

6. SASTAV HETEROGENIH KATALIZATORA

Katalizatori, koji su čiste tvari vrlo rijetko imaju poželjnu kombinaciju aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti, pa se vrlo rijetko mogu koristiti bez dodataka nazivaju se *jednokomponentni katalizatori*. Bolja svojstva imaju *višekomponentni katalizatori* tj. sustav koji se sastoji od nekoliko različitih komponenata. Katalitička aktivnost tog sustava rezultanta je svojstava svih ugrađenih komponenata. Osnovna komponenta katalizatora je aktivna tvar, a ostale komponente mogu biti nosači i različiti modifikatori od kojih su najvažniji: promotori, moderatori, inhibitori i aktivatori.

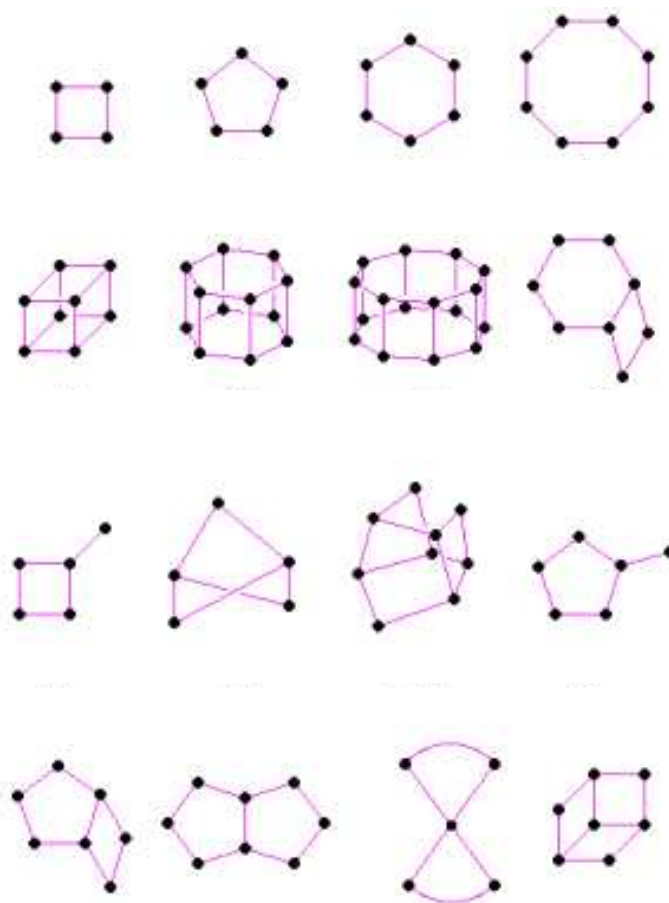
6.1. Aktivne komponente

Aktivne komponente katalizatora najčešće se klasiraju prema električnim svojstvima i prema reakcijama za koje služe. Većina se tih reakcija, kako je već rečeno, može svrstati u dvije velike skupine, u homolitičke i heterolitičke reakcije. Homolitičke su redoks reakcije, kao što su reakcije oksidacije, redukcije, hidrogeniranja i dehidrogeniranja. U mehanizmima tih reakcija bitni su elektronski faktori, pa su njihovi katalizatori metali i poluvodiči. Heterolitičke su reakcije supstitucije, adicije, eliminacije i pregradnje. One se kataliziraju čvrstim tvarima (izolatorima), koje nemaju pokretljivih nositelja naboja, ali imaju kisela ili bazna svojstva te zbog toga na višim temperaturama pokazuju ionsku vodljivost, usporedivu s vodljivošću elektrolita.

Značajke većine aktivnih komponenata obrađene su u prethodnim poglavljima (posebice kroz teoriju elektronskih faktora), a ovdje su izdvojene neke posebne skupine katalizatora i to zeoliti i heterogenizirani kompleksi prijelaznih metala.

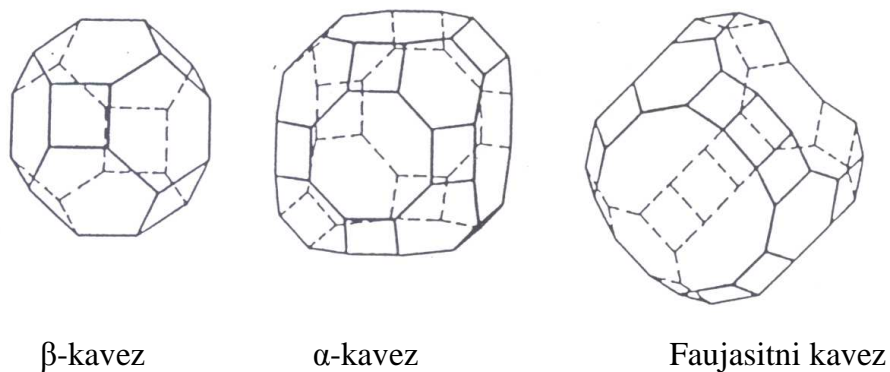
6.1.1. Zeoliti

Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani alumosilikati s karakterističnom strukturom šupljina koje se nazivaju *kanalima*. Primarne strukturne jedinice zeolita su SiO_4 i AlO_4^- tetraedri ($(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4^-$). Ti tetraedri su zajedničkim kisikovim atomima povezani u veće, sekundarne jedinice, kako je pokazano na slici 6.1.

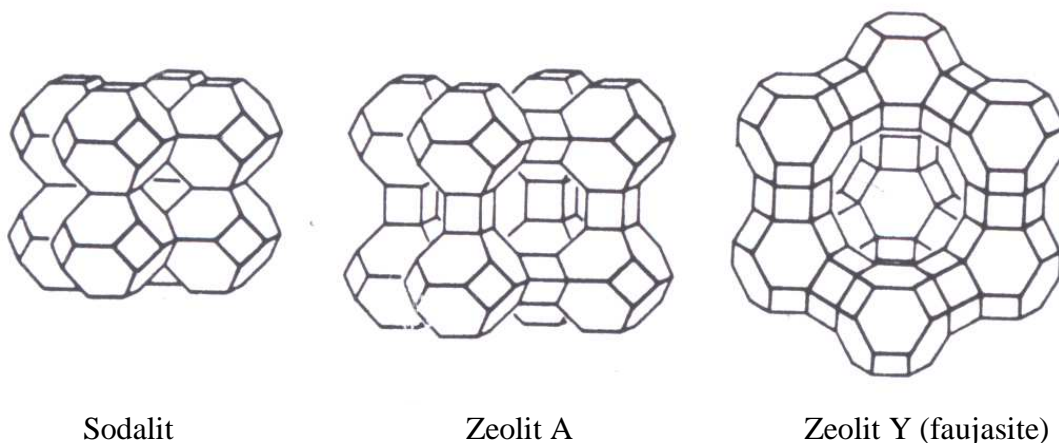


Slika 6.1. Sekundare strukturne jedinice zeolita (kružić označuje središte $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4^-$ tetraedra)

Različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica nastaju poliedri koji čine tercijarne strukture (sl. 6.2), a njihovim povezivanjem nastaju odgovarajući zeoliti, koji su prikazani na slici 6.3. Karakteristično je pri tom da su poliedri povezani tako da tvore kanale različitih dimenzija, tzv. kaveze.



Slika 6.2. Primjeri tercijarnih struktura zeolita



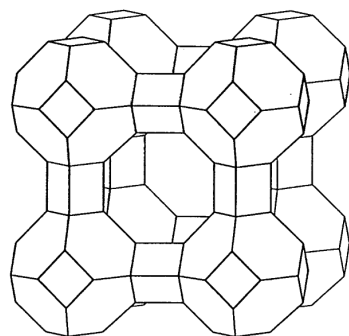
Slika 6.3. Neke od struktura zeolita nastale povezivanjem tercijskih strukturnih jedinica

Zeoliti se razlikuju po geometriji kanala. Ulazi u kanale zeolita su otvori (pore) formirani sa 6, 8, 10 ili 12-prstenova (zeoliti uskih, srednjih ili širokih pora). Pore su promjera od 0,3...1,2 nm, što je pokazano na slici 6.4.

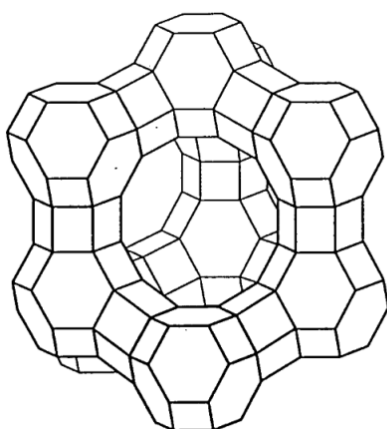
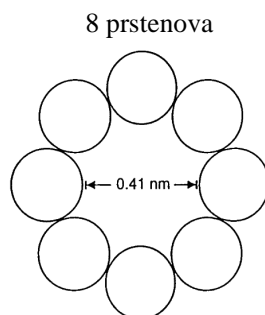
Al centar (Al^{3+}) u tetraedru je koordinativno nezasićen, ukupan naboj mu je -1. Taj višak negativnog naboja Al u anionskom kosturu neutraliziraju kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (pa se npr. ako je kation Na^+ dobije se Na-zeolit). Broj kationa prisutnih u strukturi zeolita jednak je broju Al-tetraedara u kosturu. Kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala su mobilni i mogu se izmijeniti drugim kationima ili protonom (H-zeoliti). Osim toga, u unutrašnjosti kanala mogu se nalaziti i molekule vode. Kationska izmjena i reverzibilna dehidratacija zeolita moguća je bez razgradnje silikatnog skeleta. Na tim svojstvima kao i na specifičnostima geometrije šupljina temelji se primjena zeolita.

Dimenzije pora zeolita reda su veličine molekula. Zbog toga su zeoliti, ali uglavnom sintetski zeoliti, visokoselektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od promjera pora. Stoga se ubrajaju u molekulska sita (trodimenzijska sita s otvorima reda veličine molekula koja selektivno odvajaju molekule na temelju različite veličine molekula), što im omogućava i katalitičko djelovanje.

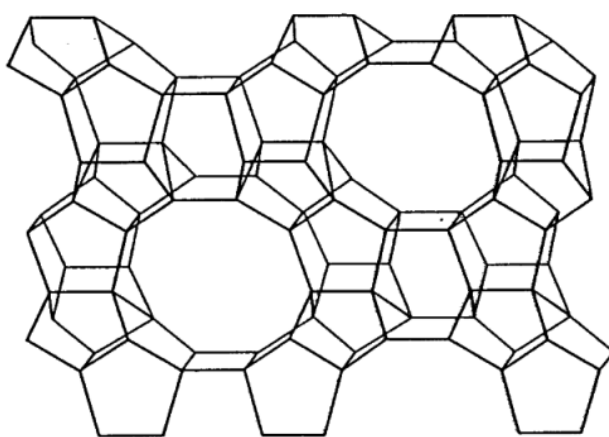
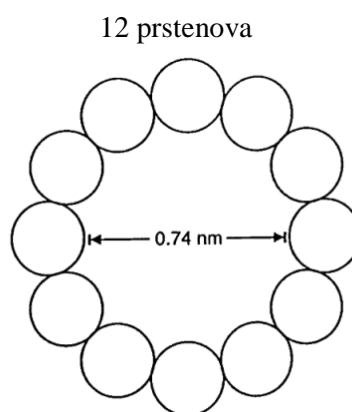
Katalitički aktivna površina zeolita je unutrašnjost kanala, a katalitički aktivna mjesta su kiseli centri. Zeoliti kataliziraju reakcije samo onih molekula koje mogu prodirati u njihove kanale. Stoga su zeoliti katalizatori izražene selektivnosti.



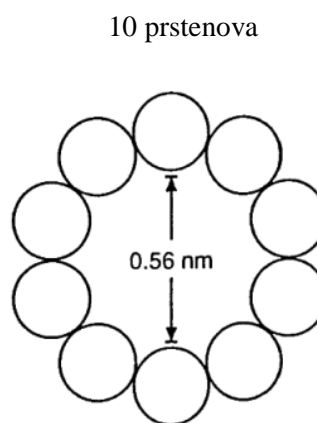
Zeolit A s α -kavezima



Zeolit Y s faujasitnim kavezima

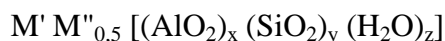


Zeolit Pentasil kanalne strukture



Slika 6.4. Dimenzije pora u različitim zeolitima

Opća formula zeolita je:



gdje su M' i M'' alkalijski i zemnoalkalijski metali, x i y oksidna varijabla, z broj molekula vode.

Kemijski sastav je karakteriziran omjerom atoma Si i Al ili omjerom molova njihovih oksida, M:

$$M = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (6.1)$$

Svojstva zeolita ovise o kemijskom sastavu tj. o vrsti i količini ugrađenog kationa i omjeru SiO_2/Al_2O_3 a zatim o udjelu vode kao i o strukturnoj građi koja je određena promjerom pora.

Treba istaknuti da su zeoliti neotporni na djelovanje mineralnih kiselina.

6.1.1.1. Katalitička svojstva zeolita

Prvi put su zeoliti upotrijebljeni kao industrijski katalizatori 1962. god i to u procesima kreiranja i hidrokreiranja, zbog visoke aktivnosti i selektivnosti. Krajem 60. godina 20. stoljeća, spoznajom o selektivnoj katalizi prema obliku molekula, naglo raste važnost zeolita kao katalizatora za petrokemijske procese. Nakon što su iznađeni brojni načini modifikacije zeolita (po sistemu krojenja strukture po želji) otvorene su ogromne mogućnosti korištenja zeolita kao katalizatora u proizvodnji organskih intermedijera i visokovrijednih finih kemikalija.

Nijedna vrsta katalizatora ne pruža toliko mogućnosti varijacija i toliko prednosti u primjeni kao zeoliti. Njihove prednosti pred konvencionalnim katalizatorima su sljedeće:

- kristalnost i stoga precizno definiran poredak SiO_4 i AlO_4^- tetraedara, što omogućava dobru ponovljivost u proizvodnji sintetskih zeolita
- jednoličnost dimenzija pora
- velika unutrašnja površina kanala
- selektivnost prema obliku molekula, što znači da na zeolitnom katalizatoru mogu reagirati samo molekule koje su manje od promjera pora u zeolitu

- kiselost; npr. kiselost Pentasila i Zeolita Y iznad 300°C usporediva je s kiselošću mineralnih kiselina
- tijekom sinteze zeolita ili naknadnom ionskom izmjenom moguća je kontrolirana ugradnja kiselih centara u međukristalnu površinu
- sposobnost ionske izmjene, što omogućava ugradnju katalitički aktivnih metalnih iona u zeolit
- visoka toplinska stabilnost; toplinski su stabilni do 600°C i mogu se reaktivirati spaljivanjem koksnih naslaga
- prihvatljivi su za kataliziranje reakcija pri temperaturama iznad 150°C , što je naročito interesantno za reakcije čija je termodinamička ravnoteža pomaknuta na stranu produkta tek pri visokim temperaturama
- nisu toksični i sigurni su za okoliš.

Najvažnija katalitička svojstva zeolita su:

- selektivnost prema obliku molekula
- kiselost.

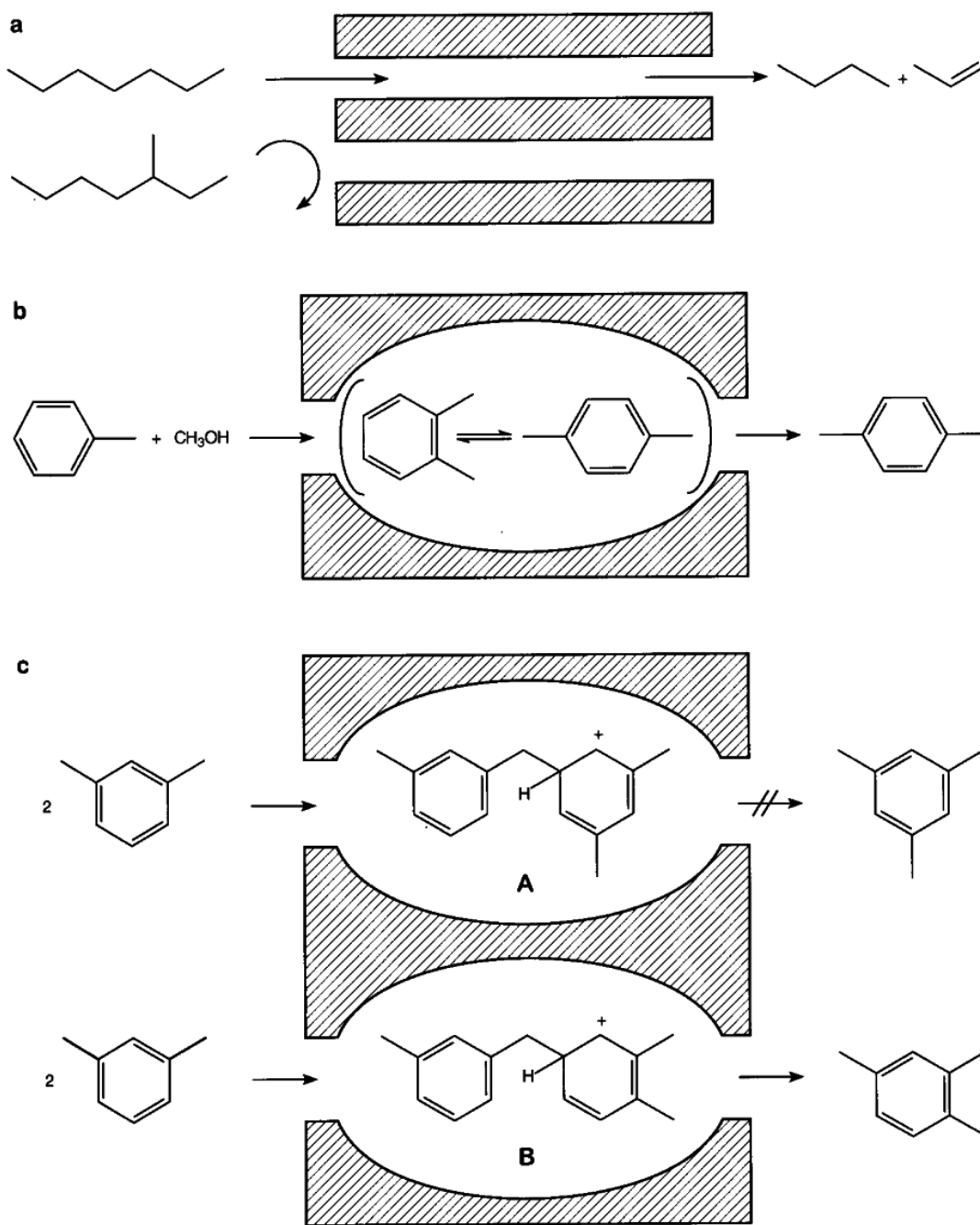
Selektivnost zeolita prema obliku molekule

Već je istaknuto da je unutrašnjost kanala zeolita strogo definirana površinom kristala i da ovisi o sastavu i tipu zeolita. U kanale mogu ući molekule samo određene geometrije, što znači da je određen tip zeolita selektivan za određeni oblik molekule.

Postoje tri različita tipa selektivnosti zeolita prema obliku molekule, koji se mogu međusobno preklapati:

- selektivnost prema obliku molekule reaktanta
- selektivnost prema obliku molekule produkta
- selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju,

što je shematski pokazano na slici 6.5.



Sl 6.5. Selektivnosti zeolita prema obliku molekule s primjerom reakcije: a) selektivnost prema obliku molekule reaktanta na primjeru cijepanja ugljikovodika, b) selektivnost prema obliku molekule produkta na primjeru metiliranja toluena, c) selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju na primjeru disproportioniranja *m*-ksilena

Selektivnost prema obliku molekule reaktanta

Samo reaktanti određene veličine i oblika mogu penetrirati u kanale zeolita i tu reagirati na katalitički aktivnim centrima. Molekule sudionika u reakciji koje su veće od promjera pora ne mogu reagirati, slika 6.5a. Prema tome, za određenu katalitičku reakciju odabire se zeolit odgovarajućeg promjera pora i to prema procijenjenom kinetičkom promjeru molekule reaktanta, tablica 6.1.

Tablica 6.1. Promjer nekih molekula i promjer pora zeolita

Molekula	Kinetički promjer/ nm	Zeolit	Promjer pora /nm
He	0,25	KA	0,30
NH ₃	0,26	LiA	0,40
H ₂ O	0,28	NaA	0,41
N ₂ , SO ₂	0,36	CaA	0,50
Propan	0,43	Erionit	0,38 × 0,52
<i>n</i> -heksan	0,49	ZSM-5	0,54 × 0,56/0,52 × 0,55
Izobutan	0,50	ZSM-12	0,57 × 0,69
Benzen	0,53	CaX	0,69
<i>p</i> -ksilen	0,57	Mordenit	0,67-0,70
CCl ₄	0,59	NaX	0,74
Cikloheksan	0,62	AIPO-5	0,80
<i>o</i> -, <i>m</i> -ksilen	0,63	VPI-5	1,20
Meziten	0,77		
(C ₄ H ₉) ₃ N	0,81		

Selektivnost prema obliku molekule produkta

Ovisno o promjeru pora zeolita, iz kanala može izaći molekula nastalog produkta samo određene veličine i oblika. Tipičan primjer je metiliranje toluena (sl. 6.5b). Reakcijom nastaju sva tri izomera, *o*-, *m*-, i *p*-ksilen. Željeni produkt, *p*-ksilen može se dobiti uz selektivnost veću od 90% iako je temeljem termodinamičke ravnoteže prinos na *p*-ksilenu samo 24%. Naime, brzina difuzije vitke molekule *p*-ksilena veća je za faktor 10⁴ od brzine

difuzije ostala dva izomera i on brže izlazi iz kanala. Ostala dva izomera u kanalima zeolita relativno brzo izomeriziraju u *p*-ksilen koji stoga lako difundira iz kanala.

Sličan primjer selektivnosti prema obliku molekule produkta je alkilacija toluena etilenom do etil-toluena. Zeolitni katalizator u usporedbi s konvencionalnim Friedl-Craftsovim katalizatorom pokazuje izrazito visoku selektivnost, tablica 6.2.

Tablica 6.2. Usporedba selektivnosti konvencionalnog katalizatora i zeolita u reakciji etiliranja toluena

Selektivnost katalizatora/ %		
Etil - toluen	AlCl ₃ / HCl	ZSM-5
<i>p</i> -	34,0	96,7
<i>m</i> -	55,1	3,3
<i>o</i> -	10,9	0

Ovaj tip selektivnosti može imati i neželjene posljedice. Naime, formirane velike molekule koje ne mogu izaći iz kanala mogu konvertirati u neželjene nusprodukte ili se koksirati i time deaktivirati katalizator.

Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju

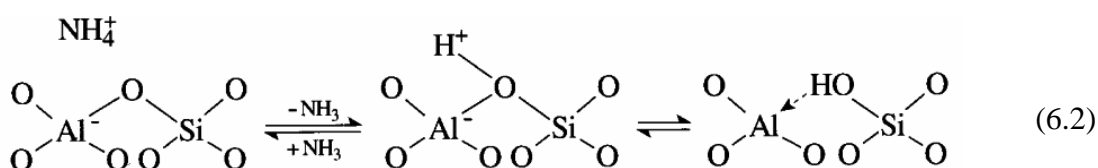
Ovaj oblik selektivnosti važan je za kemijske reakcije koje se odvijaju preko više različitih međuspojeva, npr. kada su istovremeno moguće i monomolekulna i bimolekulna pregradnja. Ovisno o promjeru pora, katalitičkom reakcijom na zeolitnom katalizatoru nastati će samo međuspojevi koji geometrijski odgovaraju dimenzijama pora zeolita. U praksi, selektivnost prema obliku prijelaznog stanja često je teško razlikovati od selektivnosti prema produktu.

Primjer ovog tipa selektivnosti je disproporcioniranje *m*-ksilena u toluen i trimetil-benzen na zeolitu širokih pora, Zeolitu Y, slika 6.5c. U zeolitu s velikim porama može kao prijelazno stanje nastati glomazna molekula, u ovom slučaju karbenijev ion difenil-metana kao prekursor pregradnje metilne skupine, a favorizira se manje glomazni karbenijev ion B. Stoga se reakcijski produkt sastoji uglavnom od nesimetričnog 1,2,5-trimetil benzena, a ne mezitilena (slučaj A). Suprotno, na ZSM-5 zeolitu s porama srednje veličine prevladava monomolekulna izomerizacija *m*-ksilena i nema sporedne reakcije gore spomenutog disproporcioniranja.

Kiselost zeolita

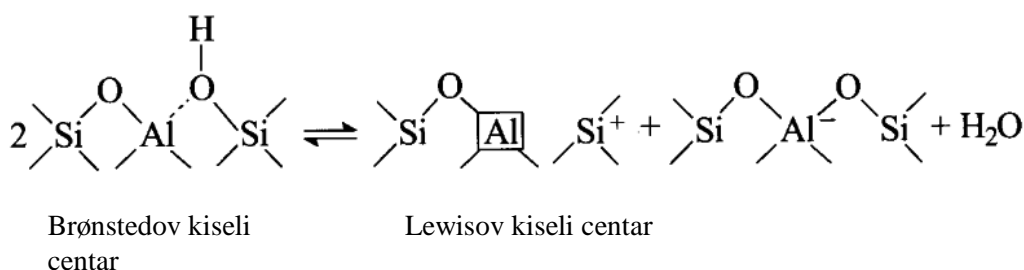
Ako se u zeolitu kation alkalijskih metala (npr. Na^+ ion) zamjeni protonom, zeolit postaje polikiselina. To su katalitički veoma važni tipovi zeolita, nazvani H-zeoliti. Spadaju u skupinu čvrstih kiselina.

U pripremi H-zeolita izravna obrada s mineralnim kiselinama moguća je tek u iznimnim slučajevima (mordenit i zeolit ZSM-5). Najbolja metoda dobivanja H-zeolita je izmjena iona alkalnog metala s ionima NH_4^+ , nakon koje slijedi deamonizacija dobivene amonijeve soli grijanjem pri 500...600 °C :



Protoni su vezani uglavnom kao silanolne skupine, ali imaju jako kiseli karakter zbog jakog polarizirajućeg utjecaja koordinativno nezasićenog Al centra.

Općenito, katalitički aktivni centri H-zeolita su Brønstedovi kiseli centri. Zagrijavanjem H-zeolita do visokih temperatura izdvaja se voda i nastaju koordinativno nezasićeni Al^{3+} ioni, slika 6.6. Oni su Lewisove kiseline.



Slika 6.6. Brønstedovi i Lewisovi kiseli centri u zeolitima

Jakost zeolita-čvrstih kiselina može se modificirati i to:

- ionskom izmjenom
- omjerom Si/Al, tj. djelomičnom dealuminizacijom.

Ionskom izmjenom H^+ iona s viševalentnim kationima nastaju u zeolitima slabi do umjereno jaki kiseli centri.

U zeolitima s izmijenjenim kationom Brønstedova kiselost se mijenja po slijedećem nizu:

H oblik >> La oblik > Mg oblik > Ca oblik > Si oblik > Ba oblik

←
Brønstedova kiselost

Na primjeru dealkilacije kumena na fožasitu (Y-zeolit), pokazanom u tablici 6.3. može se vidjeti da katalitička aktivnost zeolita bitno ovisi o vrsti izmijenjenog iona. Velike razlike u reaktivnosti posljedica su različitog naboja iona te različitog ionskog radijusa i pridružene polarizacijske sposobnosti iona (polarizacijska sposobnost iona je omjer naboja i ionskog radijusa i mjera je sposobnosti privlačenja elektrona).

Tablica 6.3. Utjecaj metalnih iona u fožasitu na dealkilaciju kumena

Kation	Relativna aktivnost
Na^+	1,0
Ba^{2+}	2,5
Sr^{2+}	20
Ca^{2+}	50
Mg^{2+}	$1,0 \times 10^2$
Ni^{2+}	$1,1 \times 10^3$
La^{3+}	$9,0 \times 10^3$
H^+	$8,5 \times 10^3$
SiO_2/Al_2O_3	1.0

Zamjenom dijela kationa u zeolitima dobiju se bifunkcionalni katalizatori u kojima metalni i kiseli centri djeluju (simultano) istovremeno.

Bifunkcionalni katalizatori imaju dva ili više različitih katalitički aktivnih centara. Mogu se sastojati od dviju ili više faza različitog djelovanja, ili od jedne faze s više aktivnih centara različitog katalitičkog djelovanja, kao što je slučaj kod zeolita.

Prema omjeru Si/Al i pridruženim kiselo baznim svojstvima zeoliti se mogu klasificirati u tri skupine, tablica 6.4.

Tablica 6.4. Klasifikacija kiselih zeolita prema rastućem omjeru Si/Al

Omjer Si/Al	Kiselo/bazna svojstva
Mali (1...1,5)	visoka koncentracija kiselih skupina srednje jakosti slaba postojanost u kiselinama dobra postojanost u bazama relativno mala stabilnost rešetke
Srednji (2...5)	
Visoki (cca. 10...∞)	niska koncentracija jako kiselih skupina velika postojanost u kiselinama slaba postojanost u bazama relativno velika stabilnost rešetke

Budući da kapacitet ionske izmjene ovisi o sadržaju Al^{3+} u zeolitu, oni s nižim omjerom Si/Al imaju veću koncentraciju aktivnih centara.

Zeoliti s visokom koncentracijom protona su hidrofilni i imaju veliki afinitet prema malim molekulama koje mogu ući u kanale. Zeoliti s niskom koncentracijom H^+ , poput silikata, su hidrofobni i imaju afinitet prema organskim komponentama u vodenim otopinama (npr. etanolu). Granični omjer Si/Al je oko 10. Povećanjem omjera Si/Al povećava se stabilnost kristalne rešetke i postojanost pri visokim temperaturama.

6.1.1.2. Procesi modifikacije zeolita

Na sastav i posljedično na katalitička svojstva zeolita može se također utjecati modifikacijom zeolita. Razmotrit će se dva procesa modifikacije zeolita:

- izomorfna supstitucija
- dopiranje metalima.

Izomorfna supstitucija zeolita

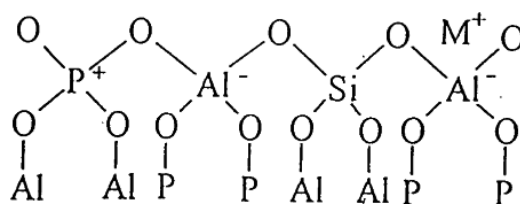
Tetraedarski centri kostura zeolita mogu se izomorfno supstituirati ionima odgovarajućeg koordinacijskog broja i ionskog radijusa. Prema tome, Al-centri se mogu zamijeniti trovalentnim atomima kao što su B, Fe, Cr, Sb, As i Ga, a Si-centri četverovalentnim

atomima kao što su Ge, Ti, Zr i Hf. Izomorfna supstitucija utječe na svojstva zeolita kao što su selektivnosti prema obliku (mijenjaju se parametri kostura), kiselost te disperzija unesenih komponenata.

Primjerice, zamjenom aluminijskih u ZSM-5 zeolitu mijenja se kiselost u nizu $B \ll Fe < Ga < Al$. Tako, slaba Brønstedova kiselost borovog zeolita omogućava da se kiselinom katalizirane reakcije izvedu uz visoku selektivnost.

Temeljem izomorfne supstitucije u novije vrijeme sintetizirana je, iz Al i P spojeva, potpuno nova vrsta zeolitu sličnog materijala, nazvanog alumofosfatna (AIPO) molekularna sita. Suprotno od zeolita, kostur alumofosfata je električki neutralan, ne sadrži ione koji se mogu izmjenjivati i katalitički je inaktivan. Sintetizirani alumofosfat s promjerom pora od 1,2 nm je molekularno sito s najvećim porama do sada.

Postoje brojne mogućnosti modificiranja alumofosfata. Ako se Al^{3+} ioni zamijene dvovalentnim ionima nastaju MAIPO ($M = Co, Zn, Mg, Mn$). Zamjenom dijela P^{5+} sa Si^{4+} dobiju se silikoalumofosfati (SAPO), koji su katalitički aktivni. U njihovu strukturu dodatno se mogu unijeti različiti metali, slika 6.7. Katalitička svojstva tih spojeva malo su istraživana.



