CHEMIA z. 33

P.3345/67

JÓZEF PODKÓWKA

STUDIA DOSWIADCZALNE NAD KATALIZATORAMI TYPU LANGENBECKA NiCo/MgO

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 173 – GLIWICE 1967

SPIS TREŚCI

Str.

Od autora 3

1. Wstęp 5

2. KATALIZATORY TYPU LANGENBECKA 9

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA I WYNIKI POMIARÓW

3. 1. Preparatyka katalizatorów 12

3. 1. 1. Materiały wyjściowe 12

3. 1. 2. Strącanie katalizatorów 13

3. 2. Badanie własności fizykochemicznych katalizatorów surowych 14

3. 2. 1. Analiza chemiczna 14

3. 2. 2. Oznaczanie powierzchni właściwej 15

3. 2. 3. Oznaczanie porowatości względnej 16

3. 2. 4. Oznaczanie ciężaru nasypowego 16

3. 2. 5. Analiza rentgenowska surowych katalizatorów . . 17

3. 2. 6. Analiza termograficzna surowych katalizatorów . 19

3. 3. Badanie własności fizykochemicznych katalizatorów zredukowanych NiCo/MgO 25

3. 3. 1. Badanie kinetyki uwodornienia C_6H_6 na katalizatorach typu Langenbecka NiCo/MgO . . . 25

3. 3. 2. Oznaczanie wartości redukcyjnej katalizatorów zredukowanych 29

3. 3. 3. Analiza rentgenowska katalizatorów zredukowanych 32

3. 3. 4. Pomiary kinetyki adsorpcji reakcji uwodornienia C_6H_6 33

3. 3. 5. Pomiar powierzchni właściwej katalizatorów zredukowanych 35

3. 3. 6. Powtarzalność wyników pomiarów 38

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

4. 1. Własności chemiczne surowych katalizatorów . . . 41

4. 1. 1. Struktura krystaliczna surowych katalizatorów . 42

4. 1. 2. Ocena stanu krystalicznego oraz morfologicznego krystalitów 43

4. 1. 3. Analiza termograficzna surowych katalizatorów . 43

4. 2. Własności zredukowanych katalizatorów 46

4. 2. 1. Wartość redukcyjna 46

4. 2. 2. Analiza rentgenowska katalizatorów zredukowanych 47

4. 2. 3. Własności katalityczne katalizatorów NiCo/MgO . 49

4. 2. 4. Własności adsorpcyjne katalizatorów NiCo/MgO . 52

Streszczenie 70

Literatura 73

E r r a t a

Str.	Wiersz	Jest	Ma być
6	3	$\frac{dx}{dt} = A \cdot (k_i) \cdot \cdot (o_i)$	$\frac{dx}{dt} = A \cdot \varphi(k_i) \cdot \cdot \psi(c_i)$
8	18	0,80 0,76	0,82 0,78
33	3	Metody pomiarów	Metodyka pomiarów
39	35	15%	10%
42	28	(0,76 Å)	(0,78 Å)
42	33	jest większy (0,78 Å)	wynosi 0,78 Å
65	26	występują w stałej równowagi	występują w równaniu stałej równowagi
68	1	E_{oH}	E_o

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 173

P. 3345/67

JÓZEF PODKÓWKA

STUDIA DOŚWIADCZALNE NAD KATALIZATORAMI TYPU LANGENBEGKA NiCo/MgO

PRACA HABILITACYJNA Nr 56

GLIWICE 1967

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

P.J 114/67

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakł. 100+185 Ark. wyd. 4,65 Ark. druk. 6,8 Papier offsetowy kl.III, 70x100, 80 g
Oddano do druku 26. 10. 1966 Podpis. do druku 22. 12. 1966 Druk ukoń. w styczniu 1967
Zam. 1890 28. 10 1966 A-18 Cena zł 6,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego, Senatowi oraz Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej wyrażam głęboką wdzięczność za udzielenie mi stypendium habilitacyjnego.

Panu prof. dr inż. Zdzisławowi Sokalskiemu - kierownikowi Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej - składam serdeczne podziękowanie za życzliwe ustosunkowanie się do mojej pracy jak również szereg cennych rad, których nie szczędził mi w czasie opracowywania niniejszego tematu.

1. Wstęp

Wśród opisanych w literaturze teorii katalizy niejednorodnej teorie Bałandina i Rogińskiego opisują miejsca czynne adsorpcji na powierzchni katalizatora od strony energetycznej. Teoria Bałandina [1-3] posługuje się potencjałami adsorpcji oraz energią tworzenia kompleksów aktywnych [4] a teoria Rogińskiego [5] ujmując od strony energetycznej zróżnicowanie miejsc czynnych adsorpcji ilustruje w ten sposób ilościowo niejednorodność powierzchni kontaktów.

Z drugiej strony postulat Taylora [6] czyni z adsorpcji jedno z cząstkowych zjawisk fizykochemicznych przebiegających na granicy faz, jako jedno z niezbędnych przejść od substratów do produktów procesu kontaktowego.

Mechanizm adsorpcji jest mniej skomplikowany od mechanizmu reakcji katalitycznej co pozwala na bardziej ścisłe ujęcie wyników badań. Z tego powodu stosuje się coraz częściej z dużym powodzeniem badania z zakresu katalizy oparte o kinetykę adsorpcji w powiązaniu z zagadnieniami aktywności kontaktów.

Badania kinetyki adsorpcji pozwalają na odróżnienie powierzchni jednorodnych od niejednorodnych jak również na matematyczne określenie charakteru tej niejednorodności. Ilościowym wyrazem niejednorodności powierzchni jest funkcja rozdziału miejsc czynnych według energii aktywacji adsorpcji: $\varrho(E)=f(E)$, zaś ilościowym wyrazem aktywności katalitycznej jest szybkość reakcji.

Rozpatrzenie powierzchni katalizatora jako energetycznie niejednorodnej narzuca problem powiązania niejednorodności powierzchni z aktywnością kontaktu. Zagadnieniu temu jest poświęcony cykl prac badawczych Katedry Chemii Fizycznej Pol. Śl., który zapoczątkowała praca Sokalskiego i Kramarza [7].

W najbardziej ogólnym wypadku szybkość reakcji kontaktowej można wyrazić wzorem [7]:

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot (k_i) \cdot (c_i) \qquad (1)$$

gdzie:

k_i = stała szybkości adsorpcji reagenta i

c_i = stężenie reagenta i w fazie gazowej.

Wielkość k_i znajdujemy z równania Arrheniusa:

$$k_i = B \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \qquad (2)$$

gdzie:

E_i = energia aktywacji adsoprcji.

Wartość E_i wprowadzamy z równania funkcji rozdziału miejsc czynnych adsorpcji według energii aktywacji [8] - w naszym wypadku obliczymy ją ze wzoru:

$$\varrho(E) = H \cdot \exp(-\alpha E) \text{ z czego } E = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{H}{\varrho(E)} \qquad (3)$$

gdzie α i H = wielkości stałe.

Szybkość reakcji katalitycznej odniesiona do tych samych warunków jest proporcjonalna do wydajności reakcji W:

$$W = \text{const} \cdot \frac{dx}{dt} \qquad (4)$$

Po podstawieniu do wzoru 4 otrzymamy związek między wydajnością reakcji W a wielkościami charakteryzującymi niejednorodność powierzchni:

$$W = f(\alpha, H) \qquad (5)$$

Z pracy tej [7] wynika, że dla serii katalizatorów żelaznych o tej samej funkcji rozdziału miejsc czynnych $\varrho(E) = \exp(\alpha \cdot E) \cdot H$ oraz gazowej modyfikacji wydajność procesu kontaktowego jest związana z wartością współczynnika niejednorodności powierzchni. Aktywność kontaktów o powierzchni jednorodnej jest równa zero i ze wzrostem tego współczynnika dąży do pewnej wartości stałej.

W następnej pracy [9] zastosowano serię proszkowych katalizatorów stopowych NiCo, dla których przyjęto modyfikację strukturalną na zasadzie powstawania stałych roztworów substytucyjnych Ni i Co. Z analizy matematycznej badań strukturalnych, kinetyki uwodornienia benzenu oraz kinetyki chemisorpcji reagentów wynika [10], że badana seria katalizatorów, wykazuje tylko przy większych stopniach pokrycia równomiernie niejednorodną funkcję $\varrho(E) = H$. W pracy tej stwierdzono, że dla adsorpcji quasi współbieżnej dla pomiarów w niskich temperaturach aktywność kontaktów rośnie, gdy suma algebraiczna energii aktywacji adsorpcji reagentów uwodornienia benzenu zdążą do coraz większych wartości liczbowych. Jeżeli w temp. 140°C energie aktywacji adsorpcji można uszeregować:

$E_{H_2} > E_{C_6H_6} > E_{C_6H_{12}}$ to w 180°C istnieje nierówność

$E_{H_2} < E_{C_6H_6}$.

Z kolei pracę [10] uzupełniono dodatkowymi pomiarami chemisorpcji C_6H_{12} i wyniki jej referowano na III Międzynarodowym Kongresie Katalizy w Amsterdamie [11]. Wyprowadzono w niej związek między aktywnością katalityczną W a charakterystycznymi współczynnikami adsorpcji reagentów "a_i".Stwierdzono, że jeżeli dla adsorpcji wodoru w temp. 140°C związek ten jest funkcją wykładniczą

$$W = \text{const} \cdot \exp(-k \cdot \ln a_{H_2}) \qquad (6)$$

to związek rozpatrujący adsorpcję wszystkich reagentów

$$W = f\left(\lg \frac{a_{H_2} \cdot a_{C_6H_6}}{a_{C_6H_{12}}}\right)$$

stosuje się do równania (5) w przypadku gdy $\frac{a_{C_6H_6}}{a_{C_6H_{12}}} = 1$ w warunkach stacjonarnych w reaktorze przepływowym.

Proszkowe katalizatory stopowe jakkolwiek bardzo ciekawe nie mogą mieć większego zastosowania praktycznego ze względu na ich małą aktywność i krótki okres pracy w reakcjach uwodornienia. W związku z tym nasunęła się myśl rozwinięcia badań w kierunku bardziej aktywnych i trwałych katalizatorów NiCo, które by miały większe zastosowanie w praktyce.

Zachowując tę samą zasadę modyfikacji strukturalnej a mianowicie powstawanie stałych roztworów substytucyjnych, wprowadzono nowy czynnik tej modyfikacji - magnez. Jak wynika z literatury [12] sole i tlenki Ni, Mg oraz Co tworzą ciągły szereg roztworów stałych, ponieważ stosunek promieni jonowych Ni, Co i Mg jest mniejszy niż 1,13 [12].

metal	Co	Ni	Mg
promien jonowy w Å	0,80	0,76	0,78

Celem niniejszej pracy jest zbadanie własności katalizatorów NiCo/MgO o tych samych zawartościach Ni i Co, w tych samych warunkach w jakich badano proszkowe katalizatory stopowe NiCo [9, 10, 11]. Szczególny nacisk położono na uchwycenie związku między wielkościami charakteryzującymi niejednorodność powierzchni a wydajnością reakcji uwodornienią benzenu.

Katalizatory tego typu są znane w literaturze pod nazwą katalizatorów Langenbecka. Ze względu na ich ciekawe własności należy się im chociaż krótkie syntetyczne omówienie.

2. KATALIZATORY TYPU LANGENBECKA

Katalizatory mieszane stosuje się w technologii chemicznej od dawna, ponieważ są bardziej interesujące w porównaniu z katalizatorami jednoskładnikowymi ze względu na ich lepsze własności. Katalizatory te składały się z cząstek o wymiarach co najwyżej koloidalnych. W pewnych wypadkach jest pożądane, aby zwiększyć stopień dyspersji do atomowego czy jonowego. Takie własności posiadają katalizatory typu Langenbecka, dla których autor zaproponował nazwę "Mischsalzkontakte" [13].

Katalizatory te otrzymuje się ze związków metali, które stosują się do reguły Grimma, tworząc ciągły szereg kryształów mieszanych w dużym zakresie stężeń. Jeżeli jednym składnikiem roztworu stałego jest łatwo redukujący się, bardziej szlachetny metal (Ni, Co, Cu) a drugim nieredukujący się "nieszlachetny" metal (Mg, Zn, Ca) otrzymujemy po redukcji katalizatory o prawie atomowym stopniu dyspersji. Rozmieszczenie jonów metalu (Ni, Co, Cu) w siatce krystalicznej tlenku nieredukującego się metalu (MgO, ZnO, CaO) utrudnia w wysokim stopniu dyfuzję atomów metalu, tak że jeżeli nawet sąsiednie atomy zredukowanego metalu łączą się ze sobą to powstałe krystality są bardzo małe.

Według Langenbecka [13] metoda otrzymywania katalizatorów z soli mieszanych daje bardzo duże możliwości eksperymentowania, ponieważ aniony i kationy można zmieniać byleby tylko promień i ładunek jonu były te same. Zaletą tych katalizatorów jest wygodne i tanie otrzymywanie przy dużej aktywności i trwałości. Katalizatory te nadają się szczególnie do metody fluidyzacyjnej co ma duże znaczenie w skali przemysłowej. Niewątpliwą ich wadą jest piroforyczność.

Katalizatory te można otrzymywać na drodze:

1) strącania i redukcji mieszanych mrówczanów [13, 14], szczawianów [15] oraz węglanów [19, 20].

2) redukcji soli kompleksowych z metalem w anionie typu $A_n(BX_m)$ gdzie A jest nieszlachetnym kationem a B bardziej szlachetnym kationem (Ni, Co [15]).

Według Langenbecka [14] katalizatory otrzymane z mieszanych mrówczanów mają niejednolity skład ze względu na duże różnice w rozpuszczalności mrówczanów takich metali jak Ni, Co, Mg. Odparowywanie przez rozpylenie w próżni daje bardziej jednolity materiał ale wymaga skomplikowanej aparatury. Trudności tych unika się gdy sole obu składników są trudno rozpuszczalne i strącają się razem. W ten sposób otrzymuje się mieszane szczawiany przez strącenie kwasem szczawiowym lub szczawianem amonu. Są one trwalsze niż otrzymane z mieszanych mrówczanów, ponieważ przy ich rozkładzie nie wydziela się węgiel. Idealnie jednorodne kryształy mieszane otrzymuje się z rozkładu soli kompleksowych [15].

Prace Langenbecka i współpracowników dotyczą głównie dwu rodzajów katalizatorów. Katalizatory Ni/MgO oraz w mniejszym stopniu Co/MgO badane w reakcjach uwodornienia [15] oraz katalizatory Cu/BaO, CaO badane w reakcji odwodornienia alkoholi [16-18]. Katalizator Cu/MgO jest znacznie gorszy niż Cu/CaO ponieważ różnica promieni jonowych u Cu i Mg jest większa niż dla Cu i Ca. Z innych katalizatorów tego typu należy wymienić badane przez Welkera [16] katalizatory Ni/ZnO z mieszanych szczawianów. Ich aktywność zależy w dużej mierze od zawartości Zn. Katalizatory te nie wykazują tworzenia metanu w reakcji odwodornienia nawet w wysokich temperaturach.

Katalizatory typu Langenbecka [20] są stosowane w przemyśle przy uwodornianiu fenolu do cykloheksanolu, wykazują wysoką aktywność i długi czas pracy w porównaniu z katalizatorami niklowymi modyfikowanymi MgO. Katalizatory otrzymane przez rozkład mieszanych węglanów [19, 20] są bardzo odporne na zatrucie siarką, nie wykazują przy odwodornieniu cykloheksanu tworzenia metanu nawet w temp. 500°C.

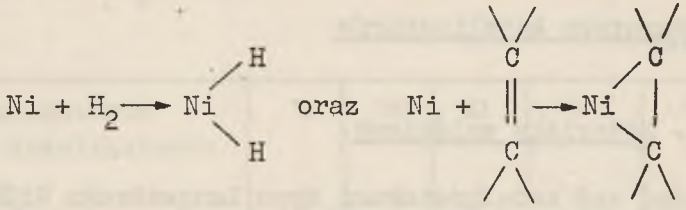
Cytowane prace szkoły Langenbecka miały charakter jakościowy. Rozpatrywały one głównie metody otrzymywania soli mieszanych, ich skład chemiczny, strukturę krystaliczną oraz aktywność katalityczną badaną w różnych reakcjach uwodorniania w fazie ciekłej i gazowej. Nieliczne z nich dotyczyły innych własności tych katalizatorów. I tak w cytowanej już pracy [14] Langenbeck i Dreyer badają wpływ pola ultradźwiękowego na wydajność katalizatora Ni/MgO otrzymanego z redukcji mieszanych mrówczanów i szczawianów. Pierwszy poddany działaniu pola ultradźwiękowego wykazuje duży wzrost aktywności podczas gdy dru-

gi tylko 10%. Rienacker [22] ze współpracownikami badali związek między powierzchnią właściwą katalizatorów Ni/MgO a składem chemicznym i wyznaczaną kalorymetrycznie energią powierzchniową. Stwierdzili oni liniowy charakter zależności między powierzchnią właściwą a zawartością Mg. Zależność ta została potwierdzona później przez Daneša i Jiru [23].

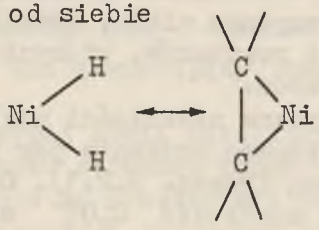
Romanowski [24] prowadził pomiary magnetyczne dla wyznaczenia stopnia dyspersji katalizatorów Ni/MgO otrzymanych przez redukcję mieszanych mrówczanów, szczawianów oraz węglanów. Powiązanie wielkości cząstek Ni z aktywnością katalityczną badaną w reakcji uwodornienia benzenu nie jest jak stwierdza autor jednoznaczne.

Opierając się na pracach własnych oraz Rienäkera [22] oraz Daneša [23] Lebiediew [25] wyjaśnia występowanie maximum na krzywej zależności aktywności katalitycznej od zawartości Ni w katalizatorach Ni/MgO z punktu widzenia aktywnych zespołów Kobozewa. Z obliczeń jego wynika, że dla reakcji uwodornienia zespół aktywny składa się z dwu atomów Ni podobnie jak u katalizatorów adsorpcyjnych Pt/C i Pd/C, podczas gdy dla reakcji odwodornienia acetonu aktywny zespół składa się z 1 atomu Ni.

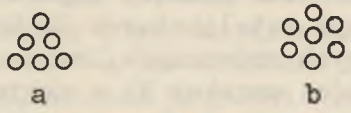
Skład aktywnego zespołu w reakcji uwodornienia Lebiediew wiąże z występowaniem atomu Ni w formie dwuwartościowej ($3d^9 4s^1$). Z tym ostatnim wodór i benzen tworzą wiązania:



Proces katalityczny jest możliwy wtedy gdy oba składniki przejściowego kompleksu powierzchniowego znajdują się w odpowiedniej odległości od siebie



Odległość tę Lebiediew oblicza w pracy uzupełniającej [26] gdzie podaje również bardziej ogólną metodę obliczania składu aktywnego zespołu. Według Lebiediewa liczba atomów Ni na powierzchni siatki krystalicznej, na której powstaje centrum aktywne Ni_2 dla wszystkich procesów uwodornienia wynosi 6 do 7. Atomy te są zgrupowane jak na schematach a i b.



a b

Jeżeli 2 atomy Ni są oddzielone od siebie dużą ilością atomów Mg lub O nie mogą utworzyć aktywnego zespołu chociaż mogą wytworzyć kompleks przejściowy z wodorem czy benzenem. Zbyt duża odległość uniemożliwia wtedy reakcję uwodornienia.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA I WYNIKI POMIARÓW

3.1. Preparatyka katalizatorów

3.1.1. Materiały wyjściowe

Do badań nad katalizatorami typu Langenbecka NiCo/MgO użyto handlowych azotanów niklu, kobaltu i magnezu oz.d.a. oraz handlowego kwasu szczawiowego i szczawianu amonu również o czystości cz.d.a. Z azotanu niklu, kobaltu i magnezu przygotowano większe ilości roztworów, których użyto do strącania wszystkich katalizatorów.

Oznaczenia analityczne zawartości niklu, kobaltu i magnezu w tych roztworach wykonano podobnie jak dla katalizatorów surowych i zredukowanych (rozdz. 3.2.1). Oznaczono również nadmanganianometrycznie zawartość $C_2O_4^{2-}$ w kwasie szczawiowym

jak i szczawianie amonu. Z oznaczeń tych wynika, że użyty kwas szczawiowy jest dokładnie 2-wodny, a szczawian amonu 1-wodny.

3.1.2. Strącanie katalizatorów

Przygotowano dwie serie katalizatorów NiCo/MgO. Seria O została strącona szczawianem amonu w ośrodku słabo kwaśnym. Seria K (kwaśny) została strącona przy pomocy kwasu szczawiowego w ośrodku silnie kwaśnym. Jak wynika z prac Langenbecka [13, 15] najbardziej aktywne katalizatory Ni/MgO otrzymuje się przy równomolarnym stosunku Ni do Mg, dlatego wszystkie roztwory, z których strącano katalizatory były przygotowane w równomolarnym stosunku (Ni + Co) do Mg.

W obrębie każdej serii otrzymano 5 katalizatorów o różnym stosunku Ni do Co, a mianowicie: 0, ok. 10, 30, 70 i 100% Ni (mol) podobnie jak w pracy nad proszkowymi katalizatorami stopowymi [9].

Dla porównania otrzymano katalizatory nie zawierające magnezu strącone szczawianem amonu (seria O_o) i strącone kwasem szczawiowym (seria K_o). Oznaczenia poszczególnych katalizatorów w zależności od zawartości niklu i kobaltu wyrażono liczbami arabskimi dla serii O i O_o oraz liczbami rzymskimi dla serii K i K_o. Wyjaśnia to tablica 1.

Tablica 1

% Ni w katalizatorze oznaczenia katalizatorów	0	10	30	70	100
serii O i O_o	1	2	3	4	5
serii K i K_o	I	II	III	IV	V

Np. katalizator K_o(III) lub. III_o oznacza katalizator strącony kwasem szczawiowym nie zawierający magnezu o zawartości 30% mol Ni.

Obok wymienionych wyżej serii katalizatorów otrzymano również szczawian magnezu strącony kwasem szczawiowym i szczawianem amonu. Substancje te okazały się później potrzebne przy analizie rentgenograficznej i termograficznej.

Strącanie katalizatorów

Do odmierzonych ilości 10% azotanów niklu i kobaltu dodawano 10% roztwór azotanu magnezu w takiej ilości, aby molowy stosunek (Ni + Co, do Mg był równy 1. Otrzymany roztwór ogrzewano do 70°C i strącano ogrzanym do tej samej temperatury 25% roztworem szczawianu amonu przy użyciu małego (10%) nadmiaru tego ostatniego, aby zapobiec rozpuszczaniu soli mieszanych wskutek tworzenia związków kompleksowych. W czasie strącania zawartość zlewki energicznie mieszano, w sumie mieszanie trwało każdorazowo 1,5 godz. Po strąceniu katalizator pozostawiano na 12 godzin po czym osad przemywano 6 razy gorącą wodą destylowaną przez dekantację, sączono i przemywano jeszcze gorącą wodą na sączku.

W czasie sączenia stwierdzono, że masa kontaktowa o większej zawartości Co sączy się dobrze (osad jest krystaliczny) podczas gdy masa kontaktowa o zawartości 100% Ni sączyła się źle i wykazywała zjawisko tiksotropii. Przesącz badano na zupełne strącenie i oznaczano potencjometrycznie pH przy pomocy elektrody szklanej w temp. 20°C. Osad suszono przez 4 godz. w temp. 110°C i przechowywano w słoiku ze szlifem.

W ten sam sposób przeprowadzono strącanie masy kontaktowej katalizatorów serii K przy pomocy kwasu szczawiowego.

3.2. Badanie własności fizykochemicznych katalizatorów surowych

3.2.1. Analiza chemiczna

Analiza chemiczna roztworów wyjściowych

Zawartość niklu w roztworze wyjściowym oznaczono elektrolitycznie z roztworu amoniakalnego a niezależnie od tego wyniki skontrolowano przez wagowe oznaczenie niklu, po strąceniu α-2 metyloglioksymem. Otrzymano wyniki zgodne z dokładnością do 2%.

