

POVIJEST KATALIZE

1782. Priestly – Heterogena kataliza (dehidriranje alkohola)

1834. Faraday – Katalitički otrovi (hidriranja- Pt)

1835. Berzelius – otac katalize (hidroliza škroba/kiselina, raspad H_2O_2 /baza)

- katalizatori su tvari koje na misteriozan način ubrzavaju reakciju

1903. Ostwald – daje definiciju, dopunjuje – kataliza je promjena brzine kem reakcije, a katalizatori su tvari koje ubrzavaju kem. reakciju i pri tome se ne mijenjaju

- otkrio da postoje tvari koje usporavaju reakciju pa se definicija proširuje

KATALIZA -> pozitivna – katalizator ubrzava kem reakciju

-> negativna (inhibicija) – Inhibitori – tvari koje usporavaju kem reakciju

1909. Bredig – katalizatori su tvari koje mijenjajući brzinu kem reakcije se i same promijene, ali ne u takvoj mjeri da bi njihove promjene bile u stehiometrijskim omjerima s tvarima koje stupaju u kem reakciju

1933. Hittsch – kataliza je skup pojava pokretnosti kem reakcija i mijenjanja njihovih brzina te usmjeravanja reakcija na određen put djelovanjem katalizatora koji su upotrebnici za formulaciju ukupnih kem pretvorbi koje su rezultat tih pretvorbi

DANAS – 90% reakcija koriste katalizatore

PODJELA KATALIZE

S obzirom na agregatno stanje:

1. ako su sudionici reakcije (reaktant, katalizator, produkt) u istom agregatnom stanju (plin ili kapljevinu) – **HOMOGENA** katalitička reakcija

Npr: katalitička oksidacija SO_2 u SO_3 u prisustvu NO u plinskoj fazi

Najčešće su reakcije u kapljevitom stanju – kao katalizatori se koriste:

a) kiseline ili baze – kiselinsko bazne katalize

b) koordinacijski kompleksi

c) katalizatori sa slobodnim radikalima

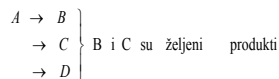
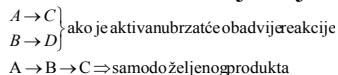
2. **HETEROGENA KATALIZA** - svi učesnici nisu u istom agregatnom stanju (binarni ili trinarni sustavi) . Najviše reakcija se tako dešava (80% reakcija na čvrstim katalizatorima)

3. **ENZIMSKA** – katalizatori su enzimi – to su molekule velike molekularne mase – iako su svi učesnici u istom agregatnom stanju javljaju se pojave karakteristične za heterogenu katalizu (ipak, ne može se svrstati ni u jednu od skupina)

ZNAČAJKE KATALIZATORA

- **AKTIVNOST** – brza reakcija zahtjeva manje katalizatora, pa je potreban manji reaktor – manje opreme- ekonomičnije, npr: ETAN U ETILEN – dodatkom katalizatora brzina se povećava 10^{11} puta.

- **SELEKTIVNOST** – ubrzava samo željenu reakciju i nastaje željeni produkt; ako je 100% selektivan – nema nus proizvoda. Bolje je da je katalizator manje aktivan ali da je više selektivan. Pojava je česta u farmaceutskoj industriji



- **STABILNOST** – stabilna struktura
 - u reaktoru predobrada – izlažemo ga inertnim plinovima i dr. – narušava se struktura i takva nova struktura ulazi u reakciju
- **OTPORNOST NA TROVANJE** – katalizator se može blokirati, npr. ako nastaje koks unoštavaju se katalitički centri i aktivnost pada za As
- **DOBRA HIDRODINAMIČKA SVOJSTVA** – različiti geometrijski oblici katalizatora npr. fiksni sloj – sfere, da ne zaustavlja prolaz katalizatora
- **TERMIČKA SVOJSTVA**- veliki katalizatori – velike unutrašnje površine – reakcija se zbiva u unutrašnjosti katalizatora – ako je reakcija egzotermna velika toplina se oslobađa i nju treba vrlo brzo iz unutrašnjosti dovesti na površinu- ako katalizator nema dobra termička svojstva, gubi se aktivnost. Dobra termička svojstva potrebna kod endotermnih reakcija – da toplinu brzo dovodi s površine u unutrašnjost
- **REPRODUCIBILNOST** – kad se reaktor ponovno napuni s katalizatorom (kad se stavi deaktiviran) – treba biti reproducibilan
- **JEFTIN** – danas se plemeniti metali zamjenjuju s metalnim ili oksikatalizatorima zbog ekonomičnosti

PODJELA KATALIZATORA

1. JEDNOKOMPONENTNI – zadovoljavaju sve navedene uvijete

a) nemetalni – Al_2O_3 , SiO_2 , zeolit, aktivni ugljen – mogu se koristiti pri katalitičkom krekingu

b) metalni – u reakcijama u kapljevitoj ili plinskoj fazi (u binarnim sustavima)

2. VIŠEKOMPONENTNI- svaka komponenta kat zadovoljava jednu od značajki. Sastoji se od:

a) nosioca – 90-95%, katalitički je inaktivan, daje katalitičko tijelo, odgovoran je za stabilnost, mehanička svojstva...

b) katalitički aktivna tvar – 1-25%, dispergirana na nosiocu, mjerodavna za aktivnost, a važna i za selektivnost npr. N_2 (katalitički aktivna tvar) na Al_2O_3 (nosioc) – važno kod reakcija hidriranja, ukupna površina $\approx 350 \text{ m}^2/\text{g}$ (to je zapravo površina Al_2O_3). Obično se koriste

bimetalni katalizatori npr. Pt-Rh/Al₂O₃-ovdje je i Al₂O₃ katalitički aktivan na kiselim dijelovima

c) promotori – tvari koje se u vrlo malim količinama (manje od 1%) dodaju katalizatoru, inaktivni su, a uloga im je da pospešuju katalitički aktivnu tvar – poboljšava aktivnost ili selektivnost. Nazivaju se još i modifikatori selektivnosti i aktivnosti

- ELEKTRONSKI PROMOTORI mijenjaju elektronsku konfiguraciju kat aktivne tvari – reakcija se odvija brže
- POVRŠINSKI (STRUKTURNI) – razbijaju strukturu kat aktivne tvari – povećavaju površinu

3. **moгу se** dodati i tvari koje nisu sastavni dio katalizatora, a modificiraju selektivnost, aktivnost, ... to su: AKTIVATORI (npr. vodena para) – povećavaju aktivnost istrošenog katalizatora

STABILIZATOR = AKTIVATOR + PROMOTOR (modifikatori selektivnosti i aktivnosti)

FIZIKALNO – KEMIJSKI ASPEKTI HETEROGENE KATALIZE

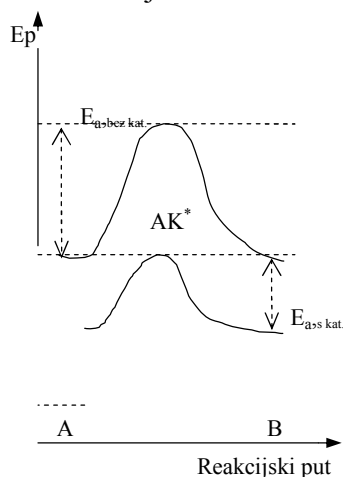
Vant' Hoff (1884) – dokazao da se reaktanti moraju sudariti da bi došlo do kem reakcije. Broj sudara o kojima ovisi brzina reakcije:

$$z_{AA} = d_A^2 \cdot n_A^2 \cdot \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = d_A^2 \cdot \frac{N}{10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} \cdot c_A^2$$

z_{AA} = broj sudara istovrsnih molekula

Sudari moraju biti uspješni

1908. Trentz – do kem reakcije dolazi ako se molekule međusobno sudare s minimalnim iznosom energije, ta min energija koja je potrebna da bi došlo do kem reakcije je en. Aktivacije (E_a). Na osnovi **teorije prijelaznog stanja** (Eyring i Polony) – iz reaktanta nastaju aktivirani međuprodukti (međukompleksi). $A \rightarrow A^* \rightarrow B$. Za njihovo nastajanje je potrebna energija aktivacije ali ako je prisutan katalizator, dolazi do reakcije između reaktanta i katalizatora, te nastaje aktivirani međuprodukt; prilikom nastajanja konačnog produkta katalizator odlazi – za ovakvo nastajanje aktiviranog međuprodukta potrebna je manja energija aktivacije i zato je brzina kem reakcije znatno veća.



Dakle, za katalitičke reakcije vrijedi:

- katalizator je dio aktiviranog kompleksa

- katalizator omogućava tok kem reakcije po nekom drugom mehanizmu (drugom reakcijskom putu)
- mehanizam kat reakcije je znatno složeniji od mehanizma te iste nekatalitičke reakcije
- brzina odvijanja reakcije uz katalizator je znatno veća
- katalizator utječe na kinetiku (brzinu) kem reakcije, ali ne određuje njeno krajnje stanje, tj. ne mijenja terodinamičke značajke (brže se približavamo ravnoteži, ali ne mijenjamo uvjete ravnoteže)

OSWALD

Promatrao je reverzibilnu plinsku reakciju $A \leftrightarrow 2B$ (dolazi do promjene volumenu). Reakcija se odvija u reaktoru u kojem se nalazi posudica s katalizatorom i pločicom koja se može micati (tako jednom imamo nekatalitičku, a drugi put katalitičku reakciju). Nije došlo do promijene volumena uspoređujući katalitičku i nekatalitiku reakciju; kada bi se volumen mijenjao katalizator bi utjecao na terodin značajke, ali kako nije došlo do pomaka klipa, +katalizator ne djeluje na terodin značajke sistema.