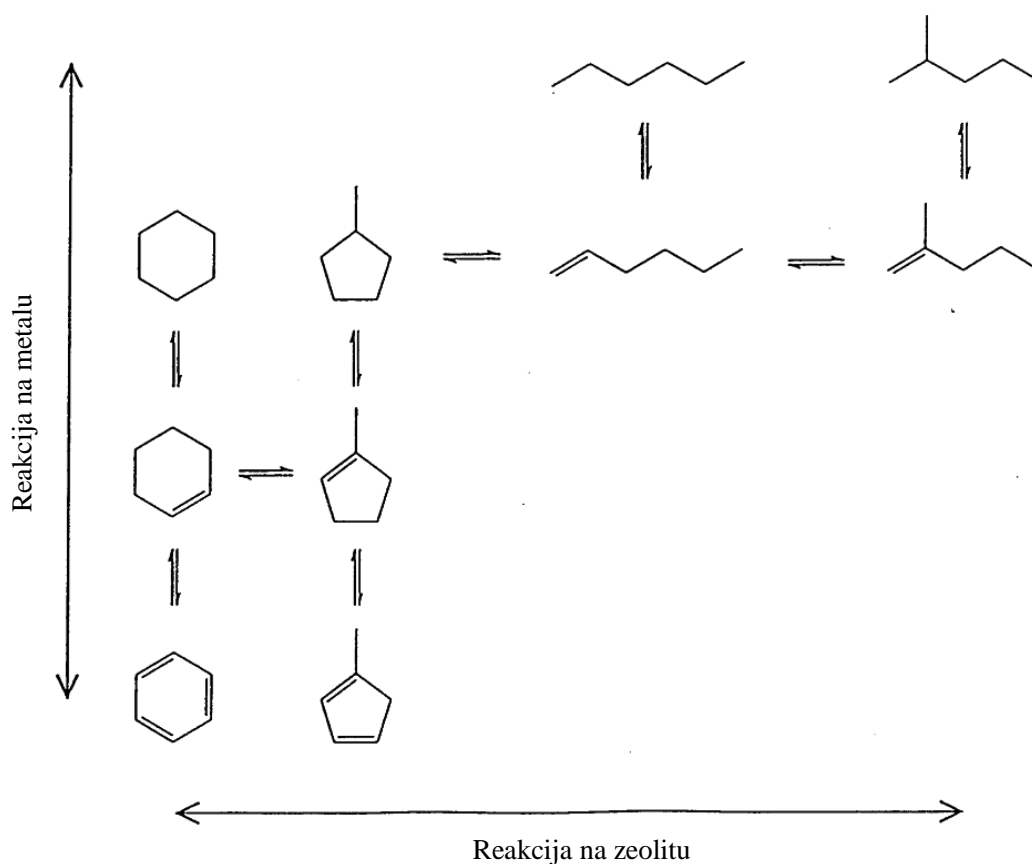
Slika 6.7. Struktura silikoalumofosfata

Dopiranje zeolita metalima

Zeoliti imaju izuzetno svojstvo nosača za aktivne komponente kao što su metali i elementi rijetkih zemalja. Dopiranjem zeolita s elementima rijetkih zemalja povećava se aktivnost katalizatora i njegova stabilnost prema toplini. Od metala odgovarajući su oni koji su djelotvorni katalizatori hidrogenacije i oksidacije jer s njima nosač (zeolit) zadržava selektivnost prema obliku. Dakle, riječ je o bifunkcionalnim katalizatorima, a njihov katalitički utjecaj na reakcije ovisi o položaju metala, veličini čestice i međudjelovanju metal-nosač.

Bifunkcionalnost metalom dopiranih zeolitnih katalizatora objašnjena je na industrijski važnom primjeru izomerizacije i hidrogenacije, slika 6.8. Metal ubrzava stupnjeve

hidrogenacije i dehidrogenacije, dok se stupanj izomerizacije događa u ograničenom području u šupljinama zeolita.



Slika 6.8. Bifunkcionalnost metalom dopiranog zeolita u reakcijama izomerizacije i hidrogenacije

Tablica 6.5. Selektivnost prema obliku pri hidrogeniranju alkena

Alken	Reakcijska temperatura / °C	Konverzija / %	
		Katalizator	
		[Pt]ZSM-5	Pt / Al ₂ O ₃
Heksen	275	90	27
4,4-dimetil-1-heksen	275	< 1	35
Stiren	400	50	57
2-metilstiren	400	< 2	58

U ovom kontekstu zanimljiva je selektivnost prema obliku pri hidrogeniranju različitih alkena na modificiranom zeolitu [Pt]ZSM-5 u usporedbi s konvencionalnim platinskim

katalizatorom, što je prikazano u tablici 6.5. Može se vidjeti da je u prisustvu zeolita favorizirana reakcija hidrogeniranja ravnolančanih alkena.

6.1.2. Heterogenizirani (imobilizirani) homogeni katalizatori

Pri uporabi homogenih katalizatora u industrijskim procesima obično se javljaju poteškoće pri separaciji i recikliranju, reaktivaciji kao i zbog kratkog vremena trajanja katalizatora. Novija generacija katalizatora, heterogenizirani homogeni katalizatori kombiniraju prednosti homogenih katalizatora, posebice visoku selektivnost i aktivnost, s prednostima heterogenih katalizatora kao što su laka separacija i reaktivacija metala.

Radi se o (topljivim) homogenim organometalnim kompleksima koji se prevode u oblik netopljiv u reakcijskom mediju. To se postiže sidrenjem pogodnih molekula katalizatora na organskom ili anorganskom nosaču. Dobiveni imobilizirani homogeni katalizatori nazivaju se još i fiksirani ili hibridni katalizatori. Treba istaknuti da idealni imobilizirani metalni kompleks za industrijsku primjenu još nije razvijen, što pokazuje usporedba niže navedenih prednosti i nedostataka ovog tipa katalizatora.

Prednosti:

- lakše i potpunije odvajanje katalizatora iz produkta. To je najvažnija prednost heterogenizacije
- može se dobiti višefunkcionalni katalizator, u kojem je na nosaču vezano više od jedne aktivne komponente
- visoko reaktivne, koordinativno nezasićene čestice koje ne mogu egzistirati u otopini mogu biti stabilizirane heterogenizacijom.
- jeftini su jer sadrže male količine metala i liganada (pogotovo kad su metali plemeniti).

Nedostaci:

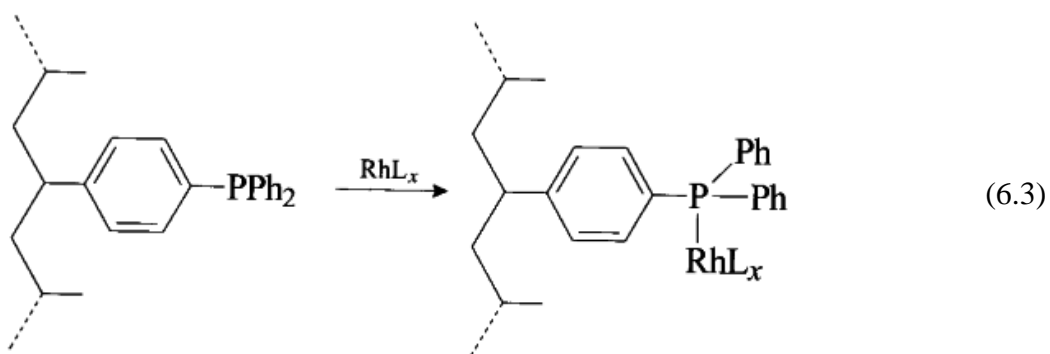
- imobiliziran homogeni katalizator nije dovoljno stabilan. Metal se postupno izlučuje i odlazi zajedno s strujom produkta
- neki problemi karakteristični za homogene katalizatore kao što su korozija, reaktivacija i recikliranje katalizatora, nisu riješeni na zadovoljavajući način
- niža katalitička aktivnost nego što je imaju homogeni katalizatori zbog slabe dostupnosti aktivnih centara prema supstratu, steričkih utjecaja nosača, nekompatibilnosti otapala i nosača kao i deaktivacije aktivnih centara

- nehomogenost katalitičkog materijala zbog različitih veza između nosača i kompleksa.

Postoje četiri osnovna načina fiksiranja kompleksa prijelaznih metala na nosač:

- kemijsko vezivanje sa anorganskim ili organskim nosačem
- dispergiranje metalnog katalizatora na nosač
- fizisorpcija čvrstog katalizatora na površini oksidnih nosača
- otapanje katalizatora u kapljevinama visokog vrelišta i zatim adsorpcija na poroznom nosaču.

Kemijsko vezivanje organometalnih kompleksa sa anorganskim ili organskim nosačem je najčešće primjenjivana metoda. Pri tom treba uzeti u obzir da se nosač ponaša kao ligand pa barem jedan koordinacijski centar organometalnog kompleksa nije više dostupan za katalitičku reakciju. Kompleks se veže na čvrstu površinu na način da zadrži, ako je to ikako moguće, svoju kemijsku strukturu. To znači da u nosač (npr. polistiren umrežen divinil-benzenom), tijekom njegove proizvodnje, mora biti ugrađena reaktivna skupina tj. ligand, npr. $-PPh_2$, $-SH$, $-P(C_4H_9)_2$, $-N(CH_3)$ i sl. Koordinacijskom vezom fosfinske skupine s metalnim centrom organometalnog kompleksa, npr. rodijevog kompleksa dobije se imobilizirani katalizator, strukture:



Najčešći anorganski nosači su organofunkcionalni polisiloksani, a najčešći organski su polimerni nosači. Nedostatak ovih posljednjih je mala mehanička čvrstoća, slab prijenos topline i mala toplinska postojanost (do najviše 150°C). Mehanizmi katalize heterogeniziranim kompleksima slični su mehanizmima homogene katalize koordinacijskim kompleksima.

6.2. Nosači

Katalizatori na nosaču su najveća skupina heterogenih katalizatora, a za to postoji više razloga. To je u prvom redu cijena katalizatora. Aktivne komponente su često jako skupi metali, pa jako dispergirani na nosaču čine manji udio u ukupnoj masi katalizatora, što rezultira manjom cijenom katalizatora. Nosači služe kao podloga ili vezivo za katalitički aktivnu komponentu. Osnovna im je funkcija povećanje površine aktivne komponente i stabilizacija strukture te površine. Naime, nosač sprječava aglomeraciju i sinteriranje kristala aktivne komponente.

Oni najčešće nemaju katalitičko djelovanje, ali u nekim slučajevima mogu poboljšati aktivnost katalizatora djelujući kao promotori. Katkada mogu djelovati katalitički tako da ubrzavaju neki od stupnjeva složenih procesa, npr. Al_2O_3 koji ima sve osobine tipičnog nosača, pri katalitičkom reformingu naftnih kapljevitih ugljikovodika ubrzava željenu reakciju izomerizacije.

Između nosača i metalnog katalizatora može doći i do međudjelovanja zbog fizičkih (van der Waalsovih) sila ili čak kemijskih veza (redukcijom nosača ili se nosač ponaša kao poluvodič n- ili p- tipa). Međudjelovanje može umanjiti sposobnost kemisorpcije tj. djelotvornost katalizatora, ali i usporiti sinteriranje dispergirane (katalitički aktivne) faze, zbog njene manje pokretljivost.

Izbor nosača ovisi o njegovim fizičkim i kemijskim svojstvima te o prirodi reakcijskog sustava. Ovisno o katalitičkom procesu on može sadržavati vrlo male količine aktivne komponente (npr. 0,3 % Pt na Al_2O_3 ili velike količine aktivne komponente: 70% Fe na Al_2O_3 ; primjerice, Rh, Re, Ru, veoma djelotvorni katalizatori hidrogeniranja aromatskih ugljikovodika, katkada se upotrebljavaju u količini od 0,5% na Al_2O_3 ili aktivnom ugljenu).

Osnovna *fizička svojstva* nosača su:

- specifična površina
- poroznost
- veličina i oblik čestica
- toplinska postojanost
- mehanička postojanost
- gustoća
- separabilnost.

Specifična površina

Najvažnija funkcija nosača je povećanje površine aktivne komponente. Zato oni moraju imati veliku površinu na kojoj se katalitički aktivna tvar dispergira i fizikalno adsorbira u vrlo tankom, približno monomolekulnom sloju. Najčešće, oni čine više od 99% mase katalizatora. Katalitička aktivnost raste povećanjem površine katalizatora, ali ovisnost nije linearna jer jako ovisi i o strukturi površine.

Poroznost

Poroznost nosača u uskoj je vezi s njegovom specifičnom površinom. Što su čestice nosača manje i pore brojnije (zbog toga i uže), specifična je površina veća, i obrnuto.

Veličina i oblik pora moraju biti takvi da olakšaju reaktantima pristup do aktivne površine. Poželjno je da budu što jednoličnije te da ne budu preuske, kako se zbog otpora prijenosu tvari ne bi smanjila aktivnost i/ili selektivnost katalizatora.

S obzirom na poroznost nosači se svrstavaju u dvije velike skupine, nosače s malom i nosače s velikom površinom, a unutar tih skupina na neporozne i porozne, kako slijedi:

- neporozni nosači s malom specifičnom površinom (do 1 m²/g)
- porozni nosači s malom specifičnom površinom (do 1 m²/g)
- neporozni nosači s velikom specifičnom površinom (5....20 m²/g)
- porozni nosači s velikom specifičnom površinom (50....1000 m²/g)

Teorijski, puna aktivnost katalizatora na poroznim nosačima s velikom površinom postiže se kada je na površini dispergiran monomolekulski sloj aktivne komponente. U praksi, za maksimalnu aktivnost tih katalizatora dovoljna je puno manja količina aktivne komponente od one potrebne za stvaranje monomolekulskog sloja (jer su najdublji dijelovi kapilara slabo dostupni). Na nosače s jako velikom površinom potrebno je nanijeti nekoliko postotaka aktivne komponente da se dobije maksimalno katalitičko djelovanje. Vrlo dobra aktivnost na nosačima koji nemaju jako veliku površinu postiže se već s oko 1% aktivne tvari.

Nosači s vlaknastom strukturom posebna su podskupina nosača s malom specifičnom površinom.

Veličina i oblik čestica

Većina komercijalnih nosača, primjerice aktivni ugljen, Al_2O_3 i dr., dolaze na tržište u različitim veličinama čestica, a svakoj veličini je pridružena serija različitih specifičnih površina i raspodjela veličine pora.

Nosač može biti u obliku kuglica, tableta, prstena, granula, praha i sl. Mogućnost oblikovanja ovisi o strukturi nosača.

Izbor vrste i oblika nosača ovisi o prirodi reakcijskog sustava. U kapljevitoj fazi najčešće se za diskontinuirane procese koriste praškasti nosači, a za kontinuirane procese kao i za procese u plinskoj fazi koriste se tablete ili granule. O veličini i obliku čestica ovisi difuzija u pore i pad tlaka kroz sloj katalizatora.

Toplinska postojanost

Od nosača se traži da ima dovoljno veliki toplinski kapacitet i toplinsku vodljivost kako bi se osigurao brzi prijelaz topline i onemogućilo sinteriranje nosača i aktivne tvari u jako egzotermnim reakcijama. To povećava vijek trajanja katalizatora izloženih višim procesnim temperaturama i utječe na mogućnost višekratne reaktivacije katalizatora.

Mehanička postojanost

Mehanička svojstva nosača, jednako kao i mogućnost njihova oblikovanja, ovise o njihovoj strukturi. Najvažnije mehaničko svojstvo nosača je čvrstoća i postojanost na abraziju. O čvrstoći te također i o gustoći ovisi u kojoj će se mjeri katalizator mrviti tijekom rukovanja i uporabe.

Gustoća

Gustoća je naročito važno svojstvo nosača koji se upotrebljavaju za katalizatore u fluidnom sloju. Također, o gustoći nosača ovisi potrebna masa katalizatora po jedinici volumena reaktora. Naprijed je rečeno da o njoj ovisi u kojoj će se mjeri katalizator mrviti tijekom rukovanja i uporabe.

Separabilnost

Kod heterogenih katalizatora separabilnost predstavlja lakoću filtracije odnosno izdvajanja praškastog katalizatora iz smjese nakon reakcije.

Pored fizičkih, nosači moraju imati i zadovoljavajuća *kemijska svojstva*. Naime, reakcijski uvjeti mogu ograničavati izbor nosača. On mora biti kemijski stabilan u procesnim uvjetima te ne smije reagirati s otapalom ili reaktantima.

Iznimno, međudjelovanje nosača i aktivne komponente može rezultirati većom selektivnošću ili bifunkcionalnošću katalizatora.

Najznačajniji nosači i njihova primjena pokazani su u tablici 6.6.

Tablica 6.6. Najznačajniji nosači i njihova primjena

Nosač	Specifična površina/ m^2g^{-1}	Primjena
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160-250	reakcije kreiranja,
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5-10	selektivno hidrogeniranje acetilena, selektivna oksidacija,
SiO_2	200-800	polimerizacije, hidrogeniranja,
Alumosilikati	180-1600	oksidacije, reakcije kreiranja, dehidriranja, izomerizacije
Aktivni ugljen	600-1800	selektivno hidrogeniranje u proizvodnji finih kemikalija
TiO_2	40-200	selektivna oksidacija <i>o</i> -ksilena do ftalnog anhidrida
Kordierit (monolit)	0,5-2	pročišćavanje ispušnih plinova

Nosačima se, nadalje, može podešavati aktivnost katalizatora. Prevelika aktivnost rezultira previše brzim reakcijama i kratkim reakcijskim vremenom. Oni mogu utjecati i na selektivnost katalizatora, tj. postizanje maksimalnog dosega reakcije, eliminiranje nusprodukata i smanjenje troškova pročišćavanja proizvoda. Mogu se obnavljati, što pomaže da se zadrži niska cijena katalitičkog procesa.

6.3. Promotori

Promotori su tvari koje poboljšavaju aktivnost, stabilnost ili selektivnost aktivne komponente. Najčešće nisu katalitički aktivni. Dodaju se aktivnim komponentama katalizatora u malim količinama, često ispod 1%, obično 1-2%, a najviše do 10%. Katalizator može sadržavati jedan ili više promotora.

S obzirom na mehanizam djelovanja promotori se mogu podijeliti u više skupina:

- strukturni promotori
- elektronski promotori
- teksturni promotori
- promotori koji sprječavaju deaktivaciju katalizatora.

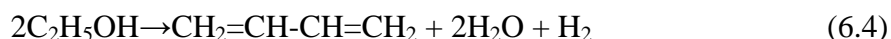
Strukturni promotori

Strukturni promotori povećavaju selektivnost katalizatora. Oni inhibiraju katalitičke centre na kojima bi se odvijala neželjena reakcija. Tipičan primjer su aluminijev (III) oksid i kalijev oksid u željezovom katalizatoru za sintezu amonijaka. Taj katalizator dobije se oksidativnim taljenjem željeza i željeznog oksida u prisutnosti malih količina promotora, kalijeva i aluminijeva oksida. Dugo se mislilo da Al_2O_3 sprječava sinteriranje katalizatora, ali danas postoje dokazi da promotor favorizira stvaranje plohe (111) u kristalnoj rešetki Fe-katalizatora.

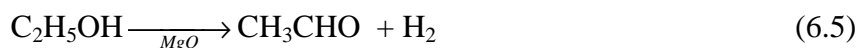
Promotori mogu djelovati i na aktivnost katalizatora na način da stabiliziraju površinske, katalitički aktivne, atome u određenom valentnom stanju.

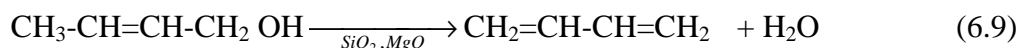
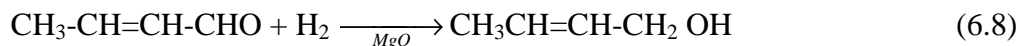
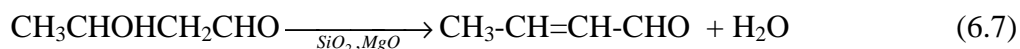
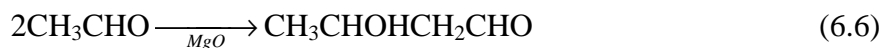
Strukturni promotori mogu povećavati aktivnost katalizatora ubrzavanjem jednog od stupnjeva globalne reakcije. Primjerice, silicijev oksid, promotor u katalizatoru magnezijevom oksidu, u reakciji dobivanja butadiena iz etanola katalizira dehidratacijske stupnjeve reakcije.

Globalna reakcija:



odvija se kroz više stupnjeva. MgO katalizira dehidrogeniranje etanola i aldolizaciju, dok $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ djeluju dehidratizirajuće prema sljedećim reakcijama:





Elektronski promotori

Elektronski promotori modificiraju broj elektrona ili elektronskih praznina u katalizatorima poluvodičkog tipa. To se postiže ugradnjom atoma promotora u kristalnu rešetku aktivne komponente ili stvaranjem defekata kristalne rešetke. Primjerice, jako elektropozitivni K ili K₂O promotori su niza katalitičkih reakcija, među kojima se ističu hidrogeniranje CO i sinteza amonijaka. K₂O donira elektrone metalu aktivne komponente i time olakšava disocijaciju H₂ ili N₂ i povećava brzinu njihove kemisorpcije.

Promotori teksture

Teksturni promotori povećavaju otpornost aktivne komponente prema sinteriranju te obično istodobno povećavaju i specifičnu površinu katalizatora, jer su ta dva svojstva međusobno usko povezana. Stabiliziranje strukture ostvaruje se povećanjem tališta aktivne komponente ili ometanjem neželjene prekrystalizacije.

Promotori koji sprečavaju deaktivaciju katalizatora

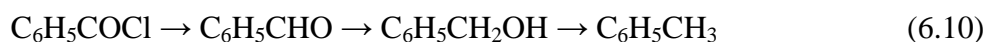
Promotori sprječavaju deaktivaciju tako djeluju kao inhibitori za neželjene, sporedne reakcije, kao što je primjerice koksiranje. Poznato je da koksiranje katalizatora nastaje zbog kreiranja ugljikovodika na Brønstedovim kiselim centrima nakon kojega slijedi kiselinom katalizirana polimerizacija kreiranih ugljikovodika i nastajanje (CH_x)_n lanaca koji prekrivaju površinu i blokiraju pore katalizatora, dehidrogeniraju se do ugljika te umanjuju selektivnost. Naslage koksa na površini katalizatora uklanjaju se spaljivanjem, što može rezultirati smanjenjem aktivnosti katalizatora zbog sinteriranja. Bazni promotori, prvenstveno spojevi alkalijskih metala, neutraliziraju kisele centre na površini katalizatora i umanjuju sposobnost koksiranja.

Promotori mogu također utjecati i na poroznost katalizatora.

Tako primjerice titanov (IV) oksid u katalizatorima od vanadijeva (V) oksida ispunjava vrlo fine pore i time ometa pretjeranu oksidaciju naftalena (potiče selektivnost trećeg tipa).

6.4. Moderatori

Moderatori su tvari koje spadaju u skupinu katalitičkih otrova, ali se koriste za korisno trovanje, tj. za bolju selektivnost. Primjerice, bolja selektivnost trećeg tipa može se postići uvođenjem u reakcijski sustav malih količina otrova koji usporavaju ili sprječavaju prijelaz željenog produkta (koji je u stvari međuprodukt) u nepoželjni konačni produkt reakcije. Tako npr. katalizator nikal, za neke reakcije hidrogeniranja, postaje dovoljno selektivan tek u prisutnosti tragova otrova. Jedan od primjera učinka moderatora je i hidrogeniranje benzoilklorida do toluena, na Pd katalizatoru (već spomenuto u poglavlju 5.9.1.1.):



Ako se katalizator djelomično otruje moderatorom, dobiva se kao konačni proizvod benzaldehid, a ne toluen. Prinos na benzaldehidu je optimalan uz određenu količinu otrova. Ako je ta količina veća ili manja, prinos je manji.

6.5. Inhibitori

Djelovanje suprotno je djelovanju promotora. Inhibitorima se nazivaju tvari koje se dodaju nekim sustavima da bi se spriječila oksidacija, polimerizacija ili neka druga nepoželjna reakcija. Zadatak im je da sprječavaju neželjeno djelovanje tragova tvari koje se nalaze u sustavu, ili koje nastaju tijekom skladištenja i transporta. Najčešće, inhibitori stabiliziraju slobodne radikale koji u sistemu nastaju, i tako prekidaju nepoželjne reakcije. Pri ovakvom djelovanju inhibitori se mijenjaju pa se vremenom troše.

6.6. Aktivatori

Aktivatori imaju zadatak uglavnom jednak kao i promotori, a to je povećavanje katalitičke aktivnosti ili sprječavanje deaktivacije katalizatora. Oni nisu komponente katalizatora nego

se uvode u reakcijski sustav. Kao aktivatori upotrebljavaju se jeftine tvari i to vodena para, zrak ili vodik. Prema načinu djelovanja razlikuje se nekoliko tipova aktivatora:

Razrjeđivala reakcijske smjese najčešći su tip aktivatora. Upotrebljavaju se za:

- smanjivanje koncentracije sudionika u reakciji, kad to poboljšava doseg reakcije. Primjerice, dehidrogeniranje butena u butadien izvodi se u prisutnosti velikih količina vodene pare.
- reguliranje temperature reakcije, pri čemu razrjeđivala donose ili odnose toplinu reakcije kod adijabatski provođenog procesa.
- uklanjanje ili sprječavanje nastajanja naslage koksa na katalizatoru. Tako se npr. pri procesu reformiranja benzina sirovina miješa s vodikom. Koksiranje katalizatora pri dehidrogeniranju butena sprječava se već spomenutim uvođenjem vodene pare u reakcijski sustav.

Poboljšavala aktivnosti katalizatora; tipičan primjer njihova djelovanja je sprječavanje deaktivacije katalizatora, fosforne kiseline na nosaču, zbog hlapljenja vode. Gubitak vode nadoknađuje se vodom odnosno vodenom parom iz reakcijske smjese, u kojoj se, naravno, treba održavati potrebna koncentracija vode.

Povećavala selektivnosti djeluju tako da truju katalitičke centre na kojima se odvijaju neželjene reakcije. Ti aktivatori su po funkciji inhibitori. Primjerice, u reakciji dehidrogeniranja metanola u metanal, dodatkom vodene pare sprječava se raspad metanola i metanala na ugljikov monoksid i vodik.

7. KARAKTERIZACIJA HETEROGENIH KATALIZATORA

Poznavanje fizičkih, mehaničkih i kemijskih značajki strukture katalizatora neophodno je za definiranje ovisnosti između strukture katalizatora i njegove aktivnosti, selektivnosti i trajnosti. Ispitivanja fizičkih svojstava: veličine i raspodjele veličine pora, volumena pora, ukupne specifične površine katalizatora i koeficijenta difuzije tvari u zrno katalizatora danas su rutinske metode u proizvodnji i uporabi industrijskih katalizatora. Ispitivanje mehaničkih značajki, poput čvrstoće i otpornosti na abraziju, također su rutinske metode. Nasuprot tomu, kemijska karakterizacija katalizatora i mikrostrukturna ispitivanja, posebice površine katalizatora, obavljaju se u istraživačkim laboratorijima uglavnom izvan industrijskih pogona.

7.1. Određivanje fizičkih svojstava katalizatora

7.1.1. Određivanje volumena i veličine pora

Najjednostavniji način određivanja ukupnog volumena pora je kuhanje uzorka katalizatora poznate mase 10...30 minuta u nekoj kapljevinu kako bi se istisnuo zrak, a pore ispunile kapljevinom. Upotrebljavaju se kapljevine malih molekulskih masa (voda ili neki ugljikovodici), koje mogu ispuniti i pore malih promjera. Mjeri se volumen kapljevine koja je istisnula zrak iz pora. Metodom se može odrediti ukupni volumen pora promjera 1...150 nm. Nedostatak metode je u nemogućnosti uklanjanja zraka iz svih pora katalizatora (pa se sve pore ne ispune kapljevinom) kao i uklanjanje kapljevine iz većih pora pri sušenju vanjskog dijela zrna.

Puno točnija metoda određivanja volumena pora je metoda helij-živa. Izmjeri se volumen helija kojeg uzorka katalizatora poznate mase, a zatim se helij zamjeni živom pa se mjeri volumen žive koju istisne isti uzorak katalizatora. Budući da živa ne ulazi u pore nego vlaži vanjsku površinu, razlika između istisnutog volumena helija i žive daje volumen pora. Volumen helija koji je istisnut ujedno predstavlja volumen zauzet čvrstom tvari, pa se dijeljenjem tog volumena s masom uzorka dobije gustoća čvrste faze tj. *stvarna gustoća katalizatora*, ρ_s . Iz dobivenih podataka moguće je također izračunati *poroznost katalizatora*, ε prema izrazu:

$$\varepsilon = \frac{m_K V_p}{m_K V_p + m_K (1/\rho_s + 1)} = \frac{V_p \rho_s}{V_p \rho_s + 1} \quad (7.1)$$

gdje je m_K masa katalizatora, V_p volumen pora po gramu katalizatora, ρ_s stvarna gustoća katalizatora.

Srednji polumjer pora može se, prema Wheeleru, izračunati ako je poznata specifična površina katalizatora, S_s , te volumen pora, V_p . Naime, ako se pretpostavi da su pore cilindrične i da imaju jednak polumjer r_p i duljinu l slijedi:

$$m_K S_s = (2 r_p \pi l) n \quad (7.2)$$

$$m_K V_p = (r_p^2 \pi l) n \quad (7.3)$$

gdje je n broj pora u hipotetskom uzorku. Dijeljenjem tih dviju jednačbi dobije se izraz iz kojeg se može odrediti srednji polumjer pora:

$$\bar{r}_p = 2V_p / S_s \quad (7.4)$$

Iako je ovaj izraz izveden temeljem jako pojednostavljenog modela pora, izračunat srednji polumjer pora dobro se slaže s rezultatima drugih mjerenja.

7.1.2. Određivanje raspodjele veličine pora

Obzirom na veličinu pora razlikujemo:

- mikropore, pore polumjera < 1 nm
- mezopore, pore polumjera 1-25 nm
- makropore, pore polumjera > 25 nm

Najčešća metoda određivanja raspodjele veličine pora u čvrstim tvarima je porozimetrija. Uređaj za ispitivanje naziva se porozimetar. Metoda se sastoji u utiskivanju, pod sve većim tlakom, određene tvari u pore različitih veličina. Tlak potreban da bi tvar ušla u neku poru obrnuto je razmjernan polumjeru pore. Iz primijenjenog tlaka može se izračunati polumjer pora koje se pune, a iz volumena utisnute tvari volumen pora.

Obzirom na veličinu pora koje želimo odrediti, razlikujemo porozimetriju živom i porozimetriju plinom. Njihovim kombiniranjem može se dobiti cjelovita slika o raspodjeli mikro, mezo i makro pora.

Porozimetrija živom

Tvar koja se utiskuje u pore je živa. Metodom se mogu određivati mezopore i makropore.

Mjerenje se temelji na zakonitosti da je sila koja priječi živi ulaz u poru polumjera r_p :

$$F = -2r_p \pi \gamma \cos \alpha \quad (7.5)$$

a sila koja tiska živu u pore:

$$F = \pi r_p^2 p \quad (7.6)$$

Ako se ove dvije suprotne sile izjednače dobije se jednadžba za izračunavanje volumena pora:

$$r_p = 2 \cos \alpha \gamma / p \quad (7.7)$$

gdje je p tlak, γ napetost površine žive, α kontaktni kut močenja između žive i stjenke pore, r_p polumjer cilindričnih (valjkastih) pora.

Kontaktni kut sa živom donekle varira od materijala do materijala i kreće se od 135° do 150° . Uzimajući da je površinska napetost žive 484 mN m^{-1} te da je prosječna vrijednost kuta močenja 141° izraz se reducira na:

$$r_p = 750 / p \text{ (mm)} \quad (7.8)$$

Tlak od 0,1...200 MPa omogućava određivanje pora reda veličine 7500 do 3,75... nm. Što su pore manje potreban je veći tlak. Primjerice, iz jednadžbe proizlazi da je za punjenje pora radijusa 10^{-6} mm (1 nm) potreban tlak od 750 MPa, dok je za punjenje pora radijusa 1000 nm potreban tlak od 750 000 Pa.

Budući da pore nisu potpuno cilindrične, stvarna veličina i raspodjela pora može znatno odstupati od izračunate, što se može odrediti elektronskom mikroskopijom.

Određivanje makro- i mezo-pora važno je za karakterizaciju industrijskih katalizatora različitih oblika, u kojima difuzijski procesi imaju važan utjecaj. Raspodjela tih pora bitno utječe na broj pretvorbe (TON broj) i trajnost industrijskih katalizatora, a izravno ovisi o uvjetima proizvodnje katalizatora.