Zawartość kobaltu w roztworze wyjściowym oznaczano elektrolitycznie, a dla porównania wagowo po strąceniu kobaltu α-nitrozo-β-naftolem. Elektrolityczne oznaczenie kobaltu dawało

gorsze wyniki niż dla niklu dlatego przy wszystkich oznaczeniach katalizatorów z czystego kobaltu opierano się na analizie wagowej.

Oznaczenie magnezu w roztworze wyjściowym wykonano objętościowo przez miareczkowanie 0,1 n roztworem wersenianu sodu.

Analiza chemiczna katalizatorów surowych

Po rozpuszczeniu próbki katalizatora w gorącym stężonym kwasie siarkowym oznaczano elektrolitycznie z roztworu silnie amoniakalnego sumę (Ni + Co). Strącanie elektrolityczne katalizatorów od 30-100% Ni dawało błyszczące powłoki metaliczne, podczas gdy dla 10% Ni powłoki były lekko szare. Z tego powodu oznaczenie kobaltu w katalizatorach o zawartości 0% Ni wykonywano wagowo przez strącenie α-nitrozo β-naftolem.

Stosunek Ni do Co oznaczano w roztworze po elektrolitycznym rozpuszczeniu osadu sumy metali w rozcieńczonym kwasie azotowym przez strącenie kobaltu α-nitrozo β-naftolem dla katalizatorów mieszanych o małej zawartości niklu, a przez strącenie niklu α-dwumetyloglioksymem w wypadku katalizatorów mieszanych o większych zawartościach Ni.

Oznaczenie magnezu wykonywano w roztworze po elektrolitycznym usunięciu sumy metali (Ni + Co przez miareczkowanie 0,1n roztworem wersenianu sodu.

Dla otrzymanych katalizatorów surowych wykonano oznaczenia powierzchni właściwej, porowatości względnej oraz ciężaru nasypowego.

3.2.2. Oznaczenie powierzchni właściwej

Pomiary powierzchni właściwej wykonano w aparaturze próżniowej metodą BET stosując jako adsorptyw chlorek etylu podobnie jak dla katalizatorów zredukowanych. Odgazowanie katalizatorów surowych odbywało się w temp. 110°C przy próżni rzędu 1.10^{-4} mm Hg. Temperatura pomiaru wynosiła 0°C, czas ustalenia się równowagi adsorpcyjnej 30 min.

3.2.3. Oznaczenie porowatości względnej

Surowe katalizatory wszystkich serii są układami bardzo rozdrobnionymi w związku z czym oznaczanie ich porowatości metodą konwencjonalną było niemożliwe. Oznaczenie porowatości wykonano metodą opisaną przez W. Kowalskiego i A. Ślączkę [27].

3.2.4. Oznaczenie ciężaru nasypowego

Oznaczenia te wykonano jak wyżej przez zalanie odważonej próbki katalizatora surowego wodą, wirowanie przy 2500 obrotów na minutę aż do stałej objętości osadu i odczytanie objętości tego ostatniego na kalibrowanej probówce.

Wyniki analizy chemicznej oraz wyniki badań własności fizycznych katalizatorów surowych serii O zebrano w tablicy 2.

Tablica 2

1. Oznaczenie katalizatora	1	2	3	4	5
2. Stosunek Ni do Co w % mol.Ni	0	7,5	28,4	67,6	100
3. Stosunek (Ni+Co) do Mg w % mol. Mg	42,9	43,6	45,7	48,8	49,2
4. % (Ni+Co) w katalizatorze surowym (wag)	19,4	19,2	18,7	17,5	16,9
5. pH ługów macierzystych	3,3	3,4	4,0	4,2	3,9
6. Pow.właśc.[x] w $m^2/1$ g(Ni+Co)	38,6	-	39,6	45,1	55,0
7. Ciężar nasypowy g/cm^3	1,080	-	1,092	1,110	1,152
8. Porowatość względna w %	35,9	-	34,0	34,0	32,5
9. % (Ni+Co) w katalizatorach surowych serii O_o (wag)	31,5	31,8	-	31,2	31,1

[x]) katalizatorów surowych

Wyniki analizy chemicznej oraz badań własności fizycznych katalizatorów surowych serii K zebrano w tablicy 3.

Tablica 3

1. Oznaczenie katalizatora	I	II	III	IV	V
2. Stosunek Ni do Co w % mol. Ni	0	9,3	28,8	67,8	100
3. Stosunek (Ni+Co) do Mg w % mol.Mg	12,1	12,5	15,2	18,2	20,8
4. % (Ni+Co) w katalizatorze surowym (wag)	29,4	29,2	28,4	27,0	25,5
5. pH ługów macierzystych	0,9	0,8	-	0,9	1,1
6. Pow.właśc.[x] w m^2/lg(Ni+Co)	21,1	-	22,2	-	24,7
7. Ciężar nasypowy g/cm^3	1,331	-	1,286	1,196	1,027
8. Porowatość względna w %	40,0	-	34,7	47,3	47,1
9. %(Ni+Co) w katalizatorach serii K_o(wag)	31,7	31,8	-	31,1	30,7

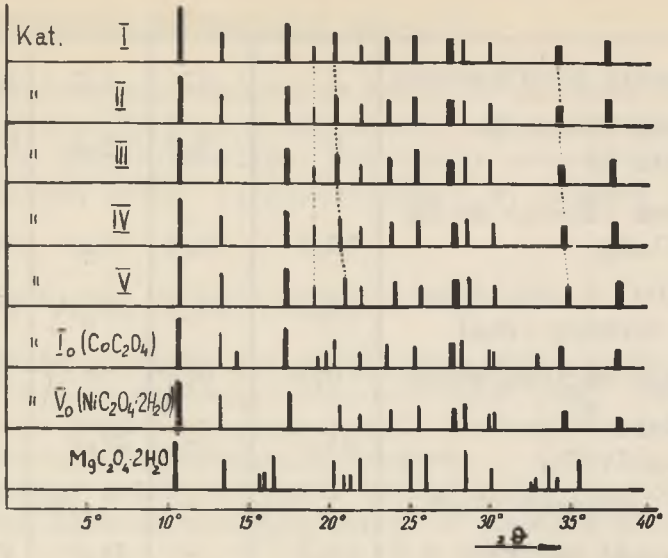
[x] katalizatorów surowych

3.2.5. Analiza rentgenowska surowych katalizatorów

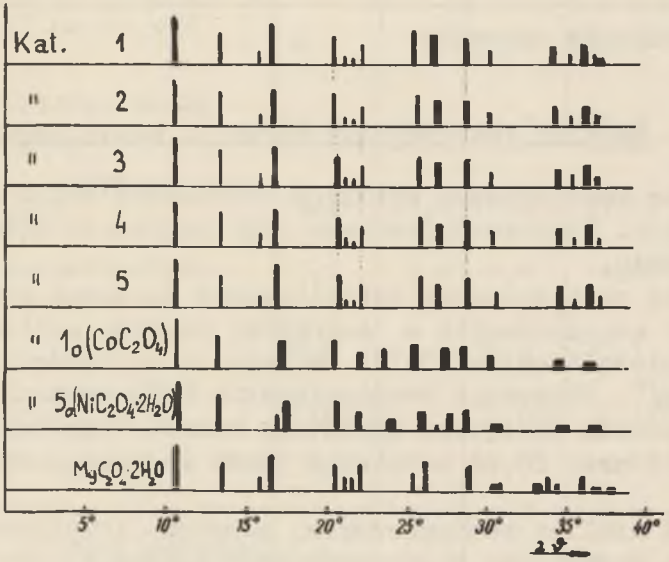
Analizę rentgenowską wykonano w Pracowni Badań Strukturalnych Zakładu Naukowo-Badawczego przy Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu.

Zdjęcia rentgenowskie katalizatorów surowych wykonano w warunkach standartowych w 4-krotnej kamerze ogniskującej typu Guiniera "Nonius" Delft Holandia o zdolności rozdzielczej 4 mm/°. Stosowano promieniowanie CoK_α zmonochromatyzowane za pomocą wygiętego kryształu kwarcu. Czas ekspozycji przy 34 kV oraz 20 mA natężenia prądu anodowego wynosił 6 godz.

Wyniki analizy rentgenowskiej surowych katalizatorów serii O i K zestawiono w schematycznym ujęciu na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Diagramy liniowe surowych katalizatorów serii O



Rys. 2. Diagramy liniowe surowych katalizatorów serii K

Każdy z załączonych diagramów charakteryzują następujące dane:

a) położenie linii refleksów interferencyjnych wyrażone w kątach Bragga (2ϑ) załączonej skali,

b) intensywności względne mierzone wysokością prążków interferencyjnych,

c) szerokości linii refleksów interferencyjnych.

3.2.6. Analiza termograficzna surowych katalizatorów

Analizę termograficzną wykonano w aparaturze opisanej w pracy [28]. Jako wzorzec stosowano mielony kwarc o takim samym uziarnieniu jak badane próbki. W pomiarach wstępnych ustalono, że optymalna szybkość ogrzewania wynosi 6° na min. Przy większej szybkości ogrzewania małe efekty cieplne giną zupełnie, przy mniejszej następuje za duże rozciągnięcie krzywych względem osi czasu. Pomiary przeprowadzono w atmosferze powietrza.

Metodyka pomiaru była taka sama jak w cytowanej wyżej pracy. W czasie pomiaru odczytywano wskazania termopary różnicowej na galwanometrze lusterkowym o czułości 10^{-8}A oraz wskazania miliwoltomierza wycechowanego w °C, który rejestrował zmianę temperatury wzorca kwarcowego. Galwanometr był tak włączony w obwód termopary różnicowej, że procesom endotermicznym odpowiada bieg krzywych w dół.

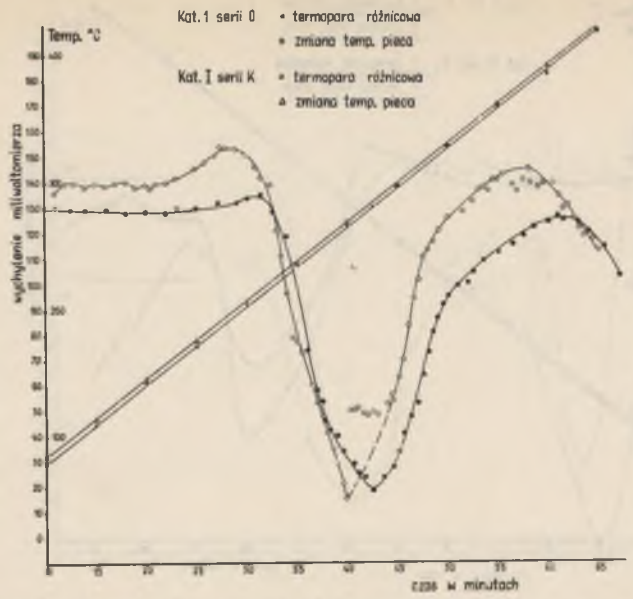
Otrzymane wyniki naniesiono na wykresy, które zawierają zmianę temperatury wzorca kwarcowego oraz wskazania termopary różnicowej. Każdy wykres zawiera 2 termogramy - dla katalizatora o takim samym składzie chemicznym (zawartości Ni, serii O i K.

Na podstawie termogramów odczytano temperatury odpowiednich ekstremów i zebrano w tablicy 4.

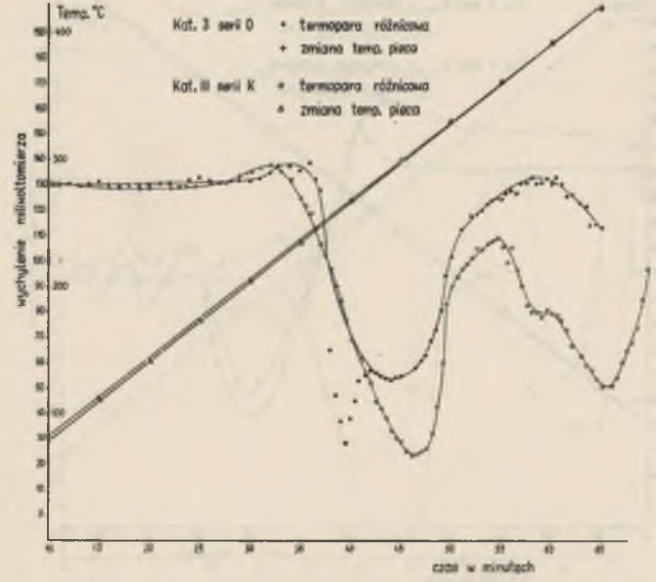
Tablica 4

Temperatura ekstremum w °C

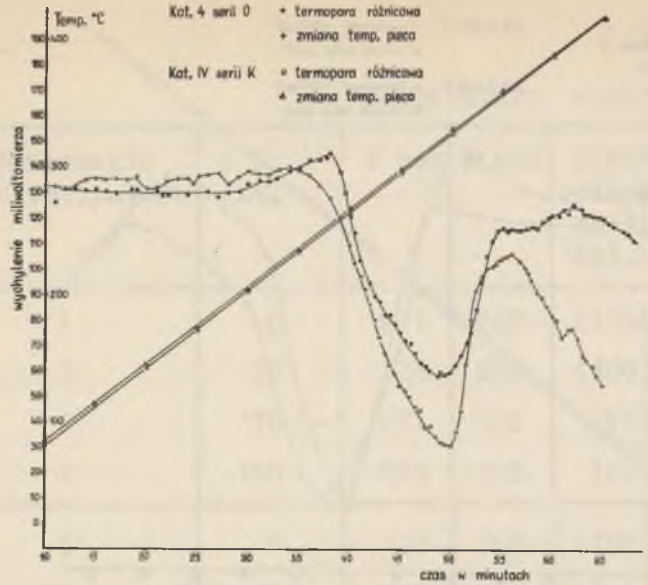
Seria kat.	Oznaczenie katalizatora	% Ni w kat.	I max	I min	Efekt cieplny na 1g kat.	II max
O	1	0	211	280	(138)	402
	3	30	228	294	(100)	390
	4	70	251	322	(79)	403
	5	100	261	330	(69)	400
K	I	0	196	268	(100)	376
	III	30	215	305	(96)	356
	IV	70	230	328	(82)	366
	V	100	244	328	(74)	362
O_o	1	0	201	261	(113)	344
	2	10	218	277	(131)	355
	5	100	250	325	(39)	368
K_o	I	0	202	271	(89)	310
	II	10	212	285	(12)	339
	V	100	245	319	(35)	342
MgC_2O_4 strącony $H_2C_2O_4$			200	284		313
MgC_2O_4 strącony $(NH_4)_2C_2O_4$			208	283		327



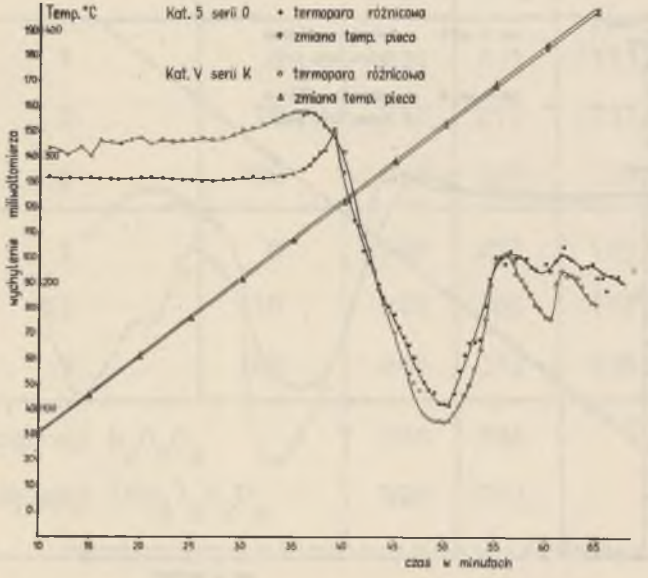
Rys. 3. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego katalizatorów serii O i K o zawartości 0% Ni



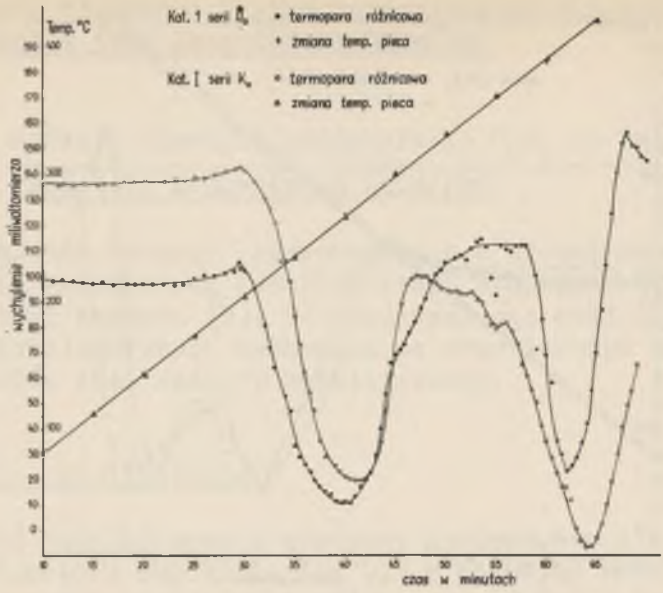
Rys. 4. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego katalizatorów serii O i K o zawartości ok. 30% Ni



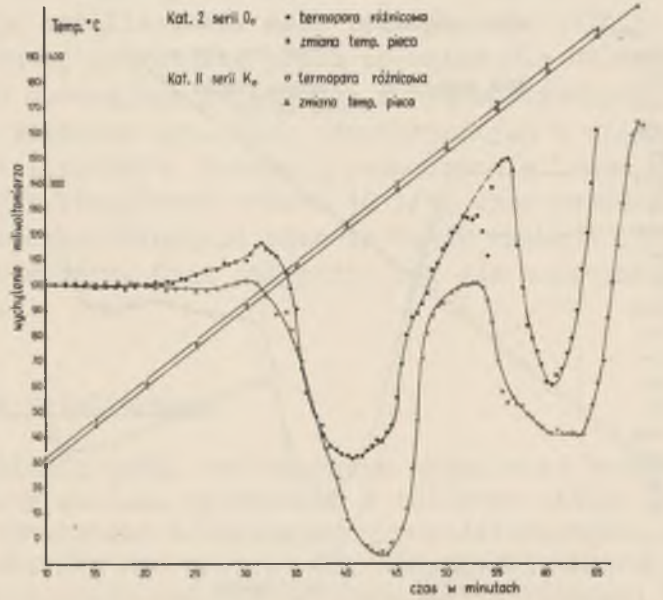
Rys. 5. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego katalizatorów serii O i K o zawartości ok. 70% Ni



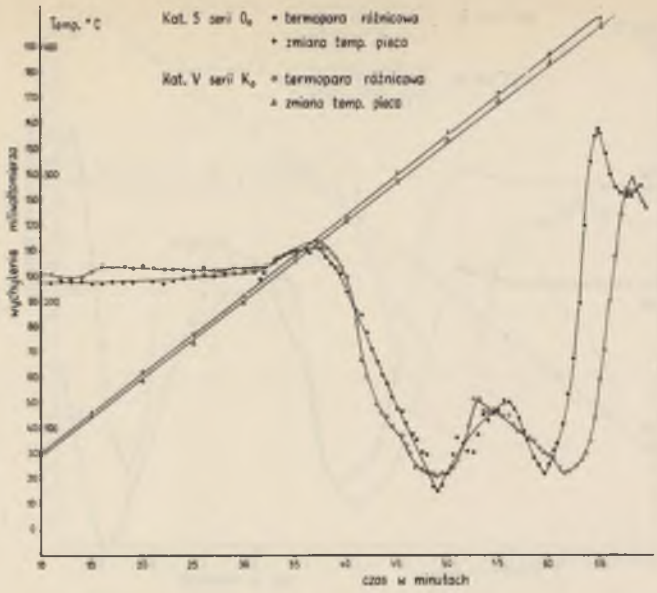
Rys. 6. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego katalizatorów surowych serii O i K o zawartości 100% Ni



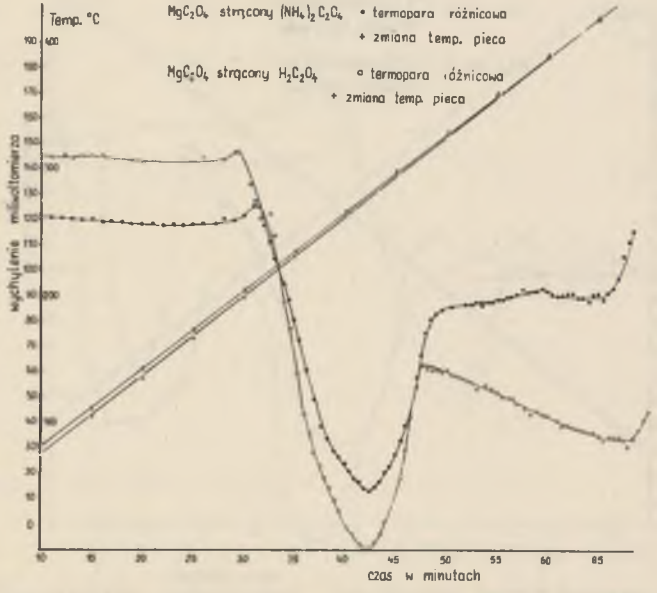
Rys. 7. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego katalizatorów surowych serii O_o i K_o o zawartości 0% Ni



Rys. 8. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego katalizatorów surowych serii O_o i K_o o zawartości ok. 10% Ni



Rys. 9. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego katalizatorów serii O_0 i K_0 o zawartości 100% Ni



Rys. 10. Termogramy różnicowe rozkładu termicznego MgC_2O_4 strąconych szczawianem amonu i kwasem szczawiowym

3.3. Badanie własności fizykochemicznych zredukowanych katalizatorów typu Langenbecka NiCo/MgO

3.3.1. Badanie kinetyki uwodornienia C_6H_6 na katalizatorach typu Langenbecka NiCo/MgO

Uwodornienie benzenu przeprowadzono w aparaturze podanej w pracy nad proszkowymi katalizatorami stopowymi NiCo nie zawierającymi magnezu [9]. Dla podkreślenia roli magnezu w badanych katalizatorach zachowano te same warunki redukcji katalizatorów oraz reakcji katalitycznej.

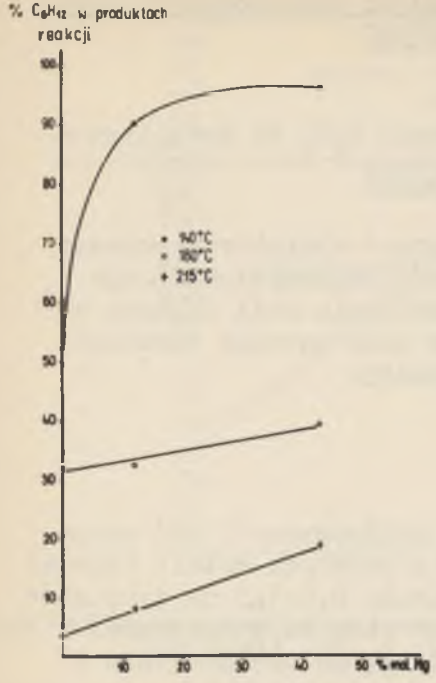
Redukcja katalizatorów

Do badań katalitycznych odważano każdorazowo ilość surowego katalizatora odpowiadającą 0,5 g czystych metali (Ni+Co) oraz 3 g pumeksu szklanego o uziarnieniu 0,6-1,5 mm jako nośnika. Po dokładnym wymieszaniu, mieszaninę soli mieszanej i nośnika zwilżano lekko benzenem używanym do uwodornienia i w stanie zwilżonym wprowadzano do rury kontaktowej.

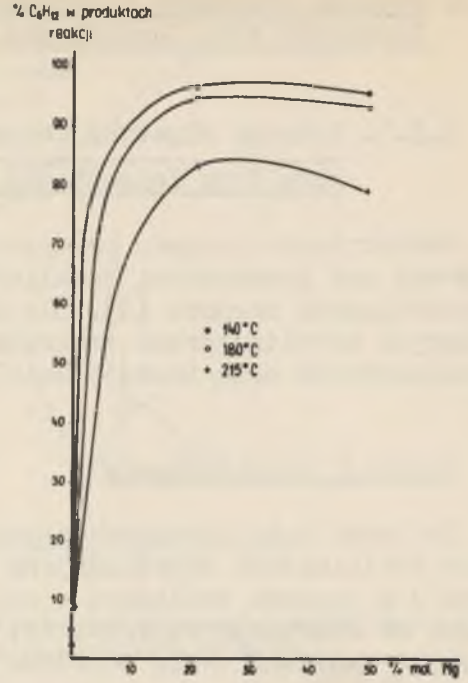
Redukcję katalizatorów oraz reakcję katalityczną prowadzono w tej samej aparaturze przez co unika się utleniania przy wszystkich operacjach związanych z przechowywaniem, przesypywaniem, ważeniem itp. tych piroforycznych w większości wypadków katalizatorów. Redukcję prowadzono w temp. 280. 330 i 380°C przy przepływie wodoru 40 l/h. Czas redukcji wynosił 2 godz. po czym chłodzono piec do temp. reakcji przy słabym przepływie wodoru. Czas ostygania był dla wszystkich pomiarów jednakowy.