MEHANIZMI REAKCIJA

1. MONOMOLEKULARNA REAKCIJA: $A \rightarrow B$ E_a – reakcija se može odvijati u više stupnjeva: $A+K \rightarrow AK^*$ E_a (1)
 $AK^* \rightarrow B+K$ E_a (2)

2. BIMOLEKULARNE REAKCIJE: $A+B \rightarrow C$ E_a . Može se odvijati u dva mehanizma: I) Mehanizam na jednom centru (Ridealov mehanizam) $A+K \rightarrow AK^*$ E_a (1)
 $AK^*+B \rightarrow C+K$ E_a (2)
 Jedan reaktant čini aktivirani kompleks, a s njim reagira drugi reaktant iz plinske faze.

II) Langmuir- Hinselwood mehanizam – oba reaktanta se adsorbiraju na dva susjedna katalitička centra

- $$A+K \rightarrow AK^* \quad E_a \text{ (1)}$$
- $$B+K \rightarrow BK^* \quad E_a \text{ (2)}$$
- $$AK^* + BK^* \rightarrow C+2K \quad E_a \text{ (3)}$$

Katalitička reakcija je brža od nekatalitičke reakcije ako je E_a svakog pojedinog stupnja niža od E_a za tu istu nekatalitičku reakciju – mjerodavan je onaj stupanj gdje je E_a najviša, a ona predstavlja ukupnu E_a za katalitičku reakciju (E_a se ne zbrajaju)

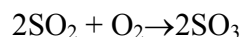
3. reverzibilne reakcije: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$

konstanta ravnoteže= K

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

npr. hidriranje, dehidriranje – katalizator Ni.

Katalizator koji ubrzava reakciju s lijeva na desno, ubrzava i reakciju s desna na lijevo (u stanju ravnoteže su brzine s lijeva na desno i s desna na lijevo iste – mikroskopska reverzibilnost (bez obzira u koliko se stupnjeva odigrava reakcija))



	E_a kJ/mol	n
Bez katalizatora	< 280	3
Pt(skup)	> 70	1
Vanadij	≈ 70	1,8

n=red reakcije – ukazuje na heterogenost

Reakcija uz Va je sporija od reakcije uz Pt alij je puno ekonomičnija jer je Pt jako skup. Redovi reakcija koji nisu cijeli brojevi ukazuju na složenost mehanizma katalitičke reakcije.

FENOMENI ADSORPCIJE

1833. Farraday – uz prisustvo čvrstog katalizatora koncentracija reaktanta je daleko veća na njegovoj površini nego dalje od nje, pa je i mogućnost sudara čestica na površini katalizatora veća

1916. Langmuir – na površini katalizatora postoje sile privlačenja koje djeluju na malim udaljenostima ($2-3 \cdot 10^{-8}$ cm) te se može stvoriti samo monosloj (kemisorpcija) i dolazi do reakcije reaktanta s katalizatorom. Postoje 2 vrste adsorpcije:

1. fizikalna – djeluju WdV sile, nastaje više slojeva, ali to nije dovoljan uvjet za odvijanje reakcije.

2. kemisorpcija – stvara se monosloj na površini katalizatora što je dovoljan uvjet za odvijanje kemijske reakcije

RAZLIKA FIZIKALNE I KEMISORPCIJE

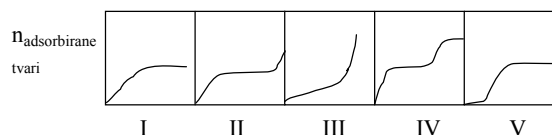
Kriterij	Kemisorpcija(KE)	Fizikalna (FA)
Entalpija, ΔH / kJmol ⁻¹	40-800	8-20
E_a	Vrlo velika	Vrlo mala ili je nema
T	Kod viših T	Ovisi o točki vrenja

		adsorptiva
Specifičnost	Specifična	Nespecifična
Broj slojeva na površini	1	Više slojeva

FA može ali ne mora biti katalitička (VDW sile) dok KE je uvijek katalitička reakcija (kovalentne sile). KE je neophodna za odvijanje kem reakcije; pomoću nje određujemo neke fizičke značajke katalizatora (npr. aktivnu površinu); ona je primarni i neophodni stupanj odvijanja reakcije. FA - kad se molekule već nalaze u VDW sloju, lakše prelaze na kemisorpciju; pomoću nje određujemo volumen, ukupnu površinu i raspodjelu pora i ona može pripomoći odvijanju kat reakcije (naravno uz prisustvo KE – sama kao takva ne bi pomogla odvijanju kat reakcije).

ADSORBCIJSKE IZOTERME

Količina adsorbirane tvari (na površini adsorbensa) koja se kod određenog parcijalnog pritiska i temperature adsorbirala na površinu katalizatora (tj, adsorbensa, a kod kemisorpcije katalizator).



- I) Langmuirova izoterma – završava se formiranjem monosloja i povećavanjem tlaka se više ništa ne događa (kemisorpcija)
 II) Freundlichova – dolazi do kapilarne kondenzacije, fizikalna adsorpcija – višeslojna
 III) sile potrebne za nastajanje monosloja su vrlo slabe
 IV) pore katalizatora su se ispunile adsorbensom – ograničenje katalizatora
 V) slična III

II) Freundlichova – plin: $v = k \cdot p^{1/n}$, v =volumen ads. plina; k, n =konstante
 $p \uparrow \rightarrow v \uparrow$ do određene granice (vidi sliku)

I) Langmuirova izoterma – dao kinetički pristup adsorpciji

Asocijacijska kemisorpcija: a) $A + K \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} AK^*$

$r_{ad} = k_a \cdot p_A (1 - Q_A)$, gdje je p_A =parcijalni tlak reaktanta, $1 - Q_A$ prazni katalitički prostor

$r_d = k_d \cdot Q_A$ gdje je Q_A pokrivenost

u ravnoteži: $r_{ad} = r_d$;

$$k_a \cdot p_A (1 - Q_A) = k_d \cdot Q_A \text{ i } K_A = k_a / k_d \Rightarrow Q_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A p_A} \Rightarrow$$

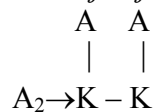
izraz koji govori o pokrivenosti površine katalizatora

b) kad reaktant A nije jedini koji se adsorbira

$$Q_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + \sum K_i p_i}$$

$1 + K_A p_A + K_B p_B + K_O p_O$ (otrov) \Rightarrow otpori kemijske reakcije

Disocijacijska kemisorpcija:



$$Q_A = \frac{\sqrt{K_A \cdot p_A}}{1 + \sqrt{K_A p_A}}$$

Postavke Langmuirove izoterme:

- adsorpcija se odvija samo na praznim katalitičkim centrima
- površina katalizatora je energetski homogena (realno nije tako), svi katalitički centri imaju istu jakost (jednako privlače reaktante)
- adsorpcija je ograničena (sudar molekula iz plinske faze i praznih katalitičkih centara)
- brzina adsorpcije ovisi samo o količini tvari

KINETIKA I MEHANIZAM HETEROGENIH KATALITIČKIH REAKCIJA

Heterogeno kat reakcije - ako reaktanti i produkti nisu u istoj fazi. Postoje dva pristupa u tim reakcijama:

1. empirijski (iskustveni) kin izrazi EKI- što se događa u reaktoru, koliko reaktanata imamo

2. mehanistički kin izrazi MKI– na osnovi analize mehanizma reakcije

MONOMOLEKULARNE REAKCIJE

EKI: $A \xrightarrow{k} B$ k = specifična brzina reakcije

$r_A = k \cdot p_A$ p_A - ako se reakcija provodi u plinskoj fazi

MKI: $A + K \rightarrow AK^* \rightarrow B + K$ mehanizam reakcija promatramo kin razmatranjima, a verificiramo ga empirijski

$$r_A = K \cdot Q_A = K \cdot \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A}$$

1. slučaj

pretpostavka-površinska adsorpcija je vrlo spora

K_A i p_A su jako mali

$r_A = k \cdot p_A \cdot K_A = k' \cdot p_A$ k' = prividna specifična brzina reakcije

2. slučaj

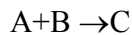
pretpostavka-desorpcija s površine produkta je jako brza

K_A i p_A su jako veliki, površina katalizatora je u biti pokrivena reaktantom A

$r_A = k$ k = specifična brzina reakcije; samo ona utječe na brzinu reakcije, a tlak ne utječe na brzinu reakcije.

BIMOLEKULARNE REAKCIJE

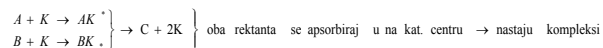
-složenija situacija nego kod monomolekularnih reakcija



$r_A = k \cdot p_A \cdot p_B \Rightarrow$ kod ekvimolarnih smjesa:

$$r_A = k \cdot p_A^2$$

Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam:



$$\left. \begin{array}{l} r_A = k \cdot Q_A \cdot Q_B \\ Q_A = \frac{p_A \cdot K_A}{1 + p_A \cdot K_A + p_B \cdot K_B} \end{array} \right\} r_A = \frac{k \cdot p_A \cdot K_A \cdot p_B \cdot K_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2}$$

$$Q_A = \frac{p_A \cdot K_A}{1 + \sum p_i K_i} \quad \left. \begin{array}{l} \text{+ svi otrovi i nečistoće na površ. kat.} \end{array} \right\}$$

1. površinska adsorpcija je vrlo spora

p_A, p_B, K_A, K_B su mali

$$\rightarrow r_A = k \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B = k' \cdot p_A \cdot p_B$$

k' određujemo eksperimentalno

$k' = k \cdot K_A \cdot K_B \rightarrow$ prividna brzina reakcije

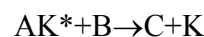
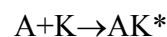
što je tlak veći veća je brzina reakcije

2. desorpcija s površine produkta je jako brza

p_A, K_A mala, p_B, K_B su veliki $\rightarrow r_A = k \cdot \frac{K_A \cdot p_A}{K_B \cdot p_B}$

Ridealov mehanizam:

- na jednom katalitičkom centru



$$r_A = k \cdot Q_A \cdot p_B = \frac{k \cdot K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A} \cdot p_B \quad \left. \begin{array}{l} \text{kin. izraz za Rideal. meh. bimol. reakcije} \end{array} \right\}$$

a) $K_A p_A > 1 \rightarrow r_A = k \cdot p_B$ - svi su centri zaposjednuti

b) $K_A p_A < 1 \rightarrow r_A = k \cdot K_A \cdot p_A \cdot p_B = k' \cdot p_A \cdot p_B$
Reakcija je I reda s obzirom na reaktant A i I reda s obzirom na reaktant B.
Sveukupno, radi se o reakciji II reda.

OVISNOSTI BRZINE REAKCIJE O TEMPERATURI

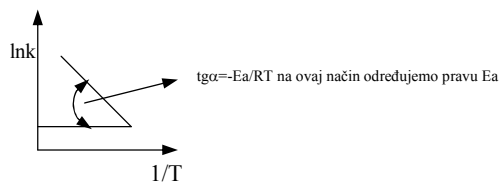
a) homogeno katalitička mononuklearna reakcija

prvo određujemo E_a

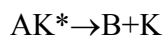
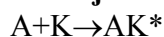


$$r_A = k \cdot c_A = k \cdot p_A \text{ (ako je u plinskoj fazi)}$$

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$



b) heterogena katalitička mononuklearna reakcija



Tada je:

$$r_A = k \cdot Q_A = k \cdot \frac{p_A k_A}{1 + p_A k_A}$$

- ako je k_A veliki $\rightarrow Q_A \approx 1 \rightarrow$ svi kat centri su zaposjednuti reaktantom A i u tom slučaju p_A mora bit velik $\rightarrow r_A = k \rightarrow$ temperatura ovisi samo o specifičnoj brzini reakcije

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \rightarrow \text{Arrhenius}$$

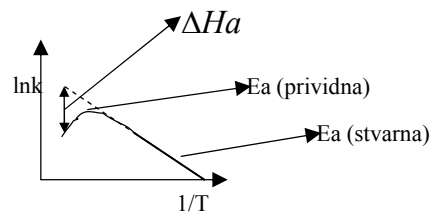
- kako se povećava temperatura, povećava se brzina adsorpcije, a mora se povećavati i brzina desorpcije $\rightarrow k_A$ mali $\rightarrow Q_A \neq 1 \rightarrow r_A = k \cdot k_A \cdot p_A \rightarrow$ temperatura ovisi o specifičnoj brzini reakcije, konstanti adsorpcije i p_A

$$k = c \cdot e^{\frac{-\Delta H_a}{RT}} \rightarrow \text{Van't Hoffova izohora}$$

$$k = p_A \cdot A \cdot c^* [\exp(-E_a - \Delta H_a)/RT]$$

$$E_a(\text{stvarna}) = E_a(\text{prividna}) + \Delta H_a$$

Postavlja se pitanje kako znamo da li smo odredili stvarnu ili prividnu E_a



Prividnoj E_a pri višim temperaturama dodajemo ΔH_a (toplina adsorpcije), te dobijemo stvarnu E_a , tj. odstupanje od linearnosti je toplina adsorpcije (ΔH_a). Pristupačnost površini katalizatora nije svagdje ista. Oko katalizatora se stvara tzv. Nernstov sloj (posljedica je TD uvjeta u sustavu), pa određujemo ukupnu brzinu heterogenokatalitičke reakcije.

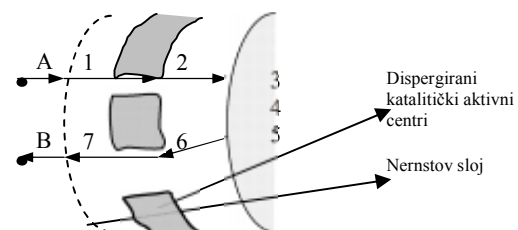
UKUPNA BRZINA HETEROGENOKATALITIČKIH REAKCIJA

Kemijski sastav katalizatora nije jedini uvjet za povećanje brzine reakcija. Heterogeni katalizator – čvsti; imaju velike površine; prema unutrašnjosti pada koncentracija, pa nije ista prekrivenost površine.

Brzina kem reakcije ovisit će i o fizičkim značajkama katalizatora:

$$r_{Ak} = \sum r_i$$

Ukupna brzina reakcije = brzina kem reakcije + brzina fizičkih procesa prijenosa tvari



Promatramo porozno zrno katalizatora. Reaktant A prvo dolazi do vanjske površine zbog hidrodinamike fluida

oko površine kat stvara se film = granični film ili Nernstov sloj.

Koraci prilikom pretvorbe A u B:

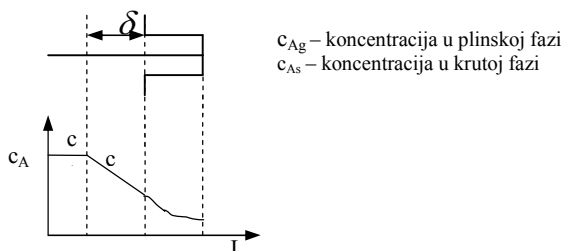
1. difuzija reaktanta kroz film
2. difuzija kroz poru
3. adsorpcija reaktanta A
4. površinska reakcija – prelazak elektrona; dolazi do kem veza reaktant – katalizator
5. desorpcija produkta B reakcije
6. difuzija kroz poru katalizatora produkta B
7. difuzija produkta B kroz film u glavnu masu fluida

3,4,5 – procesi kemijske reakcije

1,2,6,7 – fizički procesi prijenosa tvari

Onaj stupanj koji je najsporiji određuje ukupnu brzinu reakcije. Naš cilj je da površinska reakcija bude najsporija. Stupnjevi koji određuju brzinu ukupne reakcije nazivaju se otpori.

1. otpor difuziji kroz film
2. otpor difuziji kroz pore
3. otpor reakciji (adsorpcija, površinska reakcija, desorpcija)



Što je pora duža, otpor je veći pa je brzina manja. Koncentracija na površini kat puno je manja od koncentracije u masi fluida = o njoj ovisi ukupna brzina reakcije.

1. OTPOR DIFUZIJI KROZ FILM

$$r_A = K_s \cdot (c_A^g - c_A^s)$$

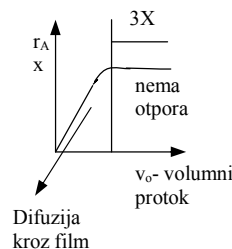
K_s = koeficijent prijenosa tvari; određuje se pomoću:

- D_{AB} = molekularni koeficijent difuzije
- δ = debljina nernstovog sloja
- c_A^g = koncentracija u glavnoj masi fluida
- c_A^s = koncentracija na površini zrna

$$K_s = \frac{D_{AB}}{\delta}$$

Ako je brzina kem reakcije jako velika, postoji veliki konc. gradijent, tj. veliki otpor difuzije. Mi želimo da najsporiji stupanj bude površinska reakcija, a u našem slučaju je prvi stupanj najsporiji, jer je tu otpor najveći. Cilj je smanjiti otpor, a to činimo smanjivanjem debljine Nernstovog sloja.

npr. **šaržni reaktor (kotlasti)**, gdje brzinom miješanja smanjujemo debljinu Nernstovog sloja



3 puta veći protok ili 3 puta veći broj okretaja u mješalici – tada možemo biti sigurni da otpor difuziji nije najsporiji stupanj. Do određene brzine volumni protok ovisi o brzini okretaja mješala, a poslije ne.

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$$

cijevni reaktor : $\tau' = \frac{w}{v_0}$; w = masa reaktanta

v_0 = volumni protok; τ' = težinsko vrijeme koje je konstantno

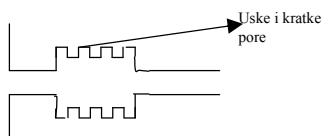
Možemo mijenjati protok, ali svaki puta prilikom promjene mijenjamo i masu katalizatora tako da τ' ostane konstantni.

2. OTPOR DIFUZIJI KROZ PORE

Javlja se kada otpor kroz film svedemo na najmanju moguću vrijednost. Postoje velika i mala zrna katalizatora; veliko zrno – mali pad tlaka. Da bi kat lakše prolazio kroz reaktor, povećavamo promjer reaktora. Veliko zrno kat ima dugačak put, te je difuzijski otpor velik; zato se uzima malo zrno kat, ali smanjenjem zrna se povećava pad tlaka u reaktoru; ako pak uzmemo veliko zrno, trebaju nam velike pore, a time se opet smanjuje njihova površina, te se stoga značajke moraju optimirati.

SINTEZA BIDISPERZNIH ILI POLIDISPERZNIH KATALIZATORA (ZEOLITI)

Bidisperzni kat = kat s velikim porama koje završavaju s puno uskih i kratkih pora; zato kat imaju veliku površinu.



Ako su male pore iste = bidisperzni; ako su male pore različite = polidisperzni

Vrijeme potrebno da reaktant difundira u poru do neke određene duljine je dana Einsteinovom jednačinom: $\tau = \frac{l^2}{2 \cdot D_{ef}}$

l = dubina do koje reaktant difundira; D_{ef} = djelotvorni koeficijent difuzije

$D_{ef} < D$

D = koeficijent difuzije = broj molova fluida koji u jedinici vremena difundira kroz jedinicu površine (u zrno kat) u smjeru gradijenta koncentracije (može se odrediti eksperimentalno ili se računa)

Kada reaktant nailazi na zrno kat, postoje mjesta kroz koje je difuzija moguća i ona mjesta kod kojih difuzija nije moguća, zato je $D_{ef} < D$ (pretpostavka da je površina kat

pseudohomogena). Na koji će način doći do difuzije, ovisi o promjeru pore i o dužini puta između 2 energetski povoljna molekularna sudara.

VRSTE DIFUZIJA

1. KNUDSENOVA DIFUZIJA - prirodni efekt kočenja; sudari sa stijenkom



Promjer pore je manji od srednjeg slobodnog puta između dva energetski povoljna sudara. Češći su sudari sa stijenkom, mego međusobni sudari, pa se stoga osjeća efekt kočenja.

niski tlakovi:

$$D_{ef} = D_K \cdot \frac{\varepsilon}{\tau}$$

$$D_K = 9700 \cdot \bar{r} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_A}}$$

\bar{r} = srednja = promjer pore

Realna zrna kat su polidisperzna, tj. u neke pore se ulazi molekularnim meh., a u neke Knudsenovom dif. Stoga D_{ef} opisujemo Wheelerovom korelacijom

$$D_{ef} = \frac{D_{AB} \cdot D_K}{1 + \frac{D_{AB}}{D_K}}$$

Odnosno, $\frac{1}{D_{ef}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}}$

2. MOLEKULARNA DIFUZIJA; D_{AB}



Promjer pora je veći od srednjeg slobodnog puta molekula između 2 energetski povoljna sudara. Molekule se ne sudaraju sa stijenkama, već se češće sudaraju međusobno; dakle, nema otpora stijenki tj. efekta kočenja.

$$D_{ef} = D_{AB} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau}$$

τ = faktor zakrivljenja (labirint faktor, jer su pore u svim smjerovima)

ε = površinska poroznost zrna

Def = važan za matematičko modeliranje procesa u reaktorima, tj. za modeliranje zrna kat.

D_{AB} = molekularni koef. difuzije ovisi o sustavu u kojem se provode reakcije

Postoje tri slučaja provedbe procesa:

1. za sve reakcije u kapljevitoj fazi na svim katalizatorima (molekularna difuzija)
2. za sve reakcije u plinskoj fazi pri visokim tlakovima (za sve katalizatore = molekularna difuzija)
3. za sve reakcije u plinskoj fazi pri niskim tlakovima, ali samo za određenu veličinu pora katalizatora (promjer pora ne smije biti manji od $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, a srednji slobodni put između 2 energ. povoljna sudara je $1 \cdot 10^{-7} \text{ m} = \text{mol. dif}$)

3. OTPOR POVRŠINSKOJ REAKCIJI

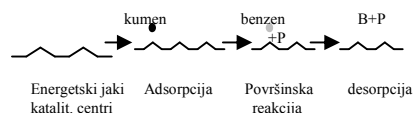
Najsporiji stupanj neke reakcije nazivamo otporom:

1. adsorpcija
2. površinska reakcija
3. desorpcija

(brzina reakcije) = kinetički član * pogonska sila / otporⁿ

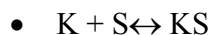
Otpor je član adsorpcije i n je broj kat centara koji sudjeluju u reakciji.

npr. raspad kumena: kumen → benzen + propen



ADSORPCIJA

$$k_A$$



$$-k_A$$

S = prazan katalitički centar na kojem se odvija adsorpcija

Ova reakcija prikazuje adsorpciju kumena, ali može doći i do desorpcije. Ako se reakcija odvija u plinskoj fazi, kinetički izraz je:

$$r_A = k_A \cdot p_K \cdot C_V - k_{-A} \cdot C_S$$

C_V = prazni katalitički centar

C_S = koncentracija katalitičkih centara na kojima se nalazi kumen

$$r_A = k_A (p_K \cdot C_V - C_S / K_A)$$

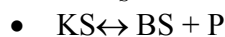
$$K_A = k_A / k_{-A}$$

k_A i k_{-A} = specifične brzine

K_A = konstanta ravnoteže

POVRŠINSKA REAKCIJA

$$k_S$$



$$-k_S$$

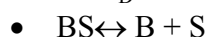
B = kemisorbiran benzen na kat centru

$$r_S = C_{KS} \cdot k_S - k_{-S} \cdot C_{BS} \cdot p_P$$

$$r_S = k_S (C_{KS} - (C_{BS} / k_S) \cdot p_P)$$

DESORPCIJA

$$k_D$$



$$-k_D$$

desorpcija = odvajanje produkta i oslobađanje kat centra

$$r_D = C_{BS} \cdot k_D - k_{-D} \cdot C_V \cdot p_B$$

$$r_D = k_D (C_{BS} - (C_V / k_D) \cdot p_B)$$

PRETPOSTAVKE

1. adsorpcija je najsporiji stupanj (k_A je mala, k_D i k_S su velike)

u stacionarnom stanju su sve brzine jednake (ravnotežno stanje)

$$r_K = r_A = r_S = r_D$$

r_A/k_A je velik, jer je k_A mali
 r_S/k_S i $r_D/k_D = 0$, jer su k_S i k_D veliki
 $\frac{r_S}{k_S} = 0 = \left(c_{KS} - \frac{c_{BS} \cdot p_P}{K_S} \right) \quad \therefore \quad K_S = \frac{k_S}{k_{-S}}$

kako ne znamo koncentracije, moramo ih izvesti iz poznatih veličina:

$$\left. \begin{aligned} c_{KS} &= \frac{c_{BS} \cdot p_P}{K_S} \\ c_{BS} &= \frac{c_V \cdot p_B}{K_D} \end{aligned} \right\} \text{ uvrstimo ih u izraz za } c$$

adsorpciju, te dobijemo:

$$r_K = r_A = c_V \cdot k_A \left(p_K - \frac{p_B \cdot p_P}{K_D \cdot K_S \cdot K_A} \right)$$

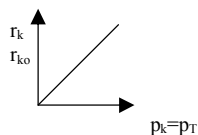
r_K =brzina raspada kumena
 c_V = prazni katalitički centri
 K_e =konstanta raspada kumena

$$C_t = c_V + c_{KS} + c_{BS}$$

$$c_V = \frac{c_t}{1 + \frac{p_B \cdot p_P}{K_D \cdot K_S} + \frac{p_B}{K_D}}$$

$$r_A = r_K = \frac{\overbrace{K_A \cdot c_t}^* \cdot \left(p_K - \frac{p_B \cdot p_P}{K_e} \right)}{1 + \frac{p_B \cdot p_P}{K_D \cdot K_S} + \frac{p_B}{K_D}}$$

c_t = ukupna koncentracija katalitičkih centara
 $K_A \cdot c_t$ =specifična brzina raspada kumena
 Dakle, brzina adsorpcije je jednaka brzini raspada kumena

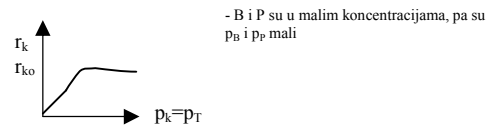


- p_K na početku reakcije je jednak ukupnom tlaku, jer još nema B i P
 - linearni prikaz dokazuje da je adsorpcija najsporiji stupanj

$$r_K = r_A = K_A \cdot c_t \cdot p_K = k' \cdot p_K$$

k' = prividna brzina
 p_K =ovsi o parcijalnom tlaku kumena

2. Površinska reakcija je najsporiji stupanj



- B i P su u malim koncentracijama, pa su p_B i p_P mali

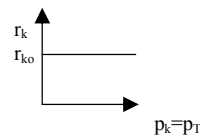
$$r_K = r_S = \frac{k_S \cdot c_t \cdot K_A \cdot \left(p_K - \frac{p_P \cdot p_B}{K_e} \right)}{1 + p_B K_B + k_A p_A} = \frac{k_S \cdot c_t \cdot k_A \cdot p_K}{1 + k_A p_A}$$

Ako je $p_K < 1$ (mali) onda je:
 $r_K = r_S = k_S \cdot c_t \cdot k_A \cdot p_K = k' \cdot p_K$
 Ako je p_K veliki onda je: $r_K = r_S = k_S \cdot c_t = k' \Rightarrow$ ne ovisi o parcijalnom tlaku

3. desorpcija je najsporiji stupanj

$$r_K = r_D = \frac{K_D \cdot c_t \cdot k_S \cdot k_A \left(p_K - \frac{p_B p_P}{K_e} \right)}{p_P + p_K \cdot K_A \cdot k_S + k_A \cdot p_P \cdot p_K} = K_D \cdot c_t = k'$$

k' = prividna brzina raspada kumena
 mi želimo postići da je površinska reakcija najsporiji stupanj, a to je kada r_K ne ovisi o p_K



STUPANJ DJELOTVORNOSTI η

To je faktor iskorištenja unutrašnjeg zrna katalizatora. Presjek zrna kat nije na svim mjestima dostupan reaktor. Unutrašnjost zrna kat je veće od vanjske površine. Thiele (SAD), Damköhler(njemačka) i Zeldovitsch (rus)= su neovisno jedan o drugome definirali faktor djelotvornosti kao:

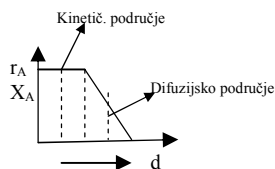
$\eta = r_A$ (stvarna)/ r_A (bez difuzije)
 r_A (stvarna)=brzina kem reakcije uz difuziju
 r_A (bez difuzije)=otpor prijenosu tvari ne utječe na brzinu kem reakcije
 $\eta[0 \text{ do } 1] \Rightarrow$ je to veći što je manji otpor prijenosu tvari; što je η bliži nuli, to je otpor

djelotvornosti veći, a iskorištenje na unutarnjoj površini je manje.

$\eta[0 \text{ do } 1] \Rightarrow$ samo za izotermno zrno kat (postoje koncentracijski gradijenti, ali nema temperaturnih gradijenata)

η možemo odrediti:

a) eksperimentalno = ispitujemo kako brzina kem reakcije ovisi o veličini zrna kat (usitnjujemo zrno kat te dobivamo frakcije raznih dimenzija)



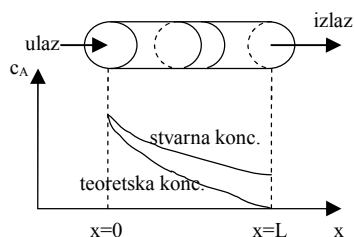
d – različite veličine zrna
zrno raste u smjeru strelice

$$\eta(d_4) = r_4/r_1$$

ako povećamo zrno povećali smo difuzijske puteve i povećali smo otpor prijenosu tvari \Rightarrow brzina reakcije opada.

b) teoretski = potrebno je poznavati specifičnu brzinu kem reakcije (k), djelotvorni koeficijent difuzije (D_{ef}) te geometriju zrna katalizatora. Postoji više načina određivanja faktora teoretskim putem:

1. plaštom valjka simuliramo poru – zbivanja u pori kat prikazujemo izduženim valjkom



$$r_A = k \cdot c_A$$

ulazni tok:

$$-r^2 \pi D \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{ulaz} = \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{ulaz}$$

izlazni tok:

$$\left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{izlaz} = -r^2 \pi D \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{izlaz}$$

Za diferencijalnu površinu Δx vrijedi:
 $r_A = k_S \cdot c_A \cdot 2r\pi \cdot \Delta x$

BILANCA TVARI:

Ulaz = izlaz + gubitak
reakcije + akumulacija

Pretpostavljamo stacionarno stanje \Rightarrow sve što uđe u poru izreagira, pa nema akumulacije.

Ako bilancu tvari dijelimo s $r^2 \pi D$ i ako Δx teži k nuli, dobivamo diferencijalnu jednadžbu drugog reda:

$$\frac{d^2 c_A}{dx^2} - \frac{2k_S}{DT} \cdot c_A = 0$$

Ovu dif jednadžbu rješavamo uz granične uvijete koje definira fizički smisao pore:

$$\begin{aligned} x=0 & \quad c_A = c_{A0} \\ x=L & \quad dc_A/dx = 0 \end{aligned}$$

\Downarrow

hiperbolna funkcija:

$$c_A = c_{A0} + \frac{\cosh \phi (1 - \frac{x}{L})}{\cosh \phi}$$

Φ = Thielov modul

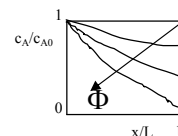
$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D_{ef}}}$$

k = specifična brzina

L = linearna karakteristika dimenzije zrna (ovisi o veličini zrna)

za kuglu $\rightarrow L = R/3$, R \rightarrow promjer zrna

za cilindar $\rightarrow L = R/2$, R \rightarrow promjer valjka

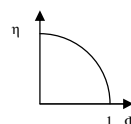


- što je Φ veći, konc opada i veći je otpor

Ako nema akumulacije: $r_A(u \text{ poru}) = -r^2 \pi \cdot D \cdot (dc_A/dx)_{x=0}$

$$r_A = \frac{r^2 \pi D c_{A0}}{L} \phi \cdot \tanh \phi$$

djeljenjem ovih dviju jednadžbi dobije se :
 $r_A = k \cdot c_{A0} \cdot 2r\pi \cdot L$

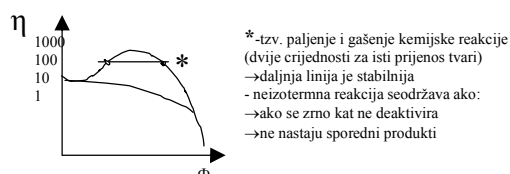


$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \text{ ako je zrno kat izotermno}$$

ako je $\Phi > 5 \rightarrow \eta = 1/\Phi$

η mali $\rightarrow \Phi = 1$

Kod neizotermnih zrna katalizatora i jako egzotermnih reakcija, temperatura u zrnu će početi rasti (bit će veća unutrašnjosti nego na površini) → taj porast temperature eliminira negativni efekt koji nastaje uslijed smanjenja koncentracije u zrnu → brzina kem reakcije raste (bez obzira što pada koncentracija) → posljedica toga → $\eta > 1$. Postoji koncentracijski i temperaturni gradijent.



Ako se ne mijenja selektivnost reakcije, podržavaju se neizotermni uvjeti. Kod endotermnih reakcija se ne podržava neizotermnost.

Izotermno: $\eta = f(\Phi)$

Neizotermno: $\eta = f(\Phi, \gamma, \beta)$

γ = Arrheniusov broj (značajka) $\gamma = E_a / (RT_s)$

T_s = temperatura na vanjskoj površini

β = toplinski ili Praterov broj $\beta = (-\Delta H) \cdot D \cdot c_{AS} / (\lambda \cdot T_s)$; c_{AS} = koncentracija reaktanta na vanjskoj površini zrna katalizatora; λ = koeficijent prijenosa topline

Sto su E_a i ΔH veći, to je izraženija neizotermnost reakcije

Falsificiranje kinetičkih parametara

Za reakciju n- tog reda kada je otpor prijenosu tvari veli vrijedi:

$$r_A = k \cdot c_A^n \cdot \eta = k \cdot c_A^n \cdot 1/\Phi$$

n-ti red:

$$\phi = L \sqrt{\frac{k \cdot c_A^{n-1}}{D}}$$

$$r_A = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot \frac{kD}{L^2} \cdot c_A^{\frac{n+1}{2}}}$$

*= K_{op} =opažena brzina reakcije= manja zbog otpora

Kinetičko područje	Difuzijsko područje
0	0.5
1	1
2	1.5

logaritmiram o i dfiferenciram K_{op} po temperaturi

$$\frac{d(\ln K_{op})}{dT} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\ln k)}{dT} + \frac{d(\ln D)}{dT} \right]$$

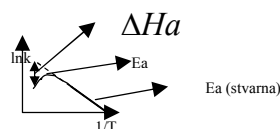
$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}; D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

pa je opažena energija aktivacije:

$$E_{op} = (E_a(\text{stvarna}) + E_a(\text{dif}))/2$$

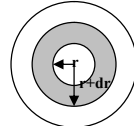
$E_a(\text{stvarna})$ je jako velika, $E_a(\text{dif})$ je jako mala pa je $E_{op} = E_a(\text{stvarna})/2$

Eksperimentalno se odražava kao:



T raste – raste brzina, dok difuzija ne raste tako jako, tako da ona određuje brzinu kem reakcije

2. plohom kugle simuliramo zrno



BILANCA TVARI:

Ulaz = izlaz + izgubljeno tokom kem. Reakcije

Pretpostavke:

- Reakcija je prvog reda
- Zrno je izotermno (postoji samo konc gradijent)

$A \rightarrow B$

$R = k \cdot c_A$

$$\eta = f(\Phi) \Rightarrow \eta = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right] = L \sqrt{\frac{k}{D}}$$

ako zrno nije izotermno rješavamo bilancu tvari i topline $\Rightarrow \eta = f(\Phi, \beta, \gamma)$

Univerzalni tj. generalizirani pristup

Aris, Peterson, Bischoff su generalizirali tj. normalizirali faktor djelotvornosti

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{(-r_A^s) \cdot L} \cdot \left[\int_{c_A^0}^{c_A^s} \text{Def}(-r_{AS}) dC_A \right]^{\frac{1}{2}}$$

→za reakciju bilo kojeg reda

→za bilo koje zrno katalizatora

r_{AS} =brzina na površini katalizatora

c_A^0 = koncentracija u središtu zrna

AKTIVNOST KATALIZATORA= A

Što je katalizator aktivniji, potrebno ga je manje→manj je reaktor→troši se manje energije→proces je ekonomičniji.

Aktivnost se definira pomoću E_a (što je manja, katalizator je aktivniji).

Definira se i kao omjer brzine reakcije bez kat i brzine reakcije d kat (može i preko razlika brzina). Definira se i preko konverzije mjerodavnog reaktanta po jedinici mase ili volumena katalizatora.

Aktivnost = $A=f(c_A, T, p, \text{kem značajke kat}, S, V_p, \epsilon, De)$

S, V_p, ϵ, De =fizičke značajke kat

S = specifična površina; V_p = volumen pora; ϵ =poroznost

S se sastoji od S_{ukupno} (površina pora i vanjska površina) i S_{ak} (specifična površina katalizatora)

Specifična aktivnost definirana je po specifičnoj površini katalitički aktivne tvari

$$S=450 \text{ m}^2/\text{g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3; \text{Ni}=50 \text{ m}^2/\text{g}$$

Kemijski sastav katalizatora je vrlo važan:

-heterogeni kat su višekomponentne tvari, a svaka komponenta doprinosi zahtjevu koji se postavlja pred katalizator

-sastoji se od: -nosioca

-katalitički aktivne tvari

-promotora

-stabilizatora

NOSIOC

O njemu ovise mehanička i hidrodin. Svojstva. Najčešći su Al_2O_3 , SiO_2 , aktivni ugljen. Moraju biti katalitički inaktivni, iako

bi ponekad bilo poželjno da budu aktivni, jer se tada smanjuje reaktorski prostor (bifunkcionalni kat)

Heksan na Pt dehidrogenira, a potom heksen difundira na kisele centre nosioca gdje dolazi do ciklizacije, a daljnjom dehidrogenacijom nastaje benzen

KATALITIČKI AKTIVNA TVAR

Mjerodavna je za kem reakciju. Što je aktivnija brzina reakcije je veća, a povećava se i aktivnost katalizatora

PROMOTORI

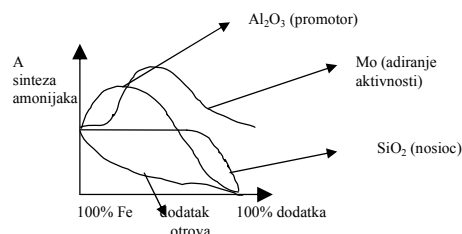
Katalitički inaktivne tvari. Dodaju se u malim količinama. Mogu izmjeniti strukturu katalizatora tako da površina postane veća pa je više katalitički aktivne tvari te je i brzina reakcije veća→strukturni promotori.

Mogu smanjiti E_a mjenjanjem elektronske konfiguracije kat aktivne tvari→elektronski promotori.

Općenito spadaju u modifikatore aktivnosti (kao i aktivatori→povećavanu brzinu reakcije, tj aktivnost, ali nisu sastavni dio katalizatora, već se nalaze u reaktorskoj smjesi npr vodena para).

STABILIZATORI

Stabiliziraju strukturu katalizatora (Al_2O_3 uz dodatak SiO_2 →ako temperatura raste Al_2O_3 se može sintetizirati i smanjuje se broj katalitički aktivnih tvari, zato se dodaje SiO_2 koji stabilizira strukturu)



Povećanjem postotka nosioca i smanjenjem postotka katalizatora na kraju se aktivnost smanji na nulu.

Otrov smanjuje aktivnost. Dodatkom druge katalitički aktivne tvari (npr. Mo u sprezi a Fe) može se povećati aktivnost jer se aktivnost Mo i Fe zbraja.

Ako je promjer pora katalizatora mali, površina katalizatora je velika, ima puno katalitičkih centara te je otpor prijenosa velik te je aktivnost manja.

Otpor prijenosa tvari (dostupnost) i veličine površine katalizatora moraju biti u skladu.

SELEKTIVNOST KATALIZATORA

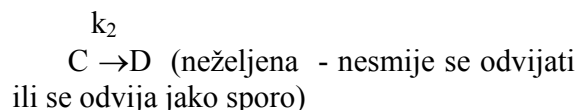
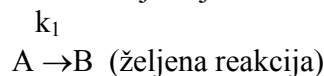
=sposobnost katalizatora da iz smjese reaktanata ubrza samo željenu reakciju → nastajanje željenog produkta ili da reakciju zaustavi na željenom stupnju (kod slijednih reakcija kad iz jednog produkta nastaju drugi produkti)

→ selektivnost je značajnija osobina od aktivnost, jer možemo imati smjesu produkata, a da naš katalizator katalizira samo reakciju nastajanja jednog produkta.

1) selektivnost prvog tipa (termodinamička selektivnost)

→ preferirana je kemisorpcija jednog reaktanta

→ dolazi do izražaja kod reakcija s različitim reaktantima koje daju različite produkte



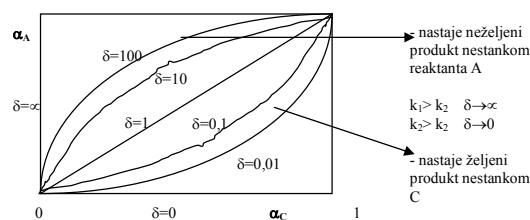
Faktor selektivnosti: $\delta = k_1/k_2$ ide od $(0, \infty)$

Primjer: smjesa etina i etena: željena reakcija – dehidriranje etena u etin

$$r_A = k_1 * c_A = k_1 * (1 - \alpha_A)$$

$$r_C = k_2 * c_C = k_2 * (1 - \alpha_C); \quad \alpha_C = \text{udio reaktanta koji je konvertirao}$$

Dijeljenjem jednačbi dobije se: $\alpha_A = 1 - (1 - \alpha_C)^\delta$



Ako se te dvije reakcije odvijaju istom brzinom, vremenom nestaje jednako jednog i drugog reaktanta, te nastaju iste količine produkta → $\delta = 1$

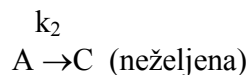
→ reaktant A je nesato pa se onda kemisorbira drugi reaktant C – zato linije nisu linearne

→ ako je katalizator jako selektivan i odvija se samo željena reakcija, onda je omjer konstanti jako velik ($\delta \rightarrow \infty$).

→ ako je neselektivan za željenu reakciju, tj ubrzava neželjenu reakciju i nastaje samo neželjeni produkt ($\delta = 0$)

2) selektivnost drugog tipa (mehanistička selektivnost)

→ dolazi do izražaja kad iz jednog reaktanta može nastati više produkta



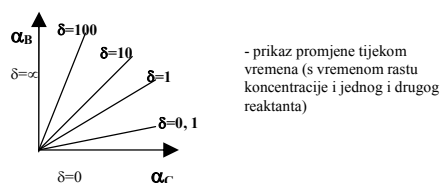
Primjer: oksidacija amonijaka

$$r_A = k_1 * c_A = k_1 * (1 - \alpha_A) = k_1 * \alpha_B$$

$$r_A = k_2 * c_A = k_2 * (1 - \alpha_A) = k_2 * \alpha_C$$

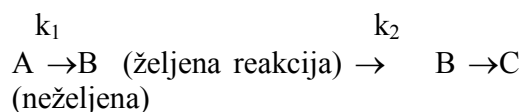
$$k_1 * \alpha_B = k_2 * \alpha_C$$

$$\delta * \alpha_B = \alpha_C$$

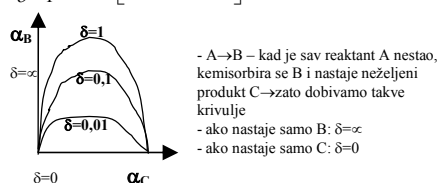


3) selektivnost trećeg tipa (termodinamička selektivnost)

→ zasniva se na preferiranoj kemisorpciji
 → preferira kat širokih pora, jer u sudaru željenog produkta s porama neće nastati neželjeni produkt (molekularna difuzija)
 → što je konc selektivnog katalizatora veća, manja će biti konc neželjenog produkta



$$\alpha_B = \frac{\delta}{\delta - 1} (1 - \alpha_C) \left[(1 - \alpha_C)^{\frac{1-\delta}{\delta}} - 1 \right]$$



A → B, kad je sav A nestao kemisorbira se B i daje neželjeni produkt C → zato imamo takve krivulje

→ ako nastaje samo B → δ = ∞
 → ako nastaje samo C → δ = 0

→ selektivnost 1), 2), 3) se može poboljšati promotorima, aktivatorima i korisnim trovanjem

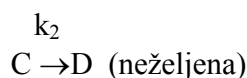
KORISNO TROVANJE

→ katalizator ima centre različite jakosti privlačenja reaktanta, pa otrovom blokiramo one centre koji daju neželjeni produkt

→ selektivnost ovisi o kemijskim i fizičkim (veličina pora) značajkama; promjer pora najviše utječe na prvi i treći tip

→ za selektivnost 1) tipa je bolje imati kat sa užim porama

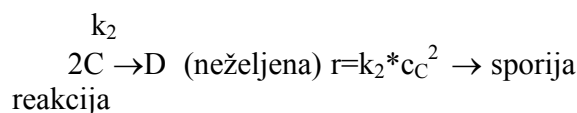
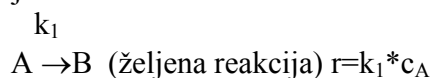
primjer:



Na ove reakcije ne utječemo veličinom pora jer su reakcije istog reda (prvog)

→ ako je neželjena reakcija višeg reda onda je selektivniji katalizator s užim porama

primjer:



u industrijske svrhe definiramo selektivnost kao: $S = \delta / (\delta + 1)$ te se kreće od 0 do 1

DEAKTIVACIJA KATALIZATORA

→ svaki proces koji dovodi do opadanja aktivnost kat u vremenu; do opadanja brzine kem reakcije ispod vrijednosti koje bi se dobile uz rad s čistim reaktantima i svježim katalizatorom

→ to je vremenski proces

→ uzroci su: - prljanje kat

- trovanje kat

- sinteriranje ili fazna transformacija

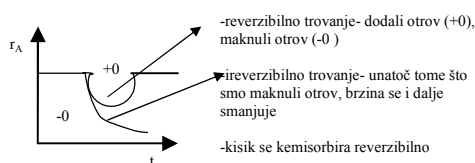
kat

PRLJANJE KATALIZATORA

- nečistoća fizički blokira kat centar
- smanjuje se površina kat i brzina reakcije, npr: koks blokira prilaz reaktanata aktivnim centrima
- pojava je uvijek reverzibilna
- međuprodukti se mogu taložiti na površini katalizatora (koks)

TROVANJE

- može biti reverzibilno i ireverzibilno
- a) nečistoćama – kemisorpcija otrova na kat aktivni centar, otrov se nalazi u ulaznoj struji s reaktantima
- b)samotrovanje – ako se reaktant prečvrsto kemisorbirao ili produkti onemogućavaju da se reakcija odvija na kat centru; samotrovanje je reverzibilni proces, tako da postoje uvjeti desorpcije, ali ako je temperatura desorpcije previsoka (možemo uništiti katalizator) i ako je dugo vrijeme desorpcije, kažemo da se radi o ireverzibilno zatrovanom katalizatoru
- brzina trovanja ovisi o konc otrova i veličini molekule otrova



$$r_D = f(c_o, \text{veličina molekula otrova})$$

c_o = koncentracija otrova

npr: tiofen se kemisorbira planarno preko S atoma i zbog planarnosti zaposjeda i druge katalitičke centre

- na trovanje su najosjetljiviji metalni kat (elementi ili spojevi)
- trovanje metalnih kat ovisi o konfiguraciji i o uzročnicima trovanja

1. elementi V.B i VI B skupine

→ako su d orbitale prazne onda nisu otrovi, ako je orbitala zaposjednuta s jednim ili više elektrona, onda su otrovi

→V B= P, As, Sb i neki njihovi spojevi

→VI B = O, S, Se, Te,

→brzina deaktivacije ovisi o elektronskoj konfiguraciji potencijalno otrovnog elementa u spoju npr: H_2S otrov i SO_4^{2-} nije otrov

→ nezasićeni spojevi su otrovi; što su nezasićeniji to se jače kemisorbiraju

2. spojevi velikog broja metala i neki ioni metala

→brzina deaktivacije ovisi o elektronskoj konfiguraciji otrova, katalizatora, metala

3. spojevi s višestrukim vezama

→otrovnost je veća što je spoj nezasićeniji npr: eten uz vodik prestaje bit otrovan

SINTERIRANJE ILI FAZNA TRANSFORMACIJA

→vrsta deaktivacije do koje dolazi ako se kat rabi u jako egzotermnim reakcijama ili pri visokim tlakovima

→povećanjem temperature može doći do staljivanja katalitički aktivnih centara (smanjuju se površina i poroznost kat - prilikom taljenja se zatvara pora i tako se smanjuje aktivna površina)

→što su tlak i temperatura viši, brzina sinteriranja je veća

→ ovisi i o dispergiranosti kristalita – što su manji ili bliži jedni drugima, sinteriranje je brže

→ovisi i o atmosferi u kojoj se provodi reakcija (ako je kat Cu, a prisutne su male količine Cl_2 , Cu reagira sa Cl_2 , nastaje $CuCl_2$ koji se tali pri nižim temperaturama u odnosu na bakar)

→kritična temp taljenja je Tammanova temperatura:

$$>>T=0.3 \cdot T_T <<$$

T = najviša temperatura na kojoj još neće doći do rastaljenja (deaktivacija) katalizatora, maksimalna temp do koje se kat može koristiti

T_1 = temp taljenja

→ Deaktivacija ovisi o mehanizmu deaktivacije, prisutnosti ili odsutnosti difuzijskih faktora, načinu napada otrova

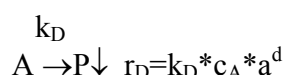
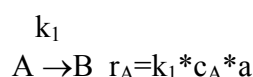
Deaktivacija ovisi o :

- MEHANIZMU DEAKTIVACIJE
- PRISUTNOST ILI NEPRISUTNOSTI DEFEKTA
- O NAČINU NA KOJI OTROV «NAPADA» KAT

MEHANIZMI DEAKTIVACIJE

1) deaktivacija nusproduktom

→ dolazi do izražaja kada se uz glavnu kem reakciju zbiva i neželjena reakcija čiji reaktanti i/ili produkti deaktiviraju katalizator



a = faktor aktivnosti, kreće se od 0 do 1;

$$a = \frac{r_{\text{uz trovanje}}}{r_{\text{bez trovanja}}}$$

d = red deaktivacije; važan pokazatelj difuzijskih efekata, pokazuje utjecaj prijenosu tvari

$$d = \frac{r_{\text{uz deaktivaciju}}}{r_{\text{bez deaktivacije}}}$$

- brzina deaktivacije se smanjuje kako se smanjuju aktivni centri

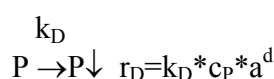
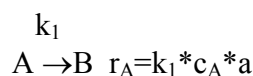
2) uzastopna deaktivacija

radi se o sljednoj reakciji



B – prečvrsto je adsorbiran na kat aktivnom centru

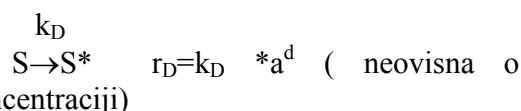
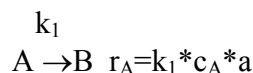
3) paralelna ili usporedna deaktivacija



P = nečistoće

- uz glavnu reakciju, u struji reaktanta postoji neka nečistoća koja blokira kat aktivne centre

4) neovisna deaktivacija



S = dolazi zbog tlaka i temperature (visoki) karakteristično za sinteriranje

PRISUTNOST ILI NEPRISUTNOSTI DEFEKTA(UTJECAJ DIFUZIJE) - OTPOR PRIJENOSU TVARI

→ otrov može napadati:

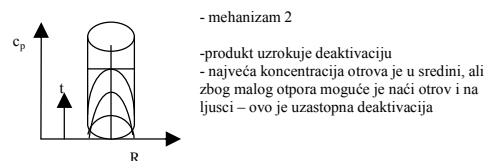
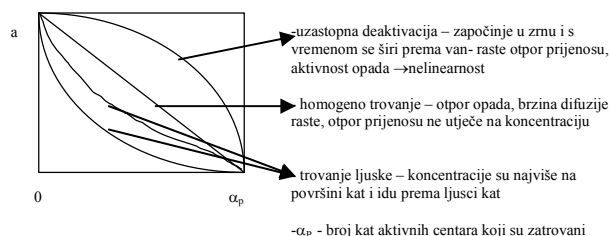
1. selektivno – napada najjače kat centre

2. neselektivno – napada sve kat centre

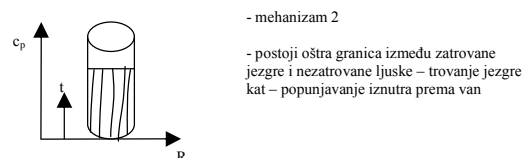
→ otpor prijenosu tvari utječe na raspored otrova- što je otpor veći difuzija je manja i konc tvari u porama je manja

→ utjecaj otpora prijenosu tvari na brzinu deaktivacije kat je proučavao Wheeler (tj

kako aktivnost kat ovisi o broju zatrovanih kat aktivnih centara)



• $\Phi \gg 1$



NAČINU NA KOJI OTROV «NAPADA» KAT

-površina katalizatora ima kat aktivne centre različite energetske jakosti

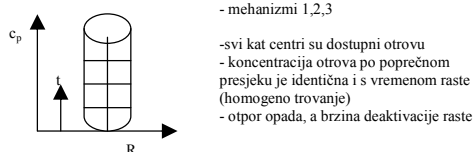
a) selektivna deaktivacija- otrov se adsorbirao na katalitički centar veće energetske jakosti

b) antiselektivna deaktivacija - otrov se adsorbirao na katalitički centar manje energetske jakosti – može biti korisan

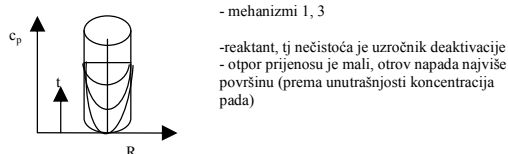
c) neselektivna deaktivacija – otrov ne bira , tj. ne razlikuje centre.

Levenspielova analiza:

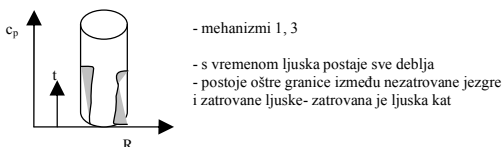
• $\Phi \ll 1$



• $\Phi > 1$



• $\Phi > 3$



• $\Phi > 1$

SPREČAVANJE DEAKTIVACIJE KATALIZATORA

1) KAKO SPRIJEČITI DEAKTIVACIJU

→ koriste se:- adsorpcijske kolone za pročišćavanje reaktanata (pri ulazu u reaktor)

- keramičke kuglice u glavi reaktora jednoliki raspored reaktanta+čišćenje reaktanta

- koristiti više kat od potrebnog – taj ulazni sloj je zapravo adsorpcijska kolona; ovo nije dobro za dvostruko veći sloj, jer je veći pad tlaka i veća šansa da se produkt kemisorbira

- kemijska svojstva kat – važno je da reaktor što dulje radi, pa je bolje imati

otporniji i manje aktivan kat (uloga nosioca je da spriječi sinteriranje

- optimiranje temperaturnog režima u reaktoru – produžava vijek trajanja kat i kat aktivnost; ovisi o E_a i E_d

$E_a > E_d$ tada se najčešće koristi porast temp s vremenom

$E_a = E_d$ nema veze koji se režim koristi

$E_a < E_d$ može se koristiti max dozvoljena temperatura (Tammanova temperatura)

2) KAKO PROVESTI REAKCIJU

→ reakcija se provodi metodom "in situ" i to u fluidiziranom sloju = direktno u reaktoru ili izvan reaktora tj. vađenje i vraćanje ili reaktivacija u reaktoru a ako reaktivacija nije moguća onda se koristi deponiranje (raščinjavanje pa reciklaža i sinteza novog kat)

→ npr. kreking sa Al_2O_3 u fluidiziranom sloju – koks se spaljuje , i vraća se topli kat što je dobro jer je reakcija endotermna

→ ako kat zatrovan (V B ili VI B skupina) reaktivaciju vršimo oksidacijskim sredstvima (ispiranje)

→ metali i ioni metala reaktivan kat ispiemo sa sredstvom koje sa metalnim ionima tvori komplekse (oksalna kis, aceton, mineralna kis) i kad se stvori kompleks ispiremo sa vodom te hidriramo i vraćamo aktivnost

→ ako je kat zatrovan višestrukim vezama onda ga aktiviramo hidriranjem (zasitimo ga)

→ reaktivaciju provodimo ako je kat jako skup

→ ako ne možemo reaktivirati, a i mamo skup kat onda REGENERIRAMO (raščinjavanje, vadimo komponente od kojih je napravljen i ponovno koristimo za sintezu novog katalizatora)

VRSTE I SINTEZA KATALIZATORA

1) jednokomponentni kat – sastoji se samo od jedne komponente, a zadovoljavaju sve uvijete. Dijelimo ih na metalne i nemetalne.

→ nemetalne možemo pripremiti:

- Taloženjem (ugušćivanjem) → nastaje gel koji se izomerizira
- Uklanjanjem vode (grijanjem) → zagrijavanjem Al ili Si - hidrogela
- Kem reakcijom → dobiva se aktivni ugljen (ima veliku površinu) bilo kisikom ili pregrijanom vodenom parom djelujemo na ugljen – uklone se svi organski ostaci (spale se)
- Iz prirodnih materijala → npr Al_2O_3 iz boksita
- Žarenjem → Si ili Al hidroksida kao i žarenjem nekih drugih soli Al ili Si

→ metalne možemo pripremiti:

→ kad uzmemo metal on nema svojstva kat, zato moramo ukloniti metalna svojstva; koji ćemo metalni kat upotrijebiti, ovisi da li se radi o reakcijama u kapljevitim ili plinovitim sustavima.

→ za kapljevite sustave:

- Koloidni metal → Pripremaju se više ili manje redukcijom otopine soli nekog metala, a kao redukcijsko sredstvo koristi se Na-citrat
- Metalne spužve → se također pripremaju redukcijama kat soli , ali je redukcijsko sredstvo formaldehid
- Kosturni (skeletalni) metali → najpoznatiji Renij-Ni, Al – Ni legura se dobiva K ili Na hidroksidom → izlučuje se Al i dobije se velika površina Ni nedostatak: spale se na zraku (piroformni su) i neki od njih imaju malu površinu

→ za plinske sustave:

- Praškasti metali → neki metalni spoj reduciramo u struji vodika
- Metalni filmovi → kondenzacijom metalnih para u vakumu; njihovi filmovi su mali, ali dobiveni metali su jako čisti

2)višekomponentni kat – pripremaju se:

- koprecipitacijom
- Impregacijom
- Oblaganjem
- Gnjetenjem

KOPRECIPITACIJA

→zajedničko taloženje nosioca i kat tvari (najčešće otapalo voda); nakon toga dolazi **filtriranje** i pranje nastalog taloga (uklanjaju se nepotrebne komponente); postupak ovisi o pH vrijednosti otopina, o temperaturi, o koncentraciji budućeg nosioca i konc katalitički aktivne tvari, provodimo ju u šaržnim reaktorima – mora se voditi računa o čistoći

→nakon toga slijedi **sušenje** –na temp 100°C, uklanja se fizički vezana voda; provodi se ovisno o mehaničkim svojstvima materijala (ili u rotacijskim pećima – bolja meh svojstva ili sušenje na tavanima – lošija meh svojstva)

→nakon sušenja ide **usitnjavanje** – u drobilicama i mlinovima

→**sortiranje** – sistemska analiza, da bi se dobili granulati istih dimenzija

→**kalciniranje** – toplinski postupak na 350 - 750°C , a obično na temp na kojoj će se kat koristiti

→dolazi do reakcije kat aktivne tvari, promotora i nosioca i do sinteze katalizatora

→**oblikovanje** – ako se kat upotrebljava u kapljevitoj fazi nije potrebno oblikovati

IMPREGNACIJA

Na gotov nosioc vršimo impregnaciju sa kat aktivnom tvari s tim da poslije slijedi postupak pranja, a zatim sušenje na 100°C.

→sušenje je kritični proces jer se dobije neravnomjerna raspodjela kat aktivne tvari – to možemo izbjeći da prije sušenja provodimo taloženje, a nakon toga kalciniranje i aktiviranje

→impregnaciju možemo provoditi:

- špricanjem nosioca impregnacijskim sredstvom (kad je

kat jako aktivan, jer se sve događa na vanjskoj površini)

- mokri postupak – u suviška otopine za impregniranje se stavi nosioc
- suhi postupak – nosioc uronimo u volumen impreg. Sredstva koji odgovara volumenu pora

OBLAGANJE

Koristimo tamo gdje je vanjska površina aktivna suspenzija katalitički aktivna tvar i nosilac– nosioc se oblaže kat akt tvari na površini te nosioc mora bit hrapav kako bi što bolje prihvatio kat akt tvar

GNJETENJE

Da bi se dobio homogeni sastav kat; imamo sušenje, usitnjavanje, kalciniranje, i oblikovanje

→oblikovati kat, zbog mogućeg pada tlaka možemo:

- tabletiranje
- ekstrudiranje
- faletiranje

najčešći su oblici sferni jer je najbolje iskorišten reakcijski prostor; u obliku tableta, valjka...

→ekstrudiranjem se pripremaju monolitni kat za kat redukciju dimnih plinova. Monolitni kat ima kanale u smjeru strujanja plina, od gline je, a možemo ga dobiti od ljepenke.

METODE

ISPITIVANJA=ODEĐIVANJE FIZIČKIH ZNAČAJKI KATALIZATORA

→broj kat centara i aktivnost kat proporcionalna je površini kat

→određivanjem aktivnosti (površine) prije i poslije reakcije možemo zaključiti da li se površina smanjila ili ne (trovanjem)

→fizičke značajke kat:

- ukupna površina

- aktivan površina
- volumen pora
- raspodjela volumena pora
- promjer pore
- poroznost
- djelotvorni koeficijent difuzije

ukupna površina

vanjska + unutrašnja = ukupna površina > od aktivne površine

→ može se odrediti:

- granulometrijski
- spektroskopski
- optički
- sedimentacijski
- adsorpcijski

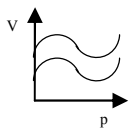
1) adsorpcijska metoda – najznačajnija, povećava se tlak i prati se koji volumen ili masa plina se adsorbirala na površini kod konst temperature. Može biti:

- statička – i to volumetrijski (prati se volumen plina) ili gravimetrijski (masa plina)

B.E.T metoda (statička volumetrijska) = langmuirova ads. izoterma primjenjena na višeslojni adsorbens

→ popunjava se monosloj te se na osnovu adsorbiranog volumena polin odredi broj molekula i veličina te preko toga površina katalizatora

→ adsorpcija se vrši na 77K sa dušikom te sve izoterme imaju S- oblik; vrijedi uz pretpostavku da je površina kat homogena



→ toplina za formiranje drugog sloja različita je od topline kondenzacija

→ toplina adsorpcije prvog sloja jednaka je kondenzacijskoj toplini:

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

V_m = volumen plina za formiranje monosloja; c = konstanta za paru – adsorbat
Potrebno je poznavati samo veličinu molekule koja se adsorbira

$$S = \frac{Vm \cdot N_A}{22400} \cdot \alpha$$

α = veličina molekule koja se adsorbira (projekcija mol na površini)

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{Mr}{N_A \rho_T} \right]^{-\frac{2}{3}}$$

statička gravimetrijska – prati se istežanje spirale nakon adsorpcije kad se određena tvar adsorbirala na kat

- dinamičke – plin prolazi preko kat i prati se volumen plina koji se adsorbira (to je plinska kromatografija)

plinska kromatografija – kromatografska metoda punjena s katalizatorom iznad koje struji tvar koja će se adsorbirati; određuje se površina i aktivna površina; iz volumena plina koji se adsorbirao, a poznavajući njegovu molekularnu površinu odredi se ukupna površina kat

volumen pora

→ uzorak kat pozante mase kuhamo u vodi ili ugljikovodiku; zrak izlazi van i na mjesto zraka ulazi voda.; sušimo vanjsku površinu

→ iz razlike mase prije kuhanja i poslije računamo volumen pore

metoda He-Hg

volumen He koji se istisnuo iz uzorka poznate mase, a onda volumen Hg koji se istisnuo iz istog uzorka poznate mase te iz razlike istisnutog volumena He i Hg dobijemo volumen pore.

$V_{hg}/m_{uz} = \rho_{kat}$ → stvarna gustoća kat

raspodjela volumena pora

metodom živine penetracije - Hg se pod tlakom utiskuje u pore kat. Volumen pore je

obrnuto proporcionalan primjenjenom tlaku i jednak je volumenu utisnute Hg

$$r = -\frac{2\sigma \cdot \cos \phi}{p}; \Phi = \text{kut moćenja}; \sigma = \text{površinska}$$

napetost Hg

MEHANIČKE ZNAČAJKE **KATALIZATORA**

Radi modifikacije postupka u reaktoru potrebno je poznavati mehanička svojstva; cilj je da svi reaktanti imaju isto vrijeme zadržavanja (jednostavni matematički model).

Dobniji djelovi kat sloja moraju poduprijeti sav teret nad sobom, te može doći do habanja – abrazije kat. Metode za ispitivanje su:

- statičke – mjeri se sila koja sporo djeluje na kat(opruga)
- dinamičke – koliko je čvrst kada pada iz vrha reaktora; polirana cijev – perforirana(duga 1.5m) – utezi različite mase se spuštaju s različitih visina na uzorak. Čvrstoća se određuje % zrna koja se razbiju
- testiranje na abraziju – dva bubnja različite brzine; prije i poslije određujemo granulacijski sastav katalizatora

Uređaj za određivanje aktivnosti, selektivnosti i djelotvornosti kat – nema standardiziranih uređaja – prilagođavamo ih prilikama