Porozimetrija plinom

Za utiskivanje žive u mikro pore trebalo bi primijeniti vrlo visoke tlakove. Zato se raspodjela mikro-pora određuje mjerenjem adsorpcije plina (obično dušika) pri relativno niskim tlakovima. Osim što se adsorbiraju, molekule plina se u malim porama i kondenziraju. Što je pora manja plin će se u njoj više kondenzirati. Stoga se metoda za određivanje raspodjele mikropora temelji na ovisnosti kapilarne kondenzacije o promjeru pora u kojima se događa kondenzacija pri primjenjenom tlaku. Određuje se volumen adsorbiranog, a zatim i desorbiranog plina (adsorpcijska i desorpcijska izoterma). Tako je moguće napraviti razliku između stvarne adsorpcije i kapilarne kondenzacije. Razlika između volumena adsorbiranog i desorbiranog plina daje volumen plina kondenziranog u porama. Kapilarna kondenzacija definirana je Kelvinovom jednačinom:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V}{RT} \frac{2\gamma \cos \alpha}{r_p} \quad (7.9)$$

gdje je V molarni volumen adsorbata, γ napetost površine adsorbata, α kontaktni kut adsorbat/katalizator, r_p polumjer cilindričnih pora, p/p_0 radni tlak / tlak zasićenja.

Budući da se želi samo fizička adsorpcija radna temperatura je blizu vrelišta radnog plina (npr. vrelište dušika je $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$)

7.1.3. Određivanje ukupne površine katalizatora

Ukupna površina katalizatora uključuje vanjsku površinu čestica i unutarnju površinu pora. Obično je unutarnja površina za nekoliko redova veličine veća od vanjske.

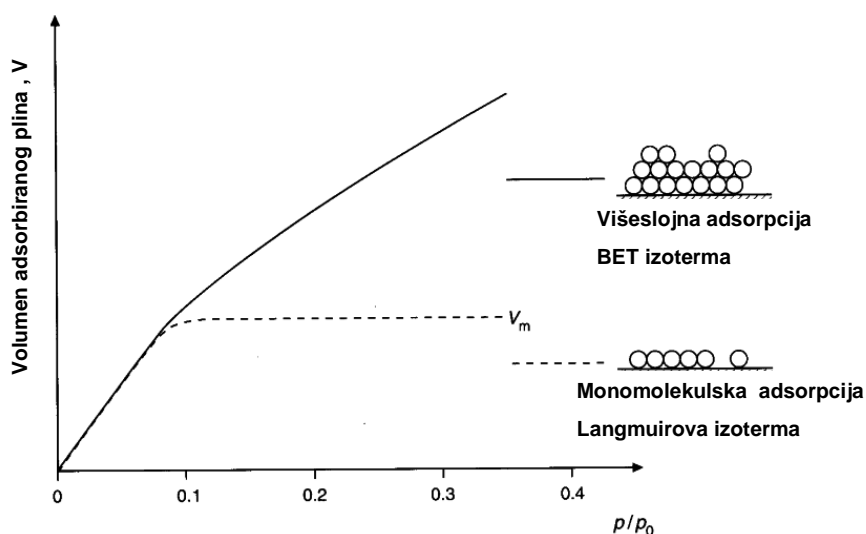
Za određivanje površine katalizatora primjenjuju se optičke, sedimentacijske i granulometrijske metode te metode elektronske i renege difrakcije. Međutim, najveću važnost imaju adsorpcijske metode, pri čemu se mjeri fizisorpcija plina iz konstantnog volumena plina (statička, gravimetrijska ili volumetrijska metoda) ili fizisorpcija iz struje plina koji struji iznad uzorka (dinamička metoda plinskom kromatografijom).

Adsorpcijske metode

Određivanje ukupne površine katalizatora *volumetrijskom adsorpcijskom metodom* sastoji se u sukcesivnom povećavanju tlaka nekog plina pri konstantnoj temperaturi, a nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja, mjerenju volumena plina adsorbiranog na površini

katalizatora (najčešće izraženog u odnosu na masu katalizatora). Prethodno se, zagrijavanjem uzorka pri tlaku od 0,13 do 0,013 Pa, trebaju iz njega desorbirati svi ranije fizesorbirani plinovi i pare. Radni tlak se mijenja od oko 1000 do 101 325 Pa. Budući da se plin treba adsorbirati samo fizikalno, radna temperatura mora biti blizu temperature vrelišta plina (npr. vrelište dušika je $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ i argona $-185,7\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Dobije se adsorpcijska izoterma, tj. ovisnost adsorbiranog volumena plina o relativnom tlaku p/p_0 . Tipične fizesorpcijske izoterme pokazane su na slici 7.1.



Slika 7.1. Tipične fizesorpcijske izoterme

Pri niskim tlakovima, tj. pri p/p_0 nižim od 0,1, nastaje adsorpcija monomolekulskog sloja, koja se opisuje Langmuirovom jednadžbom:

$$\frac{V}{V_M} = \frac{K \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left[1 + K \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (7.10)$$

gdje je V volumen plina adsorbiranog pri relativnom tlaku p/p_0 , V_M volumen plina koji je potreban za izgradnju monomolekulskog sloja, K ravnotežna konstanta adsorpcije.

Pri tlaku, p/p_0 većem od 0,1 nastaje višeslojna adsorpcija. Ovaj adsorpcijski proces opisuje teorijski model Brunauera, Emmetta i Tellera, formuliran poznatom BET jednadžbom:

$$\frac{V}{V_M} = \frac{Cp}{[p - p_0][1 + (C - 1)p / p_0]} \quad (7.11)$$

gdje je C konstanta koja uključuje toplinu adsorpcije i kondenzacije i konstanta je za određenu skupinu spojeva (npr. okside, metale) i ima vrijednost veću od 100. BET jednačba vrijedi do $p/p_o = 0,3$. Pri većim tlakovima započinje kapilarna kondenzacija, u početku u najmanjim porama i na kraju u mezoporama, kada je $p/p_o \approx 1$.

Ukupna površina (najčešće izražena kao specifična površina, m^2/g) katalizatora ili nosača određuje se BET metodom. Odredi se volumen plina (uobičajeno N_2) potrebnog za nastajanje monomolekulskog sloja (V_M), iz kojeg se zatim izračuna ukupna površina. V_M se određuje iz linearnog oblika jednačbe (7.11), koji predstavlja jednačbu pravca:

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{(C - 1)}{V_M C} (p / p_o) \quad (7.12)$$

V_M se određuje iz odsjeka na ordinati:

$$b = \frac{1}{V_M C} \quad (7.13)$$

i nagiba pravca:

$$a = \frac{(C - 1)}{V_M C} \quad (7.14)$$

Rješavanjem ovih dviju jednačbi dobije se:

$$V_M = \frac{1}{b + a} \quad (7.15)$$

Ukupna površina poroznog materijala odredi se zatim iz ovisnosti:

$$S_s = \frac{V_M N_o \alpha}{22400} \quad (7.16)$$

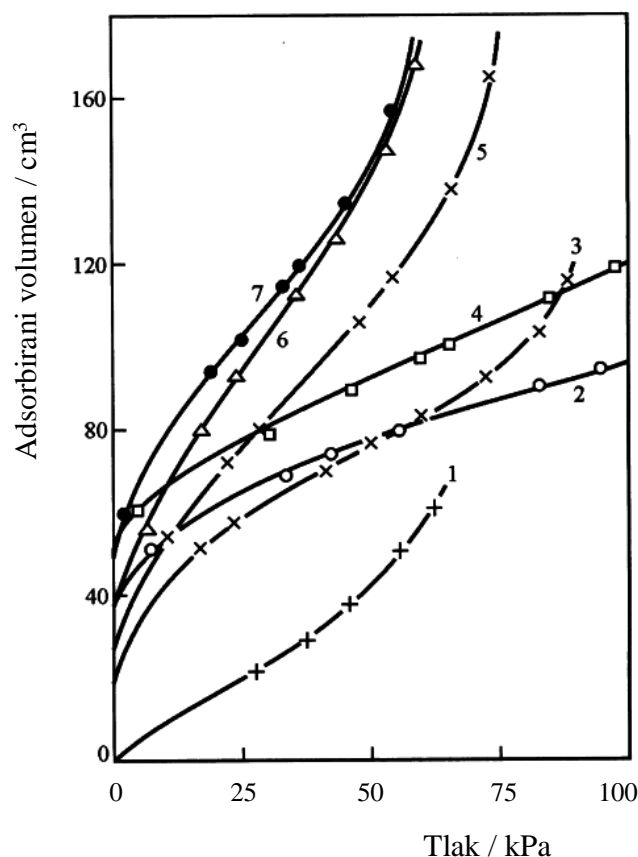
gdje je N_o Avogadrov broj ($6,02 \times 10^{23}$ molekula) pa $V_M N_o$ predstavlja broj adsorbiranih molekula, α je veličina površine koju prekriva jedna molekula, koja prema Emmettu i Brunaueru iznosi:

$$\alpha = 1.09 \left(\frac{M}{N_o \rho} \right)^{2/3} \quad (7.17)$$

gdje su M i ρ molekulna masa i gustoća adsorbata pri temperaturi eksperimenta u kapljevitom stanju, $(M/N_o\rho)$ volumen jedne adsorbirane molekule.

BET dijagrami fizisorpcije (adsorpcijske izoterme) različitih plinova na silikagelu pokazani su na slici 7.2. Izoterme su S oblika, iz čega se može zaključiti da se radi o višeslojnoj adsorpciji.

Iz razlike ukupne površine katalizatora određene BET metodom i površine katalizatora izmjerene živinom porozimetrijom može se odrediti udjel mikropora u materijalu (tipični materijali s mikroporama su zeoliti i aktivni ugljen). Zbog kapilarne kondenzacije plina u mikroporama, rezultati određivanja površine BET metodom mogu biti pogrešni.



Slika 7.2. BET dijagrami fizisorpcije različitih plinova na silikagelu

- 1: n-C₄H₁₀ pri 0°C, 2: N₂ pri -183°C, 3: CO₂ pri -78°C, 4: CO pri -183°C,
5: Ar pri -183°C, 6: O₂ pri -183°C, 7: N₂ pri -195,8°C

Određivanje ukupne površine katalizatora *gravimetrijskom adsorpcijskom metodom* sastoji se u mjerenju promjene mase uzorka, uzrokovane adsorpcijom plina pri sukcesivnom povećanju tlaka. Postupak mjerenja je puno jednostavniji nego kod BET-metode, a dobiveni rezultati lakše se interpretiraju nego kod volumetrijskih metoda. Donja granica površine pri kojoj se može postići zadovoljavajuća ponovljivost je $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Ukupna (specifična) površina katalizatora može se odrediti i *dinamičkom, plinsko-kromatografskom metodom*. Uzorak katalizatora je punilo kromatografske kolone (stacionarna faza), a pokretna faza je smjesa pogodnog adsorbata određenog parcijalnog tlaka i nekog inertnog plina. Za vrijeme mjerenja, smjesa plinova se propušta preko uzorka koji je pri temperaturi kondenzacije adsorbata ili nižoj, pri čemu dolazi do fizičke adsorpcije. Uspoređivanjem kromatograma prije i poslije adsorpcije može se dobiti podatak o površini katalizatora. Ova metoda po točnosti ne zaostaje za statičkim metodama, a donja granica površine koja se može odrediti je $0,01\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Određivanje aktivne površine

Za katalitičku aktivnost katalizatora mjerodavna je njezina aktivna površina, koja se može bitno razlikovati od ukupne površine. Naime, aktivni centri predstavljaju samo (manji ili veći) dio ukupne površine, posebno kod katalizatora na nosaču. Drugi razlog zbog kojeg se ne može očekivati linearna ovisnost između veličine površine i katalitičke aktivnosti je taj što su vrlo uske i dugačke kapilare teško pristupačne. Primjerice, specifična površina Ni/SiO₂ katalizatora, određena BET-metodom, iznosi $205\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, a aktivna površina Ni određena preko adsorpcije CO samo $40\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Katalitički aktivna površina katalizatora određuje se kemisorpcijom određenih plinova, primjerice H₂, O₂ (disocijativna kemisorpcija) te CO i NO za određivanje površine metala (Pt ili Pd) dispergiranog na nosaču, ili NH₃ za titraciju kiselih centara, i to obično pri sobnoj ili višim temperaturama. Izbor plina ovisi o vrsti aktivne komponente. Uređaj za ispitivanje je sorptometar, a metoda se često naziva *metoda titracije površine*.

Primjerice, metoda titracije površine za određivanje aktivne površine Pt i Pd na nosaču temelji se na disocijativnoj kemisorpciji H₂ ili O₂, dakle disocijaciji H₂ ili O₂ te kemisorpciji disociranih atoma na aktivnim centrima katalizatora. Volumen adsorbiranog plina daje aktivnu površinu katalizatora. Iz stehiometrijske količine adsorbata adsorbiranog na katalizatoru izračuna se broj aktivnih centara katalizatora, a zatim stupanj disperzije:

Stupanj disperzije = broj aktivnih centara po 1 gramu katalizatora.

Poznavanjem stupnja disperzije moguće su usporedbe katalitičke aktivnosti na temelju brzine reakcije po jedinici aktivne površine.

7.1.4. Određivanje topline kemisorpcije

Toplina kemisorpcije određuje se izravno u kalorimetru, a izražava se u kJ po molu adsorbata. Određuje se *integralna toplota adsorpcije* ili *diferencijalna toplota adsorpcije*, tj. toplota adsorpcije za određeni stupanj zauzetosti površine.

Diferencijalna toplota adsorpcije određuje se tako da se u kalorimetar sukcesivno uvode vrlo male količine plina i očitava se promjena temperature nastala zbog adsorpcije te male količine plina. Budući da se diferencijalna toplota kemisorpcije mijenja sa stupnjem zauzetosti površine, potrebno je uz svaku vrijednost diferencijalne topline kemisorpcije navesti i stupanj zauzetosti površine, (θ) pri kojoj je izmjerena toplota kemisorpcije.

7.2. Određivanje kemijskih svojstava katalizatora

Od kemijskih svojstava najvažniji su kemijski sastav katalizatora i kemijska karakterizacija aktivne površine koja uključuje strukturu i raspodjelu aktivnih centara [aktivni centri mogu biti raspoređeni na površini, energijski i geometrijski jednoliko (homogena površina) ili različito (heterogena površina)], oksidacijsko stanje te okruženje svake komponente katalitičkog sustava. Nadalje, bitna kemijska svojstva su međudjelovanja aktivnih komponenata, kao i međudjelovanja aktivnih komponenata i nositelja.

7.3. Određivanje mehaničkih značajki katalizatora

Osnovne mehaničke značajke katalizatora su mala čvrstoća i velika krhkost (djelovanjem sile se drobi). Ispitni uzorci katalizatora su, zbog velike specifične površine i poroznosti, nehomogeni, pa se rezultati ispitivanja čvrstoće katalizatora jako rasipaju, rasipanje je od 20 pa i do 50%.

U uporabi, zrno katalizatora treba podnijeti četiri različite vrste opterećenja:

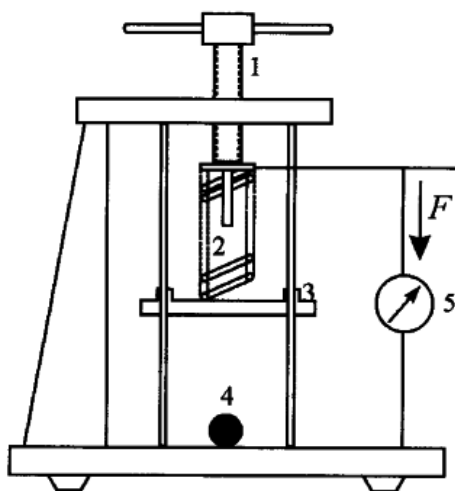
- mora biti dovoljno čvrsto da izdrži abraziju tijekom transporta
- mora izdržati udarce prilikom punjenja reaktora, u kojeg može padati s visine od 1 do 2 metra na gomilu već ubačenog katalizatora

- mora imati dovoljnu unutrašnju čvrstoću kako kemijske (redukcija, oksidacija, sulfidiranje itd.) i toplinske promjene ne bi dovele do njegovog drobljenja
- mora podnijeti opterećenje u reaktoru zbog težine katalitičkog sloja iznad njega te pokretanja uzrokovano toplinskom ekspanzijom i kontrakcijom katalitičkog sloja i samog reaktora.

Ispitivanja čvrstoće katalizatora uključuju:

- otpornost na statička naprezanja
- otpornost na dinamička naprezanja
- otpornost na abraziju.

Otpornost na statička naprezanja (statička čvrstoća) definira se kao otpornost zrna katalizatora na sporo djelovanje sile. Kako sila u reaktoru djeluje sporo, jednoliko i u određenom vremenu, tako i metoda ispitivanja mora zadovoljiti taj zahtjev. Mora omogućiti mjerenje čvrstoće zrna različitih oblika, koji se rabe u praksi. Ispitivanje se obavlja pritiskom silom, koja je najbliža uvjetima opterećenja katalizatora u reaktoru tijekom tehnološkog procesa. Shema uređaja za određivanje pritisne čvrstoće katalizatora prikazana je na slici 7.3. Okretanjem vretena (1) sabija se opruga (2) koja pritišće nosač (3), a ovaj zrna katalizatora (4). Izmjenom opruga različite elastičnosti i sile postiže se različito opterećenje zrna katalizatora.

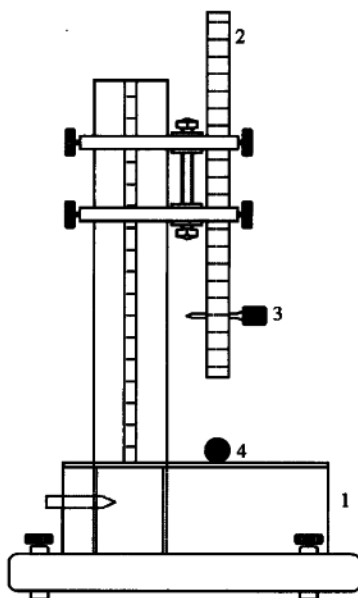


Slika 7.3. Shema uređaja za određivanje pritisne čvrstoće katalizatora;

1-vreteno, 2-opruga, 3-nosač, 4-katalizator, 5-katetometar

Baždarenjem se odredi ovisnost sile opruge o njenom sabijanju, a zatim se mjeri iznos sabijanja opruge pri kojem se zrno katalizatora zdrobi. Iz baždarnog dijagrama odredi se odgovarajuća vrijednost upotrijebljene sile.

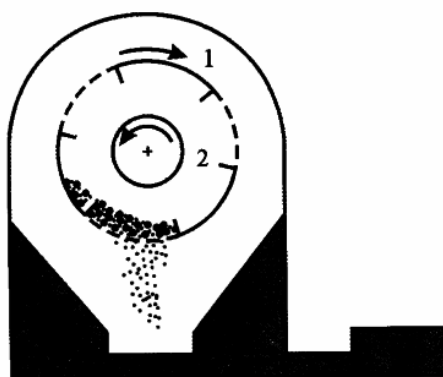
Otpornost na dinamička naprezanja (dinamička čvrstoća) definira se kao otpornost zrna katalizatora na brzo djelovanje sile. Važna je pri uporabi katalizatora u reaktorima s pokretnim slojem katalizatora, kod transporta katalizatora, punjenja reaktora i sl. Ispituje se otpornost katalizatora na udar, tj. udarna čvrstoća, u uređaju prikazanom na slici 7.4. Na katalizator (4), smješten na postolje (1) pušta se uteg kroz šuplju cijev (2). Na vanjskoj površini cijevi nalaze se otvori u koje se stavlja klip (3), tako da uteg može padati na zrno katalizatora s različitih visina. Utezi su glatko izbrušeni cilindri, izrađeni od nehrđajućeg čelika, čija se masa kreće od 0,5 do 100 g i mogu padati s visina od 1 do 125 cm brzinom od 40 do 500 cm s⁻¹. Odabirom željene visine s koje će uteg pasti i odgovarajuće mase utega može se dobiti širok raspon udarnih energija. Udarne čvrstoće se izražava postotkom nerazbijenih zrna katalizatora kod određene udarne energije. Kao standard pri uspoređivanju udarne čvrstoće katalizatora rabe se vrijednosti udarnih energija kod kojih ostaje nerazbijeno 50 % od ukupnog broja ispitivanih zrna. Odabranom masom utega i padom s određene visine, razbija se 10-15 zrna katalizatora, a zatim se mijenja visina s kojeg uteg pada.



Slika 7.4. Shema uređaja za određivanje udarne čvrstoće katalizatora:

1-postolje, 2-cijev, 3-klip, 4-katalizator

Otpornost na abraziju važno je svojstvo pri uporabi katalizatora u reaktorima s pokretnim i fluidiziranim slojem katalizatora. Pod abrazijom katalizatora podrazumijeva se odvajanje sitnih čestica s površine zrna, koje poprima sve više kuglasti oblik smanjujući svoju veličinu. Uređaji za ispitivanje su različite vrste mlinova ili sličnih aparatura. Na slici 7.5 pokazan je uređaj koji se sastoji od dva bubnja koji se okreću u suprotnim smjerovima različitim brzinama. Katalizator se stavi u prostor između bubnjeva, bubnjevi se stave u pokret uz odabranu brzinu okretanja te se poslije određenog vremena odredi abrazija katalizatora. Ocjena abrazije je promjena granulometrijskog sastava katalizatora s vremenom.



Slika 7.5 Shema uređaja za određivanje otpornosti katalizatora na abraziju; 1-vanjski bubanj, 2-unutarnji bubanj

8. POSTUPCI PROIZVODNJE HETEROGENIH KATALIZATORA

Proizvodnja heterogenih katalizatora odvija se kroz više fizičkih i kemijskih stupnjeva. Proizvode se pod strogo definiranim i pažljivo kontroliranim uvjetima. Uvjeti svakog pojedinačnog stupnja bitno utječu na svojstva katalizatora. Budući da tragovi nečistoća mogu utjecati na djelotvornost katalizatora, potrebna je stroga specifikacija kakvoće polaznog materijala. Danas je, još uvijek, uspješna proizvodnja katalizatora više umijeće nego znanost pa se katalizatori proizvode u specijaliziranim pogonima ili uz stroge licencije.

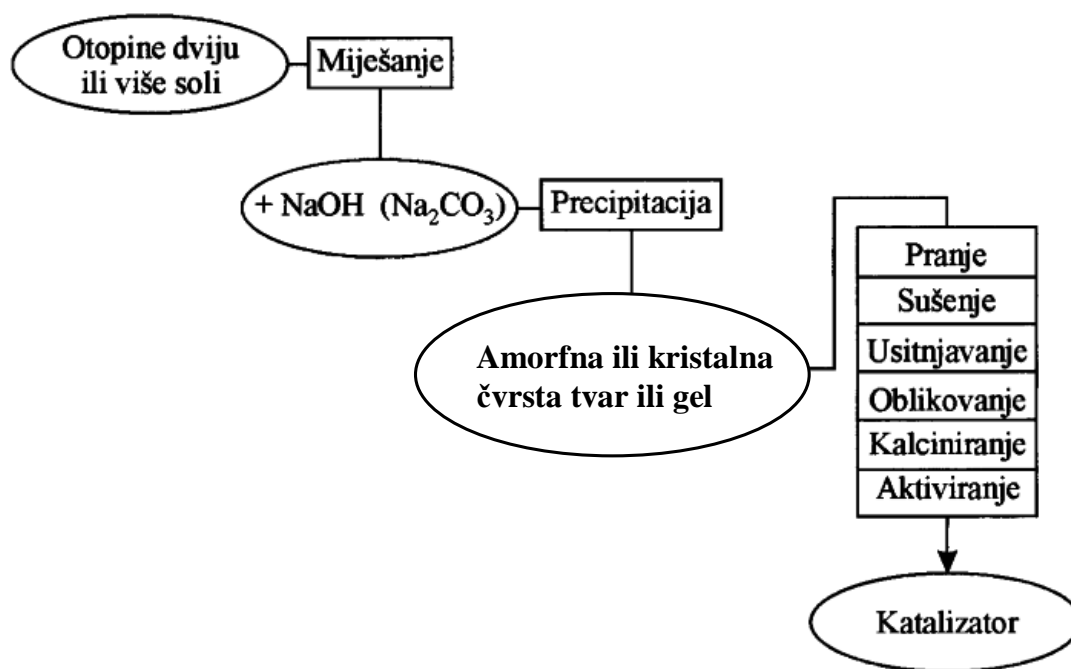
Obzirom na strukturu i način proizvodnje katalizatori se dijele u četiri skupine:

- Precipitirani katalizatori (eng. bulk catalysts)
- Impregnirani katalizatori
- Kosturni (skeletni) katalizatori (katalizatori dobiveni legiranjem i izluživanjem)
- Katalizatori s aktivnom ovojnicom (eng. shell catalysts)

8.1. Precipitirani katalizatori

Precipitirani katalizatori uglavnom se proizvode kad je aktivna komponenta jeftina. Dobili su naziv po osnovnom postupku njihove proizvodnje tj. precipitaciji. Precipitacijom se uglavnom proizvode oksidni katalizatori. To je također, metoda proizvodnje čistog materijala nosača. Shema proizvodnja precipitiranog katalizatora pokazana je na slici 8.1. Prvi korak je miješanje vodenih otopina dviju ili više komponenti te njihova koprecipitacija kao hidroksida ili karbonata. Precipitati se mogu dobiti u amorfnom ili kristalnom stanju ili kao gelovi, različitih veličina čestica, poroznosti i sastava, ovisno o uvjetima precipitacije, kao što su:

- vrsta, koncentracija i čistoća upotrijebljenih soli i vode
- maseni omjer aktivnih komponenata
- pH otopina i reakcijske smjese za vrijeme procesa
- način dovodenja otopina u kontakt
- temperatura i trajanje procesa.



Slika 5.1 Shema proizvodnje precipitiranog katalizatora

Zbog utjecaja velikog broja čimbenika, optimiranje uvjeta koprecipitiranja višekomponentnih katalizatora vrlo je složeno. Takav se proces katkada može pojednostavniti uporabom sirovina koje već sadrže katione i/ili anione aktivnih komponenata, u atomskom razdjeljenju. Primjerice, važni katalizatori od bakrovog i barijevog kromita dobivaju se iz $\text{NH}_4(\text{CuOH})\text{CrO}_4$, zamjenom dijela iona Cu^{2+} s Ba^{2+} . Slično se proizvode katalizatori s miješanim kristalima. Oni se precipitiraju iz soli sa zajedničkim, toplinski nestabilnim, ionom (najčešće formijatom, oksalatom, karbonatom) koji se lako razara. Naročito aktivni i postojani katalizatori takve vrste dobivaju se tako da se kristalna rešetka precipitata razara tek u dobro definiranim uvjetima, a zatim reducira samo neki od nastalih oksida i metala.

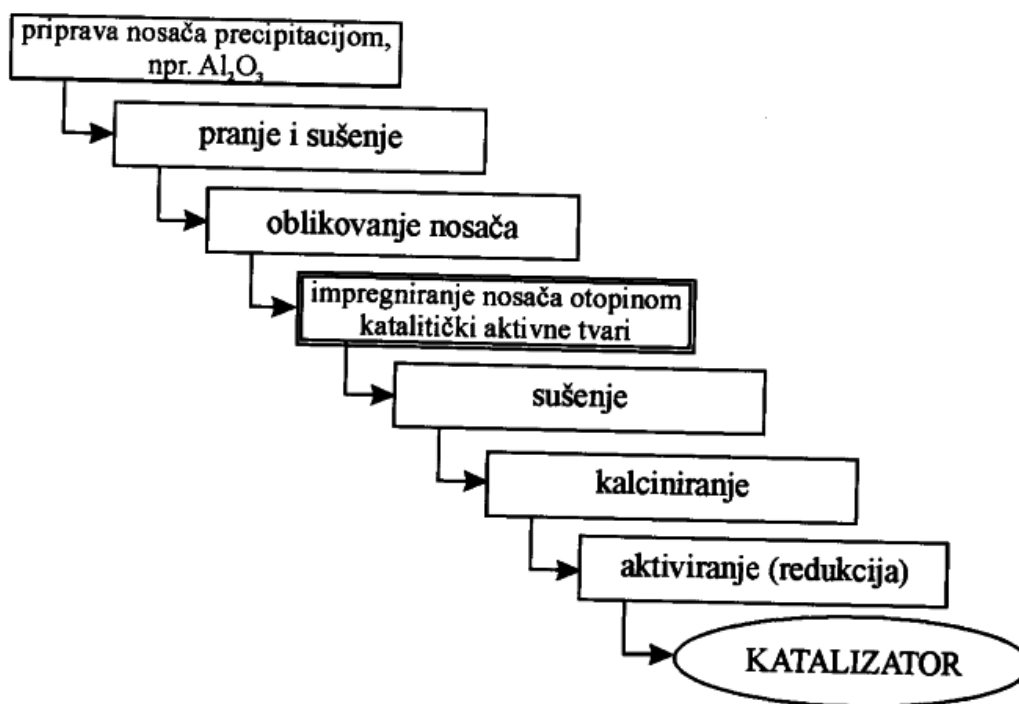
Gelovi se obično priređuju kad je precipitat slabo filtrabilan. Oni su naročito prikladni za dobivanje katalizatora ili nosača s oksidnim fazama (npr. glinice, silikagela, silikata). U proizvodnji višekomponentnih gel katalizatora dobivaju se bolji rezultati ako se gelovi pojedinačnih komponenti precipitiraju odvojeno pa zatim pomiješaju gnjetenjem, ili ako se spojevi od kojih se dobivaju aktivne komponente ne koprecipitiraju nego samo precipitiraju u suspenziji gela nosača.

Dobiveni precipitat se dobro ispere, da se uklone ostatci soli, a zatim suši, usitjava, oblikuje te po potrebi kalcinira i aktivira.

U operaciji oblikovanja, aktivnoj komponenti dodaju se potrebni dodatci, a zatim se homogenizira gnjetenjem (miješanjem), peletizira ekstruzijom ili preša u tablete.

8.2. Impregnirani katalizatori

Proizvode se impregniranjem poroznih nosača otopinom aktivne komponente. To je optimalna metoda proizvodnje katalizatora sa skupom aktivnom komponentom, kao što su plemeniti metali. Najčešće upotrebljavani nosač je Al_2O_3 . Prvo se precipitira nosač te ispere osuši i oblikuje, a zatim impregnira aktivnom komponentom. Shema proizvodnje tih katalizatora pokazana je na slici 8.2.

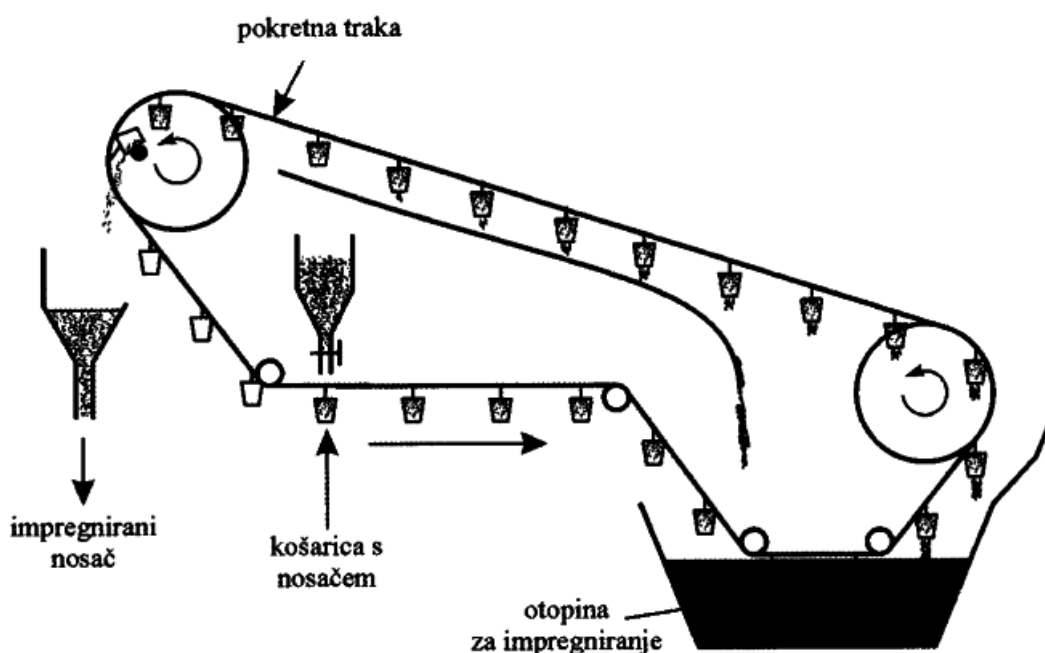


Slika 8.2 Shema proizvodnje impregniranog katalizatora

Moguće su dvije osnovne izvedbe impregniranja. To su uranjanje nosača u otopinu aktivne komponente (impregniranje viškom otopine aktivne komponente) i raspršivanje otopine aktivne komponente po nosaču.

Najčešće se nosač *impregnira uranjanjem u otopinu aktivne komponente*. Za impregnaciju se upotrebljava otopina aktivne komponente s toplinski nestabilnim anionima (nitratima, acetatima, karbonatima, hidroksidima). Nosač se uroni u otopinu aktivne komponente pri strogo definiranim uvjetima (koncentracija, miješanje, temperatura, vrijeme), slika 8.3.

