

PËRMBAJTJA

Pjesa teorike

1. Hyrje.....	5
2. Monoksidi i karbonit dhe vetitë e tij.....	6
2.1 Vetitë fizike dhe kimike të monoksidit të karbonit.....	6
2.2 Vetitë helmuese të monoksidit të karbonit.....	10
2.3 Përcaktimi i përmbajtjes së CO në mjedise të ndryshme.....	11
3. Kataliza. Kataliza Heterogjene.....	12
3.1 Përkufizimi i aktivitetit katalitik.....	18
3.2 Selektiviteti i katalizatorëve.....	21
3.3 Helmimi dhe promotorimi i katalizatorëve.....	24
4. Rëndësia e strukturës poroze dhe e sipërfaqes në katalizën heterogjene.....	27
4.1 Metodat eksperimentale për matjen e sipërfaqes.....	28
4.1.1 Metoda vëllimetrike.....	29
4.1.2 Metoda gravimetrike.....	35
4.1.3 Metoda dinamike.....	35
4.2 Metodat eksperimentale për përcaktimin e diametrit dhe vëllimit të poreve.....	36
4.2.1 Metoda e adsorbimit të gazeve për matjen e vëllimit dhe diametrit të poreve.....	36
4.2.2 Metoda e porozimetrisë me mërkur për përcaktimin e vëllimit dhe të diametrit të poreve.....	39
5. Katalizatorët për shndërrimin e CO në CO ₂	43
5.1 Katalizatorët hopkalit për shndërrimin e CO në CO ₂	45

Pjesa eksperimentale

6 Përgatitja e katalizatorit hopkalit me dy komponentë.....	54
6.1 Qëllimi dhe metodika e ndjekur.....	54
6.2 Skema e përgatitjes së katalizatorit hopkalit me dy komponentë.....	57
6.3 Përgatitja e katalizatorit hopkalit me dy komponentë.....	58
6.4 Studimi i kushteve të pjekjes (aktivizimit) të materialit katalitik.....	59
6.5 Prodhimi i katalizatorit hopkalit me dy komponentë (CuO-MnO ₂) në kushte laboratorike të optimizuara.....	60

7	Karakterizimi i produktit të fituar.....	61
7.1	Përcaktimi i aftësisë mbrojtëse të katalizatorit hopkalit	61
7.2	Analiza difraktometrike.....	67
7.3	Përcaktimi i sipërfaqes specifike dhe i shpërndarjes së poreve sipas rrezes me metodën vëllimetrike të adsorbimit të gazeve.....	69
7.4	Përcaktimi i shpërndarjes së poreve sipas rrezes, me metodën e porozimetrisë me mërkur.....	77
8.	Studimi i ndikimit të rregjimit të presimit mbi sipërfaqen specifike dhe strukturën poroze të katalizatorit hopkalit me dykomponentë.....	78
9.	Diskutimi i rezultateve.....	117
10.	Përfundime.....	121
11.	Literatura.....	122

1. Hyrje

Monoksidi i karbonit është një përbërës helmues i ajrit, përqëndrimi i të cilit mund të rritet mjaft në rrethana të caktuara. Ai është i pranishëm ku zhvillohen proceset e djegies me kufizim të sasisë së nevojshme të oksigjenit, veçanërisht kur ato zhvillohen në mjedise të mbyllura. Po ashtu gazet që lëshohen nga motorrat me djegie të brendëshme përmbajnë edhe monoksid karboni, krahas gazeve të tjerë të dëmshëm. Niveli normal i CO në ajër është $4-20 \times 10^{-6} \%$, por në mjediset e qyteteve të mëdha përqëndrimet shpesh arrijnë në vlerat 5ppm dhe në udhëkryqe deri në 140 ppm. Monoksidi i karbonit është gjithashtu pjesë përbërëse e gazeve që çlirohen gjatë djegies së baruteve dhe eksploziveve, dhe kur djegia zhvillohet në ambiente të mbyllura siç janë tunelet (kur bëhet qitje me armë zjarri nga tunelet) dhe galeritë, përqëndrimi i monoksidit të karbonit arrin vlera të larta, që janë të rrezikshme për gjallesat dhe njerëzit. Po ashtu gjatë punimeve në miniera hasen “xhepa” me përmbajtje të lartë të monoksidit të karbonit, që rrezikojnë jetën e minatorëve.

Është vërtetuar se gjatë uljes me avari të avionëve për pasagjerë, që shoqërohen me zjarre në bord dhe djegie të materialeve plastike që janë pjesë e veshjes së brendëshme të avionëve, çlirohen sasi të konsiderueshme të monoksidit të karbonit. Në këto raste, kur evakuimi i pasagjerëve kërkon kohë, humbjet e jetëve, që shkakëtohen nga helmimi nga monoksidi i karbonit janë shumë më të mëdha se sa ato që shkakëtohen nga shkaqet mekanike [4].

Kutitë e maskave kundragaz të zakonshme që përdoren për mbrojtje nga mjediset helmuese mund të mbrojnë nga të gjithë llojet e njohur të helmeve por jo nga monoksidi i karbonit. Për mbrojtjen nga monoksidi i karbonit duhet që kutisë së maskës kundragaz ti bashkëlidhet edhe një kuti tjetër që siguron kthimin e monoksidit të karbonit në dyoksid karboni në rrugë katalitike. Në këtë kuti ky transformim realizohet në prani të katalizatorëve të veçantë. Një ndër këta katalizatorë është edhe katalizatori hopkalit, që në rastin më të thjeshtë është një përzierje e MnO_2 dhe CuO . Ky katalizator është prodhuar për herë të parë nga një bashkëpunim ndërmjet Universitetit Hopkins dhe Kalifornia në SHBA dhe prandaj ka marrë emrin hopkalit (**hopkins + kalifornia**).

Qëllimi i punimit tim është studimi i këtij katalizatori për të optimizuar kushtet e prodhimit dhe rritjen e vlerave të parametrave themelorë që karakterizojnë këtë katalizator.

2. MONOKSIDI I KARBONIT DHE VETITË E TIJ

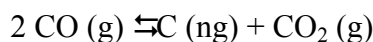
2.1 Vetitë fizike dhe kimike të monoksidit të karbonit

Monoksidi i karbonit është një gaz pa ngjyrë, pa erë dhe karakterizohet nga këto konstante fizike: temperature e shkrirjes $-205\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperature e vlimit $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperature kritike $-140,2\text{ }^{\circ}$ shtypja kritike $34,6\text{ atm}$, densiteti $0,8138\text{g/cm}^3$ (lëng në $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nga këto të dhëna rrjedh se monoksidi i karbonit renditet ndër gazet që ndrydhen me veshitësi. Ai tretet relativisht keq në ujë: 100 pjesë në vëllim ujë tresin në $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3,3 pjesë në vëllim CO. Monoksidi i karbonit është një oksid indiferent dhe kur tretet në ujë ai nuk e ndryshon reaksionin e tij neutral. Ai renditet ndër komponentët termikisht të qëndrueshëm dhe nuk shpërbëhet fare qoftë edhe në temperatura të larta.

Njihen pesë okside të qëndrueshëm të karbonit CO, CO₂, C₃O₂, C₅O₂ dhe C₁₂O₉, si dhe oksidet e paqëndrueshëm C₂O, C₂O₃ dhe CO₃.

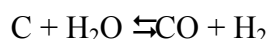
Monoksidi i karbonit formohet kur karboni digjet në prani të një sasije të pamjaftueshme oksigjeni.

Ekulibri:



ekziston në çdo temperature, por nuk arrihet shpejt në temperaturat e zakonshme.

Është shumë i mirënjohur reaksioni:



që jep një përzierje ekuimolare të CO dhe H₂ dhe që quhet **gazi i ujit**. Ky reaksion ka rëndësi të madhe praktike.

Mënyra më e përshtatshme për përgatitjen e CO në kushte laboratorike është ajo e reaksionit të acidit sulfurik të përqëndruar me acidin formik



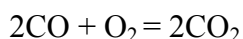
Megjithëse CO është një bazë Ljuisjane shumë e dobët një nga vetitë e saj më të rëndësishme është aftësia për të vepruar me metalet e tranzicionit duke formuar komponime komplekse si **karbonilet e metaleve**. P.sh nikeli metalik vepron me CO dhe formon Ni(CO)₄, ndërsa hekuri duke vepruar me të në kushte më të sforcuara formon Fe(CO)₅ [1]. Monoksidi i karbonit është π - akseptor ligandi më i rëndësishëm. Shumë nga komplekset e tij janë të

një interesi të madh nga pikëpamja strukturore dhe kanë një rëndësi të madhe për reaksionet që kanë përdorim industrial, reaksionet katalitike etj. Skema e formimit të lidhjes π metal-karbon është si më poshtë [1]:

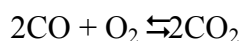
Formimi i lidhjes π metal-karbon

Monoksidi i karbonit mund të jetë ligand i një joni pozitiv metali ose i një elementi d neutral. Në rastin e fundit formohen karbonilet e metaleve. Karbonilet ndahen në një bërthamor, kur kanë një atom të metalit, p.sh $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, etj, dhe shumë bërthamorë, kur kanë dy deri katër atome të metalit psh $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Co}(\text{CO})_8$, $\text{Rh}(\text{CO})_{11}$ etj.

Monoksidi i karbonit është një reduktues relativisht i fortë dhe oksidohet lehtë, sidomos në temperatura të larta:

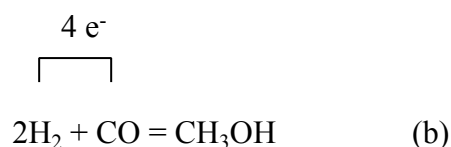
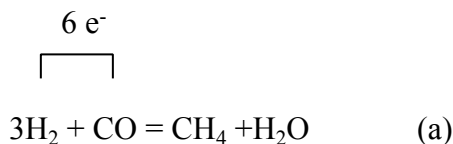


Ky reaksion zhvillohet në trajtën e djegies të CO. CO oksidohet në CO_2 në temperaturë të rendit 700°C . Por meqënëse në temperatura të larta ndodh disocijimi termik i CO_2 , vendoset kjo gjendje e ekuilibrit dinamik:



i cili merr nën temperaturën 1000°C , zhvendoset nga e djathta, kurse në temperatura mbi 1000°C zhvendoset nga e majta.

Monoksidi i karbonit mund të shfaqë veti oksiduese të dobëta psh në reaksionet me hidrogjenin:

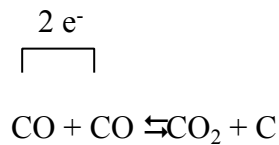


Proçesi që zhvillohet sipas reaksionit (a) quhet hidrogjenim i monoksidit të karbonit. Njihen katalizatorë aktivë që shndërrojnë deri në 70% të përzierjes së $\text{CO} + \text{H}_2$ në hidrokarbure të

lëngshëm, me një kalim të vetëm të saj, në temperaturën rreth 200°C. Meqënëse përzierja CO dhe H mund të përfitohet në teknikë me anë të avujve të ujit që kalohen mbi thëngjillin e skuqur (prush), metoda e mësipërme e hidrogjenimit (Fisher 1926), lejon të përfitohet naftë sintentike nga qymyri.

Reaksioni (b) përdoret në kushte industriale për të përftuar metanol nga monoksidi i karbonit dhe hidrogjeni (Metoda Patar 1924). Reaksioni zhvillohet me ngrohje (300-600°C), në shtypje 500 atm dhe në prani të katalizatorit.

Monoksidi i karbonit është i aftë për disproporcionim:



Në këtë proces vendoset një gjendje ekuilibri dinamik. Sasitë relative të CO₂ dhe CO varen nga temperatura. Në temperaturën 500°C ato janë 80% CO₂ dhe 20% CO, ndërsa në temperaturën 1200°C përmbajtja e CO është 100%. [2]

Fig. 1: Varësia e ekuilibrit $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ nga temperatura

Në molekulën e CO çiftet elektronike janë të zhvendosur deri diku më afër në anën e oksigjenit që është elektronegativ. Si rrjedhim molekula është pak polare, me moment dipolar 0,12 D. Polariteti i molekulës dhe prania tek atomi i karbonit e çiftit të lirë të elektroneve shpjegon aftësinë e kësaj molekule për të hyrë në reaksionet e formimit të komponimeve komplekse.

Monoksidi i karbonit jep me tretjet amoniakore të klorurit kupror një komponim kompleks të tipit $\text{CuCl}\cdot\text{CO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kjo veti përdoret për ta larguar atë nga një përzierje gazesh. [3]

2.2 VETITË HELMUESE TË MONOKSIDIT TË KARBONIT

Monoksidi i karbonit për vetë strukturën e tij molekulare ka afëri më të madhe për hemoglobinën, se sa oksigjeni, prandaj ai fiksohet mbi hemoglobinën e gjakut duke formuar karboksihemoglobinën dhe pengon formimin e oksihemoglobinës, pra edhe fiksimin e oksigjenit në gjak. Kështu CO është një helm i fuqishëm dhe shumë i rrezikshëm.

Aftësia helmuese e tij bëhet e rrezikshme për njeriun nëqoftëse përmbajtja në ajrin që thithet arrin 100 ppm (pjesë për milion). Po që se përmbajtja arrin 100-300 ppm, kjo është shumë e rrezikshme dhe po që se është më e madhe se 300 ppm shkakton vdekje momentale. Në këtë bazohet përdorimi i CO si lëndë helmuese luftarake e fuqishme. Kjo për më tepër edhe për faktin se është pa erë dhe pa ngjyrë dhe nuk thithet nga kutitë e zakonshme të kundragazeve. Për të thithur CO përdoren kundragaze ku bashkë me absorbentët e zakonshëm, në kutitë e tyre (karbon aktiv dhe katalitik), përmbahet edhe katalizator hopkalit, në kuti me vehte, ose brenda të njëjtës kuti.

Përqëndrimet e rrezikshme të monoksidit të karbonit që përmendëm më sipër mund të arrihen në galeritë e minierave, në proceset metalurgjike të prodhimit të hekurit, në veprimtaritë ushtarake direkte ose indirekte, në rastin e punimit të motorrave me djegie të brendëshme në mjedise të mbyllura, në rastin e avarive të avionëve etj. [4] Në studimet e bëra nga NASA për analiza të kontrollit të kontaminimeve me laboratorët hapsinorë (Spacelab) ka rezultuar si fakt se monoksidi i karbonit është një nga kontaminantët që ka shume të ngjarë që ta kapërcejë maksimumin e lejuar të përqëndrimit në anijet kozmike (SMAC-Spacecraft Maximum Allowable Concentration). Kjo vjen si rezultat i prodhimit të monoksidit të karbonit nga pajisjet dhe materialet që përmbahen në anijet kozmike [12].

Një nga të metat kryesore të përdorimit të monoksidit të karbonit si lëndë helmuese luftarake është densiteti i vogël i tij në krahasim me ajrin. Kjo vështirëson krijimin e përqëndrimeve të larta në mjedise të hapura.

Në Shqipëri 77% e emetimit të CO i takon mjeteve të transportit prandaj vendosja e filtrave me katalizatorë Pt+Pd për oksidimin e CO dhe hidrokarbureve deri në CO₂ është mëse i domosdoshëm. CO është mjaft i qëndrueshëm në ajër sepse oksidohet shumë ngadalë sipas reaksionit: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Jetëgjatësia e CO në ajër vlerësohet nga 4 muaj në disa vite.

Për të shmangur helmimin nga monoksidi i karbonit duhet të ndiqen dy rrugë: së pari të rrisim në mënyrë të theksuar përmbajtjen e oksigjenit ose ozonit në mjedisin përkatës dhe së dyti të realizojmë oksidimin katalitik të monoksidit të karbonit në dyoksid karboni në temperatura të ulta.

2.3 PËRCAKTIMI I PËRMBAJTJES SË CO NË MJEDISE TË NDRYSHME

Janë propozuar një sërë metodash për zbulimin dhe përcaktimin e përmbajtjes së CO në mostra të ndryshme.

Një nga metodat më të hershme të propozuara për përcaktimin e monoksidit të karbonit është ajo që bazohet në reduktimin e acidit iodik nga monoksidi i karbonit në temperaturë 60-80°C. Jodi që formohet kalon nëpër një tub që përmban kloroform dhe e ngjyros atë në rozë po që se monoksidi i karbonit përmbahet në sasi më të madhe se 5 ppm [5]. Monoksidi i karbonit mund të përcaktohet edhe me anën e klorurit të palladiumit të futur në ampulë që thyhet brenda një qese me pambuk. Sasi e monoksidit të karbonit që përmbahet përcaktohet nga errësimi i sipërfaqes së materialit të palladiumit që çlirohet. Ky errësim krahasohet me standarde që tregojnë përqëndrimin e monoksidit të karbonit [6].

Dy mënyra të përcaktimit të monoksidit të karbonit kur përmbahet në ajër në sasira të vogla janë ato të propozuara nga Winkler. Edhe këto bazohen në përdorimin e tretësirës së klorurit të palladiumit dhe të molibdatit të amonit. [7]

Po ashtu një sërë metodash për përcaktimin e monoksidit të karbonit, si dhe paisjet me të cilat realizohen këto metoda janë propozuar nga Otto H. Draeger. Ato bazohen kryesisht në kalimin e përzierjes gazore nëpër gypa të mbushur me silikagel dhe të imprenjuar me klorur palladiumi [8], [9], [10], [11].

Ndër pajisjet praktike dhe bashkëkohore aparati MINI-CO është gjetur mjaft i përshtatshëm për monitorimin e CO si në kushte terreni ashtu edhe në kushte laboratorike. Ky aparat është i pajisur me një sensor të tipit elektrokimik. E merr mostrën me metodë difuzionale dhe mat në intervalin nga 0-500 ppm. Nuk ka interferenca të rëndësishme gjatë matjeve.

Në pajisjet për monitorimin e vazhdueshëm të gazeve ndotës në ajër me anë të stacioneve të monitorimit të cilësisë së ajrit (AQMSA) për matjen e përqëndrimit të CO përdoret metoda e spektroskopisë infra të kuqe pa dispergim (NDIR), me anë të së cilës mund të diktohen nivele deri 0.5 ppm.

3. KATALIZA. KATALIZA HETEROGJENE

Një nga rrugët për mënjanimin e monoksidit të karbonit është edhe ajo e konvertimit katalitik të CO në CO₂, prandaj sjellja në vëmendje e disa konsideratave për katalizën në përgjithësi edhe katalizën heterogjene në veçanti, është e rëndësishme për bazat teorike të punimit tonë.

Kataliza, në ditët tona zë një vend sundues në shkencat fizike, kimike dhe biologjike. Ajo qëndron në krye të industrisë kimike, është mjeti efektiv për realizimin e shumë sintezave laboratorike, dhe baza kryesore e të gjithë proceseve enzimatike. Sot, përherë e më shumë, kataliza, ndihmon në zvogëlimin e ndotjes atmosferike, në krijimin e teknologjive të reja mjedis mbrojtëse, në gjetjen e rrugëve të reja të përfitimit të materialeve dhe energjisë, qoftë duke realizuar një transformim kimik të përzgjedhur të hidrokarbureve, sikurse është metani, ose të molekulave të vogla siç janë ato të oksideve të karbonit. Po ashtu nga pikëpamja akademike dhe shkencore kataliza ka një rëndësi të madhe dhe shërben si një hallkë që lidh së bashku një numër disiplinash të cilat ruajnë njëkohësisht edhe identitetin e tyre, sikurse janë kimia e sipërfaqeve dhe e trupit të ngurtë, fizika e trupit të ngurtë, shkenca e materialeve inxhinierike, inxhinieria kimike, kimia organometalike dhe kima teorike. Për rrjedhojë kataliza përbën një problematikë, ku kryqëzohet aktiviteti i disiplinave të ndryshme dhe debati.

Në punimin tonë ne jemi të interesuar për rastin kur substancat reaguese dhe katalizatori formojnë faza më vehte, dhe ky rast i takon **katalizës heterogjene**. Megjithë punimet e shumta që janë bërë në fushën e katalizës, deri më sot nuk ekziston një teori unike për të, dhe aq më tepër për katalizën heterogjene. Megjithatë eksperiencia e grumbulluar në këtë fushë është shumë e madhe dhe e grupuar në disa orientime që kanë interpretim teorik të përbashkët, mbi bazën e të cilit mund të orientohemi për përgatitjen e katalizatorëve të caktuar për katalizimin e reaksioneve specifike. Megjithatë ende në përgatitjen e katalizatorëve, empirizmi ka një hapësirë të madhe.

Në katalizën heterogjene gjatë procesit katalitik të paktën njëri nga reagentët duhet të qëndrojë i ngjitur mbi sipërfaqen e jashtme të katalizatorit të ngurtë, për një periudhë të konsiderueshme kohe, pra të adsorbohet mbi sipërfaqen e katalizatorit. Në këtë kuptim gjithmonë procesit katalitik i paraprin procesi i adsorbimit. Me shumë të drejtë ne mund të pranojmë që në rastin e transformimit katalitik që zhvillohet mbi një sipërfaqe katalizatori ku veprojnë substancat A dhe B dhe japin produktin C duke u ndodhur të trija në fazë të gaztë, procesi zhvillohet sipas dy rrugëve të mundshme që dallohen qartë nga njëra tjetra nga

mekanizmi i tyre [13], fig 1.

Në rastin e parë të dyja substancat i ngjiten sipërfaqes dhe aty ndodh riorganizimi i atomeve me shtresën e adsorbuar që është formuar. Ky quhet mekanizmi i Lengmyr-Hinshelvudit i katalizës heterogjene. Në rastin e dytë vetëm njëra nga substancat është e lidhur me sipërfaqen dhe ajo transformohet në produkt kur substanca tjetër përplasat mbi të duke ardhur nga faza e gaztë. Ky quhet mekanizmi i Eley-Rideal i katalizës heterogjene. Mund të theksojmë se kërkimet kanë vërtetuar se mekanizmi i parë haset shumë më shpesh se i dyti, megjithëse në mjaft raste dallimi midis tyre është i paqartë.

Fig 2: Dy rrugë të mundëshme të zhvillimit të katalizës heterogjene mbi sipërfaqe. Mekanizmi i Langmyr – Hinshelvud (majtas) dhe mekanizmi Eley – Rideal (djathtas).

Duke qënë se në katalizën heterogjene, adsorbimi i paraprin procesit katalitik, është e nevojshme të sqarojmë disa aspekte që lidhen me adsorbimin. Së pari duhet të bëjmë dallimin ndërmjet adsorbimit dhe absorbimit. Parimisht adsorbimi që përkufizohet si grumbullim me përparësi i molekulave të substancës që adsorbohet (dhe që quhet adsorbat) mbi sipërfaqe, ndryshon shumë nga absorbimi që zhvillohet në brendësi të fazës. Në mund të theksojmë se nëqoftëse sasia e gazit që mbahet nga trupi i ngurtë (adsorbenti), për një temperaturë dhe presion të dhënë, është proporcionale me sipërfaqen e tij dhe jo me vëllimin atëherë mbizotëron adsorbimi dhe jo absorbimi. Ky dallim humbet kur adsorbentët kanë mikroporozitet të lartë si zeolitët, argjilat e kollonua etj të cilat kanë çarje dhe kanale të përmasave molekulare.

Së dyti duhet të dallojmë adsorbimin fizik nga kemisorbimi (adsorbimi kimik). Adsorbimi fizik shkaktohet nga forcat vanderëalsiane (efekti i induksionit, efekti i orientimit dhe efekti i dispersionit). Kemisorbimi përfshin riorganizimin e elektroneve të gazit reagues dhe të adsorbimit që sjell si pasojë formimin dhe prishjen e lidhjeve kimike. Adsorbimi fizik

karakterizohet nga vlera të vogla të ndryshimit të entalpisë që janë të rendit 10-40 kJ/mol ndërkohë që nxehtësia e kimisorbimit rrallëherë është më e vogël se 80 kJ/mol dhe zakonisht i kapërcen 400 kJ/mol. Një dallim tjetër midis këtyre dy tipave ekstreme të adsorbimit është ai që lidhet me temperaturën në të cilën ato ndodhin, dhe me vecoritë që shfaqin. Adsorbimi fizik në përgjithësi ndodh vetëm në temperatura të afërta me temperaturën e vlimit të adsorbatit, ndërkohë që kemisorbimi është një reaksion kimik që zhvillohet mbi sipërfaqen e trupit të ngurtë. Kimisorbimi mund të përkufizohet si një lidhje kimike e atomeve dhe molekulave me sipërfaqen e trupit të ngurtë dhe është stadi fillesatar i proceseve të katalizës heterogjene. Sikurse e kemi përmendur, sipërfaqet e metaleve të tranzicionit janë përdorur gjerësisht për të përshpejtuar reaksionet kimike. Kështu nikeli katalizon proceset e metanizimit që sintetizojnë metanin nga CO dhe H₂. Hekuri përdoret me sukses për sintetizimin e hidrokarbureve duke u nisur nga përzierja CO dhe H₂. Interesat e kohës së tanishme, për burime të energjive alternative, janë rritur me rritjen e varësisë së ekonomive të vendeve perëndimore, nga lëndët djegëse të lëngëta. Rishfrytëzimi i minierave të qymyrit është subjekt i debatit të ditës. Reaksionet katalitike të përmendur më lartë ofrojnë rrugën për të sintetizuar gazin natyral, duke evituar rrugën klasike shpesh katastrofike dhe të pashëndetshme të shfrytëzimit të minierave që është përdorur në të kaluarën.

Për të kuptuar katalizën duhet të zotërojmë njohuri të hollësishme për kimisorbimin. Dekadat e fundit të shekullit të kaluar u përsosën shumë teknikat e vakumit të thellë dhe patën zhvillim të madh shumë metoda eksperimentale të studimit të zonave të vecanta të sipërfaqes së trupit të ngurtë. Nëpërmjet tyre përfitohet një informacion i madh për gjeometrinë dhe strukturën elektronike të adsorbatit dhe sipërfaqes së trupit të ngurtë. Kështu nëpërmjet LED (low energy diffraction) marrim informacion për gjeometrinë atomike të sipërfaqes; me UPS, XPS dhe ARPES (UV, X-ray dhe AngleResolved Photo Electron Spectroscopy) marrim informacion mbi strukturën elektronike dhe gjeometrinë e sipërfaqes; me IRS dhe HREELS (IR dhe High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) informohemi mbi strukturën luhatëse të sipërfaqeve dhe me kalorimetrinë adsorbitive matet nxehtësia e adsorbimit.

Kimistët dhe fizikantët teorikë i kanë atakuar këto probleme në dy linja kryesore : a) teoria e lidhjeve dhe b) përfaqja klaster (cluster=grupim). Kjo e fundit i shikon grupimet (clusters) si modele të sipërfaqes dhe ka këto përparësi: trajtim me lehtësi të efekteve të lokalizuara; përdor konceptet dhe metodat llogaritëse të zhvilluara në Kiminë teorike; jep rezultate të mira nëqoftëse përmasa e grupimit (cluster) nuk është shumë e madhe; vështirësitë llogaritëse janë

më të pakta se të disa metodave të tjera. Ka si të metë se efektet e rangut të gjerë mund

të kërkojnë që të merremi me grupime (cluster) mjaft të mëdhenj dhe së dyti "efektet sipërfaqësorë" të padëshirueshëm janë më të shtuara sepse grupimi (cluster) ka sipërfaqe nga të gjitha anët.

Në studimin e tij për adsorbimin mbi grupime (cluster) molekulash të metaleve të tranzicionit Dik Post [78] ka zgjedhur molekulën e monoksidit të karbonit si prototip të molekulës së adsorbatit për arsye të aftësisë së mirënjohur që ka kjo molekulë të veprojë njëkohësisht si bazë $-\sigma$ dhe si acid- π sikurse ilustruhet në skicën e mëposhtme:

Orbitalet molekulare të CO dhe mundësia e bashkëveprimit me sipërfaqen e metalit. (Figura e marrë nga ref. [78]).

Sipërfaqja e metalit është paraqitur si e përfaqësuar nga një deri në shtatë atome metali Cu. Grupimi (cluster) me përmasa të vogla mundëson përdorimin e metodave shume të avancuara kuantum kimike. Është analizuar si një shembull formimi i lidhjes ndërmjet CO dhe një atomi të vetëm Cu. Mandej është analizuar shfaqja e ndryshimit të konfiguracionit kur zvogëlohet largësia grupim(cluster)-CO për adsorbimin mbi Cu_2 . Autori arrin në përfundimin se gjate procesit të adsorbimit të CO mbi grupim (cluster) është vështirë të përcaktohet rëndësia relative e elektroneve s kundrejt elektroneve d, dhe beson se nëqoftëse elektronet d përjashtohen nga lidhja ("ngrijnë") atëherë përforcohet pjesëmarrja e elektroneve 4s në formimin e lidhje për kimisorbimin e CO mbi Cu.

Meqënëse reaksionet kimike janë specifike atëherë edhe kemisorbimi ka karakter specifik. Kjo do të thotë që nëqoftëse një substancë kemisorbohet nga një absorbent i dhënë në kushte të caktuara, kjo nuk do të thotë që kjo substancë do të kemisorbohet edhe nga një adsorbent tjetër duke u ndodhur në këto kushte. Eksperienca ka treguar se në gjendjen e ekuilibrit të adsorbimit, shpërndarja e molekulave të adsorbentit ndërmjet sipërfaqes së adsorbentit dhe faqes së gaztë varet nga presioni, temperatura, natyra e sipërfaqes së adsorbentit dhe natyra

e adsorbatit. Izoterma e adsorbimit tregon varësinë e sasisë së adsorbatit të adsorbuar, në kushtet e ekuilibrit, nga presioni në një temperaturë të dhënë. Në vitet 40-50 të shekullit të kaluar zhvillimi i teknikës eksperimentale, bëri të mundur që të studioheshin adsorbentë që ndryshonin shumë nga natyra e tyre, si dhe u bë e mundur që të fitoheshin izoterma të adsorbimit, për një diapazon të gjerë presionesh duke përfshirë edhe zonën e presioneve shumë të vogla ($0,01p_0$). Në këtë mënyrë u zbulua një tablo interesante. Nga 30 adsorbentë që u studiuan, vetëm në dy raste (qymyr dhe shabazit), izotermat e adsorbimit kishin formën "klasike" tipi I, që përshkruhen nga ekuacioni i Lengmyrit [24]. Nga analiza e materialit eksperimental Brunaueri [25] i klasifikoi të gjitha izotermat në 5 tipe kryesore, dhe duhet theksuar se ato janë nxjerrë nga vërtetimet empirike për sjelljen e adsorbentëve të ngurtë dhe të adsorbatëve. Sidoqoftë shumica e izotermave janë të tipit I.

Fig. 3: Pesë tipet e izotermave të adsorbimit sipas klasifikimit të Brunauerit.

Ekuacionet që përshkruajnë këto izoterma, fillimisht janë formuluar në mënyrë empirike, por shumë prej tyre janë nxjerrë edhe teorikisht. Tabela 1 përmbledh ato izoterma që përdoren më shumë në diskutimet për katalizën.

Tabela 1: Seleksionimi i izotermave të adsorbimit ^(a)

Emri	Ekuacioni i izotermes	Aplikueshmëria
Langmuir ^(b)	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{bp}{1 + bp}$	Kimisorbim dhe adsorbim fizik
Henri ^(c)	$V = k' p$	Kimisorbim dhe adsorbim fizik me mbulim të ulët
Freindlih	$V = kp^n \quad (n > 1)$	Kimisorbim dhe adsorbim fizik me mbulim të ulët
Temkin	$\frac{V}{V_m} = \theta = A \ln Bp$	Kimisorbim

Brunauer-Emmett Teller (BET)	$V = \frac{V_m * C * P/p_0}{(1 - P/p_0) * (1 + (C - 1) * P/p_0)}$	Adsorbim fizik shumështresor
Polani ^(d)	$\epsilon = RT \ln \frac{P}{P_0}$	Adsorbim fizik
Dubinin-Radushkeviç ^(e)	$\ln x = \ln((W_0 p) - D[\ln(\frac{P}{P_0})]^2)$	Formacion shumështresor në trup të ngurtë mikroporoz
Dubinin-Kaganer-Radushkeviç (DKR)	$X = X_m \exp(-B\epsilon^2)$	Adsorbim fizik deri në monoshtresë
Virial	$\frac{P}{RT} = x(1 + a_1 * x + a_2 * x^2 + \dots)$	Formacion shumështresor në mikropore

- (a) Sasitë e adsorbuar në presion p jepen ose me vëllimin V ose me masën X. Gjithë simbolet e tjera në këta ekuacione janë konstante me përjashtim të atyre që janë specifikuar.
- (b) V_m (dhe X_m) i korrespondojnë mbulimit monoshtresor
- (c) Ky ekuacion është formë limite e ekuacionit të Lengmyrit.
- (d) Potenciali adsorbiv ϵ përkufizohet me anë të këtij ekuacioni
- (e) \bar{E}_0 është vëllimi total i të gjitha mikroporeve të trupit të ngurtë

Më tej ecuria e reaksionit kimik në kushtet e katalizës heterogjene varet nga ecuria e shumë proceseve elementare fizike dhe kimike

Dihet se katalizatorët e ngurtë në përgjithësi janë trupa porozë me sipërfaqe të brendshme të zhvilluar, ndaj dhe reaksioni kimik ndodh jo vetëm në sipërfaqen e jashtme të kokrrizave katalitike, por edhe në të gjithë sipërfaqen e brendshme të tyre (që formohet nga poret dhe zgavrat), e cila është shumë herë më e madhe se sipërfaqja e jashtme).

Kataliza heterogjene si proces përbëhet nga një tërësi procesesh elementare të dallueshme nga njëri tjetri dhe këta janë:

1. Molekulat e substancës, që do të nënshtrohen reaksionit katalitik barten me konveksion nga brendësia e fazës (masa e rrjedhësit) në shtresën kufitare që formon kjo fazë pranë sipërfaqes së trupit të ngurtë.
2. Molekulat difuzojnë nëpër shtresën kufitare për të arritur sipërfaqen e trupit të ngurtë
3. Molekulat difuzojnë nëpër pore të kokrrizës katalitike
4. Molekulat adsorbohen në sipërfaqen e katalizatorit
5. Molekulat i nënshtrohen shndërrimit kimik sipas mekanizmave të caktuara
6. Produkti që fitohet si rezultat i shndërrimit kimik desorbohet nga sipërfaqja katalitike

7. Difuzioni nëpër pore, për tu larguar, i molekulave që fitohen si produkt i reaksionit katalitik
8. Difuzioni për shtresën kufitare, i molekulave të produktit të reaksionit katalitik
9. Molekulat e produktit të reaksionit katalitik barten në mënyrë konvektive në brendësi të fazës (në masën e rrjedhësit)

Proçeset elementare 1, 2, 7 dhe 8 përbëjnë stadin e difuzionit të jashtëm. Proçeset 3 dhe 6 përbëjnë stadin e difuzionit të brendshëm, ndërsa proçeset 4, 5 dhe 6 përbëjnë stadin e reaksionit kimik. Krahas kësaj ndodhin edhe proçese elementare, që kanë të bëjnë me clirimin dhe transmetimin e nxehtësisë.

Nga sa thamë më sipër, shpejtësia e proçesit katalitik heterogjen do të përcaktohet nga fakti se cili nga stadet që e përbëjnë atë, dmth stadi i difuzionit të jashtëm, stadi i difuzionit të brendshëm apo stadi i reaksionit kimik, zhvillohet më ngadalë dhe përbën stadin kontrollues të proçesit në tërësi. Për të përcaktuar stadin kontrollues përcaktojmë paraprakisht regjimin ku ndodhemi, duke u bazuar në disa kritere që nxirren si rezultat i konsideratave teorike. Mbas kësaj shprehim shpejtësinë e proçesit katalitik heterogjen në varësi nga fakti se cili është stadi kontrollues; stadi i reaksionit kimik, stadi i difuzionit të jashtëm apo stadi i difuzionit të brendshëm. Krahas kësaj duhet të kemi parasysh edhe dy konkluzione të rëndësishëm:

- a- stadi i difuzionit të jashtëm dhe ai i reaksionit kimik janë proçese që zhvillohen në seri
- b-stadi i difuzionit të brendshëm dhe ai i reaksionit kimik zhvillohen paralelisht të ndërthurur.

3.1 PËRKUFIZIMI I AKTIVITETIT KATALITIK

Një katalizor i mirë duhet të ketë dy veti të rëndësishme: aktivitet katalitik të lartë dhe qëndrueshmëri afatgjatë. Meqënëse „aktivitetit katalitik“ do t'i referohemi shpesh ne duhet të saktësojmë se çfarë kuptojmë me këtë term. Në përgjithësi shpejtësinë e çdo reaksioni katalitik trup i ngurtë–gaz ose trup i ngurtë–lëng, ne mund ta shprehim si një madhësi që varet nga prodhimi i koeficientit të dukshëm të shpejtësisë me presionin (ose përqëndrimin):

(1)

ku p_i është presioni parcial i

reaktantit i.

Koeficienti i shpejtësisë për reaksionin e përgjithshëm katalitik mund të përfshijë koeficientët e shpejtësisë të shumë reaksioneve elementare që i paraprijnë shkallës përcaktuese të shpejtësisë. Për arsye të ndryshme, ky koeficient shpejtësie do të ndryshojë me ndryshimin e kushteve të reaksionit (temperaturë, presion, përqëndrim sipërfaqësor etj.) prandaj është e dobishme që për lehtësi veprimesh të përdorim ekuacionin e Arrheniusit:

(2)

ku A' është një faktor paraeksponencial që varet nga temperatura dhe E' është energjia e dukshme e aktivizimit e reaksionit katalitik. Nuk mund të pritet që E' të jetë energjia e vërtetë e aktivizimit, qoftë edhe për faktin që struktura e katalizatorit mbetet e pa ndryshuar me ndryshimin e temperaturës, sepse përqëndrimi i reaktantëve mbi sipërfaqen e katalizatorit, në përgjithësi do të varet nga temperatura. Për këtë dhe për arsye të tjera, është më mirë që përkufizimin e aktivitetit katalitik të mos e shprehim nëpërmjet energjisë së aktivizimit, që në shikim të parë duket si më llogjike. Është mjaft më e dobishme të përdorim konceptin e frekuencës së xhiros (të reaksionit të përgjithësuar katalitik) ose numrit të xhiros (të reaksionit të përgjithësuar katalitik). Frekuenca e xhiros (që zakonisht shënohet $F.Xh$) është thjesht numri n i herëve që reaksioni katalitik i përgjithësuar ndodh (zhvillohet) në një qendër aktive katalitike, në njësinë e kohës për një sërë kushtesh të caktuara (temperaturë, presion ose përqëndrim, raport reaktantësh, hapësirë e reaksionit domethënë vëllimi etj) Pra:

$$F.Xh. = \frac{\text{munri i molekulave te produktit te dhene}}{(\text{numri i qendrave aktive}) \times (\text{koha})} \quad (3)$$

Ose

$$F.Xh. = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (4)$$

ku S është numri i qëndrave aktive. Kur numri i qëndrave aktive është i njohur, siç ndodh në përgjithësi në rastin e proceseve enzimatike dhe pothuajse nuk ndryshon si në rastin e reaksioneve katalitike homogjene, atëherë frekuenca (shpeshtësia) e xhiros, mund të përcaktohet nga ana sasiore.

Sidoqoftë, në katalizën heterogjene, ndonjëherë është e vështirë të përcaktohet numri i qëndrave aktive. Në situata të tilla S zëvendësohet me sipërfaqen A të katalizatorit të ekspozuar e cila mund të matet lehtësisht. Është e qartë që $(dn/dt)/A$ përbën kufirin më të ulët të frekuencës (shpeshtësisë) së xhiros. Ashtu siç shprehet për njësi të sipërfaqes frekuenca

e xhiros mund të shprehet edhe për njësi të vëllimit ose të masës së katalizatorit, ose në kontekstin e inxhinierisë kimike, për vëllimin e reaktorit të paketuar. Duhet të kemi parasysh faktin që $F \cdot XH$ është shpejtësi dhe jo koeficient shpejtësie, prandaj është e domosdoshme të cilësohen të gjithë kushtet mbizotërues të reaksionit katalitik.

Në mjaft raste, ja vlen më mirë që në vend të frekuencës së xhiros t' i referohemi probabilitetit R_p të reaksionit. R_p shpreh efikasitetin e përgjithshëm të reaksionit katalitik dhe përkufizohet si më poshtë:

$$R_p = \frac{\text{shpejtësia e formimit të produktit}}{\text{shpejtësia e zhdukjes së reaktanteve}} \quad (5)$$

Një mënyrë tjetër e shprehjes së aktivitetit katalitik është ajo që bazohet në ndërtimin e lakoreve që përftohen kur për katalizatorë të ndryshëm (për shembull një seri metalesh) për një vlerë fikse të shkallës së konversionit, maten temperaturat për të cilat arrihet kjo shkallë mbi metale të ndryshëm që shërbejnë si katalizatorë për një reaksion të dhënë për shembull për reaksionin e dekompozimit katalitik të acidit formik. Këto temperatura vendosen në boshtin e ordinatave, ndërsa në boshtin e abscisave vendosen disa funksione entalpike të këtyre metaleve. Lakorja që fitohet në këtë rast ka formën e një vullkani. Kjo metodë është propozuar nga Ballandini dhe quhet **metoda e lakores vullkan** (Volcano plots) [15]. Majës së vullkanit i përgjigjet aktiviteti katalitik më i lartë.

Figura 4- Një lakore e tipike e llojit të diskutuar nga Ballandini. Në ordinatë jepen temperaturat për të cilat arrihet një shkallë konvertimi e caktuar e reaktantit (acidi formik) mbi katalizatorin metalik dhe në abshisë jepen entalpitë e formimit të formiatit të metaleve.

Në mjaft raste aktiviteti i katalizatorit në procesin e katalizës heterogjene ka karakter konvencional dhe u referohet kushteve të standardizuara për të cilat një parametër që karakterizon katalizatorin merr vlera brenda një intervali të caktuar.

3.2 SELEKTIVITETI I KATALIZATORËVE

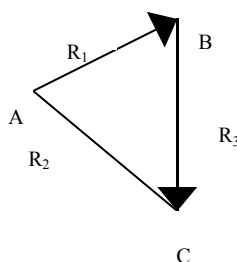
Atributi i vetëm më i rëndësishëm i katalizatorit është selektiviteti S i tij i cili tregon aftësinë e tij për të drejtuar shndërrimin e reaktantëve sipas një rruge të caktuar. Kur një reaktant A mund të transformohet në B ose në C me shpejtësi respektivisht R_1 dhe R_2 , selektiviteti S llogaritet ashtu si tregohet në skemën 1. Ndonjëherë kur R_3 është zero është e përshtatshme të përkufizojmë një indeks tjetër të selektivitetit, $p = R_1/R_2$.

Në prani të argjendit si katalizator, etileni (eteni) shndërrohet në mënyrë selektive në oksid etileni që është një pararendës në prodhimin e etilenglikolit i cili kërkohet për prodhimin e fibrave poliester dhe agjentëve antifrizë (skema 2). Platini i disperguar imët favorizon në mënyrë selektive oksidimin e plotë të etilenit. Oksidimi i etilenit në acetaldehidë bëhet shumë mirë në rrugë homogjene në ambient ujor në prani të klorurit të palladiumit dhe joneve bakër. Ky përbën thelbin e procesit industrial Wacker.

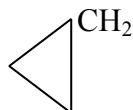
Në varësi nga katalizatori i ngurtë që përdoret duke u nisur nga propileni, mund të gjenerohet në mënyrë selektive, njëri apo tjetri nga produktet që tregohen në skemën 3.

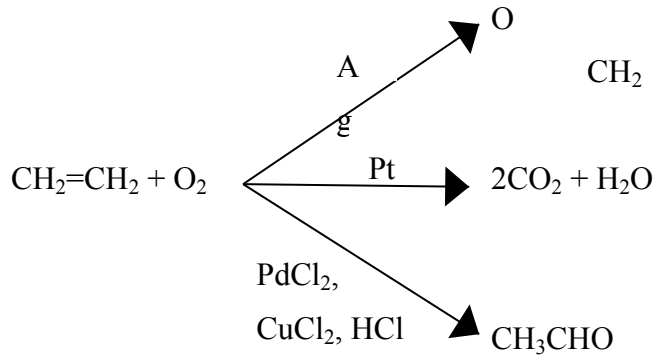
Nga përzierja e monoksidit të karbonit me hidrogjenin që njihet si gazi i sintezës ose "singas" të prodhuar me metodën e vjetër të gazifikimit të qymyrit me avull uji ($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$) ose me metodën e re të oksidimit të pjesshëm dhe "reformimit me avull" të metanit nga gazi natyral ($2CH_4+O_2 \rightarrow 2CO+4H_2$; dhe $CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2$) mund të përgatiten me efikasitet të lartë, shumë produkte me rëndësi të madhe komerciale. [14]

$$S = \frac{R_1 - R_3}{R_1 + R_2}$$

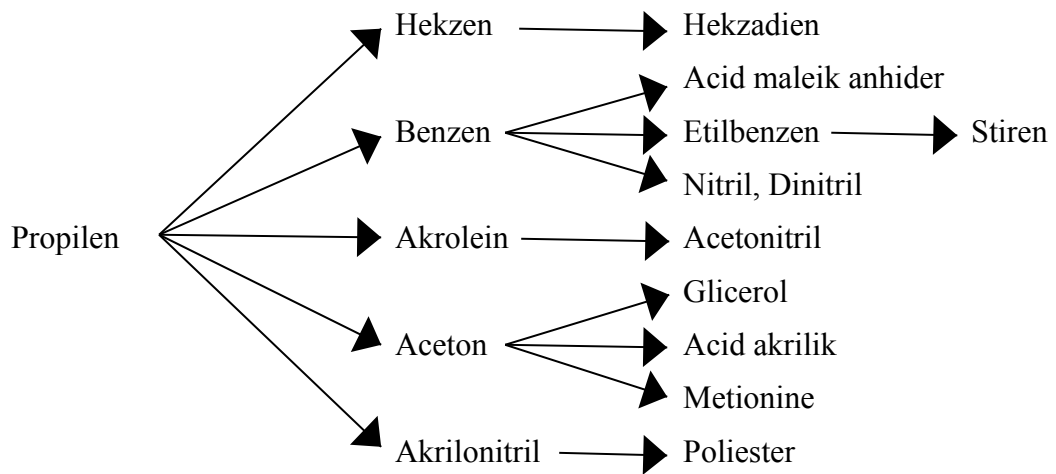


Skema 1

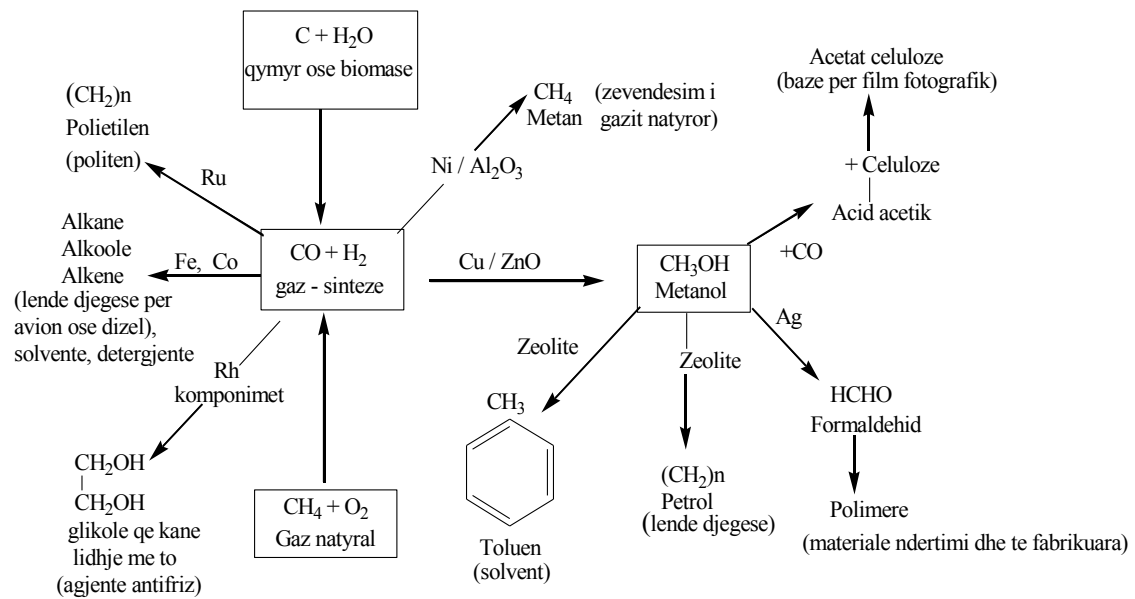




Skema 2



Skema 3



Skema 4 Gazi i sintezës (shkurtimisht sin-gas) është një përzierje e monoksidit të karbonit dhe e hidrogjenit, e cila mund të prodhohet ose duke oksiduar qymyrin me avull uji, ose duke djegur metanin. Një gamë e gjerë produktesh të shumëllojtit, mund të gjenerohen nga "sin-gas"-i duke përdorur katalizatorin e duhur, sikurse tregohet në këtë skemë.

Një sërë faktorësh si bashkëveprimi kimik ndërmjet reaktantësh dhe sipërfaqes së

katalizatorit, topografia e sipërfaqes dhe, për zeolitët dhe grafitët e përgatitur në mënyrë të veçantë-gjeometria interkristaline, kanë një rëndësi thelbësore në përcaktimin e specifikës me të cilën shfaqet reaksioni kimik pra edhe për selektivitetin e katalizatorit. Por krahas kësaj jo më pak i rëndësishëm është efekti që ka natyra poroze e katalizatorit të përgatitur për qëllime komerciale mbi selektivitetin që shfaq ky katalizator. Efekti që ka përmasa e poreve të katalizatorit mbi shpejtësinë e reaksionit katalitik heterogjen është studiuar nga Thiele [16] i cili në një formë origjinale hodhi bazat për aplikimin që u bëri Wheeleri këtyre parimeve për përcaktimin e selektivitetit [17], [18].

3.3 HELMIMI DHE PROMOTORIMI I KATALIZATORËVE

Helmimi i katalizatorëve është dukuria e rënies së aktivitetit të tyre në prani të substancave të tjera që quhen helme katalitike. I tillë psh është helmimi i katalizatorit të platinit nga squfuri në procesin e hidrogjenimit të butadienit [19], fig.5.

E kundërta e kësaj dukurie është promotorimi i katalizatorëve i cili shfaqet në ato raste kur prania e substancave të tjera rrit aktivitetin e katalizatorit. Kështu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ shërben si promotor për katalizatorin e $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ të bartur mbi oksid alumini dhe që përdoret për oksidimin e monoksidit të karbonit [48]. Në rastin e helmimit të katalizatorëve ne jemi të interesuar të dimë se cilet janë shkaqet e uljes së aktivitetit të katalizatorit, të cilët shoqërohen edhe me ndryshimet e tij për selektivitet. Koncepti i ansambleve, që figuron në literaturën e hershme ruse për katalizën dhe në punimet e mëvonshme të bëra nga Martin etj [20] bazohet në supozimin se shumë komplekse adsorbitive kërkojnë më shumë se një atom të vetëm sipërfaqësor për të formuar lidhjen kimike. Kur adsorbimi është disociativ, kjo vetekuptohet që është vërtet kështu. Por qoftë edhe kur janë adsorbuar substanca monoatomike ato mund të jenë mbajtur në qendra që ndodhen në largësi të barabarta nga tri ose më shumë atome sipërfaqësore me të cilët janë formuar lidhjet. Këtë pikëpamje e ilustron fig.6 ku tregohen qendrat e zëna nga atomet e squfurit të lidhur në modelin klaster [21]

Fakti që komplekset adsorbitive, mund të formohen vetëm atje ku ansamblet e përmasave të kërkuara janë të pranishëm, atëherë si pasojë bollëku i tyre mund të kontrollojë selektivitetin e katalizatorit. Duke u nisur nga një bazë e tillë ne mund të vlerësojmë nga pikëpamja cilësore përse psh kur katalizatori i platinit modifikohet duke i shtuar një helm sikurse është squfuri, selektiviteti dhe aktiviteti i tij mund të modifikohen rrenjesisht. [22]

Për të ilustruar aspektet moderne, që lidhen me njohjen e rolit të aditivëve (shtesave) në vetitë katalitike ne do të fokusohemi së pari në reaksionin e metanizimit që zhvillohet mbi katalizator nikeli dhe rolin e elementëve elektronegativë mbi këtë reaksion. Këto fakte janë ndriçuar kohët e fundit nga Gudman (Goodman) [23]. Shpejtësia e formimit të CH_4 mbi sipërfaqen e Ni (100) zvogëlohet shpejt me rritjen e mbulimit të sipërfaqes nga squfuri ose fosfori. Elementët elektronegativë që veshin sipërfaqen e nikelit zvogëlojnë në mënyrë dramatike shpejtësinë e metanizimit dhe aftësinë e sipërfaqes për të kimisorbuar CO. Është sqaruar eksperimentalisht se efektiviteti i këtyre elementëve si helme katalitike formon radhën: $\text{Cl} > \text{S} > \text{N} > \text{C} > \text{P}$ domethënë ata rrinë njëllë në rradhë si elektronegativitetet e tyre të Polingut që janë 3.0; 2.5; 2.5 dhe 2.1 eV për klorin, squfurin, karbonin dhe fosforin, respektivisht. (Azoti me elektronegativitet 3.0 eV i shmanget disi këtij rregulli).

Figura 5: a) Frekuenca e xhiros për hidrogjenimin selektiv të butadienit, mbi sipërfaqen e platinit, vazhdimisht shkon drejt zeros, ndërkohë që squfuri si helm mbulon monoshtresën, në temperatura të ndryshme. B) është gjetur se në kushtet e gjendjes stacionare, sipërfaqja është mbuluar me një shtresë butadieni, që është e barazvlefshme me dy atome karboni për një atom platin. Ky model i kënaq të gjithë faktet e vrojtuar.

Gudman dhe bashkepunëtorët e tij kanë venë re se karboni dhe azoti janë më pak efikasë si helme në krahasim me çfarë pritet nga elektronegativiteti i tyre.

Sidoqoftë këto nuk përputhen me konkluzionet e nxjerra nga Pendry dhe Joyner. Ata kanë gjetur se të gjithë helmet si karboni, sqfuri, klori dhe fosfori ndikojnë në qendrat e afërta fqinje dhe largësia efektive për sqfurin dhe karbonin, që janë helmet më të fortë, është 5Å. Kështu, ata në mënyrë domethënëse zbuluan se rëndësia e elektronegativitetit në përcaktimin e fortësisë së helmimit modifikohet fort nga përmasat e atomit helmues sikurse reflektohet edhe nga largësia vertikale (d) mbi sipërfaqen e Ni (100). Me sa duket kështu elektronegativiteti i elementit helmues merr një rëndësi të dorës së dytë.

Ka edhe faktorë të tjerë që shkaktojnë helmimin dhe promotorimin e katalizatorëve. Ata shfaqen në formën e efekteve fizike dhe kimike. Efektet fizike lidhen me modifikimin e teksturës së katalizatorit ose ekspozimin e qendrave dhe me ndryshimin e përmasave të grimcave ose të porozitetit.

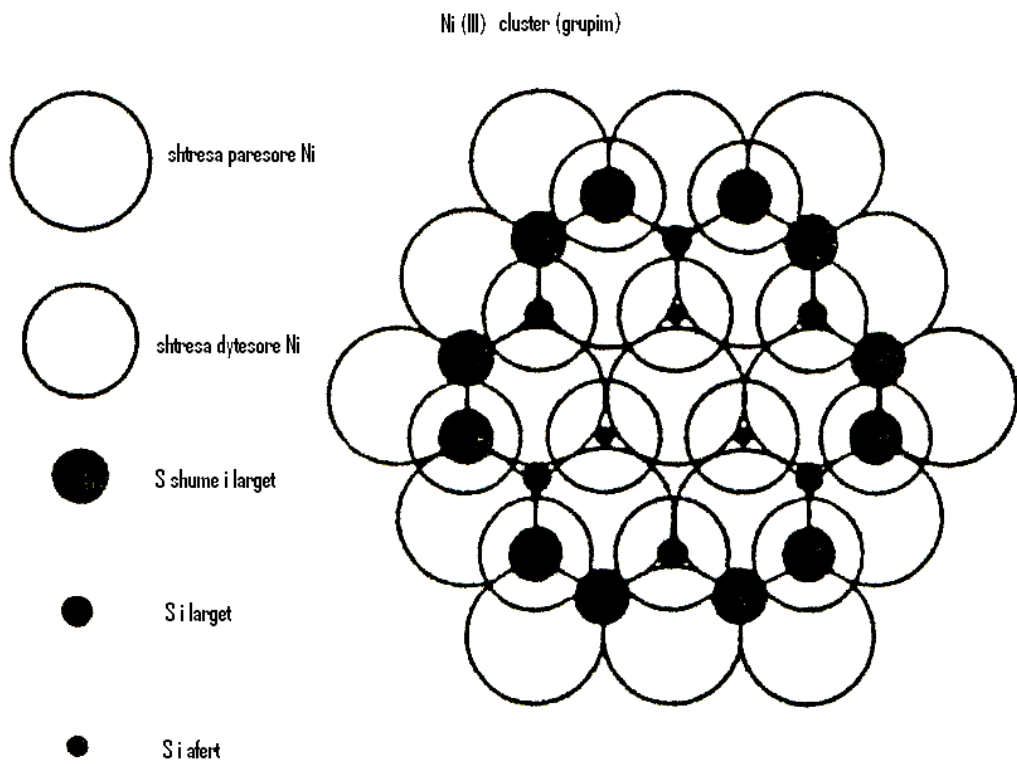


Fig 6 Pamja në plan e klustrës së përdorur për llogaritjen e densitetit lokal të gjendjeve në majën e qendrës adsorbitive qendrore të atomit të nikelit mbi faqen (111). Aty tregohen

helmet (atomet S) të afërt, të largët dhe shumë të largët.

Efektet kimike lidhen me krijimin e qendrave që punojnë paralelisht (si në katalizatorët bifunksionale), lehtësimin e formimit të komponimeve ndërmjetëse (kalimtare) që lidhen me procesin dhe ndërhyrjen në formimin e komponimeve ndërmjetëse esenciale.

Sidoqoftë ka shumë fakte dhe tregues të tjerë intrigues që shfaqen vazhdimisht në lidhje me atributet kyce të promotorimit dhe helmimit, kështu që është e parakohëshme të tentojmë në formulimin e një teorie gjithëpërfshirëse qoftë edhe vetëm për katalizatorët metalike dhe aliazhet që përbëjnë rastin me të thjeshtë.

4. RËNDËSIA E STRUKTURËS POROZE DHE E SIPËRFAQES NË KATALIZËN HETEROGJENE

Reaksionet katalitike në fazë të gaztë që kanë për katalizatorë trupat e ngurtë zhvillohen mbi sipërfaqen e jashtme dhe të brendëshme të katalizatorit poroz. Shpejtësia e formimit të produktit është funksion i sipërfaqes së dobishme prandaj sa më e madhe të jetë sipërfaqja e shfrytëzueshme nga reaktantët aq më i madh është edhe rendimenti (sasia e reaktantëve të shndërruar në produkt, në njësinë e kohës për njësinë e masës së katalizatorit). I vetmi përjashtim nga ky parim janë ato reaksione katalitike në të cilët shpejtësia e shndërrimit kufizohet nga transporti i masës së reaktantëve nga faza e gaztë mbi materialin e katalizatorit të ngurtë (p.sh. oksidimi i amoniakut mbi katalizator platini në temperatura relativisht të larta). Zakonisht metali katalizator dispergohet nëpër të gjithë sipërfaqen e brendshme të disa bartësave porozë të përshtatshëm sic është dyoksidi i silicit me sipërfaqe të madhe ose γ – oksidi i aluminit, me qëllim që të krijohet një sipërfaqe specifike shumë e madhe e cila është tërësisht e shfrytëzueshme për shkak të strukturës me pore të hapura që ajo ka. Nga ana tjetër, në varësi nga mënyra se si prodhohen, katalizatorët që janë okside metalesh shpesh kanë vetë një sipërfaqe të madhe të mjaftueshme dhe strukturë me pore të hapura që mund të shfrytëzohen direkt ose duke rimodifikuar kimikisht të promotorohet dhe të fitojë aktivitet shtesë.

Nëqoftëse poret e materialit katalitik ose të bartësit janë mjaftueshmërisht të gjera që të mos pengojnë kalimin e reaktantëve ose të produkteve dhe nëqoftëse sipërfaqja e brendshme është energjetikisht homogjene atëherë shpejtësia e shndërrimit të reaktantëve në produkte është në përpjesëtim të drejtë me sipërfaqen specifike të materialit katalitik. Struktura porozë me pore të ngushta e kufizon shpejtësinë e reaksionit. Në këto rrethana shpejtësia e

reaksionit do të jetë proporcionale me rrënjën katrore të sipërfaqes specifike ose e pavarur nga ajo dhe kjo do të varet nga mënyra e difuzionit brenda strukturës poroze. Për më tepër, heterogjeniteti i shpërndarjes së energjisë midis qendrave katalitike varet shumë nga kushtet e përgatitjes së katalizatorit prandaj ka pjesë të sipërfaqes që janë më aktive nga të tjerat si rrjedhim edhe aktiviteti i katalizatorit varet nga mënyra se si është shpërndarë ky heterogjenitet mbi sipërfaqen e shfrytëzueshme të tij. Kështu heterogjeniteti in situ, sidoqoftë zakonisht është vetëm një fraksion i sipërfaqes kimikisht aktive. Prandaj duke u bazuar në faktin që shpejtësia e reaksionit është në përpjestim të drejtë me sipërfaqen specifike, nuk mund të themi se kjo merr parasysh këtu edhe heterogjenitetin.

Bartësi ose promotori mund që të rritin sipërfaqen e vlefshme për adsorbim dhe për rrjedhojë të rritin edhe aktivitetin katalitik për njësi të sipërfaqes. Prandaj matja e sipërfaqes është e rëndësishme për të parashikuar veprimin katalitik dhe për të përcaktuar rolin që luan sipërfaqja e katalizatorit në një reaksion heterogjen të gaztë. Duhet theksuar sidoqoftë se vetëm një pjesë e vogël e sipërfaqes të përcaktuar me anën e teknikave fizike është kimikisht aktive.

Pa dyshim, sipërfaqja është vetia fizike që përcakton shkallën e adsorbimit dhe reaksionin katalitik. Por po aq e rëndësishme është edhe struktura poroze e materialit katalitik ose bartësit të cilët megjithëse kontribuojnë për sipërfaqen e përgjithëshme, mund të shikohen si faktor i vecantë. Kjo për faktin se shpërndarja e poreve sipas përmasave, në përgatitjen e një katalizatori të dhënë, mund të jetë e tillë që një pjesë e sipërfaqes së brendshme të jetë tërësisht e pa përdorëshme për molekulat e mëdha të reaktantëve dhe për më tepër të kufizojë shpejtësinë e shndërrimit në produkte, duke penguar difuzionin e reaktantëve dhe produkteve në mjedisin rreth poreve. Prandaj është përparësi të njihet dicka për strukturën poroze të katalizatorit. Katalizatorët komercialë zakonisht kanë një sipërfaqe të madhe të brendshme. Po të mos ishte kështu, sipërfaqja e jashtme, duke qenë mjaft e vogël do të helmohej shpejt dhe katalizatori do ta humbiste shumë shpejt aktivitetin. Për të qënë të aftë që të parashikojmë përmasën e duhur të poreve për të arritur aktivitetin dhe selektivitetin që kërkohet, për një katalizator të dhënë, duhet të dimë modelin poroz të tij. Katalizatorët komercialë nuk kanë një strukturë të thjeshtë poroze, kështu që një nga aspektet e problemit kryesor të shpejtësisë dhe selektivitetit të reaksionit në porët e katalizatorit, është zgjedhja e një modeli të përshtatshëm i cili do të pasqyronte sipërfaqen dhe vëllimin e poreve që rezulton nga matja eksperimentale. Mbase përcaktohet modeli i përshtatshëm, më tej fiksohet ajo që mbetet si problem, se si ndikohet kinetika kimike (pra edhe shpejtësia e formimit të produktit) nga difuzioni në strukturën poroze (transporti ndërgrimcor).

Duke parë rëndësinë që ka përcaktimi i madhësisë së sipërfaqes dhe i përmasave të poreve po japim këtu më poshtë disa nga metodat eksperimentale të përcaktimit të tyre.

4.1 METODAT EKSPERIMENTALE PER MATJEN E SIPËRFAQES

Ekzistojnë një numër metodash për përcaktimin e sipërfaqes së trupave poroze. Ato pasqyrohen në tekste të ndryshme, por tre prej tyre janë më të përdorshme, sepse janë më të lehta për tu aplikuar dhe nuk kërkojnë paisje eksperimentale të shumta dhe të sofistikuar.

Metoda e parë është metoda vëllimetrike e adsorbimit të një gazi inert, e dyta është ajo që bazohet në monitorimin e adsorbimit me mjete gravimetrike (peshime) dhe së fundmi është metoda dinamike që bazohet në lëshimin e një rryme gazi inert mbi një shtrat adsorbenti që merret për studim.

4.1.1 Metoda Vëllimetrike

Më lart kemi treguar se format e ndryshme të izotermave përshkruajnë adsorbimin e gazit nga trupi i ngurtë, në temperaturë konstante.

Në qoftë se sistemi gaz-trup i ngurtë u përgjigjet izotermave të tipit I, II ose IV, atëherë mund të përdoret metoda vëllimetrike për të matur sipërfaqen e trupit të ngurtë poroz ose jo poroz.

Nëqoftëse izoterma është e tipit te I, ekuacioni i Lengmyrit e përshkruan në mënyrë të kënaqshme adsorbimin. Ai ka formën:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1+bp} \quad (6)$$

Megjithëse konstantja b në këtë ekuacion nuk do të ketë të njëjtin kuptim teorik si në teorinë e Lengmyrit, vlera asimptotike e V për presione relative të lartë, do t'i përgjigjet vëllimit të gazit të adsorbuar në monoshtrësë, kur është arritur ngopja e sipërfaqes. Forma e linearizuar e këtij ekuacioni do të jetë:

$$\frac{P}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (7)$$

Grafiku që jep varësin e P/V nga p do të jetë një vijë e drejtë. Nga koeficienti këndor i saj gjejmë vëllimin e monoshtrësës V_m . (fig 8)

Kur izoterma është e tipit II ose IV, kapaciteti i monoshtrësës mund të gjendet ose duke shënuar vlerën e ordnatit në origjinën e vëllimit (kur grafiku ndërtohet në koordinatat V-p)

dhe kjo bëhet atëherë kur izoterma ka përkulje të mprehtë (fig 7), ose duke përdorur teorinë e Brunauer-Emmett-Teller (shkurt BET). Në rastin e parë i referohemi të ashtuquajturës "pika B" që është pika e grafikut ku lakorja fillon të bëhet drejtvizore (shih fig 7 pika B) . Zgjatimi i pjesës drejtvizore të kurbës duke kaluar nëpër pikën B pret në boshtin e ordnatave vëllimin $V=V_m$. Kjo mënyrë është e besueshme kur izoterma është e përcaktuar mirë dhe ka një ndryshim të mprehtë të kurbëzimit. Kur pika B është e përcaktuar mirë atëherë vëllimi i lexuar në ordinatë është vëllimi V_m i monoshtresës. Rezultati më i mirë dhe më i besueshëm merret duke përdorur ekuacionin e teorisë BET, forma e linearizuar e të cilit është :

$$\frac{p}{V(p-p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (8)$$

Në këtë rast grafiku ndërtohet në koordinatat $\left\{ \frac{p}{V(p-p_0)} \right\} - \frac{p}{p_0}$ që quhen koordinata BET (këtu p_0 është presioni i avullve të adsorbantit në temperaturën e adsorbimit).

Ky grafik është drejtvizor (fig 9). Nga vlera e ordnatit në origjinë dhe koeficienti këndor i tij gjejmë vëllimin maksimal të monoshtresës V_m .

Po të kemi përcaktuar vëllimin maksimal të monoshtresës V_m atëherë mund të llogaritim lehtë sipërfaqen specifike të adsorbentit sipas formulës:

$$S_g = \frac{V_m}{0.0224} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot A = 2.69 \cdot 10^{25} V_m A \quad \text{m}^2/\text{g} \quad (9)$$

Këtu V_m është shprehur në m^3/g (në temperaturë dhe presion standard) dhe A është sipërfaqja që zë një molekulë adsorbati e shprehur në m^2 .

Fig. 7: Vendndodhja e pikës B në izotermë

Fig. 8: Grafiku i varësisë $P/V - P$ për të përcaktuar vlerën e sipërfaqes.

Fig.9 Grafiku i ekuacionit BET të linearizuar për përcaktimin e vlerës së sipërfaqes.

Figura 10: Aparati për përcaktimin vëllimetrik të vlerës të sipërfaqes

Paraqitja skematike e aparatit për përcaktimin vëllimetrik të vlerës së sipërfaqes jepet në figurën 10.

Pjesët përberëse të tij janë: pompa e vakumit (Edwards) që krijon vakum të rendit 10^{-5} mm Hg, vakumetri Pirani me interval të matjes 0,1-1000Pa që mat vakumin e krijuar nga pompa, rubinetat e vakumit R_1 , R_2 , R_3 dhe R_4 me të cilat manipulohet gjatë matjeve, rezervuari i gazit i kufizuar nga rubinetat R_1 , R_3 dhe R_4 , (vëllimi i rezervuarit përcaktohet saktësisht me anë të peshimit duke e mbushur me ujë të distiluar). Rubineta 4 komandon linjën që sjell azot për adsorbim ose helium, dhe sensori i presionit i lidhur me rezervuarin e gazit (sensor diferencial Greisinger) tregon presionin gjatë zhvillimit të adsorbim-desorbimit mbi mostrë. Ena mbajtëse e mostrës (ampula) lidhet në skemë duke hapur rubinetin 1, dhe në fundin e zgjeruar të saj mban mostrën që studiohet. Përpara se të fillojnë matjet hapen rubinetat R_1 , R_2 dhe R_3 , vihet në punë pompa e vakumit dhe mbajtësja e mostrës (ampula) vendoset brenda një furre tubolare ku temperatura mbahet rreth 150°C për të bërë desorbimin e plotë të gazeve eventualisht të adsorbuar nga mostra. Ky proces (pra degazimi i mostrës) mund të vazhdojë disa orë. Fundi i këtij procesi kontrollohet duke mbyllur sistemin dhe duke parë nëse ka rritje të presionit me kalimin e kohës, pra nëse ka më gaz për tu desorbuar nga mostra apo jo. Mbas kësaj fillojnë matjet. Hiqet furra tubolare dhe mbajtësja e mostrës (ampula) vendoset brenda enës Deëar, të mbushur me azot të lëngët. Pra matjet që bazohen në adsorbimin e azotit realizohen në temperaturën e vlimit të azotit ($77^\circ\text{K} \approx -196,16^\circ\text{C}$). Duke hapur dhe mbyllur rubinetin R_4 , futim me porcione azot në skemë dhe për çdo porcion të futur presim të vendoset ekuilibri i adsorbimit. Për çdo rast presionin e ekuilibrit e matim dhe sasinë përkatëse të gazit të adsorbuar e llogaritim duke arsyetuar si më poshtë: Aparatura ndahet në tre pjesë volumetrike a) rezervuari i gazit bashkë me hapësirën e përfshirë ndërmjet rubinetave R_2 , R_3 dhe R_4 , b) hapësirën ndërmjet rubinetave 1 dhe 2, c) hapësira poshtë rubinetit R_1 . Para se të hapet rubineti R_1 , rezervuari i gazit është i ndarë nga dy zonat e tjera. Pasi hapen rubinetat R_1 dhe R_2 të tre zonat lidhen me njëra tjetrën. Për secilën prej këtyre tre zonave, për çdo hap të adsorbimit bëhet një bilanc i masës duke përdorur ligjin e gazeve ideale. Në rezervuarin e gazit me vëllim V_{RG} , temperatura është ajo e mjedisit T_{RG} (matet drejtëpërdrejt në mjedis). Përpara fillimit të adsorbimit (hapi i adsorbimit) gazi ndodhet nën presionin P_{RG}^0 dhe mbas vendosjes së ekuilibrit të adsorbimit presioni do të jetë P_{RG}^1 . Kështu ndryshimi i sasisë së adsorbimit në rezervuarin e gazit do të jetë:

$$\Delta n_{RG} = \frac{(P_{RG}^1 - P_{RG}^0)V_{RG}}{RT_{RG}} \quad (10)$$

Në zonën midis rubinetave R_1 dhe R_2 , me vëllim V_{RQ} , temperatura do të jetë ajo e mjedisit. Bilanci i masës për këtë zonë jepet nga presioni para dhe mbas adsorbimit:

$$\Delta n_{RQ} = \frac{(P_{RQ}^1 - P_{RQ}^0)V_{RQ}}{RT_{RQ}} \quad (11)$$

Në enën e mostrës me vëllim V_{EM} temperatura është ajo e banjës së termostatizimit (enës Djuar me azot të lëngët) T_{EM} . Në enën e mostrës, në pjesën që qëndron jashtë enës Djuar deri në rubinetin R_1 , kemi një gradient temperature që nis nga temperatura e mjedisit dhe përfundon në temperaturën e vlimit të azotit të lëngët. Në rastin e azotit të lëngët temperatura e enës së mostrës (ampulës) nuk matet direkt por gjendet nëpërmjet presionit atmosferik të ditës. Me presionet e matura në enën e mostrës para dhe pas hapit të adsorbimit si dhe me vëllimet e njohura të enës së mostrës V_{EM} dhe të mostrës V_M kemi sasinë e adsorbatit në fazën e gaztë:

$$\Delta n_{EM} = \frac{(P_{EM}' - P_{EM}^0)(V_{EM} - V_M)}{RT_M} \quad (12)$$

Sasia e adsorbatit të adsorbuar gjatë një hapi adsorbimi Δn_{ads} gjendet si diferencë e bilancit të përgjithshëm. Sigurisht që sa gaz ka hyrë në zonën e mostrës po aq ka dalë nga rezervuari i gazit. Kështu nga barazimet (5) dhe (6) del se:

$$\Delta n_{RG} = \Delta n_{RQ} + \Delta n_{EM} + \Delta n_{ads}$$

Ndryshimi i sasisë së materialit Δn_{RQ} në zonën midis rubinetave R_1 dhe R_2 është vetëm një korekturë. Ndryshimi i sasisë së adsorbatit në rezervuarin e gazit Δn_{RG} nga pikëpamja sasiore është po aq i madh sa shuma e tre ndryshimeve të tjera së sasisë së adsorbatit. Vlera e llogaritur kështu e sasisë së adsorbuar të adsorbatit i përket një hapi adsorbimi (një pikë në izotermë). Në paraqitjen grafike të një izoterme kemi shumën progresive të sasisë së adsorbatit të çdo hapi të vecantë, në mënyrë që të marrim një varësi të sasisë së përgjithshme të adsorbatit të adsorbuar, kundrejt presionit. Si rregull sasia e adsorbatit të adsorbuar i referohet masës së adsorbentit.

Deri këtu përshkruam rrugën parimore ku bazohet metoda vëllimetrike e matjes së sipërfaqes së trupit të ngurtë me anën e adsorbimit të gazeve. Hollësitë metodike jepen në literaturën e specializuar kushtuar kësaj metode.

Bazuar në metodën vëllimetrike të përcaktimit të sipërfaqes së trupit të ngurtë me anën e

adsorbimit të gazeve janë dizenuar paisje automatike që japin mundësi për përcaktime të shpejta dhe të sakta. Si të tillë mund të përmendim paisjen Sorptomatic -1900 që përdoret gjerësisht si për qëllime komerciale ashtu edhe kërkimore.

4.1.2 METODA GRAVIMETRIKE

Matje shumë të sakta të sasisë së gazit të adsorbuar mund të bëhen duke ndjekur ndryshimin e peshës së adsorbentit gjatë procesit të adsorbimit. Zhvillime të mëdha janë bërë vitet e fundit për ndërtimin e mikrobalancave, me ndjeshmëri shumë të lartë të afta për të dalluar ndryshime të masës, të vogla deri në 10^{-8} g. Në përdorim të zakonshëm janë dy lloje balancash gravimetrike, balancat me sustë dhe balancat me rreze drite. Të dyja këto na japin mundësinë të ndërtojmë në mënyrë të plotë izotermat e adsorbimit dhe prej tyre të matim sipërfaqen e trupave të ngurtë.

Për matjen e adsorbimit fizik, që përfshijnë përcaktimin e sipërfaqes duke përdorur azotin ose gaze të tjera inerte si adsorbat, balancat me sustë janë të përshtatshme dhe mjaft të lira për tu rikonstruktuar, megjithëse kërkojnë mjeshteri në montim dhe kujdes gjatë punës. Përparësia kryesore e tyre është se sasia e adsorbuar matet direkt, dhe sasia e adsorbatit, që mbetet në hapësirën e "Vëllimit të vdekur" nuk sjell pasoja. Thithja e adsorbatit nga adsorbenti ndiqet duke matur zgjatimin e sustës në fund së cilës është varur mbajtësja e mostrës. Kuarci është material i përshtatshëm për të bërë sustat. Ai nuk ka histerezi të elasticitetit dhe për rrjedhojë nuk ka nevojë të kalibrohet shpesh. Balanca me sustë kalibrohet në vënd (in situ) duke vendosur pesha të njohura dhe duke shënuar zgjatimin e sustës.

Një alternativë e balancave me sustë janë edhe balancat me rreze drite. Këto balanca janë më të sofistikuara sesa balancat me sustë dhe kërkojnë një mjeshteri më të madhe gjatë punës me to.

4.1.3 METODA DINAMIKE

Përderisa ndryshimet e përqëndrimit të gazit mund të monitorohen lehtë me anën e teknikës

gazkromatografike, atëherë një rrymë e vazhduar e një gazi të adsorbueshëm në kollonën me adsorbent ofron një metodë për të ndërtuar një izotermë, prej nga edhe të përcaktojmë sipërfaqen. Paisjet për këtë, instalohen më lehtë se sa për metodat që përshkruam më lart dhe nuk kanë nevojë për teknika vakumi. Për këtë arsye kjo metodë është bërë mjaft e përhapur si një metodë e shpejtë e përcaktimit të sipërfaqes, që kërkon angazhim më të pakët se teknika vëllimetrike dhe gravimetrike. Po të pranojmë se sipërfaqja totale e mostrës është disa metra katrorë, atëherë saktësia në matje me $\pm 2\%$, është e arritëshme. Këtu duhet një degazim i kujdesshëm i mostrës së adsorbentit të ngurtë dhe adsorbati duhet të thahet duke kaluar nëpër një kolonë të mbushur me sitë molekulare përpara se të rrjedhë nëpër shtratin e adsorbentit. Në punimin tonë matjet për përcaktimin e sipërfaqes specifike dhe të shpërndarjes së poreve sipas rrezes, të katalizatorit të prodhuar do t'i realizojmë duke zbatuar metodën vëllimetrike, prandaj dhe tek kjo do të ndalemi më gjatë. Ndërsa për metodën gravimetrike dhe dinamike do të mjaftohemi vetëm me paraqitjen e shkurtër që bëme më lart. Hollësi të mëtëjshme për këto jepen në literaturë të vecantë [14].

4.2 METODAT EKSPERIMENTALE PËR PERCAKTIMIN E DIAMETRIT DHE VËLLIMIT TË POREVE

Një nga problemet që lidhet me katalizatorët e përbërë nga materiale poroze, është përcaktimi i diametri mesatar të poreve, ose më saktë, shpërndarja e poreve sipas përmasave (rrezes ose diametrit), sepse zakonisht përmasa e poreve e të njëjtit katalizator, ndryshon nga njëra tjetra, pra ata janë polidispersë. E njëjta gjë mund të thuhet edhe për formën e poreve, ato ndryshojnë nga njëra tjetra edhe nga forma. Metodat e thjeshta të përcaktimit të vëllimit të poreve janë të pamjaftueshme përderisa, të paktën, rrezja mesatare e poreve është esenciale nëqoftëse kërkohet të parashikojmë efektin e përmasave të poreve në shpejtësinë e reaksionit. Do të diskutojmë këtu dy metoda: njëren që bazohet në adsorbimin e gazeve dhe që është e përshtatshme për matjen e poreve me përmasa të rangut $15-200 \text{ \AA}$ ($\approx 1,5 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$) dhe tjetra që bazohet në vëllimin e mërkurit që detyrohet që nën presion të depërtojë në poret e trupit të ngurtë dhe është e përshtatshme për poret me përmasa në intervalin $100-10^5 \text{ \AA}$. ($\approx 10^{-8} - 10^{-5} \text{ m}$).

4.2.1 METODA E ADSORBIMIT TË GAZEVE PËR MATJEN E VËLLIMIT DHE DIAMETRIT TË POREVE

Metoda e adsorbimit të gazeve për matjen e vëllimit dhe diametrit të poreve bazohet në faktin që gazet kondesohen në lëng, në poret e ngushta, në presione më të vogla se sa presionet e avujve të ngopur të adsorbatit. Ekuacioni i thjeshtë që lidh uljen e presionit të avujve mbi një kolonë cilindrike të lëngut që përmbahet në një kapilar me rrezen r të kapilarit mund të nxirret duke barazuar punën e kryer për zmadhimin e pikës sferike të lëngut me punën e kryer për nxjerrjen e molekulave nga brendësia në sipërfaqe të pikës.

Puna e kryer për zmadhimin e sipërfaqes së pikës së lëngut është $\gamma\Delta S$ ku γ është tensioni sipërfaqësor dhe ΔS është ndryshimi i sipërfaqes (ekuivalent me $8\pi r\Delta r$ për pikat sferike me rreze fillestare r). Puna e kryer për nxjerrjen e molekulave në sipërfaqe të pikës është $(\mu_0 - \mu)\Delta n$, ku μ_0 është potenciali kimik i avujve mbi planin e sipërfaqes së lëngut (pra mbi sipërfaqen e rrafshët), μ është potenciali korrespondues mbi sipërfaqen e përkulur dhe Δn është rritja e numrit të moleve të lëngut.

Prandaj:

$$8\pi r\Delta r\gamma = (\mu_0 - \mu)\Delta n \quad (13)$$

Tashti rritja e vëllimit të pikës do të jepet nga:

$$V\Delta n = 4\pi r^2\Delta r \quad (14)$$

Ku V është vëllimi molar i lëngut. Nga ekuacionet (8) dhe (9) do të kemi:

$$(\mu_0 - \mu) = \frac{2\gamma V}{r} \quad (15)$$

Duke zbatuar relacionet termodinamike standarde:

$$\mu_0 = \mu^\theta + RT \ln p_0$$

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln p$$

ku: p_0 është presioni i avujve të ngopur dhe μ^θ është potenciali kimik standard, kur presioni është i barabartë me njësinë. Duke zbritur anë për anë marrim ekuacionin e Kelvinit:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (16)$$

i cili mund të përdoret për lëngun brenda kapilarit me seksion tërthor rrethor. Nëqoftëse këndi i lagies së trupit të ngurtë nga lëngu është α , atëherë komponentja e tensionit sipërfaqësor është $\gamma \cos\alpha$ dhe krahu i djathtë i ekuacionit (11) do të modifikohet nga faktori $\cos\alpha$. Në parim ekuacioni (11) përdoret për të përcaktuar rrezën e poreve nga izotermat e adsorbimit të gazit. Për një presion ekuilibri çfarëdo p poret me rreze më të vogël se r do të mbushen me avujt e kondensuar. Përdorimi i ekuacionit të Kelvinit për të gjitha pikat e izotermës në presione relative më të mëdhenj se ata që i përgjigjen vëllimit të monoshtresës (kur ka filluar të shfaqet kondensimi kapilar) do të na japë informacionin që lidhet me vëllimin e gazit të adsorbuar në poret me rreze të ndryshme. Në praktikë, vëllimi i adsorbuar në presione relative deri në rreth 0.998 mund të matet dhe për qëllime të llogaritjeve numerike, është e domosdoshme që të pranojmë në mënyrë arbitrare se të gjitha poret janë të mbushura me kondensat kur të jetë arritur presioni relativ maksimal. Është gjetur gjithashtu se për shkak të formave të ndryshme gjeometrike që kanë poret, presioni i ekuilibrit gjatë desorbimit është më i madh se presioni i ekuilibrit gjatë adsorbimit. Lidhja ndërmjet formës së këtyre laqeve të histerezisë (shih fig. 11) dhe gjeometrisë së poreve do të tregohet kur të diskutohet modeli i poreve, por nëqoftëse përdoret ekuacioni i Kelvinit për izotermën, rrezja që llogaritet është një rreze ekuivalente për pore cilindrike. Përdorimi i ekuacionit të Kelvinit është më mirë t'i referohet degës së desorbimit të lakut të histerezisë se sa degës së adsorbimit sepse kësaj i takon një kënd lagie më i përcaktuar dhe një menisk më i qartë.

Kështu ai aplikohet në formën e ekuacionit (11) duke pranuar $\alpha = \frac{1}{2}$ radian. Kondensimi kapilar në poret e trupit të ngurtë zakonisht shoqërohet nga adsorbimi shumëshresor, kështu që përmasa e poreve në hyrje të tyre do të reduktohet në mënyrë të dukshme nga trashësia e shtresës së adsorbuar. Kështu që përmasa e poreve cilindrike, që do të mbusheshin gjatë kondensimit kapilar në presionin p do të jetë:

$$r_p = \frac{2\gamma V}{RT \ln \frac{p_0}{p}} + t \quad (17)$$

ku t është trashësia e shtresës së adsorbuar. Kjo trashësi mund të llogaritet duke u nisur nga ekuacioni BET. Metoda të tjera të llogaritjes së trashësisë t të shtresës adsorbitive janë diskutuar në literaturë nga EHEELER i cili ka propozuar ekuacionin [17]:

$$t = 4,3 \left(\frac{5}{\ln \frac{p_0}{p}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

Njësia e t në këtë ekuacion jepet në mënyra konkrete e llogaritjes së vëllimit të

përgjithshëm të poreve dhe prej këtu edhe shpërndarja e tyre sipas përmasës duke ju referuar degës së desorbimit të izotermës jepet në literaturën përkatëse [14].

Fig. 11: Izoterma e adsorbim-desorbimit të N₂ mbi NiO të bartur mbi Al₂O₃ [NiO/Al₂O₃ = 9% (p/p)] e përftuar me metodën vëllimetricë në temperaturën 77K.

4.2.2 METODA E POROZIMETRISË ME MËRKUR PËR PËRCAKTIMIN E VËLLIMIT DHE DIAMETRIT TË POREVE

Një përjasje më direkte për përcaktimin e shpërndarjes së poreve sipas përmasave është ajo që bazohet në matjen e vëllimit të lëngut (lëngu duhet të zgjidhet i tillë që nuk e lag adsorbentin) që nën presion detyrohet të depërtojë në kapilarët (poret). Efekti i tensionit sipërfaqësor kundërshton hyrjen e lëngut në kapilar. Forca që tenton të pengojë hyrjen e lëngut në kanalet e ngushtë cilindrikë me rreze r është e barabartë me $2\pi r \gamma \cos \alpha$, ku α është këndi

i lagies së trrupit të ngurtë nga lëngu dhe γ është tensioni sipërfaqësor. Nëqoftëse presioni p ushtrohet mbi lëngun që zakonisht është mërkuri, (sepse ai nuk e lag shumicën e trupave të ngurtë) atëherë forca që synon ta detyrojë mërkurin të depërtojë në pore është $\pi r^2 p$. Duke barazuar këto forca marrim:

$$r = -\frac{2\gamma \cos\alpha}{p} \quad (19)$$

pra r është rrezja e pores që lejon të depërtojë në të lëngun në presionin p . Për mërkurin janë tipike vlerat e këndit të lagies 140° dhe tensioni sipërfaqësor $4,8 \cdot 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Ekuacioni (14) tregon se duhet të ushtrohet presioni prej $1,15 \cdot 10^{15} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ që të mbushen poret me rreze 100 Å. Presionet më të mëdhenj se kjo vlerë, në rrethana të zakonshme nuk praktikohen, prandaj porozimetria me mërkur vuan nga e meta se kapilaret me rreze me të vogël se 100 Å mbeten të pa mbushur dhe për rrjedhojë mbeten jashtë matjeve. Por me që poret e mëdha maten lehtë porozimetri është vecanërisht i përdorshëm për të investiguar shpërndarjen e poreve sipas përmasave të materialeve poroze, që përmbajnë pore me rreze deri në rreth 10 μm .

Koeficienti këndor S në grafikun që jep varësinë e vëllimit V të adsorbuar (depërtuar) nga trupi i ngurtë si funksion i presionit p të ushtroar (Fig. 12) do të japë vlerën e dV/dp për një presion p të caktuar dhe që këtu edhe rreze të caktuar. Nëqoftëse funksioni i shpërndarjes së poreve sipas vëllimit është $V(r)$ atëherë:

$$V(r) = \frac{dV}{dr} = \frac{dV}{dp} \cdot \frac{dp}{dr} = -\frac{Sp}{r}$$

ku S është koeficienti këndor i kurbës së V si funksion i p për vlerën e dhënë të p dhe prej këtij të r . Kur krahu i djathtë i ekuacionit (15) jepet në grafik si funksion i rrezes r lakorja që rezulton do të jetë funksion i shpërndarjes së vëllimit $V(r)$, (fig. 13).

Sikurse thamë edhe më lart, lakorja jep varësinë e mërkurit që ka depërtuar në poret e trupit të ngurtë (i cili është i barabartë me vëllimin e poreve) nga presioni që kemi ushtroar për ta detyruar mërkurin të depërtojë në këto pore, dhe duke u nisur nga ekuacioni (14) për çdo vlerë të presionit p llogaritim rrezet r , atëherë varësinë e vëllimit të depërtuar në pore e shprehim në funksion të rrezes së poreve (fig.12). Kjo lakore jep shpërndarjen integrale të vëllimit të poreve. Meqënëse kjo përfitohet duke rritur në mënyrë succesive presionin për të mbushur poret me mërkur, quhet lakorja e mbushjes ose intrusionit. Intervali i madhësisë së poreve shpesh përmbledh disa rende, prandaj rekomandohet që ky grafik të ndërtohet jo në varësi të r por të $\log r$. Gjatë këtyre matjeve ndërtohet edhe lakorja e zbrazjes ose ekstrusionit që përfitohet duke zvogëluar në mënyrë succesive presionin, mbasi kemi arritur presionin

maksimal të ngjeshjes për mbushje. Kurba e zbrazjes (ekstrusionit) nuk përputhet plotësisht me kurbën që fitohet gjatë mbushjes pra me kurbën e intrusionit, duke formuar kështu një lak të histerezisë. Kurba e zbrazjes (ekstrusionit) na jep informacion plotësues për formën e poreve. Histereza midis mbushjes dhe zbrazjes është një shenjë për ekzistencën e poreve në formën e grykës së shishes. Në këtë rast mërkuri depërton në pore por nuk mund të dalë plotësisht prej tyre.

Fig.12: Kurba e shpërndarjes së vëllimit kumulativ të poreve sipas permasës për NiO të bartur mbi Al_2O_3

Fig. 13: Kurba diferenciale e shpërndarjes së poreve sipas përmasave për NiO të bartur mbi Al₂O₃.

Duke u bazuar tek lakorja e shpërndarjes integrale të vëllimit të poreve (lakorja e shpërndarjes së vëllimit kumulativ, fig. 12) ndërtojmë lakorja diferenciale të shpërndarjes së poreve sipas përmasave e cila jep maksimumet e shpërndarjes (rrezet më të shpeshta të poreve të grupeve të vecanta të poreve) [26].

Nëpërmjet porozimetrisë me mërkur bëhet edhe përcaktimi i sipërfaqes kumulative të poreve që është sipërfaqja e mostrës që preket nga mërkuri deri në presionin përfundimtar. Kjo sipërfaqe, sipas Rootare dhe Prenzloë [27], llogaritet me formulën:

$$A_{kum} = -\frac{1}{\sigma \cos\theta} \int_{V_{fil\ lim}}^{V_{fund}} p dV \quad (21)$$

ku V është vëllimi i mërkurit në pore.

Gjatë përpunimit të matjeve me anë të porozimetrisë me mërkur bëhen disa përafrime teorike. Kështu kapilarët (poret) cilindrikë pranohen sikur kanë të njëjtën sipërfaqe të prerjes tërthore në të gjithë mostrën. Menisqet e mërkurit merren si sferikë dhe tensioni sipërfaqësor i pavarur nga këndi i lagies dhe presioni. Në realitet strukturat poroze janë jo homogjene (ka pore në formë gryke shisheje, pore të mprehta, pore në formë gërvishtjeje etj.). Këto shfaqin kënde lagieje që ndryshojnë nga 110°-140°.

Kjo metodë ka si kufij të sipërm matjeje (poret më të mëdha) presionin, për të cilin mërkuri depërton vetëm në sajë të presionit të vet hidrostatik dhe kjo varet nga aparati matës. Kufiri i poshtëm (poret më të vogla) përcaktohen nga presioni më i lartë që mund të arrihet me porozimetrin që përdoret (deri më sot rreth 6000 bar).

Si diametër i poreve pranohet i ashtuquajti diametër ekuivalent që u takon poreve që kanë të njëjtën sipërfaqe të prerjes tërthore, që po të ishte rreth do të kishte këtë diametër. Sipas rekomandimeve të IUPACV [28] materialet poroze ndahen në mikroporoz (<1 nm), mezoporoz (1-25 nm) dhe makroporoz (>25 nm).

5. KATALIZATORËT PËR SHNDËRRIMIN E CO NË CO₂

Sikurse kemi përmendur monoksidi i karbonit (CO) është helm shumë i fuqishëm, i cili kur arrin në ajrin që frymëmarrim përqëndrimin 100 ppm bëhet i rrezikshëm për jetën e njeriut dhe kur kalon mbi 300 ppm shkakton vdekje të menjëhershme. Në kushte të caktuara të aktivitetit njerëzor, si punimet në miniera, motorët me djegje të brendshme, avaritë në avionë pasagjerësh, punimet e pajisjeve në laboratorët kozmikë e shumë veprimtari të tjera si këto, përqëndrimet e përmendur më sipër arrihen lehtë, dhe përbëjnë rrezik të madh për jetën. Prandaj për të shmangur praninë e CO dhe rreziqet që vinë prej tij duhet realizuar shndërrimi i CO në CO₂. Rrugët e propozuara për këtë janë a) prania e O₃ në mjediset që përmbajnë CO, pra oksidimi i drejtëpërdrejtë i CO dhe b) oksidimi katalitik i CO. Realizimi i variantit të parë lidhet me vështirësi praktike prandaj i janë drejtuar variantit të dytë. Oksidimi katalitik i CO në CO₂ në temperaturën dhe presionin e ambjentit është një proces i rëndësishëm për mbrojtjen e frymëmarrjes. Prej kohësh është vënë re që metalet e çmuar si Pt, Pd, Ir, Au shfaqin aktivitet katalitik për reaksionin e shndërrimit të CO në CO₂, por ata janë me kosto të lartë për përdorim praktik. Po ashtu është vënë re që oksidet e metaleve të rënda, në temperatura të ndryshme shfaqin aktivitet katalitik për këtë reaksion. I tillë është CuO në 200°C, MnO₂ në 80°C, Co₂O₃ në 40°C dhe Ag₂O në 20°C. Përzierjet e disa prej këtyre oksideve shfaqin aktivitet katalitik në temperaturën e dhomës (**katalizatorët e temperaturave të ulta**). Në temperaturë nën 0°C ata e humbin aktivitetin katalitik. Gjithashtu ata helmohen nga halogjenet, sulfuret dhe fosfatet e metaleve të rëndë. Ata punojnë mire në temperaturat 0°C deri në 350°C, po qe se ajri nuk përmban lagështi, dhe në temperaturat 135°C deri në 350°C edhe kur ajri është i lagësht. Veçanërisht në këta 20 vjetët e fundit, zhvillimi i katalizatorëve të oksidimit katalitik të monoksidit të karbonit në temperaturën e ambjentit ka qënë në qendër të vëmendjes të kërkimeve shkencore. Kjo që kur Haruta etj. [29] treguan që ari i disperguar në shkallë të lartë mbi okside të ndryshme formon katalizatorë aktivë në temperature sub-ambientale. Katalizatorët e metaleve të çmuar si Au/MgO, Au/TiO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Al₂O₃, Au/CeO₂, Au/ZnO, Au/MnOx/Al₂O₃, Pt/CeO₂, Pt/

CeO₂/Al₂O₃, Pt/SnO₂/TiO₂, Pd/CeO₂, Ir/TiO₂, Ir/ Al₂O₃/Ir/ Fe₂O₃ dhe Ag/MnOx/perovskit; u studiuan për oksidimin katalitik të CO dhe shfaqën aktivitete katalitike të larta [30-44]. Shembuj të tjerë katalizatorësh të temperaturave të ulta, për oksidimin e CO janë ata që bazohen në oksidet e kobaltit [45-46]. Po ashtu janë bërë studime për formën e heterogjenizuar të katalizatorit Wacker për oksidimin e CO [47]. Dihet që procesi Wacker për prodhimin e acetaldehidës duke përdorur si katalizator homogjen PdCl₂-CuCl₂ (aq) është përdorur në shkallë të gjerë industriale. Lloyd dhe Roëe [48] besojnë se Cu(NO₃)₂ shërben si promotor për këtë katalizator po që se bartet mbi oksid alumini dhe përdoret për oksidimin e CO. Studimet e mëtejshme laboratorike kanë treguar se ky katalizator shfaq aktivitete të lartë në temperatura relativisht të ulëta (rreth 60°C) dhe gjithashtu aktivitete të lartë në prani të avujve të ujit [49] që sikurse do ta shohim edhe më tej kjo e fundit përbën një përparësi me vlerë, ndërkohë që avujt e ujit mund të ç'aktivizojnë plotësisht disa katalizatorë të tjerë.

Kataliza heterogjene është e prirur ndaj katalizatorëve me shumë komponentë qofshin këto metalikë ose jo metalikë [50]. Gjendja e sipërfaqes dhe aftësia reaguese e metaleve të tranzicionit varet në mënyrë thelbësore nga lidhjet (aliazhet) e tyre me elementë të tjerë që përmbahen në sasi të vogël [51]. Të kuptuarit e sjelljes së këtyre lidhjeve (aliazheve) nga pikëpamja e përbërjes sipërfaqësore dhe reaktivitetit është shumë i rëndësishëm për të dalluar natyrën e qëndrave katalitike aktive. Në kërkimet për korrozionin, njihet prej kohësh që lidhja me metalet e tranzicionit ndikon në reaksionet me oksigjenin, për të minimizuar ata, kur nuk janë të dëshirueshëm. Formimi i kontrolluar i cipave okside të holla luan një rol të rëndësishëm për pasivimin mbrojtës. Për të kuptuar gjendjen e tyre mbrojtëse duhen njohuri për përbërjen e tyre kimike, për natyrën e gjendjes valentore dhe shpërndarjen kimike. Kjo ka vlerë shumë të madhe për të parashikuar sjelljen e tyre ndaj korrozionit dhe për të krijuar materiale të reja që i rezistojnë korrozionit. Dhe këtu ka një ngjashmëri shkencore të korrozionit me katalizën [52]. Prandaj duke studiuar lidhjet Cu-Mn me anë të teknikave të shkencës së sipërfaqeve mund të karakterizojmë shumë aspekte të tyre që tregojnë korrelacionin ndërmjet aktivitetit katalitik, oksidimit dhe korrozionit [53].

Vitet e fundit janë bërë shumë përpjekje për të përgatitur katalizatorë që bazohen në përzjerje të oksideve të metaleve të tranzicionit si zëvendësues të metaleve të çmuar që shërbejnë si katalizatorë. [54]. Të dhënat tregojnë që oksidet e manganit janë nga më efektivet e komponimeve të metaleve të tranzicionit si katalizatorë për djegjen katalitike dhe konsiderohen materiale miqësore nga pikëpamja ambientaliste. [55, 56, 57]

Dhe në përgjithësi, të ashtëquajturit katalizatorë me bazë metalike kanë shfaqur aktivitete të dukshme dhe dalin me kosto të ulët. Prandaj përzjerjet e metaleve të tranzicionit dhe oksideve

të metaleve të tranzicionit janë studiuar gjerësisht. [58,59]

Një interes të vecantë kohëve të fundit i është kushtuar përgatitjes së katalizatorëve të oksidimit të CO që janë aktivë në prani të sasive të mëdha të H₂ në gazin ushqyes. Kjo lidhet me përdorimin e hidrogjenit si burim energjie në elementët me lëndë djegëse për shkak se prania e sasive shumë të vogla të CO në hidrogjen shkakton helmimin e elektrodave të elementit me lëndë djegëse [60].

Është me interes të përmendim punimin e realizuar nga JAGOV, R.B, LAMPARTER, R.A, etj [12] ku paraqiten rezultatet e një programi analitik dhe eksperimental që studion mundësitë e katalizatorëve të temperaturave të ulëta për oksidimin e monoksidit të karbonit për përdorim në anijet kozmike. Aty merren në konsideratë të gjithë tipat e katalizatorëve, të njohur deri në këtë kohë për këtë qëllim. Nga studimi rekomandohet se katalizatorët që plotësojnë këto kushte janë ata me bazë Pt, Pd dhe katalizatori hopkalit me rezervat përkatëse.

5.1 KATALIZATORËT HOPKALIT PËR SHNDËRRIMIN E CO NË CO₂.

Sikurse e kemi përmendur katalizatorët heterogjenë më të mirë për oksidimin e CO në temperatura të ulëta janë ata që kanë si bazë metalet e çmuar si Au, Pt, Pd, Ir etj. Ata shfaqin aktivitet të lartë në temperatura të ulëta por e meta themelore e përbashkët e tyre është kostoja e lartë, prandaj janë bërë kërkime për të prodhuar katalizatorë me kosto të ulët që katalizojnë reaksionin e oksidimit të CO në temperatura të ambjentit. Prej kohësh të dhënat paraprake kanë treguar se oksidet e metaleve tranzitorë, si dhe përzierjet e tyre japin rezultate të mira në këtë drejtim dhe janë më kosto të ulët. Një ndër këta katalizatorë është katalizatori Hopkalit që ka si bazë një përzierje oksidesh të metaleve. Në vija të përgjithshme ekzistojnë dy tipa kryesorë të katalizatorit hopkalit: a) katalizatori hopkalit me dy komponentë i cili në përzierjen okside ka raportet 60% MnO₂ dhe 40% CuO dhe b) katalizatori hopkalit me 4 komponentë i cili në përzierjen okside ka raportet: 50% MnO₂, 30% CuO, 15% Co₂O₃ dhe 5% Ag₂O. Dihet që duke mos patur një teori unike të katalizës, në prodhimin e katalizatorëve ekzistojnë disa parime kryesore orientuese dhe pjesa tjetër dominohet nga empirizmi. Duke qënë kështu dhe duke patur parasysh faktin që katalizatorët janë prodhime të vlefshme një pjesë e recepturave të përgatitjes së tyre janë mbajtur sekret ose janë patentuar. Sidoqoftë në literaturën kushtuar këtij katalizatori qarkullon një informacion i bollshëm që krijon një bazë të mirë për tu orientuar, në prodhimin e tij. Në punimin tonë shtruar si detyrë përgatitjen e një tipi katalizatori hopkalit me dy komponentë (pra Mn-Cu), me aktivitet katalitik të lartë në

temperaturë të ambientit për oksidimin e CO në CO₂ dhe të jetë me kosto relativisht të ulët. Po ashtu do të përqipemi që procesi i prodhimit të sillet në kushte sa më optimale që rritin cilësinë e parametrave dhe ulin koston e prodhimit. Në katalizatorët hopkalitë komponenti bazë është MnO₂, ndërsa CuO është në rolin e promotorit, sikurse edhe shtesat e oksideve të tjerë. Ekzistojnë 5 forma strukturore të MnO₂ që variojnë që nga MnO₂ esencialisht jo kristalin deri tek piroluziti me strukturë kristalike të mirëformuar. Nga kjo pikëpamje ata ndahen në β - MnO₂, ramsdelit, α - MnO₂ dhe hollandit, psilomelan dhe γ - MnO₂.

Fig. 14- Struktura (a) β - MnO₂; (b) ramsdelit; (c) α - MnO₂ dhe hollandit; (d) psilomelan (e) γ - MnO₂

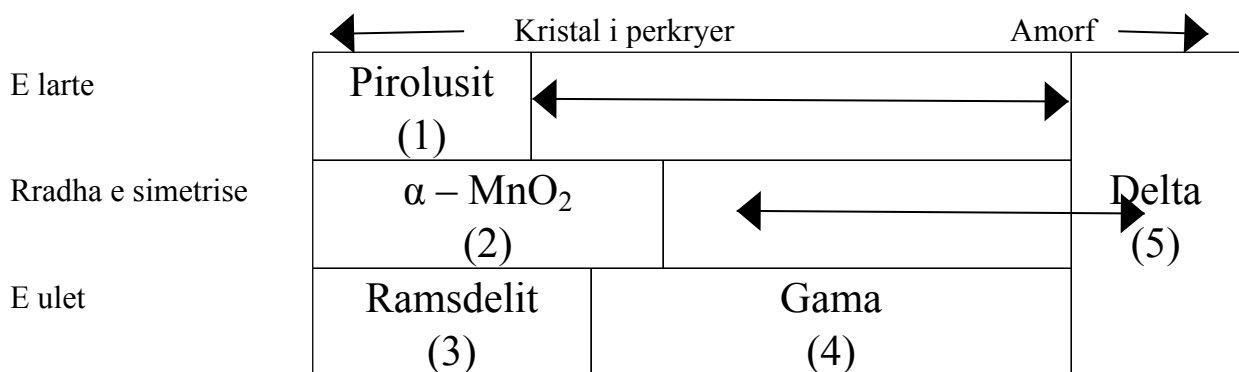


Fig. 15: Marrëdhëniet ndërmjet familjes së mineraleve të MnO_2 që tregojnë shkallën e kristalizimit.

E theksuam natyrën amorge apo kristalike të strukturave të ndryshme të MnO_2 (fig. 14 dhe fig. 15) mbasi ajo luan një rol të rëndësishëm gjatë përgatitjes së katalizatorit hopkalit, dhe vetinë katalitike që ai shfaq. Katalizatori hopkalit me dy komponentë nuk është një përzierje e thjeshtë mekanike e MnO_2 dhe CuO . Po të ishte e tillë, në temperaturën e ambientit ajo shfaq një aktivitet katalitik shumë të ulët. Kusht i domososhëm që kjo përzierje të shfaqë aktivitet katalitik të lartë është kontakti maksimal i grimcave të MnO_2 dhe CuO . Nga kërkesa për të siguruar këtë shkallë kontakti variojnë edhe rrugët e ndryshme që janë ndjekur për përgatitjen e tij. Kështu Kramer, Schmidt, etj [61] që kanë studiuar ndikimin e metodës së përgatitjes mbi gjendjen strukturore dhe aktivitetin katalitik të katalizatorit hopkalit me dy komponentë, kanë propozuar variante të ndryshme të sintezës në rrugën sol-xhel. Ata kanë marrë tretësira të nitrateve të manganit dhe bakrit në metanol dhe i kanë përzier me agjent kompleksues (4-hidroksi-4-metil-pentanon) dhe acid propionik. Mbas vjetërimit për 24 orë kanë bërë tharjen në 40°C dhe kalcinimin në 300°C . Autorët vënë në dukje se megjithëse hopkaliti ka qënë objekt i shumë studimeve intensive vetëm pak dihet për origjinën e aktivitetit katalitik të lartë të tij, të qëndrave aktive dhe të mekanizimit të oksidimit. Ata theksojnë se hopkaliti, që është shumë aktiv në gjendje amorge e humb aktivitetin në temperatura të larta, ku ndodh kristalizimi i CuMn_2O_4 .

Një mënyrë tjetër e propozuar për prodhimin e katalizatorit hopkalit me dy komponentë është ajo që bazohet në bashkëprecipitimin e njëkohshëm të $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dhe MnSO_4 në mjedis alkalin [62].

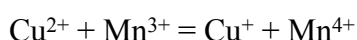
Hutchings etj, kanë propozuar metodën e përgatitjes së këtij katalizatori duke u bazuar në bashkëprecipitimin e njëkohshëm të $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dhe $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ me Na_2CO_3 në mjedis ujor alkalin. Autorët theksojnë se precipitati i formuar është lënë për vjetërim 12 orë, kohë kjo e konsideruar si optimale nga studimet e kryera më parë [63]. Sipas tyre kushtet e precipitimit dhe kalcinimit kanë një efekt të dukshëm në vetitë që shfaq ky katalizator dhe kushtet optimale të përgatitjes janë: $[\text{Cu}]/[\text{Mn}] = 1/2$, $\text{pH}=9.0$, vjetërimi për 12 orë në temperaturën 80°C dhe kalcinimi për 17 orë në temperaturën 500°C . Po ashtu janë bërë studime karakterizuese me anën e difraktometrisë me rreze X për stadin mbas precipitimit dhe mbas kalcinimit. Precipitati i pavjetëruar jep hidroksinitrat të bakrit bashkë me karbonat

mangani të mirë kristalizuar. Me vjetërimin e mëtejshëm, hidroksinitrati i bakrit ritretet dhe mbetet shumë pak karbonat mangani kristalor. Ndryshimi i kushteve të përgatitjes shpie në ndryshim të konsiderueshëm të aktivitetit katalitik përfundimtar. Gjithashtu në varësi nga kjo, ndryshon në shkallë të gjerë edhe sipërfaqja specifike e përcaktuar me metodën BET. Sidoqoftë për shumicën e mostrave ajo ishte 20-40 m²g⁻¹. Kjo do të thotë gjithashtu se ndryshimi i vetive katalitike nuk mund të jetë atribut vetëm i efekteve të sipërfaqes [64]. Me metodën e bashkëprecipitimit të Cu(NO₃)₂·4H₂O dhe Mn(NO₃)₂·4H₂O të marrë në raport atomik Mn/Cu=1 me Na₂CO₃ është përgatitur katalizator hopkaliti [65] për oksidimin e etanolit dhe të propanit nga i cili kërkohet të ketë aktivitet katalitik shumë të lartë sepse kërkohet të realizohet oksidimi i thellë për shpejtësi vëllimore shumë të mëdha. Këtu i është kushtuar kujdes shumë i madh larjes së precipitatit deri në largimin e plotë të joneve, Na⁺, sepse mbetja e tyre në precipitat vepron si helm për katalizatorin e përgatitur [66]. Edhe në këtë punim është studiuar ndikimi i kohës së vjetërimit të precipitatit mbi strukturën dhe aktivitetin katalitik që shfaq ky katalizator.

Yoon dhe Cocke kanë studiuar mundësinë e përgatitjes së katalizatorit hopkalit me model planar që përmban dy ose më shumë lloje jonesh dhe që është shumë aktiv për oksidim të thellë duke u nisur nga oksidimi i kontrolluar i aliazhit Cu-Mn (30-50% Mn) në temperaturën 400-500°C në mjedis oksigjeni me presion 1 atm. Në shumë raste ata kanë përfituar struktura shtresore të oksideve të manganit dhe oksideve të bakrit. Sipas tyre, metoda e përgatitjes së një cipe të hollë sipërfaqësore të spinelit (CuMn₂O₄) është krejt e ndryshme nga ajo e përgatitjes së spinelit kokrrizor sepse komplikohet nga dukuritë kinetike dhe termodinamike që shfaqen në zonën sipërfaqësore [67]. Hopkaliti ka aktivitet të lartë edhe në temperaturën e dhomës, kur është në gjendje amorfe por e humb aktivitetin e tij në temperature mbi 500°C sepse ndodh kristalizimi i shpinelit CuMn₂O₄ [64]. Por kjo është edhe kontradiktore sepse Schëab dhe Kanungo kanë zbuluar se CuMn₂O₄ kristalik ka aktivitet katalitik. [69] Puckhaber, etj. janë përpjekur të gjejnë metodën më të mirë për të sintetizuar katalizatorin e “pastër” amorf të CuMn₂O₄ (hopkalit) duke ecur nëpër tre rrugë: 1. zbërthimin e ngadaltë termik të nitrateve të Mn (II) dhe Cu (II), 2. zbërthimin e shpejtë termik të nitrateve të Mn (II) dhe Cu (II) 3. bashkëprecipitimin e hidroksideve të Cu dhe Mn duke përdorur hidroksidin e tetrametilamoniumit si reagent precipitues. Rezultatet treguan se metoda e tretë pra ajo e bashkëprecipitimit dhe metoda e dytë ajo e zbërthimit të shpejtë termik të nitrateve përkatës janë metoda të mira për sintetizimin e katalizatorit amorf të CuMn₂O₄. [70]

Ming Li, etj kanë përgatitur katalizatorin me perzierje okside bakër mangan, me rrugë bashkëprecipitimi. Ata kanë përzierë tretësirat Cu(NO₃)₂ (0,25M) dhe Mn(NO₃)₂ (0,25M)

dhe këto i kanë shtuar në tretësirën ujore të Na₂CO₃ (0,25M) me përzierje të vazhdueshme. Precipitati është lënë 2 orë për vjetërim dhe pastaj është filtruar e larë shumë herë. Është tharë në 80°C dhe është kalicinuar në prani të një rryme oksigjeni në temperaturën 400°C për një orë. Autorët theksojnë se katalizatori i fituar me këtë metodë shfaq veti shumë të mira për oksidimin e CO në temperaturën e ambientit. Është gjetur gjithashtu se reaksioni i oksidimit të CO mbi këtë katalizator është një reaksion i rendit të parë. [71] Është zbuluar se sitat molekulare oktaedrale (SMO) shfaqin aktivitet të lartë katalitik për reaksionet e oksidimit, përfshirë këtu edhe oksidimin e monoksidit të karbonit. [72]. Nisur nga ky fakt Xia, etj, kanë hedhur idenë e inkorporimit të joneve Mn⁴⁺, Cu²⁺ në sitat molekulare oktaedrale (SMO) me strukturë kriptomelane (SMO-2). Provat e bëra kanë treguar se katalizatori i përfitur mbi bazën e këtyre ideve ka shfaqur aktivitet të lartë katalitik për oksidimin e CO në temperatura të ulëta. Disa SMO-2 me jone të inkorporuara duket të kenë shfaqur rezistencë të lartë ndaj helimit nga uji dhe një selektivitet të shkëlqyer ndaj oksidimit të CO. Autorët kanë propozuar dhe një mekanizëm të oksidimit të CO mbi SMO-2 që involvon transferimin reversibel të elektronit. Është pranuar përfundimi i nxjerrë se Mn³⁺ shërben si qendër aktive për oksidimin e CO mbi katalizatorët hopkalit dhe këmbimi i Zenerit:



është përgjegjës për oksidimin katalitik të CO. Studimet e Kanungo për Hopkalitin e pohojnë këmbimin e Zenerit [68] Veprëk etj, konfirmuan se në Hopkalitin e aktivizuar mbizotëron Cu²⁺ dhe Mn³⁺ dhe në atë të deaktivizuarin mbizotërojnë Cu⁺ dhe Mn⁴⁺. Këto të dhëna janë fakte eksperimentale për ekzistencën e transferimit të ngarkesës ndërmjet kationeve Cu dhe Mn. [73]

Merrill dhe Scalione i përgatitën komponentët e katalizatorit Hopkalit si vijon:

MnO₂ u përgatit duke vepruar MnSO₄ dhe KMnO₄ në tretësirë të fortë të H₂SO₄. Me hollim si rezultat i hidrolizës formohet MnO₂ në formën e një precipitati shumë të imët sepse imtësia është shumë e preferueshme për këtë komponent të katalizatorit. MnO₂ u aktivizua duke u përzier deri në masën 40% me CuO të përgatitur nga karbonati bazik i bakrit. Pas një përzierje të plotë të tyre përzierja u presua . Masa e presuar u tha në temperaturën 120-130°C, u thërmua (10-16 mesh) u sit dhe u kalicinua në temperaturën 200°C për 3 orë. [74]

Sikurse kemi përmendur edhe më lartë për katalizatorin Hopkalit për oksidimin e CO, uji është helm i fortë. Lomb, Scalione etj kanë studiuar rezistencën e një tipi katalizatori të tillë ndaj helmimit nga avujt e ujit që është i pranishëm në ajrin që kalon nëpër katalizator

në presion parcial 50mmHg. Provat janë bërë për përmbajtje të CO 0.5% dhe O₂ 0.5% në temperaturat 45-98°C dhe përmbajtje të CO 1% dhe O₂ 1% në temperaturat 45-90°C. Rezultatet kanë treguar se në temperaturat rreth 45°C efektiviteti i katalizatorit ulet shumë nga prania e avujve të ujit që e helmojnë atë, ndërsa në temperaturat mbi 95°C ky efekt bëhet gati i papërfillshëm. Efekti i temperaturës në reaksionin katalitik të përzierjes CO-ajër mbi aktivitetin që shfaq katalizatori maskohet disi nga efekti termik i reaksionit të oksidimit të CO në CO₂ mbi katalizator, që dihet që është ekzotermik, por ky maskim mund të evitohet duke përdorur përzierje gazore reaguese të holluara në mënyrë që efekti termik të jetë i vogël. Në përgjithësi për çdo mostër të veçantë katalizatori dhe përqëndrim të caktuar të përzierjes gazore ka një temperaturë minimale ku katalizatori ka aktivitet 100%. Nën këtë temperaturë, aktiviteti bie gradualisht në vlera pak a shumë konstante për çdo temperaturë, por kthehet përsëri tek 100% kur temperatura rritet. U vërejt se për temperatura të ulëta mostrat e katalizatorit me dy komponentë vepronin më mirë se të atij me katër komponentë. Ndërmjet vetë mostrave të katalizatorit me dy komponentë, prapë vëreheshin ndryshime nga njëra tek tjetra kur kishte ndryshim në presim dhe tharje gjatë përgatitjes së tyre.

Eksperimente të ngjashme mbi MnO₂ dhe CuO vetëm, në temperatura të larta treguan se në kushtet e duhura ky fenomen shoqërohet nga reduktimi reversibel i katalizatorit; dmth katalizatori reduktohet pjesërisht në temperaturë të ulët dhe rioksidohet në temperaturë më të lartë.

Ky reduktim është i ndryshëm nga ai që ndodh duke trajtuar katalizatorin në temperaturë të lartë me CO ose agjent tjetër reduktues, në mungesë të një teprice oksigjeni sepse në këtë rast reduktimi është më i plotë dhe zakonisht shoqërohet me ndryshime në strukturë. Atëherë aktiviteti i katalizatorit nuk mund të rikthehet nga rioksidimi me ajër.

Prania e avujve të ujit në përzierjen e gaztë zvogëlon aktivitetin e katalizatorit kështu që për të arritur një aktivitet të caktuar duhen temperatura më të larta se sa ato kur reagon përzierja gazore e thatë. Efekt të njëjtë ka zvogëlimi i përmbajtjes së oksigjenit në përzierjen gazore, por kjo bëhet e rëndësishme kur katalizatori përdoret për qëllime industriale si psh. oksidimi me përparësi i CO në prani të H₂ dhe në rastin e kundëragazit.

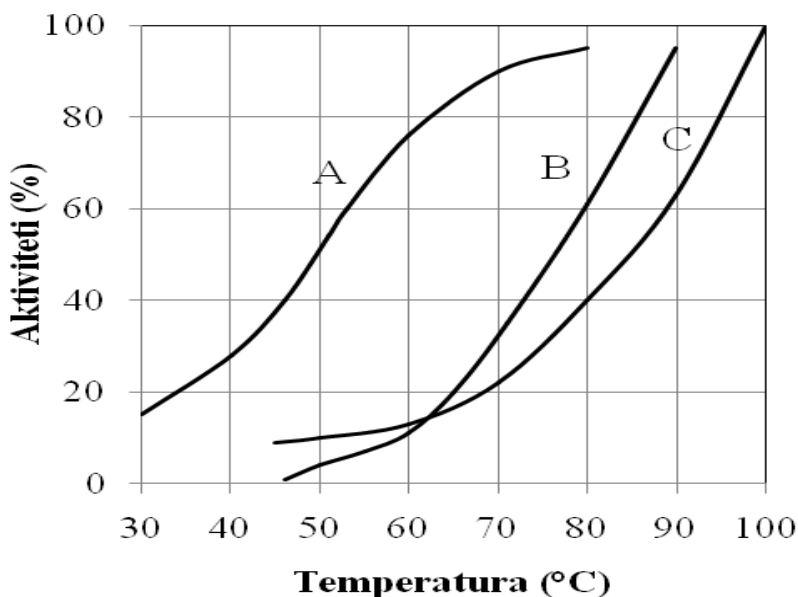
Efekti i lagështisë mbi aktivitetin e katalizatorit Hopkalit mund të paraqitet më mirë si helmim i kthyeshëm, në dallim nga helmimi i shkaktuar nga komponimet e squfurit apo të disa komponimeve helmuese të gazta.

Katalizatori hopkalit me dy komponentë e ruan aktivitetin e tij të pa ndryshuar në temperaturën e zakonshme, nëse përzierja gazore është e thatë (nuk përmban avuj uji). Kur përzierja gazore që përmban 1% CO dhe është gjysëm e ngopur me avuj uji, në temperaturën

e dhomës, për kushte standarde eksperimentimi, aktiviteti i katalizatorit humbet 85% të vlerës brenda një ore dhe më pas zvogëlohet akoma më shpejt (fig 16). Në qoftëse përzjerja gazore futet e thatë aktiviteti i katalizatorit rikthehet 100%.

Në temperatura mjaft më të larta nga ajo e dhomës, oksidimi katalitik i CO, ndodh për një kohë të pacaktuar edhe me përzjerje gazore me përmbajtje të lartë lagështie. Në temperaturë e lagështi të ndërmjetme aktiviteti nuk bie nën zero por vetëm poshtë një vlere plotësisht të përcaktuar për çdo mostër të veçantë katalizatori.

Fig. 16:
aktivitetit
(%) të
katalizatorit
nga
temperatura
përbërja e
gazore A (H
Hg, CO 0.25
99.75); B (H₂
Hg, CO 0.5;
99.0) C (H₂O 55 mm Hg, CO 1.0; O₂ 1.0; N₂ 98.0)



Varësia e
katalitik
hopkalit
dhe
përzjerjes
H₂O 28 mm
ajër
O 55 mm
O₂ 0.5; N₂

Rezultatet e paraqitur në fig. 16 tregojnë se një adsorbim i një ekuivalenti avuj uji prej 3.6 % të peshës së katalizatorit e ul aktivitetin me 85%. Në rastin kur katalizatori përdoret për kundragazet duhet që rezistenca e ajrit të kontaminuar me CO që kalon nëpër të të jetë minimale, pa ndryshuar aktivitetin e katalizatorit. Rezistenca varet nga madhësia e kokrrizave të katalizatorit, nga sipërfaqja e seksionit tërthor dhe thellësia e shtresës së katalizatorit. Në qoftëse rritet madhësia e kokrrizave dhe zvogëlohet thellësia e shtresës, rezistenca zvogëlohet por zvogëlohet edhe mundësia që molekulat e CO të bien në kontakt me katalizatorin pra edhe të mos i nënshtrohen oksidimit katalitik.

Shkalla e lartë e porozitetit të katalizatorit e rrit aftësinë adsorbuese të tij për substancat flurore, të cilat në shumë raste mund të jenë helme katalitike, sikurse janë komponimet e squfurit dhe të klorit. Katalizatori mund të mbrohet nga përqëndrimet e mëdha të helmeve me

anë të një shtrese me qymyr aktiv ose katalitik (por jo për CO), ndërkohë që përqëndrimet e vogla sjellin helmim progresiv. Shtresat e para të katalizatorit adsorbojnë praktikisht të gjithë helmin, ndërsa pjesa tjetër e katalizatorit bën oksidimin.

Kur përgatitet katalizatori me dy komponentë (MnO_2-CuO) me metodat e precipitimit, ai i nënshtrohet proceseve të shplarjes së përzierjeve okside, tharjes, presimit dhe kalcinimit sipas rastit. Disa autorë vënë në dukje se këta procese ndikojnë më shumë në fortësinë e kokrrizave të katalizatorit se sa në aktivitetin katalitik, me përjashtim të tharjes. Procesi i presimit është veçanërisht i nevojshëm gjatë përgatitjes së katalizatorit me dy komponentë, sepse ndikon ndjeshëm në fortësinë e tij, ndërkohë që për katalizatorin me katër komponentë fortësia fitohet pa presim. Tharja ndikon fuqishëm në aktivitetin e katalizatorit. Kur katalizatori punon në prani të lagështisë dhe temperaturave të ulta, oksidimi i CO bëhet nga oksigjeni aktiv i vetë katalizatorit dhe me konsumimin e këtij oksigjeni përfundon aktiviteti i katalizatorit. Në këto kushte pra jeta e katalizatorit varet nga sasia e oksigjenit aktiv të pranishëm në katalizator, e cila përcaktohet nga densiteti i katalizatorit. Gjithashtu një densitet i lartë është i dëshirueshëm edhe për faktin se nxehtësia e reaksionit, e cila nuk arrin të largohet, e rrit temperaturën brenda kokrrizave me densitet më të madh, gjë që favorizon rioksidimin e katalizatorit të reduktuar dhe pengon adsorbimin e lagështisë. **Mbrujtja** e precipitatit e bën atë më të rrjedhshëm dhe krijon mundësi për largimin e një sasive uji të tepërt, më të madhe për të njëjtin presion filtrimi. Por nga ana tjetër, për shkak të prishjes së strukturës shtresore të pastës së precipitatit (e formuar në filtër presë dhe që ka sjellë një paketim të mirë të grimcave), kjo sjell edhe ulje të densitetit dhe për rrjedhojë edhe të fortësisë. **Mbrujtja** nuk duhet ta kalojë masën e duhur. Kështu kurbat e densitetit aparent dhe fortësisë kalojnë nga një maksimum. Presimi vlen edhe për shfrytëzimin e pluhurave që dalin gjatë procesit të prodhimit të katalizatorit me katër komponentë, por edhe për zvogëlimin e tkurrjes gjatë tharjes, duke eliminuar kështu plasaritjet nga tkurrja, sa më shumë që të jetë e mundur. Të dhënat eksperimentale tregojnë se densiteti aparent dhe aktiviteti vëllimor, si rregull rriten me rritjen e presionit të zbatuar mbi pastën e precipitatit. Por densiteti aparent nuk është kriter i kënaqshëm mbi fortësinë kur përzierja përmban pluhura. Në fakt përdorimi i pluhurave dha rezultate mjaft të kënaqshme kur u mbrujtën me kujdes dhe u presuan nën presion të lartë.

Kokrrizat e katalizatorit duhet të prodhohen të tilla që të kenë një fortësi mekanike të caktuar me qëllim që shtresa e mbushur me katalizator të mos pluhuroset gjatë tronditjeve, sepse kjo rrit rezistencën e gazeve që kalojnë nëpër shtresë, dhe pengon fiksimin e katalizatorit në shtresën mbrojtëse. Kjo është veçanërisht e rëndësishme kur katalizatori përdoret për mbushje

në kutitë mbrojtëse të kundragazeve, të cilët gjatë funksionimit ndodhen në kushte tronditjeje dhe goditjeje. Autorë të ndryshëm i kanë dhënë zgjidhje këtij problemi duke zgjedhur kushte të vecanta të përgatitjes së katalizatorit, që kanë lidhje me mënyrën e precipitimit, mënyrën e mbujtjes së përzierjes okside, me tharjen, presimin dhe pjekjen ose shtimin e lidhësave. Kështu Gormushkina [75] në përgatitjen e katalizatorit Hopkalit me dy komponentë, për rritjen e fortësisë së produktit ka përdorur si material lidhës argjilën bentonite në masën 12-15%, ndërkohë që përmbajtja e MnO_2 ka variuar 55-65% dhe ajo e CuO 12-26%.

Në një rast tjetër [76] për arritjen e fortësisë së duhur produkti i përfituar mbas precipitimit dhe shplarjes me dekantim është tharë në temperaturën $50^\circ C$ deri në përmbajtje lagështie 15 % dhe është presuar në shtypje 1500-2000 kg/cm². Më tej është pjekur për 20 orë në temperaturën $160-170^\circ C$ në prani të avujve të ujit dhe është kalcinuar në temperaturën $290-300^\circ C$ për 1 orë në prani të ajrit të thatë.

Billmajër në përgatitjen e katalizatorit Hopkalit me dy komponentë ka përdorur si shtesë lidhëse bentonit ose montmorillonit për të siguruar fortësinë e duhur por ndërkohë thekson se shtimi i montmorillonit i rrit katalizatorit edhe qëndrueshmërinë ndaj lagështisë.

Bruns [77] ka përgatitur një katalizator Hopkalit sipas recepturës së propozuar nga Ëhitesell dhe Frazer (CA 18.613) që përmban një sasi të konsiderueshme ujë të lidhur i cili mund të largohet me degazim në temperaturën $180^\circ C$. Sipas tij Hopkaliti i pahidratuar reduktohet lehtë në sajë të reaksionit sipërfaqësor: $2CO + O_2 = 2CO_2$ dhe humb aktivitetin, ndërkohë që katalizatori i hidratuar e ruan aktivitetin e tij të lartë për një kohë të gjatë. Pjesa katalitike e sipërfaqes është homogjene dhe e pasur me oksigjen. Uji i adsorbuar nga katalizatori që është dehidratuar njëherë, nuk është i lidhur fort dhe nuk shkakton reduktimin e katalizatorit gjatë reaksionit $2CO + O_2 = 2CO_2$.

PJESA EKSPERIMENTALE

6. PËRGATITJA E KATALIZATORIT HOPKALIT ME DY KOMPONENTË

6.1 QËLLIMI DHE METODIKA E NDJEKUR

Duke parë kërkimet e shumta që janë bërë për katalizatorin Hopkalit me dy dhe katër komponentë rezulton se katalizatori Hopkalit me dy komponentë Mn-Cu është me kosto më të ulët. Përgatitja e një katalizatori të tillë me aktivitet të lartë dhe me kushte optimale prodhimi, përbën një problem të rëndësishëm kërkimor. Optimizimi i kushteve të prodhimit të katalizatorit lidhet me një hallkë të rëndësishme siç është presioni i peletizimit nëpërmjet të cilit sigurohet fortësia e nevojshme e kokrrizave.

Në punimin tonë, duke synuar prodhimin në kushte laboratorike të katalizatorit Hopkalit me aktivitet të lartë katalitik hodhëm idenë e përgatitjes së tij nëpërmjet precipitimit me dy shkallë. Nga ana tjetër për të siguruar fortësinë e nevojshme të kokrrizave, studiuam ndikimin e presionit të peletizimit mbi parametrat fizik që karakterizojnë këtë katalizator.

Nga sa përshkruam në pjesën teorike, mënyrat e përgatitjes së katalizatorit Hopkalit me dy dhe katër komponentë variojnë që nga ato që nisin me oksidimin e aliazheve, përgatitjen veç e veç të oksidit të bakrit dhe të bioksidit të manganit dhe përzierjen e tyre në formën e suspensionit në raport 2:1 ose duke e precipituar në fillim bakrin në formën e karbonatit bazik të bakrit e pastaj duke precipituar bioksidin e manganit nga tretësira ujore që përmban sulfat bakri dhe permanganat kaliumi. Suspensioni uxor i dyoksidit të manganit dhe i oksidit të bakrit ose karbonatit bazik të bakrit, shplahen për t'i larguar kripërat e tretshme në ujë që mbeten mbas reaksionit (pra kripërat që fitohen gjatë reaksionit), filtrohen, formohen granula (kokrriza) dhe aktivizohen në 180°C. Dyoksidi i manganit, me këto mënyra përfitohet nga zbërthimi i KMnO_4 duke përdorur rrymë acidi sulfurik të përqëndruar, sulfat mangani ose komponime organike që oksidohen lehtë si psh alkoole, sheqer, formalinë, etj.

E meta kryesore e këtyre mënyrave të përdorura për përfitimin e dyoksidit të manganit nëpërmjet zbërthimit të KMnO_4 , duke përdorur rrymë konstante acidi sulfurik të koncentruar, ose sulfat mangani, është se në këto kushte pjesa më e madhe e dyoksidit të manganit është e pa hidratuar dhe kokrrizat e këtyre oksideve që përbëjnë katalizatorin Hopkalit janë shumë pak poroze dhe brendësia e tyre fitohet e tillë që nuk lejon depërtimin e gazeve reagues, gjë që sjell si pasojë aktivitetin e ulët të katalizatorit që fitohet në këtë mënyrë.

Edhe mënyra tjetër e përfitimit të dyoksidit të manganit me anën e reduktimit të permanganatit të kaliumit nga tretësirat ujore nëpërmjet alkooleve, formalinës ose sheqerit, ka të metën

kryesore se oksidimi i këtyre komponimeve çon në formimin e acideve në fazë kalimtare ose përfundimtare të këtyre reaksioneve, të cilët janë shkaku i reduktimit të permanganatit, në okside të manganit me valencë të ulët, dhe që nuk janë aktivë. Përveç kësaj prania e oksideve më të ulët të manganit shkakton hidratim të fortë të MnO_2 duke vështirësuar shumë filtrimin e precipitatit. Kjo çon në mbajtjen në precipitat të kripërave të fituara mbas reaksionit, si dhe të komponimeve organike të cilët në kohën e oksidimit polimerizohen pjesërisht. Komponimet organike të polimerizuar treten me shumë vështirësi në ujë, mbeten në katalizatorin Hopkalit dhe gjatë aktivizimit reduktojnë oksidin e bakrrit duke e ulur shumë aktivitetin e masës katalitike.

Defekti kryesor i mënyrave të deritanishme të përgatitjes së katalizatorit Hopkalit është formimi veças i MnO_2 dhe CuO dhe pastaj përzierja e tyre, si dhe precipitimi më përpara i bakrrit në formën e karbonatit bazik të bakrrit dhe pastaj i MnO_2 [79]. Duke vepruar kështu, në asnjërin nga këto mënyra nuk arrin të adsorbohet asnjëri përberës i katalizatorit Hopkalit në tjetrin. Molekulat e tyre formojnë pllaka të ngjitura me njëra tjetrën që fundërojnë në ujë. Në kohën e përzierjes së suspensioneve ujore vetëm molekulat MnO_2 , që janë në qoshtet dhe në periferi të këtyre pllakave takohen me molekulat e komponimeve të bakrrit që edhe ato nga ana e tyre ndodhen në qoshtet dhe periferitë e pllakave të tyre, që kanë formuar. Në këtë mënyrë vetëm një pjesë e molekulave të CuO bien në kontakt direkt me molekulat e dyoksidit të manganit. Kjo bën që efekti promotor i CuO të këtë mundësi të vogël për tu shfaqur, masa katalitike të mos hyjë në funksionim të plotë, pra të mos shfrytëzohet e gjitha dhe për rrjedhojë katalizatori të këtë aktivitet të ulët.

Duke patur parasysh problematikën që përmendëm më lart, për kapërcimin e të metave që vumë në dukje, menduam që rruga më e përshtatshme për përgatitjen e katalizatorit Hopkalit me dy komponentë duhet të plotësonte disa kërkesa që duket se janë nyje themelore të këtij procesi.

Së pari duhet të sigurojmë që CuO dhe MnO_2 të kenë kontakt maksimal. Kjo do të kërkonte formimin e një precipitati amorf dhe poroz të MnO_2 . Kontakti maksimal ndërmjet MnO_2 dhe Cu do të realizohej nëpërmjet një procesi adsorbiv të joneve Cu^{2+} mbi MnO_2 , me porozitet të lartë. Mbas kësaj do të ishte e dëshirueshme të arrihej një shkallë e lartë dispersiteti si për MnO_2 ashtu edhe për CuO që do të formohet. Për të larguar produktet që dalin nga reaksionet e formimit të MnO_2 dhe CuO duhet që precipitatet të kenë një shkallë hidratimi optimale dhe një strukturë kuazikristalike të përshtatshme për të favorizuar proceset e larjes dhe filtrimit, me qëllim që produktet e reaksionit që shoqërojnë formimin e MnO_2 dhe CuO të mund të largohen maksimalisht, sepse sikurse e kemi përmendur edhe në pjesën teorike, prania e

tyre ul aktivitetin e katalizatorit ose në sajë të efektit helmues, (Na) ose në sajë të bllokimit të poreve. Prandaj një skemë e rekomandueshme për këtë rast do të ishte ajo që bazohet në precipitim me dy shkallë.

Për të realizuar këtë, në shkallën e parë do të precipitojmë MnO_2 duke reduktuar permanganatin e kaliumit në tretësirë ujore të ngrohur në temperaturë $45-100^\circ C$, me NH_4HCO_3 . Ngrohja e tretësirës ujore bëhet për faktin se vërtet ky reaksion është ekzotermik, por që të zhvillohet kërkon temperaturë të lartë. Nga të dhënat rezulton se dyoksidi i manganit i fituar në këtë mënyrë është shumë aktiv, sepse reduktimi i $KMnO_4$ ndodh në mjedis alkaline. Në fazën e parë të reaksionit alkalinitetin e tretësirës e shkakton amonjaku i cili formohet nga zbërthimi i bikarbonatit të amonit në këtë temperaturë. Me vazhdimin e mëtejshëm të reagimit të amonjakut, formohet K_2CO_3 dhe ky e mban alkalinitetin e tretësirës në nivelin e duhur. Ky reaksion është shumë ekzotermik dhe porsa fillon clirohet shumë nxehtësi. Nga provat e bëra rezulton se përzjerja shkumbon vrullshëm dhe rrit vëllimin. Pjesa kryesore e reduktimit zhvillohet afër temperaturës së vlimit të tretësirës dhe kjo bën që dyoksidi i manganit që formohet të jetë shumë dispers, të ketë shkallë hidratimi optimale dhe strukturë afër formës kristalore. Në këtë mënyrë sigurohet një filtrim i mirë i ujit gjatë shpërlarjes së precipitatit nga kripërat që fitohen gjatë reaksionit. E gjitha kjo i siguron katalizatorit Hopkalit që do të fitohet, një strukturë uniforme dhe të përshtatshme për depërtimin e gazeve në të.

Duke qënë se MnO_2 ka veti amfotere, në tretësirën alkaline do të sillet si acid dhe lidh amonjakun. Kjo është e padëshirueshme, sepse aktiviteti i MnO_2 rritet me rritjen e shkallës së pastërtisë së tij dhe prandaj amonjaku duhet larguar. Kjo arrihet duke shtuar H_2SO_4 në tretësirën ku precipiton MnO_2 . Përveç kësaj H_2SO_4 bën edhe zbërthimin e K_2CO_3 duke prodhuar CO_2 , i cili ngop tretësirën dhe në stadet e mëpasme precipiton bakrin në formën $Cu(OH)_2CuCO_3$.

Në shkallën e dytë shtojmë në tretësirë $CuSO_4$ të bluar imët dhe e përziejmë derisa të tretet plotësisht. MnO_2 që ndodhet aty adsorbon fuqishëm mbi gjithë sipërfaqen e tij jonet Cu^{2+} pra edhe gjithë kripën e bakrit. Kjo siguron një kontakt maksimal Cu- Mn. Më tej duke shtuar NH_4HCO_3 bakri do të precipitojë në formën e $Cu(OH)_2CuCO_3$ i ngjitur me kontakt maksimal me sipërfaqen e MnO_2 dhe brenda poreve të tij. Kjo masë precipitati e fituar në këtë mënyrë jep një mpleksje maksimale të bakrit me manganin. Mbas shpërlarjes për largimin e produkteve të reaksionit, tharjes dhe presimit të kësaj mase bëjmë pjekjen për të realizuar zbërthimin e karbonatit bazik të bakrit dhe fitimin kështu të CuO . Katalizatori i fituar në këtë mënyrë do të jetë një përzjerje e MnO_2 dhe CuO me kontakt maksimal Mn-Cu dhe strukturë poroze të

përshtatshme. E gjithë kjo procedurë jepet në skemën e mëposhtme:

6.2 SKEMA E PËRGATITJES SË KATALIZATORIT HOPKALIT ME DY KOMPONENTË ME PRECIPITIM ME DY SHKALLË

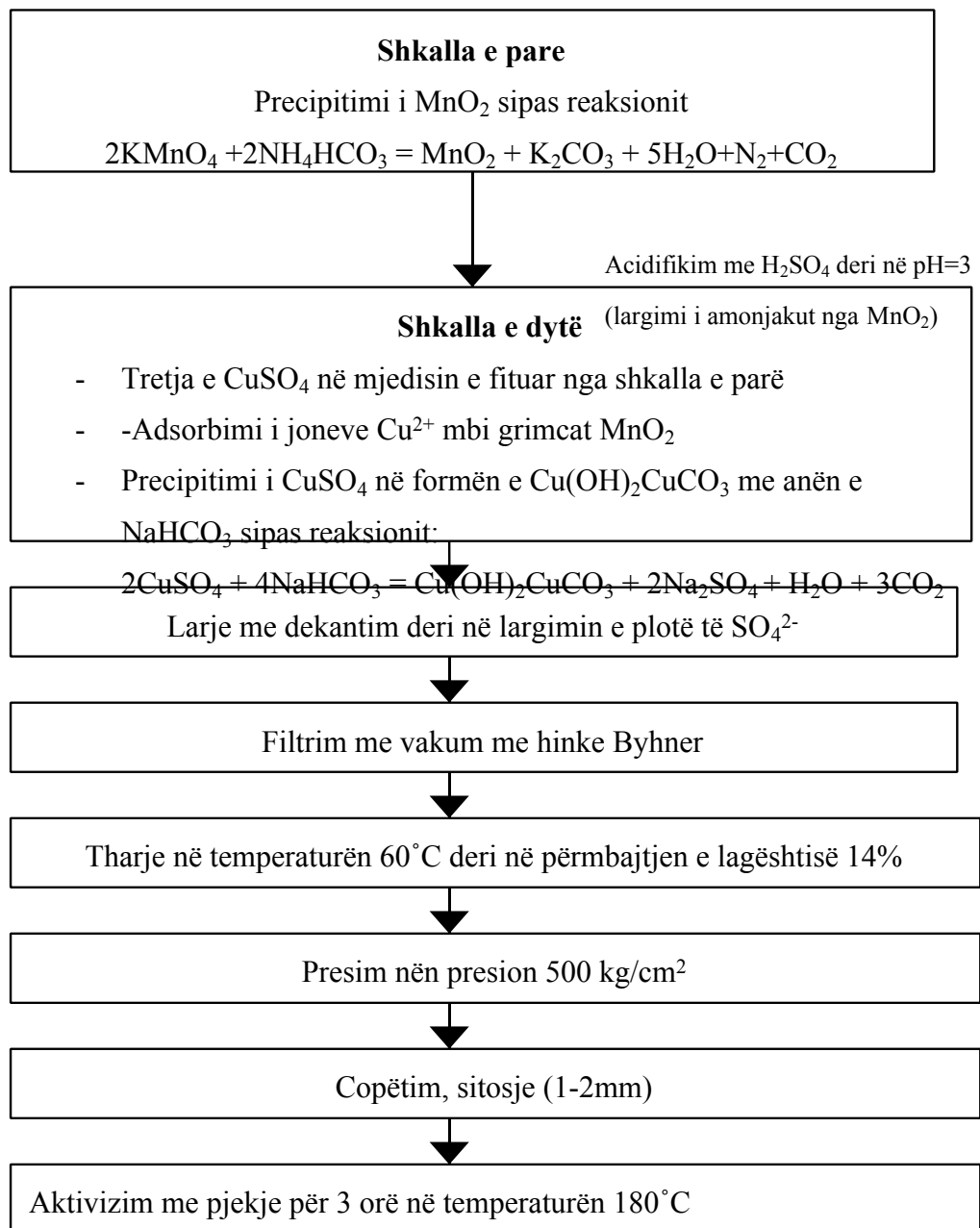


Fig. 17: Skema e përgatitjes së katalizatorit Hopkalit me dy komponentë (CuO-MnO₂) nëpërmjet precipitimit me dy shkallë.

6.3 PËRGATITJA E KATALIZATORIT HOPKALIT ME DY KOMPONENTË (CuO-MnO₂)

Përgatitja në kushte laboratorike e katalizatorit Hopkalit me dy komponentë (CuO- MnO₂) u bë duke ecur sipas skemës së paraqitur në fig.17. Në fillim morëm në konsideratë faktin se përmbajtja aktive e reagentëve të përdorur ndryshon me vjetërimin e tyre, veçanërisht në rastin tonë që përdorim NH₄HCO₃ dhe NaHCO₃ që janë mjaft të ndjeshëm ndaj vjetërimit, për arsye të zbërthimit dhe pranisë së CO₂. Për të optimizuar kushtet e përgatitjes u bënë eksperimentime paraprake.

Në fillim u morën 100 ml ujë në temperaturë 50°C dhe aty u tretën 15 gr KMnO₄, që ishte reagent i prodhimit kinez me përmbajtje të KMnO₄ 99,5%. U bë përzjerja deri në tretjen e plotë të tij. Në vazhdim duke e përzjerë shtuam aty me porcione 13.0 gr NH₄HCO₃ duke e rritur temperaturën deri në 65°C por vumë re që nuk u zhduk ngjyra e permanganatit. Tretësirën e lamë të ftohet, pastaj e acidifikuam duke shtuar acid sulfurik. Tretësirën e acidit sulfurik që përdorëm për acidifikim e përgatitëm duke përzjerë 49.8 ml H₂SO₄ 96% me 50 ml ujë. Për të arritur pH=3 shtuam 20 ml nga kjo tretësirë e acidit sulfurik. pH e tretësirës e matëm me pH-metër. Mbas kësaj në tretësirë shtuam 13.0gr CuSO₄•5H₂O të bluar dhe bëmë përzirjen deri sa ky i fundit u tret plotësisht. Pastaj për të bërë precipitimin e sulfatit të bakrit shtuam 14.0gr NaHCO₃. Bëmë larjen me dekantim dhe filtrimin e masës katalitike në hinkë Byhner deri në largimin e plotë të joneve SO₄²⁻ (prova me BaCl₂).

Po këtë eksperiment e përsëritëm por në vend të 13 gr NH₄HCO₃ që shtonim me porcione hodhëm 27.0 gr NH₄HCO₃ menjëherë dhe duke bërë përzjerje intensive, temperatura u ul deri në 40°C. Bëmë ngrohjen e tretësirës deri në 65°C dhe aty fillon zhvillimi me vrull i reaksionit ekzotermik. Përmbajtjen e lamë të ftohet dhe pastaj bëmë acidifikimin me H₂SO₄, 50%. Mbas kësaj shtuam 13.0gr CuSO₄•5H₂O i cili mbasi u tret e precipituam duke shtuar 14.0gr NaHCO₃. bëmë larjen me dekantim dhe filtrimin e masës katalitike në hinkë Byhner deri në largimin e plotë të joneve SO₄²⁻. Për të saktësuar sasinë e NH₄HCO₃ të nevojshme provuam të përdorim për precipitimin e KMnO₄ 18.0gr NH₄HCO₃ të cilën e hodhëm menjëherë në tretësirë. U pa se kjo ishte e pa mjaftueshme për zhdukjen e ngjyrës së permanganatit, prandaj shtuam fillimisht edhe 2 gr të tjera NH₄HCO₃ duke e përzjerë dhe duke vazhduar të shtojmë NH₄HCO₃ gjykuam se sasia prej 23.0 gr është e mjaftueshme. Më tej manovruam edhe me regjimin e ngrohjes dhe rezultoi se sasia optimale e NH₄HCO₃ për precipitimin e KMnO₄ ishte 21.0 gr. Duke qënë se katalizatori duhet të ketë fortësi mekanike të caktuar me mostrat

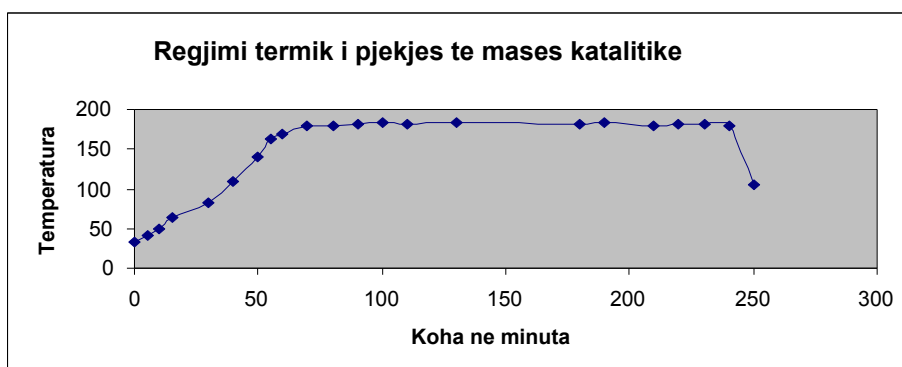
e përgatitura më sipër u eksperimentua pjekja e tyre pa presim dhe me presim. Rezultoi se mostra e pa presuar mbasi piqej në 180°C nuk gëzonte fortësinë mekanike të dëshiruar. Prandaj masa katalitike e fituar si më sipër mbas precipitimit në dy shkallë dhe larjes u tha deri në përmbajtje lagështie 14%. Pastaj duke patur parasysh edhe rekomandimet e literaturës bëmë presimin nën shtypjen 500 kg/cm².

Pllakat e fituara nga presimi i copëtuam në kokrriza dhe me sitosje ndamë kokrrizat me përmasa 1-2mm. Këto kokrriza kishin fortësinë mekanike të duhur. Pluhurat që dollën nga sitosja u presuan përsëri dhe u ripërdorën për t'u kokrrizuar, me qëllim që të bëhej një shfrytëzim i plotë i materialit katalitik.

Kokrrizat e fituara më tej ju nënshtruan pjekjes (aktivizimit).

6.4 STUDIMI I KUSHTEVE TË PJEKJES (AKTIVIZIMIT) TË MATERIALIT KATALITIK

Tokarzewski, etj [79] kanë rekomanduar pjekjen (aktivizimin) e materialit katalitik në temperaturën 180°C. Gjatë pjekjes bëhet largimi i plotë i lagështisë nga materiali katalitik dhe formimi i CuO nga zbërthimi i Cu(OH)₂CuCO₃. Gazet (CO₂) dhe avujt e ujit që largohen rritin porozitetin dhe pjekja rrit fortësinë mekanike të grimcave. Aktivizimi u bë në furrë mufel dhe regjimi i temperaturës u kontrollua me termoçift skaji i ftohtë i të cilit u mbajt në akull. Gjatë aktivizimit u mbajt parasysh që arritja e temperaturës të bëhej gradualisht brenda 1 ore dhe mandej temperatura u mbajt konstante, 180°C. Regjimi termik i ndjekur jepet në tabelën dhe grafikun e mëposhtëm:



Koha (në min.)	0	5	10	15	30	40	50	55	60	70	80
Temp (°C)	32	41	50	64	83	110	140	169	180	180	180
Koha (në min.)	90	100	110	130	180	190	210	220	230	240	250
Temp (°C)	18	184	182	184	18	184	180	18	182	18	106

	2				2			2		0	
--	---	--	--	--	---	--	--	---	--	---	--

Fig. 18: Regjimi termik i pjekjes (aktivizimit) të masës katalitike.

6.5 PRODHIMI I KATALIZATORIT HOPKALIT ME DY KOMPONENTË (CuO-MnO₂) NË KUSHTE LABORATORIKE TË OPTIMIZUARA.

Me provat paraprake që paraqitëm më lart bëmë optimizimin e kushteve të përgatitjes së katalizatorit Hopkalit me dy komponentë (CuO- MnO₂). Më tej mbi bazën e kësaj metodike tashmë të stabilizuar prodhuam në kushte laboratorike këtë katalizator në sasi të mjaftueshme për të karakterizuar disa nga vetitë kryesore të produktit të fituar në këtë mënyrë. Për këtë u zbatua kjo metodë:

Në një gotë Beker me vëllim 2 l u hodhën 500 ml ujë i cili u ngroh deri në temperaturën 50°C. Aty u tretën 75 gr KMnO₄ (reagent i pastër kimikisht). U shtuan 65 gr NH₄HCO₃ dhe tretësira u ngroh duke e përzierë me përzierës magnetik deri në temperaturën 65°C. Në këtë temperaturë filloi të zhvillohet vrullshëm reaksioni ekzotermik dhe prandaj e ndërpremë ngrohjen ndërkohë që në sajë të ekzotermicitetit të reaksionit temperatura u rrit deri në 95°C. Përzierja u ftoh deri në temperaturën 30°C. Precipitoi MnO₂ dhe u bë prova në letër filtri nëse kishte mbetur akoma KMnO₄ i pareaguar ose jo. Kjo duket nëse kur vendosim nga tretësira një pikë mbi letër filtri shfaqet ngjyra e permanganatit ose jo. Rezultoi se reagimi i permanganatit ishte i plotë. U shtua acid sulfurik (1:1) deri në pH=3. Për këtë u harxhuan 30 ml H₂SO₄ (1:1). pH i tretësirës u mat me pH metër. Mandej përzierjen e përfutur e tretëm në 65 gr CuSO₄•5H₂O dhe shtuam aty me porcione duke e përzier 70 g NaHCO₃ për të precipituar bakrin në formën e Cu(OH)₂CuCO₃. Precipitatin e shpëlamë disa herë me ujë të distiluar deri në largimin e plotë të joneve SO₄²⁻ (prova me BaCl₂) dhe e filtruam me hinkë Byhner. Për të përgatitur sasinë e nevojshme të masës katalitike këtë proces e përsëritem edhe katër herë të tjera dhe të gjithë produktin e prodhuar e përziemë dhe e vumë për tharje për 2 orë në temperaturën 80°C. Lagështia e masës katalitike u la të ishte 14%. Mbas kësaj bëmë presimin. Këtë e bëmë me presformën tonë cilindrike e cila kishte një seksion tërthor 78 cm² (rrezja 5cm). Për presimin u ushtrua një forcë 39 ton, që i korrespondon një presioni prej 500 kg/cm². Tabletat e presuara që përfituam nga ky proces i copëtuam me thikë për të formuar kokrriza me përmasa 1-2 mm. U kalua në fillim në sitën 2,5 mm dhe pastaj në sitën 1 mm. Pluhurat që arrinin 30% të masës u rifutën në procesin e presimit, dhe u trajtuan sikurse thamë më lartë për të fituar kokrriza të tjera. Gjatë presimit masa katalitike u mbajt nën presion për 1 min. Më pas u bë lëshimi i presës dhe u morën tabletat e kërkuara. Pjekja

(aktivizimi) i masës katalitike u bë sipas regjimit termik që paraqitet në figurën 18. Mbas pjekjes katalizatori i prodhuar u fut për ftohje në eksikator dhe mandej u fut për ruajtje në shishe të mbyllura.

7. KARAKTERIZIMI I PRODUKTIT TË FITUAR

7.1. PËRCAKTIMI I AFTËSISË MBROJTËSE TË KATALIZATORIT

HOPKALIT

Qëllimi kryesor i punimit tonë është prodhimi i katalizatorit Hopkalit me dy komponentë (CuO-MnO_2) për përdorim në kutite e maskave të kundragazeve, prandaj dhe parametri kryesor që karakterizon cilësinë e produktit të fituar është aftësia mbrojtëse e tij. Në këtë mënyrë aftësia mbrojtëse është një formë e shprehjes së aktivitetit katalitik të katalizatorit të prodhuar. Ajo përcaktohet sipas një metode të standardizuar dhe na jep njëkohësisht mundësinë që të krahasojmë nga kjo pikëpamje aftësinë mbrojtëse të produktit tonë me atë të katalizatorëve të tjerë që shërbejnë për këtë qëllim. Skema e pajisjes laboratorike që përdorëm për përcaktimin e aftësisë mbrojtëse të katalizatorit Hopkalit jepet në fig. 19.

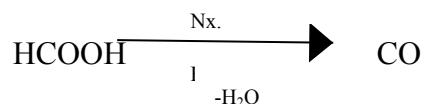
Fig. 19: Skema e pajisjes për përcaktimin e aftësisë mbrojtëse të katalizatorit Hopkalit.

Ajo përbëhet nga dy linja: linja e ajrit dhe linja e monoksidit të karbonit. Ajri mbasi hyn në enën tharëse 1 të mbushur me silikagel del prej tij i tharë dhe ndahet në dy degëzime që komandohen nga rubinetat R1 dhe R2. Rubineti R1 komandon sasinë e ajrit. Kjo bateri përbëhet nga enë të mbushura me ujë. Ajri që kalon aty lagështohet dhe del nga bateria e lagështimit me përmbajtje të konsiderueshme lagështie. Rubineti R2 komandon sasinë e ajrit që kalon në baterinë e tharjes. Bateria e tharjes përbëhet nga enë të mbushura me acid sulfurik të përqëndruar, dhe ajri duke kaluar aty lë lagështinë që e thith acidi sulfurik dhe del i thatë. Ajri që vjen nga bateria e lagështimit bashkohet me ajrin që vjen nga bateria e tharjes. Me anën e rubinetave R1 dhe R2 komandojmë sasinë e ajrit të thatë dhe të lagësht që përzihen dhe kështu rregullojmë ashtu si duhet përmbajtjen e lagështisë së ajrit që hyn më tej në katalizator. Lagështia në ajër matet me anë të psikrometrit 4 që përbëhet nga dy termometra; njëri i lagët dhe tjetri i thatë. Diferencat e temperaturave që tregon termometri i lagët dhe termometri i thatë shërbejnë si masë për lagështinë e ajrit. Psikrometri 4 u kalibrua për një prurje të ajrit prej 300 l/h. Lagështia relative u përcaktua duke u bazuar në tabelën e mëposhtme për intervalin e lagështisë relative 48-52%, interval ky brenda të cilit jemi të interesuar sepse gjatë matjeve lagështia relative e ajrit u mbajt në vlerën 50%.

Lagështia relative në varësi nga tregimet e termometrit të thatë dhe të lagët

Temperatura e termometrit të thatë (në °C)	Temperature e termometrit të lagët		
	Lagështia relative 48%	Lagështia relative 50%	Lagështia relative 52%
17	12.2	12.4	12.6
18	13.0	13.2	13.4
19	13.8	14.0	14.3
20	14.6	14.9	15.1
21	15.5	15.7	15.9
22	16.3	16.5	16.8
23	17.1	17.3	17.6

Ajri me përmbajtjen e duhur të lagështisë hyn në enën 5 ku përzihet me monoksidin e karbonit. Rubineti R6 shërben për të shkarkuar jashtë ajrin e tepërt. Linja e dytë është ajo e furnizimit me monoksid karboni. Monoksidin e karbonit e prodhuam duke vënë të reagojë acidi formik me acidin sulfurik të përqëndruar të nxehtë. Në këtë rast zhvillohet reaksioni:



Acidin sulfurik e hedhim në një ballon me gyp anësor të cilin e kemi vendosur mbi një ngrohës elektrik. Në grykën e ballonit kemi vendosur një hinkë separatore të mbushur me acid formik. Acidin formik e lëshojmë të bjerë me pika mbi acidin sulfurik të nxehtë. Prodhohet kështu CO që del nga gypi anësor i ballonit dhe gurgullohet nëpër një enë larëse të mbushur me tretësirë NaOH për kapjen e CO₂. Gazin që del e mbledhim në një fuci hekuri 100 l të mbushur me uje. CO që hyn në fuci zhvendos ujin derisa fucia të mbushet deri në 1/3 e vëllimit me gaz duke u boshatisur nga uji. Pjesën tjetër të fucisë e mbushim me ajër për të holluar CO që fituam më pare. Kështu që përmbajtja e CO në fuci arrin afërsisht 30% dhe ky përqëndrim është i përshtatshëm për të punuar më tej në skemë duke realizuar në hyrje të kutisë përmbajtjen e CO në përzjerjen gazore në nivelin 5000 ppm. Skema e prodhimit dhe grumbullimit të gazit CO tregohet në fig.20.

Fig. 20: Prodhimi dhe grumbullimi i CO.

Monoksidi i karbonit i grumbulluar në enën 6 zhvendoset për tu futur në skemë duke futur aty ujë. CO, kalon pastaj nëpër enën tharëse 7 të mbushur me silikagel. Në skemë është lidhur edhe presostati 8 që mban konstant presionin e CO në linjë. Prurja e CO në linjë komandohet me rubinetin R3 dhe matet me anën e reometrit 9 të cilin e kemi kalibruar paraprakisht. Në enën 5 CO përzihet me ajrin që ka lagështine e duhur dhe pastaj hyn në kutinë 10 ku brenda saj kalon parafiltrat, përshkon shtresën e mbushur me katalizator Hopkalit. Para hyrjes në kuti, përzierjes gazore i matim përqëndrimin e CO duke marrë përzierje gazore nga dalja anësore, që komandohet me rubinetin R5. Përqëndrimin e CO e përcaktojmë me aparat MINI-CO dhe gyp Drager paralelisht. Me anën e rubinetit R4 komandojmë sasinë e përzierjes gazore që kalon në shtresën e Hopkalitit që ndodhet brenda kutisë 10. Shpejtësia e gazit që kalon këtu matet me anën e reometrit 11. Me anën e rubinetit R7 komandojmë sasinë e gazit që shkon për analizë, mbasi del nga kutia 10. Shpejtësia e gazit që kalon këtu matet me anën e reometrit 12. Reometrat 9,11 dhe 12 i kemi kalibruar paraprakisht. Përgatitja e kutisë Hopkalite për matje bëhet sipas një procedure të caktuar. U përdor kutia tip 72-4 e cila u peshua dhe rezultoi 598 gr. Kutisë ju bë tharja me ajër të thatë dhe të ngrohtë në temperaturën 168°C për 4.5 orë. Kjo u realizua me pajisjen që tregohet në figurën 21.

Fig. 21: Skema e tharjes dhe e rigjenerimit të kutisë Hopkalite: 1-hyrja e ajrit, 2- kapës piklash, 3- reometër, 4-furrë për ngrohjen e ajrit, 5- galvanometër i lidhur me termoçift për matjen e temperaturës në furrë, 6- paisja për mbajtjen e kutisë, 7- termometri për kontrollin e temperaturës së ajrit, 8- kutia Hopkalite.

U hap kutia dhe u nxorr prej saj i gjithë Hopkaliti që përmbante, i cili peshonte 173,5 g. Me këtë sasi Hopkaliti mbushëm kutinë sa herë që provuam aftësinë mbrojtëse të katalizatorëve Hopkalit të prodhimit tonë dhe të prodhimeve të tjera. Mbas mbushjes me katalizator kutia u mbyll me kallaj. Pesha e kutisë mbas mbylljes ishte 618 g. Mbas kësaj kutia u montua në paisjen e matjes për aftësinë mbrojtëse që jepet në fig. 19. Në fillim u bë prova për hermeticitetin e mbylljes së kutisë. Gjatë matjeve shpejtësia e kalimit të ajrit ishte $Q_a = 1800$ l/h, ajo e CO ishte $Q_{CO} = 30$ l/h, ndërsa lagështia relative u mbajt 50% gjatë gjithë kohës. Përqëndrimi i CO në hyrje u mbajt gjithmonë në nivelin e 5000 p.p.m dhe kjo u mat me gypat Drager. Meqënëse vëllimi i katalizatorit të mbyllur në kuti ishte 135 ml (cm³) dhe shpejtësia e përzierjes gazore në skemë ishte 1830l/h (508,3 ml/sek) atëherë koha e kontaktit gjatë matjeve ishte :

$$t_k = \frac{135ml}{508.3ml/sek} = 0,267sek.$$

Për këta katalizatorë literatura rekomandon punimin për kohë kontakti më të vogël se 0.5 sek. Përqëndrimi i CO në dalje të kutisë u mat për intervale kohore të caktuar duke përdorur aparat MINI-CO dhe gypat Drager. Rezultatet e matjeve paraqiten në tabelën e mëposhtme:

Koha (min)	10	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Përqëndrimi (ppm)	0	0	0	0	2.5	4.0	4.0	5.0	5.0	5.0	8.0	10.0
Koha (min)	360	390	420	450	480	510	540	570	580	590	610	
Përqëndrimi (ppm)	15.0	25.0	50.0	70.0	120.0	150.0	180.0	200.0	230.0	250.0	300.0	

Aftësia mbrojtëse u përcaktua si koha që duhej që përqëndrimi i CO në dalje nga kutia të arrinte vlerën 300 ppm, që përbën edhe përqëndrimin vdekjeprurës. Kur u arrit ky nivel

matjet u ndërpre në dhe koha që kaloi deri këtu u quajt koha e shpimit të kutisë. Në rastin tonë aftësia mbrojtëse e katalizatorit të përgatitur prej nesh rezultoi 10 orë e 10 minuta. Mbas kësaj u bë peshimi i kutisë dhe doli që ishte 651,5 g. Pra sasia e ujit të thithur nga katalizatori për intervalin kohor të aftësisë mbrojtëse ishte $651,5 - 618,0 = 33,5$ g. Nga llogaritjet (duke ju referuar peshës së katalizatorit 173.5 g dhe sasisë së ujit të thithur) del se sasia e ujit të thithur nga katalizatori për intervalin kohor të aftësisë mbrojtëse ishte 19,3% të peshës së katalizatorit.

Mbas kësaj kutia u vendos për rigjenerim (fig. 21) me ajër të thatë dhe të ngrohur në temperaturën 165°C. Kutia u mbajt këtu për 4.5 orë dhe shpejtësia e kalimit të ajrit ishte 1800l/h. Gjatë kësaj kohe kutia arriti peshën fillestare 618g.

Mbas rigjenerimit kutia u rivendos në paisjen e përcaktimit të aftësisë mbrojtëse (fig 19). Rezultatet e matjeve jepen në tabelën e mëposhtme:

Koha (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Përqëndrimi (ppm)	0	3	5	9	11	15	15	15	20	25	30
Koha (min)	360	390	420	450	480	510	540	570	600	630	660
Përqëndrimi (ppm)	35	40	50	70	70	100	150	200	250	280	300

Sikurse shihet nga tabela mbas rigjenerimit të parë aftësia mbrojtëse rritet edhe për një orë më tepër.

Për të krahasur aftësinë mbrojtëse të katalizatorit Hopkalit të prodhuar prej nesh me atë të katalizatorëve të tjerë u bënë të njëjtat matje duke e mbushur kutinë me katalizator hollandez të prodhuar nga kompania SIDACO, dhe me katalizator kinez. Rezultoi se koha mbrojtëse (koha e shpimit të kutisë) për katalizatorin hollandez ishte 300 min, ndërsa për atë kinez ishte 270 min.

7.2 ANALIZA DIFRAKTOMETRIKE

Duke patur parasysh që MnO_2 me strukturë amorfe shfaq veti katalitike më të mira për oksidimin e CO bëmë analizën difraktometrike të produktit që u fitua kur precipituam në shkallën e parë MnO_2 nga reagimi i $KMnO_4$ me NH_4HCO_3 . Po ashtu bëmë të njëjtën analizë për produktin që fitohet mbas shkallës së dytë të precipitimit (pra për $MnO_2 + Cu(OH)_2 + CuCO_3$) pa bërë aktivizimin e tij dhe bëmë dhe po këtë analizë për produktin e fituar mbas

presimit nën presion 500 kg/cm^2 dhe pjekjes në temperaturën 180°C për tre orë. Rezultatet jepen në difraktogramat e paraqitura në fig. 22.

Fig.
22:
Difra
ktogr
ama
e
MnO
2. a)
për
katali
zatori
n e
fituar

mbas

presi
mit
nën
presi
on
500
kg/
cm²
dhe
pjekj
es në
180 °
C; b)
për
MnO
+

7.3. PËRCAKTIMI I SIPËRFAQES SPECIFIKE DHE I SHPËRNDARJES SË POREVE SIPAS RREZES ME METODËN VËLLIMETRIKE TË ADSORBIMIT TË GAZEVE

Katalizatorit Hopkalit të prodhuar ju përcaktua sipërfaqja specifike, shpërndarja e poreve sipas rrezes, vëllimi i poreve dhe nxehtësia e adsorbimit. Matjet u bënë me metodën vëllimetrike që kemi përshkruar më lartë, duke respektuar metodikën e njohur. Rezultatet e matjeve paraqiten në tabelën e mëposhtme:

Matjet e adsorbim – desorbimit të N₂ mbi katalizatorin hopkalit

Nr.	Presioni relativ p/p ₀	N _{ads} [mmol/g]	Nxehtësia [kJ/mol]
1	0.0003	0.757	0.7594
2	0.0029	1.4907	1.4955
3	0.0383	1.8735	1.8803
4	0.0859	2.1221	2.1311
5	0.1362	2.3414	2.3531
6	0.1874	2.5495	2.5647
7	0.2394	2.7509	2.7703
8	0.2914	2.9514	2.9756
9	0.3438	3.1504	3.1803
10	0.3959	3.3521	3.3885
11	0.4487	3.5492	3.5928
12	0.5026	3.7381	3.7893
13	0.5579	3.9087	3.9676
14	0.616	4.0489	4.1147
15	0.6753	4.1827	4.2557
16	0.7359	4.3067	4.3869
17	0.7958	4.4372	4.5256
18	0.8546	4.5769	4.6747
19	0.9105	4.7417	4.8513
20	0.9614	4.9689	5.0953
21	1.0022	5.3012	5.4533
0	0.9521	5.073	5.2094
1	0.9044	4.8138	4.9332
2	0.8499	4.6289	4.737
3	0.7903	4.4992	4.6001
4	0.7289	4.3836	4.4786
5	0.6654	4.285	4.3755
6	0.6013	4.1962	4.2831
7	0.5375	4.1043	4.1879
8	0.4765	3.983	4.0626
9	0.4308	3.6969	3.768

Mbi bazën e këtyre matjeve kemi ndërtuar izotermën e adsorbim-desorbimit (fig 23), izotermën e pjesëshme të adsorbimit të N₂ mbi hopkalit (fig. 24), formën e linearizuar të ekuacionit BET (fig.25), kurbën diferenciale të shpërndarjes së poreve sipas rrezes (fig.26),

kurbën integrale dhe diferenciale të shpërndarjes së vëllimit të poreve sipas madhësisë (fig. 27) dhe varësinë e nxehtësisë së adsorbim – desorbimit nga shtypja relative (fig. 28).

Për katalizatorin e fituar si më sipër dhe të aktivizuar sipas rregjimit të paraqitur në figurën 18 (d.m.th për afërsisht në 3 orë në temperaturë 180°C) u kryen përlllogaritjet përkatëse. Duke përpunuar rezultatet eksperimentale të marra nga adsorbimi i azotit mbi Hopkalit që jepen në tabelën e faqes 69 dhe nga grafiku që merret prej tyre në koordinatat BET, figura 25, me anën e formulës (9) (faqe 30), llogaritëm sipërfaqen specifike të katalizatorit Hopkalit të prodhuar prej nesh në kushte laboratorike. Rezultoi se sipërfaqja specifike e këtij katalizatori është 209.52 m²/g. Gjithashtu me anë të formulës (17) faqe 38 dhe grafikut të paraqitur në figurën 27, llogaritëm rrezet e poreve. Rezultoi (sikurse shihet nga ky grafik) se produkti karakterizohet nga një mezoporozitet pothuajse monodispers me pore me rreze . Vëllimi i poreve ishte 171.46 mm³/g, ndërsa pesha e litrit ishte 1160 g/litër.

Sasia e thithur e ujit deri në shpimin e kutisë ishte 651,5-618=33,5 g (që këtu duke ditur sipërfaqen e 1 molekule uji mund të llogaritim se ç'pjesë e sipërfaqes është helmuar nga uji kur është arritur shpimi i kutisë. Sa përqind të peshës së katalizatorit përben uji i thithur gjatë intervalit kohor të aftësisë mbrojtëse, e llogaritim si më poshtë:

173.5 gr katalizator -----thithën 33.5 gr ujë
 Po 100gr X

 uje

Pra përbën 19,3% të peshës së katalizatorit.

8. STUDIMI I NDIKIMIT TË REGJIMIT TË PRESIMIT MBI SIPËRFAQEN SPECIFIKE DHE STRUKTURËN POROZE TË KATALIZATORIT HOPKALIT ME DY KOMPONENTË, PARA AKTIVIZIMIT.

Katalizatori Hopkalit duhet të zotërojë një fortësi të caktuar me qëllim që të mos thërmohet gjatë përdorimit të tij. Një nga mënyrat për të rritur fortësinë mekanike është ajo e presimit para aktivizimit (pjekjes), gjatë procesit të prodhimit. Është e kuptueshme se sa më i lartë të jetë presioni i aplikuar gjatë presimit, aq më e madhe do të jetë edhe fortësia mekanike e produktit të fituar. Nga ana tjetër është e pritshme që rritja e presionit të presimit të çojë në zvogëlimin e sipërfaqes specifike të produktit që lidhet me zvogëlimin e aktivitetit katalitik të katalizatorit dhe kjo është e padëshirueshme. Prandaj kërkohet një optimizim i këtyre dy parametrevë; i fortësisë nga njëra anë dhe i aktivitetit katalitik nga ana tjetër, i cili lidhet me regjimin e presimit gjatë prodhimit të katalizatorit. Për këtë arsye sipas metodikës që kemi përshkruar më lart, (faqe 60) përgatitëm një masë katalitike për ta presuar në regjime të ndryshme presimi. Procesin e përgatitjes e përsëritëm dy herë për të prodhuar sasinë e nevojshme të masës katalitike që duhet për studimin e ndikimit të regjimit të presimit në karakteristikat e katalizatorit. Materialin e fituar e ndamë në tetë pjesë, dhe për secilën prej tyre zbatuam presione të ndryshme presimi. Bazuar në sipërfaqen e presformës llogaritëm ngarkesën që duhet ti jepnim presës për çdo rast. Realizuam presionet e presimit si vijon: 0, 500, 800, 1400 dhe 1700kg/cm². Mostrat u mbajtën nën presion për një minutë. Në çdo rast peletat i copëtuam dhe i sitosëm me sitë 2,5mm dhe 1mm. Pjekja u bë me të njëjtin regjim temperature që kemi treguar edhe më lart dmth për tre orë në temperaturën 180°C. Për mostrën e presuar nën presion 500kg/cm² provuam pjekjen në temperaturën 150°C dhe 250°C. Në mostrat e përfituara bëmë matjet për përcaktimin e sipërfaqes specifike, shpërndarjes së poreve sipas rrezes dhe shpërndarjes së vëllimit sipas rrezes, duke u bazuar në teknikën e adsorbimit të azotit. Po ashtu të gjitha mostrave u përcaktuam edhe vëllimin e poreve sipas metodikës së propozuar nga Motlau - Fisher. Duke u bazuar në teknikën e porozimetrisë me mërkur përcaktuam shpërndarjen e vëllimit të poreve sipas madhësisë. Rezultatet e matjeve jepen në grafikët dhe tabelat e mëposhtme:

Bazuar në matjet me adsorbim të N₂ që jepen në tabelën 1, faqe 79, tabelën 2 faqe 80, tabelën 3 faqe 81 dhe tabelën 4 në faqen 82, bëmë llogaritjet përkatëse për secilin rast dhe ndërtuam grafikët të paraqitur nga faqja 83 deri në 106. Duke zbatuar formulat (9) faqe 30 dhe (17) faqe 38 dhe formula të tjera të ndërmjetme të zakonshme për këto llogaritje, gjetëm rezultatet të cilat jepen të përmbledhura në tabelën 6.

Tabela 6. Ndryshimi i parametrave fizikë të katalizatorit hopkalit në varësi nga shtypja e pelletizimit të matur me metodën e adsorbimit të gazeve

Shtypja e pelletizimit (kg/cm ²)	Sipërfaqja specifike (m ² /g)	Vëllimi i poreve sipas Gurvich (cm ³ /g)	Vëllimi i poreve sipas Motlau-Fisher (cm ³ /g)	Densiteti i kokrrizës (g/cm ³)	Rrezja e mezoporeve (nm)
0,00	247,64	0,194	0,216		1,50
500,00	209,52	0,171	0,176	3,432	1,50
800,00	169,33	0,148	0,166	3,752	1,50
1400,00	162,46	0,134	0,136	4,215	2,00
1700,00	147,77	0,130	0,135	4,510	1,75

Bazuar në matjet me porozimetri me mërkur që jepen në tabelën 5 faqe 107 dhe në formulat 19 faqe 39 dhe 21 faqe 42 bëmë llogaritjet përkatëse për secilin rast dhe ndërtuam grafikët e paraqitur në faqet 108, 109 dhe 110 dhe nxorëm rezultatet që jepen në tabelën 7.

Tabela 7. Ndryshimi i parametrave fizikë të katalizatorit hopkalit në varësi nga shtypja e pelletizimit të matur me metodën e porozimetrisë me mërkur

Shtypja e pelletizimit (kg/cm ²)	V _p mërkur (cm ³ /g)	Diametri mesatar i makroporeve (nm)	V _p i përgjithshëm (cm ³ /g)	Poroziteti (%)
500	0,275	470,5	0,446	37
800	0,245	326,2	0,393	35
1400	0,165	236,5	0,300	31
1700	0,148	163,6	0,278	30

9. DISKUTIMI I REZULTATEVE

Sikurse shihet nga matjet e kryera metoda e propozuar prej nesh për përgatitjen e katalizatorit hopkalit duke bërë precipitim në dy shkallë krijon mundësinë që grimcat e MnO_2 që precipitojnë në shkallën e parë në temperaturë të afërt me atë të vlimit të kenë strukturë kryesisht amorge me nuance kuazikristalike, sikurse vërtetohet edhe nga difraktograma që i është bërë precipitatit të fituar. Kjo difraktogramë është e njëjtë edhe me atë të materialit të fituar mbas precipitimit në shkallë të dytë, të karbonatit bazik të bakrit dhe katalizatorit të fituar mbas presimit në presion 500 kg/cm^2 dhe pjekjes (fig.22). Kjo strukturë amorge e MnO_2 (fig.64-1) krijon mundësinë për adsorbim të joneve Cu^{2+} mbi sipërfaqen e grimcave poroze të MnO_2 (fig. 64-2) duke vendosur kështu një kontakt maksimal ndërmjet Mn dhe Cu që është shumë i rëndësishëm për aktivitetin katalitik të katalizatorit që do të prodhohet. Mbas precipitimit të CuSO_4 të adsorbuar, me NaHCO_3 fitohet precipitati i $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ i cili mbush poret e MnO_2 dhe hapësirën ndërmjet grimcave MnO_2 (fig.64-3). Nuancat kuazikristalike të produktit favorizojnë shplarjen dhe largimin e produkteve të dëmshëm të reaksionit të precipitimit veçanërisht komponimet e Na dhe amoniakun. Me largimin e ujit mbas tharjes grimcat afrohen më tepër me njëra tjetrën (fig. 64-4) por produkti i fituar nuk ka fortësinë mekanike të duhur. Kjo arrihet gjatë presimit (fig.64-5) ku grimcat afrohen më shumë me njëra tjetrën. Mbas pjekjes në 180°C , $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ zërthehet duke formuar CuO që tashmë ka kontakt maksimal me MnO_2 . CO_2 dhe H_2O që dalin nga ky zbërthim krijojnë një masë poroze me shkallë të lartë dispersiteti, prandaj produkti përfundimtar do të karakterizohet nga një porozitet i lartë dhe sipërfaqe specifike e madhe (fig.64-6). Duhet vënë në dukje se gjatë procesit të prodhimit të këtij katalizatori, MnO_2 që prodhohet në fillim, duke qënë amorf, në mjedis alkalin sillet si acid dhe adsorbon amonjakun. Duke bërë acidifikimin me H_2SO_4 ne çvendosim amonjakun nga sipërfaqja e grimcave të MnO_2 . Kjo rrit shumë aktivitetin e katalizatorit. Nga ana tjetër, H_2SO_4 duke vepruar me K_2CO_3 e ngop tretësirën me CO_2 që prodhohet gjatë këtij reaksioni. Kjo është e rëndësishme për më tej sepse kur të shtojmë $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ favorizohet precipitimi i tij në formën e $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$, sepse në këto kushte Cu^{2+} adsorbohet shumë fort nga MnO_2 dhe sigurohet kontakti maksimal $\text{MnO}_2\text{-CuO}$. Sikurse rezulton nga matjet katalizatori hopkalit i prodhuar sipas kësaj metodike në gjendje të pa presuar (pra me fortësi të ulët) ka një sipërfaqe specifike $247 \text{ m}^2/\text{g}$ dhe i presuar në presion 500 kg/cm^2 , ka një sipërfaqe specifike

prej 209,5 m²/g. Duke patur këtë sipërfaqe specifike mjaft të madhe, ky katalizator ka edhe aftësinë mbrojtëse të lartë nga CO. Koha mbrojtëse e tij rezultoi 610 min dhe ishte më e lartë

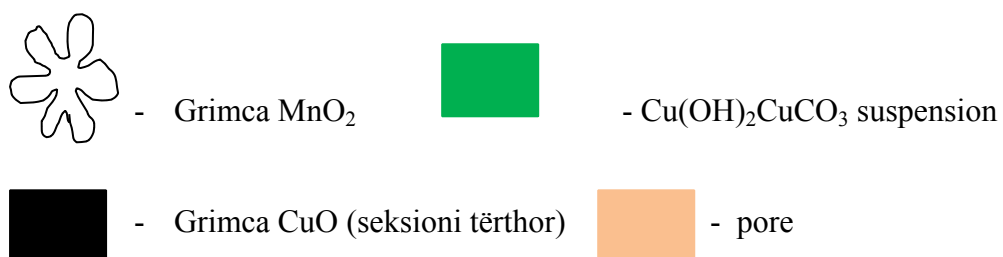


Figura 64: Stadet e përgatitjes së katalizatorit hopkalit nëpërmjet

precipitimit me dy shkallë.

se ajo e katalizatorit hollandez (SIDACO) që ishte 300 min dhe e katalizatorit kinez që ishte 270 min.

Ky ndryshim mund të shpjegohet pjesërisht edhe me faktin se produkti ynë është prodhuar në kushte laboratorike ndërkohë që katalizatori hollandez dhe ai kinez janë produkte industriale. Katalizatori i prodhuar karakterizohet nga një monodispersitet i theksuar dhe rrezja e poreve të tij është 1,52 nm (fig. 27). Nxehtësia integrale e adsorbimit (e matur për adsorbimin e N₂) rezultoi 5,4 kJ/mol. Vëllimi i poreve i matur sipas Gurviçit ishte 171,46 mm³/g, ndërsa i matur sipas Motlau-Fisher ishte 176,30 mm³/g. Densiteti i kokrrizës ishte 3,432 g/cm³.

Ndryshimi i parametrave fizikë të katalizatorit të prodhuar prej nesh, në varësi nga shtypja e peletizimit jepet në tabelën 6, ku duket qartë se me rritjen e shtypjes së peletizimit nga 0 deri në 1700 kg/cm² sipërfaqja specifike zvogëlohet nga 247,64 m²/g, në 147,77 m²/g. Kjo pasqyrohet qartë edhe në grafikun e figurës 59 që tregon se jepet me një polinom të gradës së dytë që ka formën $y = 3E - 0.5x^2 - 0.110x + 248.8$ ($R^2 = 0.961$). Ky zvogëlim i sipërfaqes specifike ndikon negativisht mbi aktivitetin e katalizatorit, por nga ana tjetër rrit dukshëm fortësinë mekanike të kokrrizës së tij, gjë që është e dëshirueshme. Nga matjet rezulton, që fortësia e arritur me shtypjen e peletizimit 500 kg/cm², është e kënaqshme. Nga ana tjetër sipërfaqja specifike 209, 52 m²/g, që i takon kësaj shtypje siguron një aktivitet të lartë të këtij katalizatori, të cilin dhe e kemi matur, prandaj do të rekomandonim si një kompromis ndërmjet sipërfaqes specifike dhe fortësisë së kokrrizës së katalizatorit shtypjen e peletizimit prej 500 kg/cm². Në korrelacion me varësinë e sipërfaqes specifike nga shtypja e peletizimit është edhe varësia e vëllimit të poreve, qoftë sipas Gurviç, qoftë sipas Motlau-Fisher, gjë që duket edhe në grafikët e fig. 60 dhe fig.61, ku jepet zvogëlimi i vëllimit të poreve me rritjen e shtypjes së peletizimit. Vëllimi i poreve i matur sipas Gurviç dhe sipas Motlau – Fisher, ka një përputhje të pranueshme. Sikurse edhe duhej të pritej, me rritjen e shtypjes së peletizimit, rritet edhe densiteti i kokrrizës, i matur me helium. Brenda intervalit të shtypjeve që kemi përdorur ne, kjo varësi është drejtvizore (fig 62). Korrelacioni midis sipërfaqes specifike dhe vëllimit të poreve të hopkalitit jepet në figurën 63. Ashtu siç pritej, meqënëse madhësia e poreve është pothuajse e njëjtë në të gjithë mostrat e hopkalitit, vihet re një rritje e sipërfaqes specifike me rritjen e vëllimit të poreve. Ekuacioni linear i dhënë edhe në grafik lejon llogaritjen e përafërt të vëllimit të poreve nëse njihet sipërfaqja specifike e hopkalitit.

Sikurse shihet nga tabela 7 ku janë përmbledhur rezultatet e matjeve me porozimetrinë me mërkur, me rritjen e presionit të peletizimit, vëllimi kumulativ i makroporeve zvogëlohet. Kjo ilustron edhe nga fig. 57 dhe fig. 58, ku vëllimi arrin nga $0,275\text{cm}^3/\text{g}$ për presionin e peletizimit 500 kg/cm^2 në $0,148\text{cm}^3/\text{g}$ për presionin e peletizimit 1700kg/cm^2 .

Po kështu edhe përmasa e makroporeve zvogëlohet me rritjen e presionit të peletizimit. Ajo merr vlerat nga $470,5\text{ nm}$ në $163,6\text{ nm}$ për presionet respektive nga 500 kg/cm^2 në 1700 kg/cm^2 . Pra, presioni i peletizimit ndikimin kryesor e jep në zonën e makroporeve.

10. PËRFUNDIME

- Katalizatori hopkalit i përgatitur në kushte laboratorike me metodën e precipitimit me dy shkallë, nëpërmjet të cilës sigurohet kontakt maksimal ndërmjet MnO_2 dhe CuO , karakterizohet nga një aktivitet i lartë katalitik.
- Koha e mbrojtjes së katalizatorit hopkalit të përgatitur prej nesh në presion peletizimi 500kg/cm^2 e kishte sipërfaqen specifike $209,52\text{ m}^2/\text{g}$ dhe shfaqti një kohë mbrojtëse prej 610 minutash. Kjo kohë është mjaft më e lartë nga ajo e katalizatorit hollandez (SIDACO) që ishte 300 min, dhe atij kinez që ishte 270 min. Mendojmë se kjo vjen nga mënyra e përgatitjes që kemi zbatuar (precipitim me dy shkallë) dhe kushtet më të favorshme që ka përgatitja laboratorike, ndërkohë që dy katalizatorët e tjerë janë komercialë.
- Analiza difraktometrike tregon për një strukturë amorfe me nuanca të lehta kristalike të MnO_2 , gjë që flet në favor të një aktiviteti të lartë katalitik.
- Pavarësisht nga kushtet e përgatitjes që kemi variuar ky katalizator karakterizohet nga vlera të larta të sipërfaqes specifike.
- Rritja e presionit të peletizimit ndikon ndjeshëm në vlerën e sipërfaqes specifike. Ajo varion nga $247.64\text{ m}^2/\text{g}$ në $147,77\text{ m}^2/\text{g}$ për presione peletizimi respektive 0 dhe 1700 kg/cm^2 . Në korrelacion me këtë zvogëlohet edhe vëllimi i poreve nga $194.27\text{ mm}^3/\text{g}$ në $130.32\text{ mm}^3/\text{g}$.
- Densiteti i katalizatorit rritet me rritjen e presionit të peletizimit në mënyrë drejtëvizore brenda presioneve të peletizimit të aplikuara prej nesh.
- Mezoporoziteti i këtij katalizatori karakterizohet nga një monodispersitet i theksuar dhe rrezja mbizotëruese e poreve është $1.50\text{-}2.00\text{ nm}$, që hyn në nivelin e mezoporeve.
- Presioni i peletizimit pothuajse nuk ndikon në përmasat e mezoporeve që mbizotërojnë në strukturën mezoporoze të këtij katalizatori.
- Rritja e presionit të peletizimit, sikurse del nga matjet me porozimetri me merkur, zvogëlon ndjeshëm vëllimin e makroporeve po ashtu edhe rrezën e tyre. Duket qartë që ndikimi i presionit të peletizimit është mjaft i madh në strukturën makroporoze të katalizatorit, ndërkohë që praktikisht nuk ndikon në strukturën mezoporoze të tij.
- Presioni i peletizimit prej 500 kg/cm^2 mund të konsiderohet optimal sepse siguron edhe sipërfaqen specifike të mjaftueshme ($209.52\text{ m}^2/\text{g}$) edhe fortësinë e nevojshme që duhet të kenë kokrrizat e katalizatorit.

11. LITERATURA

1. COTTON F.A and WILKINSON G. Advanced Inorganic Chemistry , Third edition. John Wiley&Sons, USA, f.294,683
2. PRIFTI Mihal. F. Kimi Inorganike SHBLU, Tirane 2003, f.161
3. Literaturë plotësuese. Shtypshkronja e dispencave, Tirane 1986, f.40-42
4. TRIMBLE E.J. Toxicology 115 (1996) f. (41-61)
5. GAUTIER, ARMAND. J. Gas Lihting 121 (1913) f. 547
6. GORDON, C.S and LOWE. T.J. U.S. (Pat No.)1, 644, 014, Oct 4, 1927. Add ref: CA 21, 3772 (1927)
7. WINKLER, L.W. Z. anal Chem.102, 99-101 (1935) CA 29, 7222 (1935)
8. DRAEGER, OTTO H. Brit. (Pat. No.)455, 409, Oct.20, 1936; CA 31, 1730 (1937).
9. DRAEGERWERK HEINRICH u. BERNARD DRAEGER. Ger. (Pat No), 681, 471, Aug 31,1939; CA 36, 1870 (1942)
10. DRAEGERWERK HEINRICH u. BERNARD DRAEGER. Ger. (Pat No) 730, 977, Dec 24, 1942: CA 38,515 (1944)
11. TRANSATIONS of the twenty –First Annual Meeting of the Am.Conf.of Gov Ind.Hyg, f. 125-127 (1959)
12. JAGOWR.B; LAMPARTER, R.A; KATAN, T; RAY.C.D. Investigation of low temperature carbon monoxide oxidation catalysts. Lockheed Missiles and Space Co.Inc. Sunnyrale. Document type: technical report; Am Soc. Mech. Eng, (Pap); (77), P.16(pp); No. 77-ENAs-28; 1977 In.Eng; Coden:ASMSA;ISSN:0402121; Sections:059005/067.
13. ZHDANOV, V.P., Elementary physicochemical processes on solid surfaces, (1991), 156.
14. THOMAS J.M, THOMAS W.J. Principles and Practice of heterogeneous Catalysis VCH Publishers Inc NY (USA) 1997 f[2-4], [26-27], [264-272]
15. FAHRENFORT J., van REIJEN L.L., SACHTLER W.M., The mechanism of heterogeneous catalysis. Elsevier, Amsterdam 1960
16. THIELE E.W., Ind Eng Chem. 1939, 31, 916
17. WHEELER, A. Adv Catal. 1951, 3, 249

18. WHEELER, A. *Catalysis* 1955, 2, 118
19. OUDAR J., PINOL S., PRADIER C.M., BERTHIER J., *J. Catalysis* 1987, 107, 445
20. MARTIN G.A., C.F.Ng, *Prepr. ACS Symp (Div Petrol Chem.)*, New York, 1986, p.208.
21. Mc. LAREN J.M., VEREDENSKY, D.D., PENDRY, J.B., JOYNER, R.W, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 1986, 82, paper3.
22. SHUM V.K., BUTT J.B., SACHTLER W.M.H., *J. Catalysis*, 1985, 96, 371.
23. GOODMAN D.W., *Acc Chem. Res.* 1984, 17, 194
24. FRIDRIHSBERG, D.A *Kurs Kolloidnoj himii. Izdatelstvo "Himija"*, 1974, 146-147
25. GREGG, S.J., SING, K.S., *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982.
26. MELE.I, MELE.A., *Dukurite siperfaqesore. Cikel leksionesh ne programin TEMPUS*, Tirane 2002, 10-11
27. ROOTARE, H.M., PRENZLOW, C.F., *Surface Areas from Mercury Porosimeter Measurement J. Phys.chem. Vol. 71 Nr. 8 (1967) 2733-2736.*
28. *Manual of symbols and terminology, appendix 2 part I, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl Chem.* 31 [1978], 578.
29. HARUTA, M. YAMADA, N. KOBAYASHI, T. Iijima, S., *Gold catalyst prepared by co-precipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and carbon monoxide. J.Catal* 115 (1989), 301-309.
30. SANCHEZ, A., ABBET, S., HEIZ, U.,SCHNEIDER, W.D., HAKKINEN, H., BARNET, R.N., LANDMAN, U., *When gold is not noble:nanoscale gold catalysts. J Phys. Chem. A* 103 (1999) 9573-9578.
31. VALDEN, M., PAK, S., LAI, X., GOODMAN, D.W. *Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO₂ catalysts. Catal. Lett.*56 1998, 7-10.
32. DATE, M., HARUTA, M., *Moisture effect on CO oxidation over Au/TiO₂ catalysts, J. Catal.* 201 (2001) 221-224.
33. GUPTA, N.M., TRIPATHI, A.K., *Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies, of CO, O₂ and CO+O₂ over Fe₂O₃, Au/ Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts as a function of reduction treatment, J Catal.*187 (1999) 343-347.
34. HODGE, N.A., KIELY, C.J., WHYMAN, R., SIDDIQUI, M.R.H., HUTCHINGS, G.J., PANKHURST, Q.A., WAGNER, F.E., RAJARAM, R., GOLUNSKI, S., *Microstructural comparison of calcined and uncalcined gold/iron-oxide catalysts for low-temperature CO oxidation. Catal.Today* 72 (2002) 133-144.

35. LEE, S.J., GAVRILIDIS, A., Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation prepared by impregnation. *J. Catal.* 206 (2002) 305-313.
36. WANG, G.Y., ZHANG, W.X., LIAN, H.L., LIU, Q.S., JIANG, D.Z. WU, T.H., Effect of Au loading H₂O and CO concentration on the stability of Au/ZnO catalysts for room temperature CO oxidation. *React. Kinet.Catal.lett.* 75 (2002) 343-351
37. WANG, D.H., HAO, Z.P., CHENG, D.Y., SHI, X.C., HU, C., Influence of pretreatment conditions on low temperature CO oxidation over Au/MnO_x/ Al₂O₃ catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem* 200 (2003) 229-238.
38. HOLMGREN, A., AZARNOUSH, F., FRIDELL, E., Influence of pretreatment on the low temperature activity of Pt/Ceria. *Appl Catal . B* 22 (1999) 49-61.
39. MARTINEZ-ARIAS, A., CORONADO, J.M., CATALUNAR, R., CONESA, J., SORIA, J., Influence of mutual platinum-dispersed ceria interactions on the promoting effect of ceria for the CO oxidation reaction in a Pt/ CeO₂/ Al₂O₃ catalysts. *J.Phys.Chem. B* 102 (1998) 4357-4365.
40. SERMON, P.A., WALTON, T.J., Pt-doped, SnO-templated TiO₂: properties and reactivity towards CO, *Solid State Ionics* 101 (1997) 673-676.
41. LUO, M.F., HOU, Z.Y., YUAN, X.X., ZHENG, X.M., characterization study of CeO₂ supported Pt catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation catal. *Lett.* 50 (1998) 205-210.
42. BERNAL, S., CALVINO, J.J., CIFREDO, G.A., FINOL, D., GATICA, J.M., KIELY, C.J., CARTES, C.L., ZHENG, J.G., VIDAL, H., Study of the structural modifications induced by reducing treatments on a Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-x}/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts by means of X-ray diffraction and electron microscopy techniques. *Chem. Mater.* 14 (2002) 1405-1410.
43. OKUMURA, M., MASUYANA, N., KONISHI, E., ICHIKAWA, S., AKITA, T., Co oxidation below room temperature over Ir/TiO₂ catalyst prepared by deposition precipitation method. *J. catal* 208 (2002) 485-489.
44. SONG, K.S., KANG, S.K., KIM, S.D., Preparation and characterization of Ag/MnO_x/ perovskite catalysts for CO oxidation, *Catal Lett.* 49 (1997) 65-68.
45. SAALFRANK, J.W., MAIER, W.F., *AngeW.Chem. Int.Ed* 43 (2004) 2028.
46. JANSSON, J., *J. Catal.* 194 (2000) 55.
47. DESAI, M.N., BUTT, J.B., and DRANOFF, J.S., Low temperature oxidation by a heterogenized Wacker Catalyst *J.of Catal* 79, (1983) 95-103.
48. LLOYD, W.G., and ROWE, D.R., U.S. Patent 3, 790, 662 (1974)

49. HENRIQUEZ, P., MS. Thesis, NorthWestern University, Evanston, Ill., 1976.
50. SCHUIT, G.C.A and GATES, G.C. Chem. Tech. Sept. 556, 1983; Nov. 693, 1983.
51. PONEC, V., Surface Sci. 80 (1979) 352.
52. YOON, C., and COCKE, D.L., Applied surface Science 31 (1988) 118-119
53. DELANNAY, F., and DELMON, D., Characterization of heterogeneous Catalysts. Vol 1 Ed.F. Delannay (Dekker, New York 1984).
54. MORALES, M.R., BIBIANA, P.B., LUIS, E.C., Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts. Applied catalysis B: Environmental 67 (2006) 229-236.
55. ALVAREZ-GALVAN, M. C., DE LA PENA O'SHEA, V.A., FIERRO, J.L.G., ARIAS P.L., Catal. Commun., 4, (2003), 223.
56. SHARMA, R.K., ZHOU, B., TONG, S., CHUANG, K.T., Ind. Eng. Chem. Res. 34, (1995), 4310.
57. CRACIUN R., NENTWICH, B., HADJIIVANOU, K., KNÖZINGER, H., Appl. Catal. A 243, (2003), 67.
58. MARBAN, G., FUERTES, A.B., Highly active and selective CuOx/CeO2 catalysts prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. Appl. Catal. B. 57, (2005), 43-53.
59. TAYLOR, S.H., HUDCHINGS, G. J., MIRZAEI, A.A., The preparation and activity of copper – zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation. Catal. Today. 84, (2003), 113-119.
60. XIA, G.G., YIN, Y.G., WILLIS, W.S., WANG, J.Y., SUIB, S.L., Efficient stable catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation. Journal of Catalysis, 185, (1999), 91-105.
61. KRAMER, M., SCHMIDT, T., STOWE K., MAIER, W.F., Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low temperature oxidation catalyst. Applied Catalysis A: General 302 (2006), 257-263.
62. HOPCALITE. ETAT FRANCAIS Fr. 1, 329, 522 June 14 (1963), appl. Jan 22, (1937). (Brevet).
63. HUTCHINGS, G.J., MIRZAEI, A.A., JOYNER, R.W., SIDDIQUI, M.R.H., TAYLOR, S.H., Catal. Lett. 42, (1996), 21.
64. HUTCHINGS, G.J., MIRZAEI, A.A., JOYNER, R.W., SIDDIQUI, M.R.H., TAYLOR, S.H., Effect of preparation conditions on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation. Applied Catalysis A: General

- 166 (1998), 143-152.
65. MIRZAEI, A.A., SHATERIAN, H.R., HABIBI, M., HUTCHINGS, G.J., TAYLOR, S.H., *Appl. Catal. A*: 253 (2003), 499.
 66. MIRZAEI, A.A., SHATERIAN, JOYNER, R.W., STOCKENHUBER, M., M., HUTCHINGS, G.J., TAYLOR, S.H., *Catal. Commun.* 4, (2003), 17.
 67. YOON, CH., and COCKE, D.L., The design and preparation of Planar Models of oxidation catalysts. *Journal of Catalysis* 113, (1998), 267-280.
 68. KANUNGO, S.H., *J. Catal.* 58, 419, (1979).
 69. SCHWAB, G.M., and KANUNGO, S.B. *Z. Phys. Chem. N.F.* 107, 109, (1977).
 70. PUCKHABER, L.S., CHEUNG, H., COCKE, D.L., CLEARFIELD, A., Reactivity of Copper Manganese Oxides. *Solid State Ionics*, 32/33, (1989) 206-213.
 71. MING LI, DONG-HUI WANG, XI-CHENG SHI, ZE-TING ZHANG, TONG-XIN DONG. Kinetics of catalytic oxidation of CO over copper-manganese oxide catalysts separation and Purification technology 57 (2007), 147-151.
 72. SHEN, Y.F., SUIB, S.L., and YOUNG, C.L., *J. Am. Chem. Soc.* 116, (24), 11020 (1994).
 73. COCKE, D.L. and VEPREK, S., First direct evidence of a solid state charge transfer redox system. *Solid State Communications*, Vol. 57, Nr. 9, 745-748.
 74. MERRILL, D.R., and SCALIONE, C.C., *J. Am. Chem. Soc.* 43-3 (1921), 1982-2003.
 75. GORMUSHKINA *Chemical Abstracts* 64 (1966) P 7373 g
 76. HOPCALITE. *Etat Francais Fr.* 1, 329, 522 1963
 77. BRUNS, B., Reaction mechanism of the oxidation of carbon monoxide on the hopcalite surface *Acta Physicochim U.R.S.S.* 7, 875-82 (1937)
 78. POST DICK Cluster studies of CO chemisorptions (doc. Thesys) Amsterdam (1981), pp. 5.
 79. TOKARZEWSKI, E., LIPINSKI, L., Pat. No. 99944; Class. No.: B 01 J 23/00;