najczęściej na drodze redukcji wodorem, np.:

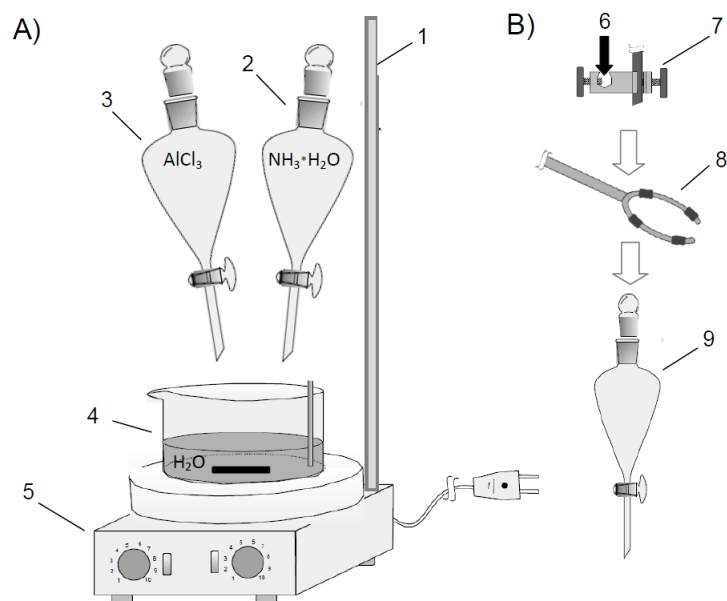


Innym przykładem aktywacji może być wytwarzanie siarczków w katalizatorach procesu hydrodesulfuryzacji. Katalizatorem jest zdyspergowany molibden na Al_2O_3 i promotowany Co lub Ni. Te katalizatory są przed użyciem nasiarczane przy użyciu np. H_2S .

6. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA - Preparatyka katalizatora NiO/Al_2O_3

6.1. Otrzymywanie $Al(OH)_3$ i Al_2O_3

Wytrącanie wodorotlenku glinowego z roztworu chlorku glinu przeprowadza się przy użyciu zestawu laboratoryjnego przedstawionego na rys. 2. Na statywie zamocowuje się dwa wkraplacze o pojemności około 250 cm^3 tak aby wypływające z nich ciecze łączyły się w powietrzu w jedną strugę. Pod wkraplaczami umieszcza się na kuchence elektrycznej zlewkę o pojemności 500 cm^3 zawierającą 100 cm^3 wody destylowanej. W jednym wkraplaczu umieszcza się 150 cm^3 15 % roztworu $AlCl_3$, w drugim 25 % roztwór wody amoniakalnej. Następnie z obu wkraplaczy dozuje się równomiernie w/w roztwory. Natężenie strumieni należy tak wyregulować aby pH roztworu było równe 6; pH roztworu kontroluje się stosując papierki wskaźnikowe.

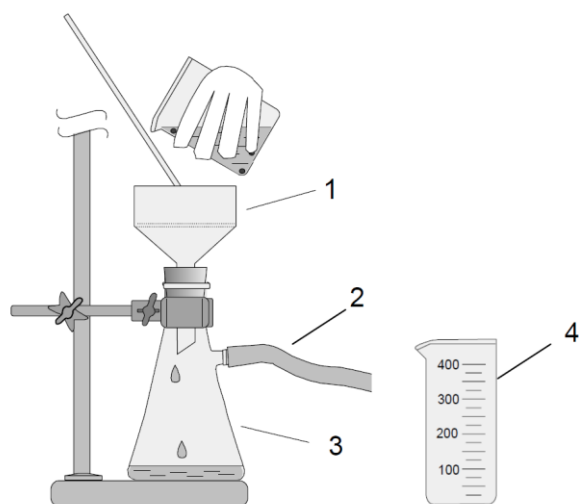


Rys. 2. A) Zestaw do wytrącania wodorotlenku glinu: 1 – statyw, 2,3 – rozdzielacz gruszkowy, 4 – zlewka, 5 – mieszadło magnetyczne z grzaniem. B) sposób mocowania rozdzielacza gruszkowego do statywu: 6 – miejsce do przykręcenia łapy, 7 – mufa, 8 – łaapa z kółkiem, 9 – rozdzielacz gruszkowy.

Otrzymany żel wodorotlenku glinu sący się na gorąco na lejku Büchnera (rys. 3), a następnie przemywa się gorącą wodą destylowaną aż do wymycia jonów chlorkowych co kontroluje się stosując azotan srebra (AgNO_3). Przemyty osad wodorotlenku glinu przenosi się z lejka na tackę porcelanową i suszy w temperaturze $110\text{ }^\circ\text{C}$ przez 12 godzin. Wyszuszony osad rozciera się w moździerzu porcelanowym i przesiewa prze sito $0,3\text{ mm}$.

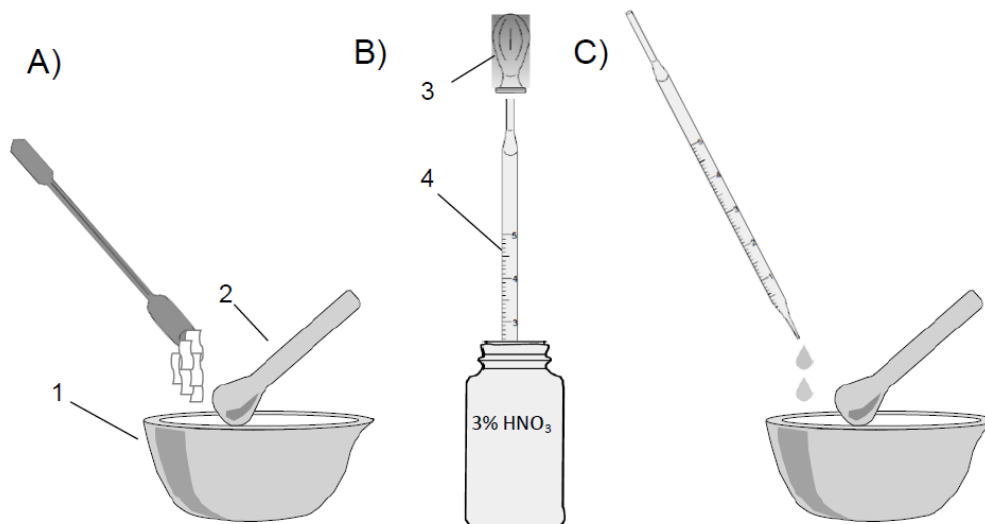
6.2. Formowanie nośnika

Wyszuszony wodorotlenek glinu zarabia się na pastę za pomocą 3 % kwasu azotowego. W tym celu należy odważyć na wadze laboratoryjnej przesiany i wysuszony wodorotlenek glinu i umieścić w moździerzu porcelanowym. Następnie wkraplać powoli 3 % $\text{HNO}_3(\text{V})$ z biurety i zarabiać aż do momentu uzyskania plastycznej masy (rys. 4). Odczytać ilość zużytego $\text{HNO}_3(\text{V})$.



Rys. 3. Zestaw do odsączania osadów pod zmniejszonym ciśnieniem: 1 – lejek Büchnera, 2 – do pompki wodnej, 3 – kolbka ssawkowa, 4 – zlewka z gorącą wodą do przemywania osadu.

Otrzymaną plastyczną masę rozprowadza się na płytce ebonitowej lub formuje za pomocą wycłaczarki ślimakowej. Otrzymane wycłoczki suszy się początkowo w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie wycłoczki suszy się w suszarce: 30, 50 i 70 °C (po 0,5 h) i 110 °C (24 h). Kalcynację prowadzi się w następującym reżimie temperaturowym: 200, 300 i 400 °C (po 1 h) i 450 °C (3 h).



Rys. 4. Formowanie proszkowego wodorotlenku glinu. A) Umieszczenie odważonej ilości wodorotlenku glinu w moździerzu: 1 – moździerz, 2 – tłuczek (pistel), B) Odmierzenie 3 % $\text{HNO}_3(\text{V})$: 3 – gruszka, 4 – pipeta wielomiarowa, C) Zarabianie proszku wodorotlenku glinu z 3% $\text{HNO}_3(\text{V})$.

6.3. Sporządzanie katalizatora niklowego (3 %mas. $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Katalizator niklowy sporządza się stosując metodę suchej impregnacji nośnika wodnym roztworem azotanu niklu ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ilość roztworu azotanu potrzebnego do impregnacji nośnika określa się na podstawie oznaczenia chłonności nośnika.

W celu oznaczenia chłonności odważa się dwie próbki po około 1 g uformowanego nośnika i zalewa wodą destylowaną w naczynkach wagowych. Po 20 minutach z naczynka zlewa się wodę i przesypuje nośnik na bibułę. Nadmiar wody odprowadza się przez mokrą bibułę nakładając na nią kolejne suche bibuły. Suchą bibułę zmienia się do czasu aż pozostaną na niej pojedyncze mokre ślady. Następnie nośnik przenosi się na szkiełko zegarkowe i waży. Chłonność uformowanego nośnika oblicza się wg wzoru:

$$\text{Chłonność} = \text{przyrost masy/naważka} \quad [\text{ilość wody}/1 \text{ g nośnika}] \quad (10)$$

Ilość wody potrzebnej do sporządzenia roztworu azotanu niklowego oblicza się mnożąc przez masę nośnika jaką poddajemy impregnacji i dodając 10 % więcej wody niż to wynika z obliczonej chłonności.

Przykład

Chłonność

Jeżeli chłonność nośnika wynosi 0,5 to ilość wody potrzebnej do sporządzenia roztworu do nasycenia 10 g nośnika wynosi:

$$0,5 \text{ chłonność nośnika} \times 10,0 \text{ naważka nośnika} + 0,5 \text{ 10 \% nadmiaru} = 5,5 \text{ g wody} \quad (11)$$

Wprowadzenie 3 % NiO

Katalizator 3 % mas. NiO/Al₂O₃ zawiera 3g NiO na 100 gramów katalizatora, czyli:

na 97 g nośnika (Al ₂ O ₃)	— <i>przypada</i> —	3 g (NiO)	x = 0,31 g (NiO)	(12)
na 10 g nośnika (Al ₂ O ₃)	— <i>przypada</i> —	x g (NiO)		

$m_{\text{nośnika}} = 10 \text{ g}$ (masa założona)

Ile odważyć azotanu niklu?

z 1 mola Ni(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	—————	1 mol NiO	y = 1.21 g Ni(NO₃)₂ * 6H₂O	(13)
290,8 g	—————	74,7 g		
y g	—————	0,31 g		

$M_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 290,8 \text{ g/mol}$

$M_{\text{NiO}} = 74,7 \text{ g/mol}$

W obliczonej ilości wody rozpuszczamy obliczoną ilość azotanu niklu i otrzymanym roztworem impregnujemy nośnik dodając go stopniowo do zlewki z nośnikiem mieszając bagietką przez 3 minuty. Otrzymany katalizator suszymy i kalcynujemy stosując takie same reżimy temperaturowe jak w przypadku wodorotlenku glinu.

UWAGA: Przy wykonywaniu wszystkich operacji dotyczących otrzymywania nośnika i katalizatora należy pracować w okularach ochronnych i gumowych rękawicach.

Bibliografia

- M. Ziółek, I. Nowak, „Kataliza heterogeniczna – wybrane zagadnienia”, Wyd. Naukowe, 1999.
B. Grzybowska-Świerkosz, „Elementy katalizy heterogenicznej”, PWN, Warszawa 1993.