



FKITMCMXIX

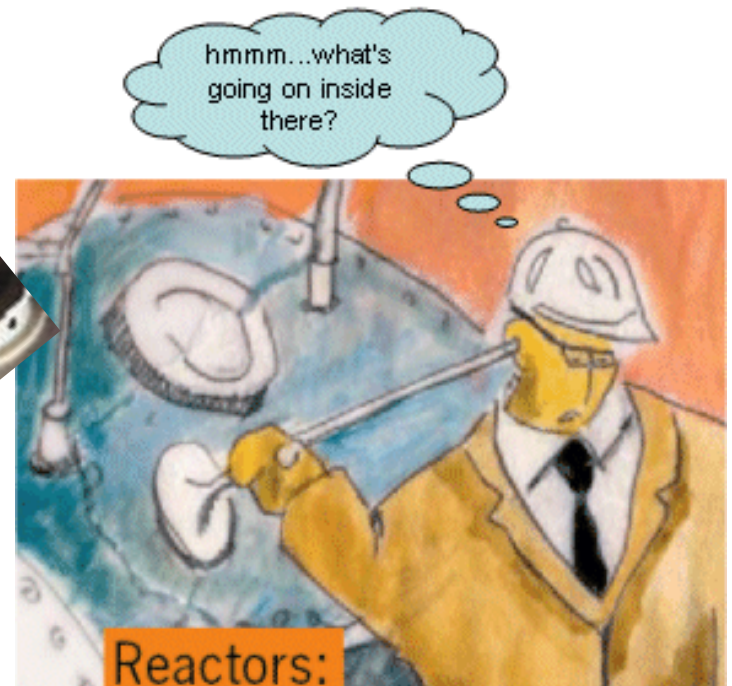
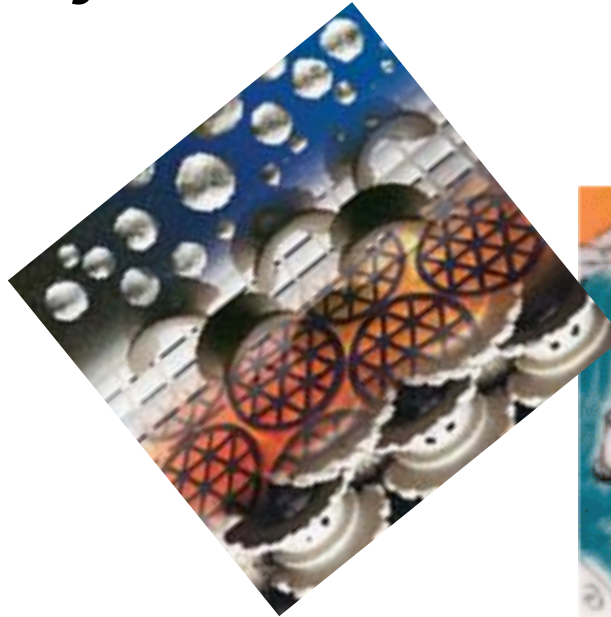
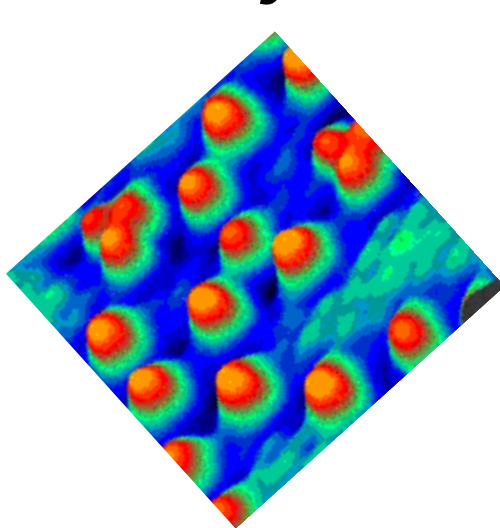
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



12. ODREĐIVANJE FIZIČKIH ZNAČAJKI KATALIZATORA

KATALIZA I KATALIZATORI

specifična i aktivna površina katalizatora, volumen i raspodjela veličine pora, poroznost te djelotvorni koeficijent difuzije



Određivanje specifične površine katalizatora

Metode

- sedimentacijska
- granulometrijska
- optička difrakcija
- elektronska difrakcija
- rendgenska difrakcija

Adsorpcijske metode:

- ➔ **statička (*gravimetrijska i volumetrijska metoda*)** - adsorpcija se vrši iz konstantnog volumena plina
- ➔ **dinamička metoda (*plinsko-kromatografska metoda*)** - adsorpcija se vrši iz struje plina koji struji iznad uzorka

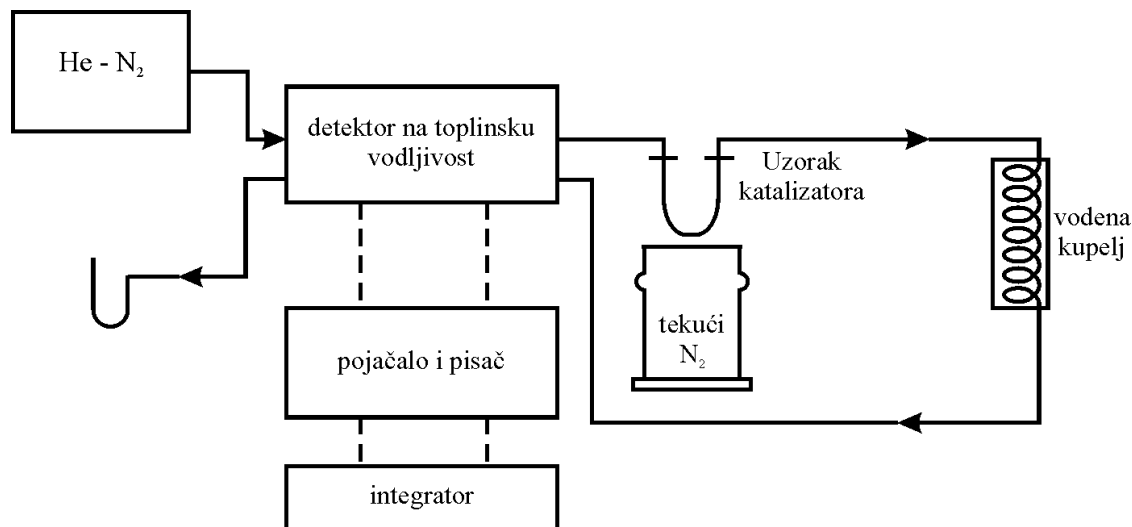
BET model – mjerenje specifične površine poroznih materijala

Steven **B**runauer, Paul Hugh **E**mmet, Edvard **T**eller



**Paul Hugh Emmet,
1900.-1985.**

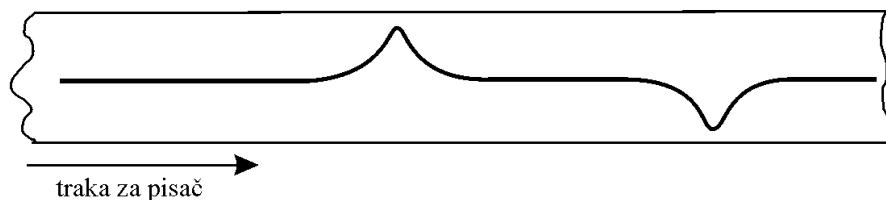
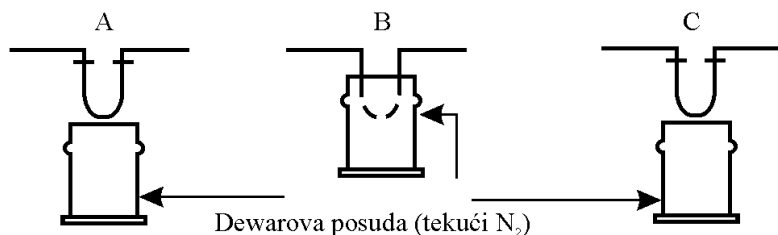
BET model - statička volumetrijska metoda (teorija multimolekularne adsorpcije S. Brunauer, P. H. Emmett i E. Teller)



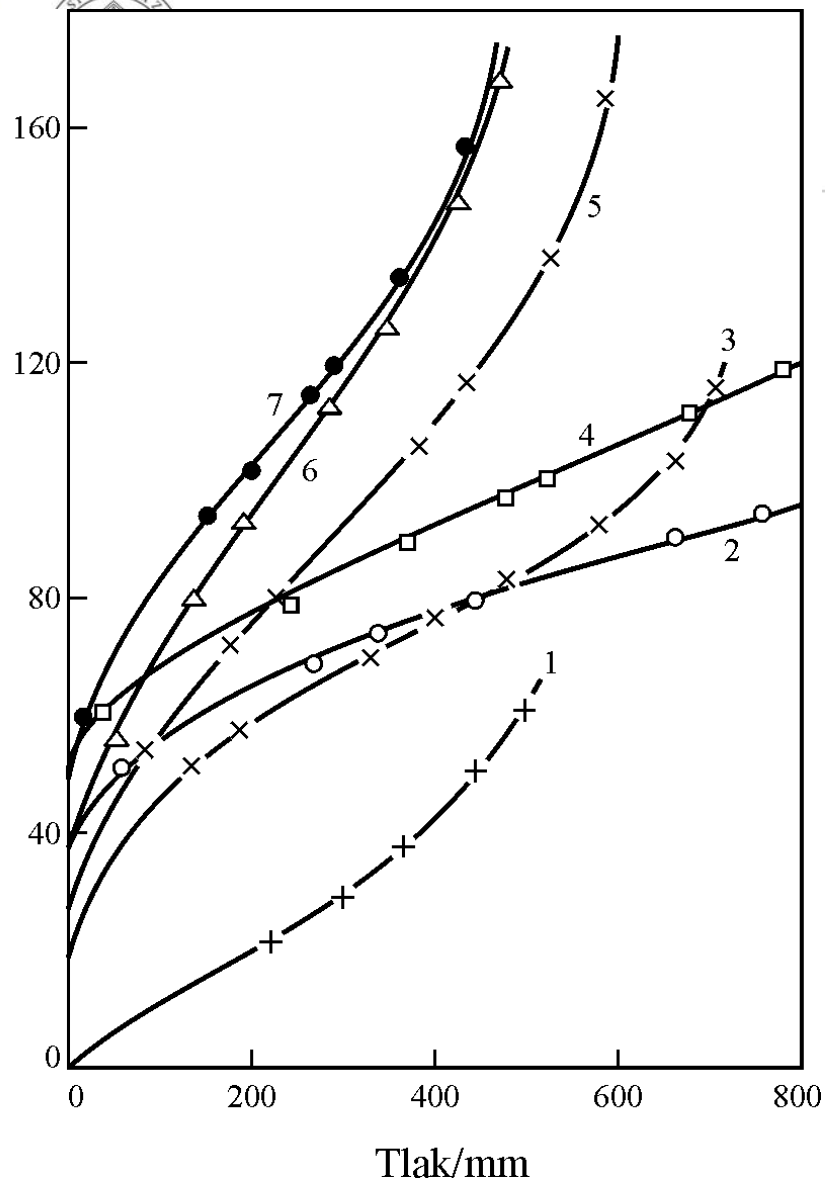
Postupak mjerenja

- **uzorak se vakuumira (10^{-4} do 10^{-5} mm Hg) kod povišene temp. nekoliko sati**

- **adsorpciji dušika kod 77 K (Langmuirova teorija adsorpcije primijenjena na adsorpciju više slojeva)**



Adsorbirani volumen/cm³ (760 mm, 0°C)

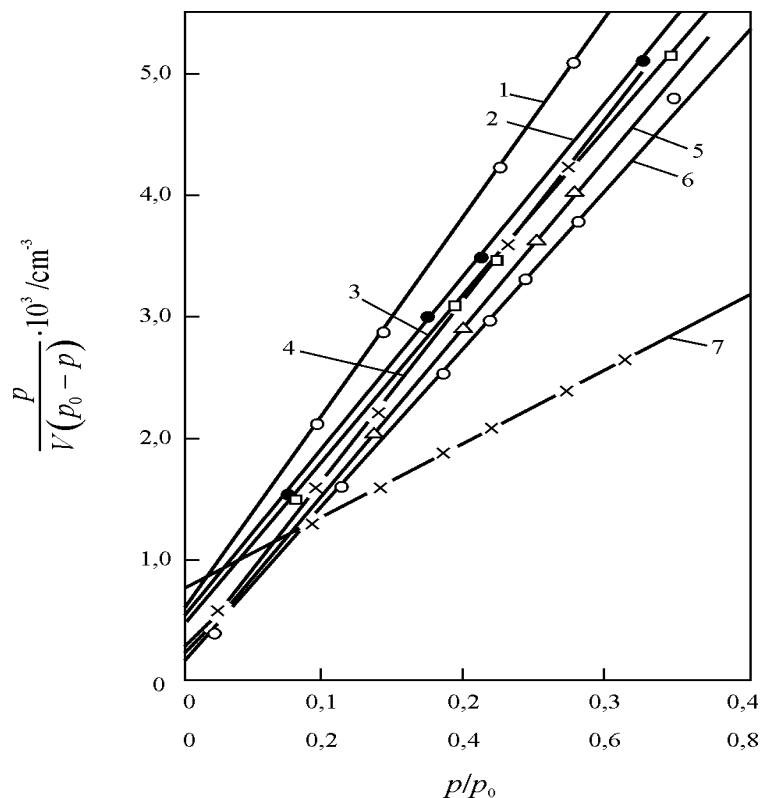


Adsorpcijske izoterme plinova adsorbiranih na silikagelu

1. $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ pri 273 K
2. N_2 pri 90 K
3. CO_2 pri 195 K
4. CO pri 90 K
5. Ar pri 90 K
6. O_2 pri 90 K
7. N_2 pri 77 K

Pretpostavka:

- površina adsorbensa homogena,
- toplina adsorpcije drugog i daljnjih slojeva ista i jednaka toplini kondenzacije adsorbata,
- toplina adsorpcije prvog sloja nije jednaka toplini kondenzacije



Na osnovi tih pretpostavki izveden je izraz:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{c V_m p_0}$$

$$c = e^{(H_{ad1} - H_L)/RT}$$

$$S_g = \frac{V_m N_A}{22400} \alpha$$

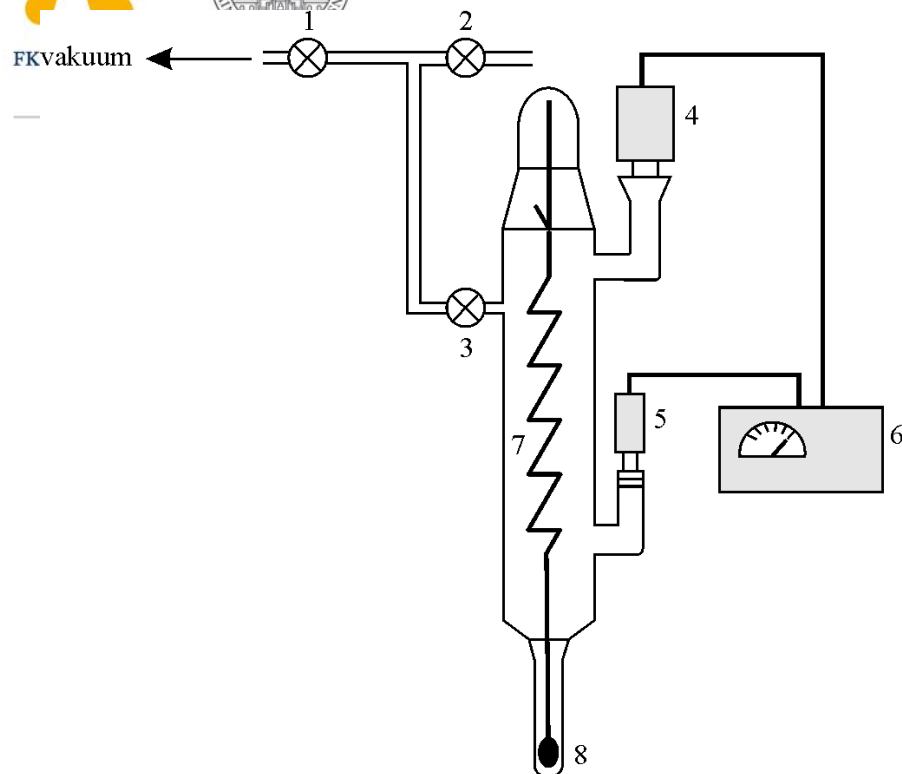
$$[\text{m}^2/\text{g}]$$

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{N_A \rho} \right]^{2/3}$$

7 BET-dijagrami adsorpcije različitih plinova na silikagelu



Statička gravimetrijska metoda



**donja granica površine
koja se može odrediti
ovom metodom iznosi
 $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$**

Određivanje S_g po McBainu

- 1, 2, 3 - ventili,
- 4 - ionizacijski vakuumetar,
- 5 - termokonduktometrijski vakuumetar,
- 6 - Pirani-Penning instrument,
- 7 - kvarcna vaga,
- 8 - kvarcna posuda s uzorkom