Ovisno o uvjetima impregnacije, može doći do selektivne adsorpcije aktivne komponente na površini ili u unutrašnjosti nosača, što rezultira nejednolikom raspodjelom. Za temeljito impregniranje potrebno je ukloniti zrak iz pora nosača, npr. grijanjem za vrijeme procesa, predvakuumiranjem, ispunjavanjem pora nosača plinovima topljivim u vodi kao što su CO₂, SO₂, amonijak, ili duljim stajanjem nosača u otopini. Da bi se pore potpuno ispunile, impregnacijskoj otopini dodaju se površinski aktivne tvari.



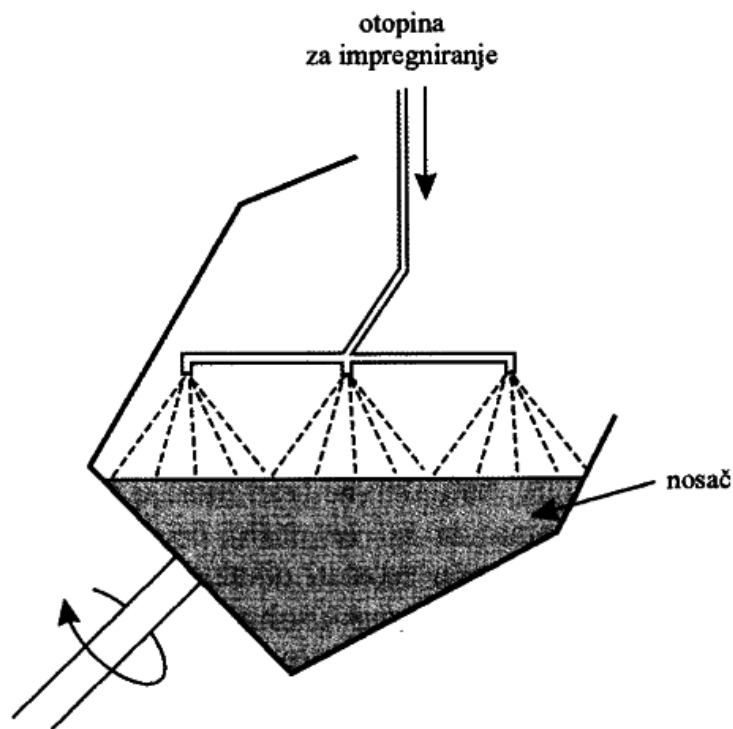
Slika 8.3. Shema impregniranja nosača uranjanjem u otopinu aktivne komponente

Zbog jake adsorpcije iona aktivne komponente na nosačima velike specifične površine, koncentracija otopine kojom se impregnira mora biti dobro primjerena koncentraciji aktivne komponente koja se želi dobiti na katalizatoru. Jednolična adsorpcija spojeva iz impregnacijske otopine na nosač može se postići i prethodnom adsorpcijom ionâ NH₄⁺ na njegovoj površini i zatim zamjenom tih iona potrebnim kationima ili pak pretvorbom iona, koji se trebaju adsorbirati, u komplekse sa slabijom sklonošću adsorpciji.

Nakon impregniranja, višak otopine ukloni se filtriranjem ili centrifugiranjem, a zatim se katalizator suši i kalcinira (metalne soli se grijanjem razgrade u odgovarajuće okside).

Impregnacija se ponekad izvodi raspršivanjem otopine aktivne komponente po nosaču, slika 8.4. Pri tom se otopina tvari za impregniranje priređuje s onoliko vode koliko apsorbira nosač. Postupak se upotrebljava za proizvodnju katalizatora iz plemenitih metala,

otpornih prema abraziji, koji se koriste za katalizu brzih reakcija kad je dovoljno (i ekonomično) da je aktivna komponenta adsorbirana na vanjskoj površini i u njenoj blizini. Zato, vrijeme kontakta nosača s otopinom aktivne komponente treba biti kratko. Dobiveni impregnirani katalizator obično je dovoljno još samo osušiti i reducirati spoj aktivne komponente.



Slika. 8.4. Shema impregniranja nosača raspršivanjem otopine aktivne komponente

Prednosti proizvodnje katalizatora impregnacijskim procesima su ti da je izborom prikladnog nosača omogućen izbor primjerene specifične površine, strukture pora, oblika i čvrstoće katalizatora za pojedine uvjete prijenosa mase u reakcijskom procesu, te nadalje da se dobije ekonomičan katalizator. Drugim riječima, budući da je na raspolaganju vrlo širok izbor nosača različitih ukupnih površina i poroznosti, mogu se po želji kroitati svojstva prijenosa tvari. Tako se impregnacijskim postupcima mogu proizvesti katalizatori s minimalnim sadržajem aktivnih komponenata, dovoljnim za optimalnu aktivnost (npr. 0,1 do 0,5 % plemenitih metala, 5 - 15 % ostalih metala).

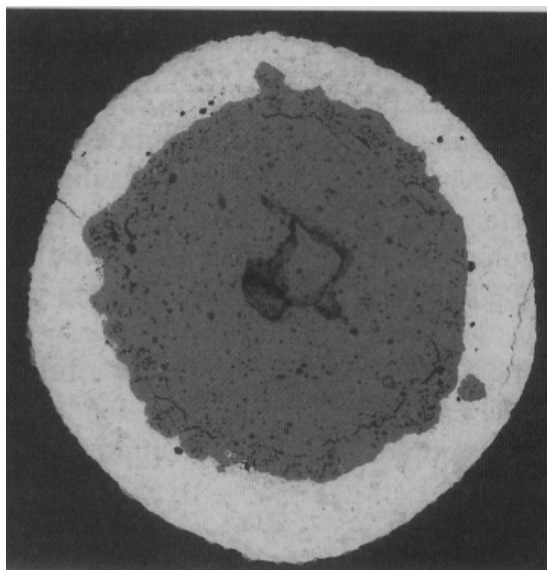
8.3. Kosturni (skeletni) katalizatori

To su gotovo isključivo katalizatori od željeza, kobalta, bakra, nikla, platine, rutenija i paladija. Dobivaju se legiranjem tih metala s manje plemenitim metalima, najčešće aluminijem, cinkom ili magnezijem, iz kojih se zatim kiselinama ili lužinama izluže manje plemeniti metali. Porozna struktura koja ostaje ima veliku specifičnu površinu i stoga veliku katalitičku aktivnost. Svojstva tih katalizatora ovise o vrsti metala od kojih se sastoje, o sastavu i strukturi legure iz koje su dobiveni pa zbog toga i o načinu hlađenja proizvedene legure, o sredstvu upotrijebljenom za izluživanje kao i stupnju ispranosti metala iz legure.

Najvažniji katalizator iz ove skupine je "Raney-nikal", koji se dobiva izluživanjem legure iz približno jednakih masa nikla i aluminija, otopinom natrijeva hidroksida (20-30 %). Vrlo aktivni Raney-nikal sadrži 90-97 % nikla, 4-8 % aluminija, 0,3-0,5 % aluminijeva(III)-oksida i 1-2 % apsorbiranog vodika. Specifična površina mu je oko $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Upotrebljava se kao fini prah za katalizu hidrogeniranja.

8.4. Katalizatori s aktivnom ovojnicom (shell katalizatori)

Katalizatori s aktivnom ovojnicom sastoje se od kompaktnog inertnog nosača, obično u obliku kuglice ili prstena, obloženog tankom ovojnicom aktivne komponente, slika 8.5.



Slika 8.5. Poprečni presjek katalizatora s ovojnicom (povećanje 18 puta)

Debljina ovojnice je samo 0,1-0,3 mm pa je difuzijski put reaktanata kratak. Upotrebljavaju se za reakcije u kojima je potrebno spriječiti difuziju reaktanata u pore. U tom smislu najvažnije su reakcije selektivne oksidacije, kod kojih se želi izbjeći daljnja oksidacija željenog produkta u nusprodukte (selektivnost trećeg tipa).

Selektivnost ovakvih katalizatora ovisi o debljini ovojnice. Dva katalizatora s istom aktivnom komponentom, ali različitom debljinom ovojnice, pokazivat će različitu selektivnost:

Debljina ovojnice / mm	Selektivnost / % (pri konverziji 99%)
0,15	89
0,40	82

Najbolja metoda proizvodnje ovih katalizatora je kontrolirano, kratko uranjanje jako adsorbirajućeg nosača u otopinu aktivne komponente. Tipičan primjer je katalizator s ovojnicom od male količine fino dispergirane platine. Nosač se uroni u otopinu heksakloro-platinske kiseline (H_2PtCl_6) te se na njemu formira vanjski sloj od adsorbiranih PtCl_4^{2-} iona. Zrna katalizatora se zatim suše, bez pranja i kalciniraju do metala.

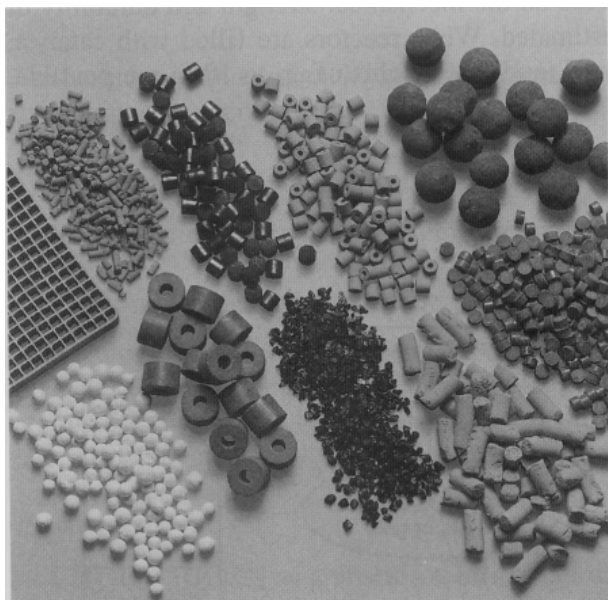
8.5. Oblikovanje katalizatora

Industrijski katalizatori mogu biti različitih oblika. Proizvode se u obliku prstena, kugle, granule, tablete te kao sačasti i monolitni katalizatori, slika 8.6. Najvažnije operacije oblikovanja katalizatora su prešanje pod tlakom (tabletiranje), ekstrudiranje, drobljenje i raspršivanje. Tipovi i oblici katalizatora proizvedeni različitim operacijama izneseni su u tablici 8.1.

Veličina i oblik čestica katalizatora biraju se prema zahtjevima u pojedinim tehnološkim procesima. Tako su, primjerice:

- za reakcije u kapljevinama najčešće potrebni katalizatori sitnijeg zrna (promjera zrna 0,1 - 0,2 mm) nego za katalizu plinskih reakcija (promjera 1,5 - 10 mm), jer je brzina difuzije u plinovitim reakcijama neusporedivo veća od brzine difuzije u kapljevinama
- za reakcije u reaktorima s lebdećim slojem promjer zrna praškastog katalizatora iznosi 20-300 μm

- za optimalno iskorištenje reakcijskog volumena potrebni su katalizatori s kuglastim česticama
- za najmanji pad tlaka (struje fluida) kroz katalitički sloj (određene visine, uz određenu veličinu čestica) potrebno je da su katalizatori oblikovani u Rashingove prstenove
- katalizatori koji se rabe za spaljivanje dimnih plinova iz stacionarnih i nestacionarnih izvora (jako strujanje plinova kroz katalitički sloj), npr. za detoksikaciju emitiranih industrijskih i automobilskih plinova, oblikuju se kao monolitni katalizatori ili monolitni reaktori
- za diskontinuirane reakcije u kapljevitoj fazi koriste se praškasti katalizatori
- za kontinuirane reakcije u kapljevitoj fazi i diskontinuirane reakcije u plinovitoj fazi rabe se tablete, kuglice i granule.



Slika 8.6. Različito oblikovani katalizatori

Tablica 8.1. Tipovi i oblici katalizatora proizvedeni različitim operacijama

Tip katalizatora	Način proizvodnje	Oblik zrna
zrno	prešanje pod tlakom	tableta, kugla, valjak, prsten
ekstrudat	ekstrudiranje	različiti oblici
granula	drobljenje	oblici nejednake veličine
prašak	raspršivanje	praškaste čestice
monolitni katalizator	ekstrudiranje	

Čvrstoća oblikovanih zrna često se postiže sinteriranjem uz dodatak veziva. Materijalu koji se oblikuje još se dodaju i klizna sredstva. Dodaju se za smanjenje trenja među česticama kao i trenja preradbenog materijala o dijelove stroja za oblikovanje. Ponekad i veziva imaju tu funkciju. Za oblikovanje pod visokim tlakovima, kao pri tabletiranju, upotrebljavaju se čvrsta klizna sredstva sa slojevitom kristalnom rešetkom (talk, grafit).

8.5.1 Završni postupci u proizvodnji katalizatora

Sušenje

Sušenje je blagi toplinski postupak uklanjanja hidratne vode i vode među česticama čvrste tvari. Ovisno o prirodi materijala sušenje se provodi u zraku, dušiku, pod sniženim tlakom, pri temperaturi ne višoj od 100 °C. Brzina uklanjanja vode kao i kakvoća konačnog proizvoda (poroznost, čvrstoća, aktivnost i starenje katalizatora) ovise o više čimbenika: brzini zagrijavanja, konačnoj temperaturi zagrijavanja, vremenu sušenja te o vrsti i brzini strujanja plinova za sušenje precipitata.

Bitno je da voda jednolično isparava s čitave površine, što nije uvijek lako postići. Nejednoliko isparavanje rezultira neravnomjernom raspodjelom katalitički aktivne tvari po presjeku zrna katalizatora.

Sušenje se najčešće obavlja u rotacijskim pećima. Katalizatori osjetljivi na abraziju suše se u tavama ili kontinuiranim tunelskim pećima (na beskonačnim trakama). Zbog ekonomičnosti preporuča se zagrijavanje parom, a strujanje plinova se postiže ventilatorima. Sušenje otopina i muljevite tvari te dobivanje praškastih katalizatora promjera zrna 20-150 µm, koji se rabe u reaktorima s fluidiziranim slojem, obavlja se raspršivanjem.

Kalciniranje

Kalciniranje je toplinski postupak pri kojem nastaju velike kemijske i fizičke promjene u katalizatoru. Provodi se pri temperaturi 350 - 750 °C. Ovom toplinskom obradom može se obaviti jedan ili više od slijedećih zadataka:

- raspad nestabilnih spojeva (u slučaju impregniranih metalnih katalizatora na nosaču, kalciniranjem u struji zraka nastaju metalni oksidi, koje zatim treba reducirati do metala)
- razgradnja pomoćnih sredstava (kemikalija) u nova fazna stanja i plinovite produkte
- pregradnja čvrste faze i kristalizacija amorfne faze

- reakcija u čvrstom stanju između aktivnih komponenata i nosača
- nastajanje porozne strukture razvijanjem plinova
- sinteriranje kojim se dobije konačna struktura katalizatora.

Ovim promjenama, posebice onim koje nastaju kalciniranjem precipitiranog katalizatora, formira se struktura katalizatora koja određuje karakter njegove poroznosti i njegovu čvrstoću. Varijable koje najviše utječu na konačna svojstva katalizatora su brzina i konačna temperatura zagrijavanja, vrijeme zadržavanja materijala pri konačnoj temperaturi kao i atmosfera u kojoj se provodi kalciniranje. Najvažniji parametar je temperatura kalciniranja. Treba biti nešto viša od temperature procesa kojemu je katalizator namijenjen, kako se fazne promjene ne bi nastavile u katalitičkom procesu, ili barem ne intenzitetom koji bi smanjio katalitičku aktivnost.

Aktiviranje

Aktiviranje je posljednja faza u procesu proizvodnje katalizatora. Ovom operacijom se, na neki način, mijenja fizička ili kemijska priroda katalizatora i uklanjaju adsorbirane i nataložene strane tvari. U stvari, tek tim postupku iz neaktivnog ili slabo aktivnog materijala, nastaju aktivni katalizatori.

Aktiviranje, kao jedna od faza proizvodnje katalizatora, potrebna je samo kod nekih katalizatora jer se većina katalizatora koja se rabi u tehnološkim procesima aktivira "in situ" tj. u samom reaktoru. Postupak aktiviranja varira od slučaja do slučaja. Najčešće se on sastoji u redukciji, a katkada je to dehidracija, oksidacija ili sulfidiranje. Ponekad se aktiviranje postiže kalciniranjem ili samo zagrijavanjem. Grijanje, nakon čega slijedi naglo hlađenje, izaziva napetosti koje u nekim slučajevima pogoduju aktiviranju.

Primjeri aktiviranja kao faze u proizvodnji katalizatora su: sulfatiranje katalizatora za oksidaciju sumporova(II) oksida, reduciranje i pasiviziranje katalizatora za sintezu amonijaka, kalciniranje u struji zraka katalizatora za oksidaciju.

Redukcija obuhvaća pretvorbu metalnih oksida ili klorida u metale. Izvodi se redukcijskim plinovima pri višim temperaturama. Najčešći redukcijski plinovi su H_2 i CO ili blaga reducirajuća sredstva poput alkoholnih para.

Redukcija obično počinje više ili manje sporim indukcijskim periodom, a zatim napreduje velikom brzinom, uz razvijanje velike količine topline. Indukcijski period teže reducibilnih

spojeva (npr. željeznih oksida) ubrzava se dodatkom malih količina spojeva platine ili paladija.

Kada je reakcija redukcije jako egzotermna, pregrijavanje katalizatora i eventualno sinteriranje sprječava se tako da se redukcijski plin na početku procesa razrjeđuje (obično dušikom) ili se za redukciju upotrebe blaža sredstva (npr. pare alkohola). Prisutnost vodene pare je štetna, jer smanjuje redukcijski potencijal i omogućuje rast kristala hidrotermičkim procesima (hidrotermička sinteza - kristalizacija tvari iz vodene otopine pri povišenoj temperaturi).

Potpuno reducirani katalizatori s velikim stupnjem disperzije aktivnih komponenata mogu biti piroformni (jako zapaljivi) pa se, da bi rukovanje s njima bila bezopasno, nakon reduciranja često pasiviziraju malim količinama kisika u nekom inertnom plinu. U uvjetima procesa kojima su namijenjeni, oni se vrlo brzo ponovo aktiviraju.

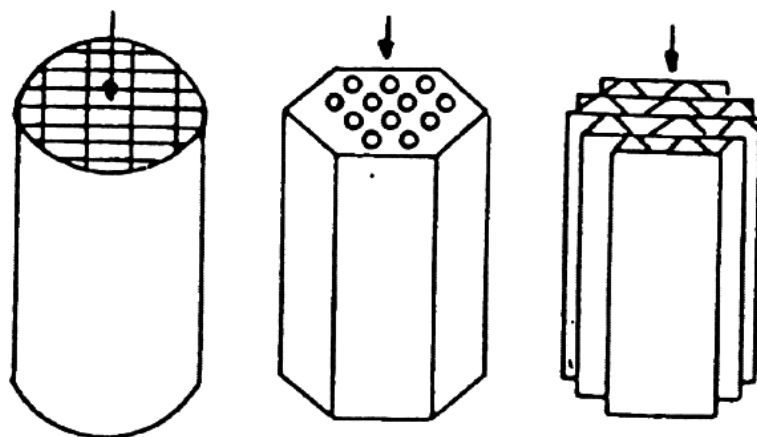
Redukcija, kao faza u proizvodnji katalizatora, najčešće se izvodi u redukcijskim pećima, a ponekad u reaktorima neposredno prije početka katalitičkog procesa.

8.6. Monolitni katalizatori

Riječ monolit potječe od grčkih riječi mono: jedan i litos: kamen. U tehničkoj literaturi pojam monolit odnosi se na tvorevine pravilne i nepromjenljive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači katalitički aktivne komponente. Izrađuju se od keramičkih materijala (keramički monoliti) ili od metala (metalni monoliti), najčešće nehrđajućeg čelika ili odgovarajućih slitina metala (Fe, Cr, Al i dr.).

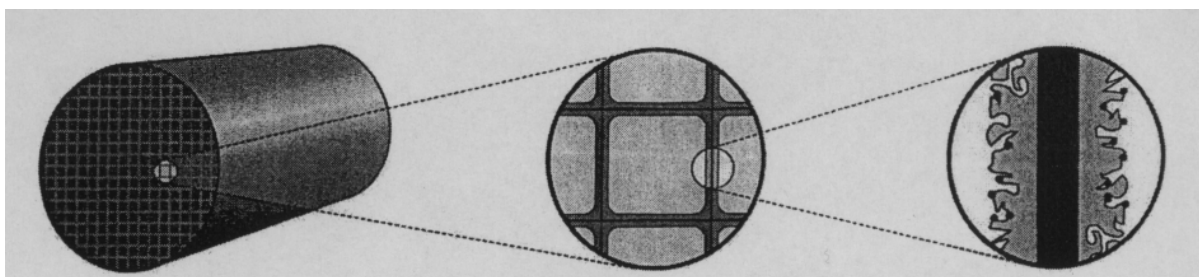
Monoliti koji se koriste za pripremu katalizatora sastoje se od velikog broja ravnih i najčešće paralelnih kanala integriranih u tijelo sačastog oblika. Ponekad se kao sinonim za monolitnu strukturu rabi pojam "sačasta struktura". Kanali saća imaju pravilan poprečni presjek, a oblik kanala može biti okrugao, heksagonalan, kvadratan ili trokutast, ovisno o nacrtu ili načinu konstrukcije, slika 8.7. Kanali su orijentirani u smjeru protjecanja (ispušnog) plina, da ne uzrokuju odviše velik pad tlaka. Takve strukture uglavnom se dobivaju postupcima ekstruzije u ekstruderima.

Od keramičkih materijala se za izradu monolita najčešće se upotrebljava alumosilikati, npr. mulit: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ili magnezij-željezo-aluminij silikat, kordierit: $(\text{MgFe})_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$, koji su zbog svoje strukture otporni na toplinske šokove.



Slika 8.7. Shematski prikaz tipičnih monolitnih struktura

Monolitni katalizator uglavnom se dobiva tako da se na stijenke inertne monolitne strukture (keramičke ili metalne) nanese tanki sloj katalitički aktivne komponente ili odgovarajući nosač koji sadrži jednu ili više katalitički aktivnih komponenti. Najčešće se upotrebljava porozni nosač velike specifične površine (npr. Al_2O_3). Oblaganje monolita postiže se protjecanjem umuljenog nosača, impregniranog katalizatorom kroz kanale. Nakon toga slijedi kalcinacija u peći. Shematski prikaz keramičkog monolitnog katalizatora dan je na slici 8.8.



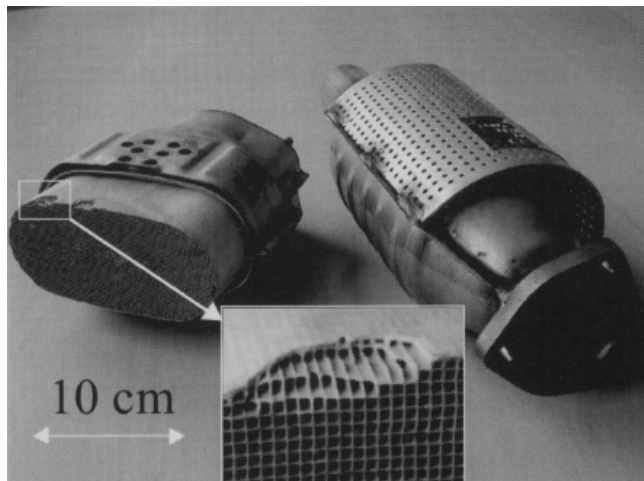
Slika 8.8. Shematski prikaz sačastog monolitnog katalizatora

Monolitni katalizatori i cjeloviti monolitni reaktori najčešće se upotrebljavaju za smanjenje emisija onečišćenja i to iz dvije vrste izvora:

- pokretnih (nestacionarnih) izvora, kao što su ispušni plinovi iz automobila i drugih motornih vozila, zrakoplova (ispušni plinovi iz zrakoplova razgrađuju ozon u stratosferi) i dr.
- nepokretnih izvora, kao što su dimni plinovi iz energana i postrojenja kemijske industrije.

Monolitni katalizator za smanjenje emisije iz pokretnih izvora

Tipičan automobilski katalizator tj. katalitički konverter (pretvornik) automobilskih ispušnih plinova pokazan je na slici 8.9.



Slika 8.9. Tipični konverter automobilskih ispušnih plinova

Monolit je obično postavljen u čelični cilindar dugačak približno 130 mm i promjera 130 mm. Promjer kanala monolita obično je ~1,5mm, debljina zidova ~0,25 mm i debljina sloja katalitičkog materijala ~0,03 mm.

U tablici 8.2. pokazane su tipične koncentracije plinova koji su, uz CO₂ i H₂O, komponente automobilskih ispušnih plinova.

Ugljikovodici, najčešće etilen i propilen potječu od nesagorenog benzina i krekiranih ugljikovodika. Dušikovi oksidi (gotovo isključivo NO) nastaju spaljivanjem goriva pri visokim temperaturama. U zraku NO prelazi u NO₂ i uglavnom je on odgovoran za smeđu boju smoga koja se, katkada za sunčanih dana, uočava iznad gradova.

Tablica 8.2. Tipične koncentracije automobilskih ispušnih plinova

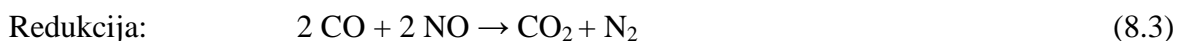
Plin	Koncentracija
C _x H _x *	750 ppm
NO _x	1050 ppm
CO	0,68 vol. %
H ₂	0,23 vol. %
O ₂	0,52 vol. %

* na temelju C₃

CO, najtoksičnija komponenta, nastaje nepotpunom oksidacijom ugljikovodika.

H₂ nastaje kreiranjem ugljikovodika i uvijek je prisutan u koncentraciji koja je približno jednaka trećini koncentracije CO.

Za smanjenje emisije štetnih sagorjevnih plinova iz motora s unutrašnjim sagorijevanjem koriste se, od 1979. god., tzv. trosmjerni katalizatori (eng. three-way catalysts, TWC) . Ime im potječe od toga što istovremeno katalitički tretiraju dva reducirajuća onečišćivala, CO i C_xH_y te oksidirajuće onečišćivalo NO_x i prevode ih u neškodljive, odnosno manje škodljive plinove CO₂, N₂ i vodu, prema sljedećim reakcijama:



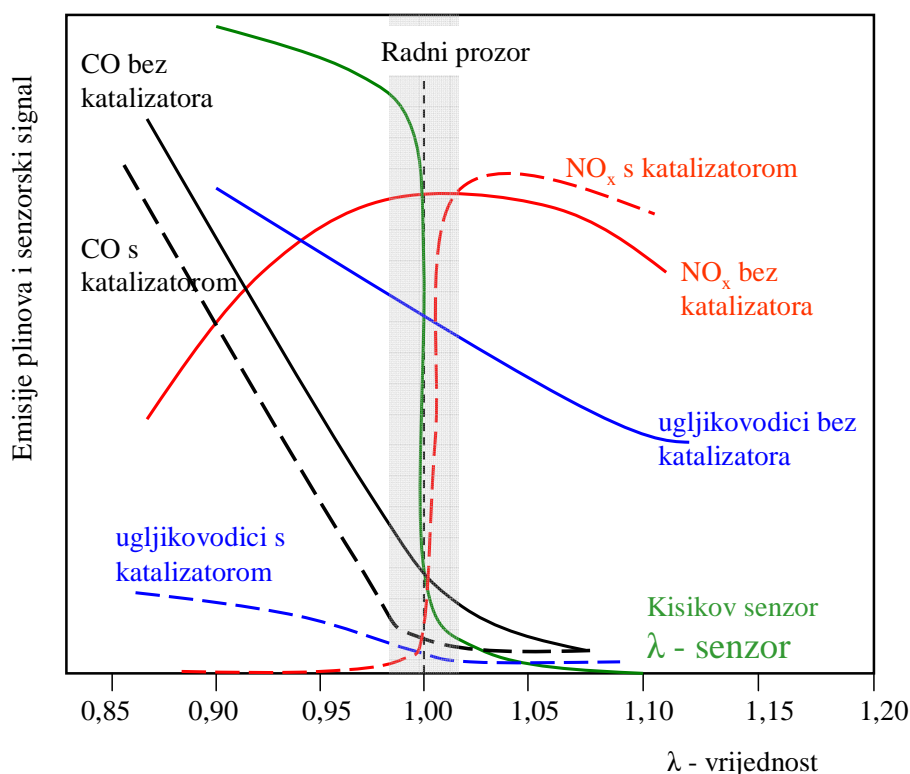
Dodatno, NO se reducira s ugljikovodicima ili vodikom:



Najdjelotvorniji katalizatori za oksidacijske reakcije su platina i paladij, a za redukciju rodij i paladij. Pri tome, platina koadsorbuje CO i atomski kisik, a rodij kao promotor poboljšava adsorpciju NO i time olakšava konverziju. Stoga se djelotvoran katalizator u automobilskom konverteru sastoji se od finih bimetalnih, platina (i/ili paladij) - rodij, čestica na poroznom nosaču. Nosač je sastavljen uglavnom iz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (70-80%), koji osigurava veliku specifičnu površinu katalizatora, i pažljivo podešene mješavine oksida od kojih svaki ima specifično djelovanje. To su uglavnom oksidi rijetkih zemalja, obično CeO₂ ili zemnoalkalijski oksidi kao BaO. Na plemenite metale otpada samo mali dio mase katalitičkog sloja (1-2%). Reducibilni CeO₂ može djelovati kao izvor kisika (kada je potrebno više kisika za postizanja potrebnog omjera zrak/gorivo) dok suprotno, BaO koji je sklon oksidaciji veže kisik i pritom prelazi u peroksid.

Trosmjernu katalizu tj. tri navedene reakcije moguće je provesti simultano ako je sastav izlaznog plina pravilno podešen, odnosno ako je u plinovitoj mješavini omjer zrak/gorivo stehiometrijski (stehiometrijski omjer zrak/gorivo = 14,7). Stvarni omjer zrak/gorivo nasuprot stehiometrijskom omjeru naziva se faktor zraka ili λ -omjer i treba u tom (idealnom) slučaju biti jednak 1. Ako je sadržaj kisika suviše nizak, tj. $\lambda < 1$, sav NO će se

konvertirati, ali se CO i C_xH_y neće potpuno oksidirati. Pri $\lambda > 1$, tj. velikom udjelu kisika, djelovanje je suprotno, tj. reakcija oksidacije CO konzumira preveliku količinu CO te se ne može ostvariti konverzija NO. Ispravan omjer goriva i zraka postiže se ugradnjom elektronski kontroliranog senzora (lambda sonde) ispred katalitičkog konvertera koji, prema kvaliteti plinova koji izlaze iz motora, povratno regulira ulaz zraka u motor i time osigurava poželjan sastav plina te kvalitetno izgaranje goriva u motoru. Na slici 8.10 pokazane su krivulje smanjenja emisije štetnih plinova u automobilskom konverteru u ovisnosti o λ -omjeru.



Slika 8.10. Smanjenje emisije štetnih plinova u automobilskom konverteru

Automobilski katalizator sklon je trovanju malim količinama nečistoća među kojima je naročito štetno olovo iz goriva. Stoga, automobili opremljeni katalizatorom ne smiju koristiti olovni benzin. Zbog toga kao i zbog zdravstvenih razloga, uporaba trosmjernih katalizatora bitno je utjecala na sastav benzina te je potaknula razvoj petrokemijskih katalitičkih procesa za proizvodnju visoko-oktanskih spojeva, a procesi krekiranja i reforminga dobivaju još veću važnost. Također, za postizanje velike vrijednosti oktanskog broja, gorivu se umjesto tetraetil-olova dodaju oksigenirani spojevi kao što je metil-terc-butil-eter (MTBE), koji ujedno olakšava potpuno spaljivanje CO i goriva.

U posljednjih 20-tak godina proučava se mogućnost primjene monolitnih reaktora kao zamjene za tradicionalne višefazne reaktore, posebice u procesima hidrogeniranja u kapljevitoj fazi, procesima oksidacije organskih i anorganskih spojeva u vodenim otopinama (npr. u otpadnim vodama) te u biokemijskim procesima. Usprkos brojnim prednostima u odnosu na ostale vrste višefaznih reaktora, u svijetu za sada postoje rijetki primjeri komercijalne primjene monolitnih katalitičkih reaktora u višefaznim procesima.

Monolitni katalizatori za smanjenje emisija iz nepokretnih izvora

Monolitni katalizatori upotrebljavaju se u području zaštite okoliša, za pročišćavanje dimnih plinova iz velikih stacionarnih postrojenja kao što su energane i različita kemijska postrojenja. S ekološkog gledišta u dimnim plinovima najveći problem su SO_2 i NO_x . Energane kao gorivo troše derivate nafte ili ugljen. Suvremena tehnologija proizvodnje naftnih goriva eliminira mogućnost emisije sumpora iz goriva, ali problem su NO_x koji nastaju spaljivanjem pri visokim temperaturama. Najveće zagađivalo iz ugljena je sumpor. Tipičan sastav izlaznog plina iz energana na bazi ugljena prikazan je u tablici 8.3.