Reakcja katalityczna

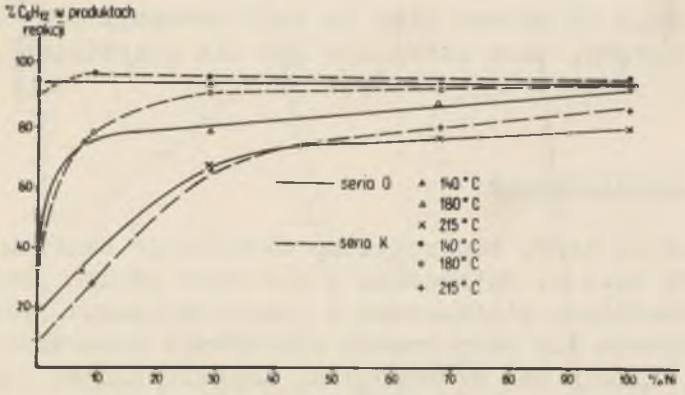
Po ustaleniu temp. rozpoczynano wkraplanie benzenu. Benzen handlowy cz.d.a. wytrząsano z aktywnym niklem Raney a po czym odwodniono silikażelem i przedestylowano. Dozowanie benzenu odbywało się przy pomocy strzykawki lekarskiej podobnie jak w pracy nad własnościami katalitycznymi topofizycznie aktywowanego Al_2O_3 [29].



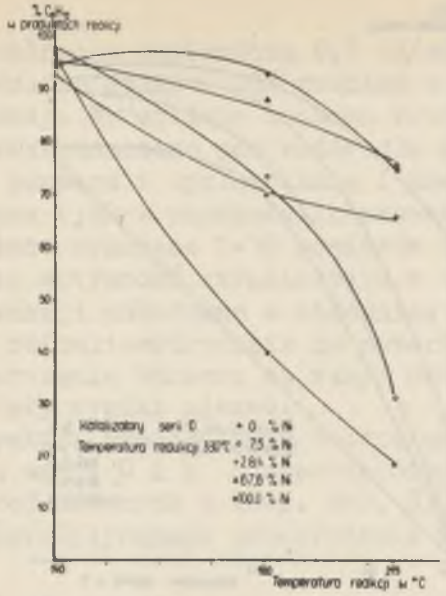
Rys. 11. Konwersja uwodornienia benzenu jako funkcja zawartości Mg w katalizatorach kobaltowych (bez Ni)



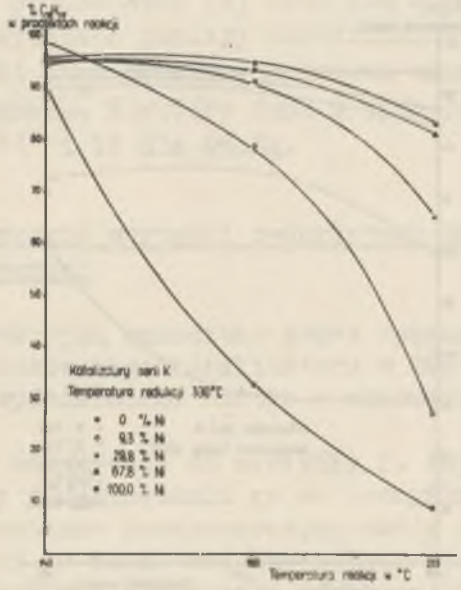
Rys. 12. Konwersja uwodornienia benzenu jako funkcja zawartości Mg w katalizatorach niklowych (bez Co)



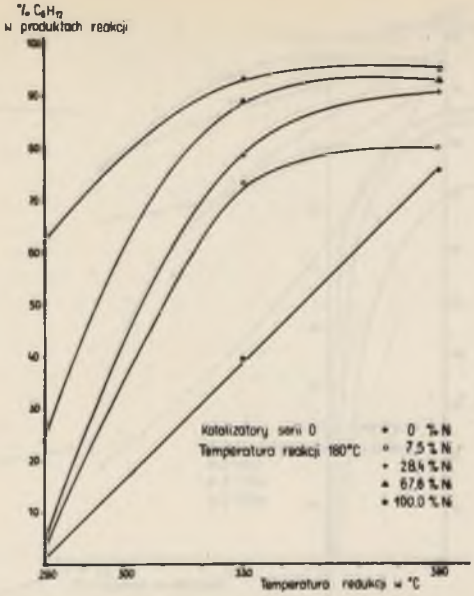
Rys. 13. Konwersja uwodornienia benzenu jako funkcja zawartości Ni w katalizatorach NiCo/MgO



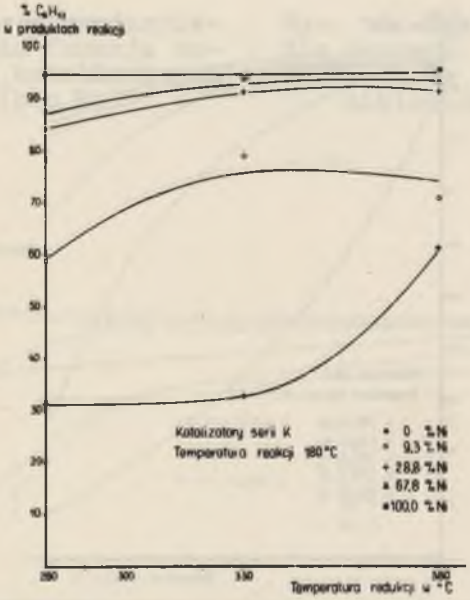
Rys. 14. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii O jako funkcja temperatury procesu



Rys. 15. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii K jako funkcja temperatury procesu



Rys. 16. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii O jako funkcja temperatury redukcji



Rys. 17. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii K jako funkcja temperatury redukcji

Benzen wkraplano z szybkością 0,1 ml/min przy przepływie wodoru 6 l/godz. co stanowi 20% nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej. Wkraplanie benzenu trwało 10 min. po czym przez 5 min. przepuszczano sam wodór dla usunięcia z powierzchni kontaktu benzenu i cykloheksanu i znowu przez 10 min. wkraplano benzen (jak w poprzednich pracach [9-11]). Dla każdego katalizatora wykonano 7-10 pomiarów dla zorientowania się jak zmienia się aktywność katalizatora w czasie pracy.

Produkty reakcji chłodzono w chłodnicy wodnej po czym kondensat badano refraktometrycznie na zawartość C_6H_6 i C_6H_{12}.

Próby uwodornienia benzenu na samym pumeksie szklanym bez katalizatora dały wyniki ujemne.

Szybkość reakcji uwodornienia badano na katalizatorach typu Langenbecka serii O i K o zawartościach O, ok. 10, 30, 70 i 100% Ni redukowanych w temp. 280, 330 i 380°C. Temperatura reakcji katalitycznego uwodornienia wynosiła 140, 180 i 215°C.

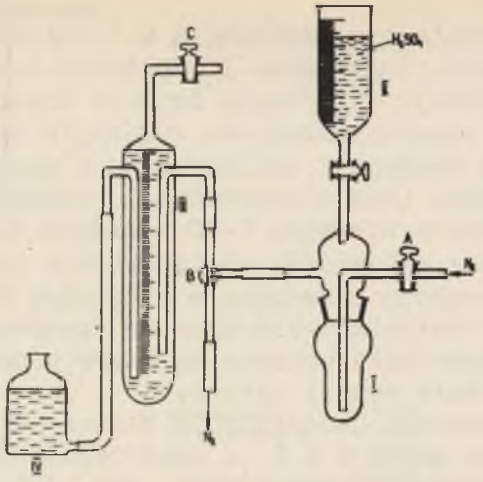
Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach 11-17.

Dla porównania wyników szybkości uwodornienia na katalizatorach typu Lengenbecka NiCo/MgO z wynikami otrzymanymi na katalizatorach proszkowych [9] oraz dla zbadania wpływu obecności magnezu wykonano pomiary uwodornienia benzenu na katalizatorach serii K_o strąconych kwasem szczawiowym a nie zawierających magnezu. Niektóre dane z tych pomiarów przedstawiono na rys. 11 i 12 dla 0% Mg.

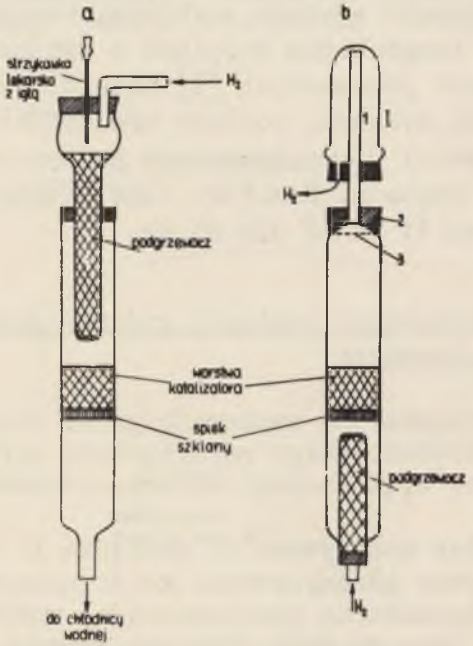
3.3.2. Oznaczanie wartości redukcyjnej katalizatorów zredukowanych

Wartość redukcyjną oznaczano przez rozpuszczenie określonej ilości zredukowanego katalizatorą w 20% H_2SO_4 i zmierzenie objętości wydzielonego wodoru w aparaturze przedstawionej na rys. 18.

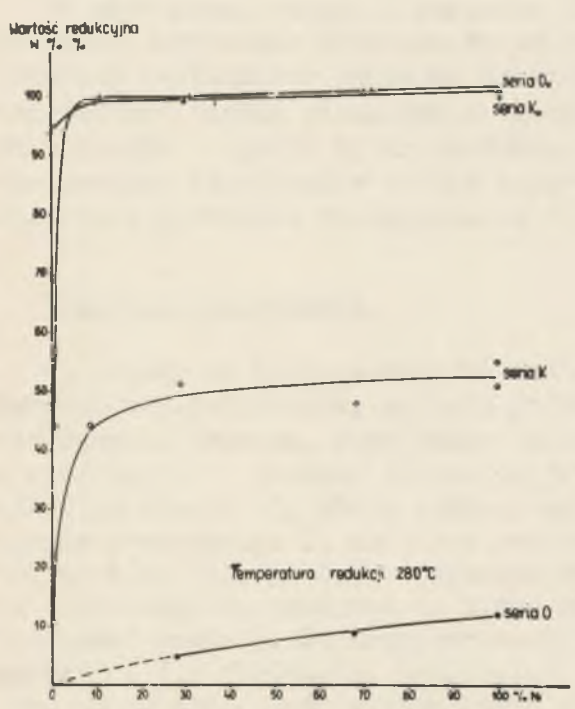
Katalizator nasypywano do naczyńka I. Aby zapobiec jego utlenianiu przy przesypywaniu go do naczyńka I, redukcję katalizatora prowadzono przepuszczając wodór nie od góry rury kontaktowej lecz od dołu. Ten sam zabieg stosowano przy nasypywaniu katalizatora do naczyńka adsorpcyjnego przy pomiarach kinetyki chemisorpcji i powierzchni właściwej. Wyjaśniono to na rys. 19a i b.



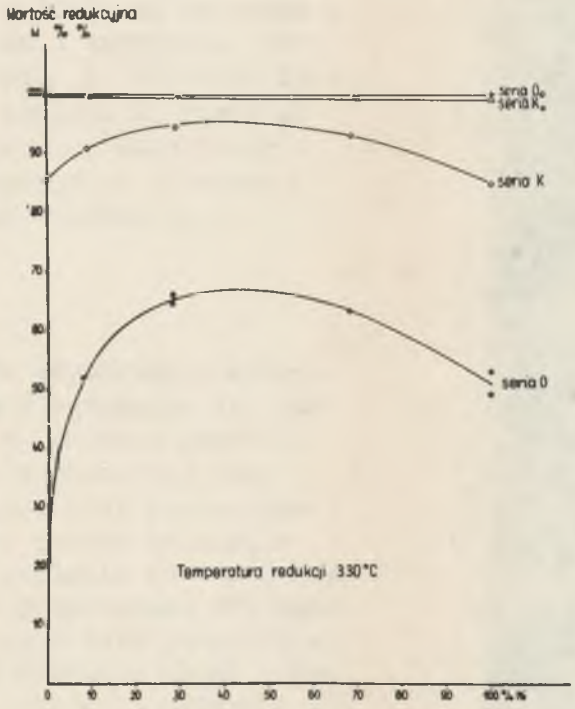
Rys. 18. Aparatura do oznaczania wartości redukcyjnej katalizatorów NiCo/MgO



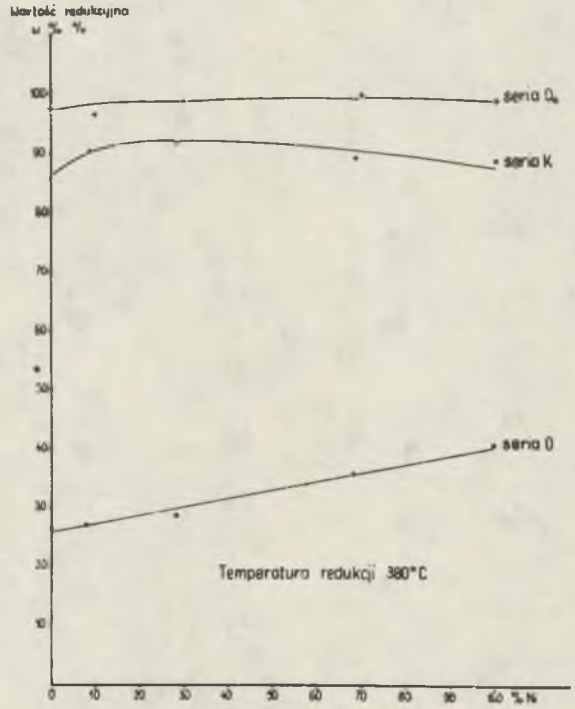
Rys. 19. Rura kontaktowa do badania kinetyki uwodornienia (a) oraz do redukcji próbek przy oznaczaniu wartości redukcyjnej i badań sorpcyjnych (b)



Rys. 20



Rys. 21



Rys. 22

Wartość redukcyjna katalizatorów serii O i K oraz O_o i K_o jako funkcja zawartości Ni. Redukcja w temperaturze 280, 330 i 380°C

Figura "a" przedstawia rurę kontaktową, w której prowadzono redukcję i uwodornienie benzenu. Przepływ wodoru był od góry, podgrzewacz reagentów był umieszczony nad warstwą katalizatora.

Figura "b" przedstawia rurę kontaktową, w której prowadzono redukcję do pomiarów wartości redukcyjnej, chemisorpcji reagentów i powierzchni właściwej. Wodór był tu wprowadzany od dołu, podgrzewacz wodoru był umieszczony pod warstwą katalizatora. Na rurkę 1 nakładano naczyńko od aparatury do oznaczania wartości redukcyjnej (I) i strumień wodoru w czasie redukcji i ostygania pieca wypierał powietrze z naczyńka I.

Po skończonej redukcji obracano rurę o 180°, do naczyńka I nalewano strzykawką lekarską nieco benzenu i wsypywano zredukowany katalizator stukając lekko w korek 2. Na korku była umieszczona siatka miedziana o drobnych oczkach 3, przez co do naczynia I wpadał tylko zredukowany proszek metaliczny a nie pumeks. Katalizator zalany warstwą benzenu w naczyniu I łączono z aparaturą do oznaczania wartości redukcyjnej.

Wykonanie oznaczenia

N_2 wolny od tlenu przepuszczano aż do odparowania całego benzenu z katalizatora, po czym próbówkę I ogrzewano aby usunąć resztki benzenu. Przy pomocy kranu B łączono część II z częścią III i usuwano azotem powietrze z przewodów przy otwartym kranie C, który później zamykano. Przy pomocy naczynia poziomowego IV ustalono początkowy poziom solanki w eudiometrze III, po czym rozpoczynano wkraplanie roztworu kwasu siarkowego do naczynia I, które lekko podgrzewano aby zapoczątkować reakcję. Po rozpuszczeniu całego metalu pozostawiano aparaturę dla wyrównania temperatur i odczytywano ilość zużytego kwasu oraz ilość wydzielonego gazu. Średnica naczynia III była równa średnicy naczynia II.

Roztwór katalizatora z naczyńka I przelewano do zlewki i oznaczano elektrolitycznie sumę (Ni+Co). Wartość redukcyjną obliczono z wzoru:

$$\text{wart. red.} = \frac{p\,(V_g - V_k)\,M_{met}}{760\,RT\,m} \cdot 100\%$$

gdzie:

p = ciśnienie barometryczne,

V_g = zmierzona objętość wydzielonego wodoru odpowiadająca zredukowanej części katalizatora,

V_k = objętość użytego roztworu kwasu,

T = temperatura otoczenia,

m = oznaczona elektrolitycznie zawartość (Ni+Co) w badanej próbce odpowiadająca sumie części zredukowanej i niezredukowanej katalizatora,

M_{met} = ciężar atomowy Ni lub Co.

Dla stwierdzenia czy wydzielony wodór nie zawiera CO_2 z ewentualnych nierozłożonych węglanów zebrany gaz przetłaczano przez absorber ze stężonym KOH i ponownie mierzono objętość. W żadnym wypadku nie stwierdzono w gazie po rozpuszczeniu katalizatorów obecności CO_2.

Wykonano oznaczenia wartości redukcyjnej katalizatorów serii O i K zredukowanych w temp. 280, 330 i 380°C o zawartościach Ni w granicach od 0-100%.molowych. Dla porównania wykonano oznaczenia wartości redukcyjnych seriii O_o i K_o strąconych szczawianem amonu i kwasem szczawiowym ale nie zawierających Mg.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 20-22.

3.3.3. Analiza rentgenowska katalizatorów zredukowanych

Przygotowanie próbek

Próbki do analizy rentgenowskiej redukowano tak samo jak przy oznaczaniu wartości redukcyjnej używając tej samej rury kontaktowej z przepływem wodoru od dołu (rys. 19b). Na rurkę I nakładano małą probówkę, z której wodór w czasie redukcji i ostygania pieca wypierał powietrze. Po ostygnięciu pieca obracano rurę o 180°, do probówki nalewano strzykawką lekarską nieco oleju i wsypywano (właściwie odsiewano) przez

Rentgenogramy katalizatorów zredukowanych serii O i O_o

Fot. 1. Rentgenogram katalizatora serii O o zawartości 0% Ni (100% Co)

Fot. 2. Rentgenogram katalizatora serii O o zawartości 7,5% Ni

Fot. 3. Rentgenogram katalizatora serii O o zawartości 28,4% Ni

Fot. 4. Rentgenogram katalizatora serii O o zawartości 67,6% Ni

Fot. 5. Rentgenogram katalizatora serii O o zawartości 100% Ni

Fot. 6. Rentgenogram katalizatora serii O_o o zawartości 0% Ni (100% Co)

Fot. 7. Rentgenogram katalizatora serii O_o o zawartości 100% Ni (0% Co)

Fot. 8. Rentgenogram MgO

Rentgenogramy katalizatorów zredukowanych serii K i K_o

Fot. 9. Rentgenogram katalizatora serii K o zawartości 0% Ni (100% Co)

Fot. 10. Rentgenogram katalizatora serii K o zawartości 9,3% Ni

Fot. 11. Rentgenogram katalizatora serii K o zawartości 28,8% Ni

Fot. 12. Rentgenogram katalizatora serii K o zawartości 67,8% Ni

Fot. 13. Rentgenogram katalizatora serii K o zawartości 100% Ni

Fot. 14. Rentgenogram katalizatora serii K_o o zawartości 0% Ni (100% Co)

Fot. 15. Rentgenogram katalizatora serii K_o o zawartości 100% Ni (0% Co)

wstrząsanie proszek metaliczny do probówki po czym zatykano szczelnie korkiem drewnianym.

Metody pomiarów

Rentgenogramy katalizatorów zredukowanych otrzymano w komorach typu Debye'a Sherera o średnicy 114,6 mm promieniowaniem filtrowanym anody kobaltowej (CoK_{α}) przy napięciu 45 kv i prądzie anodowym 10 mA. Czas ekspozycji wynosił 6 godz. Preparaty katalizatorów umieszczano w rureczkach z folii polistyrenowej. Rentgenogramy katalizatorów zredukowanych serii O (strąconych szczawianem amonu, oraz serii O_o (nie zawierających magnezu) przedstawiają fotografie od 1-8. Rentgenogramy katalizatorów zredukowanych serii K (strąconych kwasem szczawiowym, oraz niektórych katalizatorów z serii K_o (nie zawierających magnezu, przedstawiają fotografie 9-15.

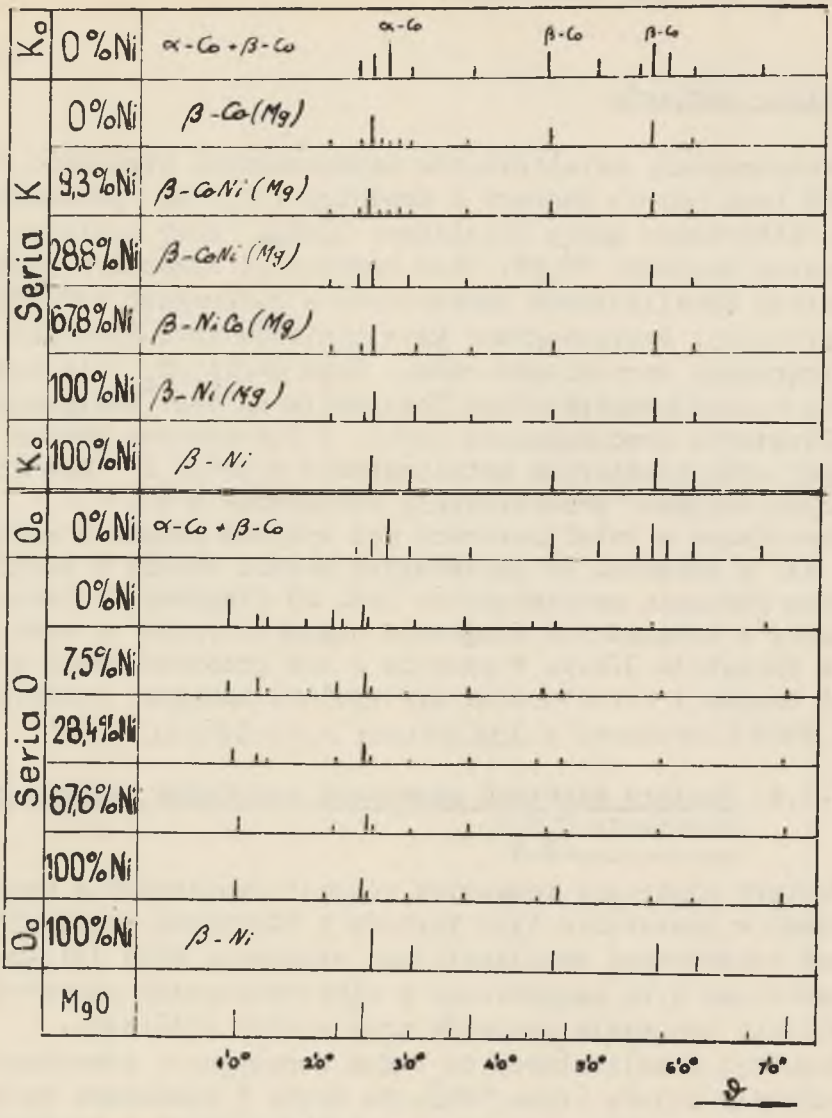
Zachodzące w katalizatorach pod wpływem różnic w zawartości Ni w stosunku do pozostałych metali zmiany w składzie fazowym obrazują zestawione na rys. 23 diagramy liniowe.

Każdy z załączonych diagramów charakteryzują te same dane jak w rozdziale 3.2.5. W oparciu o nie przestudiowano zależności fazowe i strukturalne występujące pomiędzy poszczególnymi katalizatorami a ich solami wyjściowymi.

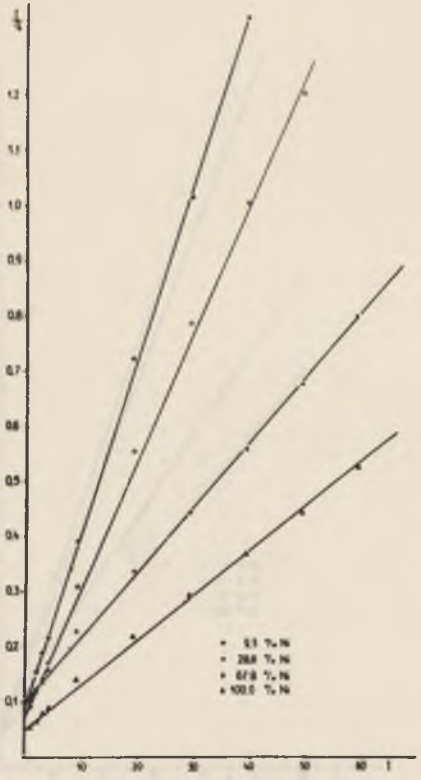
3.3.4. Pomiary kinetyki adsorpcji reagentów reakcji uwodornienia C_6H_6

Pomiary adsorpcji reagentów reakcji uwodornienia benzenu wykonano w aparaturze typu Taylora i Strothera opisanej w pracy nad proszkowymi katalizatorami stopowymi NiCo [9]. Aparatura pomiarowa była zaopatrzona w elektrolityczny manostat umożliwiający wykonanie pomiarów przy stałym ciśnieniu.

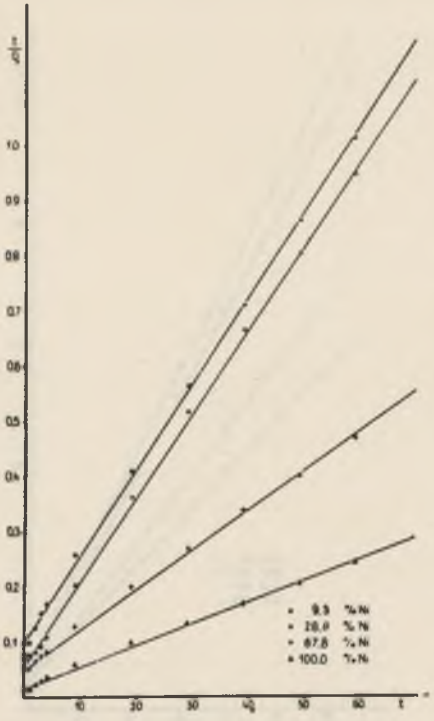
Redukcję katalizatorów do badań sorpcyjnych prowadzono jak w rozdziale 3.3.2. (rys. 10b). Na rurkę 1 nakładano naczyńko adsorpcyjne, z którego wodór w czasie redukcji i ostygania pieca wypierał powietrze. Po ostygnięciu pieca obracano rurę o 180°, do probówki nalewano strzykawką lekarską nieco benzenu, do którego wsypywano w strumieniu wodoru badany katalizator po czym naczyńko zatykano korkiem gumowym. Naczyńko łączono z aparaturą do badań kinetyki chemisorpcji, w której uprzednio wytworzono próżnię rzędu 5.10^{-5} mm Hg.



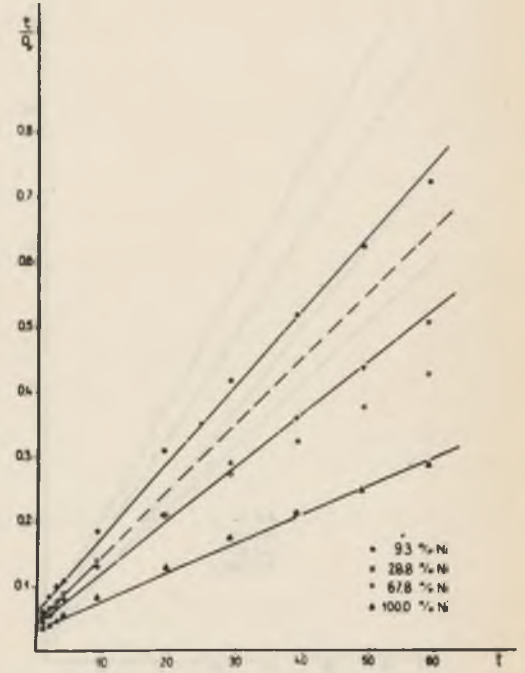
Rys. 23. Diagramy liniowe zredukowanych katalizatorów serii O i K oraz O_o i K_o



Rys. 25

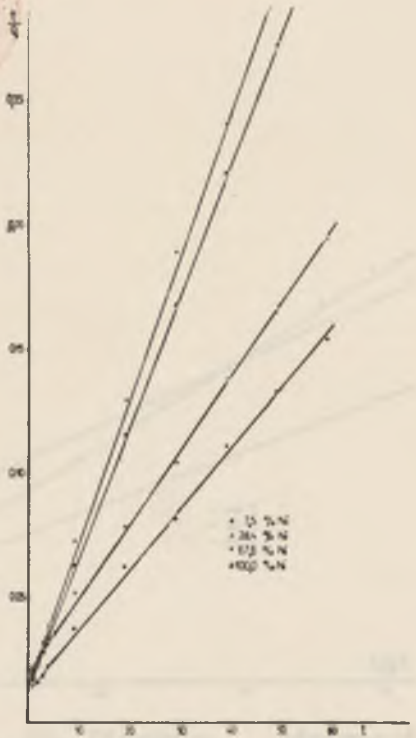


Rys. 26

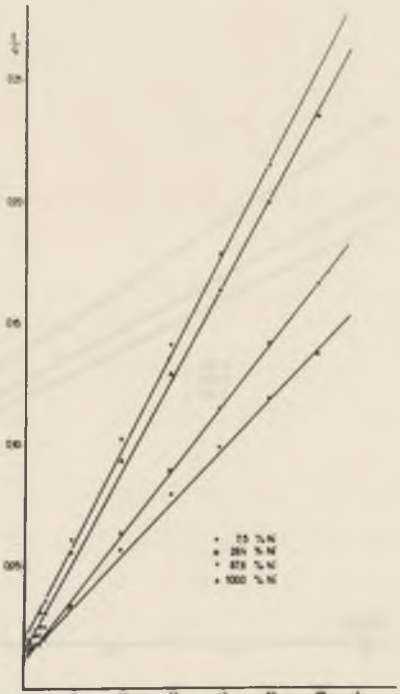


Rys. 27

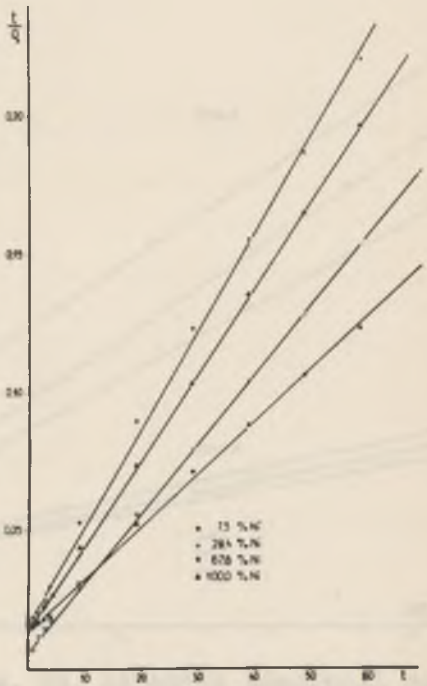
Kinetyka adsorpcji wodoru na katalizatorach serii K w temperaturze 140, 180 i 215 °C



Rys. 28

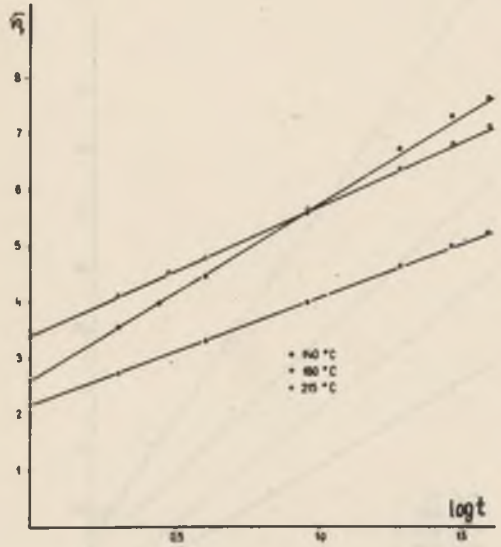


Rys. 29

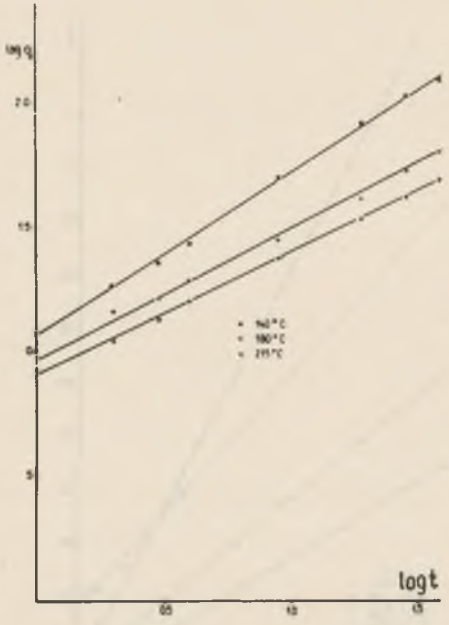


Rys. 30

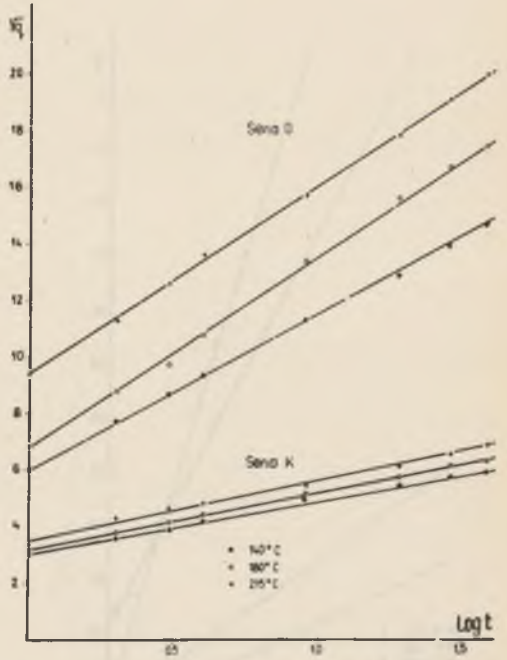
Kinetyka adsorpcji wodoru na katalizatorach serii O w temperaturze 140, 180 i 215 °C



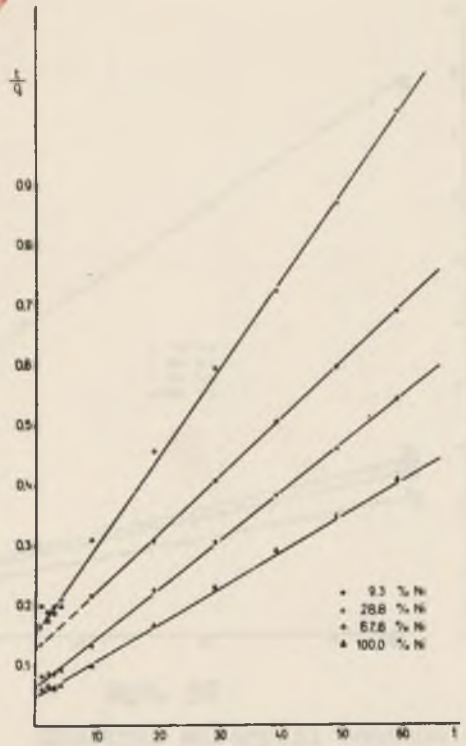
Rys. 35. Kinetyka adsorpcji benzenu na katalizatorze serii O o zawartości 0% Ni



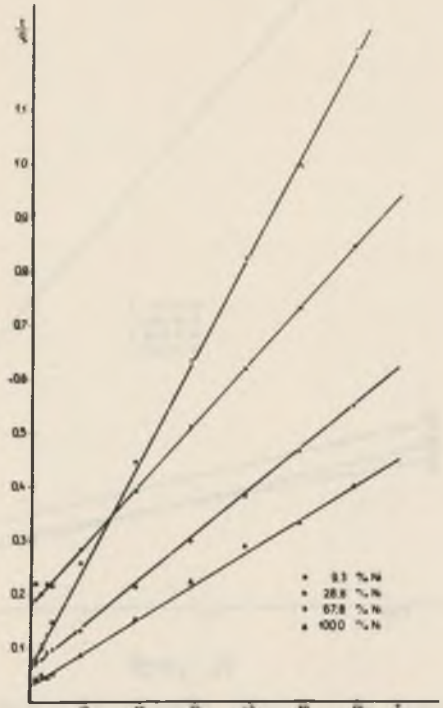
Rys. 31. Kinetyka adsorpcji benzenu na katalizatorze serii K o zawartości 0% Ni



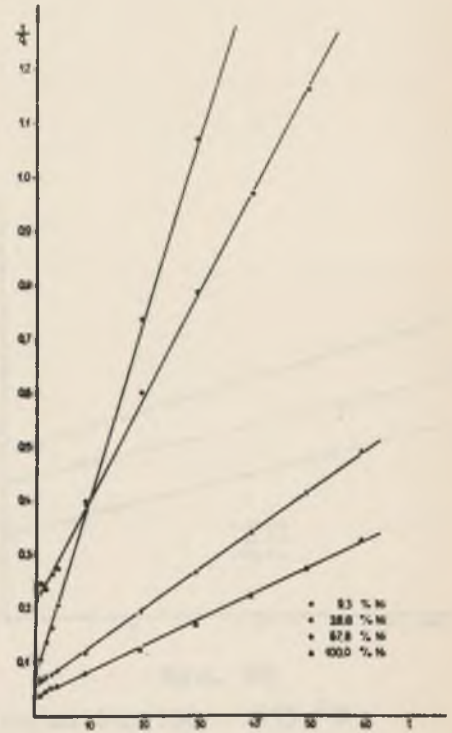
Rys. 24. Kinetyka adsorpcji wodoru na katalizatorach serii O i K o zawartości 0% Ni



Rys. 32

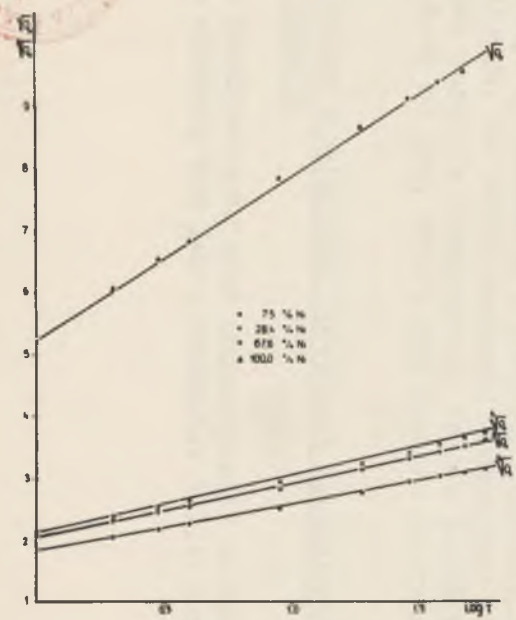


Rys. 33

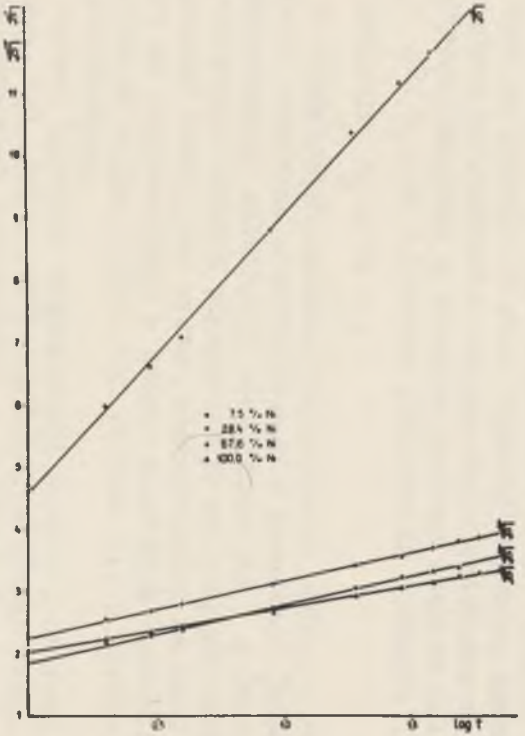


Rys. 34

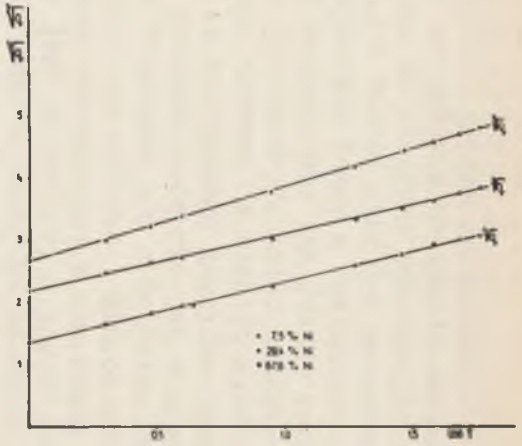
Kinetyka adsorpcji benzenu na katalizatorach serii K w temperaturze 140 i 215 °C



Rys. 36



Rys. 37



Rys. 38

Kinetyka adsorpcji benzenu na katalizatorach serii O w temperaturze 140,180 215 °C

Odgazowanie wszystkich próbek prowadzono w temp. redukcji katalizatorów (330°C) aż próżnia osiągnęła wartość 5.10^{-5}mmHg, po czym zmieniano piec. Na naczyńko adsorpcyjne nakładano inny piec ogrzany do temp., w której miał być wykonany pomiar adsorpcji, W piecu utrzymywano temp. z dokładnością $\pm$ 0,5°.

Wodór do adsorpcji oczyszczano tak jak do redukcji katalizatorów i wprowadzano do aparatury przez zamknięcie rtęciowe. Benzen ten sam, którego używano do reakcji uwodornienia wprowadzano do aparatury ze specjalnego naczyńka dozującego.

Wszystkie pomiary wykonano podobnie jak w pracy nad proszkowymi katalizatorami stopowymi pod ciśnieniem 25 mm Hg.Pierwszego odczytu dokonywano po upływie 1 min.od przekręcenia kranu łączącego naczyńko adsorpcyjne z aparaturą pomiarową. Natychmiastowy pomiar jest niemożliwy z powodu zakłóceń towarzyszących wpuszczaniu gazu do naczyńka adsorpcyjnego oraz nieustalenia pracy manostatu. Ostatniego odczytu dokonywano na ogół po upływie 60 min. Rogiński w swojej monografii [5] stwierdza na podstawie analizy wielu doświadczeń, że między pierwszym odczytem a ostatnim powinna istnieć zależność $t_2 > 40\ t_1$, co w wypadku niniejszych pomiarów jest spełnione ponieważ $t_2 = 60\ t_1$,

Po skończonym pomiarze rozpuszczano próbkę w kwasie siarkowym i oznaczano elektrolitycznie zawartość (Ni+Co). Ilość zaadsorbowanej substancji przeliczano na 1 g (Ni+Co). Próbki po adsorpcji benzenu odgazowano przed rozpuszczeniem w podwyższonej temp., aby usunąć zaadsorbowany na nich benzen, który po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym rozkładał się z wydzieleniem węgla. Węgiel ten osadzał się w czasie elektrolizy na elektrodzie,

Pomiary kinetyki chemisorpcji wodoru i benzenu prowadzono w temp. 140, 180 i 215°C, na katalizatorach serii O i K. Próby adsorpcji cykloheksanu w podanych temperaturach dały wyniki negatywne. Po przeprowadzeniu anamorfozy otrzymanych danych wyniki pomiarów chemisorpcji wodoru przedstawiono w formie prostych na rys. 24-30, zaś benzenu na rys. 31-38.

3.3.5. Pomiary powierzchni właściwej katalizatorów zredukowanych

Redukcja katalizatorów oraz przysypywanie do naczyńka adsorpcyjnego odbywały się jak w rozdziale 3.3.4. Oznaczenie po-

wierzchni właściwej przeprowadzono w aparaturze próżniowej metodą BET stosując jako adsorptyw chlorek etylu.

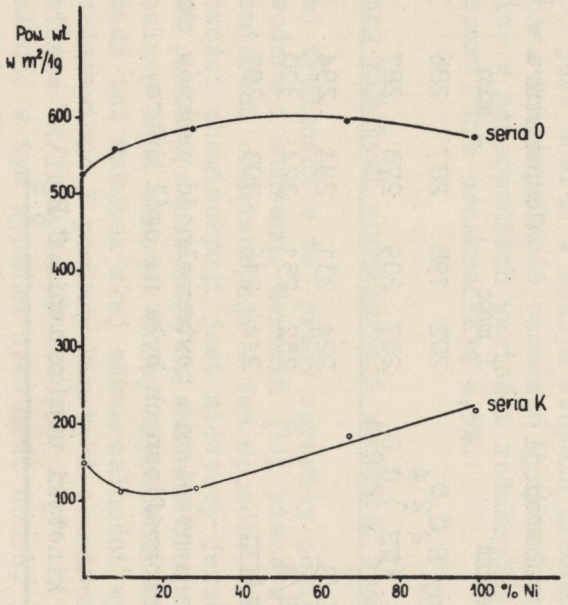
Jak wynika z literatury [30] najwłaściwszym adsorptywem dla oznaczania powierzchni właściwej metali są gazy szlachetne, wymagają one jednak chłodzenia do temp. ciekłego azotu, którego zaopatrzenie uczelni nie było w stanie regularnie dostarczać. Jak wynika jednak z cytowanej wyżej pracy, dobre wyniki uzyskuje się stosując jako adsorptyw do metali lekkie węglowodory nasycone. Rienäcker [22] stosował do oznaczania powierzchni właściwej katalizatorów otrzymanych z mieszanych mrówczanów NiMg butan w temp. 0°C lub chlorowcopochodne, dlatego do adsorpcji użyto chlorku etylu. Wykonano również kilka oznaczeń powierzchni właściwej metodą BET stosując jako adsorptyw CO_2. Jeżeli na przykład dla katalizatora serii O o zawartości 28,8% niklu otrzymano jako średnią z trzech oznaczeń 587 m^2/g to z oznaczenia CO2 otrzymano wynik 626 m^2/g. Różnica w oznaczeniach w ilości 6,7% mieści się zupełnie dobrze w dokładności metody BET.

Redukcję i przesypywanie próbek katalizatorów zredukowanych do oznaczeń powierzchni właściwej wykonywano jak w rozdziale 3.3.4. Odgazowanie wszystkich próbek prowadzono w temp. redukcji katalizatorów (330°C) aż próżnia osiągnęła wartość 1.10^{-4} mm Hg. Do adsorpcji używano chlorku etylu "do celów lekarskich". Temperatura pomiaru wynosiła 0°C (mieszanina wody z lodem). W tych warunkach zmierzona przy pomocy rurki wypełnionej chlorkiem etylu prężność jego pary nasyconej wynosiła 467 mm Hg. Równowaga adsorpcyjna ustalała się przez 30 min., odczytów dokonywano przy pomocy katetometru.

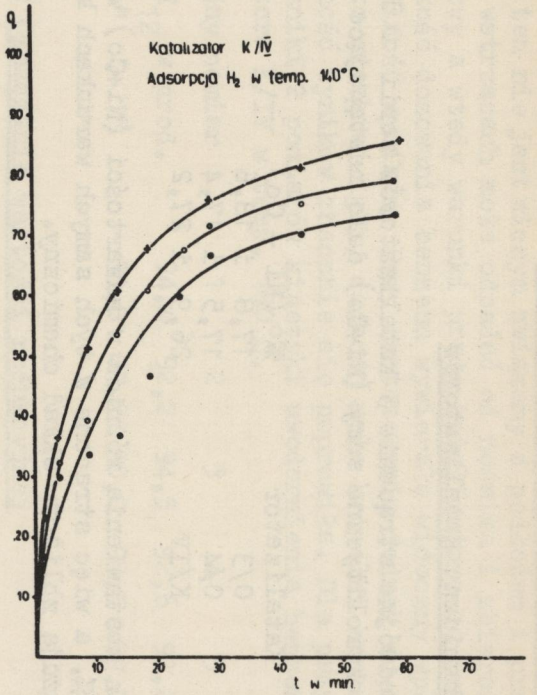
Po skończonym pomiarze powierzchni właściwej próbkę rozpuszczano w kwasie siarkowym i oznaczano elektrolitycznie sumę (Ni+Co). Wielkość powierzchni właściwej wszystkich próbek przeliczono na 1 g (Ni+Co) w katalizatorze.

Wyniki pomiarów oznaczenia powierzchni właściwej katalizatorów serii O i K (strąconych szczawianem amonu i kwasem szczawiowym) przedstawiono na rys. 39.

Dla porównania dokonano oznaczenia powierzchni właściwej zredukowanych katalizatorów serii K (strąconych kwasem szczawiowym niezawierających magnezu) o zawartości O i 100% Ni, otrzymano wyniki odpowiednio 14,0, 18,9 m^2/g. Dla katalizatora Ni otrzymanego przez rozkład mrówczanu Ni Rienäcker [22] otrzymał wartość 7,5 m^2/g.



Rys. 39. Powierzchnia właściwa zredukowanych katalizatorów serii O i K jako funkcja zawartości Ni



Rys. 40. Powtarzalność wyników pomiarów adsorpcji wodoru na katalizatorze serii K w temp. 140°C

3.3.6. Powtarzalność wyników pomiarów

a) Skład chemiczny katalizatorów

Wykonano podwójne strącenie 3 katalizatorów serii O i K. Oznaczenie elektrolityczne sumy (Ni+Co) dało następujące wyniki:

Katalizator	% (Ni + Co)
O/3	17,8 i 18,6
O/4	17,5 i 17,4
K/IV	26,9 i 27,2

Jak widać z zestawienia różnica w zawartości (Ni+Co) wynosi od 0,6 do 4,5%, a więc strącone w tych samych warunkach katalizatory wykazują zbliżony skład chemiczny.

b) Analiza termograficzna

Na podstawie wykresów 3-10 odczytano temperatury odpowiednich ekstremów i zestawiono w tablicy.

Rozkład term. substancji	Temperatura w °C					
Kolejne ekstremum	I max		I min		II max	
MgC_2O_4 strącony $H_2C_2O_4$	202	198	287	286	312	314
MgC_2O_4 " $(NH_4)_2C_2O_4$	207	209	278	287	-	-
Katalizator O/3	224	231	294	294	393	386
Katalizator O/4	252	251	324	320	401	405
" K/III	214	216	303	307	353	358

Jak widać z zestawienia powtarzalność punktów ekstremalnych z pomiarów termograficznych była na ogół dobra.

c) Pomiary kinetyki uwodornienia C_6H_6

Powtarzalność tych pomiarów była nieco gorsza niż pomiarów termograficznych i w dużym stopniu zależna od równomierności

pokrycia pumeksu szklanego warstwą metalicznego proszku. Proszek ten nie jest niczym związany z podłożem i przy przypadkowych wstrząsach może odpadać od nośnika i zbierać się na dole warstwy a wtedy warunki pracy katalizatora są inne. Również szybkość dozowania benzenu wywierała widoczny wpływ na powtarzalność wyników. Przy zastosowaniu jednak do dozowania bardzo cienkiej igły, dającej małe kropelki benzenu powtarzalność wyników znacznie się poprawiła. Dla przykładu podaję wyniki 2 pomiarów kinetyki uwodornienia benzenu dla katalizatora K/IV w temp. 180°C.

Kolejny pomiar	1	2	3	4	5	6	7
% C_6H_{12} w prod.	94,4	92,2	94,5	92,6	93,2	92,2	92,2
" "	93,8	87,2	90,0	90,5	89,0	90,3	88,7

d) Oznaczanie wartości redukcyjnej

Dla każdego katalizatora wykonano 2 oznaczenia wartości redukcyjnej proszku metalicznego pochodzącego z tej samej produkcji. W niektórych oznaczeniach były pewne różnice, których przyczyną było niezbyt dokładne wymieszanie próbek, warstwa katalizatora jest bowiem w różnym stopniu zredukowana na górze i na dole. Powtarzalność oznaczeń wynika z wykresów 26 i 27. Różnice w oznaczeniach wartości redukcyjnej z różnych redukcji (szarż) nie przekraczają 6,5%.

e) Pomiary kinetyki chemisorpcji wodoru i benzenu

Najwięcej trudności w tej pracy sprawiły pomiary kinetyki adsorpcji wodoru i benzenu. Germain [31] pisze w swojej monografii o pomiarach chemisorpcji w ten sposób: "Dokładnych danych o szybkości chemisorpcji jest niestety jeszcze bardzo mało, ponieważ pomiary napotykają na znaczne trudności natury eksperymentalnej bądź wskutek dużej szybkości lub powolności zjawiska, bądź też wskutek złej odtwarzalności wyników". Na rys. 40 przedstawiono 3 pomiary kinetyki chemisorpcji wodoru na katalizatorze K/IV w temp. 140°C.

Powtarzalność w tym wypadku była dość dobra, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że dla pomiarów powierzchni właściwej met. BET przyjmuje się dokładność pomiarów rzędu 15% [31]. Przyczyną

złej powtarzalności pomiarów kinetyki adsorpcji jest możliwość częściowego utlenienia katalizatorów, które wykazywały własności piroforyczne, przy przenoszeniu próbki z rury kontaktowej do aparatury adsorpcyjnej.

Nie jest również wykluczone, że praca manostatu elektrolitycznego ze względu na duży pobór prądu i zanieczyszczanie styków z rtęcią nie jest zadowalająca, dlatego obecnie zastępuje się w aparaturach do pomiarów kinetyki elektrolityczne manostaty, manostatami elektronowymi o minimalnym poborze prądu.

Błąd względny pomiarów kinetyki chemisorpcji

$$\gamma = \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta T}{T} = \frac{0,1}{7} + \frac{0,5}{25} + \frac{0,1}{293} = 0,0143 + 0,200 + 0,003 =$$

$$= 0,0346$$

$$\gamma = 3,5\%$$

f) Oznaczenie powierzchni właściwej

Powtarzalność wyników oznaczeń powierzchni właściwej katalizatorów zredukowanych była lepsza niż oczekiwano, a punkty pomiarowe układały się dobrze na linii prostej. Dla przykładu podaję kilka oznaczeń powierzchni dla różnych katalizatorów serii O i K:

Katalizator	Powierzchnia właść. w m^2/g			
O/1	533	522		521
O/3	555	597	dla C_2H_5Cl	626 dla CO_2
O/4	590	606		
O/5	570	538		
K/I	140,5	157,0		153,2
K/III	115,0	117,0		
MgO z rozkładu MgC_2O_4 (str. $H_2C_2O_4$)	41,0	48,8		45,7

Próbki do oznaczeń powierzchni właściwej katalizatorów zredukowanych były tak samo narażone na utlenienie przy operacjach związanych z przenoszeniem ich z rury kontaktowej do aparatury adsorpcyjnej jak próbki do oznaczeń chemisorpcji wodoru i benzenu. Mimo to powtarzalność wyników pomiarów powierzchni właściwej była znacznie lepsza niż dla pomiarów chemisorpcji. Wydaje się, że przyczyną tego jest fakt, że przy oznaczaniu powierzchni są zaangażowane siły Van der Waalsa, które nie ulegają większym zmianom, jeżeli powierzchnia katalizatora nieznacznie się utleni. W wypadku chemisorpcji nie jest obojętne czy powierzchnia jest czysta, czy nawet w nieznacznym stopniu utleniona.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

4.1. Własności chemiczne surowych katalizatorów

Z analizy chemicznej (tab. 2 i 3) wynika, że tylko katalizatory nie zawierające magnezu (serii O_o i K_o) wykazują skład chemiczny stały niezależny od zawartości Ni jak również od metody strącania. Zawartość (Ni+Co) jest zgodna z wartością obliczoną z danych tablicowych dla dwuwodnych szczawianów Ni i Co, która wynosi 32,2%.

Po wprowadzeniu magnezu skład katalizatorów zmienia się zarówno ze zmianą zawartości Ni jak również zależy od metody strącania (szczawianem amonu czy kwasem szczawiowym). Tylko katalizatory surowe strącone szczawianem amonu w ośrodku słabo kwaśnym mają skład zbliżony do zamierzonego (50% mol Mg). Katalizatory serii K strącone kwasem szczawiowym w ośrodku silnie kwaśnym wykazują znacznie mniejszą zawartość magnezu natomiast większą (Ni+Co). Pozostaje to w związku z większą rozpuszczalnością poszczególnych szczawianów Ni i Co jak również z większą rozpuszczalnością szczawianu magnezu nie tylko w kwasach lecz także w wodzie.

Z większą zawartością magnezu wiąże się również mniejszy ciężar nasypowy katalizatorów surowych strąconych szczawianem amonu (serii O). Natomiast porowatość względna jest większa u katalizatorów surowych serii K, które wykazują lepszy stopień krystaliczności i mniejsze krystality niż katalizatory surowe serii O.

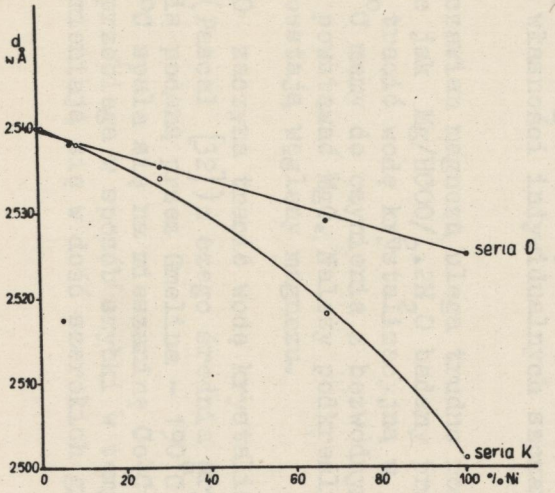
4.1.1. Struktura krystaliczna surowych katalizatorów

Wszystkie szczawiany mieszane zawierające magnez (sole serii O i K) jak również szczawiany mieszane nie zawierające magnezu (sole serii O_p i K_p) tworzą układy jednofazowe. Nie obserwuje się u nich obecności innej fazy krystalicznej poza solą mieszaną. Charakter siatki krystalicznej katalizatorów serii K nie różni się od cech jakie posiada czysty szczawian niklu względnie kobaltu. Katalizatory surowe serii O zawierające znacznie więcej magnezu, który narzuca swój typ siatki, charakteryzują się typem siatki zbliżonym do szczawianu magnezu.

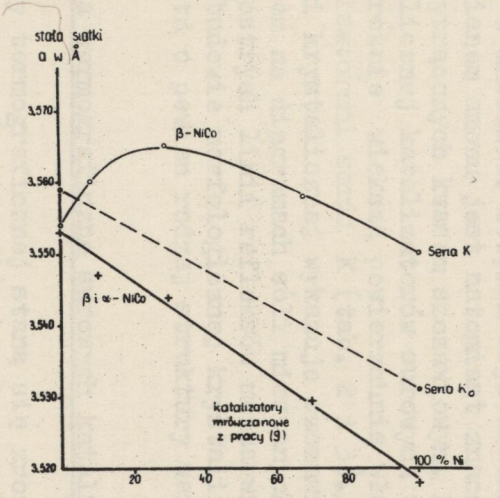
Brak danych literaturowych co do wielkości stałych siatki krystalicznej oraz jej typu dla poszczególnych szczawianów nie pozwala na bliższą interpretację zmian obrazu interferencyjnego próbek w zależności od ich składu chemicznego. Odnosi się to przede wszystkim do selektywnych zmian w położeniach niektórych interferencji. Z przebiegu tych zmian wynika, że tylko niektóre interferencje doznają zmian pod wpływem składu chemicznego. Takim zmianom położenia linii interferencyjnej odpowiada z kolei zmiana w odstępie określonej płaszczyzny sieciowej. Ze wzrostem zawartości Ni następuje stopniowo przebiegające zmniejszanie się ich odstępów (d w Å). Zależność tą przedstawiono dla serii O i K na rys.41.

Dla serii O otrzymujemy prostą podczas gdy dla serii K spadek odległości płaszczyzn sieciowych jest znacznie większy. Pochodzi to stąd, że przy małej zawartości Mg w tych katalizatorach o zmniejszaniu wartości (d) decyduje mniejszy promień jonowy Ni (0,76 Å). Również procentowy przyrost zawartości Mg przy przejściu od 0-100% Ni jest w tych katalizatorach znacznie większy (71%), co w sumie z poprzednim czynnikiem powoduje bardzo duże zmniejszenie wartości d. Dla katalizatorów serii O o dwukrotnie większej zawartości Mg, którego promień jonowy jest większy (0,78 Å) spadek odległości płaszczyzn sieciowych jest mniejszy tym bardziej, że odpowiedni wzrost ilości magnezu wynosi tylko 15%.

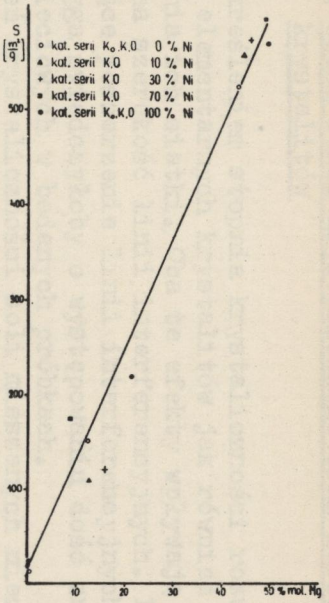
Porównując ze sobą rentgenogramy katalizatorów serii K i O obserwuje się wyraźny wpływ warunków wytrącania na zmiany w odległościach płaszczyzn sieciowych (rys. 41). Zmiany te nie dotyczą jednak charakteru siatki krystalicznej.



Rys. 41. Stała sieciowa katalizatorów surowych serii O i K jako funkcja zawartości Ni



Rys. 42. Stała sieciowa katalizatorów zredukowanych serii K jako funkcja zawartości Ni



Rys. 43. Powierzchnia właściwa katalizatorów zredukowanych jako funkcja zawartości Mg

4.1.2. Ocena stanu krystalicznego oraz morfologicznego krystalitów

Pod określeniem stopnia krystaliczności rozumiemy zarówno wielkość elementarnych krystalitów jak również stopień uporządkowania ich siatki. Oba te efekty wpływają zwykle równocześnie na szerokość linii interferencyjnych. Bardzo silnie wzrastające poszerzenie linii interferencyjnych ze wzrostem kąta Bragga świadczyłoby o występowaniu dość znacznych zaburzeń sieciowych w badanych próbkach.

Stopień krystaliczności soli mieszanych nieznacznie rośnie z zawartością Ni w układzie. Stopień krystaliczności soli wytrąconych szczawianem amonu jest natomiast znacznie gorszy aniżeli próbek wytrąconych kwasem szczawiowym. Duże zaburzenia sieci krystalicznej katalizatorów surowych tej serii (O) wiążą się z dwukrotnie większą powierzchnią właściwą w porównaniu z katalizatorami serii K (tab. 2 i 3). Najmniejsze zaburzenia siatki krystalicznej wykazuje szczawian magnezu.

Z występowaniem na diagramach soli mieszanych obok poszerzonych również ostrych linii refleksów można wnioskować o anizometrycznej budowie morfologicznej krystalitów. Prawdopodobnie chodzi tu o pewien rodzaj struktury warstwowej.

4.1.3. Analiza termograficzna surowych katalizatorów

Wyniki analizy termograficznej staną się zrozumiałe, jeżeli rozpatrzy się własności indywidualnych szczawianów Mg, Co, Ni.

1. 2-wodny szczawian magnezu ulega trudno rozkładowi termicznemu podobnie jak $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ badany przez Rienäckera [22]. Zaczyna on tracić wodę krystalizacyjną w 176°C [28], w zakresie 233-397°C mamy do czynienia z bezwodnym MgC_2O_4. Około 480°C zaczyna powstawać MgO. Należy podkreślić, że przy kalcynacji nie powstają węglany magnezu.

2. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ zaczyna tracić wodę krystalizacyjną w temp. od 150 do 220°C (Pascal [32]) z czego średnia arytmetyczna jest zgodna z wartością podaną przez Gmelina - 190°C [33]. Ogrzany do temp. 250-270°C spala się na mieszaninę $Co+Co_3O_4$. Według Pascala rozkład przebiega w sposób szybki w temp. 300-400°C. Temperatury te zmieniają się w dość szerokich granicach w za-

leżności od sposobu prowadzenia rozkładu, rodzaju i składu atmosfery gazowej nad próbką itd.

3. Ullmann [34] podaje dla $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, że traci on wodę po ogrzaniu do 150°C a w temp. 200-250°C rozkłada się z wytworzeniem Ni lub NiO. W porównaniu z poprzednimi solami literatura dla szczawianu magnezu jest najuboższa.

Z porównania danych literaturowych z otrzymanymi termogramami wynika, że pierwszy endotermiczny efekt cieplny u katalizatorów wszystkich serii odpowiada odwodnieniu dwuwodnych szczawianów mieszanych, zaś następny egzotermiczny efekt cieplny odpowiada spalaniu bezwodnego szczawianu na tlenki [34]. U katalizatorów nie zawierających magnezu serii O_o i K_o (rys. 7-9) obserwujemy poza tym wyraźnie występujące efekty cieplne - endotermiczny i egzotermiczny - które odpowiadają prawdopodobnie reakcji powstałych tlenków metali z CO względnie tlenem powietrza. Jak wynika z literatury [32] efekty te są bardziej prawdopodobne przy rozkładzie Co C_2O_4, gdzie obok kobaltu metalicznego powstaje CoO i Co_3O_4 niż u Ni, stąd większe wartości tych efektów cieplnych u Co_3O_4 i 10% Ni (rys. 7, 8) niż u 100% Ni (rys. 9). Drugi egzotermiczny efekt cieplny jest u wszystkich katalizatorów serii O_o i K_o jednakowy. Zjawisko to jest trudne do uzasadnienia.

U katalizatorów serii O i K zawierających magnez obserwujemy głównie dwa pierwsze efekty cieplne, odwodnienie i rozkład bezwodnych szczawianów. Dalsze efekty cieplne są albo słabo zaznaczone, lub przesunięte do wyższych temperatur.

Temperatury efektów cieplnych serii K_o (nie zawierającej magnezu) oraz K (zawierającej mało magnezu) są zbliżone, natomiast dwukrotnie większa ilość Mg w katalizatorach serii O powoduje większe różnice temperatur poszczególnych efektów cieplnych.

Temperatury rozkładu katalizatorów serii O i K są niższe od temperatur rozkładu czystego MgC_2O_4, która wynosi od 400-480°C. Wynika z tego, że w obecności szczawianów Ni i Co rozkład Mg C_2O_4 do tlenku przebiega w temp. niższych co jest jednym z wielu przykładów katalizy w układach: reagenty f.stała /katalizator faza stała . To samo zjawisko przy rozkładzie mrówczanów mieszanych NiMg stwierdził Rienäcker [22].

Drugim czynnikiem, który powoduje zmiany w temperaturach obydwu efektów cieplnych jest zawartość Ni w katalizatorach surowych. Ze wzrostem % wartości Ni zawartość (Ni+Co) w ka-

talizatorach obydwu serii maleje (tab. 2, 3) natomiast % molowy Mg rośnie. W związku z tym, że szczawian magnezu rozkłada się trudno [32] temperatura odwodnienia jak i rozkładu jest tym wyższa im większa jest zawartość Ni w katalizatorach surowych. Stanowi to pewnego rodzaju paradoks, ponieważ jak wynika z literatury $NiC_2O_4 2H_2O$ traci wodę i rozkłada się w stosunkowo niskich w porównaniu z $CoC_2H_4 2H_2O$ i $MgC_2O_4 2H_2O$ temperaturach.

Fakt ten potwierdza stopniowe zmniejszanie się efektu cieplnego rozkładu bezwodnych szczawianów mieszanych Ni i Co przeliczonego na 1 g katalizatora serii O i K (liczby w nawiasach tab. 4 str. 20). Dla katalizatorów tych serii o zawartości 100% Ni stosunek Mg do (Ni+Co) jest największy, stąd najwyższe temperatury odwodnienia i rozkładu i małe efekty cieplne.

U katalizatorów serii O_o i K_o nie zawierających Mg występują również zjawiska podwyższania temperatury ekstremów ze wzrostem ilości Ni. Efekt cieplny rozkładu szczawianów mieszanych serii O_o i K_o jest inny niż dla katalizatorów serii O i K, bo najpierw rośnie a później dopiero maleje. W związku z tym przyczyna wspomnianych faktów musi leżeć gdzie indziej dla serii O_o i K_o nie zawierającej magnezu.

Wydaje się, że dane literaturowe odnośnie temperatury odwodnienia i rozkładu szczawianu niklu nie są ścisłe. Przypuszczenie to jest tym bardziej uzasadnione, że istnieją duże rozbieżności między danymi odnośnie szczawianu magnezu, między Pascalem [32] a Gmelinem [39].

Z termogramów rozkładu szczawianów magnezu strąconych kwasem szczawiowym (1) i szczawianem amonu (2) wynika, że ich temperatury rozkładu jak również efekty cieplne rozkładu są zbliżone. Różnią się one natomiast wielkością efektu cieplnego odwodnienia co odbija się na wielkości powierzchni właściwej. Poszczególne szczawiany Mg wymieszano z pumeksem i rozkładano w strumieniu wodoru przez 2 godz. (tak jak w czasie redukcji katalizatorów), po czym odsiano otrzymany produkt rozkładu MgC_2O_4 i oznaczono jego powierzchnię właściwą.

	efekt cieplny odwodnienia	powierzchnia w m^2/g	połówkowa szerokość refleksów w mm
Otrzymano:			
dla (1)	181	47,3	3,5 (większe krystality)
dla (2)	128	131,5	6,0 (mniejsze ")

Z zestawienia wynika, że u preparatu strąconego szczawianem amonu efekt cieplny odwodnienia jest mniejszy i dlatego wzrost powierzchni następuje w wyniku łatwiejszego usuwania wody związanej chemicznie oraz mniejszych rozmiarów krystalitów. Należy również uwzględnić trudności usuwania wody mikrokapilarnej ze zmniejszeniem rozmiaru krystalitów.

4.2. Własności zredukowanych katalizatorów

4.2.1. Wartość redukcyjna

Redukcja katalizatorów szczawianowych nie zawierających Mg jest praktycznie biorąc zupełna pomijając czysty szczawian kobaltu w temp. 280°C (rys. 20). Podobne wyniki otrzymano w pracach nad katalizatorami mrówczanowymi [9, 10, 11].

Wprowadzenie magnezu do katalizatorów NiCo powoduje zmniejszenie stopnia redukcji i to tym bardziej im więcej magnezu zawiera preparat. Zjawisko to jest znane w preparatyce katalizatorów [31], że nie redukujący się tlenek metalu zmniejsza szybkość redukcji metalu redukującego się.

Stopień redukcji katalizatorów serii K z podwyższeniem temp. rośnie po czym utrzymuje się na stałym poziomie (rys. 21, 22). Natomiast dla katalizatorów zawierających Ni serii O o większej zawartości Mg mamy większą wartość redukcyjną w temp. 380°C niż w 330°C (rys. 21, 22). W tych samych warunkach katalizator Co/MgO wykazuje przyrost stopnia redukcji ze wzrostem temp. redukcji.

O trudności redukcji tych katalizatorów wspomniano już przy omawianiu surowych katalizatorów Co/MgO. Przy ich rozkładzie termicznym powstaje roztwór stały CoO-MgO, który redukuje się bardzo trudno do Co (CoO-MgO), stąd niska wartość redukcyjna preparatów o dużej zawartości kobaltu [24].

Zmniejszenie wartości redukcyjnej katalizatorów zawierających Ni serii O w temp. 380° w porównaniu z 330°C wiąże się niewątpliwie z dużą zawartością Mg i jest prawdopodobnie wynikiem częściowej redukcji MgO do Mg a powstały Mg tworzy ze zredukowanym Ni stop osłaniający ziarna katalizatora przed dostępem wodoru. Być może, że od tego roztworu pochodzą niezidentyfikowane linie interferencyjne jakie wykazuje analiza rentgenowska. Analogiczne zjawisko opisuje Romanowski [24] w odniesieniu do układu Ni/ZnO. Zredukowany Zn

tworzy z Ni roztwory stałe α-Ni-Zn oraz β-Ni-Zn. Zn jest co prawda bardziej elektrododatni ale też opisane zjawisko zachodzi już w temp. 300°C.

4.2.2. Analiza rentgenowska katalizatorów zredukowanych

Wielofazowość, duży stopień dyspersji oraz silne zdefektowanie siatki występujące w układach krystalicznych katalizatorów zredukowanych zawierających oprócz Ni i Co również Mg stawiają zasadnicze trudności dla jednoznacznej interpretacji otrzymanych rentgenogramów. Dotyczy to zarówno indentyfikacji jak również pomiarów stałych sieciowych. W przeciwieństwie do katalizatorów surowych, katalizatory zredukowane tworzą układy wielofazowe. Dotyczy to przede wszystkim katalizatorów serii O i K o dużej zawartości kobaltu, w których występuje zarówno °α jak i β kobalt.

Jedynie tylko w przypadku katalizatorów należących do serii K udało się jednoznacznie zidentyfikować obecność w nich fazy krystalicznej β-NiCo(Mg), nie znaleziono w nich natomiast α-Co, czym różnią się od katalizatorów proszkowych badanych w poprzednich pracach [9, 10, 11].

Niezależnie od tego stwierdzono występowanie szeregu niezidentyfikowanych linii interferencyjnych. W oparciu o wskaźniki płaszczyzn sieciowych (220 i II3) wyznaczono posługując się równaniem kwadratowym układu regularnego stałe sieciowe (a w Å) dla kryształów mieszanych poszczególnych katalizatorów Ni i Co. Wyniki te przedstawiono w tab. 5.

Tablica 5

Oznaczenie katalizatora	K_o/I	K/I	K/II	K/III	K/IV	K/V	K_o/V
% Ni w kat.(mol)	0	0	9,3	28,8	67,8	100	100
stała a w Å	3,559	3,554	3,560	3,565	3,558	3,550	3,531

Z tablicy widać małą wartość stałej sieciowej K_o/V w porównaniu ze stosunkowo dużą wartością K/V. Znajduje to wyraz zarówno w adsorpcji wodoru jak i wydajności reakcji katalitycznej. Wartości stałych sieciowych naniesione na wykres jako funkcja molowej zawartości Ni dały krzywą przedstawioną na rys. 42.

Krzywa ta posiada maksimum przy 30% Ni, co wiąże się z ekstremum na krzywych adsorpcji benzenu w zależności od zawartości Ni. Na rys. 42 umieszczono dla porównania zależność stałej sieciowej a = f(% Ni) dla mrówczanowych katalizatorów z prac [9, 10, 11].

W obu seriach katalizatorów zredukowanych stwierdzono obecność fazy krystalicznej MgO, przy czym seria O ma go znacznie więcej, aniżeli seria K co pokrywa się z wynikami analizy chemicznej. Potwierdza to wniosek z analizy termograficznej (str. 28) że Ni i Co katalizują rozkład szczawianu magnezu w temp. znacznie niższych od jego temp. rozkładu w stanie czystym. Zaobserwowano również, że stała siatki krystalicznej MgO zależy od stosunku ilościowego pozostałych metali w układzie. Świadczy o tym stopniowe przesuwanie się linii interferencyjnych MgO ze zmianą zawartości Ni. Z rentgenogramów widać również wpływ obecności Mg na szerokość linii interferencyjnych niektórych faz krystalicznych. Stwierdzono przy,tym, że z podwyższeniem zawartości Mg w układzie katalizatora wzrasta efekt rozmycia linii co wskazuje na wzrost stopnia dyspersji względnie zaburzeń sieciowych. Pociąga to za sobą znaczny wzrost powierzchni właściwej katalizatorów serii O w porównaniu z katalizatorami serii K o mniejszym stopniu rozmycia linii.

Pomiędzy charakterem fazowym obu serii soli mieszanych a produktami ich redukcji istnieje wyraźna zależność. O ile bowiem sole mieszane serii K charakteryzuje typ struktury odpowiadający czystym szczawianom niklu względnie kobaltu (a nie magnezu) o tyle również otrzymane z nich drogą redukcji katalizatory wykazują siatkę krystaliczną typową dla obu tych metali β -Ni względnie β -Co. Odpowiada ona układowi regularnemu, podczas gdy Mg krystalizuje w układzie heksagonalnym A3.

Inaczej przedstawiają się te zależności w przypadku soli mieszanych serii O, gdzie w wyniku znacznie wyższej zawartości Mg komórka sieciowa soli mieszanej narzucona zostaje przez strukturę czystego szczawianu magnezu. Jeśliby więc związany izomorficznie z układem soli mieszanej szczawian magnezowy całkowicie uległ redukcji do metalu wówczas należałoby się spodziewać, że również siatka krystaliczna mieszanego NiCoMg przyjmie formę heksagonalną jaką charakteryzuje metaliczny magnez.

Wnioski z analizy rentgenowskiej

1. Istnieje wyraźny wpływ zawartości Mg w wyjściowej soli mieszanej na charakter struktury sieciowej produktu jej redukcji.

2. Obecność większych ilości Mg w siatce krystalicznej soli mieszanej prowadzi, w wyniku utworzenia w procesie redukcji tlenku magnezowego do zdefektowanej jak również silnie zdyspergowanej struktury krystalicznej katalizatora.

3. Warunki wytrącania kwasem szczawiowym czy szczawianem amonu soli mieszanych wpływają na charakter strukturalny siatki krystalicznej zredukowanych kontaktów tylko w wypadku, gdy układ zawiera magnez.

4. Również wymiary komórki sieciowej kryształu mieszanego β-NiCo(Mg) silnie zmieniają się z zawartością w układzie Mg.

4.2.3. Własności katalityczne katalizatorów NiCo/MgO

Z otrzymanego materiału doświadczalnego wynika, że na aktywność katalizatorów NiCo/MgO mają wpływ następujące czynniki:

1) zawartość magnezu,
2) stosunek Ni do Co,
3) temperatura reakcji katalitycznej,
4) temperatura redukcji katalizatorów,
5) czas pracy.

Ad 1) Wpływ zawartości magnezu na własności strukturalne oraz stopień redukcji został omówiony w poprzednich rozdziałach. Wprowadzenie Mg do układu NiCo powoduje przede wszystkim olbrzymi wzrost powierzchni właściwej. Jak już wspomniano w obecności szczawianów niklu i kobaltu, szczawian magnezu rozkłada się na tlenek, który posiada bardzo dużą powierzchnię. (Rienäcker [22] podaje 287 m^2/g). Zależność ta mająca w zbadanym zakresie zawartości Mg charakter zbliżony do liniowego została przedstawiona na rys. 43.

Katalizatory zredukowane nie zawierające magnezu mają bardzo małą powierzchnię rzędu 20 m^2/g, która ze wzrostem ilości magnezu rosnie i osiąga u serii O (o dużym stopniu rozmycia refleksów) wartość rzędu 600 $m^2/g(Ni+Co)$.

W porównaniu z katalizatorami NiCo katalizatory NiCo/MgO wykazują znacznie większą aktywność katalityczną. Dotyczy to szczególnie preparatów o dużej zawartości Ni, które bez magnezu posiadają bardzo małą aktywność katalityczną (rys.12, praca 9). Z rys. 11 i 12 widać zdecydowane różnice we własnościach katalizatorów Co/MgO oraz Ni/MgO. Ze wzrostem temp. reakcji wydajność uwodornienia benzenu dla katalizatora Co/MgO szybko spada (rys. 14 i 15). Odgrywa tu rolę czynnik adsorpcyjny oraz funkcja rozdziału miejsc czynnych adsorpcji, które będą omówione w następnym rozdziale.

Katalizator o maksymalnej zawartości Ni wykazuje w porównaniu z preparatami nie zawierającymi Mg bardzo duży wzrost aktywności katalitycznej (rys. 12). W przeciwieństwie do katalizatorów Co/MgO aktywność katalityczna w małym stopniu zmniejsza się ze wzrostem temp. Maksimum aktywności dla tych katalizatorów przypada przy 25% Mg co zgadza się z wynikami pracy Rienäckera [22].

Wyjaśnienie tego dużego przyrostu aktywności katalitycznej znajdujemy w wynikach analizy rentgenowskiej (rys. 42) z jednej strony oraz adsorpcji H_2 z drugiej. Katalizator mrówczanowy (bez Mg z pracy [9]) wykazywał niską aktywność katalityczną, małą adsorpcję wodoru rzędu 1 do 2 cm^3/g Ni jak również małą wartość stałej sieciowej a = 3,517 Å. Katalizator Ni/MgO wykazuje prawie zupełne przereagowanie, wysoką adsorpcję wodoru (100-230 cm^3/g Ni w zależności od temp.) oraz stosunkowo dużą wartość stałej sieciowej a = 3,550 Å,

Odległość między atomami w cząsteczce wodoru wynosi 2,7 Å, podczas gdy optymalna odległość między atomami rozciągniętej cząsteczki wodoru wynosi 3,600 Å. $Co_{hexag.}$ o a = 4,080 Å, aktywuje również wodór ale nie aktywują go metale z mniejszymi wartościami stałej sieciowej niż 3,5 Å. W tych warunkach cząsteczka wodoru nie może być rozciągnięta do optymalnej wartości przez co jest mniej reaktywną.

Dla serii 0 brak jest niestety pomiarów wartości stałej sieciowej ponieważ nie zidentyfikowano w niej jednoznacznie obecności β -NiCo fazy.

Ad 2) Jak wynika z rys. 13 wydajność reakcji uwodornienia benzenu rośnie ze zwiększeniem ilości Ni w katalizatorach. W temp. 140°C aktywność wszystkich kontaktów jest praktycznie biorąc jednakowa niezależnie od zawartości Ni oraz metody strącania (rys. 13). W temperaturach wyższych aktywność kon-

taktów o dużej zawartości Co dość szybko spada o czym jak już wspomniano decydują trudności redukcji tych katalizatorów z czym z kolei pozostaje w związku czynnik adsorpcyjny.

Ad 3) W porównaniu z wynikami pracy nad katalizatorami NiCo [9] w tym samym zakresie temperatur wydajność reakcji uwodornienia maleje (rys. 14, 15) ze wzrostem temperatury niezależnie od metody strącania katalizatora. Najmniejszy spadek aktywności wykazują katalizatory o dużej zawartości Ni. Katalizatory o większej zawartości magnezu serii O wykazują mniejszy spadek aktywności ze wzrostem temperatury, a więc powodem spadku aktywności nie mogą być trudności w dyfuzji. Potwierdza to również zachowanie się katalizatorów w czasie pracy.

Ad 4) Aktywność katalizatorów o dużej zawartości kobaltu ze wzrostem temperatury redukcji rośnie (rys. 16, 17), co jest zgodne z wynikami pomiarów stopnia zredukowania. Jak wynika z literatury [24] przy rozkładzie szczawianu CoMg powstaje trudno redukujący się mieszany tlenek (CoO-MgO), który redukuje się bardzo powoli nawet w wyższych temp. Należy podkreślić, że większa zawartość magnezu katalizatorów serii O utrudnia redukcję w większym stopniu, podczas gdy katalizatory serii K o mniejszej zawartości magnezu o dużej ilości niklu redukują się łatwiej a ich aktywność katalityczna praktycznie nie zależy od temperatury redukcji (rys. 17). Poza tym nie obserwuje się większych korelacji między aktywnością katalityczną a stopniem redukcji. Stopień redukcji katalizatorów serii O zawierających Ni redukowanych w temp. 380°C jest znacznie mniejszy niż redukowanych w 330°C (rys. 22) podczas gdy ich aktywność katalityczna jest nieco większa (rys. 16). Brak korelacji między stopniem redukcji a aktywnością katalityczną obserwował również u katalizatorów NiCo i CoFe Lihl [43]. Wynika to z tego, że na powierzchni ziarn katalizator jest znacznie bardziej zredukowany niż wewnętrzne jądro tlenkowe (Lihl stwierdził to rentgenograficznie), Ponieważ reakcja katalityczna zachodzi na najbardziej zewnętrznej powierzchni jadro tlenkowe nie ma tu większego znaczenia.

Ad 5) Z poprzedniej [9] pracy wynika że proszkowe katalizatory NiCo są bardzo nietrwałe w czasie pracy, szczególnie katalizatory złożone z α i β fazy NiCo (o dużej zawartości Co). Katalizatory serii K są jednofazowe (β NiCo) i jak wykazują pomiary są bardzo trwałe w czasie pracy.

W temp. 140°C aktywność wszystkich katalizatorów niezależnie od zawartości Mg i Ni niewiele zmienia się w czasie pracy (rys. 44).

W temperaturach wyższych aktywność katalityczna maleje z czasem pracy i to tym bardziej im więcej kobaltu zawiera preparat a mniej magnezu (rys. 45, 46).

Mniejszy stopień rozproszenia aktywnego metalu w tlenku magnezu powoduje w tym wypadku większą wrażliwość na rekrystalizację. Katalizatory serii O o większej zawartości Mg są trwalsze w czasie pracy niż katalizatory serii K (rys. 45,46). Nie redukujący się tlenek stabilizuje tu teksturę powstającego podczas redukcji metalu (Germain [31] str. 167) przy czym zmniejsza się szybkość redukcji.

4,2.4. Własności adsorpcyjne katalizatorów NiCo/MgO

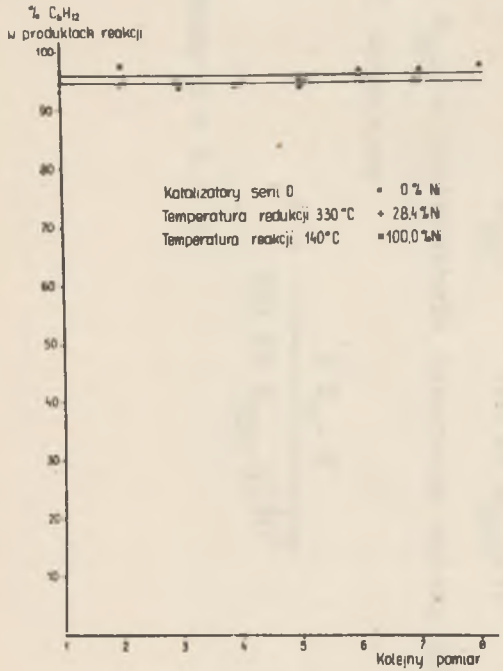
Na rys. 20-30 i 31-38 przedstawiono zależność adsorpcji wodoru i benzenu od czasu (t) przy 25 mm Hg i 293°K w formie prostych po przeprowadzeniu anamorfozy krzywych $q=f(t)$. Większość izoterm odpowiada równaniu kinetycznemu $q = \frac{t}{a+b.t}$ gdzie a i b są to stałe z równania linii prostej.

Odstępstwa widać tylko u katalizatora Co/MgO, który wykazywał już anomalie, jeśli chodzi o wartość redukcyjną oraz dla adsorpcji C_6H_6 serii O. Równanie izotermy adsorpcji tych katalizatorów ma postać $q^{1/n} = a + b \lg t$ przy czym n = 2-4.

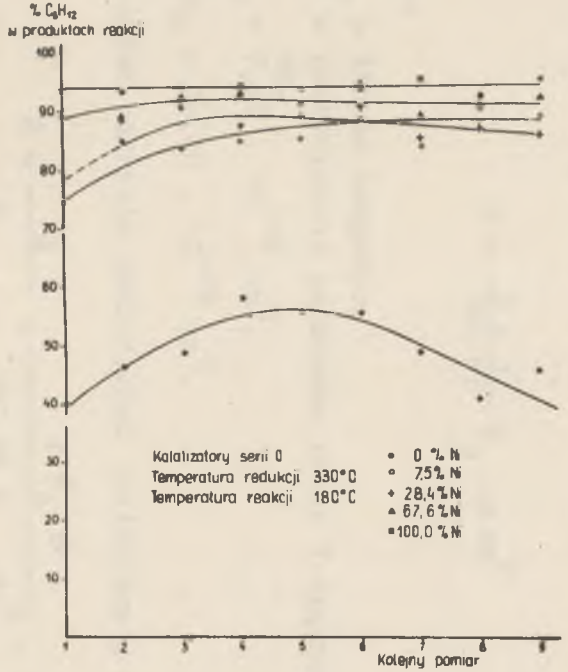
Zgodnie z założeniem niniejszej pracy dla uchwycenia związku między niejednorodnością powierzchni a wydajnością reakcji katalitycznej trzeba było obliczyć funkcje rozdziału miejsc czynnych według energii aktywacji. Do tego celu zastosowano przybliżoną metodę Rogińskiego [8]. Nie stosowano dokładniejszych metod obliczania - chociażby metody podanej przez Kramarza [40] ponieważ otrzymane izotermy nie są tego samego typu, a więc do interpretacji ich nie trzeba tak wysokiej dokładności, a niezależnie od tego autor [40] stosował w swojej metodzie opartej o rachunek operatorowy do obliczenia współczynnika adsorpcji k wzór Rogińskiego:

Według Rogińskiego funkcję rozdziału miejsc czynnych oblicza się z wzoru:

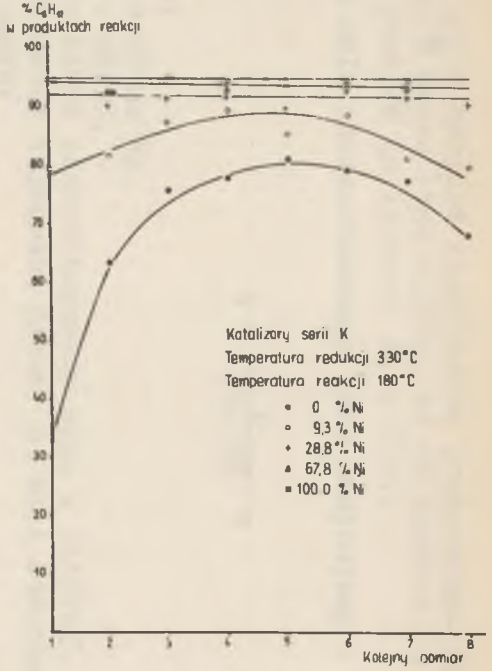
$$\varrho(E) = \frac{d\emptyset_t}{dE} = \frac{d\,\emptyset_t}{RT\ d\ \ln t}$$



Rys. 44



Rys. 45



Rys. 46

Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii O i K jako funkcja czasu pracy katalizatora

gdzie φ_t = stopień zapełnienia powierzchni jako funkcja czasu. Z wzoru tego wynika, że od izoterm $q = f(t)$ należy przejść do izoterm $\varphi_t = f(t)$.

Ilość moli zaadsorbowanego gazu znajdujemy z wzoru:

$$n = \frac{p}{760\ RT}\ q$$

gdzie:

p = 25 mm Hg,

T = 293°C,

q = ilość zaadsorbowanego gazu w litrach.

Powierzchnię zajmowaną przez n moli adsorbenta znajdziemy z wzoru:

$$S = \frac{p \cdot q}{760\ RT}\ N_o\ .\sigma\ cm^2$$

gdzie:

N_o = liczba Avogadro,

σ = powierzchnia zajmowana przez 1 cząsteczkę adsorptywu,

$\sigma_{H_2} = 7{,}29 \cdot 10^{-16}\ cm^2$,

$\sigma_{C_6H_6} = 24{,}00 \cdot 10^{-16}\ cm^2$.

Stopień pokrycia powierzchni znajdziemy z równania:

$$\varphi = \frac{S}{S_{BET}} = \frac{p\ N_o \cdot \sigma}{760\ RT\ S_{BET} \cdot 10^4} \cdot q$$

gdzie S_{BET} = powierzchnia oznaczona metodą BET w $m^2/1$ g NiCo.

Jeżeli oznaczymy

$$A = \frac{p\ N_o \cdot \sigma}{760\ RT\ S_{BET} \cdot 10^4}$$

otrzymamy $\varphi = A \cdot q$

Otrzymane wyniki adsorpcji H_2 i C_6H_6 przeliczono na stopień pokrycia powierzchni i przedstawiono na rys. 47 i 48 dla adsorpcji wodoru oraz 49 i 50 dla adsorpcji benzenu.

Z wykresów wynika, że:

1. Adsorpcja wodoru ze wzrostem temperatury rośnie co dowodzi, że mamy do czynienia z właściwą chemisorpcją.

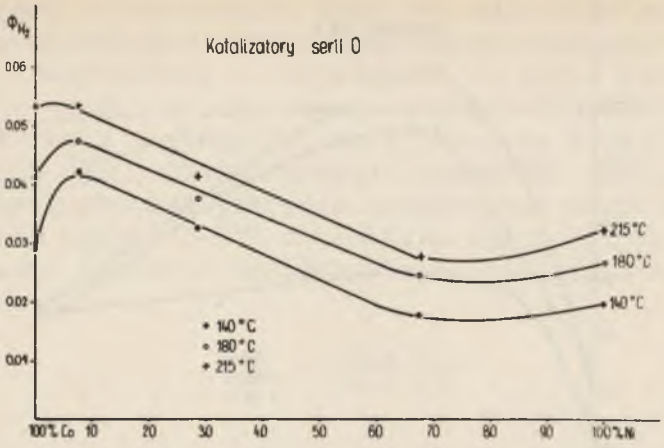
2. Adsorpcja wodoru rośnie ze wzrostem ilości Ni. Wzrost ten jest silniejszy dla serii K niż serii O o większej zawartości Mg, gdzie obserwujemy nieduży spadek adsorpcji wodoru u katalizatorów zawierających Ni ze wzrostem ilości Ni.

3. Adsorpcja benzenu na ogół maleje ze wzrostem temperatury i to tym silniej im więcej jest Co w katalizatorach. Stąd pochodzi spadek aktywności katalitycznej katalizatorów o dużej zawartości kobaltu przy wzroście temperatury. Dla katalizatorów o dużej zawartości Ni obserwujemy nawet wzrost adsorpcji benzenu serii K i dlatego te katalizatory nie wykazują większego spadku aktywności przy wzroście temperatury.

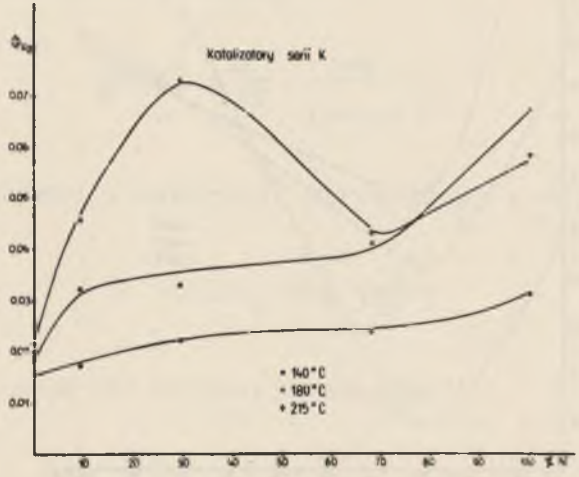
4. Na krzywych adsorpcji benzenu serii K obserwujemy minimum a dla serii O maksimum stopnia pokrycia powierzchni. U katalizatorów serii K przypada w tym samym miejscu maksimum na krzywej zależności parametru siatki krystalicznej od molowej zawartości Ni. Wskazuje to na wpływ czynnika strukturalnego na adsorpcję benzenu. Niestety dla serii O nie ma danych o wielkości parametru sieci krystalicznej, ponieważ analiza rentgenograficzna nie stwierdziła tu jednoznacznie obecności β-NiCo.

5. Stopień pokrycia powierzchni katalizatorów wodorem jest mały i wynosi 2-7%. Dla benzenu serii O o dużej zawartości Mg zajęta powierzchnia jest tego samego rzędu (1-8%), podczas gdy dla serii K wynosi 5-20%. Wskazuje to na fakt, że na katalizatorach o dużej ilości magnezu węzły sieci aktywnego metalu znajdują się w większych odległościach (Lebiediew [25, 26]) i tworzą sekstety o mniej prawidłowym ułożeniu gwarantujące wg teorii Bałandina proces katalitycznego uwodornienia.

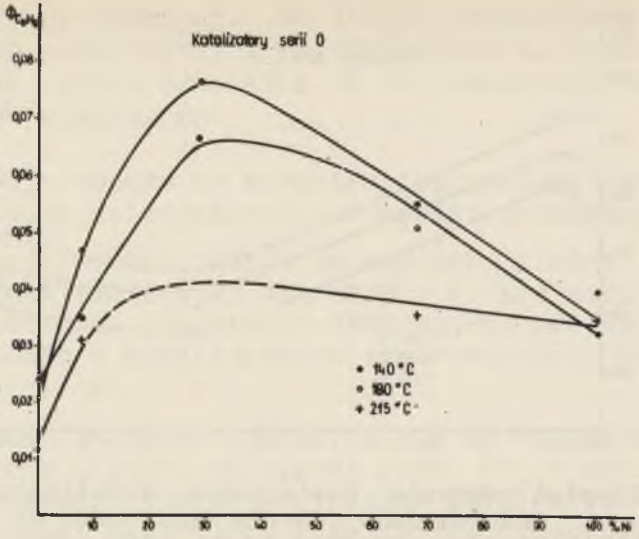
6. Przy tak małych stopniach pokrycia powierzchni możemy zaniedbać wzajemne oddziaływanie między zaadsorbowanymi



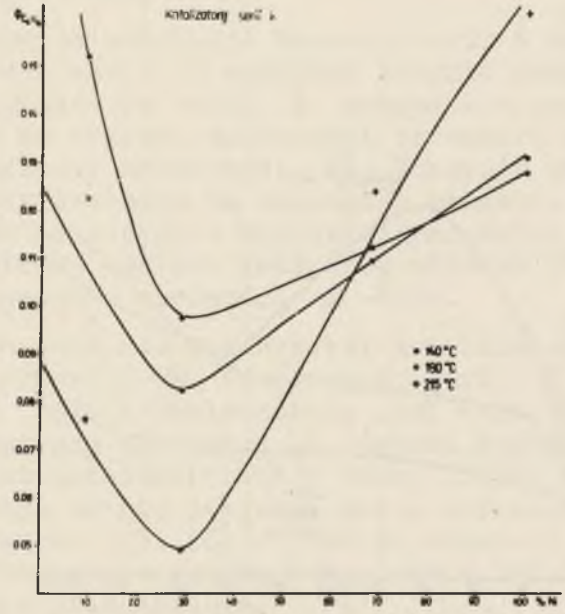
47. Stopień pokrycia powierzchni katalizatorów serii O wodorem jako funkcja zawartości Ni



Rys. 48. Stopień pokrycia powierzchni katalizatorów serii K wodorem jako funkcja zawartości Ni



Rys. 49. Stopień pokrycia powierzchni katalizatorów serii O benzenem jako funkcja zawartości Ni



Rys. 50. Stopień pokrycia powierzchni katalizatorów serii K benzenem jako funkcja zawartości Ni.

cząsteczkami i rozpatrywać zjawisko adsorpcji reagentów reakcji uwodornienia benzenu pod kątem widzenia niejednorodności powierzchni. A. Basiński i Z. Rojek interpretowali swoje wyniki z tego samego punktu widzenia przy stopniu zapełnienia powierzchni katalizatorów kobaltowych wodorem 9-30% [36], tlenkiem węgla ponad 50% [37], Kramarz [40] osiągał stopień pokrycia powierzchni wodorem 2-5%, dwutlenkiem węgla 12-25% a tlenkiem węgla 9-33%.

Większość izoterm doświadczalnych spełnia równanie:

$$\emptyset_t = \frac{A \cdot t}{a + bt}$$

dlatego wyprowadzenie wzoru na funkcję rozdziału miejsc czynnych według energii aktywacji przeprowadzimy na przykładzie tej funkcji.

Z równania

$$\varphi(E) = \frac{A}{RT} \cdot \frac{d\left(\frac{t}{a + bt}\right)}{d \ln t} = \frac{A}{RT} \cdot \frac{d}{d \ln t} \cdot \frac{t}{a + bt}$$

po zróżniczkowaniu otrzymujemy:

$$\varphi(E) = \frac{A}{RT} \cdot \frac{at}{(a+b.t)^2} \qquad (4)$$

Energię aktywacji adsorpcji wprowadzimy z równania:

$$t = t_o \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \qquad (5)$$

gdzie E = energia aktywacji adsorpcji

a

$$t_o = k_o^{-1}$$

przy czym k_o = współczynnik adsorpcji.

Wartość k_o znajdziemy z wzoru podanego przez S. Rogińskiego:

$$\lg k_o = \frac{T_1 \lg t_1 - T_2 \lg t_2}{T_2 - T_1} \tag{6}$$

gdzie:

T_2 i T_1 są temperaturami adsorpcji

t_2 i t_1 czasami, przy których wartość adsorpcji w temperaturach T_2 i T_1 jest jednakowa.

Po podstawieniu otrzymamy na funkcję rozdziału miejsc czynnych według energii aktywacji wzór:

$$(E) = \frac{A.a.k_o^{-1} \exp(\frac{E}{RT})}{RT \left[a+b.k_o^{-1} \exp(\frac{E}{RT})\right]^2} \tag{7}$$

Postać funkcji rozdziału miejsc czynnych wg energii aktywacji zależy od wartości a i $b.k_o^{-1}\exp(\frac{E}{RT})$ w związku z tym możemy mieć dwie możliwości:

1) Jeżeli dla małych wartości E $a \gg b.k_o^{-1} \exp(\frac{E}{RT})$ wówczas otrzymamy:

$$\varphi(E) = \frac{A}{RT.a} \cdot \exp(\frac{E}{RT})$$

podstawiając $H' = \frac{A}{RT.a}$ oraz $(RT)^{-1} = \alpha$ otrzymamy na funkcję rozdziału wzór:

$$\varphi(E) = H' \cdot \exp(\alpha . E) \tag{8}$$

a więc funkcję odpowiadającą boltzmanowskiemu rozdziałowi miejsc czynnych adsorpcji według energii aktywacji.

2. Jeżeli natomiast dla dużych wartości E $b.k_o^{-1}\exp(\frac{E}{RT}) \gg a$ otrzymamy:

$$\varrho(E) = \frac{A.a.k_o}{b^2\ RT} \exp\ (-\frac{E}{RT})$$

podstawiając $\frac{A.a.k_o}{b^2\ RT} = H$ oraz $(RT)^{-1} = \alpha$

otrzymamy:

$$\varrho(E) = H\ .\ \exp\ (-\alpha E) \qquad (9)$$

odpowiadającą antyboltzmanowskiemu rozdziałowi miejsc czynnych adsorpcji według energii aktywacji.

Jeżeli funkcja rozdziału $\varrho(E) = H'\ \exp\ (\alpha E)$ jest znana w literaturze jako pochodząca od izotermy kinetycznej Banghama-Barta $q = a\ t^{1/n}$ to funkcja rozdziału:

$\varrho(E) = H \exp\ (-\alpha.E)$ w monografii Rogińskiego nie występuje.

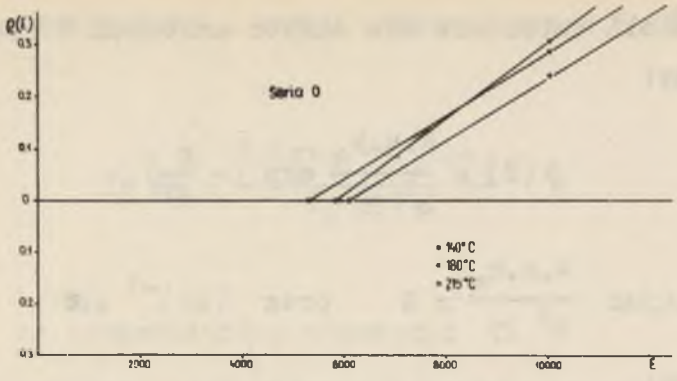
Jeżeli żadnej wartości ani a ani $b.k_o^{-1} \exp\ (\frac{E}{RT})$ nie można zaniedbać, wówczas funkcja rozdziału miejsc czynnych adsorpcji według energii aktywacji odpowiada równaniu (7).

Na podstawie izoterm kinetycznych (q = f/t) obliczono funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji wodoru na katalizatorach serii O i K przedstawiono na rys. 52-54 dla serii O oraz 56-58 dla serii K_o.

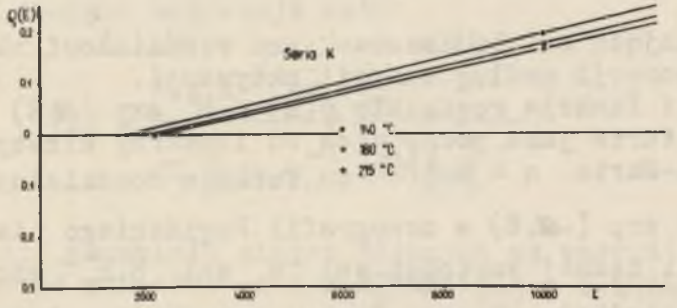
Dla adsorpcji benzenu funkcje rozdziału miejsc czynnych według energii aktywacji dla katalizatorów serii K od 10-100% Ni przedstawiają rys. 60-62.

Adsorpcja wodoru i benzenu na katalizatorach Co/MgO zarówno serii O jak i K przebiega według innego równania kinetycznego a mianowicie

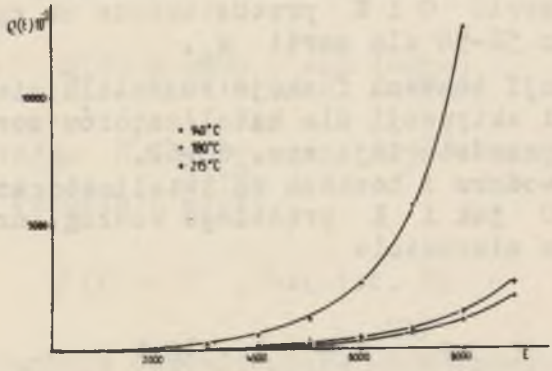
$$q^{1/2} = a + b\ .\ \lg\ t$$



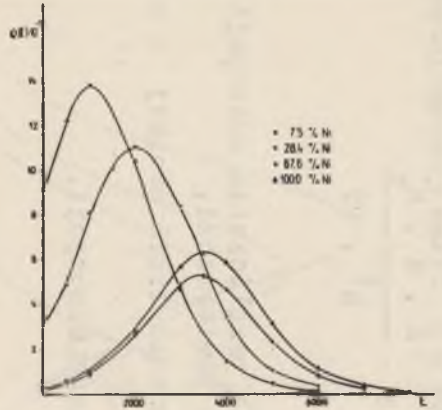
Rys. 51. Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji H_2 dla katalizatora serii O o zawartości 0% Ni (100% Co)



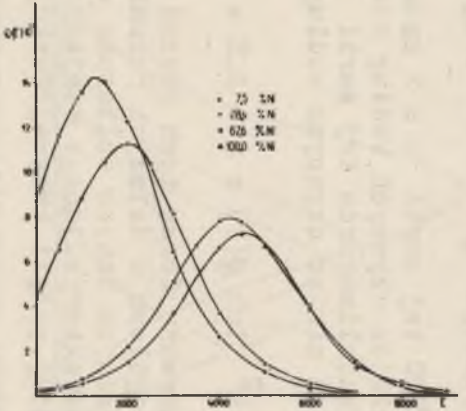
Rys. 55. Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji H_2 dla katalizatora serii K o zawartości 0% Ni (100% Co)



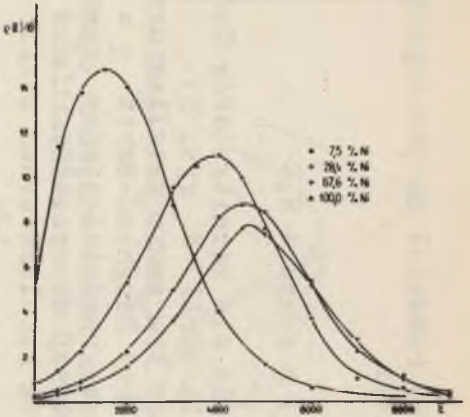
Rys. 59. Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji C_6H_6 dla katalizatora serii K o zawartości 0% Ni (100% Co)



Rys. 52



Rys. 53



Rys. 54

Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji wodoru dla katalizatorów serii O w temp. 140, 180 i 215°C

czemu odpowiada liniowy rozdział miejsc czynnych adsorpcji według energii aktywacji

$$\varrho(E) = \text{const} + H.E$$

Wykres funkcji rozdziału dla katalizatorów Co/MgO serii O przedstawia rys. 51 dla serii K rys. 55.

Adsorpcja benzenu na tym samym katalizatorze serii K przebiega według izotermy Banghama-Barta $q = a \cdot t^{1/n}$ czemu odpowiada wykładniczy rozdział miejsc czynnych $\varrho(E) = H \exp(\alpha E)$ przedstawiony na rys. 59.

Adsorpcja benzenu na katalizatorach serii O przebiega według równania kinetycznego $q^{1/n} = a + b \lg t$ przy czym $n = 2 - 4$.

Dla katalizatora Co/MgO tej serii $n = 2$ czemu odpowiada liniowy rozdział miejsc czynnych według energii aktywacji. Dla pozostałych katalizatorów tej serii $n = 3$ lub 4 czemu odpowiada rozkład miejsc czynnych według równań:

$$\varrho(E) = A + B.E + C.E^2 \quad \text{lub} \quad \varrho(E) = A + B.E + C.E^2 + DE^3$$

Ze względu na skomplikowaną formę tych równań nie będą one rozpatrywane szczegółowo w dalszych rozważaniach.

Na podstawie otrzymanych danych obliczono wartości współczynnika H (charakteryzującego niejednorodność powierzchni) dla malejącej gałęzi krzywej funkcji rozdziału według wzoru:

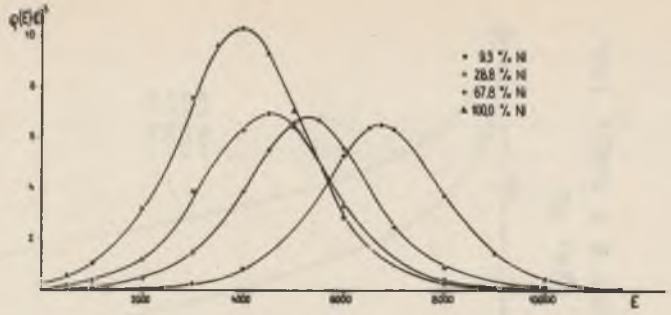
$$H = \frac{A \cdot a \cdot k_o}{b^2 \cdot RT}$$

gdzie:

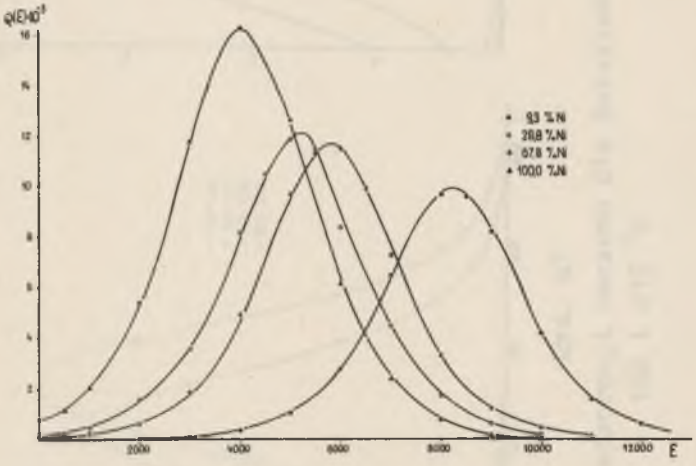
A = współczynnik przeliczenia adsorpcji na stopień zapełnienia powierzchni,

a i b = stałe z równania linii prostej $q = \frac{t}{a + bt}$

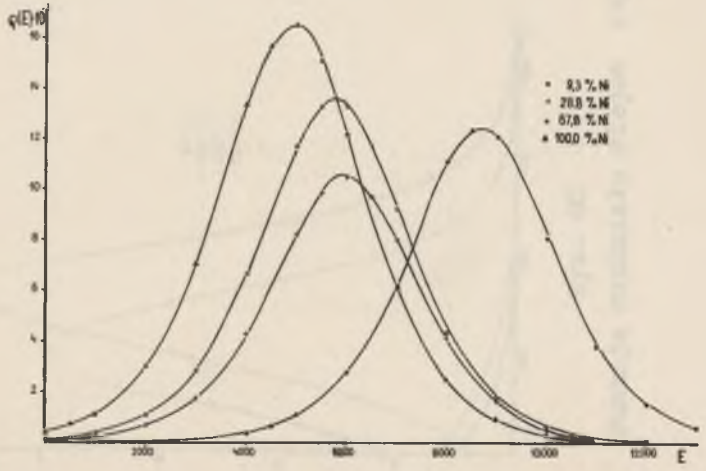
k_o = stała szybkości adsorpcji.



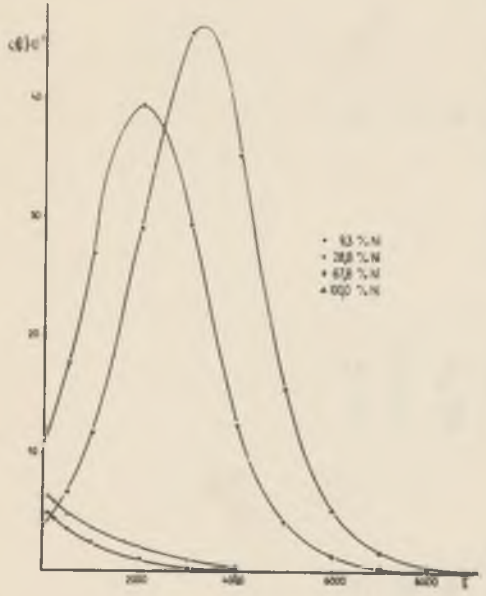
Rys. 56. Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji H_2 dla katalizatorów serii K w temp. 140°C



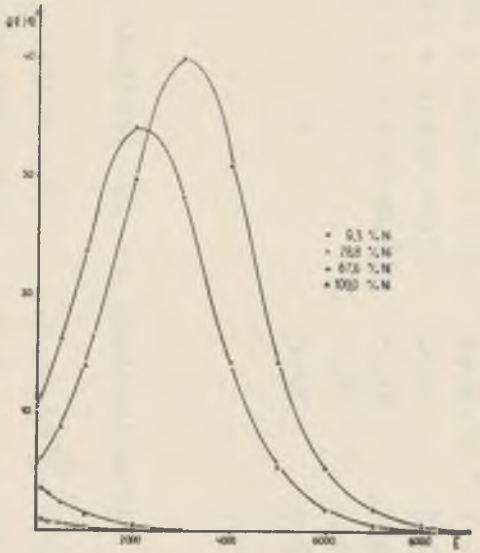
Rys. 57. Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji H_2 dla katalizatorów serii K w temp. 180°C



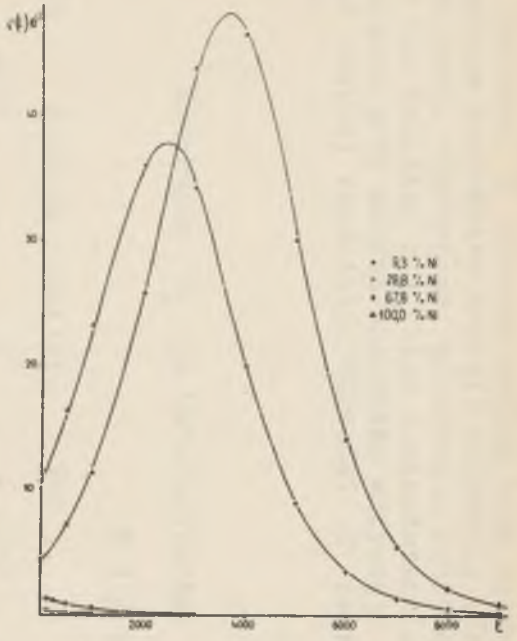
Rys. 58. Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji H_2 dla katalizatorów serii K w temp. 215°C



Rys. 60



Rys. 61



Rys. 62

Funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji benzenu dla katalizatorów serii K i temp. 140, 180 i 215 °C

Wartości H liczone według tego wzoru odpowiadają większym wartościom energii aktywacji adsorpcji, a więc ruchliwej, odwracalnej adsorpcji, która ma większe znaczenie dla katalizy niż silna i nieodwracalna adsorpcja zachodzącą przy małych energiach aktywacji na rosnącej gałęzi krzywej rozdziału. Wartości H zebrano w tablicach 6-8.

Tablica 6

Adsorpcja H_2 na katalizatorach serii O

% Ni	funkcja rozdziału	H dla temperatury 140	180	215°C
0	$\varrho(E) = \text{const} + H.E$	$6{,}12.10^{-5}$	$7{,}28.10^{-5}$	$6{,}06.10^{-5}$
7,5	$\varrho(E) = H.\exp(-\alpha.E)$	0,22	0,25	0,30
28,4	$\varrho(E) = H.\exp(-\alpha.E)$	5,18	3,60	3,57
67,6	"	1,37	4,62	4,17
100	"	3,16	3,65	3,95

Tablica 7

Adsorpcja H_2 na katalizatorach serii K

0	$\varrho(E) = \text{const} + H.E$	$2{,}38.10^{-5}$	$2{,}17.10^{-5}$	$2{,}16.10^{-5}$
9,3	$\varrho(E) = H.\exp(-\alpha.E)$	94,5	366,0	382,0
28,8	"	6,80	14,70	20,50
67,8	"	17,00	29,40	20,00
100	"	5,18	6,07	10,56

Tablica 8

Adsorpcja C_6H_6 na katalizatorach serii K

% Ni	funkcja rozdziału	H dla temperatury 140	180	215°C
0	$\varrho(E)=H.\exp(\alpha E)$	$2,21.10^{-2}$	$0,89.10^{-2}$	$1,02.10^{-2}$
9,3	$\varrho(E)=H.\exp(-\alpha E)$	$4,82.10^{-3}$	$4,37.10^{-3}$	$1,61.10^{-3}$
28,8	"	$5,14.10^{-3}$	$1,10.10^{-3}$	$0,37.10^{-3}$
67,8	"	2,00	1,57	1,79
100	"	8,58	4,71	8,09

Z badań nad chemisorpcją reagentów reakcji uwodornienia benzenu wynikają następujące wnioski:

1. Katalizatory Co/MgO serii O i K wykazują w porównaniu z katalizatorami zawierającymi nikiel bardziej niejednorodną powierzchnię (tab. 6-8). Dotyczy to zarówno adsorpcji H_2 jak i C_6H_6. Nawet dla adsorpcji C_6H_6 na katalizatorze Co/MgO serii O mamy funkcję liniową (a więc bardzo niejednorodną funkcję rozdziału miejsc czynnych), podczas gdy pozostałe katalizatory tej serii zawierające nikiel mają bardziej jednorodną (stromą) funkcję rozdziału $\varrho(E) = A + B.E + C.E^2$ lub $\varrho(E) = A + B.E + C.E^2 + D.E^3$

Większa niejednorodność powierzchni tych katalizatorów wiąże się z powstawaniem przy rozkładzie termicznym szczawianu, roztworu stałego (CO + MgO), który redukuje się nadzwyczaj trudno do Co(CoO + MgO), podczas gdy pozostałe katalizatory zawierające Ni redukują się łatwo i otrzymujemy Ni na tle MgO - Ni(MgO).

Wyniki te są zgodne z pomiarami adsorpcji H_2 na proszku kobaltowym o różnym stopniu utlenienia przeprowadzonymi przez Basińskiego i Rojka [36], którzy u tych preparatów stwierdzili równomiernie niejednorodną funkcję rozdziału miejsc czynnych adsorpcji $\varrho(E) = H$.

2. Jak wynika z rys. 51 i 55 adsorpcja H_2 na katalizatorze Co/MgO serii K zaczyna się od miejsc o mniejszych wartościach energii aktywacji co dowodzi silniejsze-

go związania H_2 z powierzchnią. Stopień zapełnienia powierzchni jest dla serii K nieco mniejszy niż dla serii O i ze wzrostem ilości Ni rośnie podczas gdy dla serii O stopień zapełnienia powierzchni maleje.

3. Na rys. 63 i 64 naniesiono zależność między wydajnością reakcji uwodornienia a stałymi H_{H_2} dla serii O i K (gdzie $H = 1/\varepsilon$ przy czym ε jest współczynnikiem niejednorodności powierzchni). Na rys. 65 naniesiono te same dane dla adsorpcji C_6H_6 na katalizatorach serii K.

Wynika z nich, że w temp. 140°C wydajność reakcji uwodornienia praktycznie biorąc nie zależy od współczynnika niejednorodności powierzchni określonego adsorpcją H_2 i C_6H_6, podobnie jak w tej temperaturze przereagowania nie zależy od ilości Ni (rys. 13).

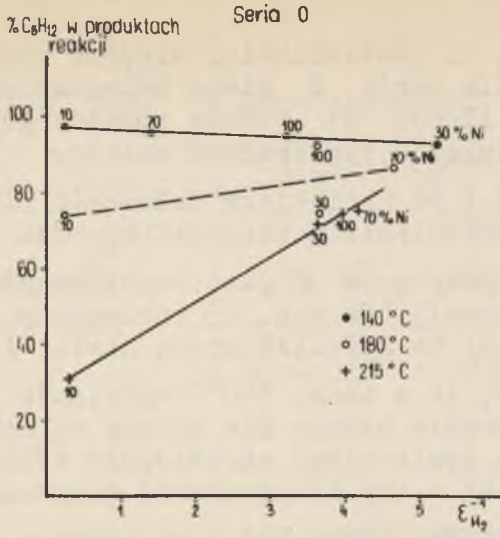
Stopień niejednorodności powierzchni dla rosnących wartości H zdąża do O co oznacza, że powierzchnia staje się bardziej jednorodna. Dla adsorpcji H_2 na katalizatorach serii O (rys. 63) oraz C_6H_6 na katalizatorach serii K (rys. 65) zależność ta jest spełniona. Powierzchnia katalizatorów o rosnących zawartościach Ni jest bardziej jednorodna. Z adsorpcji wodoru na katalizatorach serii K (rys. 64) wynika zależność odwrotna. Jeżeli jednak naniesiemy na wykres zależność wydajność reakcji W od iloczynu stałych ε

$$W = f(\varepsilon^{-1}) \quad \text{gdzie} \quad \varepsilon^{-1} = \varepsilon^{-1}_{H_2} \cdot \varepsilon^{-1}_{C_6H_6}$$

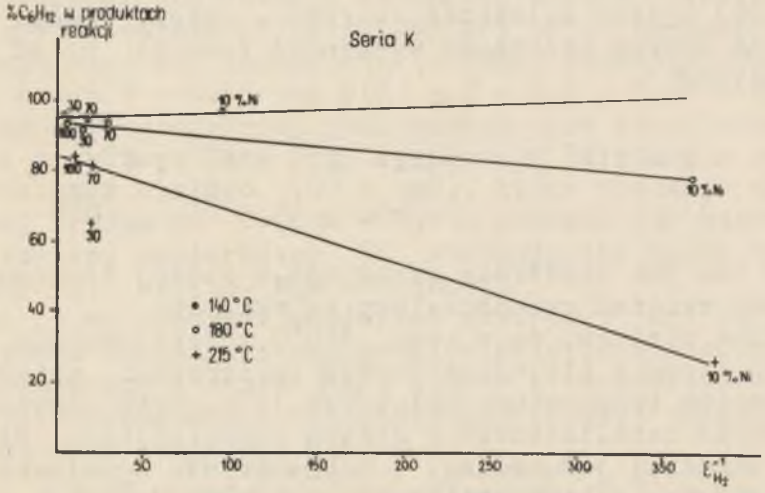
a więc tak jak substraty występują w stałej równowagi otrzymamy związek przedstawiony na rys. 66.

Wynika z niego, że w temp. 140°C przereagowanie nie zależy od stopnia niejednorodności powierzchni, natomiast ze wzrostem temperatury wpływ ten jest coraz większy. Powierzchnia katalizatorów o dużych zawartościach Ni jest coraz bardziej jednorodną, a równocześnie wydajność reakcji na tych katalizatorach jest największa.

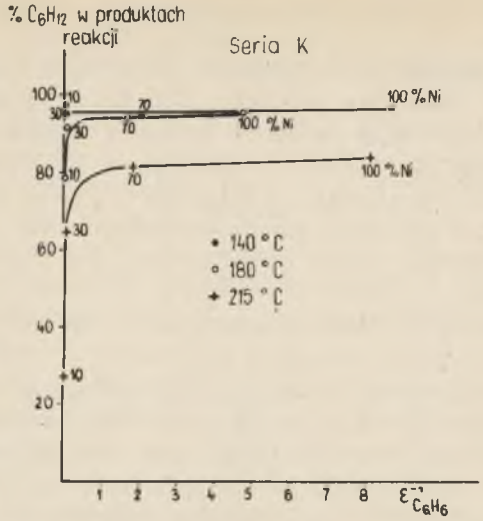
Przebieg krzywych na rys. 65 i 66 jest jednakowy z czego wynika, że proces uwodornienia limituje adsorpcja benzenu zarówno na katalizatorach o dużej zawartości kobaltu jak i zawierających Ni.



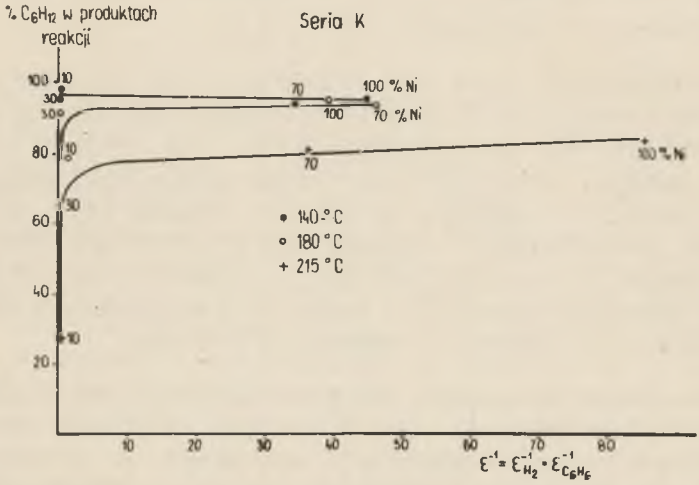
Rys. 63. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii O jako funkcja współczynnika niejednorodności $\varepsilon_{H_2}^{-1}$



Rys. 64. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii K jako funkcja współczynnika niejednorodności $\varepsilon_{H_2}^{-1}$



Rys. 65. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii K jako funkcja współczynnika niejednorodności powierzchni $\varepsilon^{-1}_{C_6H_6}$



Rys. 66. Konwersja uwodornienia benzenu na katalizatorach serii K jako funkcja współczynnika niejednorodności powierzchni $\varepsilon^{-1} = \varepsilon^{-1}_{H_2} \quad \varepsilon^{-1}_{C_6H_6}$

4. Ze wzrostem ilości Ni średnia E_{oH} (odpowiadająca maksimum funkcji rozdziału) energia aktywacji H_2 na katalizatorach serii K maleje, podczas gdy dla tej samej serii średnia energia aktywacji benzenu rośnie. Dowodzi to współzależności w adsorpcji wodoru i benzenu i pokrywa się z wynikami pracy Tetenyj'ego i wsp. [38], którzy dla reakcji uwodornienia C_6H_6 na różnych katalizatorach Ni stwierdzili, że "katalitycznie aktywna część powierzchni jest scharakteryzowaną adsorpcją wodoru i słabą adsorpcją drugiego substratu".

Na katalizatorach o dużej zawartości Co serii K wodór jest słabo wiązany (duża energia aktywacji) (rys. 56-58) podczas gdy benzen bardzo silnie, jak wynika z rys. 60-62, ale w bardzo małych ilościach. Ze wzrostem ilości Ni rośnie ilość zaadsorbowanego benzenu oraz jego energia aktywacji adsorpcji. Benzen jest wtedy słabo związany z powierzchnią katalizatora i po uwodornieniu 3 wiązań desorbuje się. Ze wzrostem temp. wartość funkcji rozdziału $\varrho(E) = H.\exp(-\alpha.E)$ dla katalizatorów o dużej zawartości kobaltu maleje prawie do 0, stąd spadek aktywności tych katalizatorów w wyższych temp.

5. Dla katalizatorów serii O mamy inne funkcje rozdziału miejsc czynnych adsorpcji C_6H_6 w związku z czym nie można porównywać energii aktywacji H_2 i C_6H_6.

Charakterystyczna jest odwrotność zjawisk adsorpcji u katalizatorów serii K i O. Jeżeli dla serii K energia aktywacji adsorpcji H_2 ze wzrostem ilości Ni rośnie to dla serii O maleje. Jeżeli stopień zapełnienia powierzchni wodorem dla serii O maleje, to dla K rośnie (rys. 47 i 48). Podczas gdy na wykresach zapełnienia powierzchni benzenem mamy dla serii K minimum adsorpcji, wówczas dla serii O występuje maksimum adsorpcji. Fakty te potwierdzają wniosek o współzależności adsorpcji benzenu i wodoru.

6. Można łatwo udowodnić, że gaussowskiemu rozdziałowi miejsc czynnych adsorpcji według energii aktywacji odpowiada liniowy związek energii aktywacji adsorpcji E z ciepłem adsorpcji Q. Z często obserwowanej reguły Horiuti-Polanyj'ego [39] wynika, że wzrostowi ciepła adsorpcji Q o wartość ΔQ towarzyszy spadek energii aktywacji E o wartość ΔE. $\Delta E = \lambda . \Delta Q$ przy czym λ jest wielkością stałą (wynosi około 0,5).

Z reguły Horiuti-Polanyj ego wynika, że dla wzrastającej gałęzi funkcji rozdziału $\varrho(E) = H \cdot \exp(\alpha \cdot E)$ otrzymujemy następującą zależność między energią aktywacji a ciepłem adsorpcji:

$$E = E_0 - \lambda \cdot Q$$

gdzie:

E_0 - graniczna wartość energii aktywacji adsorpcji gdy $Q \to 0$.

Wynika z tego, że dla tej gałęzi funkcji rozdziału adsorpcja zaczyna się od najbardziej aktywnych miejsc o najniższych wartościach energii aktywacji i najwyższych ciepłach adsorpcji. Obsadzanie dalszych miejsc odbywa się przy większych energiach aktywacji i mniejszych ciepłach adsorpcji.

Dla gałęzi funkcji rozdziału $\varrho(E) = H \cdot \exp(-\alpha \cdot E)$ na zależność energii aktywacji od ciepła adsorpcji wynika następujące równanie:

$$E = E_0 + \lambda \cdot Q$$

Równanie to wymaga wzrostu ciepła adsorpcji ze wzrostem energii aktywacji co jest sprzeczne z mechanizmem adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych.

Według Rogińskiego [8] dla procesów uwarunkowanych siłami chemicznymi istnienie funkcyjnego związku między Q i E oraz U nie jest obowiązujące. A zatem dla $E > E_0$ nie może być żadnej korelacji między ciepłem adsorpcji a energią aktywacji adsorpcji co jest typowe dla procesów przebiegających na powierzchniach zbliżonych do jednorodnych. Początkowo szybko przebiegająca adsorpcja według równania typowego dla niejednorodnej powierzchni na najbardziej aktywnych miejscach powierzchni przechodzi w wolną adsorpcję na powierzchni zbliżonej do jednorodnej.

S t r e s z c z e n i e

Przeprowadzono studia doświadczalne nad katalizatorami typu Langenbecka NiCo/MgO oraz przedyskutowano wyniki badań uwzględniające między innymi prace wykonane wcześniej [9, 10, 11] nad katalizatorami proszkowymi NiCo. Szczególny nacisk położono na uwypuklenie związku między współczynnikami charakteryzującymi niejednorodność powierzchni a aktywnością katalityczną.

Katalizatory typu Langenbecka mają wiele cennych własności jak wysoką aktywność wygodne i tanie otrzymywanie, trwałość w czasie pracy oraz dobrą selektywność, które rokują im duże zastosowanie przemysłowe szczególnie w metodzie fluidalnej. O ile niklowe katalizatory Langenbecka są dość dobrze zbadane o tyle katalizatory kobaltowe były przedmiotem tylko niewielu prac. Jak wynika z przeglądu literatury nie była zupełnie badana na tych katalizatorach chemisorpcja zarówno H_2 jak i innych substancji, będących reagentami reakcji katalitycznych. Fakt ten wiąże się z trudnościami interpretacji wyników chemisorpcji na wieloskładnikowych katalizatorach. Poza katalizatorem syntezy amoniaku istnieje w literaturze niezbyt wiele prac nad chemisorpcją na wieloskładnikowych katalizatorach typu przemysłowego.

Z badań nad katalizatorami NiCo/MgO wynikają następujące wnioski:

1. Jak widać z analizy termograficznej temperatura odwodnienia i rozkładu mieszanych szczawianów NiCo/MgO zależy głównie od zawartości Ni a w mniejszym stopniu od ilości Mg. Wyższe efekty cieplne rozkładu katalizatorów z przewagą Co w połączeniu z dużą zawartością MgO powodują obniżenie stopnia redukcji tych katalizatorów.

2. Jak wynika z pomiarów rentgenograficznych wprowadzenie Mg do układu NiCo powoduje:

a) zanik fazy α-Co u katalizatorów z przewagą ilościową Co. Katalizatory NiCo/MgO zawierają tylko fazę β-NiCo dlatego są trwalsze w czasie pracy niż NiCo. Większe ilości Mg (do 50% mol) powodują tak znaczne zdyspergowanie fazy aktywnej, że jej identyfikacja rentgenograficzna staje się niemożliwa.

b) Zwiększenie parametru siatki krystalicznej β-NiCo wywiera duży wpływ na aktywację wodoru (jest to wynikiem większego promienia jonowego Mg) nie wpływa praktycznie biorąc na parametr siatki krystalicznej β-Co.

c) Obecność większych ilości Mg w siatce krystalicznej soli mieszanej prowadzi w wyniku utworzenia w procesie redukcji tlenku magnezowego do zdefektowanej jak również silnie rozdrobnionej struktury krystalicznej i powoduje duży wzrost powierzchni właściwej w przybliżeniu proporcjonalny do ilości Mg.

d) Wymiary komórki sieciowej kryształu mieszanego -β NiCo/MgO silnie zmieniają się z zawartością Mg w układzie.

3. Sposób wytrącania oraz związana z tym zawartość Mg niewiele wpływa na aktywność katalizatorów NiCo/MgO. Ich aktywność zależy głównie od ilości Ni oraz temp. reakcji.

4. Większa zawartość Mg powoduje mniejszy spadek aktywności katalitycznej w czasie pracy oraz nieco wyższą aktywność w podwyższonych temp. katalizatorów z przewagą Co. Wydaje się więc, że przyczyną spadku aktywności nie powinny być trudności w dyfuzji, a większe rozproszenie aktywnej fazy Ni wśród MgO zwiększa odporność na rekrystalizycję.

5. Katalizatory o dużej zawartości Ni a mniejszej zawartości Mg wykazują prawie niezależną aktywność od temp. redukcji, natomiast aktywność preparatów z przewagą Co o dużych ilościach Mg zależy silnie od temp. redukcji. Potwierdza to wniosek o tworzeniu roztworu stałego CoO-MgO wynikający z analizy termograficznej i literatury.

6. Na podstawie pomiarów adsorpcyjnych należy sądzić, że o adsorpcji wodoru decyduje w większym stopniu czynnik elektronowy niż strukturalny. Dla serii O stopień zapełnienia powierzchni ze wzrostem zawartości Ni w tych samych warunkach adsorpcji (T i p) maleje, ponieważ Ni posiada 0,6 a Co 1,7 dziur na 1 atom metalu. Ilość Mg w tych katalizatorach nie ulega dużym zmianom (15%).

Trudniej jest wyjaśnić wzrost adsorpcji H_2 na katalizatorach serii K. Dla 100% Co stopień pokrycia powierzchni wodorem jest tu mniejszy co wskazywałoby na udział MgO w adsorpcji (MgO jest poniżej temp. 400° półprzewodnikiem typu p [3]).

Ze wzrostem ilości Ni rośnie adsorpcja wodoru, ale również zwiększa się o 71% molowy udział Mg.Ponieważ MgO wytrącony kwasem szczawiowym ma inne własności niż wytrącony szczawianem amonu, czego dowodzą wyniki analizy termograficznej i rentgenowskiej (zestawienie na str. 54 oraz rys. 41) jest możliwe, że wzrost adsorpcji H_2 serii K jest wywołany dużym zwiększeniem ilości Mg.

7. Dla adsorpcji C_6H_6 ważniejszy jest przypuszczalnie czynnik geometryczny. Świadczą o tym zarówno dane literaturowe [31, 41] jak i występowanie ekstremów na krzywych $\varnothing_{C_6H_6}$ oraz wielkości parametru siatki krystalicznej "a" od zawartości Ni (rys. 42 oraz 49, 50).

8. Katalizatory Co/MgO nie zawierające niklu wykazują liniową funkcję rozdziału $\varrho(E) = \text{const} + H.E$ co wskazuje na bardziej niejednorodną powierzchnią niż u pozostałych katalizatorów zawierających Ni. Wydaje się, że wiąże się to z powstawaniem przy rozkładzie termicznym mieszanych szczawianów roztworu stałego CoO-MgO, który redukuje się nadzwyczaj trudno do Co(CoO-MgO), podczas gdy pozostałe katalizatory redukują się łatwo i wykazują wyższy stopień redukcji.

9. Adsorpcja benzenu i wodoru na katalizatorach zawierających Ni przebiega według równania kinetycznego $q = \frac{t}{a + b \cdot t}$ przy czym stosowalność do tego równania jest tym lepsza im więcej Ni zawiera katalizator.

Równaniu temu odpowiada funkcja rozdziału,

$$\varrho(E) = \frac{A \cdot a \cdot k_o^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{RT\left[a + b\, k_o^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right]^2}$$

która składa się z dwu funkcji wykładniczych: rosnącej $\varrho(E) = H' \exp(\alpha.E)$ oraz malejącej $\varrho(E) = H \cdot \exp(-\alpha.E)$.

10. Aktywność katalizatorów zawierających Ni rośnie w miarę jak wzrasta współczynnik niejednorodności powierzchni $\varepsilon_{C_6H_6}^{-1}$ oraz iloczyn $\varepsilon_{H_2}^{-1} \cdot \varepsilon_{C_6H_6}^{-1}$ dla malejącej gałęzi funkcji rozdziału $\varrho(E) = H.\exp(-\alpha . E)$. W temp. 140°C wydajność reakcji nie zależy od stopnia niejednorodności powierzchni podobnie jak nie zależy od ilości Ni. Ze wzrostem temp. wpływ ten jest coraz większy, co wiąże się z adsorpcją C_6H_6. Jeżeli cząsteczka benzenu adsorbuje się przy pomocy 6 wiązań Ni-C [38] wówczas warunek przestrzenny działa w dużym stopniu ograniczająco na adsorpcję, jeżeli powierzchnia jest bardziej niejednorodna (u katalizatorów z przewagą Co). Stąd lepsze warunki adsorpcji benzenu na powierzchni zbliżonej do jednorodnej o dużych zawartościach Ni. Na bardziej niejednorodnej powierzchni katalizatorów z przewagą Co benzen jest związany w wyższych temp. w zbyt małych ilościach aby zapewnić wysokie przereagowanie (małe wartości $\varrho(E)$).

11. Z pracy niniejszej wynikają wskazania co do praktycznej stosowalności zbadanych katalizatorów NiCo/MgO. Katalizatory o większych zawartościach Ni nadają się do pracy w wyższych temp. podczas gdy katalizatory z przewagą kobaltu mogą dobrze pracować tylko w niskich temp.

LITERATURA

[1] Bałandin A.A.: Ż. obszcz.Chim. 12, 793 (1946).

[2] Bałandin A.A.: Jubilejnyj Sbornik, Moskwa 1947.

[3] Bałandin A.A.: Dokł. Akad. Nauk SSSR, 97, 4 (1954), ibid 97, 667 (1954).

[4] Bałandin A.A.: Kataliza i Kinetyka Chemiczna, Warszawa PWT 33 (1960).

[5] Roginskij S.Z.: Problemy kinetyki i kataliza t. VI, Moskwa 1949.

[6] Taylor J.: J.Amer.Chem.Soc., 53, 578 (1931).

[7] Sokalski Z., Kramarz J.: Rocz. Chemii 35, 1029 (1961).

[8] Rogińskij S.Z.: Adsorpcja i Kataliz na nieodnorodnych powierchnostiach, Leningrad (1948).

[9] Sokalski Z., Podkówka J.: Rocz. Chemii 37, 887 (1963).

[10] Sokalski Z., Podkówka J.: Rocz. Chemii 37, 1289 (1963).

[11] Sokalski Z., Podkówka J.: Proceedings of the Third International Congress on Catalysis II, 1161 (1965).

[12] Natta G., Rigamonti R.: Handbuch der Katalyse V,520 (1957)

[13] Langenbeck W., Giller A.: Z.anorg. allg. Chem., 272, 64 (1953).

[14] Langenbeck W., Dreyer H.: J.prakt.Chem. 4, 161 (1956).

[15] Langenbeck W.: Angew. Chem., 68, 453 (1956).

[16] Langenbeck W., Rużiczka V.: Z.anorg. allg. Chem. 278, 192 (1955).

[17] Langenbeck W., Nehring D.: Naturwissenschaften 41, 332 (1954).

[18] Langenbeck W., Dreyer H., Nehring D., Welker J.: Z.anorg. allg.Chem. 281, 90 (1955).

[19] Welker J.: Z.anorg. allg. Chem. 300, 130 (1959).

[20] Dreyer H., Nehring D.: Z.anorg. allg. Chem. 300, 123 (1959).

[21] Dreyer H., Nehring D.: Z.anorg. allg. Chem. 300, 122 (1959).

[22] Rienäcker G., Schubert-Birkenstaedt M., Birkenstaedt J.W., Walter K.: Z. anorg. allg. Chem. 279, 59 (1955).

[23] Daneš V., Jiru P.: Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1547 (1957)

[24] Romanowski W.: Biul. Zakł. Nauk. Bad. Oświęcim 8, 9 (1960), 8, 11 (1960).

[25] Lebiediew W.P.: Z.Phys. Chem. 225, 101 (1964).

[26] Lebiediew W.P.: Z.phys. Chem., 227, 206 (1964).

[27] Kowalski W., Ślączka A.: Przem. Chem., 44, 372 (1965).

[28] Sokalski Z., Podkówka J.: Termograficzne badanie procesów fizykochemicznych przy topofizycznej aktywacji Al_2O_3 Rocz. Chemii, 40, 125 (1967).

[29] Sokalski Z., Podkówka J.: Rocz. Chemii, 38, 1559 (1964).

[30] Beeck O.: Advances in Catalysis 198 (1955) wyd. ros.

[31] Germain J.E.: Kataliza w układach niejednorodnych Warszawa PWN (1962).

[32] Pascal P.: Nouveau Traite de Chimie Minerale Paris (1958), Mg 6, 236, Ni 17, 838, Co 17, 449.

[33] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: T.B. str. 34 (Mg), T.A. str. 355 (Co).

[34] Ullmann, Enzyklopadie der technischen Chemie 12, 727 (1928).

[35] Kramarz J.: Rocz. Chemii 34, 503 (1960).

[36] Basiński A., Rojek Z.: Rocz. Chemii 35, 1083 (1961).

[37] Basiński A., Rojek Z.: Rocz. Chemii 35, 1093 (1961).

[38] Tetenyj P., Balernics L., Guczi L., Schachter K.: Proceedings of the Third International Congress on Catalysis 1, 547 (1965).

[39] Horiuti-Polanyj: Acta Phys. Chem. URSS 2, 505 (1935).

[40] Kramarz J.: Praca doktorska, Gliwice 1958.

[41] Bałandin A.A., Brussow: Z.phys. Chem. B. 34, 96 ((1936).

[42] Selwood P.W.: J.Amer. Chem. Soc. 79, 4637 (1957).

[43] Lihl F.: Monatsh. Chem., 81, 632 (1950).

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ukazują się w następujących seriach:

A. AUTOMATYKA
B. BUDOWNICTWO
Ch. CHEMIA
E. ELEKTRYKA
En. ENERGETYKA
G. GÓRNICTWO
IS. INŻYNIERIA SANITARNA
MF. MATEMATYKA-FIZYKA
M. MECHANIKA
NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,90
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—
Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3345/67

Cena zł 6,–