Dinamička metoda - plinsko-kromatografska

F. M. Nelson i F. T. Eggertson

- uzorak katalizatora: punilo kromatografske kolone
- pokretna faza smjesa pogodnog adsorbata pod određenim parcijalnim tlakom i nekog inertnog plina
- smjesa plinova se propušta preko uzorka koji je na temperaturi kondenzacije adsorbata ili nižoj, pri čemu dolazi do adsorpcije
- plinska smjesa koja izlazi iz kolone registrira se na katarometru (detektor na toplinsku vodljivost, TCD)
- uspoređivanjem kromatograma prije i poslije adsorpcije, može se dobiti podatak o površini katalizatora

donja granica površine koja se može odrediti ovom metodom iznosi $0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Određivanje aktivne površine katalizatora – postupci kemisorpcije

Aktivni centri: metal - CO, NO, N₂O, H₂ i O₂
 kiseli centri - NH₃

$$D = \frac{N_s}{N_T} 100 \%$$

Adsorbat	Metal	T/ °C	Prednost	Nedostatak
H ₂	Pt, Pd, Ni	0 - 20	disocijacijska kemisorpcija	mogućnost stvaranja hidrida
CO	Pt, Pd	0 - 25	ne stvara se voda	pri niskoj temperaturi dolazi do fizičke adsorpcije
N ₂ O	Cu, Ag	25	nezatna adsorpcija na oksidnom nosaču, nezatna oksidacija	složeno mjerenje (nije moguće koristiti volumetrijsku metodu)

D - disperzija metala;
N_s - broj atoma na površini;
N_T - ukupan broj atoma

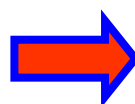


Određivanje veličine pora



kuhanje uzorka katalizatora poznate mase 10 do 30 minuta u nekoj kapljevini (voda ili neki ugljikovodici)

$$V_{p,uk} \text{ (1 - 150 nm)}$$



metoda helij-živa

• **stvarna gustoća katalizatora, ρ_s** $\rho_s = V_{He}/m_{kat}$

• **poroznost katalizatora, ε**

$$\varepsilon = \frac{m_K V_p}{m_K V_p + m_K (1/\rho_s)} = \frac{V_p \rho_s}{V_p \rho_s + 1}$$

• **srednji polumjer pora (Wheeler)**

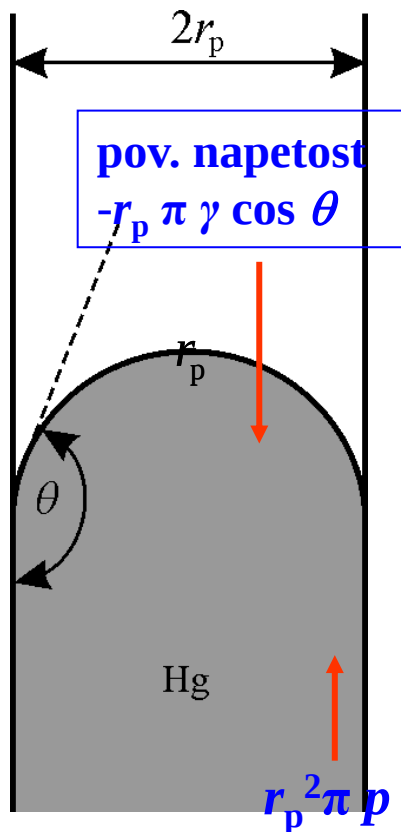
$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_g}$$

adsorpcija/
desorpcija N_2

$$S_g = S(BET)$$

Raspodjela veličina pora – metoda živine penetracije

(**makropore** 50 - 105 nm, **mezopore** između 2 i 50 nm, **mikropore** 0,3 - 2 nm)



Washburn

$$r_p = -\frac{2\gamma \cos \theta}{p}$$

- kontaktni kut močenja θ (135° do 150° , prosječna vrijednost 141°)
- površinska napetost žive $\gamma = 484 \text{ mN m}^{-1}$

$$r_p = \frac{7500}{p}$$

- Koristi se za određivanje srednjeg r_p od 10^{-6} do 10^{-4} cm (npr. za poru polumjera 10^{-7} cm, tlak žive bi iznosio $7 \cdot 10^8$ Pa)

- Za pore manjih polumjera od 10^{-6} cm $\Rightarrow$ **metoda desorpcije dušika**

Određivanje koeficijenta difuzije, D_e

Utjecaj nepravilnosti pora na D_e

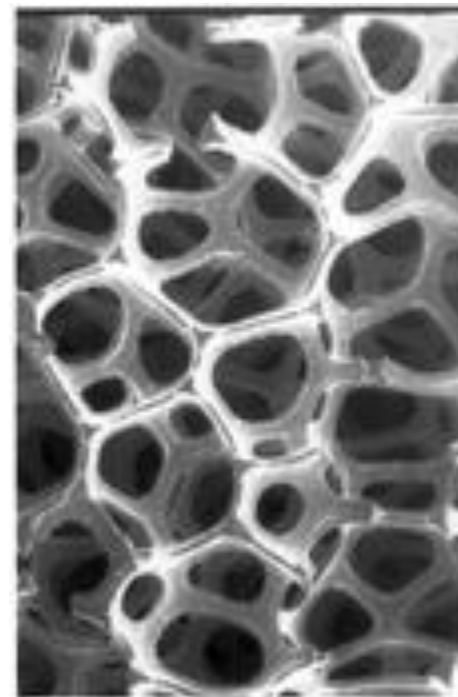
labirint faktor, λ (od 0,1 do 0,5)

faktor zakrivljenja pora, τ (od 2 do 5)

$$\lambda = \frac{D_e}{D}$$

$$\lambda = \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

$$D_e = D \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

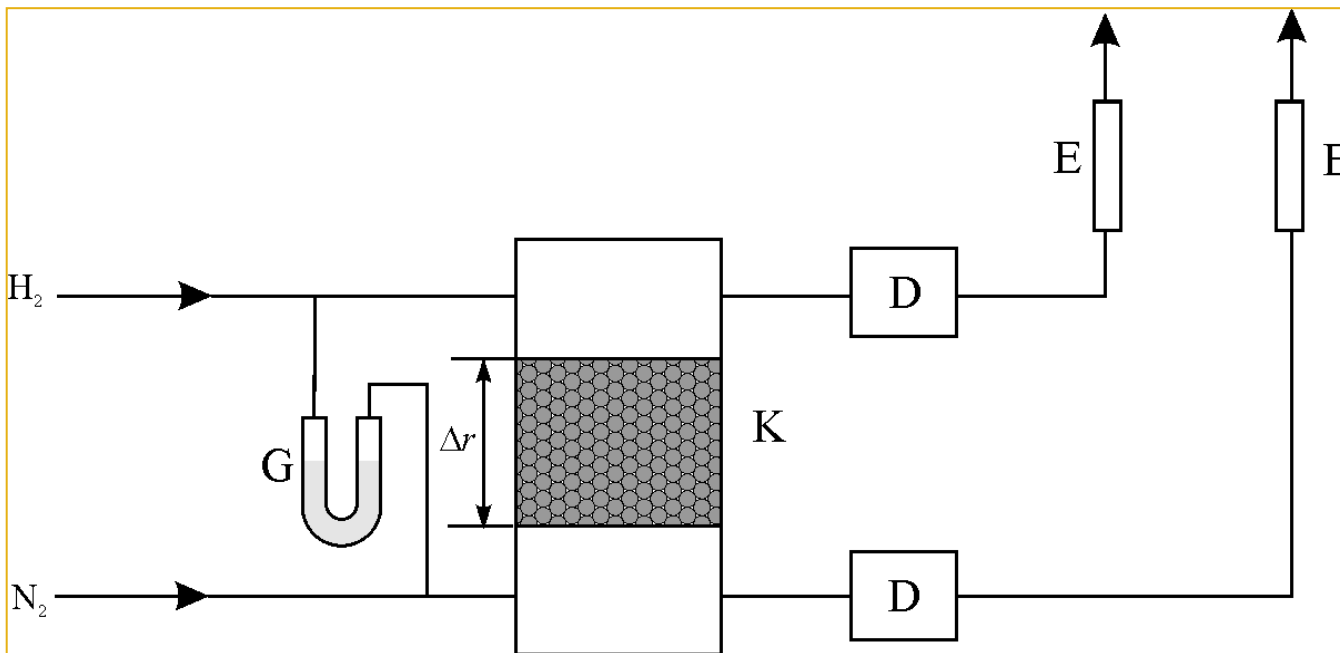


Buckinghamov model

$$D_e = \varepsilon_p^2 D$$

Eksperimentalno određivanje djelotvornog koeficijenta difuzije, D_e

Wicke-Kallenbachova metoda (difuzijska ćelija)



Aparatura za određivanje koeficijenta difuzije.

- D - detektori (katarometar, TCD),
- E - mjerači protoka,
- K - zrno katalizatora,
- G - diferencijalni manometar.