S ekološkog gledišta najveći je problem SO_2 koji se u zraku oksidira u SO_3 i pridonosi nastajanju kiselih kiša. SO_2 se uklanja iz dimnog plina oksidacijom u SO_3 na V_2O_5 katalizatoru, a zatim se hidratizira do H_2SO_4 .

Tablica 8.3. Tipičan sastav dimnog plina iz energana na ugljen

Komponenta plina	Koncentracija
NO	400-700 ppm
NO_2	2-5 ppm
SO_2	500-2000 ppm
SO_3	2-20 ppm
H_2O	6-8 %
O_2	4-5 %
CO_2	10-12 %
Prašina (mali sadržaj)	5-20 mg / m ³
Prašina (veliki sadržaj)	10-20 g / m ³

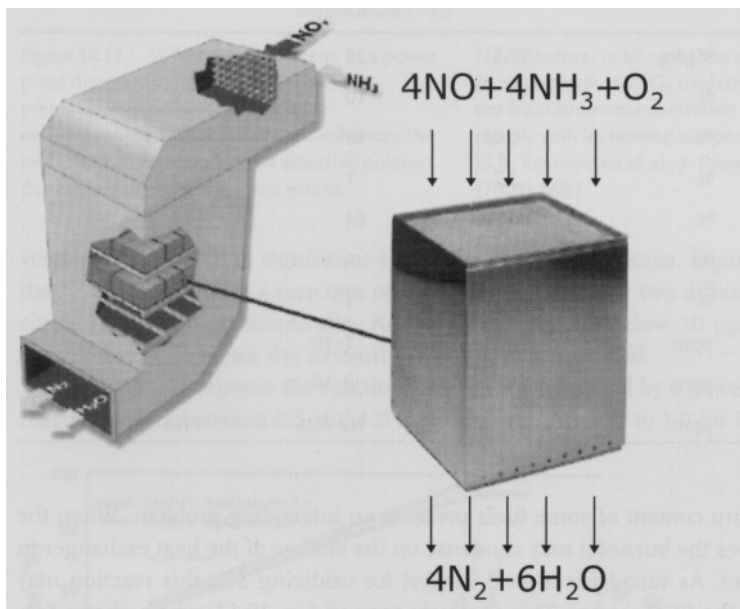
NO_x se može ukloniti katalitičkim procesom uz dodatak reducensa (amonijaka ili uree). Proces se zove *selektivna katalitička redukcija*, SCR.

Katalizator je najčešće vanadij na TiO_2 nosaču, a reakcija se odvija pri 300-400°C prema ukupnoj jednažbi:



Reakcijom je potrebno ukloniti što je moguće više NO_x uz potpunu konverziju reducensa, jer je emisija NH_3 krajnje nepoželjna.

Na slici 8.11. pokazan je reaktor s oko 250 m³ katalizatora u monolitnom obliku, dovoljan za energanu snagu 300 MW. Za različite vrste pogonskog goriva u energani (nafta, ugljen, biomasa) postoje različite kombinacije monolitnog katalizatora. Prašina, koja je poseban problem izdvaja se iz dimnih plinova u elektrostatskim taložnicima prije (kada je mali sadržaj prašine) ili nakon SCR reaktora (kada je veliki sadržaj prašine).

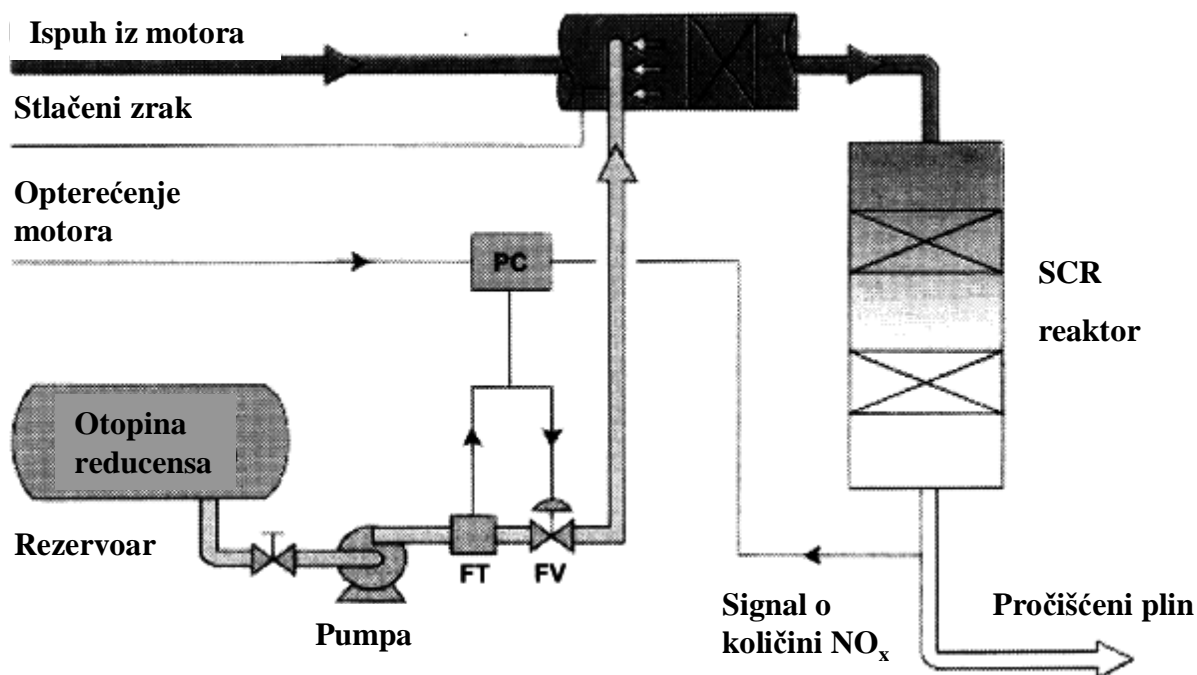


Slika 8.11. Reaktor za selektivnu katalitičku redukciju

Navedeni katalizator podnosi velike količine SO_2 . Otrovi su arsen i smjesa kalijevih soli (potaša) koji nastaju kada je gorivo biomasa. Potaša se taloži u monolitnim kanalima i skraćuje efektivno vrijeme života katalizatora na samo nekoliko mjeseci.

SCR tehnologija pogodna je također za pročišćavanje ispušnih plinova iz pokretnih izvora, primjerice dizelskih motora kamiona, lokomotiva ili brodova. Naime, trosmjerni katalizatori koji se koriste u benzinskim motorima nisu pogodni za pročišćavanje ispušnih plinova iz dizel motora jer ovi uvijek rade u uvjetima bogatim kisikom. SCR tehnologija

nema problema s ispušnim plinovima bogatim kisikom jer se u sustav dodaje reducirajući agens, potreban za redukciju NO_x . Iz sigurnosnih razloga umjesto amonijaka koristi se urea koja se lako konvertira u amonijak i CO_2 , a primjer takve selektivne katalitičke redukcije koja se koristi u motorima kamiona prikazan je na slici 8.11.



Slika 8.11. SCR proces u dizelskim motorima

Kombinirani proces uklanjanja sumpora i NO_x naziva se SNOX ili DESONOX proces.

9. BIOKATALIZATORI

Treća grana katalize, koja se najčešće razmatra odvojeno od homogene i heterogene katalize, je biokataliza. Katalizatori bioloških reakcija, tj biokatalizatori, su enzimi. U novije vrijeme enzimi imaju sve veću važnost jer se sve češće upotrebljavaju kao katalizatori za reakcije nebioloških tvari, odnosno u biotehnološkim procesima. To su još uvijek uglavnom alternativa postojećim tehnološkim procesima, ali najveći potencijal enzimskih (imobiliziranih) katalizatora je u dobivanju novih proizvoda.

Enzimi su organske proteinske molekule (poli(amino-kiseline)) veličine koloida. To su molekule koje gotovo uvijek imaju metal kao aktivni centar. Često, jedina razlika između enzima i industrijskog homogenog katalizatora je što je metalni centar enzima vezan s jednim ili više proteina pa imaju relativno veliku molekulnu masu.

Uporaba enzima u izvornom, topljivom ili slobodnom obliku smatra se neekonomičnim jer se enzimi po završetku tehnološkog procesa ne mogu odvojiti iz reakcijskog sustava i ponovno vratiti u proces, što znači jednokratnu uporabu i gubitak enzima. Stoga se enzimi u biotehnološkim procesima imobiliziraju različitim postupcima. Imobilizirani enzimi mogu se izdvojiti iz reakcijske smjese i ponovno upotrijebiti, što povećava ekonomičnost procesa. Pri tome se vodi računa i o ravnoteži ekonomskih učinaka koje treba uzeti u obzir pri uporabi imobiliziranih enzima koji ovise o:

- cijeni enzima
- potrebnom stupnju pročišćavanja enzima
- cijeni kemikalija za imobilizaciju i cijeni procesa imobilizacije
- stabilnosti enzima
- inhibiciji i inaktivaciji enzima pri imobilizaciji.

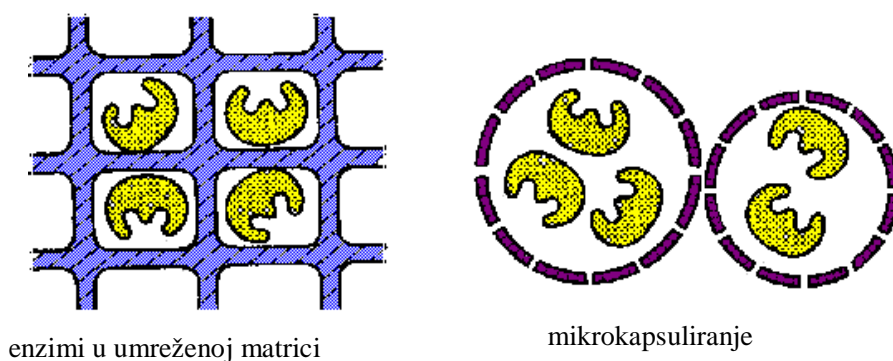
Postupci imobilizacije enzima se, s obzirom na karakter veze enzim-nosač, dijele na fizičke i kemijske.

Fizički postupci imobilizacije su:

- imobilizacija adsorpcijom
- zatvaranje unutar nosača

Imobilizacija adsorpcijom provodi se adsorbiranjem enzima na netopljivu čvrstu podlogu. Koriste se inertni materijali kao SiO₂, diatomejska zemlja, staklene kuglice, netopljivi sintetski polimeri ili prirodna vlakna (celuloza).

Zatvaranje unutar nosača, slika 9.1, provodi se ugradnjom enzima u polimerni gel i to tako da se gel formira polimerizacijom ili precipitacijom (koagulacijom) u prisustvu enzima. Također, enzim se može zatvoriti u mikrokapsulu (kapsulirati) na način da se monomer polimerizira u emulziji voda/organsko otapalo pri čemu nastaju kuglice s polupropusnim membranama unutar koji se nalazi voda s enzimima. Nadalje, enzimi se mogu zatvoriti iza polupropusne ultrafiltracijske membrane.

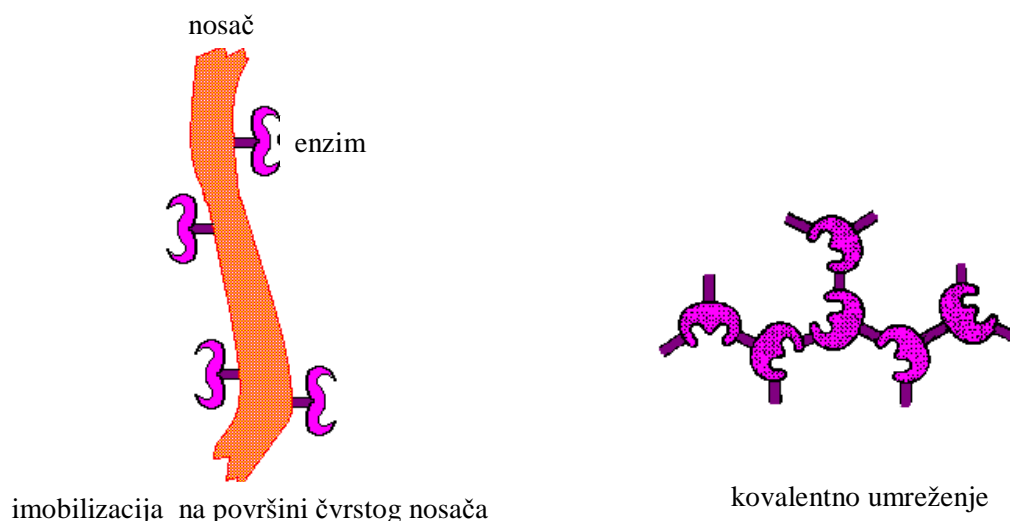


Slika 9.1. Primjeri zatvaranja enzima unutar nosača

Kemijskim postupcima enzimi se vežu za čvrstu podlogu kovalentnim vezama, slika 9.2. Brojne kemijske reakcije koriste se za kovalentno vezivanje enzimskih neesencijalnih funkcionalnih skupina na anorganske nosače kao što su keramika, staklo, željezo, zirkon i titan, na prirodne polimere kao sefadeks (umreženi dekstrani), sefaroza (umrežena agaroz), alginati i celuloza te na sintetske polimere kao što su poliamid, poli(akril-amid), te vinilni polimeri i kopolimeri koji imaju reaktivne skupine. Kovalentno umreženje enzima ostvaruje se međusobnim povezivanjem enzima preko multifunkcionalnih spojeva pri čemu nastaju netopljivi agregati.

Imobilizirani enzimi imaju više prednosti:

- puno su stabilniji nego izvorni topljivi enzimi
- mogu se koristiti u oštrijim reakcijskim uvjetima
- idealni su za kontinuirane biotehnološke procese
- produkt reakcije je čist (ne sadrži enzime i nusprodukte)
- omogućen razvoj multienzimskih reakcijskih sustava
- mogu se ponovno upotrebljavati u pročišćenom ili polu-pročišćenom stanju.



Slika 9.2. Imobilizacija enzima kemijskim vezama

Mnogi metaboliti ili enzimi aktivni su samo u stacionarnoj fazi stanice. Stoga postoje mogućnosti imobiliziranja cijele mikrobne stanice, npr. u poli(akril-amidnoj) matrici ili alginatnoj matrici i tako se može dobiti niz novih enzimskih sustava s cijelim mikrobnim organizmom koji bi bili jeftini biokatalizatori izvanrednih mogućnosti.

9.1. Svojstva biokatalizatora

Katalitička aktivnost

Enzimi imaju vrlo veliku katalitičku aktivnost. Primjerice, enzimski katalizator katalizira razgradnju vodikova peroksida 10^{10} puta brže nego anorganski katalizator, tablica 9.1. Enzimi omogućavaju uspješno odvijanje i onih reakcija koje se ne mogu ostvariti na drugi način (ni homogenim ni heterogenim katalizatorima).

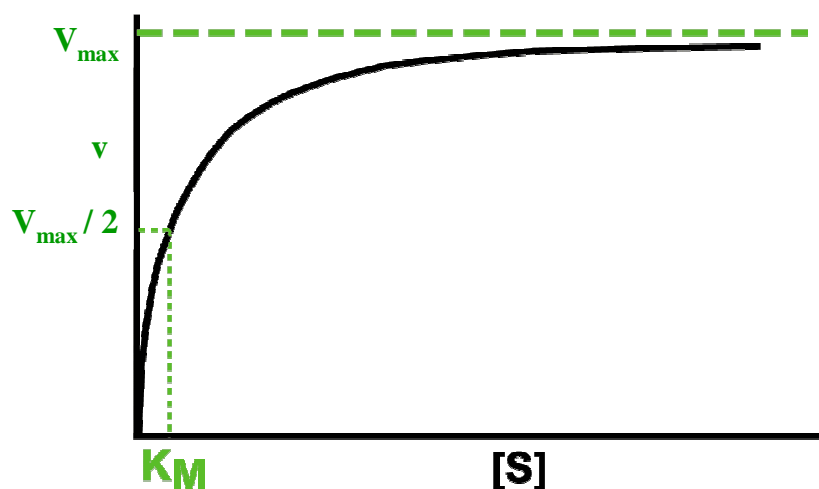
Tablica 9.1. Aktivnost različitih katalizatora razgradnje vodikova peroksida

Katalizator	Brzina reakcije / mol s ⁻¹	Energija aktivacije / kJmol ⁻¹
-	10^{-8}	71
HBr	10^{-4}	50
Fe ²⁺ / Fe ³⁺	10^{-3}	42
Katalaza (enzim)	10^7	8

Brzina enzimski katalizirane reakcije može se opisati Michaelis-Mentenovom jednadžbom:

$$v = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (9.1)$$

gdje je V_{\max} maksimalna brzina enzimski katalizirane reakcije, $[S]$ je koncentracija supstrata, a K_M Michaelis-Mentenova konstanta koja je mjerilo afiniteta enzim-supstrat i jednaka je koncentraciji supstrata kada je brzina reakcije jednaka polovici maksimalne vrijednosti. Ovisnost brzine reakcije o koncentraciji supstrata prikazana je na slici 9.3.



Slika 9.3. Ovisnost brzine reakcije o koncentraciji supstrata

Primjer izuzetnog katalitičkog potencijala enzima je tehnološki proces dobivanja L-asparaginske kiseline. S jednim kilogramom enzima moguće je proizvesti 10 t do više od 100 t produkta, pa je to jedan od, danas poznatih, najučinkovitijih biokatalitičkih procesa. Velika učinkovitost odražava se na cijenu proizvoda, pa je cijena L- asparaginske kiseline vrlo mala.

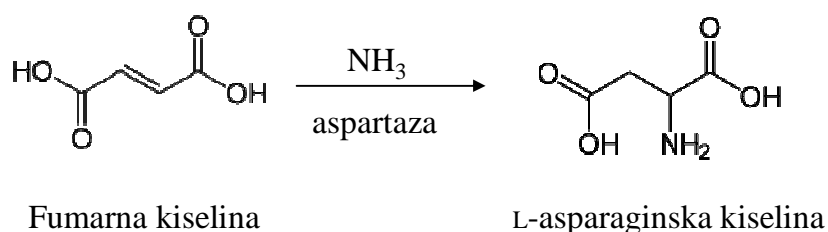
Selektivnost

Svojstvo selektivnosti enzima može se svrstati u tri kategorije:

- stereoselektivnost ili enantioselektivnost tj. sposobnost selektivnog djelovanja na samo jedan enantiomer
- regioselektivnost tj. sposobnost selektivnog djelovanja na samo jedan reakcijski centar u molekuli

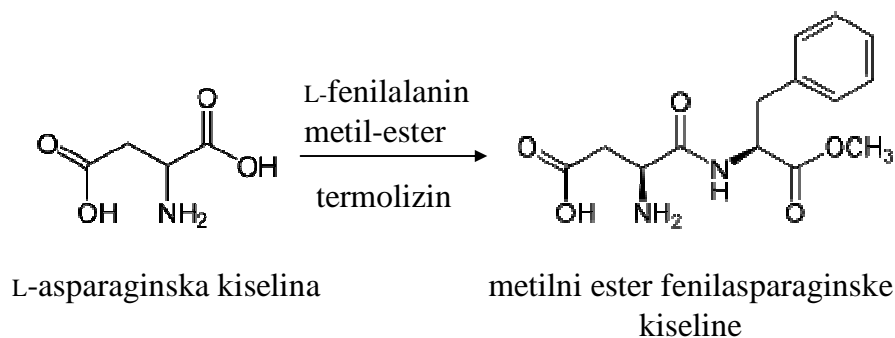
- kemoselektivnost, tj. sposobnost selektivnog djelovanja na samo jednu funkcionalnu skupinu u prisutnosti drugih, jednako reaktivnih ili reaktivnijih skupina.

Jedan od brojnih primjera *stereoselektivnosti* enzima je industrijski proces sinteze L-asparaginske kiseline, aminokiseline iz koje se proizvodi aspartam (metilni ester fenil-asparaginske kiseline), niskokalorično sintetsko sladilo, komercijalnog naziva “Nutra sweet” i dr. Sintetska sladila su oko 200 puta slađa od saharoze, a metaboličkom razgradnjom ne oslobađaju energiju. L-asparaginska kiselina proizvodi se biokatalitički, enzimom aspartazom, stereoselektivnom adicijom amonijaka na određeni položaj u fumarnoj kiselini, slika 9.4. Dobije se L- asparaginska kiselina s velikim prinosom, velike čistoće i niske cijene.



Slika 9.4. Sinteza L-asparaginske kiseline

Primjer *regioselektivnosti* je sinteza aspartama iz L-asparaginske kiseline, slika 9.5. L-asparaginska kiselina sadrži dvije -COOH skupine, koje se razlikuju po tome što su u α -odnosno β - položaju u odnosu na amino skupinu. Enzimi mogu razlikovati slične reakcijske centre. U konkretnoj reakciji, uz katalizator termolizin, s metilnim esterom fenilalanina reagira samo α -karboksilna skupina L-aspartata formirajući amid. β -karboksilna skupina nije reaktivna. Tako se dobije aspartam koji nije kontaminiran nepoželjnim izomernim produktom.



Slika 9.5. Sinteza aspartama

Razgradnjom aspartama pri temperaturi većoj od 30°C ili pri dugotrajnom čuvanju (260 dana i više) nastaje diketopiperazin, kancerogeni produkt, koji se povezuje s pojavom tumora na mozgu. Također, metabolički razgradni produkti su metanol, asparaginska kiselina i fenilalanin koji su, iako prirodni sastojci namirnica, toksični u velikim dozama. Fenilalanin tako izaziva bolest zvanu fenilketonurija.

Kemoselektivnost, tj selektivnost prema određenoj funkcionalnoj skupini, izuzetno je korisna kada se želi provesti reakcija jedne kemijske skupine u prisutnosti više kemijski reaktivnih vrsta. Primjer je hidroliza nitrilne skupine ($R-C\equiv N$) u prisutnosti esterske ili amidne skupine. Reakciju je gotovo nemoguće provesti na tradicionalan kemijski način. Biokatalitička hidroliza nitrila enzimom nitrilazom odvija se bez dovodenja topline i bez specijalne opreme, potrebne za procese koji se odvijaju kiselom ili baznom katalizom.

Blagi reakcijski uvjeti

Sposobnost kataliziranja reakcija pri blagim uvjetima još je jedna prednost enzima kao industrijskih katalizatora. Tipično za enzime je da djeluju pri sobnoj temperaturi, atmosferskom tlaku, u neutralnom pH (pri fiziološkim pH-vrijednostima) i u vrlo razrijeđenim vodenim otopinama. Jedan od najboljih primjera prednosti blagih reakcijskih uvjeta je proizvodnja akril-amida s enzimom “nitrilna hidrataza”. Enzimski proces odvija se pri 10 °C, uz 100% iskorištenje na akrilamidu, bez nastajanja nusprodukta akrilne kiseline. Neenzimski kemijski proces odvija se pri 80-140 °C, i uvijek nastaje nusprodukt akrilna kiselina. Pri tome se koristi bakrov katalizator koji daje toksične nusprodukte uključujući cijanovodik, HCN (biokatalitičkim procesom ne nastaju toksični nusprodukti).

Prihvatljivost za okoliš.

Enzimi su proteini i stoga potpuno biodrazgradljivi. Biokatalizatori sastavljeni od enzima imobiliziranih na inertnom materijalu također ne predstavljaju opasnost za okoliš.

Osim što su sami biorazgradljivi, enzimi potpomažu (kataliziraju) procese biološke razgradnje različitih tvari na odlagalištima otpada.

Blagi reakcijski uvjeti enzimskih reakcija traže manji ulaz energije, što snižava troškove proizvodnje i smanjuje emisiju stakleničkih plinova u okoliš.

Nedostatak enzima je što su to osjetljive, nestabilne molekula koje se razaraju u oštrijim reakcijskim uvjetima. Poput većine proteina denaturiraju se pri povišenim temperaturama i u jako kiselim uvjetima. Skupi su i teško ih je dobiti u čistom obliku.

LITERATURA

1. J. Hagen, *Industrial Catalysis-A Practical Approach*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
2. S. Zrnčević, *Kataliza i katalizatori*, Hinus, Zagreb, 2005.
3. S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis-Mechanisms and Industrial Applications*, Wiley Interscience, New York, 2000.
4. J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
5. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
6. P. Fuderer, *Kataliza i katalizatori*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1967.
7. M. Marafi, A. Stanislaus, *Spent hydroprocessing catalyst management: A review. Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods*, Resources, Conservation and Recycling, 2008, **53**, 1-26.
8. C. Ratledge, B. Kristiansen, *Basic Biotechnology*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
9. A. H. Scragg, *Biotechnology for Engineers, Biological Systems in Technological Processes*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1988.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Zavod za organsku tehnologiju

KATALIZA

Prvi dio
(interna skripta za predavanja)

Prof. dr. sc. Tonka Kovačić
Dr. sc. Branka Andričić, izv. prof.

Split, 2010.

1. OPĆENITO O KATALIZI I KATALIZATORIMA

1. 1. Definicija katalize i katalizatora

Kataliza je skup pojava koji uključuje pokretanje kemijskih reakcija, mijenjanje njihovih brzina i njihovo usmjeravanje na određeni put djelovanjem tvari nazvanih katalizatorima.

Općenito, da bi se mogla ostvariti neka kemijska reakcija moraju biti ispunjeni određeni termodinamički uvjeti. Međutim, postoji veliki broj kemijskih reakcija koje su termodinamički moguće, ali se odvijaju vrlo sporo. U nekim reakcijama nastajanje produkata je tako sporo da se ne mogu zapaziti godinama. Reakcije se mogu ubrzati unošenjem u reakcijski sustav nekih stranih tvari, nazvanih katalizatorima, nepotrebnih za formulaciju ukupne kemijske pretvorbe (ne ulaze u sastav produkata). Takve reakcije u kojima učestvuju katalizatori nazivaju se katalitičke reakcije.

Katalizator je potreban za više od 90% industrijskih sinteza (primjerice sinteze brojnih organskih intermedijera za proizvodnju plastike, sintetskih vlakana, farmaceutskih preparata, bojila, sredstava za zaštitu usjeva itd.) i za gotovo sve biološke reakcije. Nadalje, katalitičke reakcije su najvažnije reakcije u zaštiti okoliša, tj. za sprječavanje emisije štetnih tvari, primjerice kontroliranje ispušnih plinova u katalitičkim konvertorima za automobile i pročišćavanje dimnih plinova iz energana i industrijskih postrojenja.

Tijekom razvoja katalize stvorene su različite definicije katalizatora i katalize. Prve, prema kojima su katalizatori supstancije sa sposobnošću mijenjanja brzina reakcija, ali ne i termodinamičkih obilježja njihovih ravnoteža, dali su već D. P. Konovalev (1884.) i W. I. Ostwald (1888. i 1895.). Kasnije (1902.) je Ostwald dao još jednu definiciju, prema kojoj je katalizator svaka supstancija koja mijenja brzinu kemijske reakcije, ali sama zaostaje nepromijenjena na kraju tog procesa.

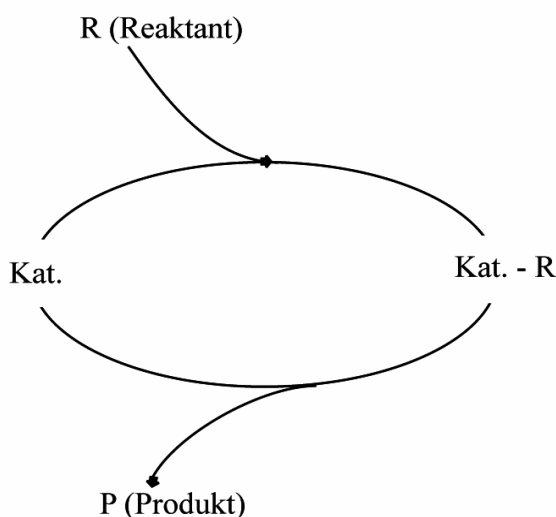
U daljem se istraživanju katalitičkih procesa ta definicija pokazala preuskom. Otkriveni su katalitički procesi u kojima se katalizatori, doduše ne u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima, ipak zamjetljivo mijenjaju u kemijskom pogledu. Također su otkrivene biokemijske reakcije koje uopće ne mogu teći bez katalizatora i usmjeravanja reakcije (*selektivnim*) katalizatorima na željeni put (*selektivna kataliza*).

Na temelju tih otkrića najprije je G. Bredig (1909.) proširio definiciju katalize time što je među katalizatore ubrojio i tvari koje se, mijenjajući brzine reakcija, i same promjene, ali ne toliko da bi njihove promjene bile u stehiometrijskim omjerima s kemijski izmijenjenim

količinama sudionika reakcije. Čak i u toj definiciji izražena je težnja da se između katalizatora i reaktanata postave čvrste granice.

Međutim, ni iz jedne od tih definicija nije proizlazilo da katalizatori ne sudjeluju u kemijskim reakcijama za vrijeme njihova odvijanja, već samo da su, ako se to već događa, oni i reaktanti i produkti. Korak dalje u opisivanju uloge katalizatora u katalitičkim procesima učinio je E. Abel (1913.) tvrdnjom da katalitičko djelovanje nije djelovanje tvari, nego reakcija tih tvari. Svrha nije bila nova definicija katalizatora, već mišljenje da su bit katalize procesi koji se odvijaju između reaktanata i katalizatora uz stvaranje međuspojeva kao produkata nekog stadija reakcije. Ta pretpostavka održala se do danas i u žarištu je istraživanja pojava katalize.

Na početku navedenu definiciju katalize, koja se najviše upotrebljava, dao je A. Mitsch 1933. Poslije je bilo i drugih pokušaja definiranja katalize. Međutim njima je i formulacija R. P. Bella (1941.): supstanca je katalizator za reakciju kad se njena koncentracija u izrazu za brzinu pojavljuje s višom potencijom nego u stehiometrijskoj jednažbi. Danas se zna da pretpostavka o nepromijenjenosti katalizatora tijekom kemijske reakcije nije točna, već da je katalizator tijekom reakcije uključen u kemijsku vezu s reaktantom. Stoga je katalitički proces ciklički proces: reaktanti su vezani na jedan oblik katalizatora a produkti se otpuštaju s drugog, uz obnavljanje početnog stanja. Katalitički ciklus jednostavno se može prikazati kao na slici 1.1. Intermedijarni katalitički kompleks (Kat.-R) je u većini slučajeva jako reaktivan i teško ga je detektirati.



Slika 1.1. Katalitički ciklus

Teorijski, idealan katalizator se ne troši (ne konzumira), što u praksi nije slučaj. Zbog nepoželjnih, sporednih reakcija na katalizatoru, katalizator se postupno kemijski mijenja, njegova se aktivnost smanjuje, tj. deaktivira se. Stoga se katalizator mora povremeno regenerirati ili čak zamijeniti.

1.2. Povijesni razvoj katalitičkih procesa

Prvi, već u antici namjerno upotrijebljeni katalizatori bili su enzimi. Međutim, za fermentaciju su (npr. u proizvodnji vina, octa, kiselog tijesta...) ti katalizatori bili na raspolaganju u prirodi, pa u početku nije bilo spoznato njihovo puno značenje.

Prva kemijska reakcija u kojoj je namjerno upotrijebljen katalizator vjerojatno je dobivanje etera dehidracijom vinskog špirita pod utjecajem sumporne kiseline, koja se po svoj prilici izvodila prije 16. stoljeća, iako nije bilo shvaćeno značenje katalitičkog djelovanja.

Druga važna katalitička reakcija, oksidacija sumporovog (IV) oksida zrakom (dobivenog spaljivanjem sumpora, također zrakom) u prisutnosti salitre (KNO_3) u sumporov (VI) oksid, koji se upotrebljava u proizvodnji sumporne kiseline izvodila se već u XVII. stoljeću. No, ni tada nije shvaćeno katalitičko djelovanje dušikovih oksida koji se pri tom razvijaju iz salitre.

Potkraj 18. stoljeća već je bio otkriven niz drugih katalitičkih procesa.

A. A. Parmentijer je 1781. otkrio hidrolizu škroba u prisutnosti vinske kiseline. C. W. Scheele je 1782. otkrio esterifikaciju octene i benzojeve kiseline alkoholom u prisutnosti mineralnih kiselina. J. Priestley je 1783. uspio dobiti eten (nazvao ga je plinom koji izgara bijelim plamenom) dehidracijom alkohola tako što je njegove pare provodio kroz užarenu glinenu cijev. (Kako je danas poznato, oksidi koje sadrži glina glavni su katalizatori za dehidraciju.) Iako to nije shvatio, Priestley je time otkrio heterogenu katalizu.

U 20. stoljeću slijedila su otkrića niza drugih katalitičkih reakcija i katalizatora. J. J. Berzelius je 1836. napravio pregled svih, tokom prethodnih četrdesetak godina postignutih, naizgled različitih, rezultata eksperimenta s reakcijama pod utjecajem tvari koje se nisu trošile procesom i na kraju procesa su ostale nepromijenjene. Iznio je mišljenje da se u tim reakcijama manifestira naročita sila koju je, prema grčkom *katalien* = razorno djelovati, rastvarati (u kemijskom smislu) nazvao *katalitičkom*. Također je te reakcije nazvao *katalitičkim reakcijama*, a pojavu *katalizom*.

Istodobno s otkrićima katalitičkih procesa, tijekom prve trećine 19. stoljeća, pojavili su se prvi pokušaji objašnjavanja tih pojava. To su bile vrlo različite interpretacije: tzv. mehanistička predodžba, tumačenja na termičkoj osnovi, djelovanjem električnih sila i dr. Usprkos nedovoljnom poznavanju katalize, već su u posljednjoj trećini 19. stoljeća i u prvim desetljećima 20. stoljeća nakupljena iskustva omogućila razvoj niza industrijskih katalitičkih procesa.

1872. Dobivanje klora katalitičkom oksidacijom klorovodika zrakom u prisutnosti bakrovog sulfata (vrlo slab prinos, 10...50%). U novije vrijeme izrađeni su katalizatori od bakrova (II) klorida na silicijevu (IV) oksidu s promotorima od klorida rijetkih zemalja uz prinos $\approx 75\%$.

1875. Proizvodnja dimeće sumporne kiseline postupkom katalitičke oksidacije sumporova (IV) oksida u prisutnosti platine (u novije vrijeme koriste se jeftiniji katalizatori na bazi vanadijeva (V) oksida i kalijeva sulfata).

1898. Ekonomična proizvodnja formaldehida katalitičkom oksidacijom metanola zrakom s katalizatorom na bazi srebra.

Na prijelazu iz 19. u 20. stoljeće počeli su se katalitičkim procesima dobivati različiti proizvodi, primjerice neka bojila, lijekovi, derivati antrakinona. U to doba otkrivena je hidrogenacija organskih spojeva u prisutnosti katalizatora na bazi nikla, koja je ubrzo omogućila razvoj industrijske proizvodnje hidriranih masti i kasnije sintezu ugljikovodika, likvefakciju (ukapljivanje) ugljena, a u novije vrijeme oplemenjivanje nafte i mnoštvo drugih važnih industrijskih procesa.

U prvom desetljeću 20. st. W. Ostwald gradi prvu tvornicu za proizvodnju dušične kiseline katalitičkom oksidacijom amonijaka u prisutnosti platine. Kasnije je platina zamijenjena jeftinijim katalizatorima na bazi oksida mangana i bizmuta, a u novije vrijeme koriste se drugi katalizatori na bazi oksida metala.

1908. Prvi katalitički postupak za proizvodnju etanola oksidacijom etena u prisutnosti žive.

U istom desetljeću počeli su radovi na razvijanju jednog od najvažnijih procesa kemijske industrije uopće, industrijskoj, visokotlačnoj katalitičkoj sintezi amonijaka. Proces je i danas poznat kao Haber-Boschov; Bosch je za svoj rad dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1933. g. Prva (pokusna) tvornica za proizvodnju amonijaka tim postupkom podignuta je 1911., a prva za komercijalnu proizvodnju već 1916., obje u Njemačkoj.

1932. Izgrađena je prva tvornica za proizvodnju metanola, postupkom katalitičke hidrogenacije ugljikova (II) oksida. Kasnije su se iz tog procesa razvili drugi katalitički procesi za proizvodnju različitih spojeva.

To je razdoblje početka uključivanja novih visokoselektivnih višekomponentnih metalnih oksida, zeolita i homogenih kompleksa prijelaznih metala u kemijskoj industriji.

1932.-1946. Nagli razvoj katalitičkih procesa vezanih uz proces prerade nafte. Bilo je potrebno gorivo (sadržaj benzina u nafti je samo 13 %) i ono se počelo proizvoditi termičkim i katalitičkim krekiranjem težih frakcija nafte u smislu prerade u lakše frakcije. Kao katalizatori upotrebljavani su alumosilikati. Nusproizvod krekiranja je rafinerijski plin (smjesa parafinskih i olefinskih ugljikovodika). Katalitičkom alkilacijom olefina dobivaju se veće količine benzina. Nadalje, izomerizacijom normalnih parafina dobivaju se izoparafini većih oktanskih brojeva.

Rafinerijski plin koristi se i za proizvodnju petrokemikalija pa je to razdoblje ujedno značajno i kao početak razvoja petrokemije, grane koja se bavi kemijom nafte i zemnog plina te proizvoda iz tih sirovina.

1939. Otkriveni su lebdeći ili fluidizirani katalizatori. Upuhani velikom brzinom u reaktor imaju koeficijent prijenosa topline kao kapljevinu što omogućava dobivanje goriva konstantnog sastava (uži temperaturni interval vrenja) i proizvodnju većih količina benzina, upravo tražene kakvoće.

50. godine 20. stoljeća: epoha katalize u industriji proizvodnje polimera počela je pedesetih godina primjenom miješanih katalizatora na bazi titanova (III) klorida i organometalnih spojeva, obično trietilaluminija ($\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), dietilaluminijeva klorida ili etil-aluminijeva diklorida u polimerizaciji alkena postupcima Ziegler-Natta. (K. Ziegler i G. Natta su 1963. dobili Nobelovu nagradu za otkriće stereospecifične polimerizacije) U Hrvatskoj je prvo postrojenje za proizvodnju poli(vinil-klorida) proradilo 1949. u Kaštel Sućurcu (Jugovinil), a za proizvodnju polietilena niske gustoće 1964. u Zagrebu te 1984 god. u Omišlju na Krku (OKI, danas DIOKI).

Za industrijsku proizvodnju polimera važni su i mnogi katalitički procesi dobivanja monomera. Jedan od najvažnijih među njima je dobivanje etilenoksida katalitičkom oksidacijom etena.

Ranih osamdesetih godina 20. stoljeća razvijeni su metalocenski katalizatori. To je posebna skupina organometalnih katalizatora. Polimerizacijom olefina s ovim

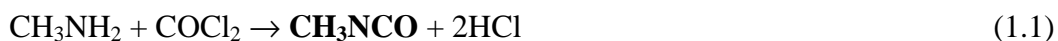
katalizatorom moguće je u potpunosti kontrolirati strukturu polimera (molekulsku masu, izgled molekule, stupanj granatosti) što daje jedinstvenu mogućnost "krojenja" strukture polimera po želji, tj. prema potrebnim svojstvima.

Pored metalocena katalizatori novije generacije su zeoliti i klasteri.

Zeoliti se koriste npr. za proizvodnju etilena (monomera za sintezu polimera), a klasteri danas zauzimaju centralno mjesto u modernoj anorganskoj kemiji

21. stoljeće: Cilj svih katalitičkih procesa 20. stoljeća (stoljeća industrijskog razvoja) bio je stvaranje većeg životnog standarda. Koncem 20. stoljeća javnost je bila sve više okrenuta zaštiti okoliša, prema održivom razvoju, pa su u 21. stoljeću katalitički procesi usmjereni prema razvoju procesa s približno 100% iskorištenjem, procesa u kojima se smanjuje nastajanje nusprodukata, tj otpada, što istovremeno isključuje procese obrade otpada te pojednostavljuje procese aktiviranja i recikliranja katalizatora. Nadalje, strategija 21. stoljeća je sigurnija proizvodnja alternativnim procesima s netoksičnim ili manje opasnim kemikalijama, proizvodnja od sirovine do konačnog proizvoda na jednom mjestu, što uvelike smanjuje rizik od neželjenog izlaganja i nesreća, kao i proizvodnje ekološki prihvatljivih proizvoda, što se popularno naziva «zelena kemija» ili «zelena tehnologija».

Osnovni reaktanti u kemijskoj industriji su korozivne i otrovne kemikalije kao HF, HCN, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, Cl₂, akrilonitril, formaldehid, etilen oksidi, fosgen, jer imaju reaktivnost i funkcionalnost potrebnu za daljnje kemijske reakcije, što predstavlja veliku opasnost pri njihovom skladištenju i transportu. Uvođenjem katalitičkih procesa održivog razvoja negativan utjecaja na okoliš može se umanjiti. Jedan od primjera je metilizocijanat, (MIC) koji je bio uzrok tragičnog incidenta 1984. godine u Bhopalu (Indija). U to vrijeme MIC se proizvodio fosgenacijom metilamina:



te bio skladišten i naknadno transportiran na daljnju preradu. Danas je razvijen sigurniji alternativni proces kojim se iz metilamina i ugljikova monoksida dobije N-metilformamid kao intermedijer. MIC se proizvodi katalitičkom dehidrogenacijom N-metilformamida uz prisustvo zraka:



i odmah konvertira u važnu agrokemikaliju (pesticid).

Dobar primjer je i selektivna oksidacija etilena u etilen-oksida, važan intermedijer za dobivanje etilen-glikola (antifriz) te različitih polietera i poliuretana. Stari, nekatalitički proces, nazvan epiklorhidrinski proces odvija se kroz tri reakcijska stupnja:



ili ukupno:



Dakle, po svakoj molekuli etilen-oksida nastaje 1 molekula soli koja je otpad i koja završi u moru ili rijeci, što je naravno neprihvatljivo.

Uz katalizator, srebro s malom količinom promotora Cl_2 , etilen-oksida nastaje izravno iz C_2H_4 i O_2 uz selektivnost oko 90 % i sa oko 10% etilena koji prijeđe u CO_2 . Katalitički put je jednostavan i čist, premda nastaje mala količina CO_2 (jedan od stakleničkih plinova).

1.3. Ekonomska važnost katalizatora

Kemijska industrija 20. stoljeća ne bi se bila razvila na sadašnju razinu samo na temelju ne-katalitičkih stehiometrijskih reakcija. Prema osnovnim postavkama kemijske kinetike reakciju kontroliraju temperatura, koncentracija, tlak i kontaktno vrijeme. Porastom temperature i tlaka možda će se nekatalitička reakcija nastajanja produkta odvijati razumnom brzinom, ali održavanje i izrada reaktora koji bi radili u takvim uvjetima bit će progresivno skuplji. Nadalje, postoje i termodinamička ograničenja za uvjete u kojima se neka reakcija može odvijati. Primjerice, konverzija N_2 i H_2 u amonijak je reverzibilna egzotermna reakcija i prinos na amonijaku opada s povećanjem temperature a raste s povećanjem tlaka. Reakcija je praktički nemoguća iznad 600°C . Dakle, bez katalizatora

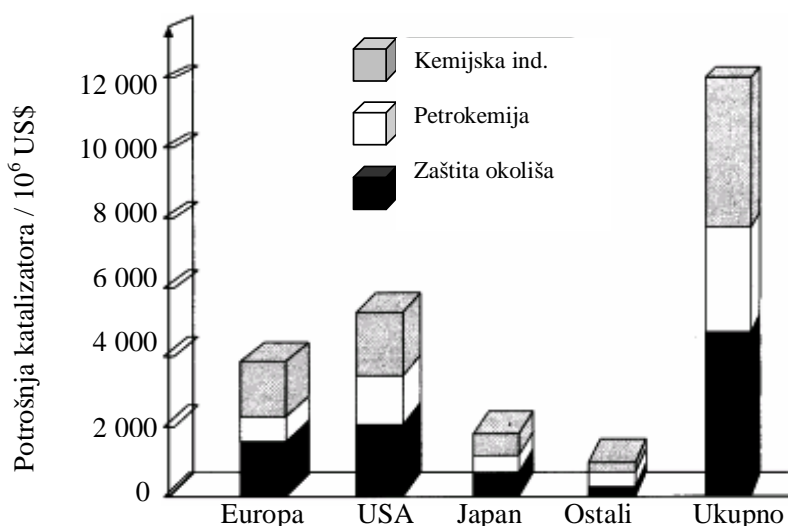
mnoge reakcije koje se koriste u kemijskoj industriji ne bi bile moguće, a mnogi drugi procesi bili bi neekonomični.

Katalizatori ubrzavaju reakcije za jedan red veličine što omogućava da se reakcije odvijaju u najprihvatljivijim termodinamičkim uvjetima te pri puno nižim temperaturama i tlakovima. Na taj način djelotvoran katalizator, u kombinaciji s optimiranim reaktorom i cijelim postrojenjem, ključni je čimbenik za smanjenje troškova investicije i proizvodnih troškova kemijskog procesa. Danas oko 85 % kemijskih proizvoda tijekom proizvodnje prolazi kroz barem jedan katalitički stupanj.

Tržište katalizatora može se podijeliti u tri glavne skupine:

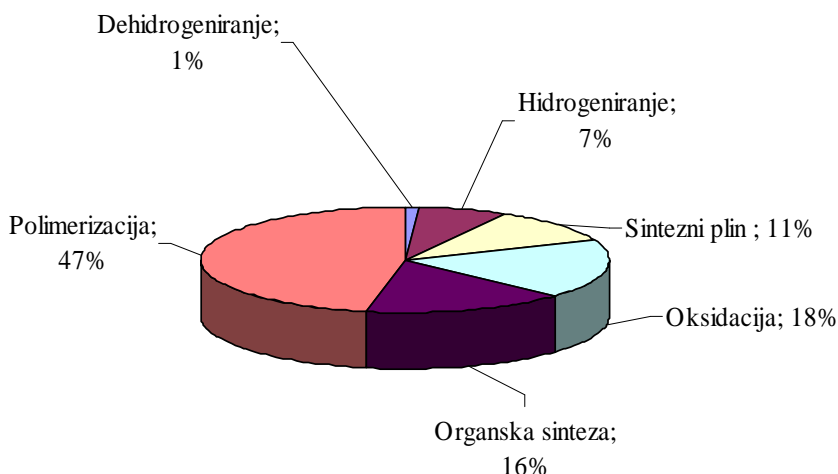
1. katalizatori za zaštitu okoliša
 - a) katalizatori za automobile
 - b) katalizatori za zaštitu okoliša u industriji, i to za:
 - pročišćavanje dimnih plinova iz energana i spalionica
 - pročišćavanje dimnih plinova iz industrijskih postrojenja.
2. katalizatori za kemijsku industriju
3. katalizatori za petrokemijsku industriju (za preradu nafte)

Ukupna komercijalna vrijednost katalizatora u svijetu iznosi skoro 12 milijardi američkih dolara, slika 1.2. Predviđa se da će potražnja za katalizatorima do 2012. godine rasti po stopi od 6,3 % i iznositi oko 16,5 milijardi dolara.



Slika 1.2. Potražnja katalizatora u 2008. godini u svijetu

Plemeniti metali igraju posebnu ulogu u sva tri katalitička područja. Procjenjuje se da 40 % vrijednosti cijene svih prodanih katalizatora otpada na katalizatore s plemenitim metalima. Ekonomski učinak razvoja katalizatora najviše se očituje kroz količinu produkta. U proizvodnji stirena iz etilbenzena danas se postiže selektivnost oko 90 %. Ukoliko kompanija koja godišnje proizvodi 500 000 tona stirena poboljšanjem katalizatora postigne 2 % veću selektivnost uštedjet će godišnje 10 000 tona etilbenzena, što vrijedi oko milijun €. Raspodjela tržišta kemijskih katalizatora prema tipu proizvoda pokazana je na slici 1.3.



Slika 1.3. Područja primjene kemijskih katalizatora i postotak njihove tržišne vrijednosti

Gotovo polovina katalizatora upotrebljava se za procese polimerizacije. Oko 1/4 svih kemijskih proizvoda proizvode se heterogenim katalitičkim reakcijama oksidacije što iznosi oko 18 % tržišne vrijednosti katalizatora. Najvažniji su procesi: selektivna alkilna oksidacija, proces epoksidacije, te oksidacija alkana aromata. Organska sinteza uključuje veliki broj različitih reakcija za koje se očekuje ukupni porast od 6 % godišnje. Proizvodnja sinteznog plina i reakcije sinteznog plina kao što su sinteza metanola iz ugljikova (II) oksida i vodika i reakcija karbonilacije također imaju veliku ulogu u biznisu s katalizatorima. Za hidrogenaciju se upotrebljavaju uglavnom platina, paladij i nikal, ali također kobalt i bakar na širokoj paleti nositelja kao što je aktivni ugljen ili Al_2O_3 . Najmanji segment na slici odnosi se na proces dehidrogenacije od kojih su najvažniji dehidrogenacija etil-benzena u stiren i butana u butadien.

1.4. Podjela katalize i katalizatora

1.4.1. Podjela katalize

Prema definiciji, katalizatori mogu ubrzavati, usporavati ili zaustavljati kemijske reakcije. Obično se pod katalizatorima u užem smislu razumijevaju samo tvari koje uzrokuju prvi od ta tri kinetička efekta. Isto tako, pod katalizom obično se razumijeva samo ubrzavanje kemijskih reakcija katalizatorima. Ponekad, kad se te tvari i njihovo djelovanje žele posebno istaknuti, govori se o pozitivnim katalizatorima, odnosno o *pozitivnoj katalizi* (arhaični naziv).

Analogno, katalizatori koji usporavaju ili čak sprječavaju kemijske reakcije katkada se nazivaju negativnim, a njihovo djelovanje *negativnom katalizom*. Budući da se ta pojava dosta razlikuje od pozitivne katalize, prikladniji je naziv *inhibicija* (od latinskog *inhibere*: zadržati, spriječiti) i *inhibitori* za tvari koje je uzrokuju.

Sličnim se specifičnostima odlikuje i kataliza pokretanja kemijskih reakcija. Zbog toga je za nju prikladniji naziv *inicijacija* (od latinskog *initium*; početak), a za tvari koje ju uzrokuju *inicijatori*.

Selektivna kataliza također se izdvaja kao specifično područje katalize, najviše zbog toga jer omogućuje da se pomoću katalizatora ubrzavaju samo ili barem pretežito poželjne reakcije, a sprječava ili barem umanjuje proizvodnja nepoželjnih produkata.

Za fundamentalno proučavanje i primjenu katalize mnogo je važnija podjela s obzirom na agregatno stanje reaktanata i katalizatora:

- **Homogena kataliza:** reaktanti i katalizator su istog agregatnog stanja, plinovitog ili kapljevito. Katalitička reakcija u homogenoj katalizi naziva se *homogenokatalitička reakcija* i odvija se dakle u uniformnoj plinovitoj ili kapljevitoj fazi. Reakcijski sustav ne mora biti homogen, naime homogeni katalizatori su dobro definirani kemijski spojevi ili koordinacijski kompleksi koji su zajedno s reaktantima molekularno dispergirani u reakcijskom mediju.
- **Heterogena kataliza** odnosno heterogenokatalitičke reakcije odvijaju se između više faza. Katalizator i reaktanti su različitog agregatnog stanja. Obično, katalizator je krutina (čvrsta tvar), ponekad kapljevina (npr. živa, taljevine soli) a ostali sudionici reakcije su plinoviti ili kapljeviti. U heterogenoj katalizi reakcije u kojima su svi sudionici kapljeviti, katalizatori su kapljevine netopljive u ostalim kapljevinama sustava, oni su uvijek zasebna faza reakcijskog sustava.

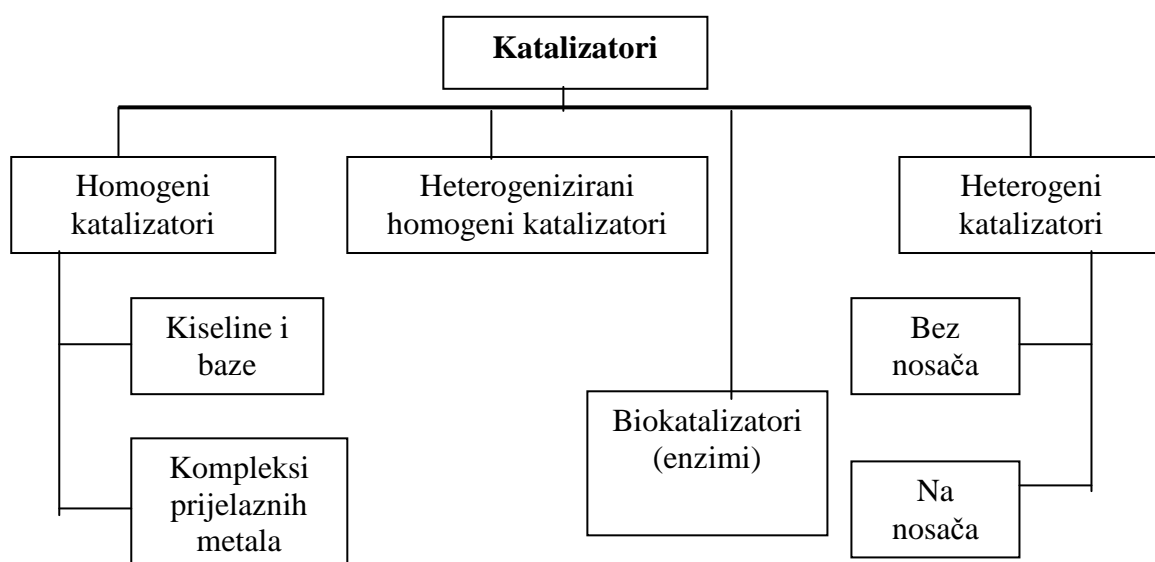
Da bi čvrsti katalizator mogao utjecati na reakciju između plinova ili kapljevina nužno je da dođe u uži kontakt s tim plinovitim ili kapljevitim reaktantima, a to se ostvaruje na graničnoj površini čvrste tvari i supstrata, tj. adsorpcijom plinovitih ili kapljevutih reaktanata na površini čvrste faze.

Heterogena kataliza, naročito heterogena kataliza plinskih reakcija, neusporedivo je važnija za kemijsku industriju od homogene katalize. Procjenjuje se da je udio homogenih katalizatora na tržištu svega oko 10...15%. Približno 80% svih katalitičkih procesa su heterogenokatalitički. Međutim, homogeni katalizatori, zbog visoke selektivnosti postaju sve važniji u proizvodnji po želji krojenih polimera, finih kemikalija i farmaceutskih intermedijera.

S razvojem biotehnologije sve veću važnost imaju biokatalitičke reakcije. Katalizatori u tim reakcijama su enzimi, a enzimi su po kemijskoj strukturi proteini.

1.4.2. Podjela katalizatora

Katalizatori mogu biti strukturno različiti, počevši od atoma i molekula do velikih struktura kao što su zeoliti ili enzimi. Danas poznati brojni katalizatori mogu se klasificirati prema različitim kriterijima: strukturi, sastavu, području primjene ili agregatnom stanju u kojem djeluju.



Slika 1.4. Klasifikacija katalizatora

Prema agregatnom stanju u kojem djeluju postoje dvije velike skupine, slika 1.4:

- Homogeni katalizatori
- Heterogeni katalizatori (katalizatori čvrstog stanja). Heterogeni katalizatori često su vrlo skupi (Pt) pa su zbog ekonomičnosti katalizatori obično čestice nanometarskih dimenzija nanese na inertnu poroznu strukturu (na nosaču).

Postoje također intermedijatni oblici kao što su homogeni katalizatori vezani na čvrstu tvar poznati kao heterogenizirani homogeni katalizatori ili imobilizirani katalizatori.

1.4.3. Usporedba homogenih i heterogenih katalizatora

Prednosti i nedostaci tih dviju skupina katalizatora prikazani su u tablici 1.1.

- *Aktivni centri*

Kod homogenih katalizatora teorijski svaki atom može biti katalitički aktivan. U heterogenoj katalizi aktivni su samo atomi na površini.

- *Koncentracija*

Homogeni katalizatori imaju veći stupanj disperzije pa stoga i veću aktivnost po jedinici mase nego heterogeni katalizatori.

Veća pokretljivost molekula homogenih katalizatora u reakcijskoj smjesi rezultira većim brojem sudara s molekulama supstrata. Reaktant se može približiti katalitički aktivnom centru iz bilo kojeg smjera i reakcija na jednom aktivnom centru ne blokira susjedne centre. Zbog toga je moguće koristiti niže koncentracije katalizatora i blaže reakcijske uvjete

- *Selektivnost*

Najvažnije svojstvo homogenih katalizatora prijelaznih metala u odnosu na heterogene katalizatore je velika selektivnost.

- *Problemi vezani za difuziju*

Homogenokatalitičke reakcije kontrolirane su uglavnom brzinom kemijske reakcije (kinetikom), a manje prijenosom tvari, jer se difuzija reaktanata prema katalizatoru može lakše ostvariti.

- *Reakcijski uvjeti*

Industrijski homogeni katalitički procesi su zbog slabe toplinske postojanosti organometalnih kompleksa u kapljevitom stanju, ograničeni na temperature niže od 200 °C.

- *Primjenjivost*

Primjenjivost homogenih stabilizatora u industriji je ograničena.

- *Gubitak aktivnosti*

Oba tipa katalizatora u industrijskoj uporabi podložna su deaktivaciji zbog kemijskih i fizičkih procesa.

Vrijeme života homogenog katalizatora obično je kraće od heterogenog.

- *Struktura*

Obzirom na dobro definirane reaktivne centre mehanizam homogene katalize je relativno dobro razumljiv. Istraživanja mehanizma mogu se izvoditi spektroskopskim metodama pri reakcijskim uvjetima. Suprotno, procesi heterogene katalize su često neobjašnjeni.

- *Mogućnost modifikacije*

U temperaturnom području primjenjivosti homogeni se katalizatori mogu lako stabilizirati ili modificirati dodatkom liganada.

- *Toplinska postojanost*

Homogeni stabilizatori su toplinski nestabilni, dok su heterogeni otporni prema relativno visokim temperaturama.

- *Odvajanje katalizatora*

Najveći nedostatak homogenih katalizatora prijelaznih metala je otežana separacija katalizatora od produkta. Heterogeni katalizatori se ili automatski odvajaju iz procesa (primjerice reakcije u plinskoj fazi s katalizatorima u fiksnom sloju) ili se separiraju jednostavnim operacijama kao što su dekantiranje, filtriranje ili centrifugiranje. Homogeni katalizatori zahtijevaju daleko složenije operacije kao što su destilacija, ekstrakcija ili ionska izmjena.

Mogućnost odvajanja (separabilnost) homogenih katalizatora u novije vrijeme poboljšala se upotrebom organometalnih kompleksa koji su topivi i u organskoj i u vodenoj fazi. Stoga se jednostavno mogu ukloniti iz produkta na izlazu iz reaktora prevodeći ih u vodenu fazu. Primjeri industrijskih procesa u kojima se rabe takvi katalizatori (tj. dvofazni postupak) su:

- Shellov proces (SHOP) za sintezu viših olefina, katalizator niklov kompleks
- Rhone-Poulencova okso-sinteza uz topljivi rodijev kompleks kao katalizator.

Tablica 1.1. Usporedba homogenih i heterogenih katalizatora

	Homogeni katalizatori	Heterogeni katalizatori
Djelotvornost		
Aktivni centri	Svi atomi	Samo atomi površine
Koncentracija	Mala	Velika
Selektivnost	Velika	Mala
Problemi vezani za difuziju	Praktički ih nema	Postoje (reakcija kontrolirana prijenosom mase)
Reakcijski uvjeti	Blagi (50...200 ⁰ C)	Oštri (često>250 ⁰ C)
Primjenljivost	Ograničena	Široka
Gubitak aktivnosti	Nepovratne reakcije s produktima, trovanje i dr.	Sinteriranje metalnih kristalita, trovanje i dr.
Strukturne značajke katalizatora		
Struktura	Definirana	Nedefinirana
Mogućnost modifikacije	Velika	Manja
Toplinska postojanost	Mala	Velika
Odvajanje katalizatora		
	Otežano (destilacija, ekstrakcija, ionska izmjena)	Nepokretni sloj: nepotrebno Suspendirani sloj: filtriranje, centrifugiranje
Recikliranje (recirkuliranje) katalizatora	Moguće	Nepotrebno (nepokretni sloj) Lako (suspendirani sloj)
Cijena gubitka katalizatora	Velika	Mala
Industrijski značaj	Dobivanje finih kemikalija, intermedijera	Velik

Zanimljivi intermedijarni katalizatori između homogenih i heterogenih su metalni klasteri (klasteri = nakupine). Naime, ustanovljeno je da su, za niz reakcija koje zahtijevaju više aktivnih centara katalizatora, heterogeni katalizatori aktivni a homogeni imaju konverziju 0. Razlog tome je što kristaliti na metalnoj površini imaju više aktivnih centara dok konvencionalni topljivi katalizatori općeniti sadrže samo jedan metalni centar po molekuli. Metalni klasteri imaju više aktivnih centara ili tvore više-elektronski sustav. Metalni klasteri kao $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{16}$, $Ru_3(CO)_{12}$ i kompleksnije strukture

uspješno su testirani u reakcijama karbonilacije. Rodijev klaster katalizira konverziju sinteznog plina u etilen-glikol, mada do sada pri vrlo visokim tlakovima.

Porastom veličine molekule, klaster postaje sve manje topljiv te je moguća precipitacija veoma malih čestica iz otopine, što znači prijelaz iz homogenog u heterogeni katalizator.

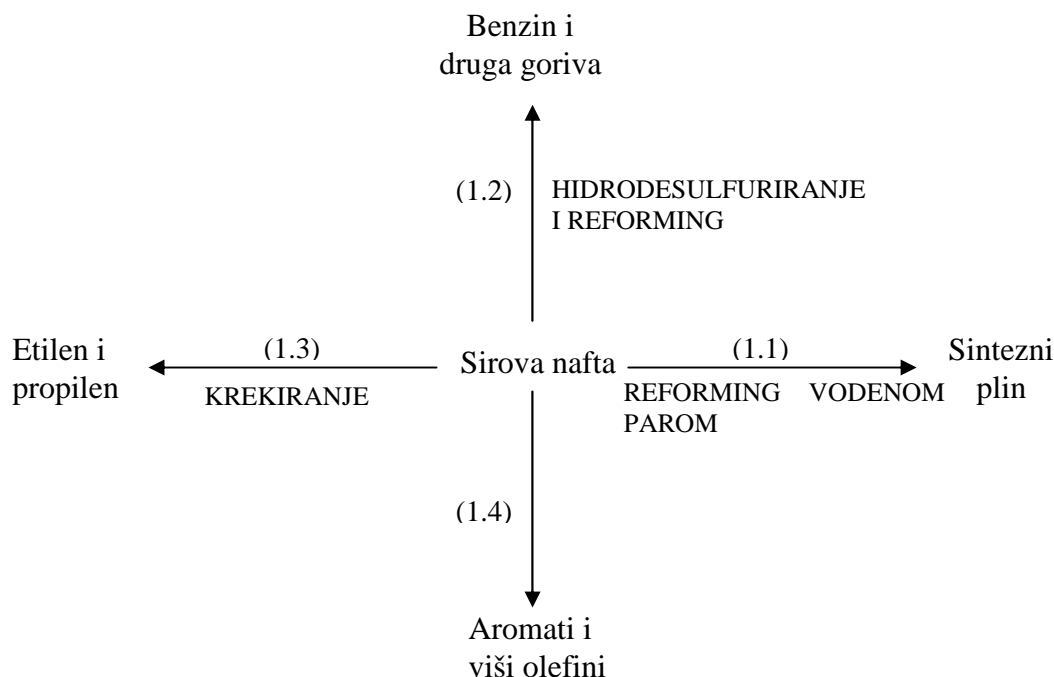
Biokemijski katalizatori, enzimi, su organske, proteinske molekule koje imaju metal kao aktivni centar. Često, jedina razlika između njih i homogenih katalizatora je ta što su kod enzima na metalni centar vezani jedan ili više proteina što rezultira relativno visokom molekulnom masom. Enzimi imaju vrlo veliku aktivnost i selektivnost. U bliskoj budućnosti očekuje se njihova vrlo velika primjena. Enzimi su skupi i teško ih je dobiti u čistom obliku. Većina enzima ima malu toplinsku stabilnost. Separacija enzima nakon reakcije je također veliki problem. Zbog toga se sve češće se koriste u imobiliziranom obliku. Imobilizacija se provodi fizikalnim (adsorpcijom) ili kemijskim vezanjem (kovalentnim vezama) na inertni nosač, te hvatanjem (zarobljavanjem) u trodimenzionalnoj polimernoj matrici ili unutar mikrokapsula nastalih interfacijalnom polimerizacijom u emulziji (kapsuliranje). U primjeni su i enzimi unutar polupropusne membrane. Tek odnedavno enzimi se sve više upotrebljavaju i za reakcije ne-bioloških tvari. U zadnjih desetak godina izolirano je više termostabilnih enzima i to iz mikroorganizama otpornih na ekstremne temperaturne uvjete (npr. iz gejzira). Nazivaju se još i *termozimima* i ne denaturiraju se pri temperaturama oko 100°C. Takvi enzimi se primjenjuju za hidrolizu škroba, za sintezu aminokiselina te za desulfuriranje u kemijskoj i petrokemijskoj industriji (biorazgradnja sumpornih spojeva).

- *Industrijski značaj homogenih i heterogenih katalizatora*

Heterogena kataliza ima puno veći industrijski značaj, ali se homogena kataliza danas sve više koristi u industriji za dobivanje finih kemikalija, intermedijera i sl. Pogledajmo to na primjeru danas industrijski najvažnije grane, petrokemijske industrije odnosno (75%) reakcija pretvorbe sirove nafte, slika 1.5.

Heterogenokatalitičkim procesima sirova nafta konvertira se u više temeljnih proizvoda koji su osnovne sirovine za proizvodnju kemikalija.

Reakcija 1.1 poznata je kao reforming vodenom parom. Katalizatori su nikal ili magnezij na Al_2O_3 ili njihova smjesa. Dodaju se također metalni oksidi neprijelaznih metala kao CaO , SiO_2 i K_2O . Katalitički reforming parom također se provodi na prirodnom plinu (uglavnom je to metan) i na teškim frakcijama destilacije sirove nafte poznatim kao goriva ulja.



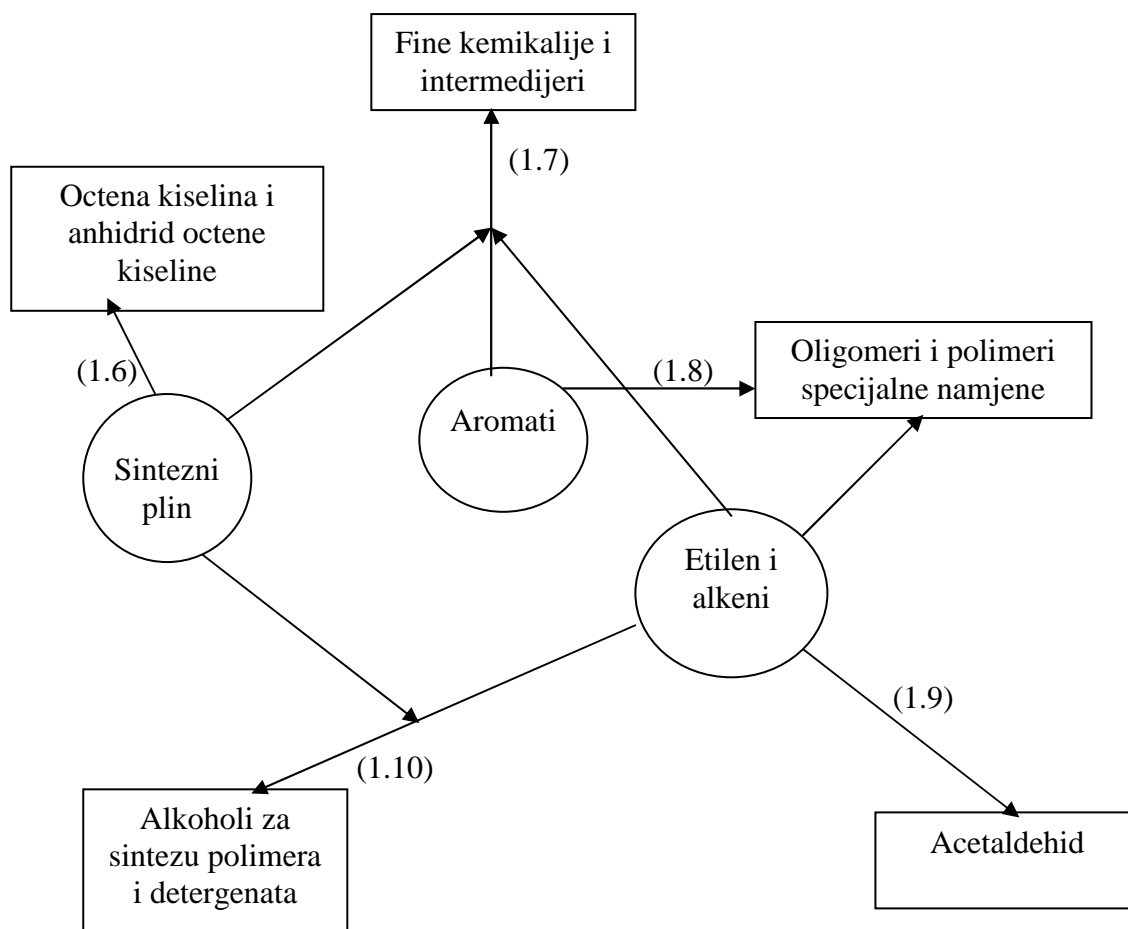
Slika 1.5. Osnovni proizvodi za sintezu kemikalija dobiveni heterogenim katalitičkim (i nekatalitičkim) reakcijama iz sirove nafte

Reakcija 1.2 uključuje separaciju sirove nafte u hlapljive ($<670^{\circ}\text{C}$) i nehlapljive frakcije. Frakcijskom destilacijom hlapljivog dijela dobiju se ugljikovodici s 4 ili više C-atoma, lagani benzin, plinska ulja, kerozin i dr. (goriva). S gledišta katalize vrlo su važne reakcije modifikacije težih frakcija do visoko-oktanskih benzina. Te reakcije se odvijaju kroz dva stupnja: redukcija količine sumpora u teškom ulju hidrodesulfuriranjem, nakon kojeg slijedi reforming mješavine ugljikovodika u svrhu obogaćivanja aromatima i granatim alkanima. Hidrodesulfuracija (katalizator: kobalt-molibdenov sulfid na Al_2O_3 nosaču), sprječava trovanje katalizatora u reakciji reforminga. U toj reakciji organski spojevi sa sumporom reagiraju s dodanim vodikom te nastaje vodikov sulfid i ugljikovodici. Reforming se također odvija uz dodatak vodika kao ko-reaktanta (temp. oko 450°C , katalizator: platina ili renij na acidificiranom Al_2O_3)

Reakcija 1.3 je kreking reakcija, cijepanje visokomolekulnih ugljikovodika u manje fragmente, od kojih su najvažniji etilen i propilen.

Stupanj 1.4 može obuhvatiti sve katalitičke procese raspravljene kroz 1.1. - 1.3.

Homogenom se katalizom (slika 1.6) iz prethodno spomenutih osnovnih sirovina dobiju vrlo vrijedni proizvodi. Sve reakcije osim 1.7 su visokotonažne. U reakciji 1.6 sintezni plin se najprije heterogenom katalizom prevodi u metanol, a ovaj homogenom katalitičkom reakcijom karbonilacije prelazi u octenu kiselinu.



Slika 1.6. Primjeri kemikalija koji se dobivaju procesima homogene katalize

2. OPĆA TEORIJA KATALIZE

Za katalizu je karakteristično je da se uvijek razvijala na empiriji (iskustvu) i da su teorijska saznanja uvijek zaostajala za empirijskim. Dakako, to je moglo biti postignuto samo golemim eksperimentalnim radom. Tako je npr., tokom traženja djelotvornih antidetonatora za benzinska motorna goriva ispitano približno 30 000 katalizatora, a tokom razvoja Haber-Boschova procesa u laboratorijima BASF-a izvedeno je oko 20 000 eksperimenata s oko 3000 potencijalnih katalizatora. Zbog toga postoje mišljenja (npr. D.D. Elleyja) da je «kataliza više umijeće nego znanost».

Opća teorija katalize nužno se zasniva na općim uvjetima potrebnim za odvijanje kemijskih reakcija.

2.1. Uvjeti za odvijanje kemijskih reakcija

Uvjeti za odvijanje kemijskih reakcija su termodinamičke i kinetičke prirode. Osnovni termodinamički uvjet koji u određenom stanju sustava čini neku kemijsku reakciju mogućom jest da termodinamički potencijal njenih produkata mora biti niži od termodinamičkog potencijala reaktanata. Drugim riječima, kemijske reakcije su omogućene dovoljno velikim padom termodinamičkog potencijala pri pretvorbi reaktanata u produkte, što se odražava povoljnim položajem kemijske ravnoteže (tako da je dovoljno pomaknuta na stranu produkta, pa osigurava prihvatljive prinose).

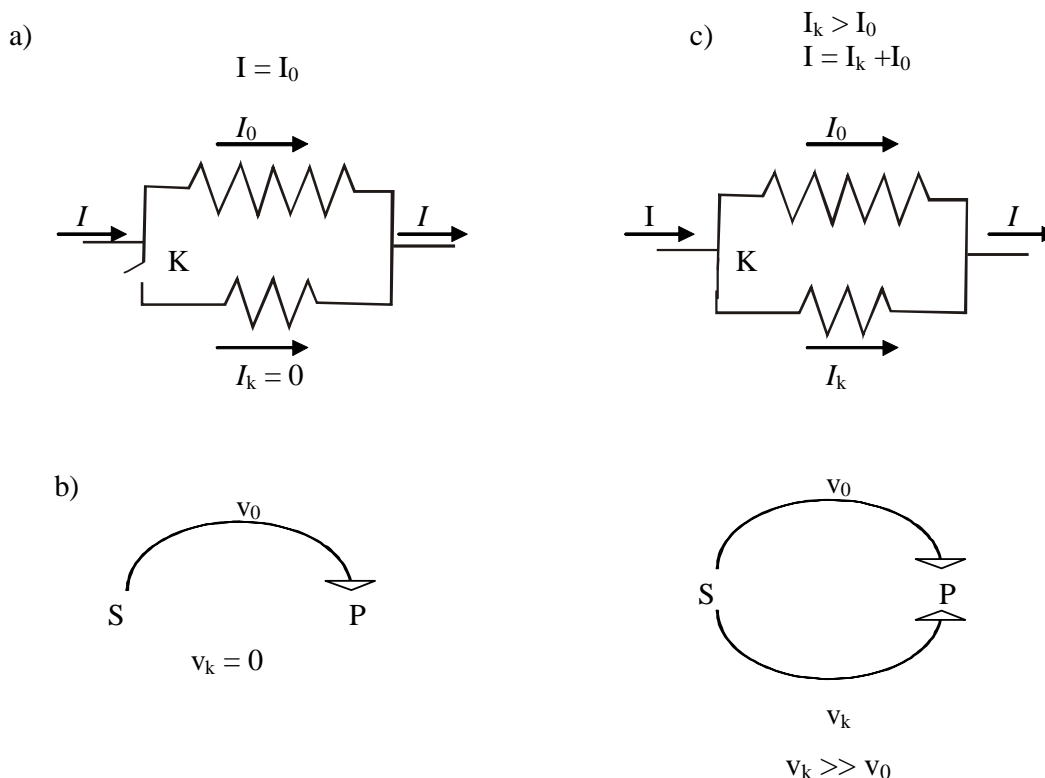
Međutim, ispunjenje tog uvjeta nije dovoljno, barem ne za zamjetljivo odvijanje reakcije, a pogotovo nije dovoljno za njihovo izvođenje u industriji. Za praktične svrhe još je nužno i ispunjenje kinetičkog uvjeta, tj. da je brzina reakcije pri definiranim reakcijskim uvjetima dovoljno velika.

Dakako, promjenom reakcijskih uvjeta, u prvom redu temperature, tlaka te koncentracije reaktanata, može se znatno utjecati na pad termodinamičkog potencijala i na brzinu odvijanja reakcija. Također se u nekim slučajevima to može postići ozračivanjem sustava (elektromagnetskim zračenjem ili radioaktivnim zračenjem). Međutim, najdjelotvorniji utjecaj na brzinu reakcije postiže se katalizatorima. Utjecaj katalizatora na brzinu reakcije može se zorno predočiti analogijom s tokom električne struje u mreži.

2.2. Analogija električne mreže i katalitičke reakcije

Kad je u električnoj mreži s dvije grane (sl. 2.1.a) otvoren kontakt K, struja teče samo kroz granu s većim otporom. Tada je $I = I_o$ (ukupna struja i jednaka je struji I_o u toj grani). Kad je kontakt zatvoren (sl. 2.1.c), kroz mrežu teče još i struja i_k u grani s manjim otporom, a budući da je $I_k > I_o$ ukupna je struja $I = I_o + I_k$ koja teče kroz mrežu mnogo je jača. Analogno toku struje na sl. 2.1.a, i nekataliziranoj reakciji (shematski prikazanoj na sl. 2.1.b) suprotstavlja se nekakav otpor, tako da se ona odvija vrlo malom brzinom v_o . Budući da tada nema drugog mehanizma odvijanja procesa, ukupna je brzina reakcije $v = v_o$. Analogno toku struje u primjeru na sl. 2.1.c, u prisutnosti katalizatora (sl. 2.1.d) ta ista reakcija odvija se još i nekim drugim mehanizmom konverzije reaktanata u produkte, pri kojem je otpor procesu manji, pa mu je brzina $v_k > v_o$, što ima za posljedicu mnogo veću

ukupnu brzinu reakcije $v = v_o + v_k$. Obično je u katalitičkim reakcijama $v_k \gg v_o$, pa je $v \approx v_k$.



Slika 2.1. Analogija električne mreže s dvije grane i kemijske reakcije; a) tok ukupne električne struje kroz jednu granu, b) tok nekatalizirane reakcije, c) tok ukupne električne struje kroz obje grane, d) tok katalizirane reakcije, K- kontakt, k-katalizator, I -ukupna struja, I_o , I_k -struje u granama, S-reaktanti (sudionici u reakciji), P-produkti, v_o -brzina nekatalizirane reakcije, v_k -brzina katalizirane reakcije.

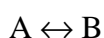
Pri tome je, dakako, bitna priroda tog otpora kemijskim reakcijama i njegovo smanjivanje. Sve je to u vezi s aktivacijskom energijom koju moraju imati atomi, odnosno molekule reaktanata da bi međusobno reagirali. Ona je karakteristična za svaku pojedinu reakciju. Što je energija aktivacije veća, to je veći i otpor kemijskoj reakciji. Za svladavanje tog otpora, tzv. energijske barijere nužno je zagrijati sustav na određenu temperaturu reakcije (osim u iznimnim slučajevima kad je pobuđivanje kemijskih čestica, potrebno za reakciju, ostvarljivo na neki drugi način, npr. ozračivanjem).

Dakle, katalitička reakcija se u odnosu na nekatalitičku odvija po drugom putu, drugim mehanizmom, uz manji otpor tj. manju aktivacijsku energiju.

2.3. Utjecaj katalizatora na položaj kemijske ravnoteže

Osnovna značajka katalizatora je da oni utječu samo na kinetiku reakcije, a ne mijenjaju njene termodinamičke značajke. Prema tome, katalizatori ne mijenjaju ravnotežno stanje, već samo ubrzavaju postizanje ravnotežnog stanja. Bez obzira nalazi li se u sustavu katalizator ili ne, uz danu temperaturu, koncentraciju reaktanata i tlak, uspostaviti će se uvijek ista ravnoteža.

Dokaz te tvrdnje slijedi iz veze konstante ravnoteže kemijske reakcije i standardnog reakcijskog potencijala. Promatramo neku reakciju koja je u ravnotežnom stanju:



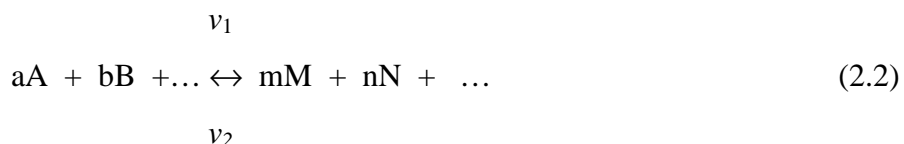
Veza između konstante ravnoteže i promjene slobodne energije određena je izrazom:

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (2.1)$$

Kad bi katalizator utjecao na konstantu ravnoteže, on bi nužno morao utjecati i na pad termodinamičkog potencijala pri pretvorbi reaktanata u produkte. Međutim, kako katalizator po definiciji izlazi nepromijenjen iz procesa, on nema tog utjecaja, što znači da ne utječe ni na konstantu kemijske ravnoteže, pa ni na položaj te ravnoteže.

2.4. Utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije

U kemijskoj ravnoteži brzine pretvorbe reaktanata u produkte (glavna reakcija) i produkata u reaktante (povratne reakcije) su jednake, a u stanjima reakcijskog sustava u blizini ravnoteže približno su jednake:



gdje su A, B, reaktanti; M, N, produkti; a, b, m, n , njihovi stehiometrijski koeficijenti; v_1 i v_2 brzina glavne i povratne reakcije.

Tijekom čitavog odvijanja reakcije brzine su proporcionalne potencijama trenutnih koncentracija reaktanata odnosno produkata:

$$v_1 = k_1 c_A^{a1} c_B^{b1} \quad (2.3)$$

$$v_2 = k_2 c_M^{m2} c_N^{n2} \quad (2.4)$$

(Pri tome su eksponenti redovi reakcija pojedinih sudionika, zbroj eksponenata u izrazu (2.3) ukupni red glavne reakcije, a zbroj eksponenata u izrazu (2.4) ukupni red povratne reakcije. Koeficijenti k_1 i k_2 su specifične brzine reakcije, koje se zbog tog što su pri konstantnim temperaturama konstantne, nazivaju konstante brzine reakcija.)

U kemijskoj ravnoteži:

$$v_1 = v_2 \quad (2.5)$$

$$k_1 c_A^{a1} c_B^{b1} = k_2 c_M^{m2} c_N^{n2} \quad (2.6)$$

$$K = k_1 / k_2 \quad (2.7)$$

Budući da se u prisutnosti katalizatora konstanta ravnoteže ne mijenja očito je da omjer specifičnih brzina u jednom i drugom smjeru mora biti isti kao i onda kad se reakcija odvija bez katalizatora. Iz toga slijedi da katalizator koji ubrzava reakciju u jednom smjeru, ujedno ubrzava reakciju i u drugom smjeru. Stoga, u reverzibilnim reakcijama katalizator koji je dobar za katalizu glavne reakcije mora biti dobar i za katalizu povratne reakcije. Primjerice, poznato je da su katalizatori hidrogenacije (hidriranja) ujedno i katalizatori dehidrogenacije (dehidriranja), naravno uz druge uvjete.

Važno je naglasiti da su svi putovi za reakciju u jednom smjeru ujedno i putovi za reakciju u suprotnom smjeru. U ravnoteži, ne samo da je ukupna brzina reakcije u jednom smjeru jednaka ukupnoj brzini reakcije u drugom smjeru, već je i brzina po svakom pojedinom putu jednaka brzini suprotne reakcije po tom istom putu. To je princip mikroskopske reverzibilnosti.

2.5 Ovisnost specifične brzine katalitičke reakcije o aktivacijskoj energiji

Iz prethodnog slijedi da brzine katalitičke reakcije ovise ne samo o redovima reakcija pojedinih sudionika nego još i o specifičnim brzinama reakcija, a one pak ovise o aktivacijskoj energiji, E . Temeljni izraz koji definira tu ovisnost kako za nekatalitičke, tako i za katalitičke reakcije je Arrheniusova jednačba:

$$k = A \exp (-E/RT) \quad (2.8)$$

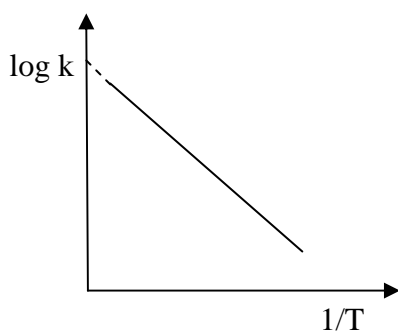
Logaritamski oblik ovog izraza predstavlja jednačbu pravca:

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303R} \frac{1}{T} \quad (2.9)$$

koja omogućava određivanje aktivacijske energije temeljem eksperimentalnih podataka.

Aktivacijska energija grafički se određuje iz ovisnosti $\log k$ nasuprot $1/T$ (slika 2.2).

Aktivacijska energija izračunava se iz koeficijenta smjera pravca, koji je predstavljen izrazom: $E/2,303 R$, a ekstrapolacijom na $1/T = 0$ (tj. do stanja pri beskonačno visokim temperaturama) može se izračunati predeksponencijalni faktor A kao odsječak na ordinati.



Slika 2.2. Određivanje aktivacijske energije i predeksponencijalnog faktora

Mnoge važne industrijske reakcije bez prisustva katalizatora imale bi energiju aktivacije veću od 200 pa čak i 300 kJmol⁻¹. Suprotno, primjerice katalitička reakcija oksidacije sumporovog (IV) oksida koja omogućava sintezu sumporne kiseline ima aktivacijsku energiju manju za 170 kJ mol⁻¹ od aktivacijske energije nekatalizirane reakcije, tablica 2.1.



Zbog prisutnosti katalizatora u reakcijskom sustavu dolazi i do promjena u redu reakcije. Naime, u prisutnosti katalizatora reakcija se odvija preko niza elementarnih stupnjeva čiji red može biti manji od reda nekatalitičke reakcije.

Tablica 2.1. Energije aktivacije i red reakcije pri oksidaciji SO_2 u SO_3

	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	Red reakcije
Bez katalizatora	>280	3
Pt-katalizator	<70	1
V-katalizator	~90	1,8

2.6. Mehanizam katalize (ubrzavanja kemijske reakcije)

Katalizatori omogućuju tok reakcije po reakcijskom putu koji je različit od puta nekatalizirane reakcije. Mehanizam katalitičke reakcije je složeniji od mehanizma u odsutnosti katalizatora. Katalitička reakcija se odvija kroz više stupnjeva. Naime, katalizator s nekim od reaktanata stvara nestabilne, znatno aktivnije međuspojeve, aktivirane komplekse.

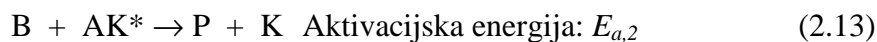
Primjer: reakcija



Bez katalizatora gornja reakcija odvija se uz potrebnu aktivacijsku energiju E_{a0} . Uz katalizator reakcija se može odvijati na više načina: katalizator može reagirati s reaktantom A ili s reaktantom B ili s oboje. Uzmimo primjer da katalizator stvara međuprodukt s reaktantom A, za što je potrebna aktivacijska energija $E_{a,1}$:



Nastali međuprodukt je nestabilan i on dalje reagira s drugim reaktantom uz potrebnu aktivacijsku energiju $E_{a,2}$. Pri tome nastaje produkt reakcije, a katalizator se oslobađa.



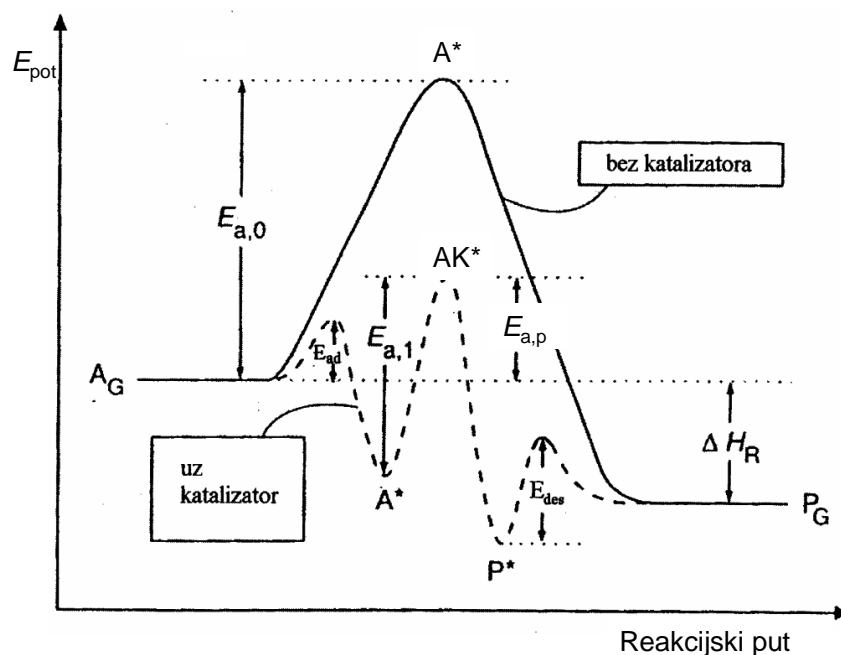
Reakcije koje se odvijaju jednadžbama (2.12) i (2.13) teku brzo. Pitanje je zašto te reakcije teku brzo iako su potrebna dva sudara, a reakcija (2.11) sporo iako zahtjeva samo jedan sudar. Kad bi brzina reakcije zavisila samo o broju sudara reakcija (2.11) tekla bi brže. Međutim, osim o broju sudara, brzina reakcije ovisi i o:

- steričkim faktorima (molekule se trebaju sudariti u pogodnom položaju)
- aktivacijskoj energiji (molekule trebaju imati potrebnu aktivacijsku energiju).

Očito je da u katalitičkoj reakciji nije presudan broj sudara nego aktivacijska energija.

Općenito, ukupnu brzinu kemijske reakcije (nekatalitičke i katalitičke) određuje onaj stupanj reakcije koji je najsporiji, tj. onaj koji treba najveću aktivacijsku energiju.

Katkada se kaže, a tako i izgleda, ako se promatra samo sumarna reakcija, da se katalizom smanjuje aktivacijska energija. Međutim, strogo uzevši, to je netočno jer je taj efekt posljedica samo otvaranja još i drugog reakcijskog puta na kojem je otpor manji, jer je manja aktivacijska energija elementarnih stupnjeva tog procesa.



Slika 2.3. Promjena potencijalne energije za heterogenu katalitičku (---) i nekatalitičku (—) reakciju $A_G \rightarrow P_G$; $E_{a,0}$ - aktivacijska energija homogene nekatalizirane reakcije u plinovitoj fazi, E_{ad} - aktivacijska energija adsorpcije, E_{des} - aktivacijska energija desorpcije, $E_{a,1}$ - stvarna aktivacijska energija katalitičke reakcije, $E_{a,p}$ - prividna aktivacijska energija katalitičke reakcije, ΔH_R - entalpija reakcije (neovisna o putu reakcije)

Naime, aktivacijske energije pojedinih reakcijskih stupnjeva se ne zbrajaju. Ukupna brzina katalizirane reakcije bit će veća od brzine nekatalitičke reakcije ako je aktivacijska energija svakog pojedinog stupnja niža od aktivacijske energije nekatalizirane reakcije (slika 2.3.).

2.7. Mehanizam inhibicije

Inhibicija je bitno različita pojava od katalize u užem smislu, jer djelovanje inhibitora ne predstavlja otvaranje drugog puta reakcije na kojem je otpor veći, odnosno veća aktivacijska energija. Naime, konverzija reaktanata u produkte na tom putu odvijala bi se zanemarivo malom brzinom sve dok je moguća brža tj. neinhibirana reakcija, pa time ne bi bilo ostvareno smanjenje ukupne brzine reakcije. Zbog toga nužno proizlazi da se inhibicija sastoji u ometanju reakcije na njenom normalnom putu.

Način tog ometanja može biti različit:

- Mehanizam djelovanja inhibitora najjasniji je u lančanim reakcijama. Pri tome inhibitori deaktiviraju dio aktivnih centara lančane reakcije (nepostojanih međuprodukata, tj. radikala koji su reaktanti u nekom od elementarnih stupnjeva lančane reakcije), što se očituje smanjenjem brzine sumarne reakcije.
- U nekim drugim reakcijama inhibitori stvaraju stabilne spojeve s reaktantima.
- Ponekad inhibitori jednostavno blokiraju tragove tvari prisutnih u reaktantima, koje su, zapravo, katalizatori nepoželjne reakcije.

Za razliku od katalitičkih reakcija koje imaju važnu ulogu u kemijskoj industriji, inhibicijske reakcije najčešće se primjenjuju za sprečavanje nepoželjnih reakcija u prirodi. Primjerice inhibicija korozije, inhibicija oksidacijskih reakcija, starenje ljudskih stanica (antioksidansi sprečavaju reakcije slobodnih radikala). Inhibitori se također dodaju i nekim monomerima kako bi se spriječila njihova prijevremena polimerizacija (tijekom skladištenja, transporta...).

2.8. Mehanizam inicijacije

Inicijacija je aktiviranje kemijski tromih molekula reaktanata. Tipičan primjer inicijacije je pokretanje lančanih reakcija polimerizacije u homogenim sustavima (aktiviranje monomera). Inicijatori su tvari koje se lako raspadaju na vrlo reaktivne radikale (npr.

peroksidi, azo-spojevi, organometalni spojevi u otopinama). Reakcijama tih radikala s monomerima nastaju novi vrlo reaktivni radikali, koji tada započinju lančanu reakciju.

Inicijaciji je vrlo sličan fenomen *autokatalize*, kad jedan od sudionika sumarne reakcije, najčešće produkt, stvara slobodne radikale, koji uzrokuju brži konkurentni proces (reakciju tih radikala i reaktanata), ali kojemu je konačni rezultat ista sumarna reakcija. Takav se proces odvija, primjerice, u pirolizi ugljikovodika (kreiranju nafte). Cijepanjem nastaje slobodni radikal ugljikovodika koji u novoj reakciji, sudaru s reaktantom daje također novu molekulu nižeg ugljikovodika.

3. OSNOVNE ZNAČAJKE DJELOVANJA KATALIZATORA

Prihvatljivost katalizatora za neki industrijski proces ovisi uglavnom o sljedeća tri svojstva: aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti (otpornosti na deaktivaciju).

3.1. Aktivnost

Aktivnost je bitna za ekonomičnost procesa. Što je aktivnost katalizatora veća bolje je iskorištenje reakcijskog prostora, a time su troškovi investicija manji. Aktivnost katalizatora definira se kao *mjera ubrzanja kemijske reakcije izazvanog djelovanjem katalizatora uz određene reakcijske uvjete: temperaturu i tlak*. Ukupna aktivnost katalizatora funkcija je brojnih procesnih parametara, te fizičkih i kemijskih značajki:

$$A = f(c_K, c_A, c_P, c_O, T, p, Q, S, d_k, r_p, V_p, \varepsilon) \quad (3.1)$$

gdje su: c_K , c_A , c_P , c_O - koncentracije katalizatora, reaktanta, produkta i otrova, T - temperatura, p - tlak, Q - protok; S - specifična površina, d_k - promjer zrna katalizatora, r_p - polumjer pore katalizatora, V_p - volumen pora katalizatora, ε - poroznost katalizatora.

Aktivnost se može definirati kinetički ili više s praktičnog gledišta.

3.1.1. Kinetičko definiranje aktivnosti

Postoji više mogućnosti izražavanja katalitičke aktivnosti s kinetičkog motrišta i to:

- brzinom reakcije i konstantom brzine reakcije

- aktivacijskom energijom
- brojem i učestalošću pretvorbe

Kinetička aktivnost se izvodi iz temeljnih zakona brzine, npr. za jednostavnu ireverzibilnu reakciju $A \rightarrow P$.

$$v_A = \frac{dn_A}{dt} = kV_k f(c_A) \quad (3.2)$$

gdje su: v_A = brzina promjene količine reaktanta A, n_A = odabrana količina reaktanta A, k = konstanta brzine reakcije, V_k = volumen katalizatora, c_A = koncentracija reaktanta A, $f(c_A)$ - koncentracijski izraz koji može biti prvog ili višeg reda ovisno o adsorpcijskoj ravnoteži.

Brzina reakcije, v , mjeri se pri temperaturi i koncentraciji reaktanata koji će biti u reaktoru, a računa se kao brzina promjene količine reaktanta, v_A , u vremenu, u odnosu na reakcijski volumen ili masu katalizatora:

$$v = \frac{\text{konvertirana količina reaktanta}}{\text{volumen ili masa katalizatora} \times \text{vrijeme}} \quad \text{mol dm}^{-3}\text{h}^{-1} \text{ ili } \text{mol kg}^{-1}\text{h}^{-1} \quad (3.3)$$

U homogenokatalitičkim reakcijama volumen sustava je mjerljiva veličina, pa se obično broj molova podjeli s volumenom:

$$v_{A,V} = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_A) \quad [\text{kmol dm}^{-3}\text{s}^{-1}] \quad (3.4)$$

Budući da se heterogenokatalitičke reakcije zbivaju samo na površini katalizatora, to je prikladno da se umjesto reakcijskog volumena, kao u jednadžbi (2.17), u definiciji upotrijebi specifična površina katalizatora S (m^2/kg): Tako izražena brzina katalitičke reakcije naziva se specifična aktivnost:

$$v_{A,S} = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_A) \quad [\text{kmol kg}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (3.5)$$

Ako površina katalizatora nije poznata može se upotrijebiti i njegova masa, m_{kat} čime se dobije izraz za efektivnu brzinu reakcije $v_{a,\text{eff}}$: odnosno efektivnu aktivnost:

$$v_{A,\text{eff}} = -\frac{1}{m_{\text{kat}}} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_A) \quad [\text{kmol kg}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad (3.6)$$

Jednadžbe za brzinu dobiju se mjerenjem brzine reakcije pri optimalnim uvjetima za određeni katalizator, što znači za različite katalizatore pri različitim koncentracijama i temperaturama. Ukoliko se, međutim, uspoređuju različiti katalizatori za određenu reakciju, često je teško upotrijebiti iste uvjete (istu temperaturu i koncentraciju) jer svaki katalizator ima svoje optimalne uvjete. U tom slučaju prikladnije je aktivnost izražavati inicijalnom brzinom reakcije v_o , koja se dobije ekstrapolacijom na početak reakcije.

Ovisnost brzine reakcije o temperaturi dana je Arrheniusovom jednadžbom:

$$k = A e^{(-E_{a,p}/RT)} \quad (3.7)$$

gdje je A predeksponencijalni faktor (faktor neovisan o temperaturi), a $E_{a,p}$ prividna aktivacijska energija katalitičke reakcije.

Energija se ne može izraziti kao stvarna aktivacijska energija E , nego samo kao prividna, $E_{a,p}$, čak i kad se struktura katalizatora ne mijenja s temperaturom, jer je koncentracija reaktanata uz površinu katalizatora ovisna o temperaturi. Zbog toga, a i zbog drugih razloga, katalitičku aktivnost je bolje ne definirati temeljem aktivacijske energije. Mnogo je prikladnije koristiti veličinu *broj pretvorbe* (eng. *turnover number*, *TON*) ili *učestalost pretvorbe* (eng. *turnover frequency*, *TOF*). *TON* je broj konvertiranih molekula po aktivnom centru katalizatora, a *TOF* je broj konvertiranih molekula po aktivnom centru katalizatora u jedinici vremena, naravno uz definirane reakcijske uvjete: temperaturu, tlak ili koncentraciju, omjer reaktanata i doseg reakcije:

$$\text{TOF} = \frac{\text{broj molekula produkta}}{\text{broj aktivnih centara} \times \text{vrijeme}} = (1/A) \cdot (dn/dt) \quad (3.8)$$

gdje je A = broj aktivnih centara katalizatora. Kada je broj aktivnih centara poznat, kao kod enzimskih procesa ili gotovo nepromjenljiv kao kod homogenih katalitičkih reakcija, *TOF*

se može odrediti kvantitativno. Međutim, kod heterogenokatalitičkih reakcija, kod kojih je teško odrediti broj aktivnih centara katalizatora (izuzetak su zeoliti), a se često zamjenjuje s lako mjerljivom ukupnom površinom katalizatora, S :

$$TOF = (1/S) \cdot (dn/dt) \quad (3.9)$$

TON i TOF se mogu, osim po jedinici ukupne površine, izraziti po masi ili po volumenu katalizatora:

$$TON = \text{količina produkta (kg)} / 1 \text{ kg katalizatora} \quad (3.10)$$

ili, u kontekstu kemijskog inženjerstva, po volumenu punjenja reaktora s nepokretnim slojem katalizatora.

Prema IUPAC-u TOF izražen po jedinici ukupne površine trebalo bi nazivati “površinska brzina reakcije”, ali taj naziv nije popularan. Treba istaknuti da TOF predstavlja brzinu reakcije, a ne koeficijent brzine pa je stoga potrebno specificirati sve uvjete u kojima se odvija katalitička reakcija.

Zahvaljujući ovakvom izražavanju aktivnosti rezultati dobiveni u različitim laboratorijima postaju usporedivi u najužem smislu riječi, što je uvjetovano jednoznačnom definicijom vrste i prirode aktivnih centara i reproducibilnošću njihova određivanja. Za većinu heterogenih procesa pri temperaturi 100...500°C i tlaku do nekoliko bara TOF iznosi 10^{-2} do 10^2 s^{-1} . Frekvencija enzimskih reakcija puno je veća, primjerice za ureazu jest 10^4 s^{-1} , katalazu 10^7 s^{-1} , a kimotripsin 10^3 s^{-1} . Razlika u TOF -u između reakcija s enzimima i imobiliziranim katalizatorima ili zeolitnim katalizatorima je puno manja. Za istaknuti je da se zeolitima, iako su heterogeni katalizatori, broj aktivnih centara može precizno odrediti. Aktivnost tih katalizatora pri $\approx 450^\circ\text{C}$ za neke reakcije usporediva je s aktivnošću enzima pri sobnim temperaturama, primjerice TOF za krekiranje 1-heksena iznosi $\approx 5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ te za izomerizaciju 1-heksena $\approx 10^7 \text{ s}^{-1}$.

3.1.2. Definiranje katalitičke aktivnosti s praktičnog motrišta

U industriji se za usporedna mjerenja, primjerice određivanja procesnih parametara, optimizacije uvjeta proizvodnje katalizatora i istraživanje inaktivacije, aktivnost katalizatora izražava sljedećim parametrima:

- konverzijom
- prostornom brzinom (eng. *space velocity*, SV)

- prostorno-vremenskim prinosom (eng. *space-time yield, STY*)
- temperaturom potrebnom za određenu konverziju

Konverzija, X_A , je omjer količine proreagiranoeg reaktanta A ($n_{Ao}-n_A$) i količine reaktanta A koji je ušao u reaktor, n_{Ao} , pri definiranim reakcijskim uvjetima :

$$X_A = \frac{n_{A,o} - n_A}{n_{A,o}} \quad (\text{mol/mol, ili \%}) \quad (3.11)$$

gdje su n_{Ao} i n_A početna odnosno trenutna koncentracija reaktanta A.

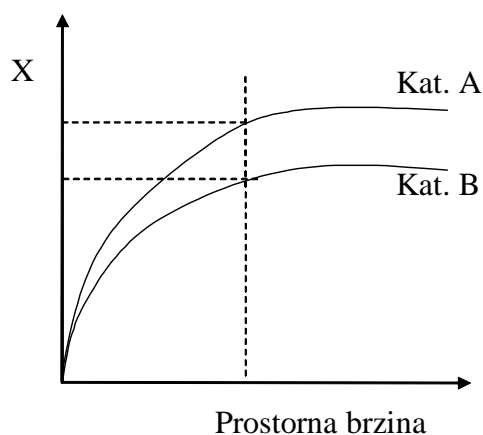
Prostorna brzina, PB kazuje koliki volumen reaktanta (za plinove obično sveden na n.o.) prostruji kroz reaktor u jedinici vremena, Q , preko jedinične mase, m_{kat} ili volumena katalizatora, V_{kat} .

$$PB = Q / m_{kat} \quad (\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{h}^{-1}) \quad (3.12)$$

ili

$$PB = Q / V_{kat} \quad (\text{h}^{-1}) \quad (3.13)$$

Prostorna brzina i kontaktno vrijeme osnovne su značajke heterogenokatalitičkih reakcija. Na slici 3.1. uspoređena je katalitička aktivnost dvaju katalizatora (Kat A i Kat B) temeljem ovisnosti konverzije o prostornoj brzini. Vidi se da je pri određenoj prostornoj brzini katalizator A bolji od katalizatora B.



Slika 3.1. Usporedba aktivnosti dvaju katalizatora

Prostorno-vremenski prinos, PVP , je broj koji kazuje koliki volumen produkta nastaje u jedinici vremena po jediničnom volumenu ili masi katalizatora. Ima istu dimenziju kao PB :

$$PVP = V_p / m_{kat} \cdot t \quad (m^3 kg^{-1} h^{-1}) \quad (3.14)$$

ili

$$PVP = V_p / V_{kat} \cdot t \quad (h^{-1}) \quad (3.15)$$

Temeljem vrijednosti PVP -a mogu se međusobno usporediti reaktori različite veličine i različite konstrukcije.

Temperatura potrebna da reakcija postigne određenu konverziju – (Vulkanski efekt)

Jedan od načina izražavanja katalitičke aktivnosti katalizatora je pomoću temperature potrebne da razmatrana reakcija dostigne neki određeni (dogovoreni) stupanj (ili brzinu) konverzije, T_r . Bolji katalizator je onaj koji daje željeni prinos pri nižim temperaturama.

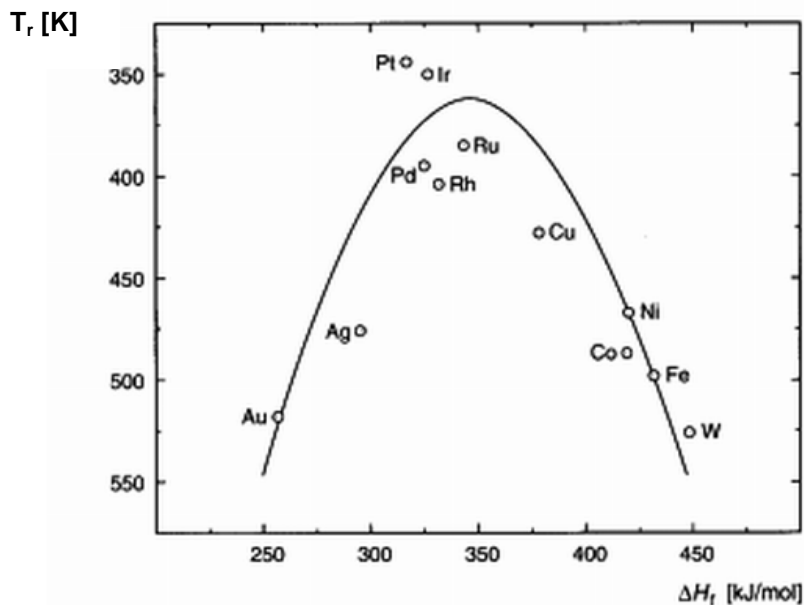
Ova mjera aktivnosti prikladna je za mjerenje deaktivacije katalizatora, a ne preporučuje se za usporedbu različitih katalizatora, posebice heterogenih katalizatora, jer je pri višim temperaturama kinetika različita te može rezultirati pogrešnim informacijama. Naime, pri izvođenju neke reakcije s različitim katalizatorima ili sličnih reakcija istim katalizatorima zapaža se da krivulja aktivnosti katalizatora, izražena preko temperature reakcije potrebne za određenu konverziju, T_r , u ovisnosti o toplini adsorpcije, ΔH , (toplina stvaranja aktivnog kompleksa) ima karakterističan oblik s izraženim maksimumom. Takav oblik ovisnosti aktivnosti katalizatora o entalpiji reakcije naziva se *vulkanskim efektom*, a dijagram vulkanskim dijagramom.

Primjer vulkanskog dijagrama je “Balandinov vulkanski dijagrama”, slika 3.2., gdje je apscisa entalpija nastajanja metalnog formijata u reakciji razgradnje mravlje kiseline na vodik i ugljikov (IV) oksid na metalnom katalizatoru, a na ordinati je temperatura potrebna za određenu konverziju mravlje kiseline na metalnom katalizatoru.

Kako objasniti ovakvu krivulju?

Na metalima smještenim lijevo od maksimuma krivulje adsorpcija je slaba (Au, Ag), dok metali desno od maksimuma stvaraju veoma stabilne adsorpcijske komplekse (Ni, Co, Fe, W), što otežava desorpciju. Najučinkovitiji katalizatori imaju srednju vrijednosti jakosti veze adsorbiranog kompleksa.

Važno je istaknuti da upravo vulkanski efekt podržava teoriju Sabatiera da se na površini katalizatora formira jedan intermedijarni spoj tj. da se heterogena katalitička reakcija ostvaruje kemisorpcijom na površini katalizatora.

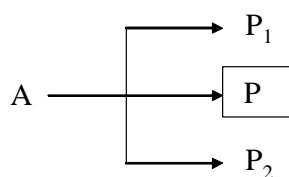


Slika 3.2. Ovisnost temperature reakcije potrebne za određenu konverziju o toplini nastajanja intermedijernog metalnog formijata u reakciji razgradnje mravlje kiseline na metalima podskupina Ib i VIIIb periodnog sustava

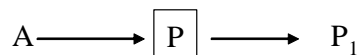
3.2. Selektivnost

Postoji velik broj tvari koje mogu reagirati na nekoliko različitih načina dajući pri tome različite produkte. Naime, uz poželjnu reakciju (dobivanje željenog produkta, P) mogu se događati i paralelne ili primjerice uzastopne reakcije (slika 3.3.), pri čemu nastaju nepoželjni nusprodukti (P_1 i P_2).

Paralelne reakcije



Uzastopne reakcije



Slika 3.3. Shema paralelnih i uzastopnih reakcija

U ovakvim slučajevima moguće je uporabom odgovarajućeg katalizatora ubrzati samo jednu od mogućih reakcija i tako smanjiti nastajanje nepoželjnih produkata. Takav katalizator je selektivan. Dakle, selektivan katalizator je onaj koji ubrzava kemijsku reakciju u željenom pravcu te tako smanjuje mogućnost odvijanja ostalih (nepoželjnih) reakcija (nastajanje nusproizvoda). Selektivnost je sposobnost katalizatora da reaktante konvertira izravno po jednom reakcijskom putu.

Selektivnost, S_p predstavlja omjer količine željenog produkta i količine reaktanta A koji je izreagirao. Budući da ta veličina uspoređuje početnu tvar i produkte treba uzeti u obzir i stehiometrijske koeficijente reaktanata i produkata, v_b , slijedi:

$$S_p = \frac{n_p / v_p}{(n_{A,o} - n_A) / v_A} = \frac{n_p v_A}{(n_{A,o} - n_A) v_p} \quad mol/mol \quad ili \quad \% \quad (3.16)$$

Selektivnost se može izraziti i koeficijentom selektivnosti, σ , koji predstavlja omjer brzine reakcija nastajanja željenog produkta (v_1) i brzine nastajanja nusprodukta (v_2):

$$\sigma = v_1 / v_2 \quad (3.17)$$

Kod usporedbe selektivnosti katalizatora reakcijski uvjeti: temperatura, konverzija ili prostorna brzina moraju biti konstantni.

U industriji je selektivnost tj. kontroliranje ciljanih reakcija često važnije nego aktivnost.

3.3. Stabilnost (otpornost na deaktivaciju)

Treći zahtjev koji se postavlja na dobar industrijski katalizator je stabilnost. O njoj ovisi vijek trajanja katalizatora a time i vrijeme njegova korištenja u industrijskom procesu što je od iznimne važnosti za ekonomičnost procesa. Naime, katalizator vremenom gubi aktivnost, tj. deaktivira se. Deaktivaciju može izazvati niz čimbenika uključujući: toplinsko, kemijsko i mehaničko razlaganje, te koksiranje i trovanje. Deaktivacija katalizatora prati se mjerenjem aktivnosti ili selektivnosti u funkciji vremena.

Katalizator koji je tijekom vremena izgubio aktivnost često se može obnavljati prije nego se u konačnici mora zamijeniti.

Zbog niza razloga (ušteda sirovina, energije...) redosljed prednosti pri izboru katalizatora za određeni kemijski proces je sljedeći:

$$\text{selektivnost} > \text{stabilnost} > \text{aktivnost.}$$

4. HOMOGENA KATALIZA

Katalitičke reakcije obično se klasificiraju prema odnosu agregatnog stanja reaktanta i katalizatora. Ako su reaktanti i katalizatori u istom stanju, plinovitom ili kapljevitom, govori se o homogenoj katalizi, a reakcija se naziva homogenokatalitička.

Između čestica katalizatora (u obliku molekula, atoma, iona ili radikala) i molekula reaktanata dolazi do normalnih kemijskih reakcija. Pojedini elementarni stupnjevi reakcija u kojima katalizatori sudjeluju načelno se ne razlikuju od elementarnih stupnjeva nekataliziranih reakcija. Zbog toga brzina odvijanja homogenokatalitičke reakcije zavisi od istih čimbenika od kojih je zavisna brzina obične kemijske reakcije, kao što su temperatura, tlak, koncentracija, kemijska priroda reaktanata i katalizatora. Pri tome, u nekom od stupnjeva homogenokatalitičke reakcije nastaju produkti u kojima je ugrađen katalizator. Za globalnu reakciju oni predstavljaju međuprodukte koji su nestabilni pa dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije.

Kako je za homogenu katalizu karakteristično djelovanje katalizatora u fluidnim molekulskim disperzijama, oni se ne moraju odlikovati nikakvim drugim svojstvima osim kemijskim koje ima njihova tvar, niti se elementarni stadiji reakcija u kojima oni sudjeluju načelno razlikuju od nekatalizirane reakcije

Često su već tragovi katalizatora vrlo djelotvorni. U većini slučajeva brzina homogenokatalitičkih reakcija je s obzirom na koncentraciju katalizatora I. reda. Isti sustav reagira često mjerljivom brzinom i u odsutnosti katalizatora. Stoga je globalna brzina katalizirane reakcije jednaka zbroju brzine nekatalizirane reakcije i ubrzanja koje je posljedica prisutnosti katalizatora.

Specifična brzina u prisutnosti katalizatora iznosi:

$$k = k_o + k_{kat} c_{kat} \quad (4.1)$$

gdje su:

- k_o = specifična brzina reakcije u odsutnosti katalizatora
- k_{kat} = *katalitički koeficijent* koji je jednak prirastu specifične brzine reakcije u prisutnosti jedinične koncentracije katalizatora
- c_{kat} = koncentraciji katalizatora u sustavu

Homogenokatalitičke reakcije mogu se podijeliti u dvije podskupine i to u reakcije u plinovitoj fazi i reakcije u kapljevitoj fazi.

4.1. Homogena kataliza u plinovitoj fazi

Općenito, homogena kataliza u plinovitoj fazi malo je važna za industriju. Izuzetak je, među reakcijama katalize u užem smislu, oksidacija sumporovog (IV) - oksida u sumporov (VI) - oksid zrakom:

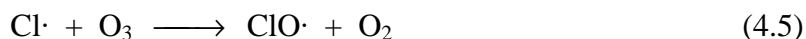


Iako je ova reakcija jedna od rijetkih trimolekulnih reakcija ona se odvija znatno brže kao katalitička reakcija u prisutnosti *dušikovog oksida* prema mehanizmu:



Izuzetak su nadalje neke reakcije raspada u kojima se radi o inicijaciji (katalizator inicira reakcije raspada koje se odvijaju mehanizmom slobodnih radikala), te neke reakcije inhibicije, posebice one kojima se kontrolira ili sprečava reakcija izgaranja.

Primjer homogene katalize je razgradnja atmosferskog ozona, koji se stalno stvara i razgrađuje djelovanjem ultraljubičastog (UV) zračenja, radikalima klora. Naime, molekula O_2 apsorbira UV zračenje i raspada se na dva atoma kisika od kojih svaki ima nesparene elektrone, što ih čini slobodnim radikalima. Kisikovi radikali su veoma reaktivni i reakcijom s molekulom kisika stvaraju ozon. Ozon se ponovo, djelovanjem UV zračenja, razgrađuje na molekulu kisika i kisikov radikal. U ovim reakcijama se, dakle, apsorbira UV zračenje i ozon tako djeluje kao zemljin štit od štetnog UV zračenja. Međutim, različiti klor-fluor ugljici poput freona, u atmosferi se polako razgrađuju stvarajući radikal klora koji katalizira razgradnju ozona:



Radikal klora regenerira se na dva načina, ovisno o tome reagira li s molekulom ozona ili kisikovim radikalom:



Budući se radikal klora stalno regenerira, svaki može razgraditi tisuće molekula ozona.

Također, primjer homogene katalize u plinovitoj fazi je sužavanje granica, pa i potpuno sprječavanje zapaljenja većine zapaljivih tvari npr. pomoću halogena i para halogeniranih ugljikovodika, koji se upotrebljavaju kao sredstva za gašenje požara tako da inaktiviraju slobodne radikale koji nastaju u lančanoj radikalskoj reakcije oksidacijske razgradnje organskih molekula u zapaljive plinovite produkte.

4.2. Homogena kataliza u kapljevinama

Homogena kataliza u kapljevinama puno je važnija od homogene katalize u plinovitoj fazi. Ona uglavnom obuhvaća katalizu kiselinama i bazama, te katalizu spojevima i ionima prijelaznih metala.

4.2.1. Kiselinsko-bazna kataliza

Kataliza kiselinama ili bazama obuhvaća mnoge industrijski važne reakcije hidratacije, dehidratacije, esterifikacije, hidrolize, alkilacije, supstitucije i dr. Kao katalizatori upotrebljavaju se:

- anorganske i organske kiseline
 H_2SO_4 , HCl , HF , FSO_3H
heteropolikiseline (HPA), npr. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$,
p-toluensulfonska kiselina, tri-klor-octena kiselina
- anorganske baze
 NaOH , KOH , alkalijski alkoholati

Kiselinska kataliza zasniva se na predaji protona katalizatora reaktantu koji na taj način postaje sposoban za kemijsku pretvorbu. Pri baznoj katalizi proces je obrnut, proton prelazi iz reaktanta na katalizator. Jakost kiseline ocjenjuje se prema lakoći kojom ona odcjepljuje proton, a jakost baze prema njenu afinitetu prema protonu.

Reakcije katalize kiselinama i bazama razlikuju se ovisno tome gdje se odvijaju:

- u vodi i ostalim amfiprotnim otapalima (otapalima koja mogu disocirati kao i voda)
- u aprotinim otapalima (otapala koja ne disociraju)

4.2.1.1. Kiselinsko-bazna kataliza u vodenj otopini

U vodenj otopini kao katalizatori mogu biti hidronijev ion, H_3O^+ i hidroksidni ion, OH^- (*specifična kiselinsko-bazna kataliza*) te tvari koje se općenito prema Brönstedovoj definiciji kiselina i baza mogu prikazati simbolima HA i A^- (*opća kiselinsko bazna kataliza*). Katalitički efekt tih tvari zavisn je od njihove tendencije izmjeni protona s molekulama vode, i izražava se *katalitičkim koeficijentom*. Katalitički koeficijent je, kako je prethodno navedeno, prirast specifične brzine reakcije u prisutnosti jedinične koncentracije katalizatora. Primjerice, kada je katalizator baza slijedi:

$$k_{\text{kat}} = k_{\text{B}} = G_{\text{B}} (K_{\text{B}})^x = G_{\text{B}} (K_{\text{A}})^{-x} \quad (4.8)$$

Sličan izraz vrijedi i za reakcije koje se ubrzavaju kiselinom:

$$k_{\text{kat}} = k_{\text{A}} = G_{\text{A}} (K_{\text{A}})^y = G_{\text{A}} (K_{\text{B}})^{-y} \quad (4.9.)$$

gdje su k_{B} i k_{A} katalitički koeficijenti baze odnosno kiseline, K_{B} , K_{A} konstante disocijacije baze odnosno kiseline, a koje se mogu izraziti i kao recipročne vrijednosti konstante disocijacije konjugirane kiseline odnosno baze, G_{A} , G_{B} , x i y konstante ovisne o temperaturi te značajkama reaktanata i otapala.

Za pojedine slučajeve konstante G_{A} , G_{B} , x i y mogu se izračunati iz korespondentnih parova vrijednosti k_{B} i K_{B} , odnosno k_{A} i K_{A} određenih eksperimentima. Naime, logaritamski oblik gornjih izraza predstavlja jednadžbu pravca:

$$\log k_{\text{B}} = \log G_{\text{B}} + x \log K_{\text{B}} \quad (4.10)$$

pa su konstante x i G_{B} jednake koeficijentu smjera pravca, odnosno odsječku na ordinati.

U ovu skupinu homogenokatalitičkih reakcija ubrajaju se i reakcije *prototropne izomerizacije*. Naime, u većini slučajeva kiselinsko-bazne katalize katalitički djeluje samo kiselina ili samo baza. U prototropnim izomerizacijama katalizator istovremeno djeluje i kao kiselina i kao baza. Prototropna izomerizacija je reakcija prijelaza protona sa jednog mjesta molekule reaktanta na drugo mjesto iste te molekule. Primjer su reakcije enolizacije ketona i aldehida u prisutnosti baza.

Mehanizam ovakvih reakcija sastoji se od dvije faze. Jedna je prijelaz protona s reaktanta na katalizator, a druga prijelaz protona s katalizatora na drugo mjesto u molekuli reaktanta. Katalizator može biti i kiselina pa je proces prijelaza protona obrnut.

4.2.1.2. Kiselinsko-bazna kataliza u amfiprotnim (nevodenim) otapalima

Analogno djelovanju hidronijevog i hidroksidnog iona u vodi, u amfiprotnim otapalima, primjerice alkoholima i aminima, katalitički djeluju lionijev ion, H_2B^+ i liatni ion, B^- , koji nastaju disocijacijom otapala:



Nadalje, katalizatori su Brønstedove kiseline ili baze, HA i A^- . Stoga je u amfiprotnim otapalima moguća i specifična kataliza (kataliza s lionijevim- i liatnim ionima) i opća kiselinsko-bazna kataliza (kataliza kiselinama i bazama). I ovdje, kao i u vodi, konstanta disocijacije kiseline ili baze u otapalu određuje konstantu brzine katalitičke reakcije.

4.2.1.3. Kiselinsko-bazna kataliza u aprotnim otapalima

U aprotnim otapalima (otapalima koja ne disociraju) katalitičko djelovanje kiselina i baza pripisuje se isključivo njihovim nedisociranim molekulama. U tom mediju može doći samo do kiselinsko-bazne katalize općeg tipa. Ipak, djelovanje katalizatora u aprotima otapalima također se može dovesti u vezu s njihovom sposobnošću disocijacije u vodi. Tako je primjerice, za pregradnju n-brombenzanilida u p-brombenzanilid, otopljenog u klorbenzenu uz različite kiseline kao katalizatore, utvrđena zavisnost katalitičkog koeficijenta (k_A) od konstante disocijacije kiseline (K_A):

$$k_A = 0,0078 K_A^{0,51} \quad (4.12)$$

4.2.1.4. Kataliza koncentriranim kiselinama

Posebnu kategoriju homogene katalize u otopinama predstavlja kataliza koncentriranim kiselinama (primjerice reakcija nitriranja aromata). Jako kiseli medij potreban je kada je

reaktant vrlo slaba baza, a reaktivnost njegove konjugirane kiseline veća od reaktivnosti te slabe baze. U tim slučajevima slaba kiselina ne djeluje katalitički.

Iako se kiseline i baze u velikim količinama rabe kao katalizatori za dobivanje niza značajnih produkata, postojeće tehnologije nisu moderne. S industrijskog gledišta ti su katalizatori korozivni pa iziskuju skupe konstrukcijske materijale kao što su staklom i titanom prevučeni čelici. Nadalje, problem je recikliranje katalizatora, izdvajanje njegovih tragova iz produkta te pročišćavanje otpadnih voda. Zato se u velikom broju slučajeva ti katalizatori nastoje zamijeniti čvrstim katalizatorima.

4.2.2. Kataliza ionima i spojevima prijelaznih metala

Ioni prijelaznih metala rabe se kao katalizatori u nizu industrijski značajnih procesa u koje se ubrajaju reakcije hidriranja, dobivanje alkohola iz aldehida (okso-sinteze), cikloheksana iz benzena i sl., zatim reakcije oksidacije ugljikovodika, izomerizacije (*Shellov* oxo-proces u kojem se olefini prevode do primarnih alkohola te *DuPontov* proces izomerizacije 2-metilbut-3-en nitrila do linearnih nitrila) i sl., a u posljednje vrijeme za dobivanje finih kemikalija koje se proizvode u malim količinama, ali čija je vrijednost vrlo visoka.

Katalitička aktivnost iona prijelaznih metala proizlazi iz njihovih svojstava:

- to su metali koji imaju elektronima djelomično popunjene d-orbitale pa mogu biti elektron akceptori ili elektron donori i u katalitičkim reakcijama se ponašati kao Lewisove kiseline odnosno baze. Kako pozitivno nabijeni metalni ioni imaju više od jednog pozitivnog naboja oni mogu privući više elektrona.

Nadalje, u neutralnom vodenom mediju ($\text{pH} = 7$) koncentracija metalnog iona može biti 0,1 mol/L i više, dok je koncentracija hidronijeva iona samo 10^{-7} mol/cm³. Prema tome, očekuje se da će metalni ioni u neutralnim otopinama biti bolji katalizatori od hidronijevih iona. Zbog toga se metalni ioni koji se ponašaju kao protoni nazivaju *superkiselinama*.

- pozitivno nabijeni ioni prijelaznih metala u otopinama reagiraju s negativnim ionima ili neutralnim molekulama zvanim ligandima tvoreći pri tome kompleksne spojeve stabilne elektronske konfiguracije. Primjerice, ionski ligandi su: H^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , alkil⁻, aril⁻, CH_3COO^- , $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ dok su neutralni ligandi: CO, H_2O , NH_3 , alkeni, fosfini, fosfiti, arsini, amini.

Tendencija iona prijelaznih metala stvaranju tzv. koordinacijskih kompleksa povezana je s nastojanjem svakog elementa da postigne elektronsku konfiguraciju inertnog

plina, dakle stabilnu elektronsku konfiguraciju. Stabilnost i reaktivnost takvih kompleksa u funkciji je postizanja stabilne elektronske konfiguracije, a o tim značajkama kompleksa također ovisi njihova katalitička aktivnost.

Kod katalize spojevima i ionima prijelaznih metala katalizator može biti metalni ion koji s reaktantima tvori koordinacijski kompleks kao međuprodukt preko kojeg se odvija katalitička reakcija, ili to može biti sam koordinacijski kompleks.

4.2.2.1. Ioni prijelaznog metala kao katalizator

Katalitičko djelovanje iona prijelaznih metala ostvaruje se na više načina.

- Nastajanjem miješanog koordinacijskog međuprodukta omogućeno je da ligandi (koji su u stvari reaktanti vezani na ion metala) dođu u bliski kontakt, gdje mogu lako međusobno reagirati. Primjerice, acetaldehid se može lako dobiti iz etena i kisika u prisutnosti PdCl_2 kao katalizatora (dobivanje nekih aldehida iz alkena i vode u prisutnosti paladijeva (II) klorida i bakrovog (II) klorida naziva se Wackerov proces):



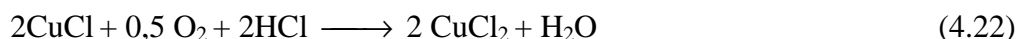
Reakcija se odvija tako da eten i voda daju s katalizatorom nestabilni koordinacijski spoj koji se raspada na acetaldehid, klorovodik i atom paladija:



Nastali atom paladija reagira zatim s CuCl_2 dajući ponovo PdCl_2 :



CuCl_2 regenerira se kisikom prema izrazu:



- Nadalje, koordinacijom se može *stabilizirati* jedan oblik liganda (reaktanta) koji je naročito prikladan za željenu reakciju. Primjerice, ima niz slučajeva kada ligand može postojati u dva ili više tautomernih oblika, od kojih samo jedan stupa u koordinacijsku

vezu, a upravo s tim tautomernim oblikom reaktant može lakše reagirati nego s drugim tautomernim oblikom. Primjer za ovu vrstu katalitičkog djelovanja je bromiranje etil-3-oksobutanoat ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) koje se odvija u prisutnosti Cu^{2+} . Pri tom se etil-3-oksobutanoat veže na ione metala u enolnom obliku, kojemu je na taj način omogućena reakcija s bromom.

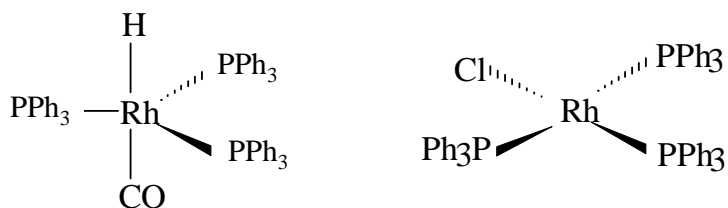
- Koordinacijom se može *maskirati* jedna aktivna skupina liganda (reaktanta) tako da on može reagirati samo na slobodnim aktivnim skupinama. Na taj način katalizator djeluje selektivno (kemoselektivno, regioselektivno, stereoselektivno ili enantioselektivno). Maskiranjem amino-skupine α -aminokiselina pomoću Cu^{2+} sprječava se neka reakcija koja bi na tom mjestu mogla uslijediti (npr. aciliranje amino-skupine).

- Koordinacija također može biti preduvjet za prijelaz elektrona. Ovakvo djelovanje metalnih kationa susreće se naročito pri katalitičkim oksidacijama organskih spojeva. Pri nastajanju kompleksa metalni kation privlači jedan elektron iz liganda, tako da ligand ostaje u oksidiranom obliku. Kation metala koji se na taj način reducirao lako se oksidira molekularnim kisikom i tako prelazi u prvobitni oblik.

- Između reaktanta, koji inače u danim uvjetima ne može reagirati, i iona metala nastaje kompleks u kojem ligand (reaktant) može biti podvrgnut unutarnjem pregrupiranju koje inače nastaje vrlo teško ili nemoguće. U ovu skupinu ubrajaju se reakcije transaminacija i transesterifikacija.

4.2.2.2. