

INSTITUTUL POLITEHNIC „ TRAIAN VOIA ” TIMIȘOARA

Facultatea de Tehnologie Chimică

ing. Nicolae Doch

STUDIUL INFLUENȚEI UNOR PARAMETRII TRAZITIONALE
ASUPRA STĂRII ELECTRONICE ȘI ACTIVITĂȚII CATALITICE
A CUPRULUI ÎN REACȚII DE LEHIDROGENARE

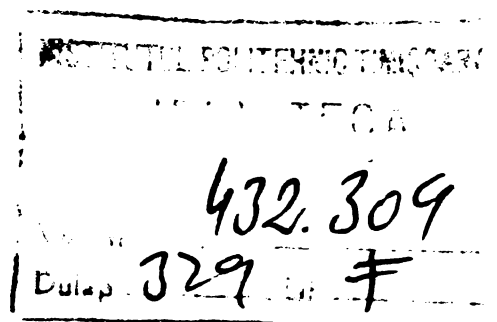
Teză de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific

Prof. Dr. doc.

EMIL BUNGA



[]

„Catalizatorul este o substanță care modifică viteza unei reacții chimice fără a apărea între produșii finali de reacție”.

W. OSTWALD, 1902

„Descoperirea legiștilor acțiunii catalitice reprezintă una din importante probleme ale chimiei”.

G.K. BORESKOV, 1977

I N T R O D U C E R E

Reacțiile de dehidrogenare a alcoolilor sînt utilizate în industrie la fabricarea unor produse de bază, cum ar fi formaldehidă, ciclohexanona și acetona. Datorită cantităților mari produse, orice îmbunătățire sau raționalizare în procesul tehnologic va avea efecte economice însemnate. Unul din factorii care influențează direct și puternic performanțele procesului de fabricație este catalizatorul, prin optimizarea căruia se urmărește, în general, creșterea activității, selectivității și duratei de funcționare, respectiv scăderea prețului de cost.

Pe lângă aceste implicații tehnologice, reacțiile de dehidrogenare a alcoolilor, în special pe catalizatori metalici, au fost mult studiate în cadrul lucrărilor care au contribuit la fundamentarea teoriilor catalizei eterogene. În acest context, este interesant de stabilit dacă bogatul material experimental adunat și modelele generale elaborate pot constitui baza unei metode de prevedere a activității catalitice, respectiv de „proiectare” a catalizatorului optim. Această problemă de interes major pentru cataliza eterogenă, a fost abordată în lucrarea de față pentru cazul particular al dehidrogenării alcoolilor alifatici inferiori pe catalizatori de cupru.

Scopul lucrării a fost stabilirea influenței unor adosuri de oxizi de metale tranziționale asupra activității catalitice a cuprului în reacția amintită. Datorită implicării temei în problematica teoriilor catalizei eterogene, s-a efectuat un studiu de literatură, care a urmărit în primul rînd posibilitatea prevederii variațiilor activității catalitice în funcție de variația compoziției chimice și a proprietăților electronice ale catalizatorului. Modelele teoretice descriu destul de exact, sub aspect fenomenologic, comportarea sistemelor reactant-catalizator, însă dezvoltarea unei metode de prevedere a activității catalitice este îngreunată de lipsa unor valori numerice sintetice, care să caracterizeze precis aspectele structurale și energetice ale suprafeței catalitice, respectiv ale moleculei reactant. În această situație, s-a studiat posibilitatea de a utiliza relațiile liniare de energie liberă pentru descrierea și prevederea comportării unui sistem reactant-suprafață catalitică.

Datele desprinse din literatura de specialitate m-au determinat să încerc elaborarea unui model matematic care să permită, pe de o parte, formalizarea simplă și sintetică a speciei superficiale rezultate prin interacția reactant-suprafață catalitică, iar pe

de altă parte, să permită generarea unor parametri descriptori adecvați pentru caracterizarea structurală și energetică a reactantului, respectiv catalizatorului. În această manieră au fost interpretate rezultatele experimentale proprii, stabilindu-se un model liniar biparametric al răspunsului catalitic în funcție de starea electronică a catalizatorului (susceptibilitatea magnetică) și de topologia moleculei reactant (indicele de conectivitate).

Reacția de dehidrogenare a alcoolilor alifatici inferiori s-a studiat prin tehnica impulsurilor de reactant. S-au determinat energiile de activare aparente ale dehidrogenării etanolului, n-propanolului, i-propanolului, n-butanolului și 2-butanolului pe 15 catalizatori de cupru dopați cu Cr, Mn, Fe, Co și Ni. Acești catalizatori metalici s-au obținut prin reducerea cu hidrogen a sistemelor oxidice corespunzătoare, urmată de stabilizarea cu azot.

Lucrările teoretice și experimentale s-au finalizat prin elaborarea a trei catalizatori care permit înlocuirea parțială a argintului la fabricarea formaldehidei din metanol.

Materialul tezei, cuprins în 130 de pagini, cu 30 de tabele și 23 de figuri, având 345 de indicații bibliografice, a fost structurat în trei părți:

- partea întâi cuprinde studiul bibliografic asupra posibilităților de prevedere a activității catalitice și asupra relațiilor liniare de energie liberă folosite în cataliza eterogenă;
- partea a doua cuprinde contribuțiile teoretice ale autorului privind formalizarea interacției reactant-catalizator, respectiv testarea capacității descriptive și predictive a relațiilor liniare, în cazul unor reacții catalizate eterogen;
- partea a treia prezintă rezultatele experimentale privind: prepararea și caracterizarea unor catalizatori metalici stabilizați, testarea și modelarea activității lor catalitice în reacția de dehidrogenare a alcoolilor alifatici inferiori și studiul posibilității de a înlocui parțial argintul în catalizatorul de fabricare a formaldehidei din metanol.

[]

P A R T E A Î N T Î I A

(Studiul bibliografic)

1. CAPACITATEA DESCRIPTIVA SI PREDICTIVA A TEORIILOR CATALIZEI ETEROGENE

Prevederea activității catalitice a constituit scopul final al oricărei teorii folosite în cataliza eterogenă, însă complexitatea fenomenelor implicate a permis generalizări și dezvoltări teoretice doar prin accentuarea unui anumit factor descriptiv și neglijanța celorlalți. Introducerea și cristalizarea conceptelor de factor geometric, energetic și electronic a permis înțelegerea unor aspecte, relativ profunde, ale participării catalizatorilor eterogeni la mecanismele de reacție. Însă abordarea problemelor catalizei eterogene de pe aceste poziții s-a făcut cu pretul unor importante simplificări, posibilitățile predictive fiind nesatisfăcătoare.

Tendința manifestată la Al IV-lea Congres Internațional de Cataliză (Mosova, iunie 1968), de a se întoarce la folosirea teoriilor universale pentru descrierea și prevederea activității catalitice, s-a accentuat în anii următori. Concomitent, s-a făcut efortul de căutare a unor corelații, limitate la grupuri mici de sisteme reactant-catalizator, dar cu posibilități predictive superioare. De aceea, considerăm că analiza teoriilor folosite în cataliza eterogenă trebuie să cuprindă, pe de o parte, perioada teoriilor „clasice”, generale, pe de altă parte, perioada „modernă”, recentă, a interpretărilor corelaționale pe domenii restrânse.

1.1. CONCEPTIA „CLASICĂ” A FACTORILOR DESCRIPTIVI

Teoriile generale de cea mai largă audiență în domeniul catalizei eterogene au fost teoria multipletilor (A.A. Balandin) și teoria electronică (K. Hauffe, M. Boudard, F.F. Volkenstein). Între cei trei factori descriptivi utilizați în teorie există o legătură strinsă. Teoria multipletilor consideră implicit legătura dintre factorul geometric și cel energetic, iar factorul geometric poate fi corelat cu cel electronic, folosind relația lui Pauling

$$W = 1,825 - 0,043 Z - (1,600 - 0,100 Z) \delta \quad (1.1)$$

unde R este raza atomică în cristallul metalic, δ este caracterul d

al metalului și Z este numărul de electroni din atomul metalului, situate în afara structurii ultimului gaz inert.

Deși există aceste legături, de fond și formale, între cei trei factori, reunirea lor într-o teorie unitară nu s-a putut realiza datorită complexității evidente a fenomenelor. Ca urmare, studiul critic asupra capacității descriptive și predictive se va face separat pentru fiecare factor.

1.1.1. Factorul geometric

Conform teoriei multipletelor^{1,2}, trebuie să existe o corespondență între topografia suprafeței catalitice și structura moleculei reactant. De exemplu^{2,3}, pentru a cataliza reacția de hidrogenare/dehidrogenare a benzenului/ciclohexanului, metalul trebuie să aibă rețeaua cristalină de tip hcp sau fcc și raza atomică între 1,236 și 1,397 Å. De asemenea, în cazul hidrogenării etilenei, distanța optimă între cei doi atomi superficiali, implicați în chemosorbție, este 2,73 Å⁴ (practic 2,7 - 2,8 Å la Pt și Pd, respectiv 2,47 - 2,54 Å la Fe, Ni și Co).

O legătură strânsă între topografia suprafeței și activitatea catalitică s-a observat în cazul unor structuri suport de argint depuse pe monocristale de KCl și CsCl^{5,6}. Atomii de argint din stratul de sus nu sînt independenți chimic; ei urmează configurația octaedrică pe KCl, favorizînd dehidrogenarea izopropanolului, și cubică pe CsCl, favorizînd deshidratarea alcoolului.

În cazul catalizei eterogene, acțiunea stereospecifică apare în urma împiedicării sterice, datorate interacției suprafeței catalitice cu atomii ce nu sînt implicați direct în grupurile moleculare reactive⁷. Deci, factorul geometric presupune implicit influența geometriei reactantului asupra desfășurării unui proces catalitic eterogen.

Teoria multipletelor, ca fundamentare a factorului geometric, prezintă și o serie de aspecte criticeabile. De exemplu,⁸⁻¹⁰ unele scheme de dublet și sextet nu satisfac principiul reversibilității microscopice, fiind deci inacceptabile teoretic. În cazul unor reacții clasice, care au servit la fundamentarea teoriei multipletelor, cercetările ulterioare au dovedit inconsistența conceptului de factor geometric. Astfel, reacția de schimb izotopic a etilenei pe nichel implică homoliza legăturii C-Ni¹¹ și nu o schemă de dublet, cum s-a presupus inițial. Dehidrogenarea ciclohexanului poate fi explicată printr-un mecanism de dublet^{12,13}, implicînd complecși superficiali ai nu neapărat prin schemele de dublet și sextet. Chiar și în cazul explicării de către¹⁴ atomilor superficiali¹⁵ și¹⁶ pe cîtale

platinice s-a recurs ¹⁴ la scheme de dublet.

Indiferent de generalitatea și aplicabilitatea ei, teoria lui Balandin este valoroasă prin însăși ideea unei corespondențe între geometria suprafeței catalitice și tipul de reacții catalizate. Principiul corespondenței geometrice a permis înțelegerea simplă, calitativă, a specificității chemosorbției pe diferitele plane cristalografice ale unui solid ^{15,16}.

Conceptii geometrice s-au dezvoltat și în cadrul teoriei ansamblelor ¹⁷ (N.I.Kobozov), reușindu-se interpretarea ¹⁷⁻²³ adsorbției pe rețele tranzitionale dispersate pe suport. Înăi, în afara unor concluzii utile pentru prepararea straturilor metalice disperse ²⁴, teoria ansamblelor nu a furnizat criterii cu putere mare de prevedere ²⁵. Influența proprietăților colective ale rețelei metalice asupra unor reacții (de ex. hidrogenarea, schimbul isotopic și izomerizarea și rearranjările, oxidarea alcoolilor) nu este interpretată concordant de autori ^{26,27}. S-a avansat ipoteza ²⁸ că doar reacțiile implicând numai atomii superficiali ai metalului (de ex. scherele de sextet) sînt adecvate pentru studierea relației activitate catalitică - dispersia metalului.

1.1.2. Factorul energetic

Dezvoltînd teoria multiplurilor, Balandin ²⁹ a stabilit principiul corespondenței energetice, reușind prevederea corectă a unui mare număr de sisteme reactant-catalizator ³⁰⁻³⁷. S-a dedus teoretic o relație lineară între energia de activare și înălțimea barierei energetice de interacție reactant-catalizator ³⁸⁻⁴⁰.

Datele experimentale despre **energia legăturii** atom A - suprafață catalitică s-au obținut prin studierea unor reacții relativ simple: hidrogenolize de cicloalcaii ⁴² și compuși funcționali ³⁵; conversia orto-para hidrogen și schimburi isotopice la hidrocarburi ⁴¹; clorinarea unor hidrocarburi și alcooli inferiori ⁴³. S-au calculat ⁴⁴ valorile funcțiilor termodinamice pentru adsorbția unor vapori organici pe catalizatori metalici.

Existența unui optim al **energiei de legătură** reactant - catalizator, care condiționează nivelul activității, justifică diagrama „vulcan” determinate ⁴⁴⁻⁴⁷ pentru unele sisteme. Acest tip de relație s-a folosit ⁴⁸ pentru stabilirea naturii și rolul speciilor superficiale.

Folosirea practică a principiului corespondenței energetice, în vederea alegerii catalizatorului potrivit, necesită un

material experimental bogat, astfel că, de cele mai multe ori, este mai rațional și mai simplu să se studieze nežilocit sistemul reactant/catalizator pus în discuție. De asemenea, principiul corespondenței nu poate fi aplicat mecanismelor Langmuir-Hideal și nu poate descrie influența factorilor entropici. De exemplu, pentru unele sisteme catalitice, datele experimentale ⁴⁹⁻⁵² indică o variație în sensuri opuse a activității catalitice și a energiei de legătură a oxigenului superficial; însă această concluzie nu este îndubitabilă, deoarece parametrul energetic a fost estimat din date indirecte (căldura de formare standard a oxidului ⁴⁹⁻⁵¹, și viteza de reducere a oxidului cu hidrogen ⁵²).

1.1.3. Factorul electronic

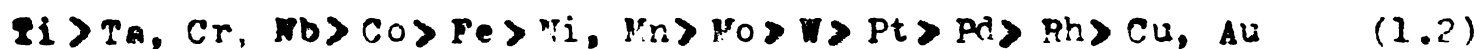
Una din problemele fundamentale din cataliza eterogenă este natura legăturii de chemosorbție. Prin cele referinți asupra problemei la căsă în încă din deceniul al treilea ^{53,54}. Considerând, ca model general, chemosorbția disociativă a unui gaz A-3, s-a avut în vedere ipoteza naturii covalente ⁵⁵, cât și ionice ^{56,57} a legăturii de chemosorbție. Cu toate că ultima ipoteză este atacabilă (datorită aportului mare de energie necesar ⁵⁸), totuși, măsurătorile de potențial ⁵⁹⁻⁶³ au indicat, pentru unele sisteme, existența transferului de sarcină.

Dezvoltarea fizicii solidului a permis abordarea teoretică ⁶⁴ a catalizei pe metale prin intermediul teoriei legăturilor de valență ⁶⁵⁻⁶⁸ și a teoriei benzilor energetice ⁶⁹⁻⁷².

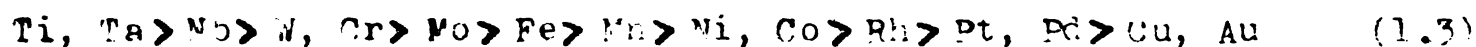
Teoria legăturilor de valență furnizează, ca parametri principali pentru caracterizarea unui metal, caracterul d (notat δ) și energia de sublimare (E_S).

Deși s-au stabilit ^{58,73} corelări bune între activitatea catalitică și caracterul d , totuși, pînă în prezent sînt disponibile relativ puține date ferme. Folosindu-se numai energia de sublimare, se obțin date contradictorii chiar în cazul reacțiilor simple, cum ar fi recombinația atomilor de hidrogen ⁷⁴ și conversia orto-para hidrogen ⁷⁵. Utilizînd împreună electronegativitatea și energia de sublimare, pentru calcularea căldurilor de chemosorbție ale hidrogenului pe metale tranzitionale, s-au obținut ^{76,77} rezultate destul de bune; însă capacitatea predictivă a ecuației folosite este nesatisfăcătoare, deoarece rezultă că hidrogenul ar trebui să se chemosorbă pe Al, Ag, Au, Zn, In, Cd și Pb, fapt ce contrazice observațiile experimentale ⁷⁸.

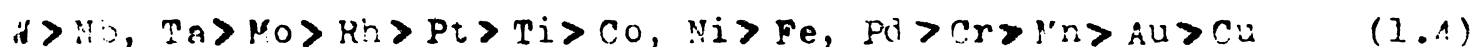
Un caracter ridicat indică o participare puternică a electronilor la legătura Me-Me, deci o capacitate mică pentru formarea covalențelor pe suprafață, astfel că ordinea căldurilor de chemosorbție ar trebui să fie:



În realitate ⁷⁹, pentru $\text{H}_2, \text{C}_2, \text{N}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ și NH_3 , metalele tranzitionale respectă următoarea ordine a căldurilor de chemosorbție:



Relația (1.3) nu concordă nici cu ordinea căldurilor de sublimare, care este



Absența corelației dintre rezultatele experimentale și cele estimate sînt datorate, probabil, diferențelor dintre proprietățile suprafeței și cele al întregului corp solid.

Teoria benzilor energetice caracterizează un metal în primul rînd prin numărul de goluri din banda d. De aici și sugestia lui Dowden, că proprietățile catalitice ale metalelor tranzitionale sînt legate de completarea cu electroni a benzii d. Pentru verificarea teoriei s-a studiat variația activității catalitice a aliajilor funcție de compoziția lor. Perechile de metale alese pentru aliere trebuie să aibe constante de rețea apropiate (pentru a elimina influența factorului geometric), iar unul din metale trebuie să aibe stratul d complet și cel puțin încă un electron s disponibil pentru completarea benzii d a metalului partener. Astfel de perechi, des folosite, sînt: Cu-Ni, Au-Pd și Ag-Pd.

S-a constatat experimental o creștere bruscă a energiei de activare în momentul completării benzii d (de exemplu, la conversia orto-parahidrogen pe aliaje Pd-Au ⁸², Cu-Ni ⁸⁰ și Ag-Pd, sau la hidrogenarea 1,3-butadienei pe Pd-Au ⁸²). Ipoteza lui Dowden a fost mult utilizată în studiul efectului electrocatalitic al aliajilor (Pd-Au ⁸³, Cu-Ni ⁸⁴ și Pd-Ag ⁸⁵ la electrooxidarea hidrogenului, respectiv Pt-Rh ⁸⁶, Pt-Au și Pd-Au ⁸⁷ la electroreducerea oxigenului). Astfel de efecte electrocatalitice s-au verificat și în cazul unor reacții mai complexe ⁸⁻⁹².

Apărîndu-se rezultate necoerente, sau chiar contradictorii, pune s-a la dispoziție abilitatea predictivă a parametrului d (numărul din banda d). Astfel, la conversia orto-parahidrogen s-a observat ⁷⁴ doar o ușoară modificare a activității

in domeniul 5-90% Cu, rezultat in contradictie cu cel din lucrarea lui Dowden⁸⁰. Pentru a explica unele neconcordanțe, a trebuit să se țină seama de specificitatea chemosorbției; de exemplu, comportarea diferită a aliajelor Cu-Ni la hidrogenarea stirenului⁹⁴ și a etenei⁹⁵ este datorată chemosorbției puternice a etenei pe nichel.

Pentru mărirea capacității descriptive, s-au propus⁹⁶ parametri de mai mare finețe, cum ar fi gradientul densității nivelelor energetice pe suprafața Fermi, adică

$$\text{grad } N(E) = \frac{d \ln N(E)}{dE}, \quad E = \epsilon_F \quad (1.5)$$

La aliajul Ni-Cu, gradientul este negativ, și mare ca modul, în apropierea punctului de saturație a benzii d⁸⁰, punct unde apare și modificarea activității catalitice la hidrogenarea stirenului⁹⁴, respectiv conversia orto-para hidrogenului⁸⁰. Scăderea bruscă a grad $N(E)$ la aliajul Ni:Fe 80:20 explică micșorarea activității catalitice a aliajului în reacția de hidrogenare a stirenului⁸⁰. La descompunerea acidului formic pe aliaje ale argintului cu Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb și Bi⁹⁷⁻⁹, energia de activare crește brusc atunci când se atinge limita de saturație a zonei Brillouin. Din cele prezentate, reiese că adsorbția și/sau reacția superficială sînt favorizate de o valoare ridicată a grad $N(E)$ pe suprafața Fermi.

● altă cale de abordare a catalizei pe metale a constituit-o studiul compoziției suprafețelor aliajelor¹⁰⁰⁻¹⁰⁴. Astfel, pe un domeniu foarte larg de compoziții medii, suprafața unui aliaj Cu-Ni constă din două faze: una bogată în cupru și una bogată în nichel. Compoziția fiecărei faze fiind independentă de compoziția medie proprietățile superficiale ar trebui să rămână constante, concluzie confirmată experimental prin determinarea travaliului de extracție. Similar, proprietățile catalitice ar trebui să rămână constante pe acest interval, fapt verificat pentru conversia orto-para hidrogen⁹³ și pentru hidrogenarea etenei¹⁰⁵. Astfel de confirmări experimentale nu s-au putut obține pentru sisteme de reacții mai complexe, însă au impulsat cercetările teoretice și practice în direcția studierii suprafeței catalitice (și nu a întregului „volum” de substanță catalitică) ca partener la interacțiile chemosorbitive.

1.2. TENDINȚA MODURII ÎN INTERPRETAREA ACTIVITĂȚII CATALITICE

Punctele de vedere moderne în înțelegerea fenomenelor catalitice eterogene au la origine tendințele noi din fizica

solidului, de a diferenția comportarea speciilor cuantice superficiale de cele existente în volumul solidului. În acest fel, interacția chemosorbtivă se poate trata ca interacția dintre specia moleculară liberă (reactantul, aflat în faza gazoasă, în imediata apropiere a suprafeței) și specia cuantică superficială (interacționând mai slab sau mai tare la restul solidului).

Teoriile cuantice clasice ale legăturii metalice⁶⁴⁻⁷² presupun interacția chemosorbatului cu ansamblul electronilor din întreg metalul. Căci, cauza principală a slabei capacități descriptive a teoriilor clasice este tocmai acest model de interacție colectivizată. Chiar unele teorii noi asupra legăturii metalice (dezvoltate din modelul gazului electronic¹⁰⁶ sau din teoremele Hellmann-Feynman¹⁰⁷) prezintă aceeași servitute.

Un prim pas în diferențierea proprietăților suprafeței de cele ale volumului l-a realizat modelul micimului de polaritate¹⁰⁸. Precum s-a vădit din orice interacție fizică apropiată, modelul consideră că proprietățile adsorbtive și catalitice sînt funcție de proprietățile localizate ale stărilor superficiale individuale.

Pentru aprecierea contribuțiilor pe care le aduce concepția unei suprafețe catalitice avînd stările cuantice diferite (și eventual independente) de starea cuantică a „blocului”, în continuare se vor prezenta rezultatele recente obținute, pe de o parte, în studiul stărilor cuantice superficiale, pe de altă parte, în studiul interacției chemosorbat - specia cuantică superficială.

1.2.1. Stările cuantice superficiale la metale și aliaje

Deosebit de importante, pentru o înțelegere profundă și o interpretare subtilă a fenomenelor catalitice pe suprafețele metalelor, sînt rezultatele recente privind: interacțiile în metale și aliaje, stările energetice și speciile cuantice din „cluster”-ele metalice și, evident, comportamentul specific al suprafețelor.

Interacțiile în metale și aliaje. O posibilitate de a face diferențele care apar între proprietățile „blocului” de metal și a suprafeței sale este oferită de studiul tranzițiilor ordine-dezordine în aliaje. Indiferent dacă s-a lucrat cu un model simplu, linear¹⁰⁹, sau cu unul complex¹¹⁰, a rezultat că ordinea perfectă, extinsă pe un volum mare, este instabilă termodinamic. Energia liberă este mult mai mică pentru o configurație defectă, decât pentru cea extinsă. În cazul unui aliaj binar echimolar A₁B₁, de exemplu,

probabilitatea maximă corespunde configurațiilor de tipul 233, 33A, (sau A33) și A3A¹¹¹. Dar pe lângă stările cele mai probabile, pot apare și alte configurații, în urma tranzițiilor dintre stările staționare neobligatorii¹⁵⁵, astfel că încercările de a determina compoziția superficială a unui aliaj vor furniza valori medii, cele mai probabile¹⁵⁶, fără a indica dinamica distribuției pe suprafață a zonelor ordonate.

Câteva modele cuantice recente conduc la concluzii interesante. Astfel, un model ionic¹¹² (subus cuplajului Russell-Saunders), elaborat pentru cupru aliat cu mici cantități de Zn, Mn și Fe, a stabilit că atomii din aliaj păstrează un număr întreg de electroni d; surprinzătoare este concluzia că fierul ar avea 7 electroni d în loc de 6. Conform unui alt model¹¹³, formarea vacanțelor într-un metal tranzițional ar fi controlată de un fenomen de relaxare energetică de formare a acestor vacante nefiind alterat de câmpul self-consistent. Importanță pentru cataliza pe metale este și concluzia^{114,115} că la joncțiunile metal/semiconductor scade stabilizarea nivelului Fermi, sistemul evoluând de la o comportare covalentă înspre una ionică (efectul „ionicității” semiconductorului). Pe suprafețele metalice pot apare tranziții energetice spontane, induse de prezența cationilor metalului respectiv¹⁵⁷.

Interacția suprafeței metalului cu o moleculă de reactant determină apariția în metal a speciilor cuantice activate (fononi, excitoni). Deși mecanismul lor de propagare prin rețea¹⁵⁸ și de interacție cu electronii^{159,160} nu prezintă interes imediat pentru înțelegerea fenomenului catalitic, modelele cuantice respective pot fi reținute pentru a explica disiparea energiei de activare de pe suprafața catalitică.

„Cluster”-e metalice. Comportarea cluster-elor și cristalitelor metalice depuse pe suport și interpretarea acestei comportări sînt de importanță evidentă pentru cataliza pe metale. Modelul usual consideră¹⁶¹⁻³ atomii metalului aranjați în cuburi uniforme, atașate de suport printr-o față. Dar acest model este departe de a fi satisfăcător, nu numai datorită ipotezelor simplificatoare legate de regularitatea formei cuburilor și uniformitatea distribuției lor pe suprafață, ci mai ales neconcordanței dintre mărimea particulelor, determinată direct și din date de chemosorție selectivă^{164,165}.

Abandonarea modelului „geometric” și abordarea cuantică a problemelor cluster-elor metalice pe suport sînt semnificative în sensul că ele sugerează: folosirea metodei Hückel extinse, a-a desigur^{166,167} comparierea catalitică cu reacțiile de difuziune și altele

Cu-Ni și Pd-Ni, iar prin includerea repulsiei interatomice în energia orbitală, s-au calculat¹⁶⁸ constantele de rețea și de forță pentru „cluster”-ele de Fe, Ni și Cu.

Comportarea specifică a suprafeței. Pentru comportarea diferită a suprafeței metalului, comparativ cu restul volumului, există numeroase argumente, cel mai general și important fiind dificultatea unor corelații simple și evidente între activitatea catalitică a metalului și parametrii săi de volum. Dintre dovezile experimentale „de finețe” se indică: apariția unor săruri superficiale la aliajele Cu-Ni¹⁶⁹, influența suportului asupra grosirii stratului de ox¹⁷⁰, sensibilitatea stratului superficial al Cu (111) la oxidare¹⁷¹, posibilitatea de a distinge¹²⁵⁻¹²⁷, în spectrele de emisie UV și X a metalelor tranzitionale, unele zone datorate oxidației din volum (profunziune) și altele, datorate oxidației de pe suprafață.

Un argument solid rezultă din studiul teoretic¹²⁴ al variației potențialului electrostatic de dipol $\Delta\phi$: un potențial perturbator δv (adânc datorită apropierii unei molecule de suprafața solidului) modifică bariera dipolară cu $\delta(\Delta\phi)$, proportional cu modificarea lucrului de extracție $\delta\phi$, însă nu afectează potențialul chimic al solidului, $\delta\mu = 0$, ceea ce înseamnă că funcțiile termodinamice ale solidului sunt invariabile la modificările cauzate în electrostatica suprafeței.

Pentru a lămurii aceste aspecte, s-a recurs la studiul necoerent al speciilor cuantice activate, la apropierea suprafeței. S-a stabilit¹¹⁶ astfel că suprafața metalului permite propagarea concentrată a excitonilor și că timpul de relaxare superficială a electronilor de conducție depinde linear de numărul atomic al metalului. Rezultate descoperite s-au obținut la studiul teoretic al interacțiilor neliniare ale plasmonilor superficiali^{119,120} și al dispersiei lor în filmele subțiri^{121,122}. Aceste rezultate oferă o imagine clară a comportării particulare a speciilor cuantice de la suprafața metalului. Gradienții rezultati prin interacțiile speciilor cuantice de la suprafață impun efectuarea unor corecții în formulele de interpolare pentru energiile suprafeței.^{171,173} Timpul de viață al plasmonilor superficiali permite penetrații în faza rezonanță de grosimi de ordinul centimetrelor, devenind posibile interacții neliniare cu moleculele de pe, sau din apropierea suprafeței (de exemplu¹²³, pentru un strat de argint cu grosimea de 160 Å, penetrația plasmonilor este de aproximativ 3 nm).

1.2.2. Interacții chemosorbat - specie cuantică superficială

În studierea interacției dintre specia chemosorbită și specia cuantică superficială se remarcă trei domenii, diferențiate prin gradul de generalitate, modelele abordate și metodele de cercetare folosite.

Termodinamica interacției. Un prim domeniu se ocupă de studiul acestei interacții în limitele și cu metodele termodinamicii. Încă din deceniul al treilea s-au obținut o serie de date experimentale¹⁷⁴⁻⁷ privind diferențe dintre energiile de activare ale unor reacții de descompunere (HI , N_2O , NH_3 , CH_4), în fază omogenă și respectiv catalizată de metale (Au , Pt , V , O_3). În acest fel s-a confirmat una din ipotezele de bază ale catalizei eterogene, și anume, că acțiunea catalizatorului constă în micșorarea energiei de activare a reacției.

Aplicarea termodinamicii clasice la suprafețe¹⁷⁸⁻⁸⁰ a permis tratarea interacției moleculă-suprafață, cu minimum de restricții fizice, rezultând, evident, relații foarte generale. Funcțiile termodinamice sînt descrise de un set de patru parametri (de exemplu, funcția lui Gibbs pentru suprafață, G_S , este definită cu ajutorul temperaturii, T , a presiunii în faza gazoasă, P , a suprafeței specifice α , și a numărului de moli de reactant adsorbit pe suprafața n_A , adică $G_S = G_S(T, P, \alpha, n_A)$). Ulterior, tratarea termodinamică a adsorbției a fost extinsă pentru cazul amestecurilor de gaze¹⁸¹⁻² și al adsorbției pe suprafețe neomogene¹⁸³⁻⁵.

Termodinamica superficială a solidului¹⁸⁶ definește lucrul specific superficial, σ (lucrul reversibil necesar pentru a produce unitatea de suprafață nouă prin clivaj), parametru sensibil la adsorbție. Scăderea valorii lui σ pentru suprafața acoperită, comparativ cu suprafața perfect curată, este în jur de $0,03 \text{ J/m}^2$ pentru adsorbția fizică, respectiv de $0,6 \text{ J/m}^2$ pentru chemosorbția puternică (de ex. oxigen pe fier).

Modificarea proprietăților suprafeței la adsorbția gazelor pe metale poate fi urmărită și cu ajutorul unor mărimi netermodinamice, care însă sînt strîns legate de variația potențialului suprafeței: lucrul de extracție și diferența în potențialul de contact¹⁸⁷, respectiv rezistența electrică și curenții termo-electro-citoare¹⁸⁸⁻⁹⁰. Astfel de determinări permit să se obțină informații despre structura stratului electric dublu, despre gradul de ionicitate al lekturii de chemosorbție și de potențial de chemosorbție (disociativ sau nedisociativ).

Dintre functiile termodinamice, entropiei de adsorbție i se acordă o atenție aparte deoarece:

- (1) constituie una din mărimile prin care se poate face legătura dintre valorile cinetice măsurabile (de ex. constanta de echilibru a adsorbției din ecuația Hougen-Watson) și caracteristicile interacției cu suprafața;
- (2) poate explicita rolul suprafețelor catalitice în „prepararea” reactanților (favorizarea disocierii și/sau orientării reactanților) lămurind astfel o altă ipoteză fundamentală a catalizei eterogene. Rezultă, de aici, importanța unor relații de calcul sau predicție a valorii entropiei. Pentru adsorbția fizică s-a stabilit¹²⁸ relația lineară dintre entalpie și entropie:

$$\Delta S_a^0 = 12,2 - 0,0014 \Delta H_a^0 \quad 1.6$$

Pentru chemosorbție entropia variază în domeniul

$$10 \leq -\Delta S_a^0 \leq 12,2 - 0,0014 \Delta H_a^0 \quad 1.7$$

care este aproximativ același pentru chemosorbția nedisociativă¹²⁹, disociativă pe doi centri adiacenți¹³⁰ sau pentru sisteme izoterme deschise¹³¹.

Coliziunea moleculelor cu suprafața

Acest domeniu încearcă să trateze, cu mijloace cuantice, o etapă importantă, implicată direct în dinamica interacției reactant/catalizator. Dificultatea teoretică majoră o constituie problema mai multor corpuri¹³¹⁻⁴.

O formă calculatorie convenabilă s-a obținut prin adoptarea unei funcții de potențial de tip London-Lyrring-Polanyi-Sato¹³⁵⁻⁶, care să estimeze variația energiei potențiale într-un sistem moleculă biatomică/suprafață solidă. Metoda a dus la câteva rezultate interesante¹³⁷ (pentru coliziunea și chemosorbția disociativă a hidrogenului pe Cu[100]):

- energia schimbată în cursul coliziunii scade cu temperatura suprafeței și cu temperatura Debye a solidului;
- creșterea temperaturii Debye scade, în mod drastic, probabilitatea unei adsorbții disociative;
- dacă adsorbția disociativă nu este precedată de adsorbția fizică, atunci efectul temperaturii suprafeței și a temperaturii Debye este neclădit (fapt observat experimental¹³⁷).

Dificultățile unor calcule „ab initio” pentru molecule poliatomice constituie mai degrabă un inconvenient decât un obstacol real și semnificativ pentru înțelegerea fenomenelor de interacție. Probabil că în viitor se vor adopta modele semiempirice în care interacția totală va fi reprezentată printr-o sumă de „contribuții de grup” ale căror elemente să fie identificate cu natura chimică și/sau electromagnetică a constituentilor sistemului. În acest context, este important de reținut că, în condițiile cinetice ale unui gaz, perioada rotației moleculare este foarte apropiată de durata unei coliziuni¹⁹², astfel că interacțiile pot fi considerate mai degrabă ca evenimente adiabaticе decât colizionare (impulsive).

Structura electronică

Acestui domeniu îi sînt consacrate, pe deoparte, cele mai multe lucrări, atât de natură teoretică, cât și experimentală. Se urmărește studierea nivelului energetic, densitatea stărilor și numărul de ocupare pentru speciile formate din atomii adsorbiți (adatomii) și atomii superficiali ai substratului.

Conform modelului interacțiilor localizate^{139-4,193}, natura chimică diferită a componentelor unui aliaj determină proprietăți chemosorbitive diferite pe centrul superficiali activi. Experimental s-a constatat o diferență în chemosorbția hidrogenului pe atomii de nichel și cupru de la suprafața unui aliaj Cu-Ni¹³⁹, respectiv în chemosorbția oxidului de carbon pe paladiu și argint, într-un aliaj Pd-Ag¹⁴¹. Modelul interacțiilor localizate explică și alte câteva observații experimentale, cum ar fi: micșorarea participării atomilor superficiali la interacția de schimb feromagnetic, în cazul chemosorbției hidrogenului pe nichel¹⁹⁴; diferența de activitate catalitică dintre un compus intermetalic și aliajul corespunzător¹⁹⁶; apariția distorsiunilor superficiale induse de adsorbat¹⁹⁶. În schimb, studii de spectroscopie Auger¹⁴⁵ nu confirmă diferențele între compoziția de fază și cea de volum, cel puțin pentru aliajul Pd-Ag.

Modelul gazului reticulat¹⁹⁷ consideră că adatomii pot ocupa numai pozițiile corespunzătoare vîrfurilor undelor periodice de potențial, datorate substratului. Modelul a fost detaliat, prin includerea rearanjărilor terțice¹⁹⁸, și particularizat pentru o rețea triunghiulară¹⁹⁹⁻²⁰² (corespunzătoare suprafeței grafitului). Studii similare s-au făcut pentru chemosorbția disociativă a oxidului de carbon pe Mo(100)²⁰³, și Pd(110)²⁰⁵, respectiv a hidrogenului pe Pd(10)²⁰⁴ și Ni(111)²⁰⁶. Datorită fluctuațiilor și a suprafețelor

foarte mici implicate, concluziile acestor studii sînt doar calitative. Recent au început să fie studiate mai amănunțit câteva cauze ale fluctuațiilor amintite: tranzițiile ordine - dezordine în stratul chemosorbit²⁰⁷ și interacțiile nonmonotone extinse între adatomii²⁰⁸.

În cazul unor variante de model, mai evoluate, (simulînd comportarea unei colecții de adatomii care se mișcă continuu în interiorul unui volum dat situat deasupra unui substrat) rezultatele sugerez^{209,210} că straturile cele mai de jos, la temperaturi scăzute, au o stare asemănătoare celei solide. Însă, deoarece potențialul substratului nu prezintă periodicitate, astfel de date nu pot oferi informații explicite despre comportarea reală a straturilor adsorbite pe un substrat specific.

O contribuție importantă la explicarea fenomenelor din stratul adsorbit a adus-o studierea chemosorbției hidrogenului și oxigenului pe electrozi din aliaje de metale nobile¹⁴⁴⁻⁷. Concluzia a fost că suprafața implicată în chemosorbție constă doar din câțiva atomi superficiali, neîmplicînd proprietățile de volum ale metalului și nici ipotezele modelului localizat. Structura electronică acceptată corespunde unui orbital de chemosorbție delocalizat.

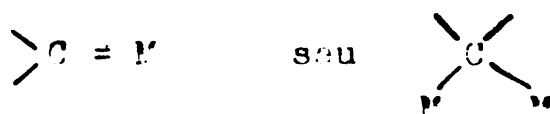
Modelul electronilor liberi, elaborat pentru aliaje magnetice diluate¹⁵¹, constituie o descriere rezonabilă a suprafeței unui metal alcalin, însă nu poate fi justificat pentru metalele tranzitionale, deoarece generează o formă nemagnetică a hidrogenului chemosorbit. Modelul legăturilor de covalență¹⁵² este mult mai realist, aducînd la concluzia că hidrogenul își păstrează în întregime spinul, care se cuplează antifermagnetic cu spinul indus pe suprafață; deși speciile superficiale au spinul net zero, hidrogenul, ca atare, rămîne magnetic.

Luîndu-se în calcul forțele coulombiene interatomice și neortogonalitatea funcțiilor d de valență ale metalului și adatomului, s-a stabilit¹⁵³ că energia cuplajului metal - adatom este comparabilă cu energia de separare a nivelelor de legătură și anti-legătură. Concret, hidrogenul pe Pd și Ti este situat între starea paramagnetică și cea ferromagnetică, transferul de sarcină este slab, astfel că legătura poate fi considerată principial covalentă; în schimb oxigenul pe nichel rămîne nemagnetic pe un domeniu larg al întregrei sale acooperire, transferul de sarcină este însemnat, deci legătura are un pronunțat caracter ionic.

Succesele obținute cu metodele cuantice au determinat lărgirea problematicii abordate, mergând până la interpretări de mare finețe. În acest sens se menționează: folosirea metodei Hückel extinsă pentru studiul adsorbției acetilenei pe Pt(111)²¹¹⁻¹², studiul teoretic al modurilor de vibrație a hidrogenului²¹³ și a benzenului²³² pe suprafața metalelor tranzitionale, aplicarea modelului Langgevin²¹⁴ și a metodei LCAO²¹⁵ la studiul interacției moleculă/suprafață, calcularea structurii benzilor în sistemul metal/hidrogen²¹⁶, simularea adsorbției competitive pe suprafețe ideale²¹⁷.

O serie de lucrări cuanto-chimice²³⁴⁻⁷ încercă să explice neomogenitatea energetică a hidrogenului adsorbit, variind de la adsorbția în formă moleculară, până la cea în formă atomică. Diversitatea legăturilor hidrogenului cu suprafața provine de la suprapunerea orbitalilor la sau σ (atom, respectiv moleculă de hidrogen) cu orbitalii e_g și t_{2g} , având diferite nivele energetice.

Posibilitatea formării unor legături multiple carbon/metal tranzitional, de tipul



a fost studiată²³⁸⁻⁹ în conexiune cu scinderea legăturii C-C dintr-o hidrocarbură. Necesitatea formării legăturilor σ carbon/metal pe centrii adiacenți determină sensibilitatea structurală a hidrogenolizei alcanilor pe metale²⁴⁰.

Date experimentale de finețe despre structura și energetica speciilor superficiale s-au obținut prin tehnici spectroscopice. Pe primul plan se situează spectroscopia în infraroșu, aplicată inițial unor molecule simple, cum ar fi azotul pe Ni¹⁵⁴, hidrogenul pe Pd^{148,218} și Ti²¹⁹ și oxidul de carbon pe Ni¹⁴⁹, Ti¹⁵⁰, Co²²¹, Pd²²²⁻³, aliaj Pt-Pd²²², Cu²²⁴ și Ir²²⁵. Spectroscopia în infraroșu s-a aplicat și în cazul chemosorbției unor molecule mai complicate, ca de exemplu acetilena pe Ni, Rh și Pt²²⁹ și izocianati pe Rh²³¹.

Pentru studierea stărilor superficiale ale unor molecule simple pe suprafețe metalice s-au utilizat și tehnici spectroscopice mai complicate. Astfel, prin spectroscopie Raman s-a studiat hidrogenul adsorbit pe Rh²²⁰, prin spectroscopie cu electroni lenti s-au determinat pozițiile oxigenului pe Cu(110)²²⁸. Informații foarte exacte și detaliate se obțin prin folosirea simultană a mai multor tehnici spectroscopice pe același sistem, ca de exemplu folosirea difracției de electroni lenti și a spectroscopiei Auger și de masă pentru studierea adsorbției oxigenului și a oxidării hidrogenului

de Ni (110)²²⁶ sau a difracției de raze X și a spectroscopiei Auger și electronice în UV pentru sistemul oxigen-argint²²⁷.

Experiența dobindită în obținerea și interpretarea spectrelor a permis abordarea unor probleme mai complexe, cum ar fi efectul temperaturii suprafeței asupra spectrelor IR ale oxidului de carbon²³⁰ sau efectul fluctuațiilor de sarcină ale suprafeței asupra densității spectrale²³³.

În ultimul timp, interacțiile chemosorbitive sînt studiate tot mai mult prin tehnici cinetice: sorbția termo-diferențială (de exemplu CO pe Pd-Ag²⁴¹ și Ru²⁴², hidrogen pe Ru²⁴³, NO și NH₃ pe Re²⁴⁴) sau viteza de substituție în moleculele organice, în prezența suprafeței metalice studiate (Ni și Pd)²⁴⁵. Într-unul din aceste studii²⁴¹ a rezultat o concluzie interesantă: catalizatorul proaspăt preparat avea aceeași compoziție și în volum și la suprafață, însă în timpul activării (sau al funcționării), suprafața se îmbogățește într-unul din componente, stabilindu-se un echilibru termodinamic între suprafață și volum.

1.3. CONCLUZII

1. Interpretările teoretice ale fenomenelor catalizei eterogene se pot periodiza în teorii „clasice” (pînă la începutul deceniului VII) și teorii „moderne”. Această împărțire nu este rigidă și strict delimitată, ci este marcată de orientările și tendințele manifestate la Al IV-lea Congres Internațional de Cataliză (Moscow, iunie 1968).

2. Teoriile „clasice” oferă o interpretare generală a fenomenelor, evidențind trei factori cu influență hotărîtoare asupra evoluției unui sistem reactant/catalizator: factorii geometrici, energetici și electronici.

3. Generalitatea modelelor folosite de teoriile „clasice” a necesitat o serie de ipoteze idealizante, care au diminuat capacitatea lor descriptivă. Literatura de specialitate menționează cazuri în care predictivitatea parametrilor este total nesatisfăcătoare.

4. Teoriile „clasice” au furnizat câteva elemente de bază pentru dezvoltarea ulterioară a interpretărilor:

- influența geometriei reactantului asupra desfășurării unui proces catalitic eterogen;
- condiționarea activității catalitice de existența unei valori optime a energiei de legătură reactant/catalizator;
- diferența între proprietățile de volum și cele de suprafață ale corpului solid.

5. Teoriile „moderne” renunță la generalitatea modelelor, punând accentul pe aprofundarea fenomenelor ce sînt implicate la interacția unei molecule cu suprafața metalului, folosind sisteme reactant/catalizator bine definite și particularizate. Se abordează, cu mijloace cuanto-chimice, probleme de dinamică a interacțiilor și de structură electronică a speciilor superficiale.

6. Descrierea mai precisă și aprofundată a fenomenelor pentru sisteme particulare implică folosirea unor seturi diferite de parametrii nu întotdeauna univoc definiți și unanim acceptați. De asemenea, parametrii cuanto-chimici determinați pe un anumit sistem sînt dificil de extrapolat la alte sisteme.

4

2. RELATII CANTITATIVE STRUCTURA - ACTIVITATE IN CATALIZA ETEROGENA

Dezvoltarea noilor concepții în cataliză, ca rezultat al aplicării ideilor științifice recente din fizica solidului și chimia fizică anorganică și organică, a determinat cristalizarea conceptului de „proiectare a catalizatorului”²⁴⁶. Folosirea teoriilor catalizei la proiectare este, deocamdată, un proces deosebit de complex, cea mai dificilă etapă fiind formularea problemei și descrierea ei chimică.

Folosirea logicii formale pentru stabilirea etapelor unei sinteze chimice²⁴⁷ nu este indicată pentru proiectarea sau dezvoltarea unui catalizator, deoarece axiomele (premisele) necesare sînt atât de precise, de „tari”, încît conțin implicit informațiile despre secvențierea sintezei. Stabilirea axiomelor nu este posibilă fără a cunoaște, sau a intui o anumită secvență de sinteză, deci valoarea metodei pentru raționamente „ab initio” este relativ scăzută.

Deoarece în cataliza eterogenă apar o serie de fenomene fizico-chimice dificil de descris prin relații analitice explicite, ne propunem să analizăm în acest capitol, posibilitățile pe care le oferă relațiile lineare de energie liberă (LEER) și schemele de parametrizare pentru descrierea, predicția, estimarea și modelarea acestor fenomene.

2.1. RELATIILE LINIARE DE ENERGIE LIBERA SI RASPUNSUL CHIMIC

Interacția dintre suprafața unui catalizator și moleculele de reactanți determină modificarea caracteristicilor fizico-chimice ale sistemului, definind răspunsul chimic Y_{rc} al interacției reactant r - catalizator c . Deoarece valoarea răspunsului chimic depinde numai de caracteristicile reactantului și ale catalizatorului, se poate construi o funcție F care să cuprindă în vectorul de variabile X toate valorile care definesc aceste caracteristici și care descriu variabila dependentă Y_{rc} , adică

$$\forall Y_{rc} \exists X, \quad Y_{rc} = F(X) \quad (2.1)$$

Vectorul X conține ca elemente toate variabilele independente care prezintă cuantitatea parțială de a descrie variația valorii măsurate, $\Delta(Y_{rc})$, la modificările $\Delta(X)$, și numite variabile descriptor.

432309
329 F

Deși în forma ei explicită funcția F poate fi extrem de complicată, deocamdată nu este necesar să explicităm nici funcția, nici variabilele independente, fiind suficientă acceptarea relației (2.1). Dezvoltând funcția în serie Taylor, în jurul unui punct $X_0 = (X_0)_i$ din spațiul variabilelor independente, rezultă, într-o aproximație de ordinul întâi:

$$F(X) = F(X_0) + \frac{\partial F}{\partial X} dX + R(2) \quad (2.2)$$

iar într-o aproximație de ordinul doi,

$$F(X) = F(X_0) + \frac{\partial F}{\partial X} dX + \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} dX^2 + R(3) \quad (2.3)$$

Termenii de ordinul n și superiori, incluși în $R(n)$, reprezintă eroarea de model.

Ec. (2.2) și (2.3) justifică estimarea valorii experimentale Y_{rc} cu ajutorul unei relații de tipul

$$\hat{Y}_{rc} = \alpha + \sum_i \beta_i x_i \quad (2.4)$$

respectiv

$$\hat{Y}_{rc} = \alpha + \sum_i \beta_i x_i + \sum_i \gamma_i x_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \delta_{ij} x_i x_j \quad (2.5)$$

unde \hat{Y}_{rc} reprezintă valoarea calculată. Diferența dintre cele două valori ale răspunsului chimic va cuprinde atât eroarea de model $R(n)$, cât și eroarea de măsură σ , adică

$$|\hat{Y} - Y| = R(n) + \sigma \quad (2.5)$$

Din analiza modelelor (2.4) și (2.5) rezultă câteva observații:

1. Ecuațiile sînt valabile numai dacă derivatele de ordinul întâi ale funcției F sînt diferite de zero, adică variația a cel puțin unui element din X provoacă o variație sesizabilă a răspunsului chimic. Această condiție este evidentă din propoziția (2.1).

2. La modelul (2.5) interpretarea chimică a termenilor x_i^2 și $x_i x_j$ diferă mult. Dacă pentru x_i^2 se admite contribuția unui singur efect cu zonă de „saturație”, în cazul termenilor $x_i x_j$ interpretarea efectului cooperativ este dificilă și generatoare de erori. Prezența multicolinearității compromite semnificativ fizică a modelului și în astfel de cazuri se recomandă una din variabilele multicolineare (justificată fiind această procedură de ipoteza ortogonalității variabilelor).

3. Comparând ec. (2.2) și (2.3) cu ec. (2.4), respectiv (2.5), rezultă că, formal,

$$\beta_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}, \quad \delta_i = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i^2} \quad \text{și} \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.6)$$

Deci mărimile β_i , δ_i și σ_{ij} au semnificația unor „viteze” de variație a funcției F . Deci acești coeficienți reprezintă susceptibilitatea răspunsului chimic Y_{rc} la variația valorii x_i . Pentru determinarea valorii lor se utilizează cel mai adesea metoda celor mai mici pătrate, astfel că β_i , δ_i și σ_{ij} se mai numesc și coeficienți de regresie.

Termenul liber poate fi interpretat ca răspunsul chimic al sistemului $S(X_0)$, pentru care $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$. Însă, datorită erorilor în determinarea experimentală a lui Y_{rc} , se recomandă interpretarea lui ca o constantă de calcul, fără o semnificație fizică adevărată.

4. Modelele (2.4) și (2.5) oftică o puternică universalitate și o reducere a numărului de variabile (convenabilă pentru evitarea multitudinei liniarității), dacă vectorului X îi se atașează un vector de operatori \hat{C} . Se obține un nou vector de descriptori $\hat{X} = \hat{C} X$, iar modelul atinge forma sa cea mai generală:

$$\hat{Y}_{rc} = \alpha + \sum_i \beta_i \hat{X}_i \quad (2.7)$$

În privința setului de operatori, se preferă acei operatori care permit interpretări clare, realiste și indiscutabile, chiar dacă ecuația modelatoare va avea o calitate statistică ceva mai slabă.

5. Conținutul informațional al modelului poate fi divizat în informația latentă, purtată de setul variabilelor descriptorilor, și informația implicită, datorată relației modelatoare. Explicitarea informației este posibilă numai dacă ipotezele care au generat modelul au fost toate necesare, și bineînțeles, corecte. Dacă apare curba o intercorelare între două variabile descriptor diferite, aceasta constituie un indiciu de formulare incorectă a ipotezelor, sau de folosire a unor ipoteze suplimentare, gratuite.

6. Acceptarea modelelor (2.4) și (2.5) implică presupunerea că ele descriu incomplet sistemul, adică aproximează funcția F . Apare astfel pericolul ca simplitatea modelului să conducă la coeficienți și variabile descriptor a căror interpretare (informația latentă) devine sterilă în absența unei scheme fenomenologice adecvate.

Succesul empiric al modelelor lineare de tipul (2.4) și (2.7) va fi determinat atât de cantitatea datelor experimentale supuse analizei de regresie, cât și de calitatea statistică a acestor date. Unele concluzii semnificative asupra IFRP considerăm că ar putea fi obținute dintr-o analiză statistică a aproximativ 100 de cazuri de aplicare a acestor modele.

cauza insuficienței datelor, cît din cauza cî modelul matematic este aproximativ. Dar majoritatea părerilor autorizate în domeniu²⁵¹⁻⁵ apreciază că modelele liniare au două funcțiuni practice majore: explicarea fenomenologică, legată de interpretarea contribuției fiecărei variabile descriptor la ansamblul modelului, și prevederea proprietăților, legată de probabilitatea ca valoarea calculată Y să fie cît mai apropiată de valoarea determinată Y , pentru un vector x dat. Această a doua funcțiune devine utilă în activitatea de proiectare a catalizatorului. Variabilele independente x_i se mai numesc și variabile predictor, tocmai pentru a sublinia importanța lor pentru predicția răspunsului chimic.

2.2. PARAMETRIZAREA

Variabilele predictor codifică numeric caracteristicile suprafeței catalitice, respectiv ale reactantului. Transpunerea unei caracteristici fizico-chimice într-un set de numere reale, constituie o parametrizare (sau descriere parametrică) a proprietății respective. Pentru ca un parametru (set de valori numerice ce descriu o anumită proprietate) să devină variabilă predictor într-o relație liniară de energie liberă, trebuie să îndeplinească câteva cerințe.

1. Utilizarea parametrului în LFER să fie justificată de considerații fizice și chimice explicite.
2. Setul de parametri acceptați ca variabile predictor în LFER să corespundă logic descrierii fenomenologice (chiar cu aproximații) a procesului modelat.
3. Parametrul ales să fie semnificativ, adică susceptibilitatea răspunsului chimic față de el să fie cît mai mare.
4. Să nu existe relații cantitative între parametrii setului (condiția de ortogonalitate).
5. Numărul de parametri ai unui set să fie restrîns la minimum necesar.

În continuare se prezintă câteva rezultate obținute prin aplicarea schemelor de parametrizare.

2.2.1. Scheme de parametrizare în fizica corpului solid

Folosindu-se ca parametrii caracteristicile structurale, s-au obținut modele liniare pentru nivelul Fermi la metale simple²⁵⁶, respectiv la cristale ionice²⁵⁶⁻⁶¹

În cele ce urmează, se va prezenta pe scurt teoria biparametrică, dezvoltată de Phillips²⁶² pentru lecătura chimică în

izolatori. Modelul este interesant atât sub aspectul rezultatelor obținute, cât și al modalității de formalizare. Matricea de energie pentru orbitalii hibridi A și B se scrie sub formă

$$\begin{bmatrix} \langle A|V|A \rangle & \langle A|V|B \rangle \\ \langle B|V|A \rangle & \langle B|V|B \rangle \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -C & E_h \\ E_h & C \end{bmatrix} + \text{const.} \quad (2.8)$$

unde E_h și C sînt cei doi parametrii introduși de teorie. Valorile proprii ale matricii sînt:

$$\alpha = \pm \frac{1}{2} \left(E_h^2 + C^2 \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Pentru o covalență „pură”, între doi atomi identici, $\langle A|V|A \rangle = \langle B|V|B \rangle$, astfel că $C=0$, iar pentru o legătură pur ionică, $E_h=0$. Pragul energetic dintre starea de legătură și cea de antilegătură (corespunzător pragului dintre benzile de valență și de conducție) este

$$E_g = \left(E_h^2 + C^2 \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

De asemenea, fracțiunile de ionicitate, respectiv de covalență sînt

$$f_i = \left(C/E_g \right)^2 \quad \text{și} \quad f_c = \left(E_h/E_g \right)^2 \quad (2.11)$$

astfel că ec.(2.10) și (2.11) definesc alți doi parametrii, E_g și f_i , ca alternative pentru C și E_h .

Parametrii E_g și f_i au fost folosiți în unele corelații pentru calcularea constantei dielectrice, al numărului de undă al ecranării Thomas-Fermi²⁶²⁻⁴, precum și într-o serie de alte contexte²⁶⁵.

Modelul lui Phillips a fost ulterior dezvoltat²⁶⁶, descriindu-se o matrice energetică 4x4.

2.2.2. Parametrizarea suprafeței catalitice

Rolul atomilor (sau ionilor) superficiali în stabilirea interacției moleculă reactant-suprafață catalitică este unanim acceptat. Dar există relativ puține posibilități de a genera parametri semnificativi, cu grad ridicat de universalitate.

Un element fenomenologic util pentru generarea unui parametru este distribuția atomilor pe suprafață. Distribuția atomilor, considerați ca centrii superficiali, depinde atât de tipul rețelei cristaline, cât și de planul cristalografic considerat. Majoritatea metalelor care prezintă interes pentru cataliză eterogenă au rețele cu icp, cu fețe centrate. În tabelul 2.1. se prezintă aceste rețele, împreună cu un parametru potențial, densitatea centrilor

superficiali \bar{S} = nr. de centrii (noduri de retea)/ cm^2 . Valoarea

Tabelul 2.1.

Densitatea centrilor superficiali pentru cîteva metale cu activitate catalitică (retea cfc)

Metalul	Constanta de retea, Å	$\bar{S} \times 10^{-15}$, nr. de centrii/ cm^2			
		Planele cristalografice			M e d i a
		(100)	(110)	(111)	
Ni	3,52	1,89	1,46	2,20	1,88
Cu	3,61	1,77	1,49	2,10	1,79
Rh	3,80	1,64	1,34	1,93	1,64
Pd	3,89	1,56	1,38	1,82	1,55
Ag	4,09	1,40	1,15	1,63	1,39
Pt	3,92	1,53	1,25	1,78	1,52
Au	4,08	1,42	1,16	1,68	1,41

numerică mare (10^{15}) și variațiile mici, de la un metal la altul, determină ca \bar{S} să nu poată fi utilizat ca parametru semnificativ.

Densitatea centrilor superficiali permite definirea (Boudart²⁶⁷) numărului de molecule de reactant transformate pe unitatea de timp și pe centru superficial (definit convenabil). Acest număr, „turnover number”, N (s^{-1}) are o justificare fenomenologică evidentă. Pentru o caracterizare completă, N trebuie însoțit de specificarea temperaturii, presiunii și gradului de conversie la care s-a făcut determinarea. Dacă ultimul nu este indicat, se subînțelege că gradul de conversie tinde spre zero (viteza inițială de reacție).

În tabelul 2.2. sînt prezentate valorile N pentru cîteva reacții catalitice. S-a considerat densitatea centrilor superficiali $\bar{S} = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, aproximație justificată de datele din tabelul 2.1. Exemplele prezentate permit cîteva observații interesante:

1. Valoarea lui N este de 10^2 - 10^3 ori mai mare dacă reactantul este în fază condensată. De aici rezultă evident (dar nu explicit) influența frecvenței coliziunilor moleculei reactant/suprafață catalitică.

2. N are aproximativ aceeași valoare pentru catalizatorii care au faze active identice chimic. Se pare că, într-adevăr, natura chimică a centrului superficial este determinantă în realizarea interacției reactant-suprafață.

Tabelul 2.2.

„Turnover number” pentru cîteva reacții
catalitice

Reacția	Reactantul	Catalizatorul	N s^{-1}	Temp. $^{\circ}C$	Ref.	
Dehidrogenare în fază lichidă	i-Pr-OH	Ni ₃ B ₂	0,10	82	268	
		Ni Raney	0,15	82	269	
Izomerizare	C(CH ₃) ₄	2%Pt/ -Al ₂ O ₃	0,0034	300	270	
		0,6%Pt/ -Al ₂ O ₃	0,0028			
		1%Pt/C (Spheron-6)				
		reduc cu H ₂ la 500 $^{\circ}C$	0,00086			
Hidrogenoliză	C(CH ₃) ₄	după reducere, sinterizat în vid la 900 $^{\circ}C$	0,00026			
		2%Pt/ Al ₂ O ₃	0,0023			
Hidrogenare		0,6Pt/ -Al ₂ O ₃	0,0019			
		Au pulbere	0,0060	254	271	
		Au film	0,0054	254	272	

3. Modificarea stării suprafeței (prin tratament termic și/sau chimic) influențează puternic capacitatea de interacție a centrului superficial cu molecula de reactant.

4. Semnificația fenomenologică îndubitabilă și legătura sa directă cu reactivitatea centrului superficial fac din N un parametru reprezentativ pentru descrierea suprafeței catalizatorului.

Semnificația fizică și obiectivitatea reprezentării sînt însă afectate de valoarea densității centrilor superficiali, care s-a considerat constantă și s-a estimat la valoarea maximă, pe baza geometriei rețelei cristaline. Dar densitatea centrilor superficiali care contează efectiv în desfășurarea reacțiilor superficiali este mult mai mică²⁷⁵⁻⁶, ajungînd chiar la 0,01% din S . Cauzele acestei diferențe sînt multiple, printre cele mai importante fiind: 1) numărul de molecule care percutăază unitatea de suprafață, în unitatea de timp, este limitat cinetic la valori mai mici decît cel teoretic; 2) în cazul unor mecanisme de dublet (sau multipleți) superficiali, interacția presupune participarea concomitentă a doi (sau mai mulți) centrilor superficiali adiacenți; 3) la interacție pot participa doar centrii superficiali activați S^* , al căror nivel energetic depășește

un prag minim și, indiferent de statistica acceptată, întotdeauna $S^* \ll S$.

Deci, cu toate că „turnover number” constituie un parametru ușor de interpretat, cu o valoare fenomenologică evidentă, calcularea lui exactă, realistă este dificilă din cauză că nu se dispune de date exacte și certe privind densitatea centrilor superficiali implicați direct în interacția reactant-catalizator.

Pentru descrierea atomilor sau ionilor superficiali pot fi folosite și valorile unor constante fizico-chimice, cum ar fi energia de ionizare, electronegativitatea, ș.a., însă aceste valori nu caracterizează în mod strict doar atomii (centrii) superficiali, ci în măsură egală și ceilalți atomi aflați în volumul corpului solid, astfel că pot fi utilizate ca parametri de volum, în sensul teoriilor clasice.

2.2.3. Parametrizarea reactantului

Lucrările teoretice în cataliza eterogenă, concepute în spiritul ideilor „clasice” sau „moderne”, acordă, în mod firesc, cea mai mare importanță contribuției catalizatorului la realizarea interacției reactant-catalizator. Concepțiile moderne, sprijinite experimental de studiile spectroscopice asupra speciilor chemosorbite, interpretează aceste specii ca sisteme cuantice încorporate sau incorporabile solidului. Mai exact, se consideră că moleculele chemosorbite și atomii superficiali formează un sistem cuantic aparte. Dacă este acceptată această idee, atunci și molecula de reactant are o contribuție însemnată la realizarea interacției, deci trebuie stabiliți parametri semnificativi pentru contribuția reactantului la obținerea răspunsului chimic.

Problema parametrizării contribuției reactantului la interacțiile specifice catalizei eterogene nu a fost tratată în literatura de specialitate. O posibilitate de parametrizare a structurii și a efectelor sterice este indicată de parametri topologici utilizați²⁷⁷⁻⁸¹ la modelarea răspunsului biologic al unei molecule. Dintre toți parametri topologici propuși, cel mai convenabil este indicele de conectivitate (M.Randic²⁸²) χ , deoarece calcularea lui nu necesită consideratii „a priori” despre geometria moleculei în cursul interacției (respectiv despre geometria complexului superficial).

Indicele de conectivitate χ se obține astfel:

- 1) din formula proiectivă se înlătură atomii de hidrogen;
- 2) fiecărui atom din scheletul astfel obținut i se atasează valoarea conectivității d_i , egală cu numărul de atomi vecini cu care

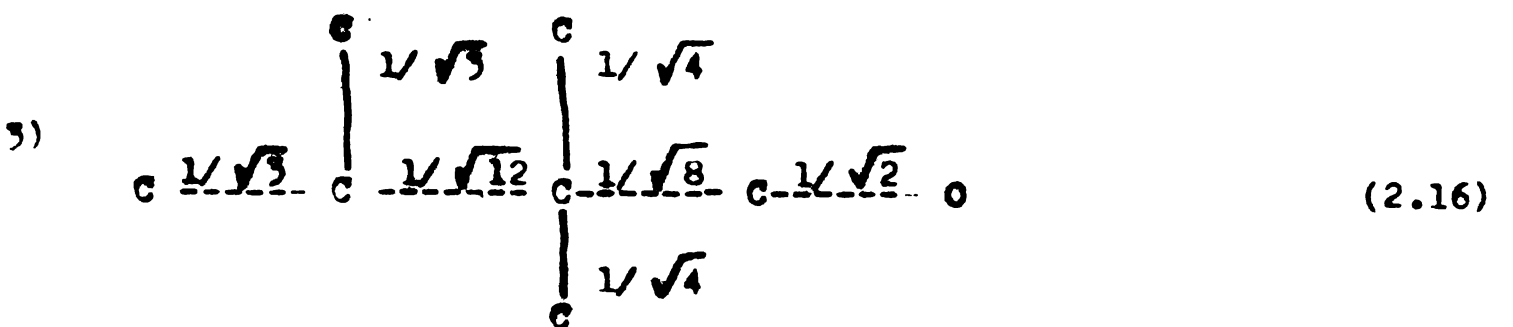
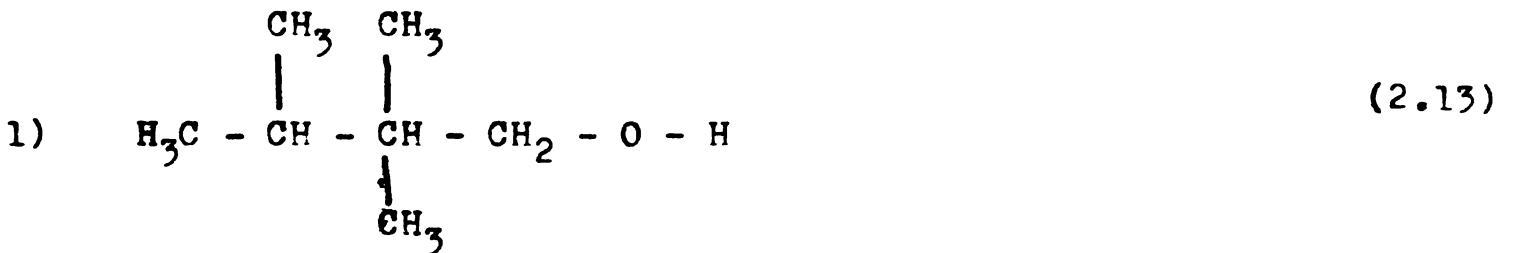
atomul I formează legături;

3) legătura dintre atomii I și J este caracterizată prin valoarea $(\sigma_I \sigma_J)^{-1/2}$;

4) indicele de conectivitate se calculează cu relația

$$\chi = \sum_{\substack{\text{toste leg.} \\ I - J}} (\sigma_I \sigma_J)^{-1/2} \quad (2.12)$$

De exemplu, pentru 2,2,3-trimetil-butanol, se obține:



4)
$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{2}{\sqrt{3}} + \frac{2}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{8}} + \frac{1}{\sqrt{1^2}} = 3,504 \quad (2.17)$$

Ca semnificație fenomenologică, indicele de conectivitate este o măsură a volumului Van der Waals al moleculei²⁸³.

Pentru efectele electronice ale unui radical alchil asupra legăturii C - X:



s-au propus²⁸⁴ doi parametri:

$$\sigma_I(C_n H_{2n+1}) = -0,137 \frac{n}{2n+1} \quad (2.19)$$

dacă radicalul alchil este liniar, respectiv

$$\sigma_I(C_n H_{2n+1}) = -0,0559 + 0,1015 \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(2i-1)^2} \quad (2.20)$$

dacă radicalul este ramificat. În ec. (2.20), C_i reprezintă numărul de atomi de carbon ai catenei, aflați în poziția i față de X .

2.3. RELATII LINIARE DE ENERGIE LIBERA FOLOSITE IN CATALIZA ETEROCENA

Reacțiile cel mai des modelate prin LEPP au fost reacțiile de eliminare, după cum rezultă din tabelul 2.3. Ca variabilă dependentă s-au utilizat, de regulă, energia aparentă de activare și logaritmul constantei de viteză, mai rar s-a folosit exprimarea activității catalitice în unități arbitrare. Ecuațiile au fost monoparametrice, folosindu-se reprezentarea grafică a variabilei dependente funcție de variabila independentă. Aprecierea calității statistice a modelului s-a realizat prin estimarea abaterii punctelor față de dreapta care reprezintă modelul.

În cazurile 1 și 2, ca variabilă independentă s-a utilizat entalpia de extracție a H^- din parafina corespunzătoare, iar în cazurile 3, 4 și 5 s-a utilizat energia de disociere heterolitică a legăturii R - X. Pentru aceste reacții, constantele de viteză s-au aflat în relația:

$$n - \text{butil} \leftarrow i\text{-propil} \leftarrow s\text{-butil} \leftarrow t\text{-butil} \quad (2.21)$$

La dehidrogenarea ciclohexanului (cazul 6), pentru caracterizarea catalizatorului s-a utilizat căldura standard de formare a oxidului. Relația liniară a prezentat un maxim (curbă vulcan) pentru Fe_3O_4 . Pe ramura ascendentă s-au situat CaO , MnO , Al_2O_3 , ZnO și TiO_2 , iar pe cea descendentă, MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 și Ti_2O_3 .

Tabelul 2.3.

**Relații liniare de energie liberă în cataliza
eterogenă**

Nr. crt.	R e a c ț i a,	Reactantul	Catalizatorul	Ref.
1.	Dezalchilare	Monoalchilbenzeni	Sisteme oxidice: Si-Al, Si-Mg, Al, Al-	285-7
2.	Izomerizare	Monoalchilbenzeni	Silicoaluminati	288-9
3.	Dehidrogenare	Monohalogeno- alcani	Săruri de metale alcaline și alca- linopămîtoase	290
4.	Hidrodeshulfurare	Alchilmercaptani	Silicoaluminati	291
5.	Dehidratare	Alcooli alifatici	Al ₂ O ₃ , MgO - Al ₂ O ₃	292-5 296
			Hidroxiapatit	297
			Silicoaluminat	298
6.	Dehidrogenare	Ciclohexan	Oxizi metalici	46
7.	Eliminare de HCl și HBr	Etilen clor și brom-hidrină	Alumină, alumino- silicat și alumi- naborat, MgO, CaO, SrO, NaOH/SiO ₂ , KOH/SiO ₂	299
8.	Dehalogenare	Etan, propan și n-butan, di-, tri-, și tetra- halogenati	Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Pd, Pt	300
9.	Dehidrohaloge- nare	Di-, tri-, și tetra-, haloge- noetani	Sulfati denuși pe SiO ₂	301
10.	Transfer de hidrogen	Cetene și alcooli	MgO, CaO, SrO, BaO	302

Pentru reacțiile de eliminare ale etilenhalogeno-
hidrinelor (cazul 7), s-au stabilit grafic relații liniare între:
viteza de dehidroclorurare a 1,2-dicloretanului și a etilen-clor-
hidrinei; viteza de eliminare pentru etilenclorhidrină și pentru
etilen-bromhidrină; viteza de dehidroclorurare a 1,2-dicloretanului
și de eliminare a acidului hipocloros din etilen-clorhidrină.

Reprezentându-se selectivitatea în etenă funcție de căldură standard de formare a clorurii metalului catalizator, s-a obținut o curbă vulcan.

O dependență liniară între viteza de declorurare și cea de debromurare s-a obținut și în cazul 8, activitatea catalitică a metalului situându-se în relația:



În cazul 9 s-a reprezentat activitatea catalitică funcție de electronegativitatea ionilor metalici corespunzători. Modelul liniar a fost calitativ bun în cazul sulfatilor alcalini și al amino-oximilor, în timp ce sulfatii metalelor tranzitionale au prezentat abateri însemnate de la model.

La transferul de hidrogen între cetone și alcooli (cazul 10), s-a stabilit grafic o dependență liniară foarte bună între activitatea catalitică și delocalizabilitatea hidrogenului al alcoolilor.

Interesante pentru semnificația lor fizică și pentru posibilitățile de interpretare sînt relațiile liniare care folosesc parametri ai chemosorbției. De exemplu, s-a constatat³⁰³⁻⁴ o relație liniară între energia de activare a desorbției și gradul de acoperire al suprafeței. Energia de activare a desorbției a fost, la rîndul ei, folosită³⁰⁵ ca variabilă independentă pentru modelarea activității catalitice la oxidarea alcoolilor pe oxizi. Analiza curbelor de desorbție termică permite modelarea prin LFER pentru cazuri relativ simple³⁰⁶, cînd desorbția urmează o cinetică de ordinul întâi, iar eterogenitatea suprafeței este aproximată printr-o relație liniară între energia de activare și gradul de acoperire.

2.4. CONCLUZII

1. Datorită complexității fenomenelor implicate în cataliza eterogenă și a dificultăților legate de folosirea relațiilor analitice explicite în descrierea acestor fenomene, devin utile relațiile liniare de energie liberă și schemele de parametrizare, ca modalități pentru descrierea, estimarea, predicția și modelarea reacțiilor catalitice eterogene.

2. Justificarea teoretică a relațiilor liniare se bazează pe dezvoltarea în serie Taylor a funcției care leagă răspunsul chimic de setul de variabile independente (cu capacități descriptive și predictive). Modelarea liniară trebuie înțelesă ca o modelare fenomenologică adecvată, care să permită o interpretare corectă și realistă a valorilor coeficienților și a semnificației variabilelor indepen-

dente.

3. Pentru dezvoltarea modelelor LFER este important să se caracterizeze reactantul, respectiv catalizatorul, prin parametrii sintetici, cu o mare capacitate descriptivă și predictivă. În acest sens, se rețin câteva realizări comunicate în literatura de specialitate:

- un model matricial care modelează biparametric legătura chimică din izolații;
- parametrizarea suprafeței catalitice prin „turnover number”;
- parametrizarea geometriei reactantului prin indici topologici.

4. Modelele LFER dezvoltate pentru reacțiile catalizate eterogen folosesc, în general, reprezentarea grafică a variabilei dependente funcție de o singură variabilă independentă. Serviturile acestei metodologii sînt evidente:

- folosirea unui și pur parametru descriptor permite modelarea contribuției unui singur partener al interacției (reactantul sau catalizatorul);

- uneori, descrierea contribuției acestui partener poate fi incompletă, deoarece parametrul descriptor ales poate accentua aspectele energetice sau geometrice;

- calitatea modelului nu se poate aprecia decît grafic.

5. În privința parametrilor utilizați modelarea liniară a reacțiilor catalizate eterogen, aceștia nu s-au ales pe baza unei concepții teoretice unitare. S-a folosit cu precădere caracterizarea energetică a legăturii (reactantului sau catalizatorului) estimată ca fiind direct implicată în interacția catalitică.

PARTEA A DOUA

(Contribuții teoretice)

3. DINAMICA PROCESELOR ENERGETICE PE SUPRAFETE CATALITICE

În acest capitol ne propunem elaborarea bazelor teoretice care să justifice aplicarea schemelor de parametrizare la descrierea sistemelor reactant-suprafață catalitică. Analizând dinamica proceselor energetice pe suprafețele catalitice se propune un model fizic al schimburilor energetice. În continuare se formalizează interacția reactant-suprafață catalitică, justificându-se forma lineară a răspunsului chimic.

3.1. DINAMICA TRAZIȚIILOR STABILITATE SUPERFICIALE

Aplicarea teoriei stării de tranziție (TS) la reacțiile superficiale^{3,7-9} a permis stabilirea unui profil al variației energiei potențiale în cursul unei reacții catalitice eterogene, care este prezentat schematic în fig. 3.1.

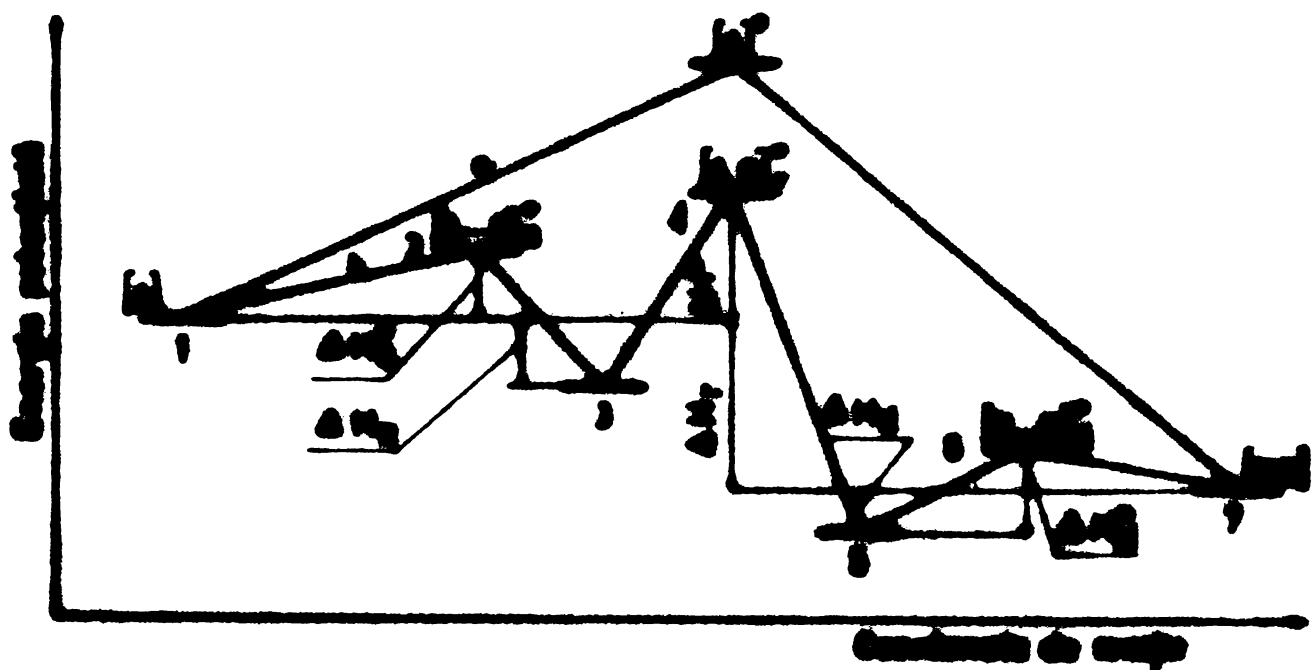


Fig. 3.1. Variația energiei potențiale pentru o reacție necatalizată (a) și catalizată (b):

[A]-reactantul, [P]-produsul de reacție;

$[A \cdots S]^\ddagger$, $[P \cdots S]^\ddagger$ și $[AS]^\ddagger$ - stările de tranziție pentru adsorbție, desorbție, respectiv reacția superficială;

ΔH_a^\ddagger - căldura de adsorbție. ΔH^\ddagger - entalpia de activare.

Procesele energetice care au loc în cursul unei reacții catalitice eterogene prezintă următoarele particularități:

- 1 - stările de tranziție implică părți din molecula reactant și din suprafața catalitică;
- 2 - spectrul energetic al reactantului și al suprafeței catalitice se modifică în cursul interacției lor, ceea ce determină modificarea energiei necesare activării;
- 3 - după ce s-a atins starea de tranziție și a avut loc reacția, energia stării activate va trebui redistribuită între suprafața catalitică și produșii de reacție;
- 4 - reacția catalitică este favorizată numai de acele stări energetice pentru care energia de interacție nu atinge nivelul necesar formării unei legături stabile reactant-catalizator, dar este suficient de ridicată pentru a forma intermediari activi.

Pentru a lămurii în ce măsură TST permite o modelare fenomenologică realistă, se impune analiza unor inconsecvențe și limitări ale teoriei. 1. Acceptând coordonata de reacție normală la barierele energetice ale celor trei procese superficiale (adsorbția, reacția și desorbția), TST reduce dinamica acestora la evoluția unidimensională a sistemului. Celelalte grade de libertate nu sînt total independente (și deci separabile), ceea ce a impus introducerea coeficientului de transmisie, a cărui valoare nu este predictibilă din TST. Înseamnă că acest coeficient de transmisie este mai degrabă un coeficient de ajustare pentru corelarea teorie-observație.

2. Entalpia liberă a solidului catalizator, cu suprafața neocupată, va fi:

$$G_{\text{cat}}^0 = G_{\text{vol}}^0 + G_{\text{supr}}^0 \quad (3.1)$$

iar după acoperirea cu reactant,

$$G_{\text{cat}} = G_{\text{vol}} + G_{\text{supr}} \quad (3.2)$$

Dar TST nu ține seama de aceste modificări, care au loc chiar în timpul desfășurării procesului superficial. Pentru cazurile relativ simple (moleculă biatomică, temperatură ordinară), funcția de partiție a speciei superficiale se aproximează cu unitatea, ceea ce micșorează capacitatea descriptivă și predictivă a TST.

3. În cazul multor reacții catalitice eterogene s-a observat o variație antisabată a factorului preexponential al ecuației Arrhenius față de energia aparentă de activare (fenomenul de corno sare). În spiritul TST, aceasta s-ar traduce printr-o funcție:

$$Q^{\ddagger} = F(E_{ap}) \quad (3.3)$$

unde Q^{\ddagger} este funcția de partiție a speciei superficiale și E_{ap} este energia aparentă de activare. Relația 3.3 poate fi considerată cel mult o presunție și nu o concluzie implicită a teoriei.

În cadrul limitărilor prezentate, imaginea oferită de TST despre dinamica transformărilor de pe suprafața catalitică poate fi considerată realistă și adecvată unor dezvoltări ulterioare, menite să clarifice unele aspecte. De exemplu, una din cele mai importante probleme ale dinamicii schimburilor energetice pe suprafața catalizatorului este stabilirea modalității prin care specia chemosorbită (pct. 3 din fig. 3.1) este reactivată pentru a stinge starea de tranziție $[AS]_{\ddagger}$ (pct. 4 din fig. 3.1). Evident că, din momentul stingerii acestei stări, evoluția sistemului spre formarea produsului de reacție poate fi descrisă cu ajutorul ecuațiilor vitezelor absolute de reacție. Pentru a deveni activă, specia superficială trebuie să acumuleze pe o anumită legătură, cantitatea de energie care să permită labilizarea și ulterior desfacerea legăturii. Probabilitatea unei astfel de acumulări preferențiale a energiei este de ordinul a $10^{-4} - 10^{-5}$, de aceea devine necesar ca fracțiunea de energie cu care a contribuit suprafața catalitică la stingerea stării de tranziție să fie redistribuită aceluiași centru superficial sau unuia similar. În această situație, secvența de reacție superficială poate fi reluată, iar acțiunea catalizatorului poate fi interpretată drept o favorizare a acumulărilor energetice pe anumite legături.

3.2. MODELUL FENOMENOLOGIC AL SCHIMBURILOR ENERGETICE

Pornind de la premisele prezentate anterior, propunem³¹⁰⁻¹¹ un model fenomenologic al schimburilor energetice care au loc în timpul unei reacții superficiale (fig. 3.2.).

Suprafața catalitică este asimilată cu o anumită distribuție de centri activi S^{\ddagger} și inerti S , și este simbolizată prin $[S S^{\ddagger}]$. Reactantul A poate fi fixat pe suprafață fie în forma adsorbției fizice $[SA S^{\ddagger}]$, fie în forma chemosorbției $[S S^{\ddagger} A]$. Energie de interacție dintre molecula din fază gazoasă și suprafață, în cazul adsorbției fizice, este notată prin ϵ_0 , iar energia necesară speciei adsorbite fizice pentru a trece în forma chemosorbție, prin ϵ_{a_1} .

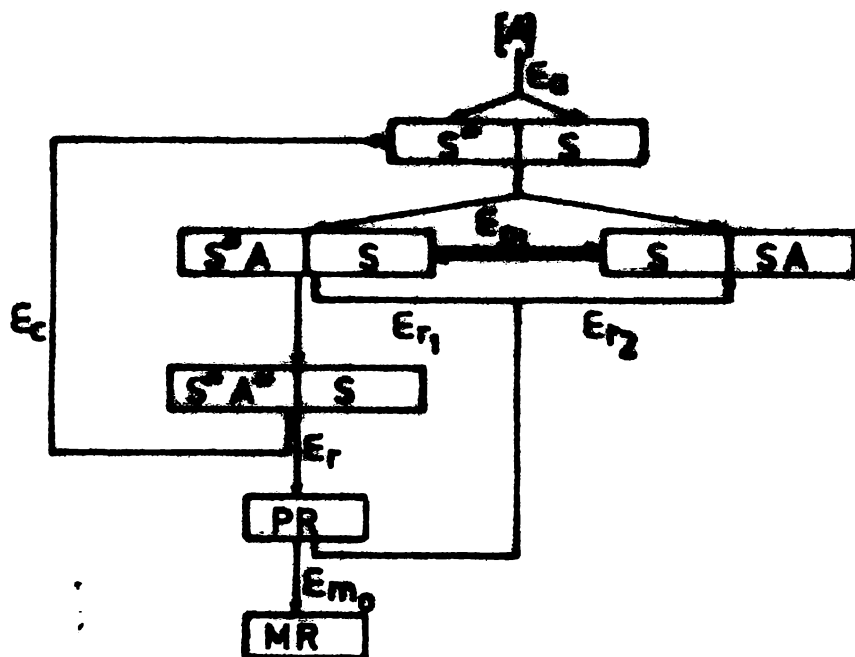


Fig. 1.6. Schema nivelurilor energetice

Unghiul de rotație este suma a doi procese de rotație, rezultând starea superficială S^* , de tranziție S^* , care includează carecun este produsul de reacție PR. Într-un proces pusezii catalizatorului activat are loc o redistribuire a energiei: o parte E_1 este mulțumită de catalizator, iar cealaltă parte, E_2 , este produsul de reacție. Dacă diferența $E_2 - E_1$ este pozitivă, este posibilă un al doilea proces de reacție catalizatorului. Acest transfer de energie este posibil prin coliziuni ale catalizatorului PR cu două tipuri de specii superficiale SA , de energie intermediară este ΔE_1 , și S^* , de energie intermediară este ΔE_2 . Modelul prevede și posibilitatea disipării energiei de activare, prin coliziuni energetice cu rețeaua cristalină MR (care este sau de diluție, perete, etc.).

Schema energetică a reacției prin coliziuni trebuie să țină seama de faptul că, ceea ce face posibilă apariția din speciiile catalizatorului este de fapt energia de activare a catalizatorului. Dacă în timpul procesului de activare este produs un produs intermediar, acesta poate fi produsul de activare sau un produs intermediar. În acest caz, energia de activare este produsul de activare sau un produs intermediar.

1. starea energizată, în care toate legăturile (sau o mare parte din ele) au un nivel energetic mai ridicat, fără

să apară acumulări energetice selective;

2. starea activată, în care numai anumite legături au un nivel energetic ridicat, această acumulare selectivă (sau redistribuire) determinând labilizarea legăturii.

Deci evoluția sistemului spre formarea produsilor de reacție presupune acumularea și stocarea energiei în speciile chemosorbite (generând starea energizată), urmată de transferul intramolecular de energie (ducând la starea activată).

3.2.1. Activarea speciilor superficiale:

A. Condiția ca fracțiunea din energia de activare preluată de produșii de reacție să fie redată catalizatorului, se poate scrie sub forma:

$$N \cdot \epsilon_r = N_1 \cdot \Delta \epsilon_{r_1} + N_2 \cdot \Delta \epsilon_{r_2} \quad (3.4)$$

unde N este numărul de molecule transformate în PR, iar N_1 și N_2 reprezintă numărul de coliziuni corespunzătoare lui $\Delta \epsilon_{r_1}$, respectiv $\Delta \epsilon_{r_2}$. Am presupus că reactivarea se face prin coliziuni PR/SA (sau S^*A), deoarece probabilitatea ca un eveniment să activeze este mai mare decât în cazul coliziunilor PR/S (sau S^*). Într-o primă aproximație se poate considera că variația de energie este identică pentru toate coliziunile, adică $\Delta \epsilon_{r_1} = \Delta \epsilon_{r_2} = \Delta \epsilon_r$, astfel că ec. (3.4) devine

$$\frac{N}{N_1 + N_2} = \frac{\Delta \epsilon_r}{\epsilon_r} \quad (3.5)$$

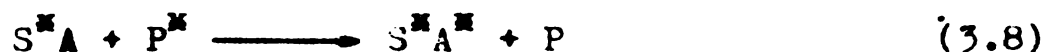
Pentru un interval de timp dat, N reprezintă suma centrilor superficiali de care există specii activate, adică $\sum S^*$, iar $(N_1 + N_2)$ reprezintă întreaga suprafață, $\sum (S + S^*)$. Ec. (3.5) se va putea scrie

$$\frac{\sum S^*}{\sum (S + S^*)} = \frac{\Delta \epsilon_r}{\epsilon_r} \quad (3.6)$$

Deoarece $(\Delta \epsilon_r / \epsilon_r) \ll 1$, ec. (3.6) explică de ce doar o mică parte din suprafața totală este activă. Transferul energetic prin coliziuni se supune statisticii Boltzmann, astfel că probabilitatea ca un eveniment colizionar să activeze va fi

$$P(\epsilon_r) = \exp(-\Delta \epsilon_r / kT) \quad (3.7)$$

3. Porțiunea din energia de activare preluată de catalizator va fi transformată și transferată de purtătorii cuantici (fononi, excitoni). Interacția dintre purtătorii activați P^* și specia superficială (SA sau S^*A) poate determina energetizarea acesteia din urmă, prin procese de tipul



Nivelele energetice sînt cuantificate la ambii parteneri, astfel că interacția este condiționată de relația

$$\Delta \epsilon_c = \Delta \epsilon_p \quad (3.9)$$

care explică numărul relativ mic de evenimente favorabile, față de numărul total al speciilor superficiale. Dacă purtătorul cuantic este asimilat cu un fonon (boson), atunci probabilitatea ca în starea energetică $\epsilon_p^* = \epsilon_p + \Delta \epsilon_p$ să se găsească cel puțin un purtător cuantic, va fi:

$$P(\epsilon_c) = 1 / \exp [-(\epsilon_p^* - \epsilon_p) / kT] - 1 \quad (3.10)$$

3.2.2. Viteza reacției superficiale

Conform teoriei stării de tranziție, viteza de reacție este identică cu viteza de descompunere a speciei superficiale activate, fiind dată de relația

$$v = \frac{kT}{h} [S^*A^*] \quad (3.11)$$

Modelul propus pentru dinamica schimburilor energetice presupune că formarea speciei active este condiționată de:

1. concentrația moleculelor adsorbite pe centrii activi sau inerti ($[S^*A]$, respectiv $[SA]$);
2. probabilitatea activării speciei superficiale prin fracțiunea ϵ_p din energia de activare preluată de produsii de reacție și cedată prin coliziuni (ec.3.7).
3. probabilitatea activării speciei superficiale p în fracțiunea ϵ_c din energia de activare preluată de purtătorii cuantici ai corpului solid (ec.3.10).

Cu aceste ipoteze, ec. (3.11) devine:

$$v = \frac{kT}{h} [SA] \cdot P(\epsilon_p) \cdot P(\epsilon_c) \quad (3.12)$$

Concentrația de echilibru a speciei adsorbite este

$$[SA] = K_a [S] [A] \quad (3.13)$$

unde K_s este constanta de echilibru a adsorbției, care se poate calcula cu ajutorul funcțiilor de partiție ale speciei adsorbite, Q_{AS} , respectiv ale reactantului Q_A și suprafeței Q_S :

$$K_s = \frac{Q_{AS}}{Q_A Q_S} \exp(-\epsilon_0/kT) \quad (3.14)$$

Funcțiile de partiție se particularizează astfel:

$$Q_A = \left(\frac{2\pi m kT}{h} \right)^{3/2} \cdot b_A \quad (3.15)$$

unde b_A conține factorii rotaționali și vibraționali;

$$Q_S = 1 \quad (3.16)$$

deoarece funcția de partiție a centrilor superficiali conține doar factori vibraționali, cu valoarea apropiată de unitate;

$$Q_{AS} = \begin{cases} 1 & \text{pentru cazul adsorbției imobile} \\ \frac{2\pi m kT}{h^2} \frac{b_A}{n_S} & \text{pentru cazul adsorbției mobile; } (n_S - \text{numărul centrilor superficiali pe unitatea de suprafață}). \end{cases} \quad (3.17)$$

În ec. (3.17) s-a considerat că specia adsorbită mobilă este caracterizată prin aceleași funcții de partiție rotaționale și vibraționale ca și molecula de reactant.

3.2.3. Relații parametrice liniare

Pentru caracterizarea numerică a interacției reactant-catalizator (adică a răspunsului catalitic) se alege logaritmul natural al constantei de viteză. Valoarea astfel obținută poate fi considerată o măsură directă a acțiunii (sau activității) catalizatorului C asupra reactantului R. În această situație, introducând ec. (3.13) și (3.14) în ec. (3.12), și ținând seama de particularizările conform ec. (3.7) și (3.10), respectiv (3.15) - (3.17), se obțin următoarele relații:

$$A_1 = \ln k_1 = \ln \frac{h^2}{(kT)^{1/2}} + \ln \frac{1}{(2\pi m)^{3/2} \cdot b_A} - \frac{\Delta E_f}{kT} - \frac{\Delta E_c}{kT} - \frac{\epsilon_0}{kT} \quad (3.18)$$

pentru cazul cînd specia [SA] se consideră imobilă pe suprafață, respectiv

$$A_2 = \ln k_2 = \ln(kT)^{1/2} + \ln \frac{1}{(2\pi m)^{1/2} \cdot n_S} - \frac{\Delta E_r}{kT} - \frac{\Delta E_c}{kT} - \frac{E_0}{kT} \quad (3.19)$$

dacă $[SA]$ se consideră mobilă.

Indiferent de tipul de adsorbție considerat, sub aspect formal ec. (3.18) și (3.19) sînt asemănătoare. În structura lor deosebim mai multe categorii de termeni:

- primul termen, la ambele ecuații, este independent de proprietățile reactantului sau ale catalizatorului, și se va nota cu a_0 ;
- al doilea termen depinde esențialmente de structura moleculei reactant și a catalizatorului (prin m , b_A și n_S);
- termenii următori depind în primul rînd de energetica atomilor implicați în interacție, dar parțial depind și de structura reactantului R , respectiv a suprafeței catalizatorului C . Deci aprecierea calitativă a dinamicii schimburilor energetice care însoțesc reacțiile catalitice indică necesitatea de a se caracteriza numeric atât sub aspect energetic cît și geometric ambii parteneri ce interacționează (reactantul, respectiv suprafața catalitică).

În consecință, răspunsul catalitic poate fi exprimat prin relații lineare care conțin parametrii descriptori definiți astfel:

- descriptorii ai caracteristicilor structurale (geometrice), G_i , și energetice, E_j , ale stării superficiale, situație cînd rezultă o relație de tipul

$$A = a + \sum_i b_i G_i + \sum_j c_j E_j \quad (3.20)$$

- descriptorii ai caracteristicilor reactantului, R_i , și catalizatorului, C_j , rezultînd

$$A = \alpha + \sum_i \beta_i R_i + \sum_j \gamma_j C_j \quad (3.21)$$

Relațiile (3.20) și (3.21) sînt echivalente sub aspectul capacității descriptive, deoarece parametrii descriptivi sînt echivalenți, dacă nu chiar identici. Într-adevăr, G_i și E_j trebuie să cuprindă termeni care descriu (geometric sau energetic) părțile din reactant și din suprafața catalizatorului, care sînt implicate direct în formarea stării superficiale, adică

$$\{G_i\} = \{(G_R)_i\} \cup \{(G_C)_i\} \quad (3.22)$$

și

$$\{E_j\} = \{(E_R)_j\} \cup \{(E_C)_j\} \quad (3.23)$$

La fel, R_i și C_j trebuie să caracterizeze reactantul și suprafața catalitică atât sub aspect energetic, cît și geometric:

$$\{R_i\} = \{(R_G)_i\} \cup \{(R_E)_i\} \quad (3.24)$$

și

$$\{C_j\} = \{(C_G)_j\} \cup \{(C_E)_j\} \quad (3.25)$$

3.3. FORMALIZAREA INTERACTIEI REACTANT-CATALIZATOR³¹²⁻³

În acest subcapitol ne-am propus să dezvoltăm un formalism matematic pentru un model parametric liniar, care să descrie într-o manieră realistă și sintetică, starea superficială rezultată prin interacția moleculă-catalizator. Dificultățile calculelor „ab initio” au fost înlăturate prin adoptarea ipotezei că interacția totală poate fi reprezentată ca o sumă de contribuții individuale. Conform ec. (3.22) - (3.25), modelul trebuie să conțină parametrii descriptori ai catalizatorului și ai reactantului, iar caracterizarea să cuprindă atât aspectele energetice, cât și cele topologice.

3.3.1. Parametrii descriptori ai stării superficiale

Dacă se are în vedere aspectul formal, atunci starea superficială se consideră alcătuită din mulțimea de atomi A și mulțimea legăturilor L corespunzătoare,

$$S = A \cup L \quad (3.26)$$

Mulțimea A cuprinde două submulțimi, una provenind de la reactant, A_R , și cealaltă de la catalizator, A_C ,

$$A \supset A_R \cup A_C \quad (3.27)$$

Similar,

$$L \supset L_R \cup L_C \quad (3.28)$$

Relația (3.26) definește un graf cu următoarele caracteristici:

1. conține numai muchii, deoarece pentru caracterizarea legăturii $l_i \in L$ nu contează care din cei doi atomi $(a_i, a_j) \in A$ se consideră vârful inițial;
2. este spațial, exceptând cazurile simple;
3. nu are cazuri de izomorfism;
4. virfurile grafului aparțin sau exclusiv submulțimii A_R , sau exclusiv submulțimii A_C , adică:

$$A_R \cap A_C = \emptyset; \quad (3.29)$$

5. în graful S , pe lângă legăturile inițiale, aparținând reactantului, respectiv catalizatorului, apare submulțimea legăturilor de interacție moleculă-catalizator, L_I , adică:

$$L_I = L \cap (L_R \cup L_C) \quad (3.30)$$

In principiu, $a_i \in A$, deci A conține toate nodurile rețelei cristaline a catalizatorului și toți atomii moleculei de reactant, indexați după i . Pentru a descrie parametric molecula și suprafața catalitică, nu este întotdeauna necesar să se ia în considerare toți atomii constituenți. Introducând o variabilă opțională v_i , astfel ca $v_i=1$ dacă se ia în considerare atomul i și $v_i=0$ în caz contrar, atunci elementele generatoare ale parametrilor vor fi:

$$\hat{a}_i = v_i \cdot a_i \quad (3.31)$$

Pentru caracterizarea numerică a grafului S trebuie găsită o formă a aplicației f , astfel ca

$$\forall \{\hat{a}_i \vee \hat{a}_j\} \Rightarrow \exists l_{ij} ; l_{ij} = f(\hat{a}_i, \hat{a}_j) \quad (3.32)$$

O formă simplă a aplicației f este definită prin produsul:

$$l_{ij} = \hat{a}_i \cdot \hat{a}_j, \quad (3.33)$$

iar caracterizarea topologică a grafului poate fi obținută prin

(l_{ij}) . Însă valorile obținute în acest caz vor fi extinse pe un domeniu larg, făcând dificile corelările. De aceea, pentru descrierea topologiei sistemului se preferă o nouă aplicație, definită de corectivitatea K_{ij} :

$$K_{ij} = (l_{ij})^{-1/2} = (\hat{a}_i \cdot \hat{a}_j)^{-1/2} \quad (3.34)$$

Valorile numerice ale vîrfurilor a_i se pot alege după criterii arbitrare. Însă, pentru a obține valori cu semnificație fenomenologică este bine să se țină seama de specificitatea chimică a atomului i și de faptul că atomii de hidrogen legați de el nu contribuie esențial la definirea structurii. De aceea se atribuie vîrfurilor grafului valorile:

$$a_i = Z_i - \sum_n (H_i)_n \quad (3.35)$$

unde Z_i reprezintă numărul de ordine și $\sum_n (H_i)_n$ numărul de atomi de hidrogen legați de atomul i .

Caracterizarea energetică a fiecărui atom i se realizează prin atribuirea unui nivel energetic propriu. Atomii din nodurile rețelei superficiale sînt componenți ai corpului solid și distribuția nivelelor lor electronice se conformează statisticii Fermi-Dirac. Molecula reactant, fixată pe suprafață, își păstrează doar gradele de libertate vibraționale, iar transferul de energie cu suprafața catalitică este mijlocit de purtători cuantici (v. secțiunea 3.2.1.), care au o distribuție energetică conform statisticii

Bose-Einstein. Deci nivelul energetic propriu atomului i va fi definit conform funcției:

$$\varepsilon_i = \begin{cases} (\varepsilon_T)_i & \text{pt. } a_i \in A_C \\ (\varepsilon_R)_i & \text{pt. } a_i \in A_R \end{cases} \quad (3.36)$$

3.3.2. Modelul matricial al stării superficiale

În vederea formalizării stării superficiale rezultat prin interacția moleculei-catalizator, am optat pentru o reprezentare matricială, datorită rezultatelor obținute cu astfel de modele în fizica corpului solid (v. secțiunea 2.2.1.). Starea superficială a fost descrisă în termeni conceptuali ai lui Galatkin¹⁻³, utilizând caracterizarea sa simultană, sub aspect energetic și geometric.

3.3.2.1. Cazul tabel

Cazurile cele mai frecvente de stări superficiale sînt cele de singlet (Σ) și de dublet (Δ). Simbolul L_T conține două lecturi, formate din:

- doi atomi ai reactantului și un atom al suprafeței, (Σ);
- doi atomi ai reactantului și doi ai suprafeței, (Δ).

Pentru cazul tabel, când nu ne interesează decât atomii și lecturile implicate nemijlocit în interacția reactant-catalizator, variabila opțională va fi:

$$v_i = \begin{cases} 1 & \text{pt. } a_i \in l \in L_T \\ 0 & \text{pt. } \forall a_i, \quad i = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (3.37)$$

Schematic, situația este redată în fig. 3.3.

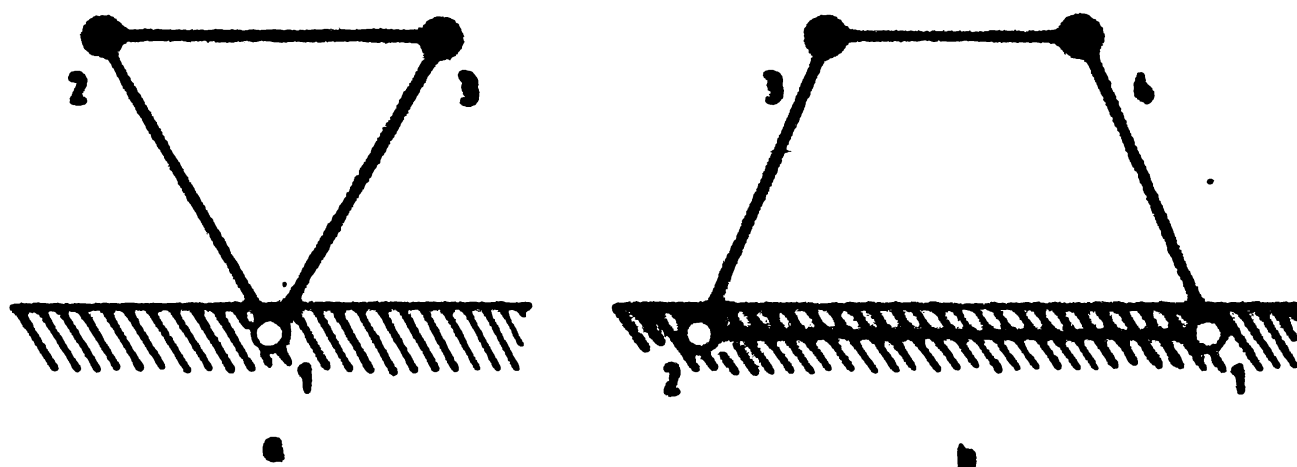
Modelul stării superficiale îl constituie o matrice pătrată, ale cărei elemente sînt:

$$M = (b_{ij})_{(N,N)}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (3.38)$$

sînt definite conform funcției:

$$b_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_i & \text{pt. } i = j \\ K_{ij} & \text{pt. } i \neq j, \quad i=1, N, \quad j=1, N. \end{cases} \quad (3.39)$$

În cazul $N=4$, $b_{12}=b_{21}=b_{34}=b_{43}=0$, deoarece lectura dintre doi atomi adiacenți este nulă. Evident că $K_{ij} = K_{ji}$.



Structura Σ , ($N=3$) Structura Δ , ($N=4$)

Fig. 3.3. Grafurile S_I în cazul chemosorbției pe singlet sau dublet superficial.

Deci, ca form ec. (3.38) și (3.39),

$$M = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & K_{12} & K_{13} \\ K_{12} & \epsilon_2 & K_{23} \\ K_{13} & K_{23} & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

$$M = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & K_{12} & 0 & K_{14} \\ K_{12} & \epsilon_2 & K_{23} & 0 \\ 0 & K_{23} & \epsilon_3 & K_{34} \\ K_{14} & 0 & K_{34} & \epsilon_4 \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

Cîteva proprietăți ale acestor matrici rezultă imediat:

1. Matricile sînt simetrice, adică

$$M_{i,j} = M_{j,i}^t \quad (3.42)$$

(unde M^t reprezintă transpusa matricii M), deoarece relația „atomul i este legat de atomul j ” este ea însăși simetrică.

2. Matricile nu sînt ortogonale. Prin calcule directe rezultă că

$$M_{\Sigma,\Delta} \cdot M_{\Sigma,\Delta}^t \neq I \quad (3.43)$$

3. Matricea inversă a lui M , notată cu M^{-1} , este o matrice diagonală. Deoarece produsele de forma $K_{ij} \cdot K_{kl}$, cu $i \neq k$ și $j \neq l$, nu au semnificație chimică, le vom considera nule, astfel că:

$$M_{\Sigma, \Delta}^{-1} = \text{diag} (1/\epsilon_i). \quad (3.44)$$

4. Urmele matricilor M și M^{-1} ,

$$T_r(M) = \sum_1^N \epsilon_i, \quad (3.45)$$

respectiv

$$T_r(M)^{-1} = \sum_1^N (1/\epsilon_i), \quad (3.46)$$

reprezintă funcții de suma nivelelor energetice ale atomilor implicați, putând constitui parametri descriptori ai stării energetice a speciei superficiale.

Pentru a obține un parametru topologic al speciei superficiale tot ca urmare a unei matrici, se înmulțește matricea $M_{\Sigma, \Delta}$, la stînga, cu o matrice B obținută din matricea unitate I prin permutarea unei linii sau coloane. Într-adevăr, dacă $B = \text{Perm}(i, j)I$, atunci

$$T_r(BM) = \sum K_{ij} \quad (3.47)$$

reprezintă suma conectivităților atomilor speciei superficiale, zultînd un parametru similar indicelui topologic Rendic (v. secțiunea 2.2.3.)

Pentru corelări este convenabil să se folosească numere de același ordin de mărime, extinse pe un domeniu restrîns, de aceea optăm pentru un parametru energetic definit conform ec. (3.46). În această situație, parametrii energetici și topologici pot fi definiți omogen cu ajutorul matricii unitate:

$$X_E = T_r(IXM^{-1}), \quad (3.48)$$

respectiv

$$X_K = T_r \text{Perm}(i, j)IXM \quad (3.49)$$

3.3.2.2. Extinderea modelului

Dacă $v_i = 1$ și pentru atomii vecini cu cei direct implicați în L_T , iar K_{ij} doar pentru atomii adiacenți, atunci se poate scrie o matrice de tipul (N, N) , similară cu M_{Σ} și M_{Δ} . De exemplu, pentru structura din fig. 3.4, matricea de tipul $(10, 10)$, este:

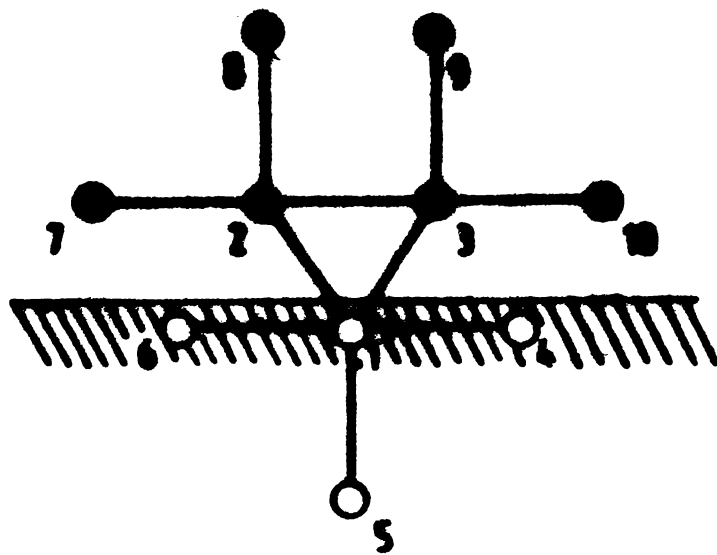


Fig. 3.4. Schema che absorbtiei pe un singlet, cu reprezentarea atomilor invecinati nemijlocit.

$$M_{STS} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & K_{12} & K_{13} & K_{14} & K_{15} & K_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_{12} & \varepsilon_2 & K_{23} & 0 & 0 & 0 & K_{27} & K_{28} & 0 & 0 \\ K_{13} & K_{23} & \varepsilon_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{39} & K_{310} \\ \hline K_{14} & 0 & 0 & \varepsilon_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_{15} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & K_{27} & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_7 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{28} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{39} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_9 & 0 \\ 0 & 0 & K_{310} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{10} \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

Matricea stării superficiale M_{STS} poate fi împărțită într-un tablou de matrici:

$$M_{STS} = \begin{pmatrix} M_S & M_{KC}^t & M_{KR}^t \\ M_{KC} & M_{CC} & 0 \\ M_{KR} & 0 & M_{RR} \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

unde avem:

- matricea singletului superficial, M_{Σ} , definită de ec.(3.38) și (3.39) și detaliată de (3.40);

- matricile conectivităților în catalizator, respectiv în molecula reactant, și care sînt:

$$M_{KC} = \begin{pmatrix} K_{14} & 0 & 0 \\ K_{15} & 0 & 0 \\ K_{16} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ respectiv } M_{KR} = \begin{pmatrix} 0 & K_{27} & 0 \\ 0 & K_{28} & 0 \\ 0 & 0 & K_{30} \\ 0 & 0 & K_{31} \end{pmatrix}; \quad (3.52)$$

- matricile energetice ale catalizatorului, respectiv reactantului, definite prin:

$$M_{EC} = \text{diag}(\epsilon_i), \quad \epsilon_i \in A_C \quad \text{și} \quad M_{ER} = \text{diag}(\epsilon_i), \quad \epsilon_i \in A_R. \quad (3.53)$$

Rezultă că

$$M_{STS} = (m_{ij})_{(3,3)} \quad (3.54)$$

unde:

$$\begin{aligned} M_{11} &= M_{\Sigma} \\ M_{21} &= M_{KC} \\ M_{31} &= M_{KR} \\ M_{12} &= M_{21}^t; \quad M_{13} = M_{31}^t \\ M_{23} &= M_{32} = \phi \\ M_{22} &= M_{EC} \\ M_{33} &= M_{ER} \end{aligned}$$

Cu ajutorul matricii M_{STS} se pot defini parametri stării superficiale:

1. Parametrul energetic, asemănător ec. (3.48), este definit prin relația:

$$X_E = T_r (I \times M_{STS}^{-1}) \quad (3.55)$$

2. Parametrul topologic. Pentru structura implicată nemijlocit în L_T (v.fig. 3.3), parametrul topologic a fost definit de ec.(3.49). Pentru restul atomilor $\epsilon_i \in (A_C \cup A_R)$ se poate găsi o definiție similară. Introducînd matricea

$$J = (a_{ij}); \quad a_{ij} = 1, \quad i = \overline{1, n}, \quad j = \overline{1, n}, \quad (3.56)$$

se poate scrie:

$$K_C = T_r (J \times M_{KC}) \quad \text{și} \quad K_R = T_r (J \times M_{KR}), \quad (3.57)$$

iar conectivitatea întregii specii superficiale va fi:

$$K_K = \sum_j K_{ij} = T_r(\text{Perm } IXV_I) + T_r(JXV_{KC}) + T_r(JXV_{KR}) . \quad (3.58)$$

3.3.2.3. Cazul general

În situația când starea superficială nu poate fi descrisă exact (structural, energetic, etc.), fără unele ipoteze simplificatoare, generalitatea modelului și a metodei de generare a parametrilor este deosebit de importantă.

Atomii componenți ai speciei superficiale, considerați ca vîrfuri ale grafului S (ec. 3.26-3.28) se grupează în submultimi după criteriul îndepărtării de structură (nucleul) implicată nemijlocit în interacție (structura Σ sau Δ). Vom deosebi vîrfuri de nivelul zero,

$$a_i^0 \in S_I = A_I \cup L_I ; A_I = A_{I_C} \cup A_{I_R} , \quad (3.59)$$

reprezentati de atomii ce fac parte nemijlocit din structura de singlet sau dublet, apoi vîrfuri de nivelul întâi,

$$(a_i^1)_C \in A_C^1 , \text{ respectiv } (a_i^1)_R \in A_R^1 , \quad (3.60)$$

reprezentati de atomii legați direct de atomii din A_I , vîrfuri de nivelul doi,

$$(a_i^2)_C \in A_C^2 , \quad (a_i^2)_R \in A_R^2 \quad (3.61)$$

reprezentati de atomii legați direct de A_C^1 , respectiv A_R^1 , etc. Numero-rotarea atomilor $a_i \in S$ se face în sens invers sensului trigonometric, ordinea submultimilor fiind:

$$A_I, A_C^1, A_R^1, A_C^2, A_R^2, \text{ etc.} \quad (3.62)$$

Un exemplu de nume-rotare este redat în fig. 3.5.

Dacă numărul de atomi (vîrfuri) luți în discuție (pentru care $v_i=1$) este N , rezultă o matrice pătrată, definită în general prin relația:

$$M_{STS} = b_{ij} ; b_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{pt. } i=j \\ K_{ij} & \text{pt. } i \neq j, a_i \text{ adiacent cu } a_j \\ 0 & \text{pt. orice alt } i \text{ și } j \end{cases} \quad (3.63)$$

Elementele matricii M_{STS} pot fi grupate în câteva matrici de ordin inferior:

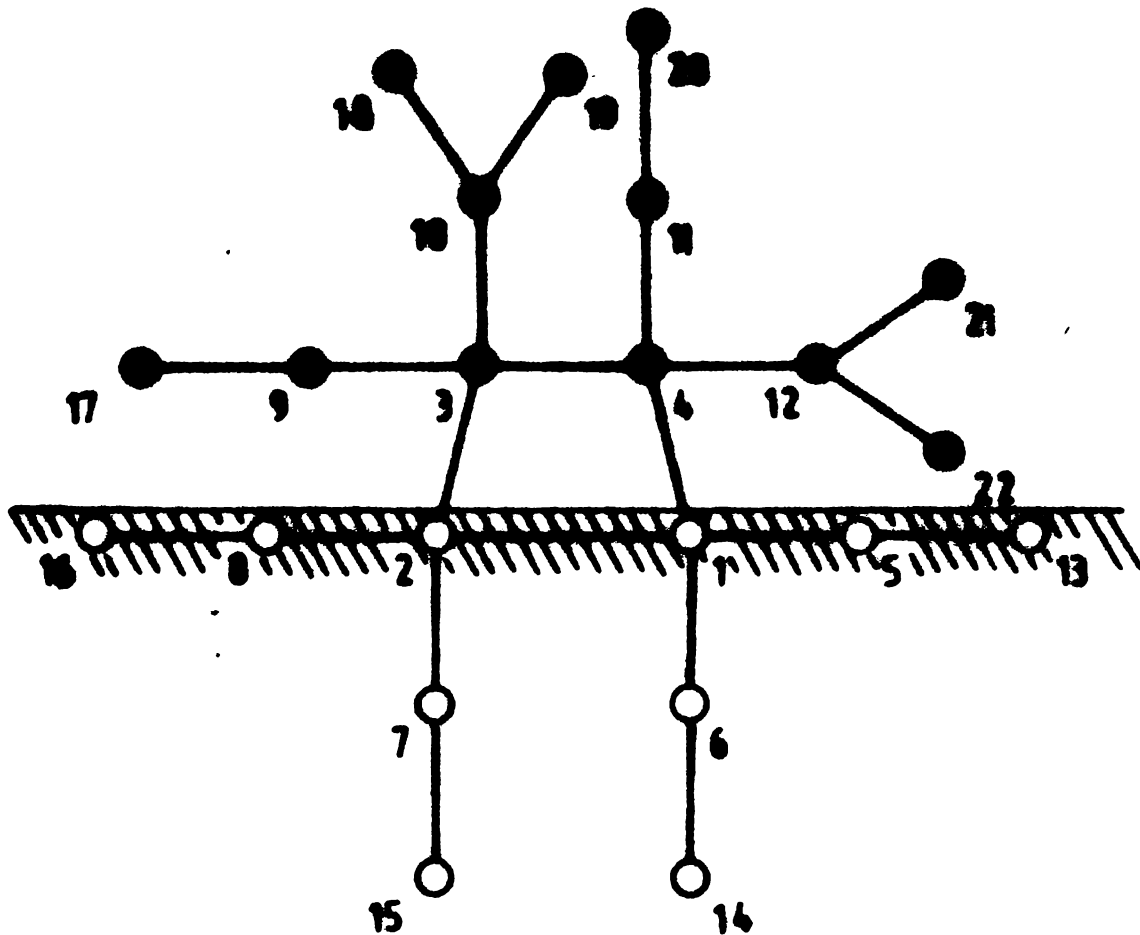


Fig. 3.5. Schema numerării atomilor unei stări superficiale.

- matricea structurii de interacție, M_I , definită conform ec. (3.39), pentru $(a_i \vee a_j) \in A_I$;
- matricile energetice, definite pe submulțimile A_C^1 , A_R^1 , etc. (notate în general A_P sau A_Q):

$$V_{E(A_P)} = \text{diag } \xi_i, \quad a_i \in A_P \neq A_I; \quad (3.64)$$

- matricile de conectivitate între vîrfurile din A_P și A_Q :

$$V_{K(P,Q)} = (b_{ij}; \quad b_{ij} = \begin{cases} K_{ij}; & a_i \in A_P, a_j \in A_Q \\ 0; & a_i, a_j \text{ neadiacenti} \end{cases} \quad (3.65)$$

Cu ajutorul matricilor M_I , M_E și M_K se poate defini o matrice triunghiulară inferioară:

$$M_S = (M_{ij}) \begin{cases} M_I & \text{pt. } i=j=1 \\ M_{E(AP)} & \text{pt. } i=j=n \neq 1 \\ M_{K(I,C_1)} & \text{pt. } i=2, j=1 \\ M_{K(I,R_1)} & \text{pt. } i=3, j=1 \\ M_{K(Cn,Cn+1)} & \text{pt. } i=2n, j=i-2 \\ M_{K(Rn,Rn+1)} & \text{pt. } i=(2n+1), j=i-2 \\ C & \text{pt. oricare altă situație} \end{cases} \quad (3.66)$$

unde $n = 1, 2, \dots$, reprezintă nivelul vîrfurilor componente ale mulțimilor A_C sau A_R . De remarcat că, începînd de la $n=2$, matricile de conectivitate se cîșese pe a două subdiagonale, pe liniile cu indici pari fiind situate M_K corespunzătoare atomilor din catalizator, iar pe liniile cu indici impari, cele corespunzătoare atomilor din moleculele de reactant.

Transpusa matricii M va fi o matrice triunghiulară superioară pătrată, de același ordin n . Din calcule directe rezultă că

$$M_{STS} \equiv M_S + M_S^t \quad (3.67)$$

Deoarece prin ec.(3.67) modelul matricial general (3.63) poate fi reprodus cu ajutorul matricilor M_I , M_E și M_K , acestea vor fi luate ca bază pentru definirea generală a parametrilor.

Variabila optională (ec.3.37) va fi generalizată, în sensul că $V_n=1$ dacă nivelul n al mulțimii A se ia în considerare, și $V_n=0$ în caz contrar. Parametrul energetic va fi

$$X_E = \text{Tr}(IX^E) + \sum \text{Tr}[V_n (IX^E(n))] \quad (3.68)$$

iar cel topologic,

$$X_K = \text{Per}(IX^K) + \sum \text{Tr}[V_n (IX^K(n))] \quad (3.69)$$

3.3.3. Răspunsul catalitic

În cele ce urmează, se vor nota cu $\{ \}$ și $||$ matricile coloană, respectiv linie, care intră în analiză.

Parametrii stării superficiale (variabilele descriptor) definesc un vector coloană:

$$\{P\} \equiv \begin{pmatrix} X_E \\ X_K \end{pmatrix} \quad (3.70)$$

Vectorului $\{\Gamma\}$ i se poate asocia un vector al susceptibilităților, definit de matricea linie

$$\|S\| = (\beta_1, \beta_2) \quad (3.71)$$

Răspunsul catalitic al sistemului va fi

$$\hat{Y} = \|S\| \times \{P\} = \beta_1 X_E + \beta_2 X_K, \quad (3.72)$$

adică o combinație liniară a elementelor vectorului $\{P\}$. Evident că aceste elemente trebuie să fie liniar independente.

Ec. (3.72) este echivalentă cu ec. (3.20), conținând descriptorii ai caracteristicilor energetice și structurale (topologice) ale speciei superficiale. Din considerente practice, pentru modelări este convenabil să se folosească descriptorii separați pentru reactant și pentru catalizator. Atunci:

$$X_E = \begin{pmatrix} (X_E)_R \\ (X_E)_C \end{pmatrix}, \quad \text{respectiv } X_K = \begin{pmatrix} (X_K)_R \\ (X_K)_C \end{pmatrix} \quad (3.73)$$

și

$$\{P\} = \begin{pmatrix} (X_E)_R \\ (X_E)_C \\ (X_K)_R \\ (X_K)_C \end{pmatrix} \quad (3.74)$$

unde $(X_E)_R$ și $(X_E)_C$ sînt descriptorii energetici ai reactantului, respectiv catalizatorului, iar $(X_K)_R$ și $(X_K)_C$ sînt descriptorii topologici corespunzători. Prin gruparea convenabilă a elementelor vectorului $\{P\}$ rezultă:

$$\{P\} = \begin{pmatrix} (X_E)_R \\ (X_K)_R \\ (X_E)_C \\ (X_K)_C \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

În general, dacă pentru descrierea reactantului se vor folosi n variabile descriptor R_i , iar pentru catalizator, m variabile C_j , ec. (3.75) devine

$$\{P\} = \begin{pmatrix} R_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ R_n \\ C_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_m \end{pmatrix} \quad (3.76)$$

Atașând vectorului $\{P\}$ generalizat o matrice linie a susceptibilităților:

$$\|S\| = (\beta_1 \dots \beta_n \quad \delta_1 \dots \delta_m) \quad (3.77)$$

se obține răspunsul catalitic:

$$\hat{Y} = \|S\| \times \{P\} = \mathcal{L} + \sum_i^n \beta_i R_i + \sum_j^m \delta_j C_j \quad (3.78)$$

care este o relație liniară identică cu ec.(3.21)

3.4. CONCLUZII

1. Dinamica transformărilor care au loc pe o suprafață catalitică ridică problema reactivării speciei chemosorbite, astfel ca să fie atinsă starea de tranziție care să permită evoluția spre formarea produsului de reacție.

2. Se propune un model fenomenologic al schimburilor energetice, în care reactivarea este condiționată de redistribuirea energiei de activare; o parte, \mathcal{E}_c , este preluată de catalizator, iar cealaltă parte, \mathcal{E}_r , de produsii de reacție. Desfășurarea unei noi secvențe de reacție pe suprafață, este posibilă numai dacă fracțiunea \mathcal{E}_r este redată catalizatorului.

3. Evoluția speciei superficiale spre formarea produsului de reacție presupune acumularea și stocarea energiei în speciile chemosorbite (rezultând starea energizată), urmată de transferul intramolecular de energie care generează starea activată (de tranziție). Viteza reacției superficiale depinde de posibilitățile de transfer ale energiilor \mathcal{E}_r respectiv \mathcal{E}_c , și de concentrația superficială a speciilor chemosorbite.

4. Alegând logaritmul constantei de viteză drept măsură a răspunsului catalitic al sistemului reactant-catalizator,

se obține o relație liniară de energie liberă în care parametri descriptori caracterizează, sub aspect energetic și structural, atât reactantul, cât și catalizatorul.

5. Sub aspect formal, specia superficială este asimilată cu un graf. Virfurilor grafului îi se atasează valori numerice care să le caracterizeze atât specificitatea chimică, cât și nivelul energetic propriu.

6. Cu aceste valori se realizează un model matricial al stării superficiale. Această matrice permite definirea unor operații simple prin care sînt generați parametri descriptori ai energiei și topologiei stării superficiale modelate.

7. Răspunsul catalitic al sistemului, definit ca produsul dintre matricea linie a susceptibilităților și vectorul coloană al parametrilor descriptori cărora le corespund susceptibilitățile, rezultă ca o combinație liniară a elementelor vectorului parametrilor.

4. EXPRESII ANALITICE ALE LPER IN CATALIZA ETEROGENA

In acest capitol se prezintă, în formă analitică, modelele liniare ale citorva reacții de eliminare catalizate eterogen (datele experimentale au fost luate din literatura de specialitate). Coeficientii corelaționali și ecuațiilor au fost stabiliți prin metoda celor mai mici pătrate. Programul de calcul elaborat în acest scop calculează și câteva mărimi statistice care permit aprecierea numerică a calității ecuațiilor model și a semnificației parametrilor utilizați.

4.1. ESTIMAREA COEFICIENTILOR FUNCȚIEI PARAMETRICE ȘI A CALITĂȚII STATISTICE A ECUAȚIILOR

Din cele prezentate în capitolul anterior rezultă că răspunsul catalitic al unui sistem reactant-catalizator se poate exprima prin funcția parametrică:

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^n \beta_i X_i \quad (4.1)$$

unde \hat{Y} reprezintă valoarea calculată a variabilei dependente, X_i reprezintă parametrii funcției (care sînt în același timp descriptorii ai reactantului și catalizatorului), iar β_i reprezintă susceptibilitatea răspunsului catalitic la parametrul X_i . Dacă presupunem că valorile experimentale Y ale răspunsului catalitic se determină cu precizie egală, iar valorile X_i se cunosc cu o precizie superioară determinărilor lui Y , atunci funcția parametrică (4.1) este modelată de ecuația liniară (teorema Markov):

$$Y = \alpha + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i \quad (4.2)$$

unde α reprezintă eroarea de model.

4.1.1. Estimatorul de cel mai mic patrat

Modelul liniar (4.2) se poate transcrie într-o formă matricială, unificând ecuațiile particulare obținute pentru un set de k experimentări. Notăm vectorul observațiilor cu Y :

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

vectorul aleator al erorilor cu :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_k \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

matricea celor n parametri cu X :

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & \dots & X_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ X_{k1} & \dots & X_{kn} \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

și matricea linie a coeficienților corespunzători cu :

$$\beta = (\beta_1 \dots \beta_n) \quad (4.6)$$

Cu aceste notații, ec.liniară (4.2) devine

$$Y = \alpha + \beta X \quad (4.7)$$

Conform teoremei Markov, estimatorul de cel mai mic pătrat pentru β este

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T Y \equiv \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_{ij} Y_i}{X_{ij}} \quad (4.8)$$

iar abaterea modelului față de răspunsul catalitic măsurat devine

$$D = Y - \alpha - \hat{\beta} X \quad (4.9)$$

Ajustarea cea mai bună a modelului cu valorile măsurate se obține dacă suma pătratelor celor k abateri este minimă. Dacă

$$S = \sum_j^k D_j \quad (4.10)$$

atunci metoda celor mai mici pătrate presupune rezolvarea sistemului

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \alpha} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \beta_i} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Trebuie remarcat că as pra repartiției erorilor în vectorul α nu s-a făcut nici un fel de presupunere. Dacă se impune condiția de normalitate a repartiției erorilor, atunci metoda celor mai mici pătrate se poate deduce riguros³¹⁴ (teoria observațiilor), însă este îndoielnic ca toate condițiile pentru valabilitatea teoretică a metodei să fie realizate în practică. De aceea, este mai corect ca metoda celor mai mici pătrate să fie considerată o procedură semiempirică de ajustare a unui set de date experimentale cu un model liniar justificat fenomenologic.

4.1.2. Parametrii calitativi ai ecuațiilor regresionale

1. Matricea coeficienților de intercorelare

$$R = (R_{ij}), \quad i = \overline{1, n}, \quad j = \overline{1, k} \quad (4.12)$$

unde

$$R_{ij} = \frac{\sum (x_{ij} - \bar{x}_i) (x_{1j} - \bar{x}_1)}{\sqrt{\sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \sum (x_{1j} - \bar{x}_1)^2}} \quad (4.13)$$

$$i = \overline{1, n}, \quad l = \overline{1, n} \text{ și } j = \overline{1, k}$$

iar

$$\bar{x}_i = \sum_j x_{ij} / k; \quad \bar{x}_1 = \sum_j x_{1j} / k \quad (4.14)$$

Coeficientul de intercorelare apreciază în ce măsură două variabile x_i și x_1 sînt complet independente, adică nu intercorelează pentru setul de k date experimentale. În general, pentru $R_{ij}^2 \leq 0,4$, cele două variabile se pot considera independente. Dacă apar intercorelări semnificative, una din variabilele descriptor trebuie abandonată, deoarece sub aspect fenomenologic, un model

multicolinar este dificil de interpretat. Evident că abandonarea uneia sau celeilalte variabile descriptor se va face după criteriul minimului de modificare în valoarea parametrilor de calitate.

2. Coeficientul de corelare multiplă

$$R = \frac{\sum_{j=1}^k (y_j - \bar{y})(\hat{y}_j - \hat{\bar{y}})}{\sqrt{\sum_{j=1}^k (y_j - \bar{y})^2 \sum_{j=1}^k (\hat{y}_j - \hat{\bar{y}})^2}} \quad (4.15)$$

unde

$$\bar{y} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k y_j \quad \text{și} \quad \hat{\bar{y}} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \hat{y}_j \quad (4.16)$$

Coeficientul de corelare multiplă măsoară global calitatea ajustării și este util pentru aprecierea legăturii lui Y cu toate variabilele X_j considerate concomitent. În acest sens, R^2 reprezintă fracțiunea din suma pătratelor deviațiilor lui Y de la medie, care se pot atribui regresiei.

3. Deviația standard pentru valoarea măsurată

$$SERY = \sqrt{\sum_{j=1}^k (y_j - \bar{y})^2 / (k-1)} \quad (4.17)$$

Acest parametru exprimă omogenitatea setului de date experimentale și este util pentru aprecierea aplicabilității metodei celor mai mici pătrate (ipoteza măsurătorilor de precizie egală). Într-o altă situație, dacă se dispune de p seturi de valori experimentale Y , provenite din surse diferite, atunci valori $SERY_p$ apropiate permit includerea tuturor valorilor Y_j într-un singur set și obținerea unui singur model. De asemenea, dacă se analizează tehnicile experimentale în corelație cu $SERY$ pentru seturile corespunzătoare de valori măsurate, se pot detecta cauzele care generează împrăștiuri mari ale variabilei dependente.

4. Eroarea standard a valorii estimate

$$SERES = \sqrt{\sum_{j=1}^k (y_j - \hat{y}_j)^2 / (k-n-1)} \quad (4.18)$$

Parametrul exprimă precizia predicției realizată de ec.(4.2). Presupunând că în urma ajustării unui set de date experimentale pe un model au rezultat coeficienții de regresie α și β_j ($j=1, n$), atunci există cea mai mare probabilitate ca o nouă valoare

experiment lă să se situeze în intervalul

$$\Delta Y = \hat{Y} \pm \text{SERES} \quad (4.19)$$

unde \hat{Y} este valoarea calculată în condițiile experimentării. Evident că precizia predicției crește cu cât SERES este mai mic.

5. Deviația standard

$$S = \text{SERES} \sqrt{(k-n-1)/(k-1)} \quad (4.20)$$

Parametrul apreciază eroarea valorii estimate independent de numărul variabilelor descriptor folosite, fiind deci un parametru sintetic.

6. Testul FISHER

$$F = (k-n-2) R^2 / [(k-1) (1-R^2)] \quad (4.21)$$

Statistica Fisher estimează în ce măsură există într-adevăr o relație liniară între Y_j și X_{ij} , astfel ca toți coeficienții β_i să difere semnificativ de zero. Valoarea calculată a lui F se poate folosi pentru a obține nivelul de semnificație corespunzător, utilizând un tabel al distribuțiilor F^{314} . De exemplu, pentru $k=20$, $n=3$ și $F=7,26$, regresia este semnificativă la un nivel de 99%.

7. Eroarea standard pentru coeficienții regresionali

$$S_{X_i} = \text{SERES} / \sqrt{\sum_{j=1}^n (X_{ij})^2} \quad (4.22)$$

Parametrul apreciază global eroarea coeficienților regresionali, fiind dependent de eroarea valorii estimate și de precizia cu care au fost determinate valorile X_i .

8. Testul STUDENT

$$T_0 = \alpha / S_{X_0} ; T_i = \beta_i / S_{X_i} \quad (4.23)$$

unde $X_0 = 1$.

Testul STUDENT estimează dispersia coeficienților regresionali α și β_i . Pentru fiecare coeficient regresional în parte, testul STUDENT are semnificația pe care testul FISHER o are pentru ecuația globală. Valoarea T_i devine deosebit de importantă dacă modelul matematic este folosit pentru obținerea unor valori

noi ale parametrului descriptor X_i , valori care nu au putut fi obținute pe alte căi.

9. Varianta explicată

$$EV = 1 - \text{SERV}/\text{SERES} \quad (4.24)$$

Parametrul EV estimează fracțiunea din variatia datelor experimentale, explicabilă cu ajutorul celor n variabile descriptor. EV reflectă totodată numărul de grade de libertate luate în analiză (de exemplu, EV scade de la o ecuație cu n parametrii, la una cu $n+1$ parametrii).

4.1.3. Programul de calcul

Programul PPIYREG, scris în FORTRAN, calculează coeficientii ec. (4.2) prin metoda regresiei liniare multiple, folosind un esantion de k valori experimentale Y și valorile corespunzătoare pentru cele n variabile descriptor. De asemenea, programul prevede calcularea parametrilor de calitate ai ecuațiilor regresionale.

Prin aplicarea unei funcții de transformare $g_1(X)$ asupra oricăreia din variabilele care intră în analiza de regresie, se obține ecuația de regresie:

$$g_{1Y}(Y) = \alpha + \sum_i^k \beta_i g_{1X_i}(X_i) \quad (4.25)$$

care generalizează modelul (4.2). Funcția de transformare are definiția:

$$g_1(X) = \begin{cases} \log X & \text{pt. } l = 0 \\ X & \text{pt. } l = 1 \\ X^2 & \text{pt. } l = 2 \\ X^3 & \text{pt. } l = 3 \\ X^4 & \text{pt. } l = 4 \\ 1/X & \text{pt. } l = 5 \\ 1/X^2 & \text{pt. } l = 6 \\ -\log X & \text{pt. } l = 7 \\ \exp X & \text{pt. } l = 8 \\ \exp(-X) & \text{pt. } l = 9 \end{cases} \quad (4.26)$$

Programul are 510 linii sursă FORTRAN și folosește 60 Ko de memorie, în varianta FPIYV.

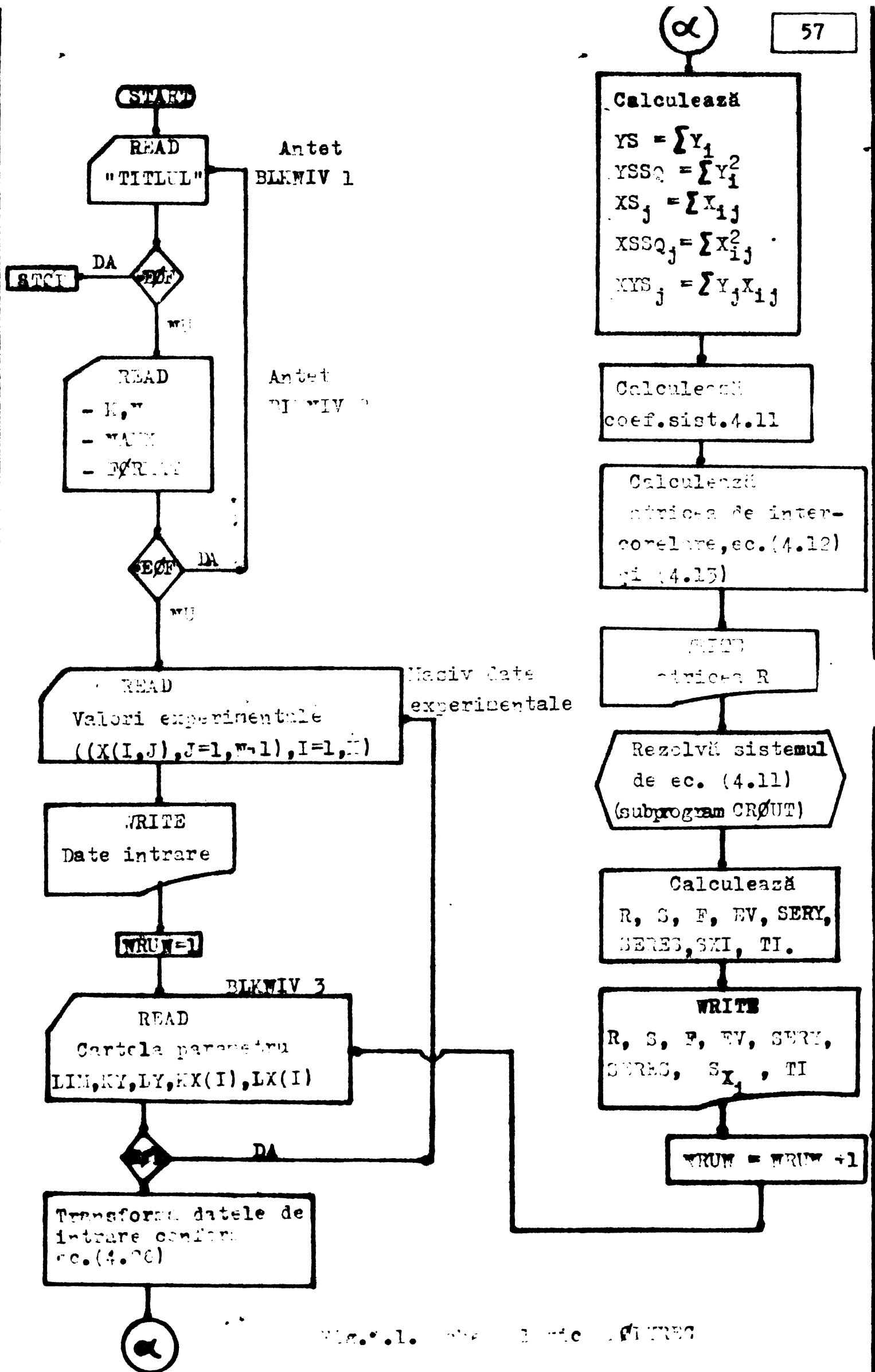


Fig. 1.1. Algoritm de rezolvare a sistemului de ecuații

Schema logică a programului POLYREG este prezentată în figura 4.1. Datele de intrare se structurează pe trei nivele ierarhice:

- nivelul 1 este nivelul de scop;
- nivelul 2 este nivelul de date experimentale;
- nivelul 3 este nivelul de alegere.

Nivelul 1 conține date care specifică scopul regresiei. Pe două cartele format 20A4 se înscrie un text (care va fi tipărit pe orice început de pagină cu rezultate) care definește TITLUL blocului de date.

Exemplu:

TESTARE CATALIZATOR CUO
DEHIDROCEARE I-PROPANOL/INFL.TEMP.

Aceste două cartele împreună cu un bloc de cartele de nivele inferioare, formează un bloc de nivel 1, BLK NIV 1, terminat întotdeauna cu o cartelă .EFF.

Nivelul 2 conține un număr nelimitat de seturi de valori experimentale (răspunsul catalitic măsurat Y_j și parametri descriptori atașați X_{ij}) și câte un bloc de nivel 3. Blocul de nivel 2, BLK NIV 2, conține:

- o cartelă care indică valorile numărului k de seturi de date experimentale și al numărului n de variabile descriptor, în format (I3,I2). Datorită limitărilor impuse de folosirea doar a unității centrale, $k_{max}=100$ și $n_{max}=20$.

Exemplu (pentru 72 date experimentale și 5 parametri descriptori)

72 5

- 1-3 cartele conținând numele celor $n+1$ variabile care compun setul de date experimentale (numele lui Y și numele celor n parametri X). Fiecare nume se specifică prin opt caractere, de aceea pentru definirea (NAMX) vor fi necesare: o cartelă pt. $n \leq 7$, două cartele pt. $8 \leq n \leq 15$ și trei cartele pt. $16 \leq n \leq 20$.

Exemplu:

Y=ENACTX1=HITOPX2=BIONX3=DRET

pentru o analiză de regresie în care energia de activare este corelată cu parametrul topologic χ , cu energia de ionizare și cu parametrul de rețea .

- o cartelă pe care se va specifica formatul în care se vor citi valorile datelor experimentale.

Exemplu:

FORMAT (F 10.5)

- un set de cartele pe care se vor introduce datele experimentale, într-un tablou

$$(X_{CI}, J), J=1, N+1), I = 1, K)$$

Fiecare valoare a lui I semnifică un ordin de citire FORTRAN. Datele se vor citi în conformitate cu formatul specificat anterior, astfel că în funcție de acesta se va stabili numărul de cartele necesare pentru date.

- urmează un bloc de nivelul 3.

Setul BLVIV2 se termină cu o cartelă WFF.

Nivelul 3 conține instrucțiuni care permit alegerea unui număr q_n de variabile descriptor X_i pentru fiecare variantă de execuție regresională. De asemenea se aleg și funcțiile de transformare asociate fiecărei variabile X_i . Pentru fiecare variantă, cartela parametru conține:

$$LI, KY, IY, (KX(I), IX(I), I=1, I_{max})$$

în formatul (I2, 20(I2, I1)).

LI indică numărul de variabile independente ale regresiei curente ($LI_{max}=20$);

KY indică numărul coloanei, din ansamblul de intrare, care conține variabila dependentă (de regulă $KY=1$);

IY indică indicele funcției de transformare (4.26) pentru variabila dependentă;

$KX(I)$, $IX(I)$ au semnificații analoge cu KY și IY, însă pentru variabilele independente. În conformitate cu denumirile din cartelele MAX, $KX(I)=I+1$.

Numărul cartelilor parametru este nelimitat. Un astfel de set de nivelul 3, numit BLVIV3, se termină cu o cartelă WFF.

4.2. CAPACITATEA DESCRIPTIVĂ ȘI PREDICTIVĂ A LPPR PENTRU CITERA REACTII CATALITICE ETEROGENE

Programul de calcul prezentat s-a folosit pentru stabilirea coeficienților regresionali ai unor modele liniare (ec. 4.2) care estimează cel mai bine datele experimentale (obținute din literatură) pentru cetera reacții catalitice eterogene. Am presupus, ca precedent, existența unei relații de dependență relativ simple.

analiza parametrilor folosiți în regresie și a calității statistice a ecuațiilor obținute, a permis interpretarea calitativă a mecanismului de reacție și depistarea parametrilor care influențează puternic valoarea răspunsului catalitic.

Valorile Y_j și X_{ij} utilizate în analiza de regresie a modelului (4.2) trebuie să aibe unitățile de măsură compatibile (eventual identice), pentru ca unitățile de măsură derivate pentru α și β_i să dețină un sens fizic clar și interpretabil. Această condiție restrictivă poate fi înlăturată prin introducerea valorilor normate \tilde{X}_{ij} ale parametrului i . Dacă avem un set de valori experimentale Y_j , $j=k$, atunci parametrul i din modelul (4.2) va avea, în mod corespunzător, k valori X_{ij} . Valoarea medie a parametrului i va fi:

$$\bar{X}_i = \frac{1}{k} \sum_j X_{ij} \quad (4.27)$$

iar dispersia:

$$s_{ij} = \left[\frac{\sum_j (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{(k-1)} \right]^{1/2} \quad (4.28)$$

astfel că valoarea normată a parametrului i , corespunzător valorii experimentale Y_j , va fi

$$\tilde{X}_{ij} = (X_{ij} - \bar{X}_i) / s_{ij} \quad (4.29)$$

Utilizarea valorilor normate \tilde{X}_{ij} oferă două avantaje esențiale: 1. în ecuația de regresie se introduc mărimi adimensionale; 2. modelul (4.2) va sesiza influența variațiilor parametrului i asupra valorilor răspunsului chimic.

4.2.1. Reacții de eliminare și hidrogenoliză a unor alcooli alifatici inferiori

Datele experimentale utilizate în analiza de regresie a modelului monoparametric

$$\log \hat{Y} = \alpha + \beta X \quad (4.30)$$

sînt sistematizate în tabelul 4.1, iar valorile calculate ale indicelui de conectivitate (v. secțiunea 2.2.3) sînt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.1

Condițiile experimentale și valorile Y
corespunzătoare

Nr. crt.	Reacția	Reactant	Valorile Y		Ref.			
			Energia de acti- vare (Kcal/mol)	Activita- tea (uni- tăți arbi- trare)				
1.	Dehidrogenarea alcoolilor pe CaO-SiO ₂ echi- molar	Etanol	14	-	315			
		n-Propanol	19	-				
		n-Butanol	23	-				
		i-Propanol	17	-				
2.	Dehidratarea alcoolilor pe CaO-SiO ₂ echi- molar	Etanol	35	-	315			
		n-Propanol	29	-				
		n-Butanol	26	-				
		i-Propanol	23	-				
		t-Butanol	35	-				
		3.	Transfer de hi- drogen între al- cooli și acetona pe MgO-SiO ₂ la 200°C	Etanol		-	4,7 · 10 ⁻⁴	316
				n-Propanol		-	7,2 · 10 ⁻⁴	
				2-Butanol		-	1,02	
4.	Transfer de hi- drogen între al- cooli și metil- etil cetonă, pe MgO la 260°C			Etanol	-	32,9	302	
		i-Propanol	-	68,1				
		n-Butanol	-	37,5				
		t-Butanol	-	3,44				

Tabelul 4.2

Indicele de conectivitate Randić pentru moleculele
alcoolilor alifatici analizați

Molecula	Valoarea χ
Etanol	1,0233
n-Propanol	1,5233
i-Propanol	1,4128
n-Butanol	2,0233
2-Butanol	1,7230
t-Butanol	1,7236

Coeficientii regresionali și parametrii statistici sînt prezentați în tabelul 4.3 (după referința 317).

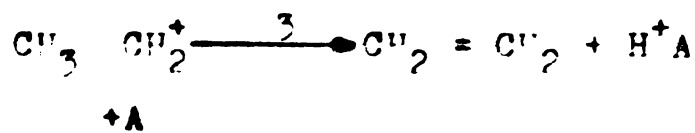
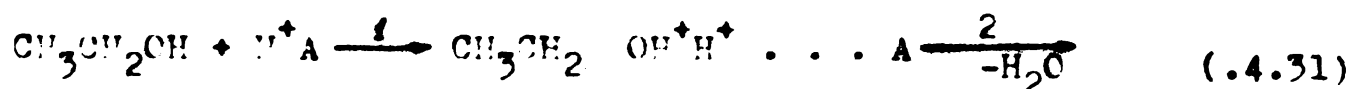
Tabelul 4.3.

Coeficientii regresionali și calitatea statistică a ecuațiilor (4.30).

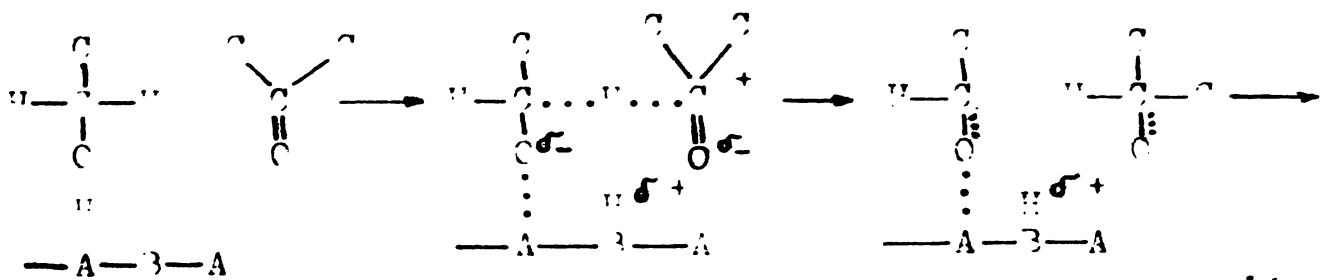
Reacția	α	β	R	S	F	EV
1	0,930	0,217	0,991	0,012	26,194	0,972
2	1,578	-0,076	0,380	0,069	0,168	-0,141
3	-5,567	3,669	0,841	1,014	0,00	0,415
4	2,728	-1,618	0,290	0,366	0,00	-1,749

Calitatea statistică a ecuațiilor este diferită pentru cele patru tipuri de reacții analizate. Pentru dehidrogenarea alcoolilor, ecuația obținută este satisfăcătoare atât în raport cu coeficientul de corelare, cât și cu statistica Fisher. Ecuația explică 97,2% din variația observată în datele experimentale. Susceptibilitatea răspunsului catalitic față de topologia moleculei reactant este în concordanță cu influența factorului geometric în reacțiile pe dubletii superficiali (Balandin).

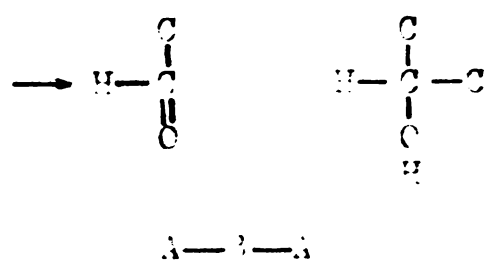
Lipsa unei corelări în cazul reacției de deshidratare este justificată, dacă se accentă un mecanism pe singlet, situație în care răspunsul catalitic al sistemului este puțin sensibil la factorul topologic:



Transferul de hidrogen între alcooli și cetone (reacțiile 3 și 4) se poate explica printr-un mecanism bimolecular:



(4.32)



A: centru slab acid
 B: centru puternic bazic

situație în care legea cea este justificată lipsă de semnificație a parametrului topologic.

Evidențierea acestor rezultate au doar o valoare calitativă, deoarece pentru analiza de mecanică au fost disponibile un număr suficient de date experimentale.

4.2.2. Reacții de eliminare în seria unor hidrocarburi clorurate

Setul de date experimentale prezentat în tabelul 4.4. permite o analiză detaliată a susceptibilității răspunsului catalitic față de parametri descriptorii ai reacției, respectiv ai catalizatorului.

Tabelul 4.4.

Valoarea răspunsului catalitic (activitatea, în unități arbitrare) pentru dehidroclorurarea unor cloretați de catalizatori de tip sulfati (după ref.30)

Reacția / Catalizatorul	1,1-di-clorura	1,2-di-clorura	1,1,1-tri-clorura	1,1,2-tri-clorura	1,1,1,1-tetra-clorura
NiSO ₄ /SiO ₂	214	1,3	1910	48	2
CuSO ₄ /SiO ₂	10	0,7	2490	60	6,4
Fe ₂ (SO ₄) ₃ /SiO ₂	237	2,7	2505	77	1,2
ZnO/SiO ₂	48	1,	1760	48	2,
Co/SiO ₂	5,	1,		1,	
S					

Pentru descrierea topologiei reactantului se utilizează indicele de conectivitate, care are avantajul că, spre deosebire de alți parametri sterici (de exemplu E_s , E_s^0 , V , etc.), nu necesită „a priori” considerații asupra geometriei stării superficiale.

Pentru a exprima dependența răspunsului catalitic de frecvența relativă a pozițiilor reactant-suprafață favorabile eliminării, am introdus un parametru entropic Γ ³¹⁸. Procedura de calcul pentru Γ se exemplifică pentru cazul 1,1,2-triclorethanului. În figura 4.3 se prezintă notațiile atomilor de hidrogen și clor din moleculă și cele șase poziții relative moleculă/suprafață (ca rezultat am considerat conformația intercalată cea mai stabilă a derivaților de etan). Notînd cu Γ_t numărul total de poziții care, sub aspect geometric, sînt proprii interacției moleculă-suprafață ($\Gamma_t = 6$ pentru toți derivații etanului) și cu Γ_f numărul situațiilor favorabile dehidroclorurării, atunci

$$\Gamma = \Gamma_f / \Gamma_t \quad (4.33)$$

Pentru exemplul din fig. 4.3, $\Gamma_f = 8$ și $\Gamma = 1,33$.

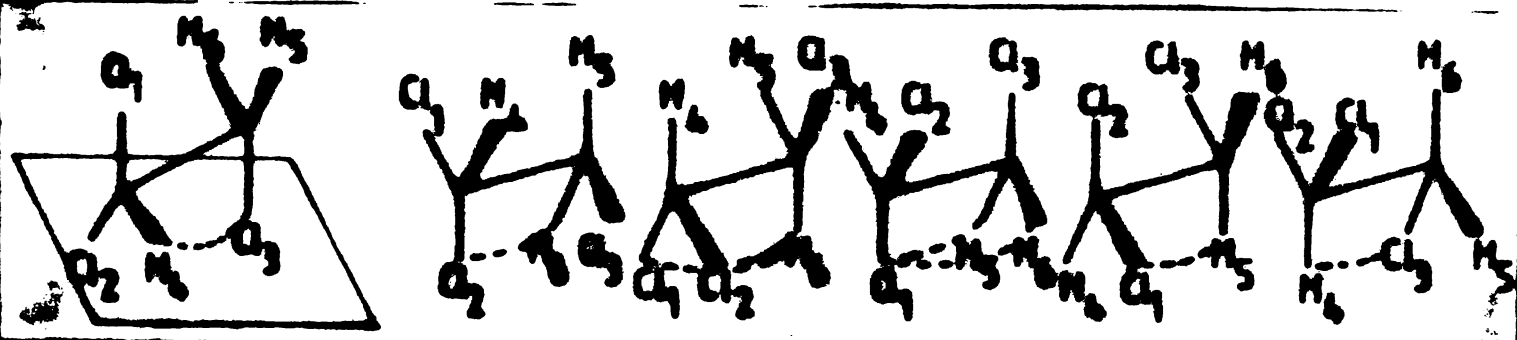


Fig. 4.3. Cele șase poziții ale 1,1,2-triclorethanului

Parametrul entropic poate fi definit și prin intermediul unui formalism matricial. Considerând conformația intercalată și proiectînd structura spațială a moleculei de etan pe un plan perpendicular pe axa C-C, poate fi definită o matrice dreptunghiulară (2.3):

$$M = M_1 + M_2 \quad (4.34)$$

unde atomii legați de primul atom de carbon definesc matricea:

$$M_1 = \begin{pmatrix} 0 & a_{12} & 0 \\ a_{21} & 0 & a_{23} \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

iar atomii legați de al doilea atom de carbon, definesc matricea:

$$M_2 = \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & b_{13} \\ 0 & b_{22} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

In acest fel,

$$M = \begin{pmatrix} b_{11} & a_{12} & b_{13} \\ a_{21} & b_{22} & a_{23} \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

Dacă elementele a_{ij} și b_{ij} reprezintă atomul de clor, ele vor primi valoarea 1, iar dacă reprezintă atomul de hidrogen, vor primi valoarea 0. Numărul de cazuri favorabile dehidroclorurării va fi reprezentat de suma arcelor orientate pentru care este satisfăcută condiția $(a_{ij} + b_{ij}) = k$, adică

$$\Gamma_f = \sum [(a_{ij} + b_{ij}) = 1] \quad (4.38)$$

Frecvența relativă a cazurilor favorabile va fi definită de ec.(4.38)

Valorile parametrilor topologic și entropic, calculate pentru moleculele reactant din tabelul 4.4., sînt prezentate în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5.

Valorile parametrilor χ și Γ pentru cloretanii reactanți

M o l e c u l a	χ	Γ
1,1	1,0137	1,333
1,2	1,0344	1,333
1,1,1	1,0667	2,000
1,1,2	1,1118	1,333
1,1,2,2	1,2061	0,666

Testarea capacității descriptive a celor doi parametri s-a făcut pe modelul

$$\log \hat{Y} = \alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \quad (4.39)$$

Coeficienții regresionali și calitatea statistică a ecuațiilor obținute sînt prezentate în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6.

Coeficienții regresionali și calitatea
statistică a ecuațiilor (4.39)

Cataliza- torul	α	β_1	β_2	r	$r(\chi)$	$r(\Gamma)$	S	F	EV
$NiSO_4$	- 5,52	3,33	2,58	0,796	-0,395	0,783	0,814	57,7	0,267
$CuSO_4$	-10,68	7,92	2,78	0,723	-0,169	0,646	0,985	36,5	0,045
$Fe_2(SO_4)_3$	- 6,42	4,60	2,40	0,792	-0,317	0,759	0,728	56,0	0,254
$CdSO_4$	- 5,30	3,32	2,53	0,745	-0,367	0,732	0,940	41,5	0,109
Tl_2SO_4	-13,55	11,45	1,63	0,738	0,398	0,218	0,640	39,8	0,088
K_2SO_4	- 8,93	8,29	0,97	0,764	0,529	0,079	0,411	46,7	0,168

Ecuațiile obținute pentru cei șase catalizatori au aproximativ aceeași calitate statistică, fiind satisfăcătoare atât în raport cu coeficientul de corelare, cât și cu statistica Fisher. Folosind drept criterii de relație susceptibilitatea răspunsului catalitic față de parametrii Γ și χ , și valorile coeficienților parțiali de corelare, catalizatorii se pot diviza în două grupe: sulfatii acizi (Ni, Cu, Fe și Cd), respectiv sulfatii bazici (Tl și K).

În prima grupă de catalizatori, coeficientul parțial de corelare al parametrului entropic, $r(\Gamma)$, este foarte apropiat de coeficientul total, r ; de asemenea, susceptibilitatea răspunsului catalitic față de parametrul entropic este aproximativ aceeași pentru toți cei patru catalizatori. În a doua grupă de catalizatori, deși calitatea statistică a ecuațiilor nu a fost modificată, apar totuși diferențe în contribuția statistică a celor doi parametri. Se remarcă o diminuare a susceptibilității răspunsului catalitic față de parametrul entropic și o creștere a celei corespunzătoare parametrului topologic.

Pentru a avea o descriere unitară și sintetică a contribuției moleculei reactant în stabilirea răspunsului catalitic, și ținînd seama că parametrul entropic detine, în acest sens, rolul dominant, am stabilit o ecuație monoparametrică, incluzînd cele 30 de valori ale răspunsului catalitic, rezultînd

$$\log \hat{Y} = -0,373 + 1,377 \Gamma \quad (4.40)$$

n	r	s	F	Sv
30	0,535	0,940	4,41	0,255

Ec. (4.40) explică doar parțial variația datelor experimentale, deoarece nu include parametrii descriptivi ai catalizatorului.

Pentru caracterizarea geometrică a suprafeței catalizatorului, s-au ales parametrii celulei elementare a_0 , b_0 și c_0 (sulfatii cristalizează în sistemul ortorombic). Datorită posibilității interacțiilor preferențiale pe diferite plane cristalografice, s-au mai luat în considerare și cele trei diagonale ale celulei elementare, d_1 , d_2 și d_3 . Deci caracterizarea geometrică a suprafeței catalizatorului se va face cu ajutorul parametrului G_c , definit conform relației:

$$G_c = \{a_0 \wedge b_0 \wedge c_0 \wedge d_1 \wedge d_2 \wedge d_3\} \quad (4.41)$$

Pentru a caracteriza aspectele energetice, luăm în considerare interacția dintre suprafața catalizatorului și atomul de clor al moleculei reactant. Intensitatea interacției va depinde de competiția dintre afinitatea ionului metalic pentru ionul de sulfat, respectiv de clorură, astfel că parametrul energetic va fi definit (v. considerațiile de la 3.3.2., ec. 3.48) conform ecuației:

$$E_{c_1} = 10^3 / (\Delta H_{SO_4}^0 - \Delta H_{Cl}^0) \quad (4.42)$$

unde $\Delta H_{SO_4}^0$ și ΔH_{Cl}^0 reprezintă entalpiile standard de formare pentru sulfatii și clorurile corespunzătoare cationului din catalizator.

Că parametru electronic al catalizatorului s-a ales potențialul de ionizare al cationului:

$$E_{c_2} = I^A \quad (4.43)$$

Valorile parametrilor descriptivi ai celor cinci catalizatori sînt prezentate în tabelul 4.7.

O primă testare a capacității descriptive a parametrilor catalizatorului s-a făcut pe un model triparametric:

$$\log \hat{Y} = \alpha + \beta \Gamma + \delta_1 G_c + \delta_2 E_{c_2} \quad (4.44)$$

Tabelul 4.7.

Variabilele descriptor pentru catalizatorii
de tip sulfati

Cataliza- torul	$G_c (\text{\AA})$						E_{c_1} (Kcal/mol)	E_{c_2} (eV)
	a_0	b_0	c_0	d_1	d_2	d_3		
Ni SO ₄	5,1596	7,8362	6,3378	9,3823	10,0784	8,1725	-7,09	33,41
Cu SO ₄	6,6982	8,3956	4,8291	10,7402	9,685	8,2575	-7,61	35,65
Cd SO ₄	4,7174	6,5590	4,7012	8,0792	8,0698	6,6529	-7,73	34,88
Tl ₂ SO ₄	5,923	10,160	7,828	12,195	13,225	9,816	-5,77	6,11
K ₂ SO ₄	5,772	10,072	7,483	11,609	12,547	9,450	-3,65	4,34
Ref.	319	319	319	calculate din a_0, b_0, c_0			320	321

care a permis generarea a șase ecuații regresionale, câte una pentru fiecare variantă G_c (v.ec. 4.41). Coeficienții regresionali și calitatea statistică a ecuațiilor este prezentată în tabelul 4.8. (după [322]). Calitatea ecuațiilor este satisfăcătoare, însă capacitatea descriptivă a celor trei parametri diferă foarte mult. Valoarea lui $r(\Gamma)$ justifică menținerea lui ca parametru descriptor al reactantului. Semnificativ scăzut a parametrilor G_c și E_{c_2} ne determină să renunțăm la folosirea lor ca descriptori ai catalizatorului.

Coroborînd slaba dependență a răspunsului catalitic în raport cu parametrul topologic X (v.tab. 4.6), respectiv cu parametrul geometric G_c (v.tab.4.8), se poate concluda că mecanismul de reacție implică un singlet superficial. În această situație, parametrul energetic E_{c_1} trebuie să determine o creștere a varianței explicate a ecuației regresionale. La ecuația monoparametrică (4.40) se adăugă E_{c_1} , rezultînd

$$\log \hat{Y} = -1,236 + 2,072\Gamma - 0,020 E_{c_1} \quad (4.45)$$

n	r	s	F	BV
30	0,724	0,853	5,84	0,470

Ec. (4.45) permite următoarele concluzii:

1) Valoarea răspunsului catalitic crește sensibil cu creșterea valorii parametrului entropic.

2) Introducerea parametrului energetic, ca descriptor al interacției reactiv-suprafață catalitică, îmbunătățește valoarea varianței explicate, îmbunătățind mult calitatea ecuației regresionale.

Tabelul 4.8

Coefficientii regresionali și calculele statistice a ecuațiilor (4.44)

r. Ge	Coef. regresionali		Calculele statistice								
	a	β	δ_1	δ_2	r	r(P)	r(Gc)	r(ME ₂)	s	F	EV
1	-10,61	2,273	0,010	0,102	0,686	0,535	0,047	0,175	0,810	3,37	0,364
1 ₀	-9,60	2,275	-0,003	-0,150	0,629	0,535	-0,130	0,175	0,807	3,43	0,369
1 ₀	-10,33	2,251	0,005	-0,076	0,684	0,535	-0,132	0,175	0,812	3,34	0,362
1 ₁	-10,03	2,281	0,003	-0,104	0,682	0,535	-0,159	0,175	0,807	3,42	0,368
1 ₂	-9,33	2,265	-0,005	-0,132	0,682	0,535	-0,186	0,175	0,807	3,42	0,368
1 ₃	-9,69	2,269	0,002	-0,148	0,687	0,535	-0,175	0,175	0,808	3,41	0,368

3) Valoarea răspunsului catalitic crește cu scăderea valorii E_{c1} ($E_{c1} < 0$). Dacă E_{c1} își schimbă semnul ($E_{c1} > 0$), atunci valoarea răspunsului catalitic scade și reacția va fi stopată dacă $E_{c1} \gg 0$ (datorită speciilor superficiale adsorbite ireversibil).

Setul de date experimentale prezentat în tabelul 4.9. permite testarea capacității descriptive a parametrilor caracteristici catalizatorului. Ca parametru energetic poate fi utilizat fie entalpia standard de formare a clorurii metalului catalizator, ΔH_{Cl}^0 , fie energie de coeziune a metalului, ϵ_c , adică:

$$E_{c1} = \{ \Delta H_{Cl}^0 \wedge \epsilon_c \}, \quad (4.46)$$

iar ca parametru electronic, electro negativitatea, X_{AR} , primul potențial de ionizare, I , caracterul d , și numărul de vacanțe în banda d , nd , adică:

$$E_{c2} = \{ X_{AR} \wedge I \wedge d \wedge nd \} \quad (4.47)$$

Valorile acestor parametri sînt prezentate în tabelul 4.10

Tabelul 4.9.

Valoarea răspunsului catalitic (activitatea, în unități arbitrare) pentru dechlorurarea 1,2-dicloropropanului pe metale (după ref.300)

Catalizatorul metalic	Activitatea
Cu	583
Fe	18
Co	183
Ni	551
Pd	19
Pt	68

În cazul dechlorurării 1,2-dicloropropanului, am încercat altă tehnică de analiză regresională, și anume, cele șase variabile descriptor au fost introduse simultan în ecuația regresională:

$$\log \hat{Y} = a + A_1 (\Delta H_{Cl}^0) + A_2 \epsilon_c + A_3 X_{AR} + A_4 I + A_5 d + A_6 nd \quad (4.48)$$

obținându-se:

α	= - 32,704	$r (H_{cl}^O)$	= -0,055
β_1	= - 0,153	$r (E_c)$	= -0,182
β_2	= 0,034	$r (X_{AR})$	= 0,744
β_3	= 20,844	$r (I)$	= -0,507
β_4	= - 4,262	$r (d)$	= -0,667
β_5	= 0,956	$r (nd)$	= -0,460
β_6	= 2,138		

Tabelul 4.10

Variabilele descriptor pentru catalizatorii
metalici

Catalizatorul	E_{c1}		E_{c2}			
	H_{cl}^O Kcal/mol	E_c Kcal/mol	X_{AR} Allred- Rochow	I ev	d %	nd
Cu	34,3	80,8	1,75	7,72	36,0	0,0
Fe	61,9	98,9	1,64	7,90	39,7	2,2
Co	76,9	101,2	1,70	7,86	39,5	1,7
Ni	75,0	102,3	1,75	7,63	40,0	0,6
Nd	44,2	90,8	1,35	8,33	46,0	0,55
Pt	34,0	135,0	1,44	8,96	44,0	0,6
Ref.	320	323	324	321	325	325

Procedura prezentată a permis testarea semnificației parametrilor într-o singură rulare. Concluziile analizei regresionale sînt următoarele:

- 1) Ambii parametri energetici au o semnificație scăzută.
- 2) Dintre cei patru parametri electronici, numai electronegativitatea și caracterul d au o semnificație certă.
- 3) Cei doi parametri electronici amintiți au un efect opus. Dominant, atât ca semnificație, cît și ca susceptibilitate, este electronegativitatea Allred-Rochow.

4.3. CONCLUZII

1. Răspunsul catalitic al unui sistem reactant-catalizator poate fi modelat de o ecuație liniară multiparametrică. Coeficienții parametrilor, identici cu susceptibilitățile răspunsului catalitic față de acești parametri, se pot stabili prin analiza de regresie, folosind metoda celor mai mici pătrate.

2. Pentru a se estima corect valoarea descriptivă și predictivă a modelului liniar, ca și semnificația parametrilor utilizați, trebuie să se dispună de un set complet de coeficienți caracteristici pentru calitatea statistică a modelului.

3. Pentru calcularea coeficienților regresionali și ai celor calitativi, s-a elaborat un program de calcul, scris în FORTRAN, care permite analiza unui număr nelimitat de variante de modele liniare, folosind același masiv de intrare (maximum 100 de valori ale răspunsului catalitic și 20 de parametri descriptori).

4. Valoarea cantitativă și consistența informațiilor furnizate de modelul liniar este în dependență directă cu mărimea masivului de intrare. De exemplu, în cazul reacțiilor de eliminare a unor alcooli alifatici, numărul redus de date experimentale nu permis decât interpretări calitative privind mecanismul de interacție reactant-suprafață catalitică.

5. Setul mai consistent de date experimentale disponibil pentru reacțiile de eliminare în seria unor hidrocarburi clorurate a permis o testare amănunțită a semnificației mai multor parametri care puteau fi descriptori potențiali ai reactantului, respectiv catalizatorului.

6. Coroborarea naturii parametrilor descriptori semnificativi (pentru reactant, respectiv catalizator) a permis stabilirea mecanismului interacției catalitice și anume, competiția energetică (între ioni de sulfat și de clorură) pentru cationul catalizatorului.

7. Programul de calcul și metodologia de interpretare a parametrilor calității statistice, testate pe date extrase din literatură, permit o economie de timp și exploatarea la limită a intruzului conținut informațional deșezitat într-un set de date experimentale.

P A R T E A A T R E I A

(Rezultate experimentale)

5. PREPARAREA CATALIZATORILOR METALICI STABILIZATI

Studiul influenței structurii electronice asupra activității catalitice a cuprului dobat a necesitat prepararea unei serii de catalizatori caracterizate omogen și precis din punct de vedere fizico-chimic. Pentru a realiza modificări în structura electronică de bază a cuprului, s-a recurs la dobandirea lui cu metalele tranzitionale din aceeași perioadă. Domeniul de variație a concentrației clare tului dobat a fost impus de două considerații: 1) realizarea efectivă a unui „dobaj” și nu a unei „alieri”; 2) realizarea unui domeniu restrâns de variație a parametrilor descriptori ai catalizatorilor.

În cursul experimentărilor, s-a urmărit obținerea catalizatorilor metalici într-o formă ușor de manipulat și caracterizată. Deoarece dobandirea s-a realizat în formă oxidică, a devenit necesară studierea posibilității de reducere și stabilizarea a catalizatorului în formă metalică.

5.1. PREPARAREA CATALIZATORILOR DE DOBA SI A CATALIZATORILOR DOBATI, ÎN FORMA OXIDICA

Activitatea catalitică a sistemelor metalice poate fi mult mărită dacă pe metal se depun straturi subțiri de semiconductor³²⁶⁻⁷. Acest lucru poate fi explicat³²⁸ prin curbarea benzilor energetice la joncțiunea metal-semiconductor, astfel ca să permită emiterii electronilor din metal în semiconductor și să favorizeze caracteristică prin cedarea de electroni.

Oxidul semiconductor depus pe metal determină și o creștere a stabilității sistemului catalitic. De exemplu, cuprul dobat cu oxid de crom³²⁹⁻³⁰ sau de cupru³³¹ a fost un sistem catalitic stabil și mult utilizat pentru dehidrogenarea alcoolilor. Mai recent³³², un sistem asemănător (5-25% Cu având 7% Cr₂O₃, totul depus pe silicatul) a dat rezultate bune la dehidrogenarea alcoolului metilic.

Observațiile de mai sus au influențat hotărâtor asupra metodei de realizare a dopajului și, implicit, a preparării catalizatorilor. Catalizatorul de bază a fost oxidul de cupru (II). Doparea s-a realizat prin impregnarea catalizatorului de bază cu soluțiile cationilor metalelor tranziționale din perioada a patra.

5.1.1. Catalizatorul de bază

O soluție 2n de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ s-a precipitat cu o soluție 5n de Na_2CO_3 . Precipitarea s-a făcut la 80°C prin adăugarea bruscă a carbonatului, urmată de corectarea pH -ului la 8,5-9. S-a continuat agitarea până ce temperatura a scăzut la 45°C , după care s-a decantat și s-a spălat de două ori. A urmat filtrarea, o spălare pe filtru și uscarea precipitatului la 60° în etuva de vid.

Analiza RX a precipitatului uscat (fig.5.1.)

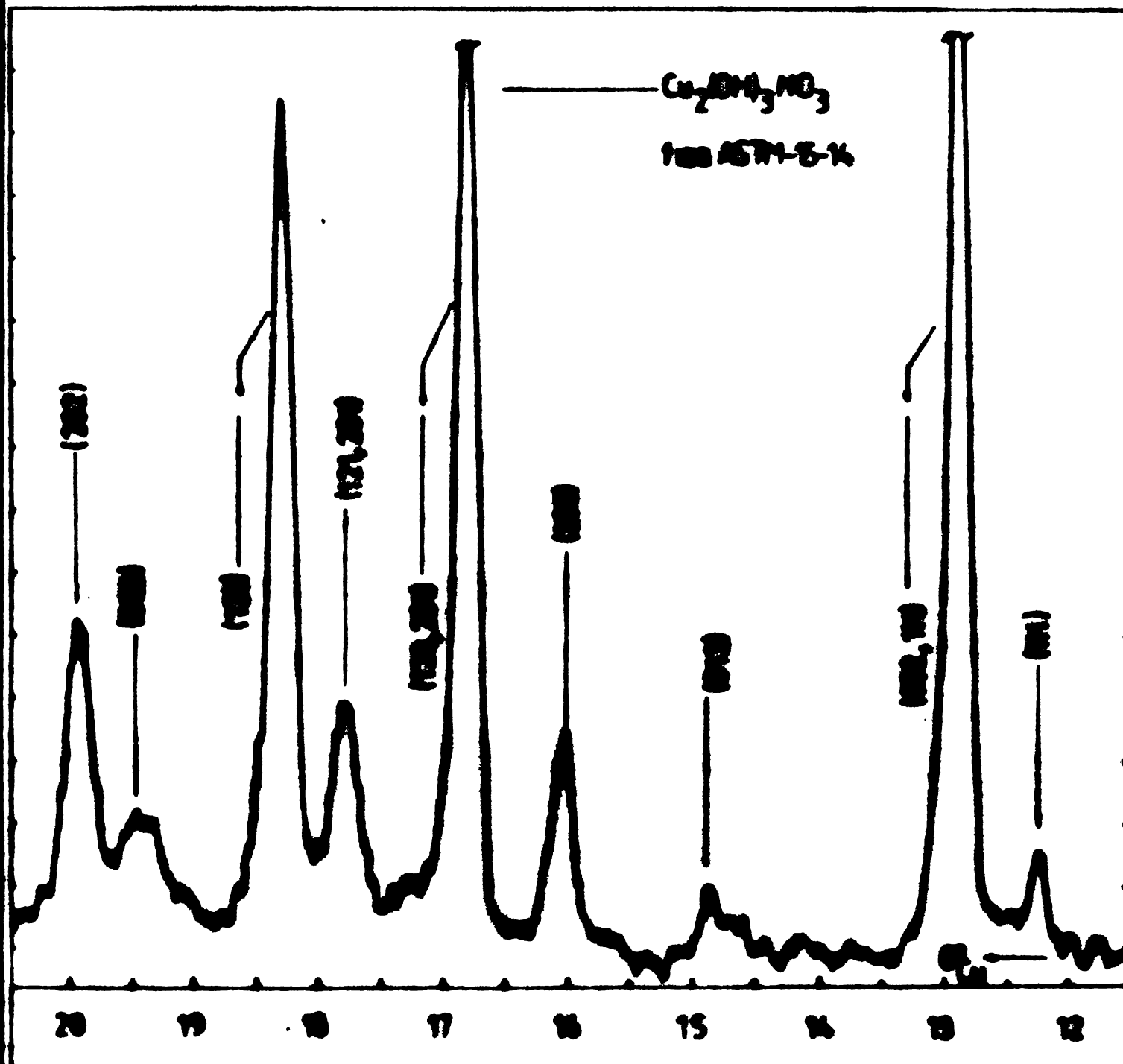


Fig. 5.1. Diagram RX a precipitatului uscat

s-a dovedit că este azotat bazic de cupru, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, cristalizat în sistem monoclinic, cu următorii parametri ai celulei elementare:

$$\begin{aligned} a_0 &= 5,605 \text{ \AA} ; \\ b_0 &= 6,087 \text{ \AA} ; \\ c_0 &= 6,929 \text{ \AA} ; \\ \alpha &= 94^\circ 29' . \end{aligned}$$

Pentru a stabili regimul optim de calcinare a $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, în vederea transformării în oxid de cupru (II), s-a făcut o analiză termică a precipitatului uscat. Rezultatul, prezentat în fig.5.2., indică un efect endoterm al cărui maxim este situat la 260°C . Descompunerea este practic terminată la 300°C , fapt pentru care se va mentine această temperatură la calcinarea precipitatului.

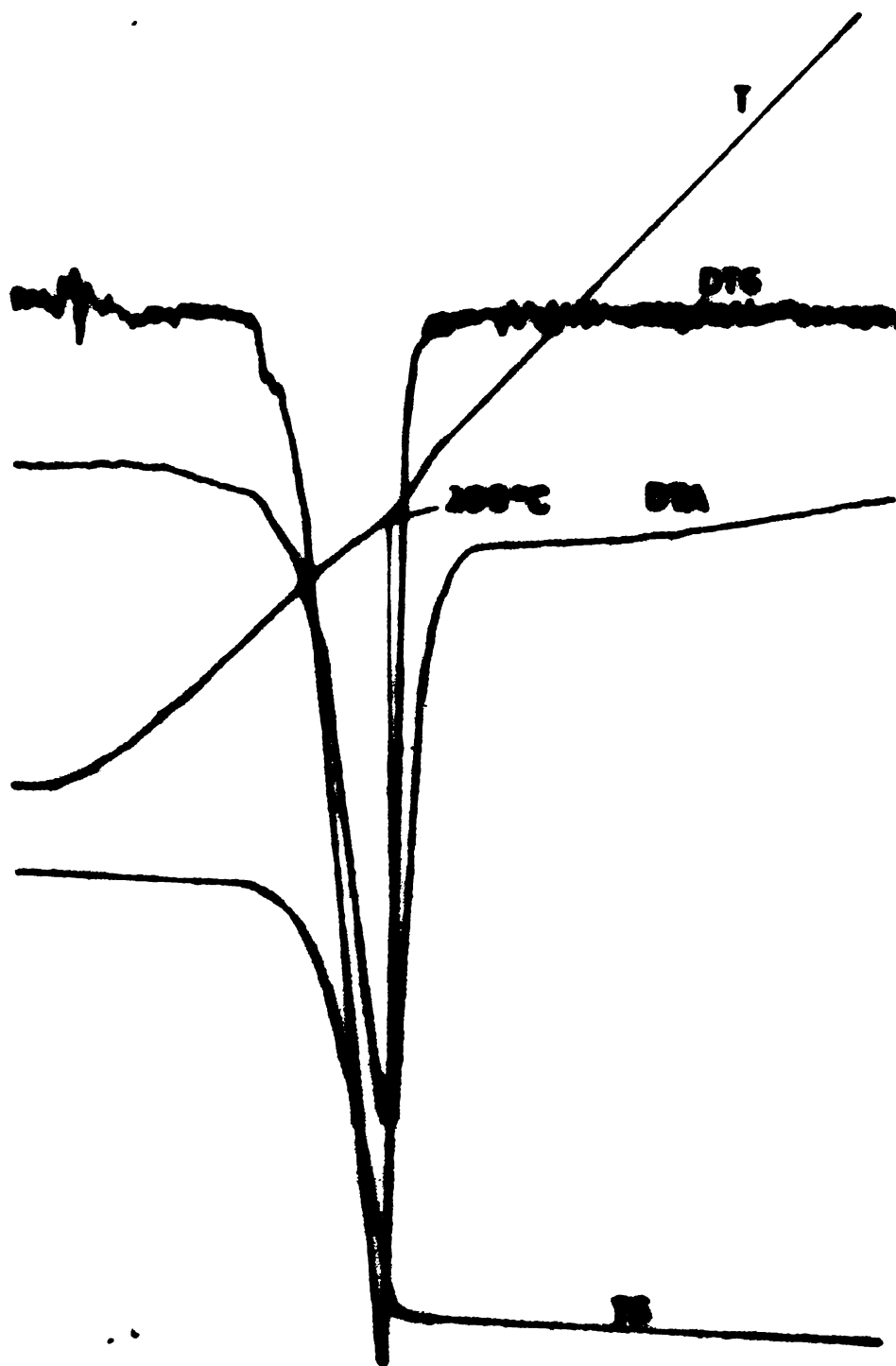


Fig.5.2. Analiza termică a $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

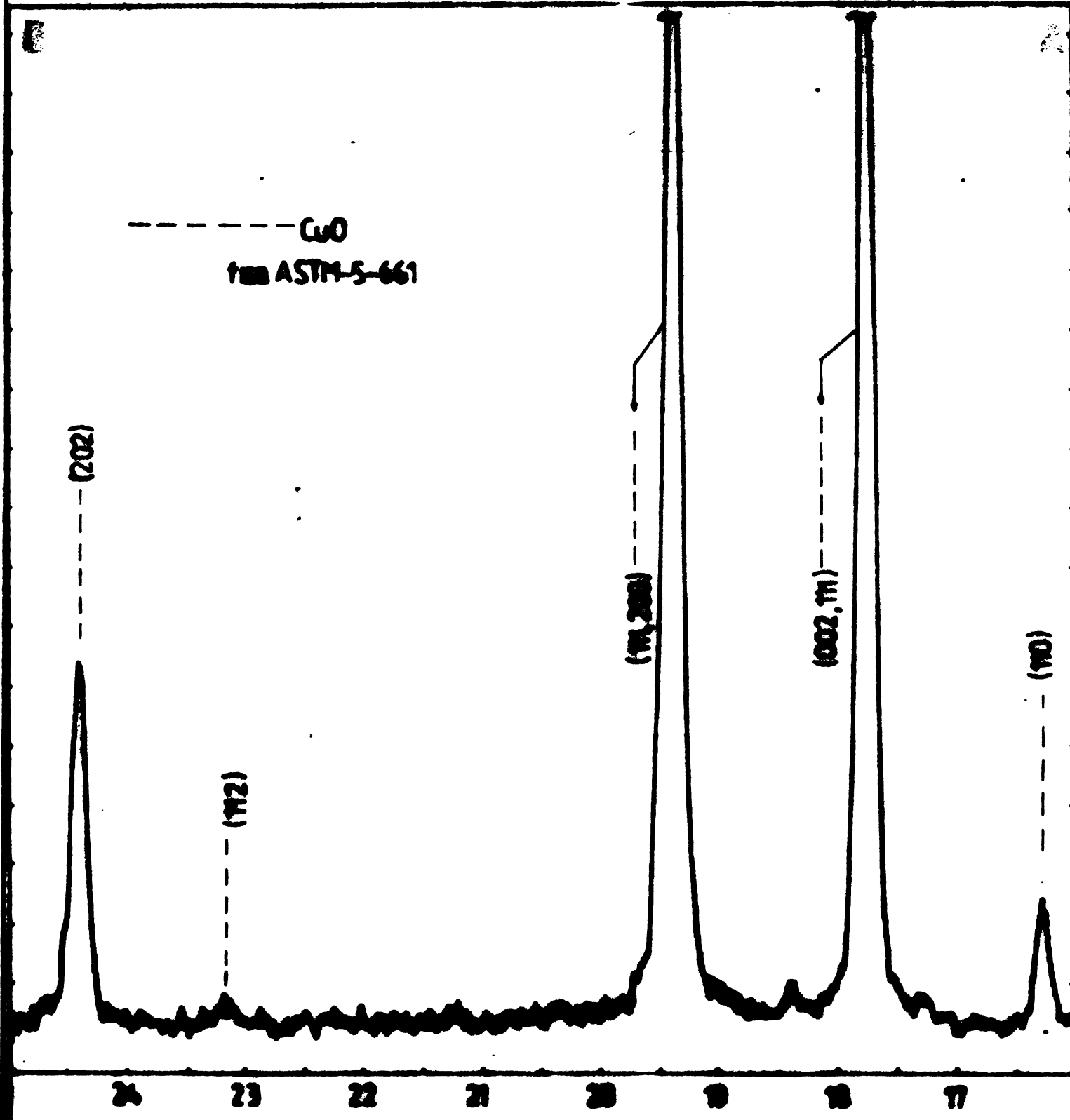
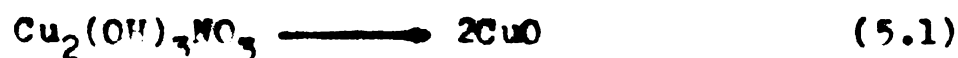


Fig. 5.3. Diagrama RX a oxidului de cupru (II) obținut prin calcinarea $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Pentru reacția



s-a calculat teoretic o pierdere de greutate de 33,75%, iar calculul conform curbei TG indică o pierdere de 31,76%, valoare care se înscrie în limita erorilor experimentale.

Deci, azotatul basic de cupru (precipitatul uscat) a fost calcinat la 300°C timp de cinci ore. A rezultat oxid de cupru (II), foarte bine cristalinizat (Fig. 5.3). Deoarece oxidul de cupru se putea obține și prin calcinarea azotatului de cupru(II), s-a încer-

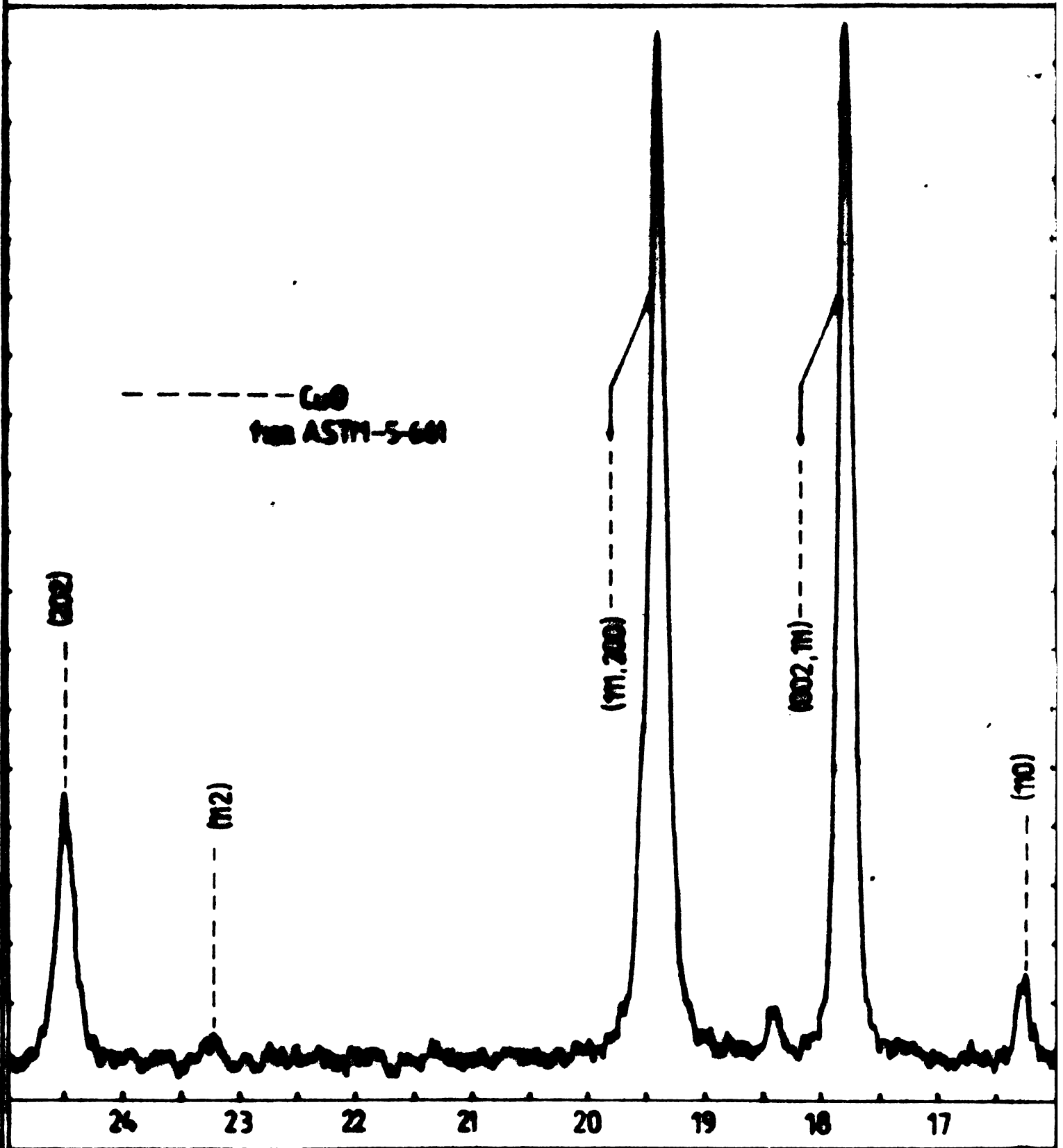
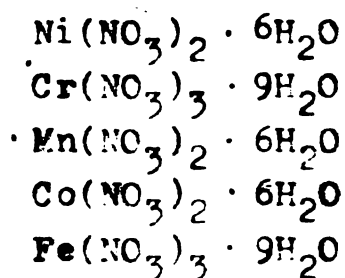


Fig. 5.4. Dia raze RX a oxidului de cupru(II) obținut prin calcinarea $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

cat această cale ca o variantă potențială. Însă diagrama RX a probei calcinate la 300°C a indicat o structură mai puțin dezvoltată (fig.5.4), astfel că această variantă a fost abandonată.

5.1.2. Catalizatorii dopați

Catalizatorii dopați s-au preparat prin impregnarea catalizatorului de bază (CuO obținut din $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$) cu soluții 0,1 n preparate din:



La o cantitate stabilită de catalizator de bază (de regulă 10 g) s-a adăugat un volum de soluție de impregnare care să conțină cantitatea de cation necesară realizării unor compoziții de 0,5, 1,0 și 1,5 % at. față de cupru. S-a lăsat la impregnare 2 ore, după care s-a uscat 5 ore la $95-100^\circ\text{C}$. A urmat calcinarea la 250°C , timp de 5 ore. În tabelul 5.1. sînt indicate: metalul dopant, compoziția estimată și notațiile catalizatorilor preparați. Catalizatorul de bază, prin analogie, va fi simbolizat CO.

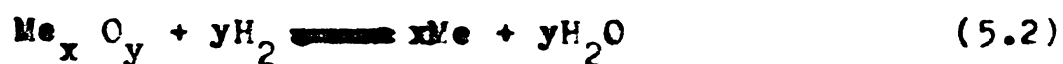
Tabelul 5.1.

Compoziția și simbolurile catalizatorilor dopați

Compoziția estimată % at.	Metalul dopant				
	Cr	Mn	Co	Ni	Fe
0,5	C1	C4	C7	C10	C13
1,0	C2	C5	C8	C11	C14
1,5	C3	C6	C9	C12	C15

5.2. REDUCEREA ȘI STABILIZAREA CATALIZATORILOR ÎN FORMA METALICĂ

Informații asupra evoluției sistemului oxid de cupru-oxid de metal dopant în prezența hidrogenului se pot obține prin calcularea variației entalpiei libere funcție de temperatură, pentru reacția:



Relatiile de calcul au fost:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' / T^2 \quad (5.3)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT \quad (5.4)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta (C_p / T) \, dT \quad (5.5)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (5.6)$$

Folosind datele din tabelul 5.2 s-au obtinut rezultatele prezentate in tabelul 5.3 (pentru oxidul de cobalt nu s-a calculat variatia entalpiei libere din lipsa setului complet de constante).

Conform acestor date, oxidul de cupru se reduce practic total la cupru metalic, in timp ce oxizii de mangan și crom rămân practic neredusi, in domeniul de temperatură considerat și in condiții de presiune normală. Valorile ΔG_T^0 pentru oxizii de nichel și fier nu ne permit să tragem concluzii imediate și directe despre echilibrul reacției, ceea ce a necesitat calcularea constantei de echilibru, conform reacției:

$$\ln K = -\Delta G_T^0 / RT \quad , \quad (5.7)$$

și a conversiei la echilibru, conform relației:

$$K = \frac{Z_e}{1-Z_e} \quad (5.8)$$

Rezultatele, prezentate in tabelul 5.4. indică o reducere practic totală a oxidului de nichel. In cazul oxidului de fier, conversia la echilibru a reacției de reducere este apreciată la maximum 20%. Prin analogie cu oxizii de nichel și de fier, in cazul oxidului de cobalt se estimează o reducere apreciabilă la cobalt metalic.

Deci, prin reducerea cu hidrogen a oxidului de cupru impregnat, se obtin trei tipuri de sisteme catalitice:

1. - oxid de metal dopant, depus pe cupru (pentru Mn și Cr)
2. - metal + oxid de metal, depusi pe cupru (pentru Co și Fe)
3. - metal depus pe cupru (pentru Ni).

In cazul nichelului, nu se poate vorbi despre un catalizator de cupru metalic dopat cu oxidul de fier, ci mai degrabă despre un catalizator

Tabelul 5.2.

Constantele folosite pentru calcularea entalpiei libere a reacției (5.2) după ref.320

Substanța	$C_p = f(T)$				ΔH_{298}° kcal/mol	ΔS_{298}° cal/mol	ΔG_{298}° kcal/mol
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^6$			
CuO	9,27	4,80	-	-	-37,1	10,2	-30,4
Cu	5,41	1,50	-	-	0	7,96	0
Cr ₂ O ₃	8,53	2,20	-3,74	-	-269,7	19,4	-250,2
Cr	5,84	2,36	-0,08	-	0	5,68	0
MnO	11,11	1,94	-0,32	-	-92,0	14,27	-86,7
Mn	5,70	3,3	-0,38	-	0	7,59	0
NiO	11,70	2,15	-	-	-58,4	9,22	-51,7
Ni	6,00	1,80	-	-	-	7,15	-
FeO	38,00	1,00	-0,738	-	-63,7	14,20	-61,4
Fe	3,37	7,10	-0,43	-	0	6,49	0
H ₂	6,95	-0,20	-	0,48	0	31,21	0
H ₂ O	7,17	2,56	1,08	-	-57,80	45,10	-54,63

Tabelul 5.3

Variația entalpiei libere funcție de temperatură, pentru reacția (5.2)

Oxidul reactant	ΔG_T° , kcal/mol					
	T =	473	573	673	773	873
CuO		-16,88	-18,48	-18,00	-17,42	-16,80
MnO		30,14	29,21	28,34	27,53	26,75
NiO		-5,35	-6,60	-7,74	-8,82	-9,85
FeO		1,80	1,70	1,97	2,54	3,30
Cr ₂ O ₃ [■]		36,68	36,09	33,45	30,75	27,98

■ Pentru oxidul de croma, ΔG_T° s-a raportat la un atom-gram

Tabelul 5.4

Constantele de echilibru și converșiile
la echilibru, pentru reducerea
NiO și FeO

T		473	573	673	773	873
NiO	K	296	327	327	311	290
	Z _e	1	1	1	1	1
FeO	K	0,148	0,225	0,230	0,192	0,149
	Z _{e, %}	12,89	18,36	18,69	16,10	12,96

Pentru testarea activității catalitice a sistemelor preparate este necesară reducerea lor. Manipularea ușoară și caracterizarea sistemelor în forma lor activă (și necontaminată), ținând seama de apariția unor forme foarte pirofore, a necesitat stabilizarea catalizatorilor reduși.

5.2.1. Instalația de reducere și stabilizare

Instalația de laborator a fost concepută³³³ pentru a putea realiza reducerea într-un domeniu larg de temperaturi și viteze volumare, pentru a permite stabilizarea cu diferite gaze (azot, bioxid de carbon), și, totodată, pentru a face posibil controlul stabilizării.

Catalizatorul (aproximativ 10 g) se depune în reactorul (3) încălzit de un cuptor electric de 1000W. Temperatura cuptorului, măsurată cu un termocuplu Fe-constantan, este folosită pentru reglarea automată, prin intermediul regulatorului (4) tip WR 192 AT. Temperatura în stratul de catalizator este măsurată tot de un termocuplu Fe-constantan, așezat într-o teacă centrală, și este citită de milivoltmetrul înregistrator (5) tip MKV T6 MW. Apa rezultată din reacția de reducere este condensată în trasa (6) acetonă + apă carbonică. Gazele necondensate sînt reduse la temperatura camerei în refrigerentul (7) conectat la un termostat.

Debitele de gaze introduse în instalație se măsoară cu bateria de debitmetre (8). Debitul de gaz evacuat din instalație se măsoară cu debitmetrul cu peliculă (10). Tot cu un astfel de debitmetru, (10), se măsoară debitul de gaz recirculat. Reglarea acestui debit se face prin modificarea turației motorului de antrenare.

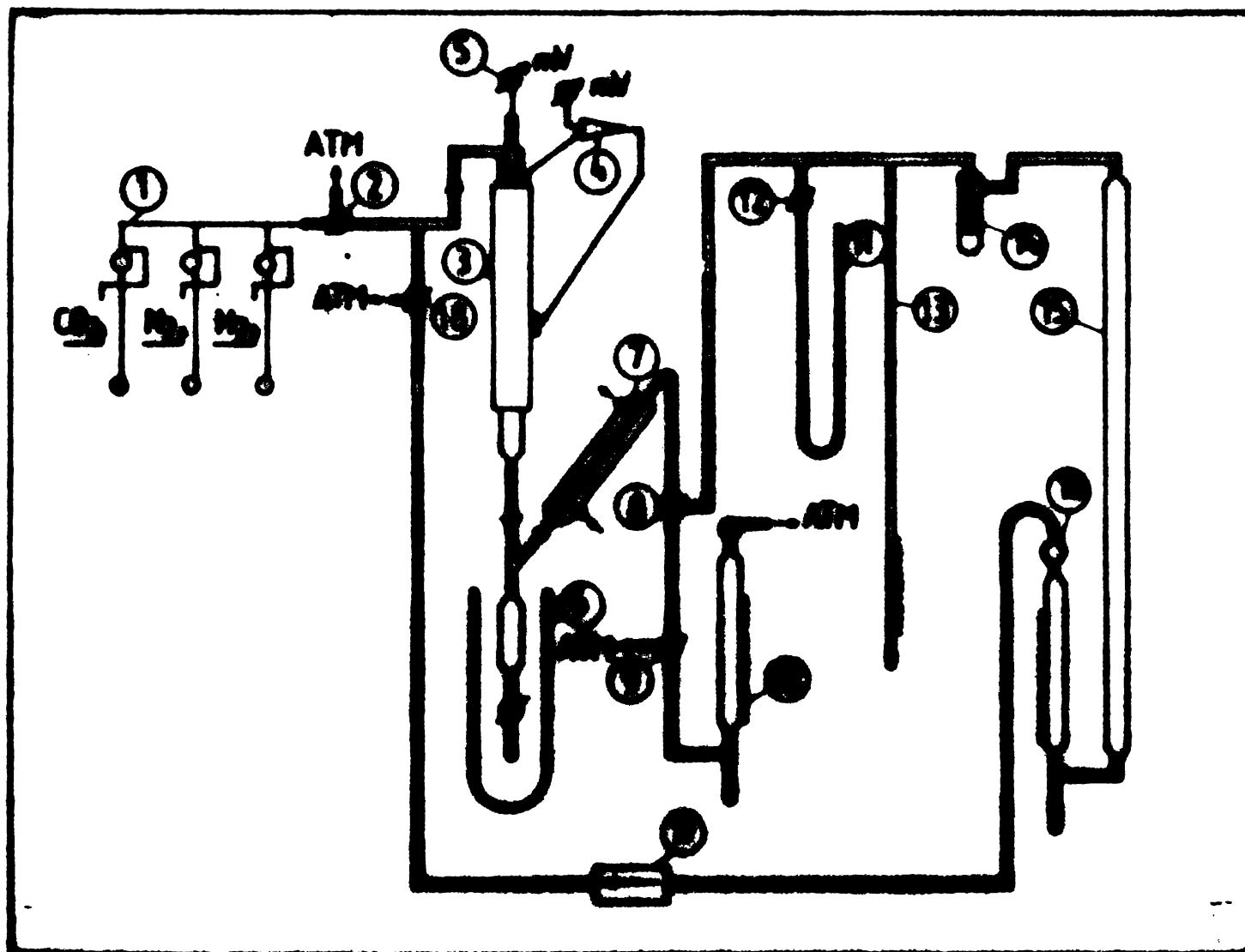


Fig. 5.5. Schema instalației de reducere și stabilizare a catalizatorilor.

nare a pompei de recirculare (17). Depresiunea în sistem se măsoară cu manometrul diferențial (11) și/sau manometrul cu mercur (13).

În continuare se prezintă metoda de lucru cu instalația.

Reducerea catalizatorului. Gazul reductor (H_2 sau amestec $H_2/N_2:3/1$) trece prin debitmetrele (1) corespunzătoare și prin robinetul (2), robinetul la fiind în poziția în care nu permite pătrunderea gazului spre pompa (17). Gazul reductor trece prin

reactor, trapa de condensare și refrigerent, fiind apoi dirijat cu robinetele (8) și (9) spre debitmetrul (10), de unde iese în atmosferă. Prin coroborarea indicațiilor debitmetrelor (1) și (10) se determină consumul de gaz reducător, și, implicit, sfârșitul procesului de reducere.

Conectarea încălzirii se face după ce instalația a fost spălată 10 min. cu gazul reducător.

Stabilizarea catalizatorului. Stabilizarea se face pe același circuit al gazelor ca și reducerea. Se oprește admisia gazului reducător și se introduce gazul stabilizator prin intermediul debitmetrului (1) corespunzător. Apoi se deconectează încălzirea. În timpul stabilizării se evacuează și apa formată în cursul reducerii (se înleptătează vasul Dewar, iar după topirea gheții se elimină apa prin robinetul de coline). Stabilizarea se consideră terminată când reactorul a ajuns la temperatura ambiantă.

Controlul stabilizării. Se manevrează robinetele (2) și (10) astfel încât ambele să facă legătura cu atmosfera. Se pornește pompa (17), care absoarbe aer în instalație, trecându-l peste catalizator, apoi prin refrigerentul (7), separatorul (14), vasul tampon (15), debitmetrul (16) și îl elimină prin robinetul (18). Debitmetrul (10) este deconectat din circuit cu ajutorul robinetului (8). După eliminarea completă a gazului stabilizator (aproximativ 10 min.), instalația se trece pe circuit închis, cu ajutorul robinetelor (2) și (10). Se pornește încălzirea, urmărindu-se temperatura în stratul de catalizator.

Începutul reoxidării catalizatorului este marcat de creșterea bruscă a temperaturii și de consumul de oxigen din aerul aflat în instalație; depresiunea produsă se urmărește cu manometrele (11) și/sau (13).

5.2.2. Rezultate și discuții

Reducerea catalizatorilor

Prin similitudine cu reducerea catalizatorilor în reactoarele industriale, s-a stabilit un debit de $0,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ hidrogen pentru 10 g catalizator. În condiții de laborator, nu s-au observat diferențe între reducerea cu hidrogen și reducerea cu amestec H_2/N_2 : 3/1.

În fig. 5.6. se prezintă diagrama de reducere cu hidrogen a catalizatorului 20. Viteza de încălzire a fost de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La această temperatură catalizatorul s-a rentinat 6 ore.

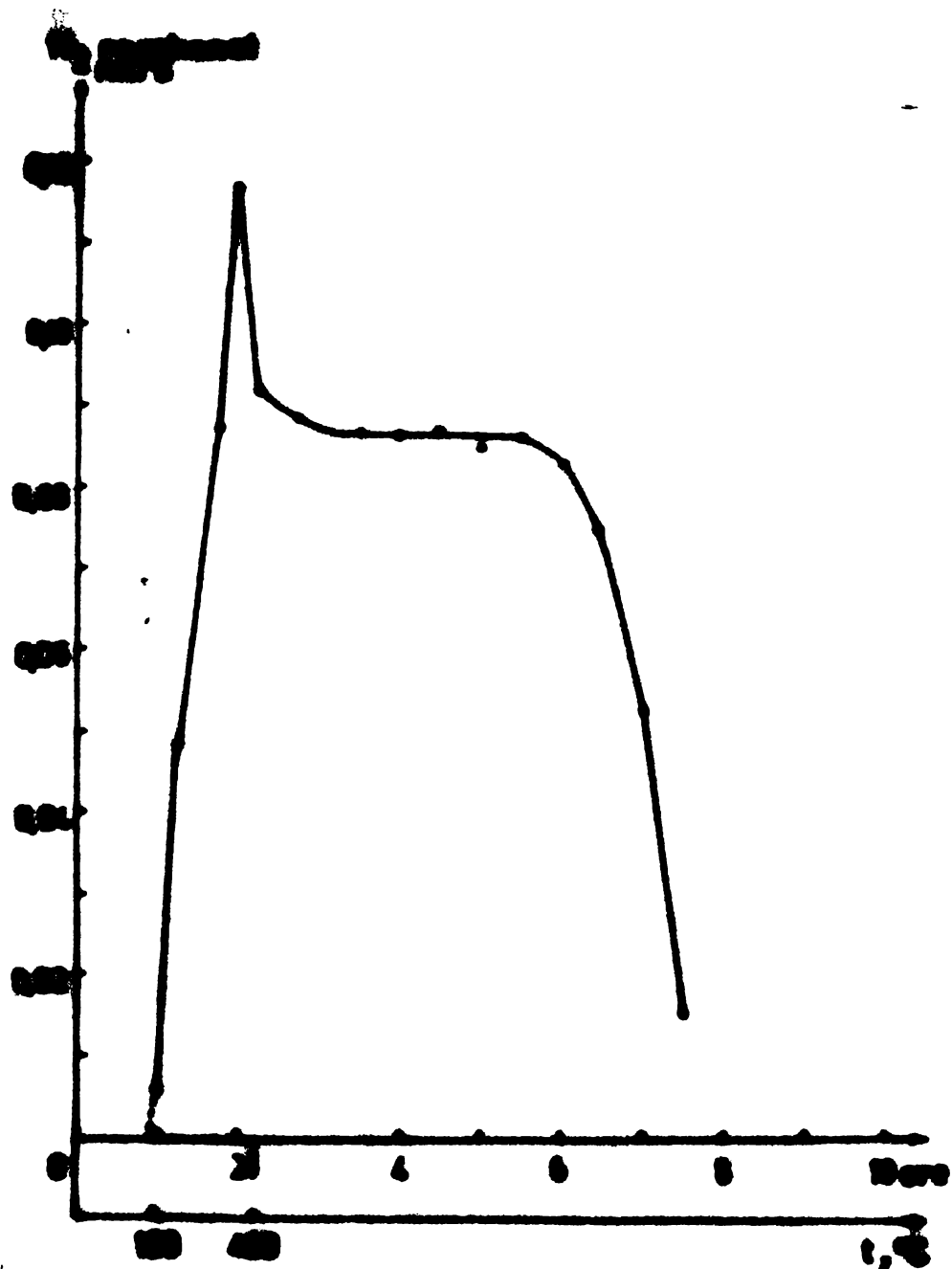


Fig. 5.6. Diagrama de reducere a catalizatorului CO_2 .

Se observă un maxim al vitezei de reducere, cuprins între 310 și 400°C. Prin extrapolarea începutului diagramei pentru 0 ml/s H_2 reacționat, se estimează temperatura de începere a reducerii la 174°C.

Controlul reducerii s-a făcut prin determinarea consumului de hidrogen în timp. Metoda este precisă, deoarece volumul de hidrogen reacționat s-a determinat cu o precizie de 0,1 cm³, ceea ce corespunde la $8,9 \cdot 10^{-6}$ g H_2 , cu mult peste precizia analizelor gravimetrice. După 8 ore consumul de hidrogen este practic nul și catalizatorul se consideră redus.

Tabelul 5.5.

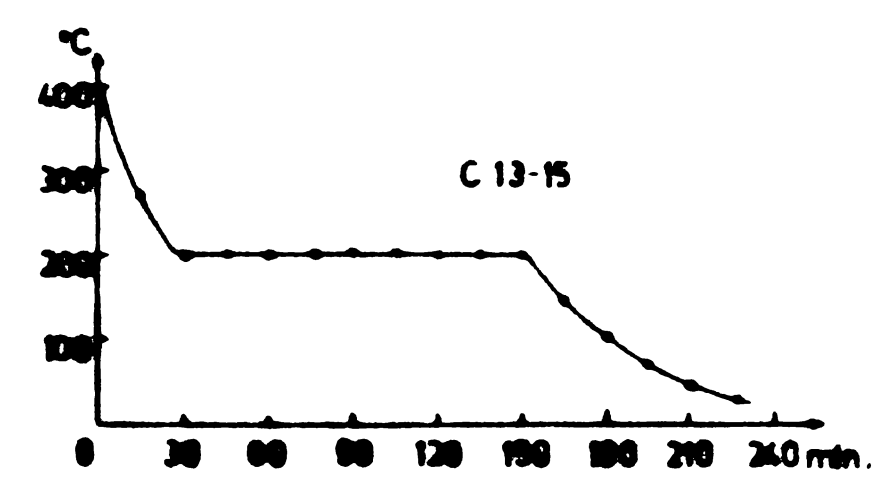
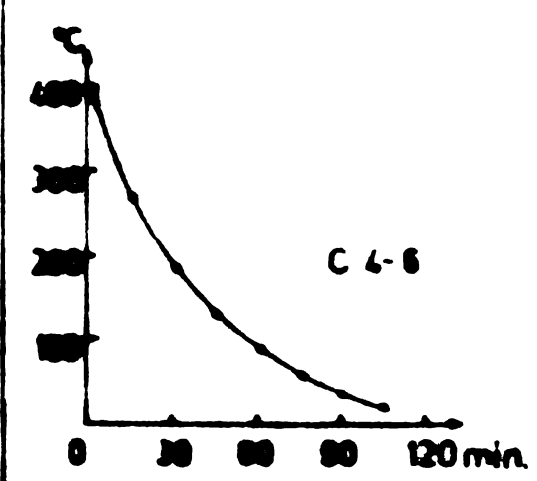
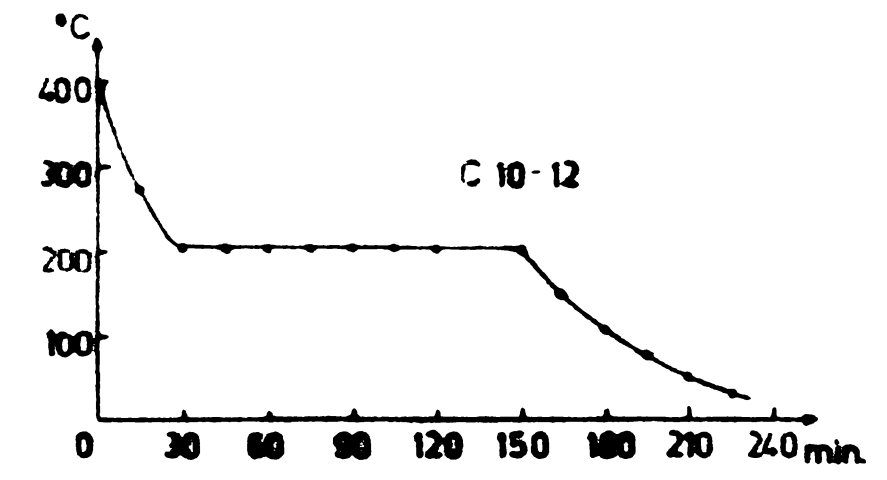
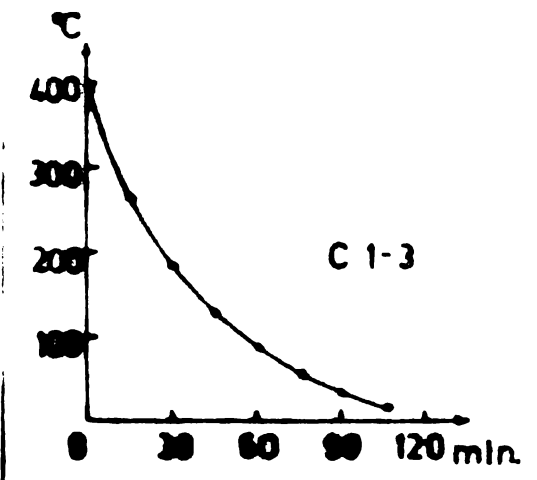
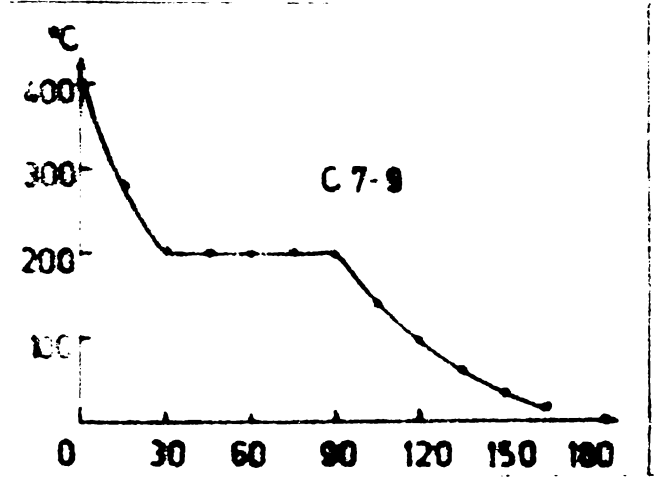
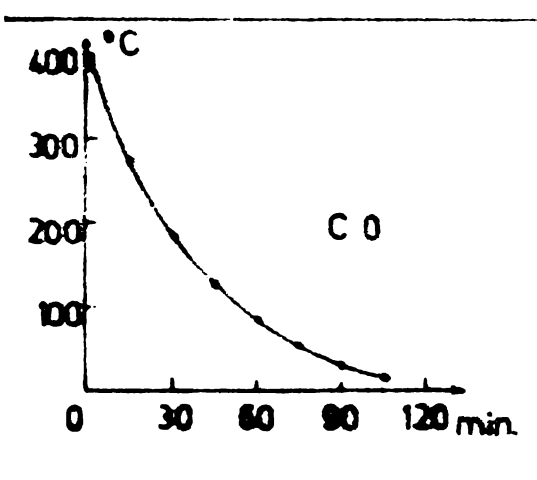
Regimul de reducere a catalizatorilor dopați

Catalizatorul	Debitul de alimentare cu hidrogen, cm^3/min	Temperatura de incepere a reducerii, $^{\circ}\text{C}$	Viteza de crestere a temperaturii, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.	Temperatura de palier a reducerii, $^{\circ}\text{C}$	Durata reducerii, h
C 1	30	207	3	400	7
C 2	30	209	3	400	7
C 3	30	215	3	400	7
C 4	30	206	3	400	7
C 5	30	208	3	400	7
C 6	30	210	3	400	7
C 7	30	234	3	400	8
C 8	30	230	3	400	8
C 9	30	233	3	400	8
C 10	30	295	3	400	10
C 11	30	295	3	400	10
C 12	30	297	3	400	10
C 13	30	341	3	400	9
C 14	30	340	3	400	9
C 15	30	344	3	400	9

Pentru catalizatorii dopați, diagramele de reducere sînt asemănătoare celei din fig. 5.6, diferind esențial doar în privința temperaturii de începere a reducerii și a duratei de reducere (pînă la consum zero de hidrogen). Datele experimentale legate de reducerea catalizatorilor dopați sînt sistematizate în tabelul 5.5. Temperatura de începere a reducerii are domenii de variație sensibil diferite pentru diferitele metale dopante. În general, oxizii care se reduc total sau parțial în mediul de hidrogen (v. tab. 5.3), determină o creștere sensibilă a temperaturii de începere a reducerii (cazul extrem îl constituie nichelul, seria C13-15). Cei doi oxizi care nu se reduc în condițiile date (Cr_2O_3 și MnO), determină o creștere relativ mică a acestei temperaturi, intervalul de variație fiind practic același pentru ambii oxizi. Pentru unul și același oxid dopant, nu s-a putut stabili o variație clară a temperaturii de începere a reducerii funcție de compoziția în metal dopant (3 at.).

Temperature vs. Time

Figure 1 shows the temperature vs. time curves for the various samples. The temperature starts at 400°C and decreases over time. The curves are labeled C 0, C 7-9, C 10-12, C 13-15, C 1-3, and C 4-6. The x-axis represents time in minutes, and the y-axis represents temperature in degrees Celsius.



Gazul stabilizator a fost introdus în instalație cu un debit de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$, începându-se răcirea pînă la temperatura ambientă. Regimul termic la răcire, pentru catalizatorul de bază și cei dopați, este prezentat în diagramele din fig. 5.7.

Regimul termic s-a ales în funcție de tipul sistemului catalitic format prin reducere. Pentru sistemele de tipul oxid donant/Cu, regimul termic este identic cu cel pentru catalizatorul de bază, și anume, răcirea liberă pînă la temperatura mediului. Pentru sistemele (metal + oxid)/Cu și metal/Cu, s-a prelungit cu 60-120 min. durata tratării cu agent stabilizator, la temperatura de 300°C (aproxiată de temperatura de începere a reducerii la catalizatorul CO).

Controlul stabilizării.

Controlul stabilizării s-a făcut după procedura descrisă în secțiunea 5.2.1. În fig. 5.8. se prezintă diagramele de stabilitate pentru catalizatorul CO, stabilizat cu bioxid de carbon, respectiv azot. Pe ordonată se reprezintă depresia din instalație, respectiv temperatura în stratul de catalizator. Aceste valori s-au reprezentat funcție de temperatura cuptorului, care este practic egală cu cea a stratului catalitic pînă cînd începe oxidarea violentă a metalului.

Din diagrame rezultă că stabilitatea față de aer a catalizatorului CO redus este evidentă pînă la 200°C în cazul stabilizării cu CO_2 , respectiv 270 pentru N_2 . Oxidarea violentă începe la 230°C pentru catalizatorul stabilizat cu CO_2 , respectiv la 320°C pentru cel stabilizat cu N_2 . În ultimul caz, reacția este foarte rapidă, determinînd o creștere bruscă a temperaturii din stratul de catalizator cu peste 100°C față de temperatura cuptorului. În cazul stabilizării cu CO_2 , reacția este ceva mai lentă; probabil că oxidarea este condiționată de desorbția bioxidului de carbon, etapă care poate limita cinetica procesului.

Folosind aceeași procedură, s-au determinat limitele de stabilitate (temperatura la care începe oxidarea violentă) și pentru catalizatorii dopați. Rezultatele, prezentate în tabelul 5.6, indică o stabilizare mai eficientă atunci cînd se folosește azotul drept gaz stabilizator. În general, doparea suprafeței cuprului scade destul de mult limita de stabilitate. Scăderea este simbată cu conținutul de metal donant, fără să se poată stabili o relație cantitativă clară.

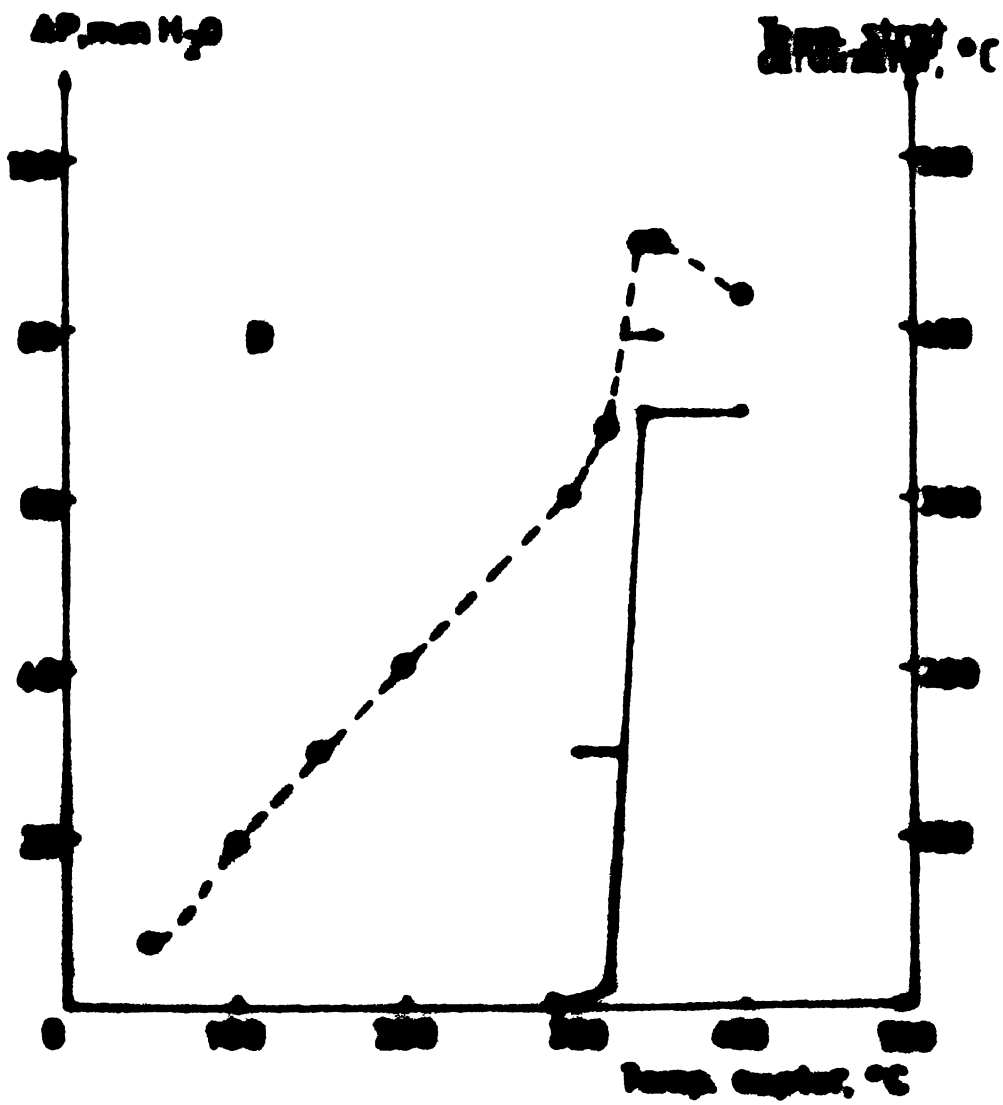
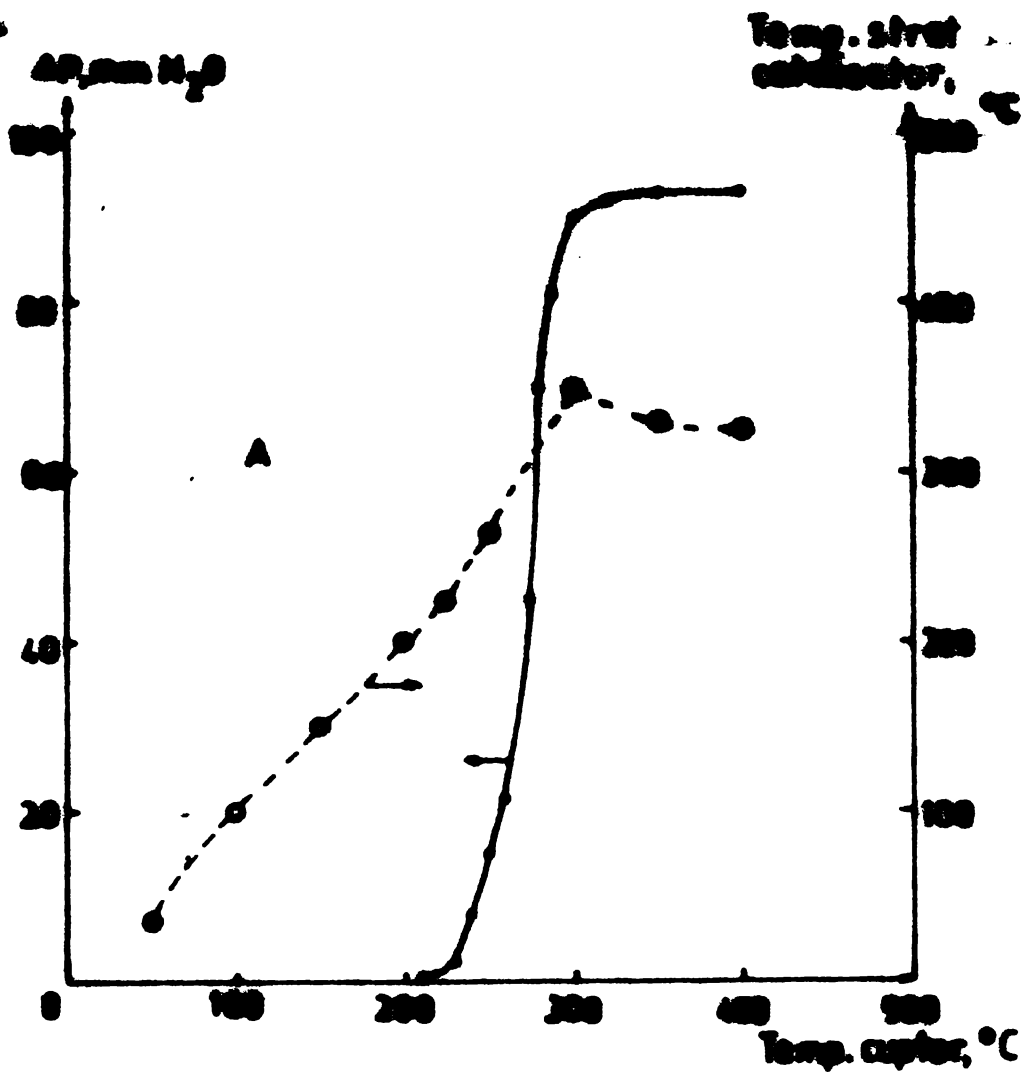


Fig. 5.8. Diagrammele de stabilitate pentru CO_2 ;
 A-stabilizat cu CO_2 ,
 B-stabilizat cu N_2

Tabelul 5.6.

Limitele de stabilitate ale catalizatorilor
dopați, reduși și stabilizați

Cataliza- torul	Limita de stabilitate, °C, pentru	
	stabilizarea cu CO ₂	stabilizarea cu N ₂
C 1	135	250
C 2	135	240
C 3	130	235
C 4	140	210
C 5	130	195
C 6	125	195
C 7	170	200
C 8	165	190
C 9	150	195
C 10	160	180
C 11	140	155
C 12	135	140
C 13	220	250
C 14	205	240
C 15	200	240

In concluzie, stabilitatea catalizatorilor dopați este puternic influențată de natura metalului donant și a rețelului folosit la stabilizare.

5.3. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A CATALIZATORILOR

Caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor, ca intermediari în diferitele etape ale sintezei și ca produși finali (reduși și stabilizați) a necesitat diverse aparaturi și tehnici experimentale. Deoarece autorul nu a avut contribuții originale la dezvoltarea acestei aparaturi sau la perfecționarea metodelor de lucru, în prima secțiune a paragrafului se vor indica pe scurt tipul aparaturii și condițiile concrete de lucru, iar rezultatele se vor discuta în secțiunea a doua.

5.3.1. Aparatură și tehnici experimentale

1. Difracția de raze X (v.5.1.1., fig.5.1, 5.3, și 5.4). Determinările de difracție de raze X s-au efectuat cu un aparat TUR-M 62 echipat cu un difractometru HZG-3 cu sistem electronic de înregistrare, cu contor proportional. S-a utilizat radiatia Cu K_{α} filtrată cu filtru de Ni.

2. Analiza termică (v.5.1.1., fig. 5.2.) s-a efectuat pe un aparat Derivatograph OH-101 MC¹ Budapesta, utilizând creuzete de platină, la o viteză de încălzire de 6°C/min, în aer. S-a folosit drept etalon Al_2O_3 calcinat. Greutatea probei a fost de 0,1700 g.

Tabelul 5.7.

Parametrii instrumentali la SAA-SP 1000

Parametrul	Elementul					
	Cu	Cr	Pn	Co	Ni	Fe
Lungimea de undă, nm	324,8	357,9	279,48	240,73	232,0	248,33
Diapragma, mm	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
Unghiul arzătorului	liniar cu fascicolul probei					
Tipul arzătorului	aer - C_2H_2					
Înălțimea de observare, mm	10 - 11					
Debitul de aer, l/min	5 - 5,5					
Debitul de C_2H_2 , l/min	1,1 - 1,3					
Curentul lămpi, mA	5	10	10	10	10	10
Timp de înterrare, s	1-4					
Sensibilitatea, μ /ml	0,026	0,80	0,50	0,70	0,038	0,98

3. Analiza chimică elementară s-a făcut prin spectrofotometrie de absorbție atomică. S-a lucrat pe un aparat Pye Unicam SP 1900 cu două fascicule. Condițiile de lucru sînt rezumate în tabelul 5.7. Probele din catalizatori reduși și stabiliizați s-au adus în soluție cu acid azotic concentrat. Evaluarea concentra-

ției s-a făcut cu ajutorul curbelor de etalonare.

4. Susceptibilitatea magnetică s-a determinat cu o balanță magnetică sistem Gouy, construită în cadrul Centrului de Chimie Timișoara. Câmpul magnetic reglabil variază între 0 și 1T pentru un întrefier $\delta = 3 \cdot 10^{-2}$ m. Precizia de determinare a fost de 0,5%. Ca substanță etalon s-a folosit $Ni(en)_3 S_2O_3$, pentru care susceptibilitatea variază cu temperatura conform valorilor din tabelul 5.8. Susceptibilitatea unei probe i s-a determinat cu relația

$$x_i = \frac{(\Delta G_i / \Delta G_e) m_e x_e - a}{m_i} + a \quad (5.9)$$

- unde:
- $\Delta G_i, \Delta G_e$ reprezintă variația masei probei, respectiv etalonului, în urma aplicării câmpului magnetic;
 - m_i, m_e reprezintă masa probei, respectiv etalonului, în absența câmpului magnetic;
 - x_e reprezintă susceptibilitatea etalonului la temperatura la care se face determinarea;
 - $a = 0,01850$ este o constantă, a aparatului.

Tabelul 5.8.

Variația susceptibilității magnetice cu temperatura, pentru $Ni(en)_3 S_2O_3$

Temperatura, °C	$\chi \times 10^6$
19	11,06
20	11,02
21	10,98
22	10,94

5.3.2. Rezultate și discuții

1. Compoziția elementară a catalizatorilor dopați, reduși și stabilizați a fost determinată pentru a stabili în ce măsură sistemele catalitice se abat de la compoziția estimată. Rezultatele sînt sistematizate în tabelul 5.2.

Metalul dopant s-a determinat la diluții de 1 g catalizator în 10^3 ml. soluție, iar cuprul, la diluții de 1 g catalizator în 10^5 ml. soluție. Numărul de atomi-gram raportate la un gram de catalizator s-au calculat cu relațiile:

Tabelul 5.9.

Compoziția elementară a catalizatorilor
reduși și stabilizați

Catali- zatorul	Concen- trația în cu- pru, g/ml	Concen- trația în me- tal do- pant g/ml	Atom- gr.Cu gr.cata- lizatorx 10 ²	Atom-gr. Me dopant g.catali- zatorx10 ⁴	Compoziția elemen- tară, % at.metal dopant	
					deter- minată	estima- tă
C 1	9,9	4,0	1,558	0,769	0,49	0,5 Cr
C 2	9,9	6,0	1,558	1,538	0,97	1,0 Cr
C 3	9,9	12,1	1,558	2,326	1,47	1,5 Cr
C 4	9,9	4,2	1,558	0,765	0,48	0,5 Mn
C 5	9,9	8,9	1,558	1,620	1,02	1,0 Mn
C 6	9,9	12,7	1,558	2,311	1,46	1,5 Mn
C 7	9,9	4,6	1,558	0,780	0,49	0,5 Co
C 8	9,9	9,2	1,558	1,561	0,99	1,0 Co
C 9	9,9	13,8	1,558	2,342	1,48	1,5 Co
C 10	9,9	4,6	1,558	0,780	0,49	0,5 Ni
C 11	9,9	9,2	1,558	1,567	0,99	1,0 Ni
C 12	9,9	13,8	1,558	2,350	1,49	1,5 Ni
C 13	9,9	4,4	1,558	0,787	0,50	0,5 Fe
C 14	9,9	8,8	1,558	1,575	1,00	1,0 Fe
C 15	9,9	13,1	1,558	2,345	1,48	1,5 Fe

$$V_{Cu} = \frac{C_{Cu}}{63,54} \cdot 10^{-1}, \text{ at.-gr/g catalizator} \quad (5.10)$$

respectiv

$$V_{Me} = \frac{C_{Me}}{A_{Me}} \cdot 10^{-3}, \text{ at.-gr/g catalizator} \quad (5.11)$$

unde - C_{Cu} și C_{Me} sînt concentrațiile cuprului, respectiv ale
elementului dopant, în g/ml;

- A_{Me} este masa atomică a elementului dopant.

Compoziția elementară s-a calculat cu relația:

$$\% Fe = \frac{V_{Fe}}{V_{Cu} + V_{Fe}} \times 100, \% \text{ at.} \quad (5.12)$$

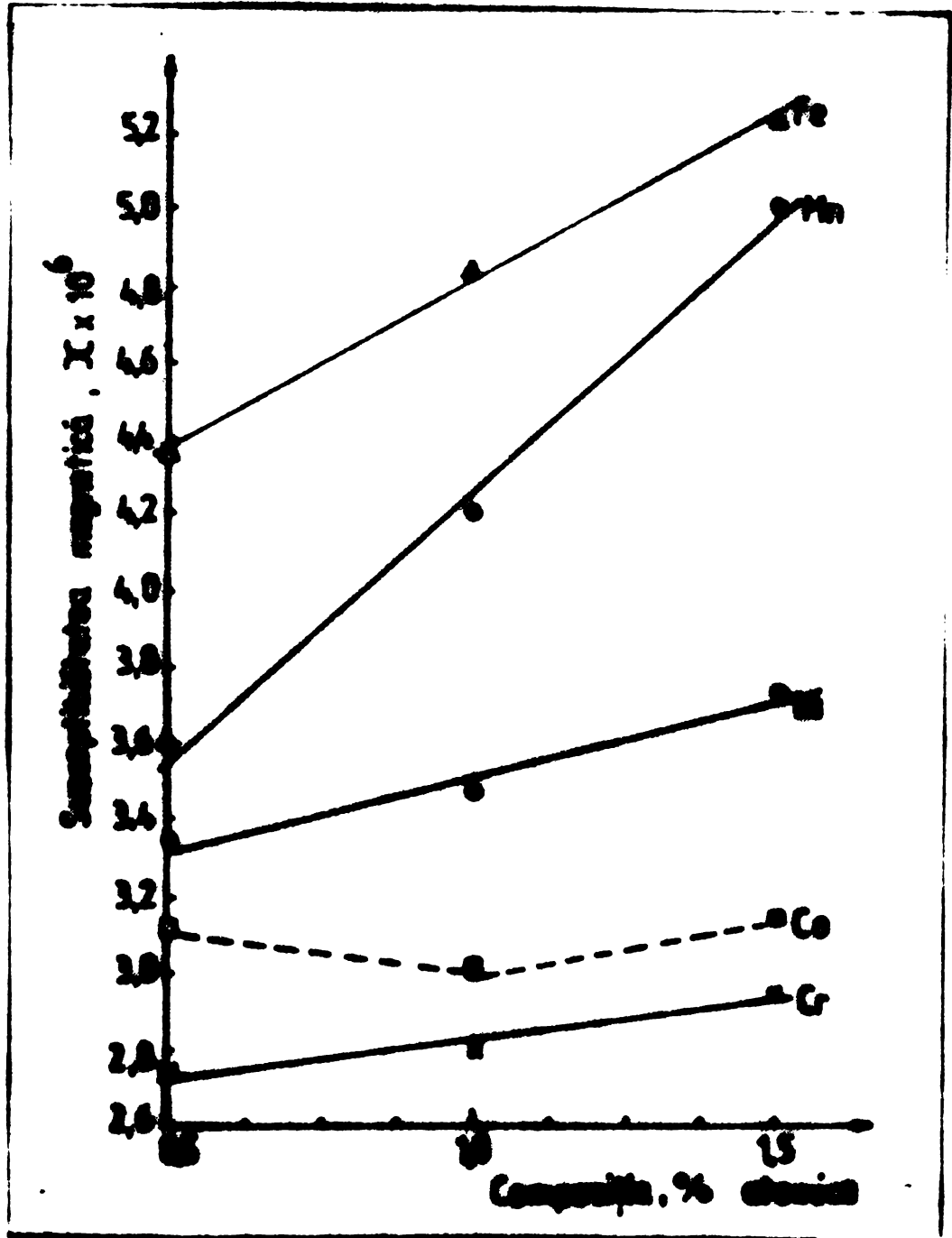


Fig. 5.9. Variația susceptibilității magnetice funcție de compoziția în element donant.

Pentru catalizatorii care oxidul dopant se reduce complet (sau în majoritate), concordanța dintre compoziția determinată și cea estimată este perfectă. Abaterile în minus pentru oxizii care nu se reduc (Cr și Mn) sau se reduc foarte puțin (Co) s-au datorat oxigenului din oxizi, care contribuie ponderal, fără a fi determinat analitic.

În concluzie, compoziția elementară (în % atomice) poate constitui un parametru descriptor, al sistemelor catalitice, însă limitat doar la câte un singur element dopant.

2. Susceptibilitatea magnetică a catalizatorilor a fost determinată pentru a stabili dacă această caracteristică poate constitui un parametru descriptor atât al compoziției (în cadrul unei serii având același element dopant), cât și al naturii elementului dopant. Rezultatele, prezentate în figura 5.9, indică posibilitatea ca susceptibilitatea magnetică să caracterizeze sintetic un anumit sistem catalitic. Abaterile manifestate de cobalt o putem vedea sesama anomaliilor în proprietățile lui electronice și magnetice^{72, 321}.

5.4. CONCLUZII

1. S-au preparat o serie de 15 catalizatori de cupru dopați cu crom, mangan, cobalt, nichel și fier. Compoziția în element dopant a fost de 0,5, 1,0 și 1,5 % atomice.

2. Studiul termodinamic al reducerii catalizatorilor aflați în formă oxidică, indică formarea a trei tipuri de sisteme catalitice: oxid dopant /cupru, metal dopant +oxidul său/cupru, metal dopant/cupru.

3. Studiul experimental al reducerii și stabilizării s-a efectuat pe o instalație de concepție proprie. Prezența elementului dopant modifică sensibil comportarea catalizatorilor (față de catalizatorul de referință CO):

- mărește temperatura de începere a reducerii;
- pentru a se obține o stabilizare eficientă, este necesar să se prelungească timpul de contact între catalizator și gazul stabilizant, la temperatura de 200°C;
- scade limita de stabilitate.

4. Pentru caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor preparați, se poate folosi susceptibilitatea, ca parametru descriptor sintetic.

5. Lucrările prezentate în acest capitol au necesitat folosirea unor tehnici instrumentale variate, difracție de raze X,

analiză termică, spectrofotometria de absorbție atomică, magneto-
balanță.

6. TESTAREA CATALIZATORILOR ÎN REACȚIA DE DEHIDROGENARE A ALCOOLILOR ALIFATICI ÎNFERIORI

În acest capitol prezentăm rezultatele testării activității catalizatorilor preparați, în reacția de dehidrogenare a alcoolilor: etilic, n-propilic, i-propilic, n-butilic și sec-butilic (2-butanol). Parametrii cinetici, necesari caracterizării acestei activități, au fost obținuți cu un microreactor lucrând în regim de impulsuri cromatografice. Produsii de reacție au fost analizați gaz-cromatografic. Activitatea catalitică a fost corelată cu parametrii descriptorii ai reactantului, respectiv catalizatorului, obținându-se o relație liniară care descrie bine variația răspunsului catalitic în raport cu variația caracteristicilor sistemului.

6.1. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ

La baza instalației a stat un cromatograf Willy Giede GOWF 15.3 căruia i s-a demontat evaporatorul, montându-se în locul său microreactorul. Coloana cromatografică a fost legată în aval de microreactor. Alimentarea cu gaz purtător s-a făcut de la sistemul de reflare al cromatografului.

6.1.1. Construcția microreactorului

În figura 6.1. se prezintă detalii constructive ale microreactorului. Tubul de reacție (1), din sticlă termorezistentă, este prevăzut cu o teacă centrală care permite măsurarea temperaturii la diferite înălțimi ale stratului de catalizator. Suprafața liberă a spațiului inelar este de $0,66 \text{ cm}^2$. Către bază sînt prevăzuți umeri de sprijin pentru cușor. Catalizatorul se așează pe o rondelă din frită G 1, iar peste catalizator se pune un strat gros de bile din sticlă ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) care ajută la evaporarea lichidului injectat și la uniformizarea temperaturii gazului. La bază tubul de reacție se conectează cu piesa metalică (2), montată în locul evaporatorului, care face legătura cu coloana cromatografică. Etanșarea se realizează cu o garnitură din cauciuc silicoic, strată și cu o etanșare alungită. La partea superioară tubul de reacție se conectează cu piesa metalică (3), prevăzută cu un record lateral pentru admiterea

gazelor și cu un filet pentru fixarea septului de cromatografie (4).

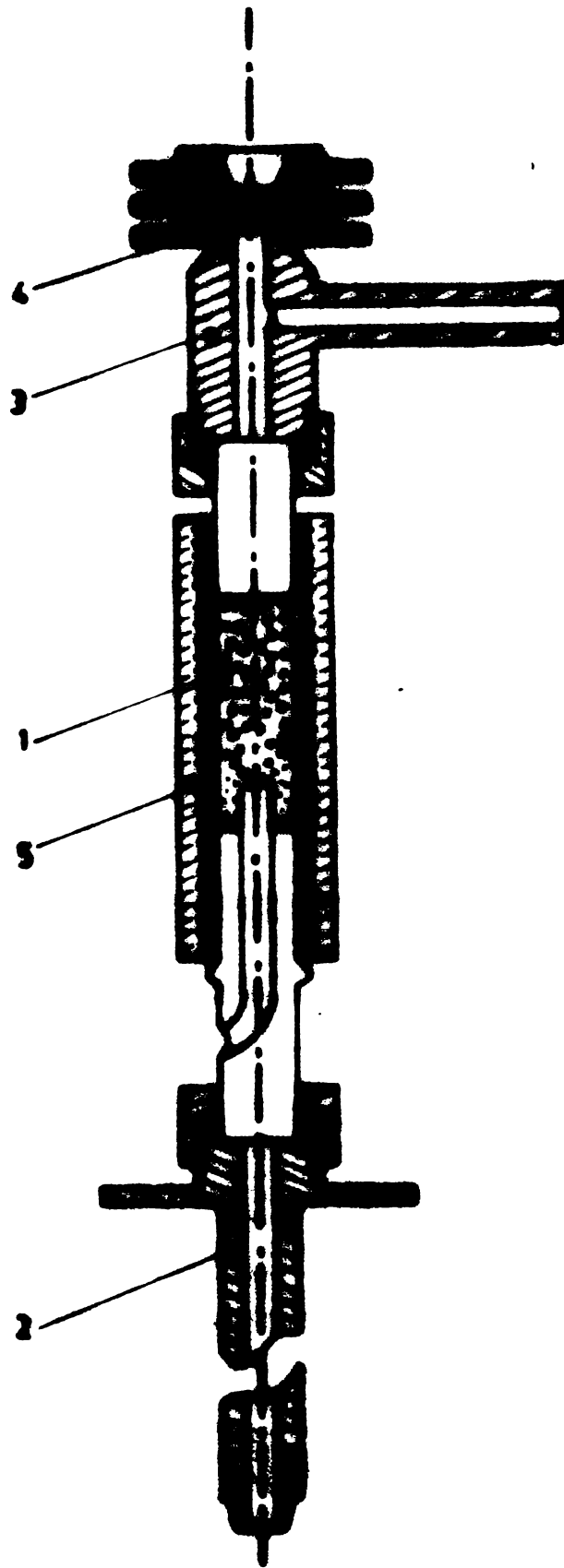


Fig. 6.1. construcția microreactorului

Cuptorul (5) constă dintr-un tub de sticlă termo-resistentă, ale cărui diametri exterior și interior sunt egali cu diametrul exterior al tubului de reacție, și astfel asigurată rezistența de încălzire în cazul de $\phi = 0,5 \text{ mm}$. Puterea maximă admisă este de 100 W . Rezistența la încălzire se fixează de tubul de sticlă cu ajutorul unui circuit termoprotector.

(21 g MnO_2 , 10 g ZnO , 2 g borax, sticlă solubilă pînă la consistența dorită).

Temperatura în dreptul stratului de catalizator s-a determinat cu un termocuplu cupru/constantan introdus în teaca centrală. Ecuația de etalonare a fost:

$$t = 36,66 + 16,66 V \quad (6.1)$$

unde: t - este temperatura, în $^{\circ}C$ și V este t.e.m. în mV. Măsurarea și înregistrarea t.e.m. s-a făcut cu un milivoltmetru electronic MKV T6 MW. Reglarea temperaturii s-a făcut în sistem continuu, variind puterea de alimentare a cuptorului, cu ajutorul unui potențiomtru de precizie.

6.1.2. Analiza gaz-cromatografică a produsilor de reacție

S-a lucrat pe un aparat Willy Giede GCHF 1a.3. Coloana a fost din metal, cu $\varnothing = 2$ mm și $l = 2$ m, umplută cu 20% Carbowax 101/Colite 545. Activarea s-a făcut cu azot, 60 ml/min, 5 ore, la $70^{\circ}C$.

Amestecurile de compuși, care au trebuit analizate, au fost:

etanol - acetaldehidă
n-propanol - propionaldehidă
i-propanol - acetone
n-butanol - n-butiraldehidă
s-butanol - metil-etil-cetonă

Analiza acestor amestecuri, efectuată cu coloana termostată la $60^{\circ}C$ și cu azot drept eluent, nu a ridicat probleme deosebite. Un exemplu de cromatogramă este prezentat în figura 6.2.

Pentru că stabilirea parametrilor cinetici ai reacției de hi necesită determinări la diferite debite de gaz elue t , s-au stabilit parametrii de separare ai amestecurilor de alcool și compus carbonilic, la debitele de eluent folosite pentru studiul cinetic. Cu notațiile din figura 6.2, parametrii de separare s-au calculat conform relațiilor:

- rezoluția a două picuri adiacente:

$$R = \frac{2(X_2 - X_1)}{W_1 + W_2} ; \quad (6.2)$$

Tabelul 6.1.

Parametrii de separare ai amestecurilor de
alcooli si compusi carbonilici

Amestecul	q_2 ml/min	Δ_1 (-OH) mm	X_2 (-OH) mm	N_1 (-OH) mm	N_2 (-OH) mm	R	H_1 mm	H_2 mm	\bar{v} m/s
Etanol+ Acetal- dehidă	60	6	37	1,4	9,0	5,96	6,82	7,40	0,32
	90	5	34	1,3	9,0	5,67	8,48	8,79	0,48
	120	5	31	1,3	9,0	5,04	8,48	10,50	0,64
n-Propanol+ Propion- aldeh.	60	15	46	4,3	9,3	4,55	10,31	5,12	0,32
	90	19	47	4,3	9,3	4,55	6,43	4,90	0,48
	120	20	46	4,3	9,3	3,82	5,78	5,10	0,64
i-Propanol+Ace- tonă	60	15	39	4,5	9,0	3,55	11,28	6,67	0,32
	90	19	41	4,2	8,8	3,38	6,11	5,78	0,48
	120	21	42	4,1	8,7	3,28	4,70	5,38	0,64
n-Butanol+ Butir- aldeh.	60	24	55	5,1	9,5	4,24	5,65	3,74	0,32
	90	23	53	5,1	9,5	4,24	6,17	4,02	0,48
	120	21	49	5,1	9,3	3,88	7,40	4,51	0,64
s-Butanol+ Metil-etil- cetonă	60	26	47	5,2	9,3	2,89	5,00	4,90	0,32
	90	24	42	5,2	9,2	2,50	5,88	6,01	0,48
	120	18	30	5,1	9,1	1,69	10,08	11,55	0,64

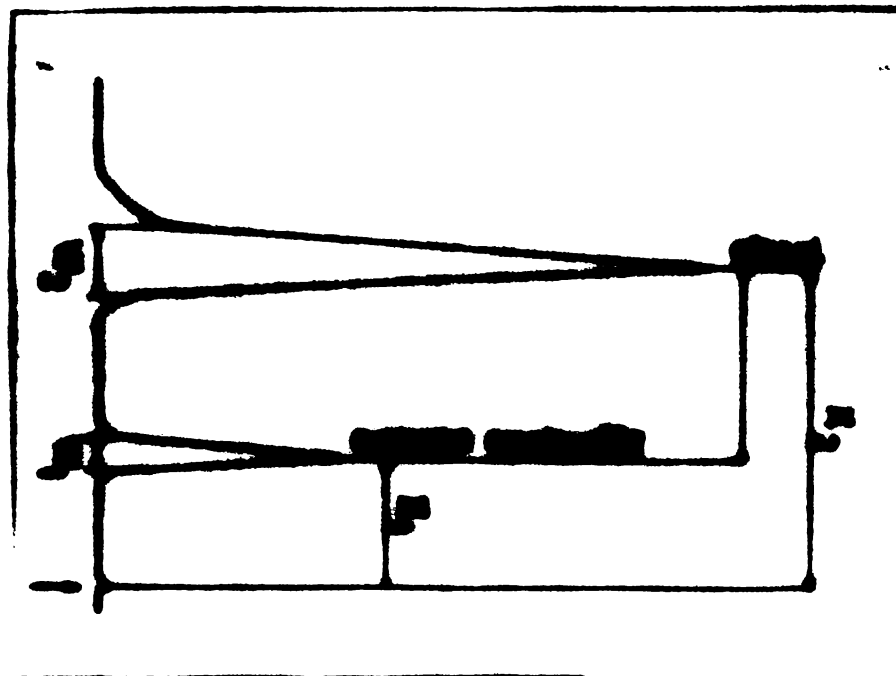


Fig. 6.7. Aparat pentru separarea amestecului de propanol și acetone;
debitul de alimentare = 60 ml/min.

- înălțimea de coloană corespunzătoare unui
tăler teoretic

$$H_i = \frac{L}{N_i} \quad , \text{ mm} \quad (6.3)$$

unde L reprezintă lungimea coloanei și

$$N_i = 16 \left(\frac{X_i}{W_i} \right)^2 \quad (6.4)$$

reprezintă numărul de talere teoretice corespunzătoare separării componentului i.

Rezultatele determinărilor sînt sistematizate în tabelul 6.1. Pentru a studia variația înălțimii tălerului teoretic funcție de viteză liniară aparentă a eluentului (ecuația Van Deemter^{5,6,7}), se obțin graficele din figura 6.3. Pentru cei doi compuși (celi ale cărorborbici), debitele extreme (60, respectiv 150 ml/min) pot determina o abatere sensibilă de la optumul separării. În practică, pe intervalul de debite indicat, rezoluția celor două picuri este foarte bună (poate cu excepția separării s-butanol/metil-etil-ceton⁸ la 150 ml/min).

Determinările s-au efectuat cu reactorul rotat, umplut cu bile de sticlă de $\phi = 1$ mm și încălzit la 200°C. Compoziția amestecurilor de reacție s-a determinat cu ajutorul graficelor de etalonare (raportul suprafețelor picurilor funcție de raportul molar al componentelor).

6.2. REZULTATE SI DISCUȚII

Determinările experimentale s-au efectuat în următoarele condiții:

- masa catalizatorului: 0,150 g pentru toate experimentele;
- temperatura de reacție: 200, 240 și 280°C;
- debitul de azot eluent: 60, 90 și 150 ml/min;
- volumul de alcool injectat: 2 μ l pentru toate experimentele.

Densitatea aparentă a pulberilor de catalizator utilizate a fost în medie de 2,3 g/cm³. Pentru 0,150 g, volumul calculat este de 0,0652 cm³ catalizator. Suprafața liberă a tubului de reacție a fost de 0,16 cm², astfel că înălțimea calculată a stratului de catalizator a fost de 0,932 cm, în concordanță cu valoarea estimată prin formula dată mai sus pentru toate experimentele.

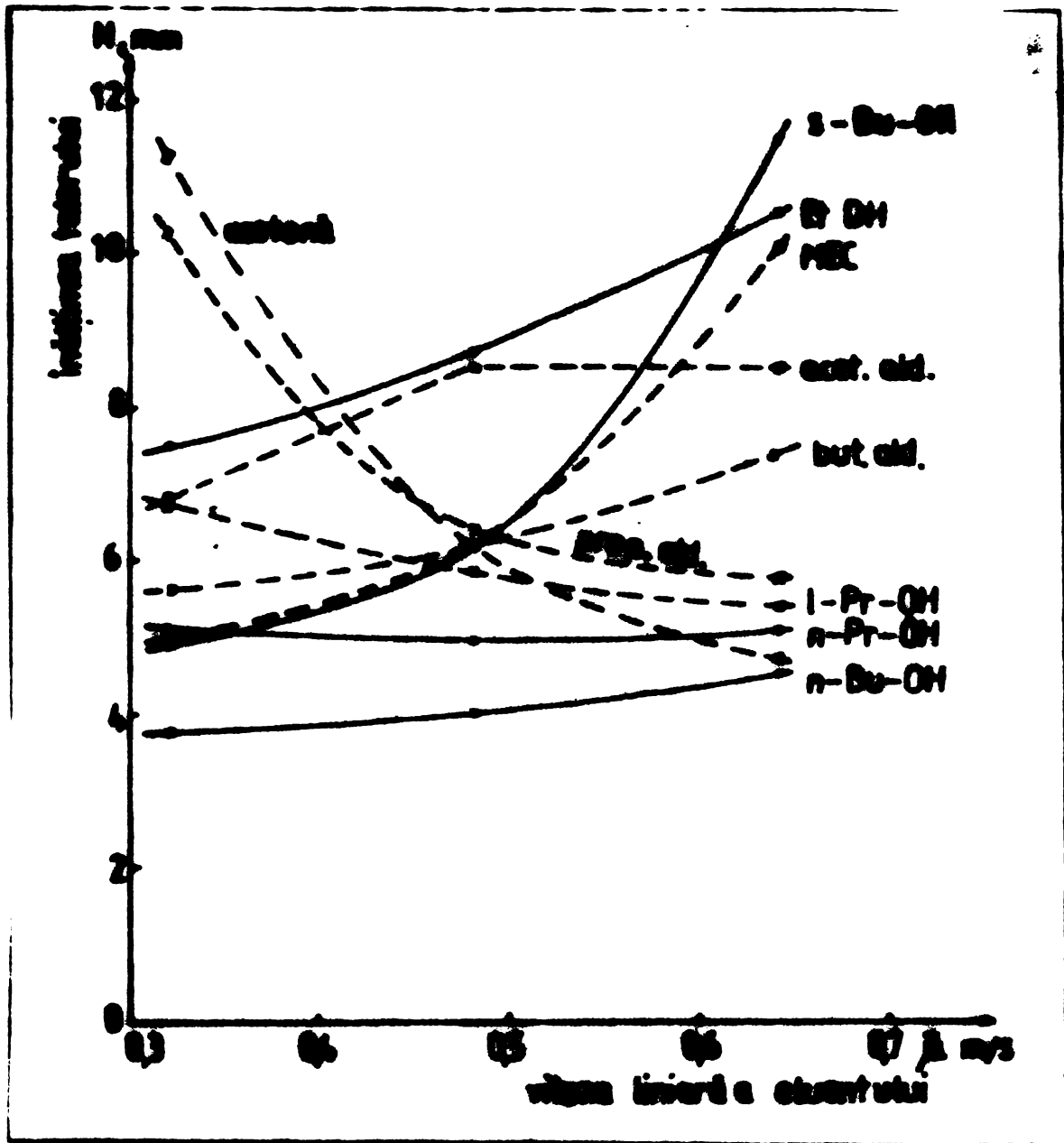


fig. 6.3. variația înălțimii telerului teoretic, H , funcție de viteza liniară a eluentului, v , pentru compuşii de analizat.

Reacția de hidrogenare s-a studiat prin modificarea în trepte a câte uneia din variabilele de lucru (temperatura de reacție, respectiv debitul de eluent) și menținerea constantă a celorlalte. Pentru fiecare din perechile de valori ale variabilelor de lucru s-a determinat conversia alcoolului cu ajutorul relației:

$$Z = \frac{R}{1+R} \quad (6.5)$$

unde K este raportul molar (compus carbonilic)/(alcool), care s-a determinat cu ajutorul graficelor de etalonare.

6.2.1. Dezactivarea catalizatorului de cupru

Stabilitatea activității catalizatorului nedonat, CO , s-a studiat efectuându-se injecții succesive de alcool și determinând conversia. În figura 6.4 se prezintă grafic scăderea conversiei funcție de numărul de injecții, pentru dehidrogenarea izo-

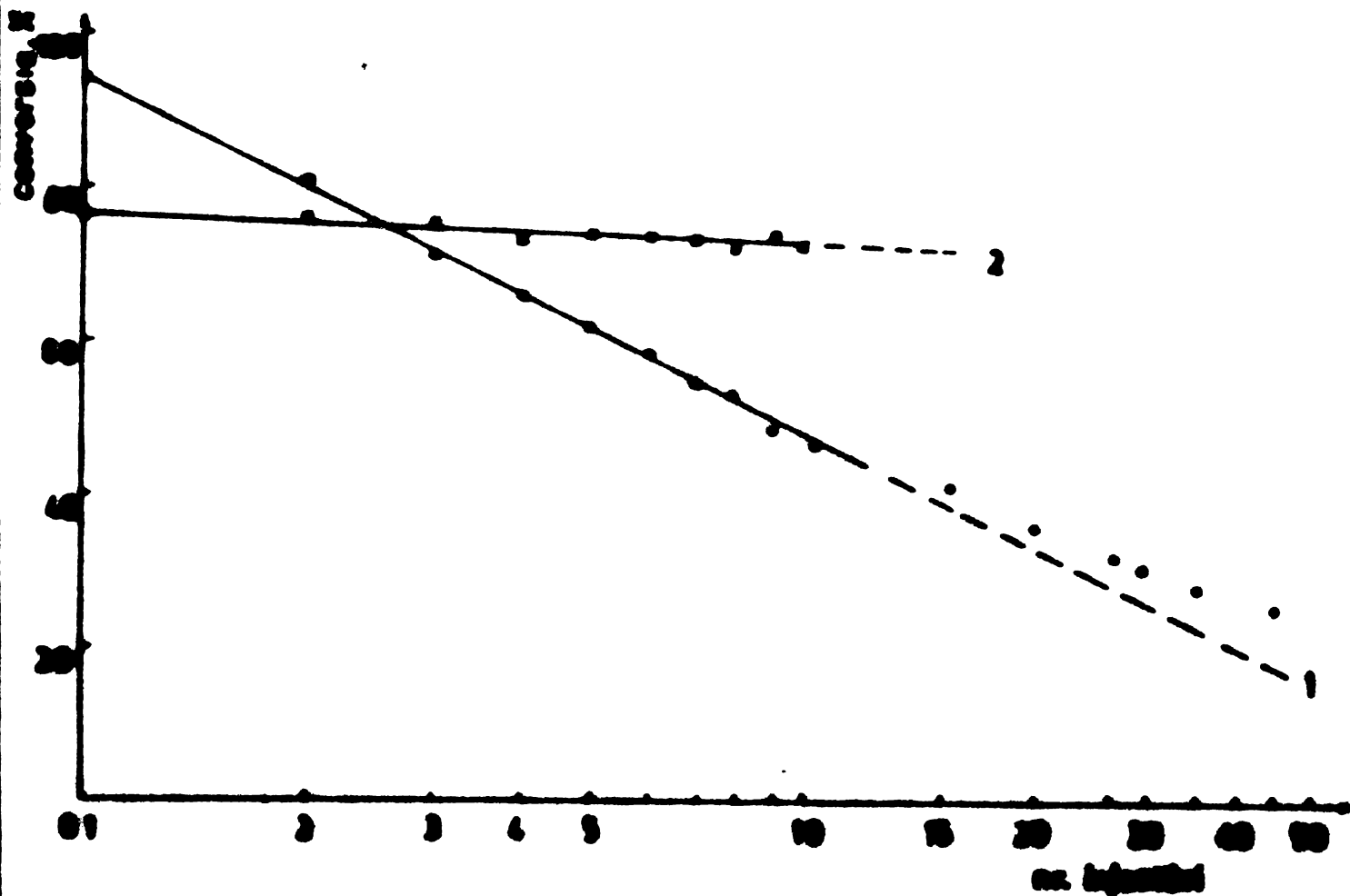


Fig. 6.4. Stabilitatea activității catalizatorului $CO(1)$, comparativ cu a catalizatorului $Cl(2)$.

propanolului la $200^{\circ}C$ și 60 ml/min. eluent, pe catalizatorii CO , respectiv Cl . Deși catalizatorul de cupru nedonat prezintă o activitate catalitică inițială foarte mare, aceasta scade puternic cu numărul de injecții. Alți catalizatori donati au o activitate inițială mai mică decât cea a catalizatorului CO , dar prezintă o activitate stabilă pe termen lung. În figura 6.5 se prezintă grafic de etalonare, în condiții de

conversiile obținute pe Cl).

Dezactivarea catalizatorului de cupru se poate explica prin formarea unei pelicule de oxid de cupru care acoperă treptat întreaga suprafață activă a metalului. Formarea „a priori” a unei joncțiuni MeO/Cu va facilita schimbul de electroni dintre metalul suport și semiconductorul depus, determinând totodată o creștere a potențialului de extracție a electronului prin suprafață liberă a metalului. Această creștere a potențialului va determina o stabilitate ridicată a suprafeței cuprului rămasă neacoperită de semiconductor.

6.2.7. Cinetica dehidrogenării alcoolilor pe catalizatorii dopați

Scopul principal al determinărilor experimentale a fost stabilirea cineticii reacției de dehidrogenare a alcoolilor pe catalizatorii stabilizați.

Tabloul 6.2.

Parametrii cinetici ai reacțiilor de dehidrogenare

Catalizator	Reactant	Temp °C	$Z = f(q), \%$			k' min^{-1}	E_{ap} kcal/mol
			60 ml/min	90 ml/min	120 ml/min		
1	2	3	4	5	6	7	8
C 1	EtOH	200	50,66	44,50	35,70	54,000	15,72
		240	50,71	44,56	35,75	53,081	
		280	50,75	44,59	35,77	53,129	
	n-PrOH	200	62,03	48,41	39,16	59,627	19,39
		240	63,04	48,50	39,21	59,725	
		280	63,08	48,55	39,25	59,806	
	i-Pr OH	200	61,17	46,77	37,68	56,757	18,37
		240	61,22	46,82	37,73	56,837	
		280	61,27	46,87	37,77	56,918	
	n-Bu OH	200	57,64	43,70	34,92	51,543	21,70
		240	57,71	43,60	34,97	51,640	
		280	57,77	43,71	35,02	51,700	

1	2	3	4	5	6	7	8
	s-Bu OH	200	58,77	44,60	35,79	53,161	20,70
		240	58,83	44,66	35,83	53,248	
		280	58,88	44,71	35,88	53,331	
C 2	Et OH	200	58,59	44,44	35,65	52,900	17,66
		240	58,65	44,50	35,69	52,980	
		280	58,69	44,53	35,73	53,045	
	n-Pr OH	200	63,66	49,07	39,71	60,735	18,83
		240	63,72	49,13	39,76	60,832	
		280	63,76	49,17	39,80	60,912	
	i-Pr OH	200	64,78	50,13	40,65	62,617	18,26
		240	64,84	50,18	40,70	62,714	
		280	64,88	50,23	40,74	62,794	
	n-Bu OH	200	65,41	50,72	41,71	63,605	21,21
		240	65,47	50,78	41,74	63,708	
		280	65,53	50,84	41,79	63,805	
	s-Bu OH	200	58,45	44,37	35,54	52,707	13,73
		240	58,52	44,39	35,60	52,803	
		280	58,57	44,42	35,63	52,865	
C 3	Et OH	200	53,55	44,41	35,62	52,850	15,27
		240	58,60	44,45	35,65	52,910	
		280	58,64	44,49	35,69	52,975	
	n-Pr OH	200	58,29	44,18	35,42	52,473	17,15
		240	58,34	44,22	35,45	52,540	
		280	58,39	44,26	35,49	52,612	
	i-Pr OH	200	58,65	44,50	35,69	52,985	16,76
		240	58,69	44,54	35,72	53,053	
		280	58,74	44,58	35,77	53,122	
	n-Bu OH	200	58,05	43,96	35,23	52,130	19,15
		240	58,11	44,01	35,27	52,206	
		280	58,16	44,06	35,32	52,285	
	s-Bu OH	200	58,40	44,28	35,50	52,630	18,52
		240	58,45	44,32	35,54	52,706	
		280	58,51	44,37	35,58	52,782	

1	2	3	4	5	6	7	8
C 4	Et OH	200	44,36	32,35	25,40	35,174	11,06
		240	44,38	32,37	25,42	35,204	
		280	44,41	32,39	25,44	35,234	
	n-Pr OH	200	44,12	32,16	25,25	34,920	12,25
		240	44,15	32,18	25,27	34,955	
		280	44,18	32,21	25,29	34,986	
	i-Pr OH	200	44,27	32,26	25,35	35,054	12,16
		240	44,30	32,31	25,37	35,117	
		280	44,33	32,33	25,39	35,150	
	n-Bu OH	200	43,71	31,63	24,97	34,462	13,91
		240	43,74	31,65	25,00	34,517	
		280	43,78	31,68	25,02	34,556	
	s-Bu OH	200	43,80	31,68	25,10	34,510	13,79
		240	43,93	32,00	25,12	34,570	
		280	43,96	32,03	25,14	34,582	

C 5	Et OH	200	44,40	32,46	25,50	35,321	8,02
		240	44,52	32,48	25,51	35,340	
		280	44,54	32,49	25,52	35,362	
	n-Pr OH	200	44,28	32,28	25,35	35,017	8,00
		240	44,30	32,30	25,37	35,042	
		280	44,32	32,32	25,38	35,066	
	i-Pr OH	200	44,47	32,44	25,48	35,295	8,80
		240	44,49	32,46	25,49	35,319	
		280	44,51	32,48	25,51	35,343	
	n-Bu-OH	200	44,08	32,12	25,22	34,875	10,16
		240	44,10	32,14	25,23	34,900	
		280	44,13	32,16	25,25	34,930	
	s-Bu OH	200	44,15	32,18	25,27	34,950	9,84
		240	44,17	32,20	25,28	34,978	
		280	44,20	32,22	25,30	35,003	

C 6	Et OH	200	44,58	32,53	25,56	35,420	5,30
		240	44,60	32,55	25,57	35,435	
		280	44,61	32,56	25,58	35,440	
	n-Pr OH	200	44,55	32,51	25,54	35,320	6,02
		240	44,57	32,52	25,55	35,403	
		280	44,58	32,53	25,56	35,410	

1	2	3	4	5	6	7	8
	i-Pr OH	200	44,56	32,51	25,54	35,395	5,87
		240	44,57	32,53	25,55	35,410	
		280	44,59	32,54	25,56	35,427	
	n-Bu OH	200	44,45	32,43	25,47	35,280	6,79
		240	44,47	32,44	25,48	35,295	
		280	44,49	32,46	25,49	35,317	
	s-Bu OH	200	44,50	32,46	25,50	35,325	6,53
		240	44,50	32,47	25,51	35,333	
		280	44,53	32,49	25,52	35,361	

C 7	Et OH	200	50,84	37,80	29,	42,732	9,82
		240	50,86	37,81	29,97	42,747	
		280	50,99	37,84	29,99	42,790	
	n-Pr OH	200	49,36	36,47	28,34	40,827	9,87
		240	49,39	36,49	28,36	40,860	
		280	49,42	36,52	28,37	40,900	
	i-Pr OH	200	50,82	37,89	29,87	42,583	9,74
		240	50,85	37,72	29,89	42,617	
		280	50,97	37,74	29,91	42,646	
	n-Bu OH	200	48,17	35,48	28,0	39,435	11,89
		240	48,20	35,50	28,03	39,471	
		280	48,23	35,52	28,05	39,502	
	s-Bu OH	200	48,82	36,00	28,46	40,185	10,73
		240	48,85	36,04	28,48	40,221	
		280	48,87	36,06	28, 0	40,251	

C 8	Et OH	200	57,36	43,35	34,70	51,147	9,71
		240	57,39	43,38	34,72	51,182	
		280	57,42	43,40	34,71	51,223	
	n-Pr OH	200	57,13	43,31	34,53	50,825	10,90
		240	57,17	43,18	34,51	50,871	
		280	57,19	43,20	34, 7	50,910	
	i-Pr OH	200	56,56	42,65	34,09	50,034	10,62
		240	56,60	42,67	34,12	50,078	
		280	56,62	42,70	34,14	50,116	
	n-Bu OH	200	56,92	42,30	34,37	50,543	12,27
		240	56,97	43,00	34,40	50,591	
		280	57,00	43,03	34,42	50,638	

1	2	3	4	5	6	7	8
	s-3u OU	200	57,03	43,06	34,45	50,681	11,87
		240	57,07	43,09	34,48	50,731	
		280	57,10	43,11	34,50	50,774	
U 9	Et OU	200	62,27	47,78	38,57	58,480	7,20
		240	62,29	47,80	38,59	58,515	
		280	62,31	47,82	38,61	58,547	
	n-Pr OU	200	61,48	47,86	37,73	57,235	9,17
		240	61,50	47,88	37,75	57,274	
		280	61,52	47,90	37,77	57,307	
	i-Pr OU	200	61,85	47,40	38,23	57,817	7,07
		240	61,87	47,42	38,25	57,855	
		280	61,89	47,44	38,27	57,888	
	n-3u OU	200	61,16	46,76	37,68	56,743	9,17
		240	61,19	46,79	37,70	56,786	
		280	61,21	46,81	37,72	56,823	
	s-3u OU	200	61,26	46,86	37,76	56,860	9,27
		240	61,29	46,88	37,78	56,902	
		280	61,31	46,90	37,80	56,938	
U 10	Et OU	200	26,56	18,60	14,30	18,514	12,55
		240	26,58	18,62	14,32	18,543	
		280	26,60	18,63	14,33	18,570	
	n-Pr OU	200	26,55	18,59	14,29	18,511	15,33
		240	26,58	18,61	14,31	18,537	
		280	26,60	18,63	14,33	18,557	
	i-Pr OU	200	26,54	18,58	14,29	18,504	15,01
		240	26,56	18,60	14,31	18,527	
		280	26,59	18,62	14,33	18,547	
	n-3u OU	200	26,51	18,56	14,28	18,482	17,47
		240	26,54	18,59	14,29	18,509	
		280	26,57	18,61	14,31	18,532	
	s-3u OU	200	26,53	18,58	14,28	18,495	16,70
		240	26,56	18,60	14,30	18,521	
		280	26,58	18,62	14,32	18,543	

1	2	3	4	5	6	7	8
C 11	Et OH	200	26,34	18,44	14,18	18,348	11,58
		240	26,37	18,46	14,19	18,366	
		280	26,39	18,47	14,20	18,381	
	n-Pr OH	200	26,33	18,43	14,17	18,334	15,53
		240	26,36	18,45	14,18	18,358	
		280	26,38	18,47	14,20	18,378	
	i-Pr OH	200	26,33	18,43	14,17	18,340	1,00
		240	26,36	18,45	14,18	18,359	
		280	26,37	18,46	14,19	18,376	
	n-Bu OH	200	26,28	18,38	14,15	18,278	14,50
		240	26,30	18,40	14,16	18,300	
		280	26,31	18,42	14,16	18,319	
	s-Bu OH	200	26,30	18,42	14,16	18,327	14,22
		240	26,35	18,44	14,18	18,348	
		280	26,37	18,46	14,19	18,377	

C 12	Et OH	200	26,11	18,27	14,04	18,160	10,29
		240	26,13	18,29	14,06	18,175	
		280	26,15	18,30	14,06	18,189	
	n-Pr OH	200	26,09	18,25	14,03	18,142	11,45
		240	26,11	18,27	14,04	18,159	
		280	26,13	18,28	14,05	18,174	
	i-Pr OH	200	26,11	18,27	14,04	18,154	11,00
		240	26,13	18,28	14,05	18,171	
		280	26,14	18,29	14,06	18,185	
	n-Bu OH	200	26,02	18,20	13,98	18,080	12,87
		240	26,04	18,22	14,00	18,099	
		280	26,06	18,23	14,01	18,116	
	s-Bu OH	200	26,07	18,24	14,02	18,127	12,42
		240	26,10	18,26	14,03	18,146	
		280	26,12	18,27	14,04	18,162	

C 13	EtOH	200	72,21	57,41	47,28	76,825	7,38
		240	72,23	57,43	47,30	76,872	
		280	72,25	57,45	47,32	76,913	
	n-Pr OH	200	72,07	57,27	47,15	76,530	8,19
		240	72,09	57,30	47,17	76,584	
		280	72,11	57,32	47,19	76,637	

1	2	3	4	5	6	7	8
	i-Pr OH	200	72,17	57,37	47,24	76,745	8,16
		240	72,19	57,40	47,27	76,796	
		280	72,21	57,42	47,29	76,841	
	n-Bu OH	200	72,00	57,20	47,08	76,384	9,38
		240	72,03	57,23	47,11	76,443	
		280	72,05	57,25	47,13	76,495	
	s-Bu OH	200	72,04	57,25	47,13	76,476	9,06
		240	72,08	57,27	47,15	76,535	
		280	72,09	57,29	47,17	76,583	

C 14	Et OH	200	72,40	57,61	47,46	77,243	5,25
		240	72,42	57,63	47,48	77,280	
		280	72,43	57,64	47,49	77,313	
	n-Pr OH	200	72,32	57,53	47,39	77,000	6,10
		240	72,34	57,55	47,41	77,124	
		280	72,36	57,57	47,43	77,160	
	i-Pr OH	200	72,38	57,59	47,45	77,204	6,41
		240	72,40	57,61	47,46	77,245	
		280	72,40	57,63	47,48	77,291	
	n-Bu OH	200	72,24	57,44	47,31	76,895	7,38
		240	72,26	57,47	47,33	76,942	
		280	72,27	57,49	47,34	76,983	
	s-Bu OH	200	72,27	57,47	47,34	76,955	7,16
		240	72,29	57,50	47,36	77,001	
		280	72,31	57,51	47,37	77,040	

C 15	Et OH	200	72,58	57,79	47,63	77,630	4,20
		240	72,59	57,81	47,65	77,661	
		280	72,60	57,82	47,66	77,689	
	n-Pr OH	200	72,54	57,75	47,60	77,548	5,30
		240	72,55	57,77	47,61	77,582	
		280	72,57	57,78	47,62	77,612	
	i-Pr OH	200	72,56	57,78	47,62	77,605	5,24
		240	72,58	57,80	47,64	77,639	
		280	72,59	57,81	47,65	77,668	
	n-Bu OH	200	72,44	57,65	47,50	77,323	6,04
		240	72,45	57,66	47,51	77,357	
		280	72,47	57,68	47,53	77,395	

1	2	3	4	5	6	7	8
	s-Bu OH	200	72,51	57,72	47,57	77,483	5,76
		240	72,53	57,74	47,58	77,519	
		280	72,54	57,75	47,60	77,552	

Constanta de viteză a unei reacții de ordinul unu, desfășurată în condiții de impulsuri cromatografice, se poate calcula cu ajutorul relației³³⁵⁻⁹:

$$k = \frac{q \cdot \ln [1/(1-Z)]}{\pi \cdot H} \quad (6.6)$$

unde: q este debitul gazului eluent, cm^3/min ;

Z - conversia reactantului;

H - coeficientul Henry, $\text{cm}^3 \text{ gaz}/\text{cm}^3 \text{ catalizator}$.

Coeficientul Henry se determină cu relația:

$$H = \frac{X - X_0}{X_0} \cdot \frac{1}{V_c} \quad (6.7)$$

unde: X și X_0 sînt timpurile de retenție ai reactantului în absența, respectiv în prezența catalizatorului;

$V_c = 0,0652 \text{ cm}^3$ este volumul de catalizator introdus în tubul de reacție.

Determinările efectuate au dovedit o variație foarte mică a timpului de retenție în prezența catalizatorului. Valoarea mică a diferenței $X - X_0$ și variația sa aleatoare mărește foarte mult incertitudinea determinării coeficientului Henry. De aceea am recurs la determinarea constantei aparente:

$$k' = k \pi H = q \cdot \ln [1/(1-Z)] \quad (6.8)$$

Dacă în ecuația (6.8) se explicitază variația coeficientului Henry cu temperatura:

$$H = B \exp (Q/RT) \quad ; \quad (6.9)$$

respectiv variația constantei de viteză cu temperatura:

$$k = A \exp (-E_a/RT) \quad , \quad (6.10)$$

atunci rezultă

$$k' = \pi A B \exp (-E_a - Q) / RT \quad , \quad (6.11)$$

relatie care permite să determinăm energia aparentă de activare

$$E_{ap} = E_a - Q \quad (6.12)$$

unde: Q este căldura de adsorbție și E_a - energia de activare.

În tabelul 6.2 se prezintă datele experimentale (conversiile la diferite debite de eluent și temperaturi de reacție) și parametrii cinetici calculați conform ec.(6.8) și (6.11) (constantele de viteză aparente și energiile de activare aparente). Justificarea folosirii ec.(6.6), respectiv a prezunției unei cinetici de ordinul unu, rezultă din figura 6.5.

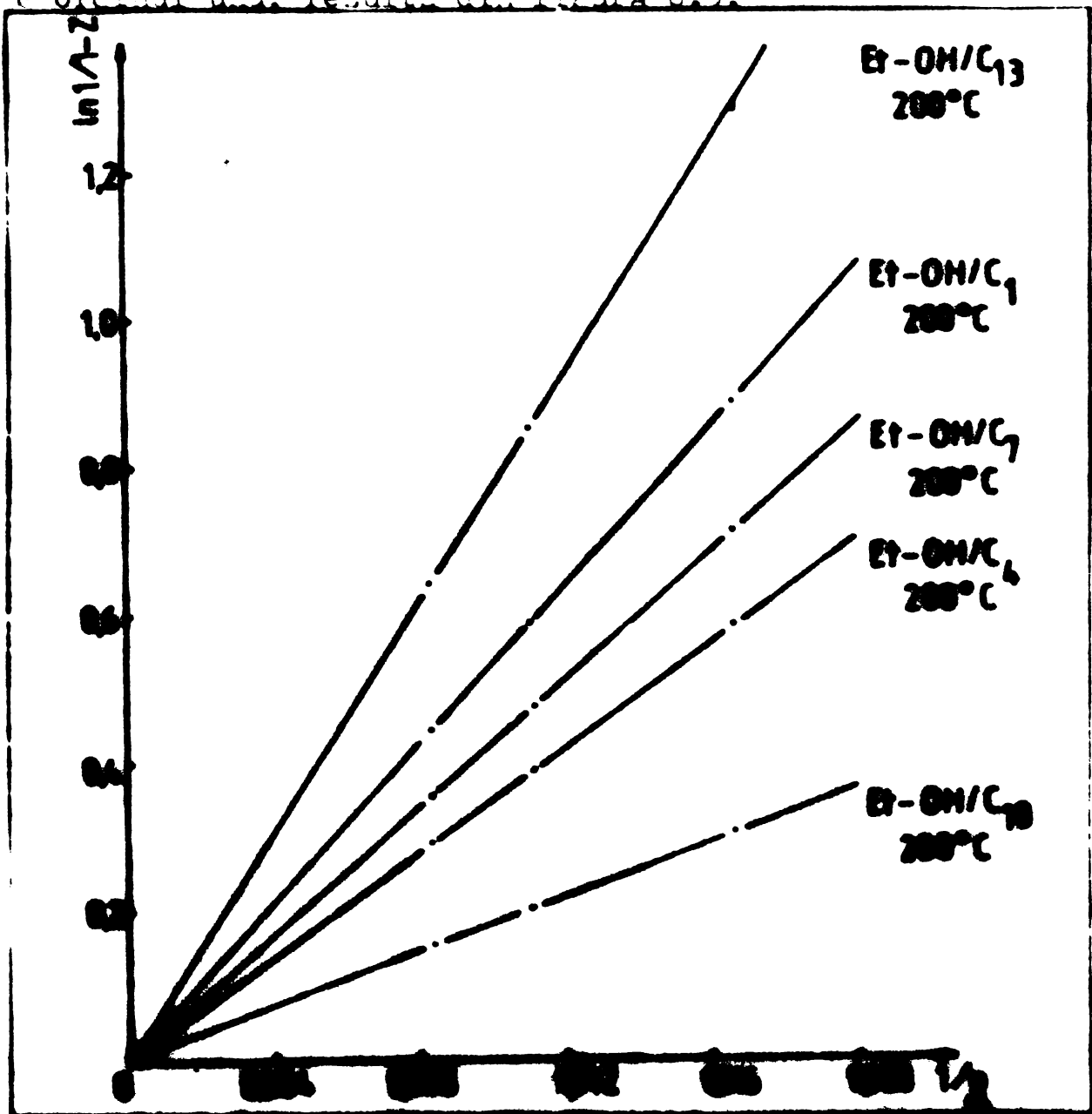


Fig. 6.5. Variația inversului constantei de viteză de ordinul unu (ec.6.6).

6.2.3. Modelul biparametric al răspunsului catalitic

Valorile energiei aparente de activare (col.8 tab. 6.2) pot fi considerate valori ale răspunsului catalitic al sistemului reactant/catalizator. Caracterizarea numerică a acestui sistem trebuie realizată atât pentru molecula reactant, cât si pentru catalizator.

Deoarece reactantii săi modifică in primul r nd structura radicalul i alchil, am considerat utilă caracterizarea lor sub aspect topologic (geometric), cu ajutorul indicelui de conectivitate (v.sectiunea 2.2.3). Valorile numerice pentru cei cinci reactanti folositi sînt sistematizate in tabelul 6.3.

Tabelul 6.3.

Indicii de conectivitate pentru moleculele de reactant

Molecula	Valoarea χ_{top}
Etanol	1,0233
n-Propanol	1,5233
i-Propanol	1,4122
n-Butanol	2,0233
s-Butanol	1,8790

Pentru descrierea numerică a catalizatorului s-a ales ca parametru susceptibilitatea magnetică, mărime care poate caracteriza atât natura chimică a elementului dopant, cât si concentrația sa (v.sectiunea 5.3.2.). Deoarece catalizatorii dopati cu oxid de cobalt (C7, C8 si C9) prezintă abateri de la comportarea generală a celorlalti catalizatori (v. fig. 5.9), ne-am decis săi nu includem in analiza de regresie rezultatele obtinute de acesti catalizatori. In consecin , valorile susceptibilit tilor pentru catalizatorii inclusi in modelare sînt prezentate in tabelul 6.4.

Cu datele din tabelele 6.2(col.8), 6.3 si 6.4 am stabilit modelul biparametric

$$\ln \hat{y} = \alpha + \beta_1 \chi_{top} + \beta_2 \chi_{mag} \quad (6.13)$$

Tabelul 6.4.

Susceptibilitățile magnetice ale catalizatorilor dopați

Catalizatorul	$\chi_{\text{mag.}}$ $\times 10^6$	Catalizatorul	$\chi_{\text{mag.}}$ $\times 10^6$
C 1	2,74	C 10	3,15
C 2	2,80	C 11	3,48
C 3	2,95	C 12	3,75
C 4	3,60	C 13	4,37
C 5	4,20	C 14	4,04
C 6	5,02	C 15	5,24

unde răspunsul catalitic determinat este $Y = \Phi_{A_0}$. Datele analizei de regresie (v. paragraful 4.1) sînt:

-coeficienții regresionali: $\alpha = 1,726$
 $\beta_1 = 0,105$
 $\beta_2 = -0,221$

-coeficienții calității statistice:

$n = 60$

$r = 0,997$

$r(\chi_{\text{top}}) = 0,947$

$r(\chi_{\text{mag}}) = 0,970$

$s = 0,0155$

$F = 3057,6$

$F_{99} = 0,995$

După cum se remarcă din valorile coeficienților calității statistice, capacitatea descriptivă și predictivă a modelului biparametric este deosebit de bună. Ea. (6.19) explică 99,7% din variația datelor experimentale prin variația valorilor indicelui topologic, respectiv a susceptibilității magnetice.

Coroborînd valorile coeficienților regresionali și ai calității statistice, se pot obține informații privind semnificația și contribuția fiecărui dintre cei doi parametri descriptivi:

1. Coeficientul parțial de corelare pentru parametrul topologic este de trei ori mai mic față de coeficientul total de corelare, totuși valoarea sa depășește pragul minim de semnificație ($F_{\min} = 0,250$ pentru $n=60$). Energia de activare a reacției crește odată cu creșterea valorii indicelui de conectivitate, respectiv a numărului de atomi de carbon din molecula alcoolului. Energia de activare este mai mică pentru alcoolii secundari (și pentru cei cu catena ramificată) decât pentru isomerii lor liniari. Contribuția globală a topologiei moleculei reactant este relativ modestă sub aspectul valorii susceptibilității β_1 .

2. Coeficientul parțial de corelare pentru parametrul magnetic indică semnificația deosebită a acestui parametru în stabilirea valorii răspunsului catalitic. Energia de activare scade odată cu creșterea valorii susceptibilității magnetice a catalizatorului. Rezultă că un dopaj care mărește paramagnetismul catalizatorului, va favoriza reacția de dehidrogenare.

6.3. CONCLUZII

1. S-a studiat cinetica reacției de dehidrogenare catalitică a unor alcooli inferiori, folosind tehnica impulsurilor de reactant. Această tehnică permite o mare operativitate în obținerea datelor experimentale, permițând totodată o economisire de reactanți și catalizatori.

2. S-a construit un microreactor de concepie proprie, adecvat tehnicii experimentale utilizate. Microreactorul a fost conceput pentru a se adapta la un cromatograf GOWE 18.3.

3. Analiza gaz-cromatografică a produselor de reacție, care rezultă în urma reacției, nu a ridicat probleme deosebite. Deși pentru stabilirea parametrilor cinetici a fost necesar să se lucreze la difuziuni debite de alune t, rezoluțiile picurilor și ecuația Van Deemter indică o separare bună a celor cinci perechi de compuși pe întreg intervalul de debite utilizat.

4. Catalizatorii dopați, deși au o activitate inițială mai mică decât a cuprului nedopat, sînt foarte stabili. Stabilitatea activității catalitice se explică prin modificările electronice induse de joncțiunea semiconductor/metal.

5. Dehidrogenarea alcoolilor pe catalizatorii donați urmează o cinetică de ordinul unu. Pentru a determina parametrii cinetici reali (constanta de viteză și energia de activare), ar trebui determinată variația timpilor de retenție a alcoolului în prezența catalizatorului. Însă determinările experimentale au dovedit că modificarea timpilor de retenție este uneori foarte mică și are un caracter aleator. Pentru a nu introduce o sursă de interpretări eronate datorită determinării unor valori incerte pentru coeficientul Henry, am preferat calcularea unor parametrii cinetici aparenti (constantă de viteză și energie de activare).

6. S-au determinat energiile aparente de activare pentru 75 sisteme reactant/catalizator. Aceste valori, considerate ca răspunsul catalitic al sistemului, au fost utilizate într-o analiză de regresie pentru stabilirea unui model biparametric. Cei doi parametri descriptori au fost indicele topologic de conectivitate a moleculei reactant, respectiv susceptibilitatea magnetică a catalizatorului.

7. Modelul obținut explică variația energiei aparente de activare a reacției prin variația topologiei (geometriei) moleculei reactant, respectiv prin variația proprietăților magnetice (electronice) ale catalizatorului. Dintre acești doi parametri, susceptibilitatea magnetică este parametrul cel mai semnificativ. O creștere a valorii lui determină scăderea energiei de activare, adică reacția de dehidrogenare este influențată favorabil de creșterea paramagnetismului catalizatorului.

7. POSIBILITATEA ÎNLOCUIRII PARTIALE A ARGINTULUI DIN CATALIZATORUL PENTRU OXIDAREA METANOLULUI LA FORMALDEHIDA

În acest capitol se prezintă un studiu al posibilităților de a înlocui parțial sau total argintul din catalizatorul folosit la oxidarea metanolului.

Dintre metalele tranzitionale, cuprul are cele mai mari șanse pentru substituția parțială sau totală a argintului. Chemosorția selectivă a metanolului este ridicată dacă și gradul de acoperire al suprafeței cu oxigen este relativ ridicat³⁴⁰; însă forța relativ labilă a oxigenului chemosorbit de cupru³⁴¹⁻³ îngreunează formarea unui monostrat de oxigen, într-un mediu de reacție reducător. Incluziunea oxigenului în rețeaua cristalină, adică formarea joncțiunii Cu^+/Cu^0 , este inadmisibilă, din cauza descompunerii metanolului pe cuprul parțial oxidat³⁴². La utilizarea catalizatorilor metalici trebuie avut în vedere tendința formaldehidei de a se descompune în contact cu suprafețele metalice. O retardare a reacției de descompunere este posibilă pe suprafețele bogate în cupru³⁴⁴.

Folosirea cuprului pur nu este posibilă datorită dezactivării sale rapide (v.fig. 6.4) și apariției joncțiunii Cu^+/Cu . În această situație au apărut două variante: (1) alierea cuprului cu un alt metal tranzitional; (2) utilizarea cuprului în aliaj cu argintul și eventual cu un al treilea metal tranzitional. Prima variantă permite înlocuirea completă a argintului în catalizator, iar varianta a doua, reducerea conținutului de argint al catalizatorului. S-au studiat ambele variante, preparându-se un catalizator fără argint și doi catalizatori cu argintul parțial înlocuit. Deoarece acești catalizatori fac obiectul unei cereri de brevet, nu se va preciza rețeta de preparare, indicându-se doar compoziția chimică (tabelul 7.1). Al treilea metal tranzitional, component al aliajului, a fost ales nichelul, din următoarele considerații:

1. Determinările cinetice din capitolul anterior au indicat o activitate ridicată pentru catalizatorii formați cu cupru (C 10-12); (v.fig. 6.2).

Tabelul 7.1.

Compoziția chimică a catalizatorilor testați
în reacția de oxidare a metanolului

Simbolul	C o m p o z i ț i a, % at.		
	AF	Cu	Ni
D 1	0	95	5
B 1	80	15	5
E 2	50	40	10

2. susceptibilitatea reacției a liniului crește mult datorită introducerii nichelului ($X = 5, 4 \times 10^{-6}$ pentru D 1, față de $2,61 \times 10^{-6}$ pentru CO); (v. fig. 5.3).

3. în mediul de reacție reducător, nichelul, ca și cuprul, sînt complet reduși la metal, deci este evitată apariția ionizărilor de tip M_e^{2+}/M_e^0 ; (v. t. 5.4).

În continuare se descrie instalația pe care s-au efectuat testările și rezultatele experimentale obținute.

7.1. INSTALAȚIA MICROPILOT PENTRU TESTAREA ACTIVITĂȚII ȘI SELECTIVITĂȚII

Schema instalației experimentale este prezentată în figura 7.1. Instalația a fost concepută astfel încît să reproducă, la scară de laborator, principalele faze, operații unitare și utilaje ale unei fabrici de formaldehidă. De asemenea, s-a urmărit realizarea unui control riguros al tuturor mărimilor de intrare și ieșire.

Turbosuflanta (1) asigură un debit de aer constant, care este reglat prin robinetul cu ac (2) și măsurat de debitmetrul (3). Amestecul metanol-aer se realizează în barbotorul termostatat (5). Temperatura băii de alcool se determină cu termometrul mercur (8), iar presiunea totală la elicitare, cu manometrul de precizie (4). Alimentarea cu metanol se asigură prin pompa peristaltică (7), care aspiră din ciureta (6). Conținutul de metanol lichid se obține din citirea indicațiilor birnerei înalte și două termopaneuri detașabile, unde nivelul de alcool este citit în barbo-

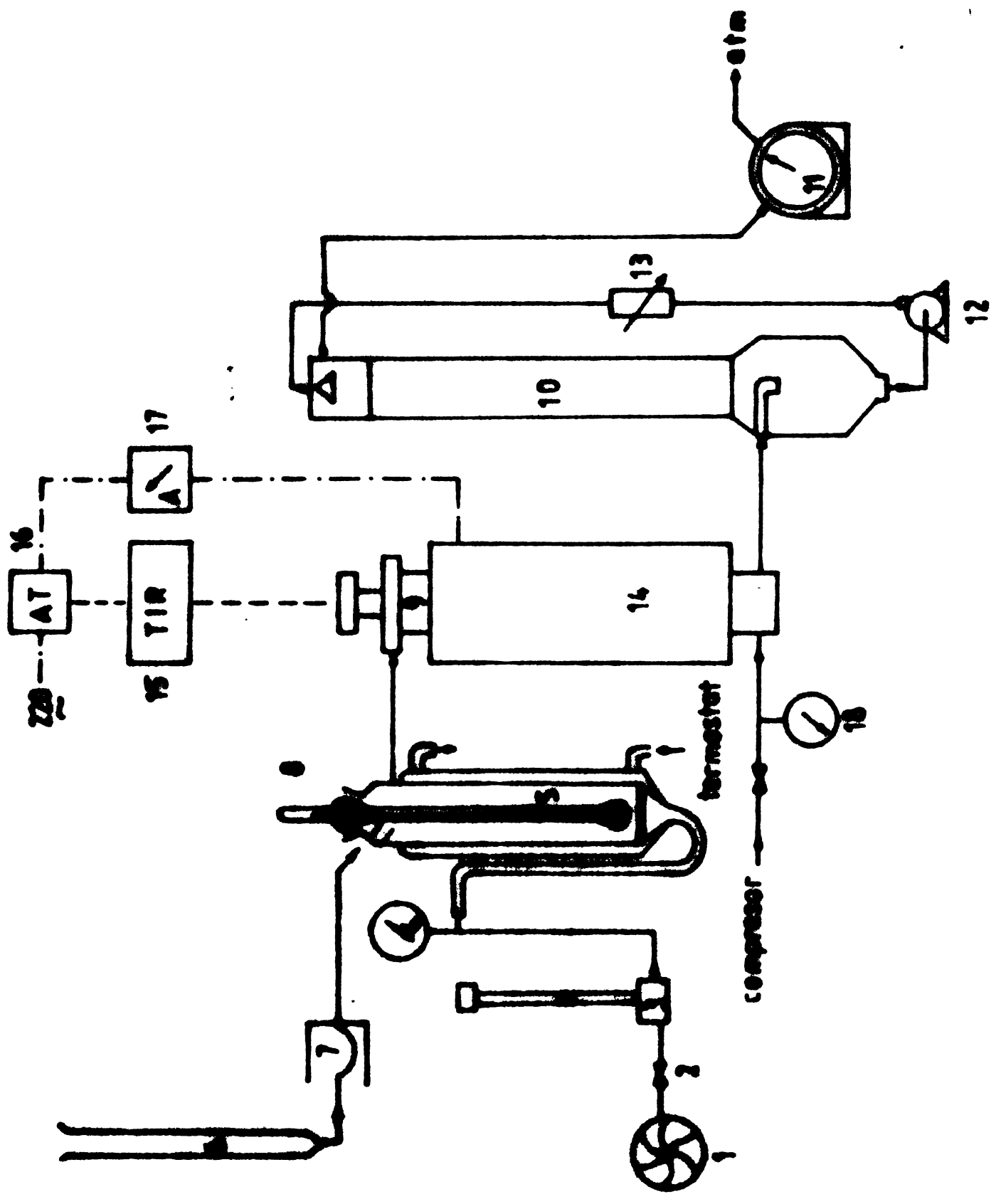


Fig. 1.1. Scheme of a refrigeration system.

superioară și sint evacuate pe la partea inferioară, fiind introduse în coloana de absorbție (10). Volumul gazelor neabsorbite este determinat de contorul (11). În blazul coloanei de absorbție se introduce o cantitate măsurată de apă distilată, care se recirculă cu pompa centrifugă (12). Răcirea soluției de absorbți se asigură prin schimbătorul de căldură (13).

Reactorul este încălzit de cuptorul (14), a cărui putere se reglează cu autotransformatorul (16) și ampermetrul (17). Re-larea și indicarea temperaturii se realizează cu un termocuplu Fe/constantan și un regulator (15) de tip MR 192. Răcirea reactorului se realizează cu aer comprimat. Pentru reproductibilitatea condițiilor de răcire, presiunea aerului se măsoară cu manometrul (18).

7.1.1. Construcția reactorului micropilot

S-a adoptat soluția tubului de reacție cu deplasare totală. Reactorul a fost confecționat din oțel inoxidabil. Desenul de execuție se prezintă în fig. 7.2.

Tubul de reacție (2) este introdus în cuptorul (1). Catalizatorul este așezat în nacela (6), poziționată aproximativ la mijlocul tubului și fixată prin infilțare pe tija termocuplului (5). În acest fel, nacela, tija, flanșa superioară cu ștutul (4) de intrare a reactanților și cutia de borne (3) a termocuplului, formează un ansamblu demontabil, permițând înlocuirea ușoară a catalizatorului. Filetul de pe tija termocuplului permite fixarea nacelei astfel ca vârful termocuplului să se situeze aproximativ la mijlocul stratului de catalizator.

Jumătatea inferioară a reactorului s-a conceput ca schimbător de căldură gaz/gaz. Prin ștutul (7) se introduce aerul de răcire, care va circula în spațiul dintre peretele reactorului și tubul interior (9), fiind apoi evacuat pe la partea de jos a reactorului. În această zonă, pe lângă o răcire a gazelor de reacție se realizează și o micșorare a timpului de staționare. Dacă în relația de calcul al timpului spațial:

$$\tau = H \cdot S / D \quad (7.1)$$

(unde: H este înălțimea, S - suprafața liberă și D - debitul de gaz) se introduc valorile corespunzătoare stratului catalitic (notate cu indicele C), respectiv schimbătorului de căldură (notate cu S):

$$H_C = 10 \text{ cm} \quad S_C = 4,9 \text{ cm}^2$$

$$H_S = 160 \text{ cm} \quad S_S = 4,24 \text{ cm}^2$$

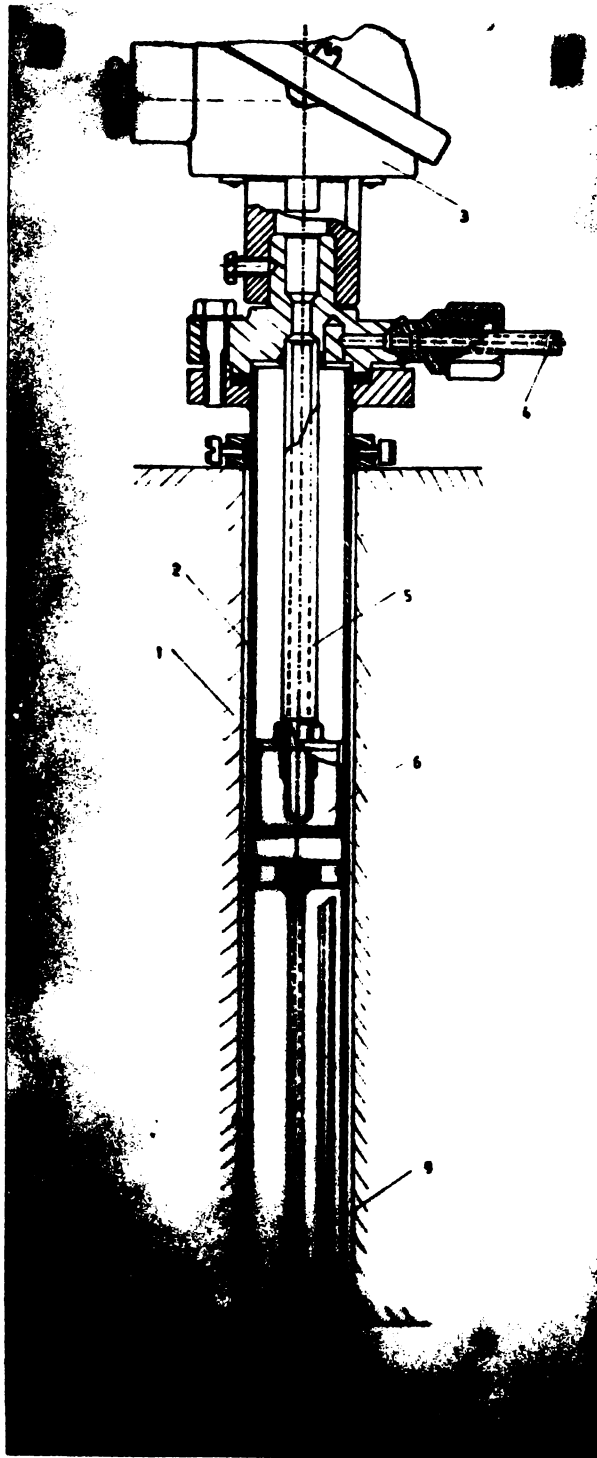


Fig. 7.2. Construcția reactorului microbilot

atunci $\delta/\delta_c = 0,12$. Înseamnă că folosirea, în schimbătorul de căldură, a unei țevi de $\phi = 2$ mm determină o micșorare de aproximativ 10 ori a timpului de staționare a gazelor de reacție în zona fierbinte a reactorului. În acest fel se evită parțial descompunerea formaldehidei.

7.1.2. Calculul coloanei de absorbție

S-au efectuat calcule privind transferul de masă, pentru a stabili înălțimea umpluturii care asigură o reținere cantitativă a metanolului și formaldehidei din efluentul gazos al reactorului.

Datele inițiale au fost:

- diametrul coloanei, $D_{col.} = 32$ mm;
- umplutura: inele Raschig din sticlă, cu dimensiunile 15×7 ;
- debitul pompei de recirculare, determinat pe instalație:
 $Q_v = 14,4$ cm³/s;
- volumul apei de absorbție, introdusă în blazul coloanei,
 $V_R = 300$ cm³;
- durata unei determinări, 30 min.

Concentrația la baza coloanei. Soluțiile de formaldehidă obținute la baza coloanei, au avut, în medie, o concentrație de $0,007$ g CH_2O/cm^3 , adică:

$$X_b = \frac{0,007/M_{CH_2O}}{1/M_{H_2O}} = 0,0042 \frac{\text{kmol } CH_2O}{\text{kmol lichid}} \quad (7.2)$$

În mod obișnuit, concentrația soluției la baza coloanei se consideră aproximativ 70% din concentrația maximă realizabilă la echilibru, adică

$$X_b^{ech} = X_b/0,7 = 0,006 \frac{\text{k mol } CH_2O}{\text{k mol lichid}} \quad (7.3)$$

Concentrația la vârful coloanei, se calculează din valorile concentrațiilor în faza gazoasă. Ca valori medii, s-a apreciat că în coloană intră 60 l/h amestec gazos cu 40 % vol. gaze absorbabile. Din acestea, circa 30% reprezintă formaldehidă, astfel că volumul de formaldehidă intrat în coloană, în 0,5 h, la 50°C, este

$$V_{CH_2O}^0 = 60 \times 0,4 \times 0,3 \times 0,5 \times \frac{273}{273} = 3,05 \text{ l} \quad (7.4)$$

sau

$$n = V_{\text{CH}_2\text{O}}^0 / 22,4 = 0,1365 \text{ moli} \quad (7.5)$$

Tot în timp de 30 min., în coloană mai intră:

$$\text{metanol: } V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60 \times 0,4 \times 0,7 \times 0,5 = 8,3 \text{ l} \quad (7.6)$$

$$\text{- faze neabsorbabile: } V_i = 60 \times (1-0,4) \times 0,5 = 18,0 \text{ l} \quad (7.7)$$

care dau un volum total de

$$V_t^0 = (8,3 + 18,0) \times \frac{273}{323} = 32,4 \text{ l} \quad (7.8)$$

sau $n_t = 1 \text{ mol}$. Deci concentrația formaldehidei la baza coloanei va fi:

$$Y_b = n/n_t = 0,1365 \frac{\text{kmoli CH}_2\text{O}}{\text{kmol gaz}} \quad (7.9)$$

Deoarece formaldehida este un gaz ușor absorbit în apă, admitem un coeficient de absorbție de cel puțin 97%, astfel că la vârful coloanei, concentrația formaldehidei în faza gazoasă va fi:

$$Y_v = 0,03, Y_b = 0,0041 \frac{\text{kmoli CH}_2\text{O}}{\text{kmol gaz}} \quad (7.10)$$

În cazul gazelor ușor solubile, concentrația la echilibrul fazelor se calculează cu relația $Y = 1,15 X$, astfel că

$$X_v^{\text{ech}} = 0,0041/1,15 = 0,0035 \frac{\text{kmoli CH}_2\text{O}}{\text{kmol lichid}} \quad (7.11)$$

Partea motoare medie se calculează cu ajutorul diferențelor dintre concentrațiile de echilibru și cele efective, la vîrf și respectiv la baza coloanei:

$$\Delta X_b = X_b^{\text{ech}} - X_b = 0,0018 \quad (7.12)$$

$$\Delta X_v = X_v^{\text{ech}} - X_v = 0,00141 \quad (7.13)$$

Deoarece $X_b/X_v \approx 1,3 < 2$, se poate folosi relația

$$\Delta X_m = (\Delta X_b + \Delta X_v)/2 \quad (7.14)$$

$$\text{adică } \Delta X = 1,609 \cdot 10^{-3} \text{ kmoli CH}_2\text{O/kmol lichid} \quad (7.15)$$

Suprafata de transfer necesară se calculează

cu relatia

$$A_{tr} = \frac{m_g}{K \cdot \Delta X_m} \quad (7.16)$$

unde: - m_g este cantitatea de component gazos absorbit, kmoli/oră;
 - K - coeficientul total de transfer, kmoli/m²·h·kmol/kmol;
 - ΔX_m - forța motoare medie.

Cantitatea de foră eldhidică intrată în coloană este $n = 0,1365$ moli în 0,5 h. Pentru un randament de absorbție de 97 %, rezultă

$$m_g = 0,2 \cdot n \cdot 10^{-3} / 0,5 = 0,272 \cdot 10^{-3} \text{ kmoli/h} \quad (7.17)$$

Valoarea coeficientului total de transfer este estimabilă și ca
 practice la $K = 0,5$. Deci

$$A_{tr} = \frac{0,272 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 1,605 \cdot 10^{-3}} = 0,341 \text{ m}^2 \quad (7.18)$$

Înălțimea umpluturii se calculează cu relația

$$H_u = \frac{A_{tr}}{A_{col} \cdot \sigma \cdot \varphi} \quad (7.19)$$

unde: A_{col} este secțiunea coloanei, m²;
 σ - suprafața specifică a umpluturii, m²/m³
 φ - coeficientul de udare.

Suprafata coloanei a fost

$$A_{col} = \frac{\pi}{4} D_{col}^2 = 804 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (7.20)$$

Suprafata specifică s-a calculat cu relația

$$\sigma = \frac{a \cdot n}{V_t} \quad (7.21)$$

unde a este suprafața oferită de un inel, m²;
 n = numărul de inele folosite
 V_t = volumul ocupat de aceste inele.

Experimental, pentru $n=30$, $V_t = 30 \text{ cm}^3$.

Suprafata oferita de un inel este

$$a = A_e + A_i + 2 \cdot a_{in} \quad (7.22)$$

unde: A_e - suprafata cilindrică exterioară:

$$A_e = \pi d_e \cdot h_{inel} = 3,14 \times 0,007 \times 0,015 = 329 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (7.23)$$

A_i - suprafata cilindrică interioară:

$$A_i = \pi \cdot d_i \cdot h_{inel} = 3,14 \times 0,006 \times 0,015 = 282 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (7.24)$$

a_{in} - suprafata i elară de la cerete:

$$a_{in} = \frac{\pi}{4} (d_e^2 - d_i^2) = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2, \quad (7.25)$$

Cu aceste date rezultă

$$a = 632 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (7.26)$$

și

$$\sigma = 632 \text{ m}^2/\text{m}^3 \quad (7.27)$$

Pentru coeficientul de udare s-a admis $\phi = 0,9$. Înălțimea de umplutură necesară este

$$H_{in} = \frac{0,341}{0,04 \cdot 10^{-6} \cdot 632 \cdot 0,9} = 0,75 \text{ m} \quad (7.28)$$

valoare care s-a realizat constructiv.

7.1.3. Analiza soluției de absorbție

Metanolul. Într-un vas conic de 200 cm^3 se introduc 5 cm^3 soluție de absorbție. Se adaugă $70-100 \text{ cm}^3$ apă distilată și 25 cm^3 (biuretă) soluție alcalină $0,5 \text{ n}$ $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Se încălzește pe baie de apă $15-20^\circ\text{C}$, sub agitare. Apoi se adaugă 20 cm^3 (biuretă) soluție acid oxalic $0,5 \text{ n}$ și după decolorare se titrează excesul, la cold, cu soluție nealcalină de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ n}$. Știind că 1 cm^3 sol. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ n}$ corespunde la $0,00267 \text{ g CH}_3\text{CO}$, concentrația în metanol a soluției va fi

$$C_w = 2,67 = \frac{(n \cdot f)_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} - (n \cdot f)_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{prod}}} \cdot \frac{M}{-1} \quad (7.29)$$

Formaldehida. Intr-un vas conic de 250 cm³ cu dop rodat se introduc 75 cm³ sol. Na₂SO₃ 15%, proaspăt preparată. Se adaugă indicator (timolftalină) și se neutralizează cu sol. 0,1 n HCl până la dispariția culorii albastre. Intr-un alt vas conic de 250 cm³, cu dop rodat, se introduc 10 cm³ apă distilată și se adaugă 2 cm³ soluția de absorbție (pipetă). Se adaugă timolftalei și se neutralizează cu sol. 0,1 n NaOH până la slab albastru. Apoi se adaugă soluția de sulfat neutralizată, din primul vas. Se amestecă bine și se titreză cu sol. 1 n HCl până la dispariția culorii albastre. Știind că 1 cm³ sol. HCl 1 n corespunde la 0,03003 g CH₂O, concentrația formaldehidei în soluția de absorbție va fi

$$C_F = 30,03 \frac{(n \cdot f)_{HCl}}{V_{probe}} \quad \frac{mg}{ml} \quad (7.30)$$

7.2. REZULTATE SI DISCUȚII

Pentru fiecare determinare, instalația de laborator furnizează următorul set de date:

- D, debitul aerului tehnologic, l/h;
- t_b, temperatura băii de metanol, °C;
- t_r, temperatura în reactor, °C;
- V_m, volumul de metanol lichid alime tat, l;
- V_r, volumul gazelor neabsorbite, l;
- S, durata determinării, min.;
- C_v, concentrația metanolului în soluția de absorbție, mg/ml.
- C_p, concentrația formaldehidei în soluția de absorbție, mg/ml.

Cu ajutorul acestor date s-au calculat parametri necesari pentru aprecierea calității catalizatorilor:

1. volumul de aer tehnologic, introdus în instalație în timpul unei determinări:

$$v_a = D \cdot S / 60 \quad , \quad l ; \quad (7.31)$$

2. concentrația metanolului în gazele de alimentare:

$$C_A = x \cdot 100 = \frac{P_v}{760} \cdot 100 \quad , \quad \% \text{ vol} \quad (7.32)$$

unde x este fracția molară a metanolului și P_v este presiunea parțială a aer. Durata de determinare este...

cu tensiunea de vapori a metanolului la temperatura băii, t_m , calculabilă cu relația³⁴⁵:

$$\log P_M = 7,9614 - \frac{1529,4}{t_m + 236} ; \quad (7.33)$$

3. volumul de metanol alimentat, calculat în stare gazoasă în condiții normale:

$$V_M = \frac{\rho \cdot v}{\rho_M} \cdot 22,4 = 0,752 \cdot v_M, \quad (7.34)$$

unde $\rho = 0,7917 \text{ g/ml}$ este densitatea metanolului:

4. Compoziția în metanol la alimentare:

$$C'_A = \frac{v_M}{v_M + v_O} \times 100, \quad \% \text{ vol}; \quad (7.35)$$

5. raportul metanol/aer:

$$R = V_M / v_O ; \quad (7.36)$$

6. conversia metanolului:

$$Z = \frac{\text{mmoli}_i - \text{mmoli}_f}{\text{mmoli}_i} \times 100, \quad \% \quad (7.37)$$

în care numărul de milimoli de metanol introdus în reactor se calculează cu relația:

$$\text{mmoli}_i = \frac{\rho \cdot v_M}{32} \cdot 10^3 = 24,64 \cdot v_M, \quad (7.38)$$

iar numărul de milimoli reziduiți în soluția de absorbție, cu relația:

$$\text{mmoli}_f = \frac{v_{\text{abs}} \cdot C_M}{32} = \frac{300}{32} \cdot C_M = 9,37 \cdot C_M ; \quad (7.39)$$

7. selectivitatea pentru formalhid:

$$S = \frac{\text{mmoli CH}_2\text{O}}{\text{mmoli}_i - \text{mmoli}_f} \times 100 \quad (7.40)$$

unde

$$\text{mmoli}_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{v_{\text{abs}} \cdot C_M}{30} = \frac{300 \cdot C_M}{30} = 10 \cdot C_M ; \quad (7.41)$$

8. raportul între volumul de gaze necesar să fie evacuat și volumul de aer introdus în reacție, $v_{\text{ev}}/v_{\text{a}}$.

$$\text{Raportul este } v_{\text{ev}}/v_{\text{a}} = 3$$

$v_{\text{aer}} = 300 \text{ ml}$.

7.2.1. Rezultatele testării catalizatorilor metalici preparați

Cantitățile de catalizator folosite au fost:

D 1	2,8158 g
E 1	3,5474 g
E 2	3,6021 g

Datele experimentale primare sînt prezentate în tabelul 7.2, iar noaptrii calculați, în tabelul 7.3.

Catalizatorul D 1 se remarcă prin selectivitatea mare chiar la temperaturi de 400°C. Selectivitatea depinde mult de raportul metanol/aer. Pentru $R \approx 1$ se obține selectivitatea maximă. Pentru $R > 1$, selectivitatea scade; la aceste condiții, din defacere reactantului, catalizatorul se oxiziță concomitent cu oxigenul, provocînd o reacție



Pentru $R \approx 0,7$, selectivitatea scade din nou. În defacere reactorului se constată o oxidare parțială a cuprului. Deoarece oxidul de cupru catalizează descompunerea formaldehidului⁵⁴⁴, se explică, pe de o parte scăderea bruscă a selectivității, pe de altă parte, creșterea raportului v_g/v_a , pentru $R < 1$.

Catalizatorul E 1 prezintă o selectivitate maximă la $R = 0,4$, sub și peste această valoare, selectivitatea scăzînd mult. În aceleași condiții raportul v_g/v_a este mare, atîtînd o pondere însemnată a reacției de descompunere a formaldehidului.

Catalizatorul E 2 este foarte activ, iar selectivitatea sa este maximă la $R = 0,48 - 0,50$, adică la concentrații de metanol apropiate de stoichiometric.

7.2.2. Comparația performanțelor catalizatorilor preparați cu ale unui catalizator industrial de argint

Instalația micropilot are câteva servități față de instalațiile industriale:

1. realizarea amestecului metanol/aer. S-a observat că temperatura bîii de metanol scade față de valoarea termostată, atunci cînd începe să circule aerul. În acest caz se recomandă la aceste condiții de aer. Pentru a evita acest lucru se recomandă

Tabelul 7.2.

Datele primare ale testărilor

Nr. det.	Catalizatorul	D 1/h	t_m °C	t_r °C	V_m ml	V_g l	C_w mg/ml	C_p mg/ml
1.	D 1	40	60	400	51,0	22,00	5,3	9,7
2		40	65	400	62,0	24,51	6,0	10,0
3		40	65	400	4,0	25,60	5,1	9,4
4		40	51	500	27,0	50,76	5,4	3,1
5		40	51	600	25,5	53,30	1,2	2,5
6		40	51	700	26,5	50,40	1,6	2,8

7	E 1	40	50	600	27,5	52,16	1,17	1,35
8		40	50	600	31,0	45,06	0,66	1,20
9		40	42	600	14,0	31,79	0,53	1,65
10		40	49	600	20,0	42,10	1,71	1,95
11		40	55	600	31,0	61,57	1,54	2,40

12	E 2	40	42	600	19,0	30,04	2,70	1,95
13		40	46	600	17,5	30,80	0,41	3,30
14		40	50	600	26,0	57,16	0,64	0,40

Tabelul 7.3.

Parametrii de reacție calculați

Nr. det.	Catalizatorul	v_a l	V_r l	S_A %vol	R	Z	S	V_r/v_a
1	D 1	20	23,15	58,46	1,41	96,0	8,1	1,10
2		20	34,22	63,11	1,71	96,5	6,2	1,22
3		20	27,18	53,68	1,16	95,0	10,0	1,35
4		20	14,19	42,70	0,74	92,5	5,0	2,54
5		20	14,08	41,31	0,70	92,4	4,5	2,67
6		20	14,63	42,25	0,73	92,0	4,4	2,92

7	E 1	20	15,18	43,15	0,76	92,5	2,0	2,61
8		20	11,50	36,60	0,58	92,8	2,4	2,25
9		20	7,73	27,87	0,39	92,9	5,0	1,59
10		20	11,04	35,57	0,51	92,0	4,1	2,10
11		20	17,11	46,11	0,85	92,0	3,0	3,08

12	E 2	20	7,15	26,40	0,36	92,0	6,0	1,50
13		20	11,00	32,51	0,51	92,0	4,0	1,20
14		20	14,00	42,00	0,70	92,0	3,0	2,30

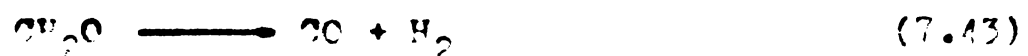
Tabelul 7.4.

Performanțele catalizatorilor preparați,
comparativ cu ale unui catalizator
industrial

Nr. Catali- det. zatorul	Performanțele	Perf.cat.industrial		Selecți- vitate rel- tivă S ₂		
		Z, %	S, %			
1	D 1	36,0	1,7	24,5	10,6	76,4
2		91,5	6,0	24,5	10,6	64,7
3		25,0	10,0	4,5	10,6	94,3
4		22,5	5,0	1,7	15,8	77,7
5		20,4	4,5	23,0	12,0	37,5
6		6,0	4,4	-	-	-
7	E 1	10,5	0,0	93,0	12,0	16,6
8		0,0	2,4	23,0	10,0	20,0
9		0,0	5,0	1,7	8,35	66,2
10		0,0	4,7	23,0	12,0	34,7
11		10,0	3,0	-	-	-
12	E 2	22,0	6,6	0,9	8,35	79,5
13		20,0	8,0	88,9	8,35	96,4
14		19,4	3,8	93,0	12,0	33,3

termostatat nu poate acoperi căldura de vaporizare a metanolului. În consecință, concentrația calculată a metanolului, C_A , diferă de cea determinată experimental, C_A' .

2. construcția reactorului. Deși s-au luat toate măsurile pentru micșorarea timpului de contact al reacției cu gazele fierdente, în laborator nu s-a putut evita reacția de descompunere a formaldehidei:



Descompunerea formaldehidei determină o creștere a volumului gazelor rezultante, astfel că raportul v_p/v_a poate să condiționeze o mărură a procentului de formaldehidă descompus. Coeficientul de raport v_p/v_a cu celălalt parametru, pe lângă cei doi care selectivitatea și selecția de reacție sunt condiționați de condițiile de reacție, este un parametru care influențează selecția de reacție și selecția de produs.

majoritate, astfel că selectivitatea aparentă este mică.

3. absorbția gazelor în apă. Calor a de absorbție a fost dimensionată pentru performanțe maxime (v. sect. 7.1.2). Însă, datorită aproximărilor și valorilor medii luate în calcul, nu s-a putut exclude posibilitatea apariției unor erori sistematice în determinarea lui C_p și C_p .

Din considerațiile prezentate rezultă necesitatea de a compara performanțele catalizatorilor preparati în laborator cu cele ale unui catalizator industrial. S-au preparat ca catalizator de arși, amoniac de 0,5 - 1 atm. Caracteristicile și selectivitățile obținute în condițiile de lucru de 1 - 14 (v. tab. 7.3.) sînt prezentate în tabelul 7.4, comparativ cu datele obținute, în aceleași condiții, cu catalizatorii industriali. În ultima coloană se prezintă selectivitatea relativă:

$$S_r = \frac{S_{\text{cat. preparat}}}{S_{\text{cat. industrial}}} \times 100 \quad (7.44)$$

Datele prezentate în tabelul 7.4 indică activitatea ridicată a catalizatorului D 2, care este echivalent celui industrial, la temperaturi de 400°C. Selectivitatea catalizatorului este comparabilă cu a celui industrial, amoniac este aer metanol/aer de aproximativ 1/1. Catalizatorul poate fi utilizat numai pentru arștecuri bogate în amoniac, deoarece suprafața cuprului se oxidează la presiuni parțiale ridicate ale oxigenului.

Catalizatorul E 2 are o selectivitate apropiată de a catalizatorului de arși, în condițiile de exploatare ale instalațiilor industriale (37-40% metanol la alimentare). Activitatea sa este ceva mai ridicată decât a catalizatorului industrial.

Catalizatorul E 1 nu se apropie de performanțele catalizatorului de arși.

7.3. CONCLUZII

1. Pe baza rezultatelor experimentale prezentate în cap. 5 și 6, și a unor date de literatură, s-a apreciat ca posibilă obținerea unui catalizator pentru oxidarea metanolului la formaldehidă, în care arșiul să fie folosit parțial sau total.

2. S-au preparat catalizatori metalici de tipul Cu-Vi și Ag-Cu-Vi.

3. Pentru testare s-a conceput o instalație micropilot care să furnizeze amoniac și metanol de valoare necesară arștecurilor performanțelor catalizatorului. Instalația va permite obținerea

orarii unitare și utilaje ale unei fabrici de formaldehidă.

4. Aprecierea obiectivă a performanțelor catalizatorilor preparați impune efectuarea, în aceleași condiții, a unor determinări cu un catalizator industrial de argint.

5. Dintre catalizatorii preparați, performanțele cele mai bune le-au avut catalizatorii D 1 și B 2. Ultimul a dovedit parametrii calitativi (conversie și selectivitate) foarte apropiați de catalizatorul etalon, în condiții de testare identice cu cele de exploatare industrială.

6. Lucrările prezentate în acest raport au constituit parțial tema unui contract de cercetare cu Combinatul Chimic Victoria, iar rețeta de preparare a catalizatorilor constituie obiectul unei cereri de brevet.

CONCLUZII FINALE

Teza de doctorat și-a propus să contribuie la dezvoltarea posibilităților de prevedere a activității catalitice. Studiul s-a efectuat asupra reacției de dehidrogenare a alcoolilor alifatici inferiori pe catalizatori de cupru dopați cu oxizi ai metalelor din prima perioadă tranzitională. Sistemul alcool/catalizator metalic a fost ales atât datorită implicațiilor sale industriale, cât și importanței pe care a avut-o în dezvoltarea teoriilor generale ale catalizei eterogene. Problema prevederii activității catalitice a fost abordată cu ajutorul relațiilor liniare de energie liberă, căutându-se parametrii descriptori care să confere modelului liniar capacitate descriptivă și predictivă maximă.

Contribuțiile originale ale tezei sînt:

- în domeniul teoretic:

1. Elaborarea unui model fenomenologic al schimburilor energetice care au loc pe suprafețele catalitice, model care justifică interpretarea interacției totale ca o sumă de contribuții individuale.

2. Descrierea formalizată a structurii și energetice speciilor superficiale rezultate în urma interacției moleculei reactant - suprafață catalitică.

3. Un model matricial de generare a parametrilor care descriu molecula reactant și suprafața catalitică sub aspect geometric și energetic.

4. Interpretarea mecanismelor de interacție reactant-catalizator cu ajutorul relațiilor liniare de energie liberă și a parametrilor descriptori semnificativi.

- în domeniul tehnicii experimentale:

5. Instalație și metodă de lucru pentru reducerea catalizatorilor oxidici, stabilizarea catalizatorilor în forma metalică și controlul stabilității lor.

6. Microreactor pentru studii cinetice în regim de pulsuri cromatografice.

7. Reactor și instalație micro-pilot pentru studierea catalizatorilor de oxidhidrogenare a metanolului la formaldehidă.

- în domeniul lucrărilor experimentale:

8. Prepararea a 16 catalizatori pe bază de cupru nedopat, respectiv dopat cu Cr, Mn, Fe, Co și Ni. Pentru controlul și dirijarea diferitelor etape de sinteză, s-au utilizat analiza termică, difracția de raze X și spectrometria de absorbție atomică.

9. Reducerea cu hidrogen a catalizatorilor aflați sub formă de oxizi, stabilizarea lor în formă metalică prin chemosorbție de azot sau bioxid de carbon și determinarea stabilității lor față de aer.

10. Determinarea susceptibilității magnetice a catalizatorilor stabilizați. Pentru majoritatea catalizatorilor valoarea susceptibilității caracterizează numeric atât natura elementului dopant, cât și cantitatea acestuia.

11. Determinarea dezactivării sau stabilității catalizatorilor în reacția de dehidrogenare a alcoolilor.

12. Studiul cineticii reacției de dehidrogenare a alcoolilor alifatici inferiori pe catalizatorii metalici preparați, folosind tehnica pulsurilor de reactant. S-a stabilit că reacția este de ordinul unu și s-au determinat cele 75 de valori ale energiei aparente de activare, corespunzătoare fiecărei perechi reactant/catalizator (5 alcooli și 15 catalizatori).

- în domeniul aplicativ:

13. S-au testat 3 catalizatori metalici în reacție de oxidare a alcoolului metilic la formaldehidă. Catalizatorii au avut performanțe comparabile cu ale catalizatorului industrial, prezentând avantajul înlocuirii parțiale sau totale a argintului.

14. S-au stabilit cauzele limitărilor care apar la simularea în laborator a comportării unei instalații industriale în componența căreia intră un reactor catalitic.

BIBLIOGRAFIE

1. A.A. BALANDIN, Usp. Him., 31, 1265(1962)
2. A.A. BALANDIN, Multipletnaia teoria kataliza, vol. I și II, Izd. MGU, 1963
3. A.A. BALANDIN, Izv. A.N.S.S.S.R., OHN, 14, 624 (1955)
4. I.¹. IOFFE și L.M. PISMEN, Cataliza eterogenă în ingineria chimică, trad.l.rusă, Ed.tehn., București, 1967, p.43
5. Yu.S. MARDOSEEV, O.G. GREBENSCIKOVA, B.V. EROPEEV și A.V. MUKLASEVSKII, Vestsi Akad. Nauk Belorus. S.S.M., Ser. Him. Nauk, nr.2, 56 (1973)
6. O.G. GREBENSCIKOVA, Yu.S. MARDOSEEV, G.K. TVETKOVA și B.V. EROPEEV, ibid., nr.4, 14 (1973)
7. V.B.KAZANSKY, în „Catalysis Reviews”, vol.2, ed.H.Heinemann, Marcel Dekker, New York, p.323
8. M.Ia. KOGAN, Dokl. A.N. S.S.S.R., 74, 61 (1950)
9. V.A. ROITER, Ukr.him. j., 19, 117 (1958)
10. M.A. LANDAU și V.V. SCEKIN, Trudî Instituta Nefti A.N. S.S.S.R. 14, 127 (1960)
11. G.H. TWIGG și E.K. RIDGAL, Trans. Faraday Soc., 36, 533 (1940)
12. M.Ia. KOGAN și M.A. SCEGLOVA, J. fiz. him., 23, 1203 (1949)
13. J. HARO, R. GOMEZ și J.M. FERREIRA, J. Catal., 45, 326 (1976)
14. I.A. BRAGIN și G. LIBERMANN, Al IV-a Congr. Int. Cataliză, Moscova, iunie 1968; după /7/.
15. T.N. RHODIN, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4343 (1950)
16. T.N. RHODIN, ibid, 72, 5691 (1950)
17. N.I. KOBOZEV, Usp. him., 26, 545 (1956)
18. G.K. BORESKOV și A.P. KARNAUHOV, Zh. fiz. him., 26, 1814 (1952)
19. L. SPENADEL și M. BONDARD, J. Phys. Chem., 64, 204 (1960)
20. H.L. GRUBER, J. Phys. Chem., 66, 38 (1942)
21. S.P. ADLER și J.I. KEAVNEU, J. Phys. Chem., 64, 208 (1960)
22. S.P. ADLER și J.I. KEAVNEU, ibid., 65, 2189 (1961)
23. W. HERMANN, S.P. ADLER, M.S. GOLDSTEIN și R.M. DE BAUN, J. Phys Chem., 65, 2189 (1961)
24. O.M. POLTORAK și V.S. BORONIN, Zh. fiz. him., 39, 1476 (1965)
25. O.M. POLTORAK, „Lecții pe teorii heterogenevo kataliza”, Izd. Mosk. Univ., 1968, cap. VI.
26. R. VAN HARDVELD, Al IV-lea Congr. Int. Cataliză, Moscova, iunie 1968; după /7/.
27. O.M. POLTORAK, ibid.
28. J.C. BOND, ibid.
29. A.A. BALANDIN, J. Obs. Him., 17, 793 (1946)
30. A.A. BALANDIN și A.A. TOLSTOPIATOVA, J. Fiz. Him., 30, 1376 (1956)
31. A.A. BALANDIN și A.A. TOLSTOPIATOVA, ibid., 30, 1636 (1956)
32. A.A. TOLSTOPIATOVA, A.A. BALANDIN și V. STSINEVSKII, Him. kat., 1, 558 (1960)

33. A.A. TOLSTOPIATOVA, R.I. KINOMENKO și A.A. BALANDIN, *Kin. Kat.*, 3, 103 (1962)
34. A.A. TOLSTOPIATOVA ș.a., *Izv. A.N. S.S.S.R., OIM*, 9, 1323 (1960)
35. A.A. BALANDIN și A.A. PONOMAREV, *J. Obș. Him.*, 26, 1146 (1956)
36. A.A. BALANDIN și N.A. VASIVHINA, *Dokl. A.N.S.S.S.R.*, 117, 84 (1957)
37. A.A. BALANDIN, N.B. NIKIFOROVA și L.H. FREIDLIN, *Dokl. A.N.S.S.S.R.*, 112, 649 (1957)
38. N.I. TEMKIN, *J. Fiz. Him.*, 31, 3 (1957)
39. N.I. KOBOZEV, *J. Fiz. Him.*, 31, 2162 (1957)
40. A.A. BALANDIN, *J. Obș. Him.*, 12, 337 (1942)
41. S.L. KIPERMAN și A.A. BALANDIN, în „*Fizica i fiziko-himia kataliza*”, ed. S.Z. Roginski și O.V. Krilova, *Izd. Ak. Nauk C.C.C.R., Moscova* 1960, P.344
42. A.A. TOLSTOPIATOVA și A.A. BALANDIN, *ibid*, p. 351
43. A.A. BALANDIN, *J. Fiz. Him.*, 31, 746 (1957)
44. J. FAHRENPORT, L.L. VAN REIJEN și W.M.H. SACHTLER, în „*The Mechanism of Heterogeneous Catalysis*”, ed. J.H. De Boer, Elsevier Amsterdam, 1960; P. 23
45. A.A. BALANDIN, *Usp. Him.*, 33, 549 (1964)
46. A. VIJH, *J. Catal.*, 33, 385 (1974)
47. M.S. WAGH, *J. Catal.*, 45, 268 (1976)
48. A. CLARK, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press New York, 1970; P. 382
49. T. KIYOURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2135 (1966)
50. Y. MOROOKA și A.OZAKI, *J. Catal.*, 5, 116 (1966)
51. Y. MOROOKA, Y. MORIKAWA și A. OZAKI, *J. Catal.*, 7, 23 (1967)
52. W.M.H. SACHTLER, G.J.H. DORGELO, J. FAHRENPORT și R.J.H.VOORHOEVI, *Rec.Trav.Chim. Pays-bas*, 89, 460 (1970)
53. S. ROGINSKII și E. SCHULTZ, *Z. Phys. Chem.*, A138, 21 (1928)
54. E.K. RIDEAL și O.H. WANSBOROUGH-JONES, *Proc. Roy. Soc.*, A 12, 202 (1929)
55. J.E. LENNARD-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 28, 333 (1932)
56. A.K. BREWER, *J. Phys. Chem.*, 32, 1006 (1928)
57. O. SCHMIDT, *Chem. Rev.*, 12, 363 (1933)
58. A. COUPER și D.D. ELEY, *Disc. Faraday Soc.*, 8, 172 (1950)
59. A. COUPER și D.D. ELEY, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 172 (1952)
60. R.C.L. BOSWORTH și E.K. RIDEAL, *Physika*, 4, 925 (1937)
61. C.W. OATLEY, *Proc. Phys. Soc.*, 51, 318 (1939)
62. J.C.P. MICHOLET, *Disc. Faraday Soc.*, 8, 105 (1950)
63. D.D. ELEY, *Quart. Rev.*, 1, 209 (1949)
64. M.M. BAKER și G.I. JENKINS, în „*Katalis. Elektronie iavlenia*”, trad. l.engl., *Izd. Inostr. Lit., Moscova* 1958, p. 7
65. L. PAULING, *Phys. Rev.*, 54, 899 (1938)
66. L. PAULING, *J.Amer. Chem. Soc.*, 69, 542 (1947)
67. L. PAULING, *Proc. Roy. Soc.*, A 196, 343 (1949)

68. L. PAULING, „Chimie generală”, trad. l. engleză, Ed. St., București, 1972; cap. 17
69. P. BLOCH, Z. Physik, 52, 555 (1928)
70. R.L. KRONIG și W.G. PENNEY, Proc. Roy-Soc., A 130, 499 (1930)
71. H.B. BRANDT și S.M. CIUDINOV, „Electronic Structure of Metals”, trad. l. rusă, MIR Publishers, Moscova, 1975; cap. 2
72. M. PROTOPOPESCU, „Teoria electronică a metalelor”, Ed. Acad. R.S.R. București, 1973, cap. 7 și 8
73. O. BEECK, Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950)
74. G.C. BOND, „Catalysis by Metals”, Academic Press, New York, 1962; p. 472
75. D.D. ELEY și D. SHOOTER, Proc. Chem. Soc., 315 (1959)
76. D.D. ELEY, Disc. Faraday Soc., 8, 34 (1950)
77. D.P. STEVENSON, J. Chem. Phys., 23, 203 (1955)
78. G. EHRLICH, J. Chem. Phys., 31, 1111 (1959)
79. B.M.W. TRAPNELL și D.O. HAYWARD, în „Chemisorption”, ed. W.E. Garner, Butterworth, Londra, 1964; p. 210
80. D.A. DOWDEN și P.W. REYNOLDS, Disc. Faraday Soc., 8, 184 (1950)
81. A. COUPER și A. METCALPE, J. Phys. Chem., 70, 1850 (1966)
82. B.J. JOICE, J.J. ROONEY, P.B. WELLS și G.R. WILSON, Disc. Faraday Soc., 41, 223 (1966)
83. J. O'M. BOCKRIS, A. DAMJANOVIC și R.J. MANNAN, J. Chem. Phys., 48, 1898 (1968)
84. B.E. CONWAY, E.M. BEATTY și P.A.D. DE MAINE, Electrochim. Acta, 7, 39 (1962)
85. T. SHIROGAMI, Denki Kagaku, 40(2), 127 (1972); după Chem. Abstr., 77(6), 42241 Z (1972)
86. R. THACKER și J.P. HOARE, Spring Meeting Electrochemical Soc., New York, 1969
87. A. DAMJANOVIC și V. BRUSIC, Electrochimica Acta, 12, 1171 (1967)
88. H. DAHMS și J. O'M. BOCKRIS, J. Electrochem. Soc., 111, 728 (1964)
89. T. INOUE, K. KOYAMA, T. MATSUOKA și S. TSUTSUMI, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 162 (1967)
90. M. KATZ, P. REIMENSCHNEIDER și H. WENDT, Electrochim. Acta, 17, 1595 (1972)
91. T. MALLAT, J. PETRO, E. POLYANSZKY și T. MATHE, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 90, 333 (1976)
92. R. VLADIA, Tesă doctorat, I.P. „Traian Vuia” Timișoara, 1977
93. L.S. SHIELD și W.W. RUSSELL, J. Phys. Chem., 64, 1592 (1960)
94. P.W. REYNOLDS, J. Chem. Soc., 265 (1950)
95. R.J. BEST și W.W. RUSSELL, J. Amer. Chem. Soc., 76, 838 (1954)
96. D.A. DOWDEN, J. Chem. Soc., 242 (1950)
97. G.M. SCHWAR, Trans. Faraday Soc., 42, 689 (1946)
98. G.M. SCHWAR și S. PESTAMATJOGLU, J. Phys. Colloid. Chem., 52, 1046 (1948)
99. G.M. SCHWAR, Disc. Faraday Soc., 8, 166 (1950)

100. P. Van Der PLANK și W.M.H. SACHTLER, J. Catal., 1, 300 (1967)
101. W.M.H. SACHTLER, G.J.H. DORGELO și R. JONGEPIER, J. Catal., 4, 100 (1965)
102. W.M.H. SACHTLER și J.H. DORGELO, *ibid.*, 4, 654 (1965)
103. W.M.H. SACHTLER și R. JONGEPIER, *ibid.*, 4, 665 (1965)
104. P. Van Der PLANK și W.M.H. SACHTLER, *ibid.*, 12, 35 (1968)
105. M.K. GHARPUREX și P.H. EMMETT, J. Phys. Chem., 65, 1102 (1961)
106. J.C. RAICH și R.H. GOOD, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1061 (1965)
107. O. JOHNSON, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1599 (1972); 45, 1607 (1972); 46, 1919 (1973); 46, 1923 (1973); 46, 1929 (1973); 46, 1935 (1973).
108. N.D. LANG și H. EHRENREICH, Phys. Rev., 168, 605 (1968)
109. E.N. POO și H. AMAR, Phys. Rev. Lett., 25, 1748 (1970)
110. M. PLISCHKE și D. MATTIS, Phys. Rev. Lett., 27, 42 (1971)
111. P. BROUERS, J. GINER și J. VAN DER REST, J. Phys. F: Metal Phys 4, 214 (1974)
112. D.C. ABBAS, T.J. ATON și C.P. SLICHTER, Phys. Rev. Lett., 41, (10), 719 (1978)
113. M. LANNOO și G. ALLAN, J. Phys. Chem. Solids, 32 (3), 637 (1971)
114. S. KURTIN, T.C. Mc GILL și C.A. MEAD, Phys. Rev. Lett., 22, 143 (1969)
115. E.J. MELE și J.D. IOANNOPOULOS, Phys. Rev. B 17 (4), 1528
116. P. FORSTMANN și H. STENSCHKE, Phys. Rev. B 17 (4), 1489 (1978)
117. A.A. ABRIKOSOV și L.P. GORKOV, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 42, 1088 (1962)
118. R. MESERVEY și P.M. TEDROW, Phys. Rev. Lett., 41 (12), 805 (1978)
119. D.L. MILLS, Solid State Commun., 24, 669 (1977)
120. M. FUKUI și G.I. STEGEMANN, Solid State Commun., 26, 239 (1978)
121. K.L. KLIEWER și R. FUCHS, Phys. Rev., 153, 498 (1967)
122. E.N. ECONOMOU, Phys. Rev., 182, 539 (1969)
123. M. FUKUI, V.C.Y. SO și R. NORMANDIN, Phys. Stat. Sol., B 91, K 61 (1979)
124. N.D. LANG și W. KOHN, Phys. Rev., B 8(12), 6010 (1973)
125. P. HEIMANN, H. WEDDERMEYER și H.P. ROLOFF, J. Phys., C 10, L 17 (1977)
126. P.J. HIMPSEL și D.E. EASTMAN, Phys. Rev. Lett., 41, 507 (1978)
127. J.A. VERGES și P. YNDURAIN, Solid State Commun., 29, 635 (1979)
128. D.H. EVERETT, Proc. Chem. Soc., 38 (1957)
129. M. BOUDART, D.E. HEARS și M.A. VANNICE, Ind. Chim. Belge 32, 281 (1967)
130. M.A. VANNICE, S.H. HYUN, B. KALPAKCI și W.C. LIAW, J. Catal. 56, 358 (1979)
131. S.A. ADELMAN și J.D. DOLL, Acc. Chem. Res. 10, 378 (1977)
132. S.A. ADELMAN și J.D. DOLL, J. Chem. Phys. 64, 2375 (1976)
133. S.A. ADELMAN și B.J. GARRISON, J. Chem. Phys. 65, 3751 (1976)
134. B.J. GARRISON și S.A. ADELMAN, Surface Sci., 66, 253 (1977)

135. J.H. Mc CREERY și G. WOLKEN, J. Chem. Phys. 61, 2340 (1975)
136. J.H. Mc CREERY și G. WOLKEN, J. Chem. Phys. 67, 2551 (1977)
137. A.C. DIEBOLD și G. WOLKEN, Surface Sci., 82, 245 (1979)
138. D. AUERBACH, C. BECKER, J. COWIN și L. WHARTON, Appl. Phys., 14 411 (1977)
139. W.M.H. SACHTLER și P. VAN DER PLANK, Surface Sci., 18, 62 (1969)
140. R. BOUWMAN și W.M.H. SACHTLER, J. Catal., 19, 350 (1970)
141. R. BOUWMAN, G.J.M. LIPPITS și W.M.H. SACHTLER, J. Catal., 25, 350 (1972)
142. R. BOUWMAN și W.M.H. SACHTLER, J. Catal., 26, 63 (1972)
143. K. CHRISTMANN și G. ERTL, Surface Sci., 33, 254 (1972)
144. D.A.J. RAND și R. WOODS, J. Electroanal. Chem., 36, 57 (1972)
145. D.A.J. RAND și R. WOODS, J. Electroanal. Chem., 44, 83 (1973)
146. R. WOODS, Electrochim. Acta 16, 655 (1971)
147. D.A.J. RAND și R. WOODS, Surface Sci., 41, 611 (1974)
148. D.E. EASTMAN, J.K. CASHION și A.C. SWITENDICK, Phys. Rev. Lett. 27, 35 (1971)
149. D.E. EASTMAN și J.K. CASHION, Phys. Rev. Lett. 27, 1520 (1971)
150. D.E. EASTMAN, Solid State Commun., 10, 933 (1972)
151. D. NEWNS, Phys. Rev., 178, 1123 (1969)
152. J.R. SCHRIEPPER și R. GOMER, Surf. Sci., 25, 315 (1971)
153. A. MADHUKAR, Phys. Rev., 8, 4458 (1973)
154. R.P. KISCHENS și J. JACKNOW, Proc. III Int. Congr. Cat. Amsterdam, July 1964, North-Holland Publ. Comp. Amsterdam, p.627
155. V.A. DZHRBASHIAN, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 248, 594 (1979)
156. P.J. KUIJERS și V. PONEC, J. Catal., 60, 100 (1979)
157. L. KISS, J. PARKAS și I. MATRAI, Acta Chimica Acad. Sci. Hung., 100, 135 (1979)
158. R.G. ULBRICH și G.W. FEHRENBACH, Phys. Rev. Lett., 43, 963 (1979)
159. K.H. BENNEMANN, Phys. Rev. Lett., 42, 676 (1979)
160. A.A. CHERNYSHOV, V.V. PUSHKAREV, A. YU. RUMYANTSEV, B. DONNER și R. PYNN, J. Phys., 9, 1983 (1979)
161. T.A. DORLING și R.L. MOOS, J. Catal., 5, 111 (1966)
162. R. WOODS, Electrochim. Acta, 14, 553 (1969)
163. S.A. HASSAN, G.I. EMELIANOVA, V.P. LEBEDEV și N.I. BOBOZEV, Zh. Fiz. Khim., 44, 1469 (1970)
164. J.P. BRUNELLE, A. SUGIER și J.P. LE PAGE, J. Catal., 43, 273 (1976)
165. T. MALLAT și J. PETRO, React. Kinet. Catal. Lett., 11, 307 (1979)
166. R.C. BAETZOLD, J. Chem. Phys., 55, 4363 (1971)
167. R.C. BAETZOLD, J. Catal., 29, 129 (1973)
168. A.B. ANDERSON, Chem. Phys. Lett., 61, 388 (1979)
169. L.E. REHN, S. DANYLUK și H. WIEDERSICH, Phys. Rev. Lett., 43, 1437 (1979)
170. R. ORLOWSKI, P. URNER și D.L. HORNHAUER, Surf. Sci., 82, 69 (1979)
171. D. LIEBOWITZ, M. SAGURTON și N.J. SHEVCHIK, Surf. Sci., 81, 635,

172. M. RASOLT și D.J.W. GALDART, Phys. Lett., A 71, 401 (1979)
173. S.G. GAGARIN și Yu A. KOLBANOVSKII, Kinet. Katal., 20, 74(1979)
174. C.M. HINSHELWOOD și C.R. PRITCHARD, J. Chem. Soc., 127, 1552 (1925)
175. C.M. HINSHELWOOD și R.E. BURK, J. Chem. Soc., 127, 2896 (1925)
176. C.M. HINSHELWOOD și C.R. PRITCHARD, Proc. Roy. Soc., A 108, 211 (1925)
177. G.M. SCHWAB și E. PIETSCH, Z. phys. Chem., 121, 109 (1926)
178. T.L. HILL, J. Chem. Phys., 13, 520 (1949)
179. T.L. HILL, J. Chem. Phys., 18, 246 (1950)
180. T.L. HILL, Advan. Catalysis, 4, 211 (1952)
181. S. SIRCAR și A.L. MYERS, Chem. Eng. Sci., 28, 489 (1973)
182. S.E. HOORY și J.M. PRAUSNITZ, Chem. Eng. Sci., 22, 1025(1967)
183. D.N. MISRA, J. Coll. Interface Sci., 43, 85(1973)
184. W. RUDZIESKI și M. JARANIEC, Surf. Sci., 42, 552 (1974)
185. M. JARANIEC și J. TOTH, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 91(2), 153 (1976)
186. R.G. LINFORD, în „Solid State Surface Science” ed. M. Green, vol. II, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 1-152
187. M.I. VASS, Studii și cercetări de chimie, 18, 27 (1970)
188. D. CISMARU, S. PATU și E. SEGAL, Rev. Roum. Chim., 16, 1655 (1971)
189. S. PATU, *ibid.*, 16, 1673 (1971)
190. D. CISMARU, E. SEGAL și S. PATU, *ibid.*, 16, 1683 (1971)
191. E. GARRONE, P. ROUQUEROL, B. FUBINI și G. DELLAGATTA, J. Chimie Physique, 76, 528 (1979)
192. G.M. BURNETT și A.M. NORTH, „Transfer and Storage of Energy by Molecules”, Wiley-Interscience, London, 1969, vol. III, p.65
193. J.K. GARBACZ, J. SIEDLEWSKI și M. JARONIEC, J. Colloid Interface Sci., 72, 344 (1979)
194. P.W. SELWOOD, J. Catal., 42, 148 (1976)
195. C. SUZUKI și J. MATSUURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1104(1966)
196. J.H. OWUPKRO, D.P. WOODRUFF și B.W. HOLLAND, Surf. Sci., 87, 357 (1979)
197. K. BINDER, „Monte Carlo Methods in Statistic Physics”, Springer 1979, p.347
198. R. GORDON, J. Chem. Phys., 48, 1408 (1968)
199. M. BRETZ, J.G. DASH, D.C. HICKERNELL, R.O. Mc LEAN și O.E. VILCHES, Phys. Rev., A 8, 1589 (1973)
200. J.K. KJEMS, L. PASSELL, H. TAUB, J.G. DASH și A.D. NOVACO, Phys Rev., B 13, 1446 (1976)
201. F.B. PUTMAN și T. FORT, J. Phys. Chem., 79, 549 (1975)
202. A. THOMY și X. DUVAL, J. Chem. Phys., 67, 1101 (1970)
203. M.H. LEE și D.P. LANDAU, Bull. Amer. Phys. Soc., 22, 977(1977)
204. H. CONRAD, G. ERTL și E.E. LATTA, J. Catal., 35, 363 (1974)
205. T. FELTER și P.J. ESTRUP, Surf. Sci., 54, 179 (1976)
206. G.G. WEBBER, G.T. SURRATT, R.S. WEIDMAN și A.B. KUNZ, Phys. Rev. B 21, 1100 (1970)

207. R.C. KITTLER și K.H. BENNEMANN, Solid. State Commun., 12, 403 (1979)
208. H.W. PINK, K. PAULIAN și E. BAUER, Phys. Rev. Lett., 44, 1008 (1980)
209. A.C. DIEBOLD, S.A. ADELMAN și CHUNG Y. MOU, J. Chem. Phys., 71, 3236 (1979)
210. J.P. MUSCAT și D.M. NEWS, Surf. Sci., 87, 643 (1979)
211. A. GAVEZZOTTI și M. SIMONETTA, Surf. Sci., 99, 453 (1980)
212. A.B. ANDERSON și A.T. HUBBARD, Surf. Sci., 99, 384 (1980)
213. G.M. SAYERS, Surf. Sci., 99, 471 (1980)
214. J.C. TULLY, J. Chem. Phys., 73, 1975 (1980)
215. E. SHUSTOROVICH și R. C. BAETZOLD, J. Amer. Chem. Soc., 102, 5989 (1980)
216. A.C. SWITENDICK, Z. Phys. Chem., 117, 89 (1979)
217. J.A. SCHWARZ și R.P. SMITH, J. Catal., 62, 176 (1980)
218. R.J. BEHM, K. CHRISTMANN și G. ERTL, Surf. Sci., 99, 320(1) (1980)
219. P. FEIBELMAN, D.R. HAMANN și P.J. HIMPSEL, Phys. Rev. B, 22, 1734 (1980)
220. P. GAJARDO, T.M. APPLE și C. DYBOWSKI, Chem. Phys. Lett., 74, 306 (1980)
221. J. ANSORGE și H. FORSTER, Z. Phys. Chem., 118, 21 (1979)
222. C.M. GRILL și R.D. GONZALEZ, J. Phys. Chem., 84, 878 (1980)
223. T. SZILAGYI, A. SARKANY, J. MINK și P. TETENYI, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 100, 409 (1979)
224. G.I. SALOMATIN, L.I. LAPER și Y.I. YAKERSON, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., ser. Him., 28, 1349 (1979)
225. F. SOLYMOSI și J. RASKO, Magyar Kémiai Polyoirat, 86, 301 (1980)
226. K.A. DADAYAN, G.K. BORESKOV, V.I. SAVCHENKO, E.M. SADOVSKAYA, și G.S. YABLONSKII, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., ser. Fiz., 43, 1794 (1979)
227. P.A. ZHDAN, G.Y. LASTUSHKINA și A.V. KHASIN, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., ser. Fiz., 43, 1802 (1979)
228. A.G.J. DE VIT, R.P.N. BRONCKERS și J.M. FLUIT, Surf. Sci., 82, 177 (1979)
229. V.T. ALEKSANIAN și O.G. GARKUSHA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 244, 1362 (1979)
230. P.R. ANTONIEWICZ, R.R. CAVANAGH și J.T. YATES, J. Chem. Phys., 73, 3456 (1980)
231. R.R. CAVANACH și J.T. YATES, Surf. Sci., 99, L 381 (1980)
232. H.V. RICHARDSON, Surf. Sci., 87, 622 (1979)
233. H. KRANZ și A. GRIFFIN, Phys. Rev. B, 21, 2309 (1980)
234. I.I. ZAHAROV și V.D. SUTULA, Teor. Eksp. Khim., 9, 182 (1973)
235. H. HJELMBERG, Surf. Sci., 81, 539 (1979)
236. M.M. POPOVA și L.V. BABENKOVA, React. Kinet. Catal. Lett., 11, 187 (1979)
237. L.V. BABENKOVA, M.M. POPOVA și Yu.G. KULEVSKAYA, React. Kinet. Catal. Lett., 11, 325 (1979)

238. C. KEMBALL, *Catal. Rev.*, 5, 33 (1971)
239. B. VAN KEULEN, W.R. WICHERS și V. PONEC, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 12, 125 (1979)
240. A. SARKANY și P. TETENYI, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 12, 297 (1979)
241. V.K. YATSIMIRSKII, N.A. BOLDYREVA și T.V. MARCIUK, *React. Kinet Catal. Lett.*, 12, 339 (1979)
242. J.A. SCHWARZ, *Surf. Sci.*, 87, 510 (1979)
243. J.A. SCHWARZ, *ibid.*, 87, 525 (1979)
244. Y. FUKUDA, F. HONDA și J.W. RABALAIS, *Surf. Sci.*, 99, 289 (1980)
245. K. KISHI, F. KIKUI și S. IKEDA, *Surf. Sci.*, 99, 405 (1980)
246. D.L. TRIMM, *Chemistry and Industry*, nr.11, 1012 (1973)
247. C.L. CHANG și R.C.T. LEE, „Symbolic Logic and Mechanical Theorem Proving”, Academic Press, New York, 1973, p.21.
248. S. WOLD, *Chemica Scripta*, 2, 49 (1972)
249. S. EHRENSON, R.T.C. BROWNLEE și R.W. TAPT, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 10, 1 (1973)
250. C.G. SWAIN și E.C. LUPTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 4328 (1968)
251. J.E. LEFFLER și E. GRUNWALD, „Rates and Equilibria of Organic Reactions”, J. Wiley, New York, 1963, p.128
252. O. EXNER, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 10, 411 (1973)
253. O. EXNER, *Nature*, 227, 366 (1970)
254. N.B. CHAPMAN și J. SHORTER, ed., „Advances in Linear Free Energy Relationships”, Plenum, Londra, 1972.
255. S. WOLD și M. SJOSTROM, in N.B. CHAPMAN și J. SHORTER, ed., „Correlation Analysis in Chemistry”, Plenum, Londra, 1978.
256. D.J. NEWMAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1187 (1974)
257. D.J. NEWMAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 541 (1973)
258. D.J. NEWMAN, *J. Phys.*, C 7, 1443 (1974)
259. D.J. NEWMAN, *J. Phys.*, C 10, 4753 (1977)
260. D.J. NEWMAN și B.F. LAU, *J. Phys.*, C 7, 2283 (1974)
261. J.J. VANDERWAL, *J. Phys.*, C 10, 525 (1977)
262. J.C. PHILLIPS, *Rev. Mod. Phys.*, 42, 317 (1970)
263. J.A. VAN VECHTEN, *Phys. Rev.*, 182, 891 (1969)
264. J.A. VAN VECHTEN, *Phys. Rev.*, 187, 1007 (1969)
265. D.J. NEWMAN, *Aust. J. Phys.*, 31, 489 (1978)
266. W.A. HARRISON, *Phys. Rev. B* 14, 702 (1976)
267. M. BOUDART, *A.I.Ch.E.J.*, 18, 465 (1972)
268. D.E. MEARS și M. BOUDART, *A.I.Ch.E.J.*, 12, 313 (1966)
269. S.L. KIPERMAN, *Kinet. Catal.*, 4, 605, 723 (1963)
270. M. BOUDART, A. ALBAG, L.D. PTAK și J.E. BENSON, *J. Catal.*, 11, 35 (1968)
271. R.P. CHAMBERS și M. BOUDART, *J. Catal.*, 5, 547 (1966)
272. C. KEMBALL, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1181 (1963)
273. R. MAATMAN, P. MAHAPPY și R. MELLEMA, *J. Catal.*, 35, 44 (1974)
274. R.W. MAATMAN, *J. Catal.*, 19, 64 (1970)

275. R.W. MAATMAN, *Catal. Rev.*, 8, 5 (1973)
276. R.W. MAATMAN, *J. Catal.*, 43, 1 (1976)
277. A.T. BALABAN și I. MOTOC, *Mat. Chem.*, nr. 5, 197 (1979)
278. I. MOTOC, O. DRAGOMIR și I. MUȘCUTARIU, *Mat. Chem.*, nr. 8, 323 (1980)
279. I. MOTOC, *Preprint Univ. Timișoara, Ser. Chimie*, nr. 1 (1980)
280. I. MOTOC, A. CHIRIAC și Z. SIMON, *Preprint Univ. Timișoara, Ser. Chimie*, nr. 2 (1980)
281. I. MOTOC, „Structura moleculelor și activitatea biologică, Ed. Pacla, Timișoara, 1980.
282. M. RANDIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 6609 (1975)
283. L.B. KIER și L.H. HALL, „Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research, Academic, New York, 1976.
284. L.S. LEVITT și H.P. WIDING, *Progr. Phys. Chem.*, 12, 120 (1976)
285. I. MOCHIDA și Y. YONEDA, *J. Catal.*, 7, 386 (1967)
286. I. MOCHIDA și Y. YONEDA, *J. Catal.*, 7, 393 (1967)
287. I. MOCHIDA și Y. YONEDA, *J. Catal.*, 8, 223 (1967)
288. H. MATSUMOTO, J. TAKE și Y. YONEDA, *J. Catal.*, 11, 211 (1968)
289. H. MATSUMOTO, J. TAKE și Y. YONEDA, *J. Catal.*, 19, 113 (1970)
290. H. NOLLER, P. ANDREU și M. HUNGER, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10, 172 (1971)
291. M. SUGIOKA, T. YOTSUYANAGI și K. AOMURA, *Gogyo Kagaku Zasshi*, 73, 2172 (1970)
292. M.E. WINFIELD, în „Catalysis” vol. 7, ed. P.H. Emmett, Reinhold, New York, 1960, p.93.
293. H. PINES și J. MANASSEN, *Adv. Catal.*, 16, 49 (1966)
294. H. KNOZINGER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7, 791 (1968)
295. B. NOTARI, *Chim. Ing. (Milan)*, 51, 1200 (1969)
296. H. KNOZINGER și A. SCHEGLILA, *J. Catal.*, 17, 252 (1970)
297. C.L. KIBBY și W.K. HALL, *J. Catal.*, 29, 144 (1973)
298. J. TAKE, T. MATSUMOTO și Y. YONEDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 1612 (1978)
299. I. MOCHIDA, Y. ANJU, A. KATO și T. SEIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1635 (1972)
300. Y. ANJU, I. MOCHIDA, H. YAMAMOTO, A. KATO și T. SEIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2319 (1972)
301. I. MOCHIDA, Y. ANJU, H. YAMAMOTO, A. KATO și T. SEIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 3305 (1971)
302. Y. OKAMOTO, T. IMANAKA și S. TERANISHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 3207 (1972)
303. H. ROBERT și B. KRAPPE, *Kinet. Katal.*, 13, 1060 (1972)
304. P.T. DAWSON și Y.K. PENG, *Surf. Sci.*, 31, 565 (1972)
305. B. HALPERN și J.E. GERMAIN, *J. Catal.*, 37, 44 (1975)
306. Y. TOKORU, M. NISONO, T. UCHIJIMA și Y. YONEDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 85 (1978)
307. K.J. LAIDLER, S. GLASSTONE și H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, 8, 667 (1940)

308. K.J. LAIDLER, J. Phys. Chem., 57, 320 (1953)

309. K.J. LAIDLER, în P.H. Zurett (editor) „ Catalysis”, cap. 5, Reinhold, New York, 1954

310. V. MEDELEANU și N. DOCA, Bul. st. tehn. Inst. Politehnic Timișoara, 22(36), 350 (1977)

311. N. DOCA, I. MOȚOC și V. MEDELEANU, *ibid.*, 23(37), 50 (1978)

312. N. DOCA, I. MOȚOC și V. MEDELEANU, *ibid.*, sub tipar

313. N. DOCA, P. KLEIN și E. SEGAL, Revue Roum. Chim., sub tipar

314. YULE și KENNEDY

315. H. NAKAJIMA și E. SHIBUYA, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1739 (1971)

316. H. NIYAMA și E. SHIBUYA, *ibid.*, 45, 946 (1972)

317. V. MEDELEANU, N. DOCA, C. DRĂGĂȘILĂ și I. MOȚOC, Bul. st. tehn. I.P. Tr. Vâlcea Timișoara, 25, 157 (1978)

318. N. DOCA, V. MEDELEANU, C. DRĂGĂȘILĂ și I. MOȚOC, Bul. st. tehn. I.P. Tr. Vâlcea Timișoara, 24, 180 (1978)

319. * * * ANTH no. 13-436; 10-775; 14-35; 7-188; p-0013.

320. A.H. KARAPETIANȚ, Termocinetica chimică, Ed. Tehn., București 1956, anexa 1.

321. C. KITTEL, Introducere în fizica corpului solid, Ed. Tehn., București, 1972; tab. 3, p. 120

322. V. MEDELEANU, I. MOȚOC, C. DRĂGĂȘILĂ și N. DOCA, Bul. st. tehn. I.P. Tr. Vâlcea Timișoara, 24, 54 (1978)

323. C. KITTEL, *ibid.*, tab. 1, p. 120.

324. C. DRĂGĂȘILĂ și E. PETROVICI, Introducere în chimia anorganică modernă, Ed. Facla, Timișoara, 1973; tab. 39, p. 306.

325. K.J. LAIDLER, Chemical Kinetics, Int. Stud. Ed. Mc Graw-Hill, Londra, 1965; tab. 47.

326. G.M. SCHWAB și R. SIEGERT, Z. Phys. Chem., 50, 191 (1966)

327. G.M. SCHWAB și H. DEMETRI, *ibid.*, 53, 1 (1967)

328. G.M. SCHWAB și K. KOLLER, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3078 (1968)

329. R.E. DUNBAR, J. Org. Chem., 3, 242 (1938)

330. R.E. DUNBAR și M.R. ARNOLD, *ibid.*, 10, 5 (1945)

331. L. POUVEAULT, Bull. Soc. Chim., 3, 50 și 119 (1908)

332. L.G. JODRA, J. CORREIA și A. ROMERO, An. Quim., 69, 235 (1973)

333. V. MEDELEANU, N. DOCA, M. ȘTEFĂNESCU și A. ȘIBOLĂRU, Rev. Chimie 30, 751 (1979)

334. J.J. VAN DEEMTER, P.J. ZUIDENVEER și A. KLINKENBERG, Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956)

335. G.Z. ROZHINSKII și A.L. ROZENTAL, Dokl. akad. nauk SSSR, 1, 152 (1962)

336. A.G. GANIEV, B.I. MILINKOVSKI și M.I. IANOVSKI, Kinet. Catal., 4, 188 (1963)

337. M.I. IANOVSKI și M.G. BILAN, Rev. Chim., 1, 147 (1952)

338. A.M. IANOVSKI, Rev. Chim., 1, 147 (1952)

339. I. MOȚOC, Rev. Chim., 1, 147 (1952)

- 340. I.E. WACHS și R.J. MADIX, J. Catal., 51, 208 (1978)
- 341. A.G.J. DE WIT, R.P.M. BROECKERS și J.M. FLUIT, Surface Sci., 82, 177 (1979)
- 342. D. LIEBOWITZ, M. SAGURTON și N.J. SHEVCHIK, Surface Sci. Lett., 81, 635 (1979)
- 343. A. LAWSON și S. THOMSON, J. Chem. Soc., (6), 1880 (1964)
- 344. E.M. SILVERMAN și R.J. MADIX, J. Catal., 56, 349 (1979)
- 345. M.L. KLIUEVA, K.P. MISCHENKO și M.K. PEDOROV, J. Prikl. Him., 33, 473 (1960)

Partea întâia - Studiul bibliografic

1. Capacitatea descriptivă și predictivă a teoriilor catalizei eterogene	1
1.1. Concepția clasică a factorilor descriptivi	1
1.1.1. Factorul geometric	2
1.1.2. Factorul energetic	3
1.1.3. Factorul electronic	4
1.2. Tendințe moderne în interpretarea activității catalitice	6
1.2.1. Stările cuantice superficiale la metale și aliaje	7
1.2.2. Interacții cheisorbat-specie cuantice superficiale	1
1.3. Concluzii	14
2. Relații cantitative structură-activitate în cataliza eterogenă	17
2.1. Relațiile liniare de energie liberă și răspunsul chimic	17
2.2. Parametrizarea	20
2.2.1. Scheme de parametrizare în fizica corpului solid	20
2.2.2. Parametrizarea suprafeței catalitice	21
2.2.3. Parametrizarea reactantului	24
2.3. Relații liniare de energie liberă folosite în cataliza eterogenă	26
2.4. Concluzii	28

Partea a doua - Contribuții teoretice

3. Dinamica proceselor energetice pe suprafețe catalitice	30
3.1. Dinamica transformării stărilor superficiale	30
3.2. Modelul fenomenologic al schimburilor energetice	32
3.2.1. Activarea speciilor superficiale	34
3.2.2. Viteza reacției superficiale	35
3.2.3. Relații parametrice liniare	36
3.3. Correlarea interacției reactant-catalizator	38
3.3.1. Parametrii fenomenologici și stări superficiale	38
3.3.2. Modelul principal al schimburilor energetice	40

3.3.2.1. Cazul banal	40
3.3.2.2. Extinderea modelului	42
3.3.2.3. Cazul general	45
3.3.3. Răspunsul catalitic	47
3.4. Concluzii	49
4. Expresii analitice ale IFER în cataliza eterogenă	51
4.1. Estimarea coeficienților funcției parametrice și a calității statistice a ecuațiilor	51
4.1.1. Estimatorul de cel mai mic pătrat	51
4.1.2. Parametrii calitativi ai ecuațiilor regresionale	53
4.1.3. Programul de calcul	56
4.2. Capacitatea descriptivă și predictivă a IFER pe trei câteva reacții catalizate eterogen	59
4.2.1. Reacții de eliminare și hidrogenare a unor alcooli alifatici inferiori	60
4.2.2. Reacții de eliminare în seria unor hidrocarburi clorurate	67
4.3. Concluzii	72
Partea a treia - Rezultate experimentale -	
5. Prepararea catalizatorilor metalici stabilizați	73
5.1. Prepararea catalizatorului de bază și a catalizatorilor dopați, în formă oxidică	73
5.1.1. Catalizatorul de bază	74
5.1.2. Catalizatorii dopați	76
5.2. Reducerea și stabilizarea catalizatorilor în formă metalică	78
5.2.1. Instalația de reducere și stabilizare	81
5.2.2. Rezultate și discuții	83
5.3. Caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor	89
5.3.1. Aparatură și tehnici experimentale	90
5.3.2. Rezultate și discuții	91
5.4. Concluzii	94
6. Testarea catalizatorilor în reacții de dehidrogenare a alcoolilor alifatici inferiori	96
6.1. Instalația experimentală	96
6.1.1. Construcția microreactorului	96
6.1.2. Analiza cinetico-catalitică a reacțiilor de reacție	98
6.2. Rezultate și discuții	100

6.2.1. Dezactivarea catalizatorului de cupru	102
6.2.2. Cinetica dehidrogenării alcoolilor pe catalizatori dopați	103
6.2.3. Modelul biparametric al răspunsului catalitic	111
6.3. Concluzii	113
7. Posibilitatea înlocuirii parțiale a argintului din catalizatorul pentru oxidarea metanolului la formaldehidă	115
7.1. Instalarea micropilotei pentru testarea activității și selectivității	116
7.1.1. Construcția reactorului micropilotei	118
7.1.2. Calculul coloanei de absorbție	120
7.1.3. Analiza soluției de absorbție	124
7.2. Rezultate și discuții	124
7.2.1. Rezultatele testării catalizatorilor metalici obținuți	126
7.2.2. Compararea performanțelor catalizatorilor preparați cu cele uzate în industria de argint	126
7.3. Concluzii	129
Concluzii finale	131
Bibliografie	133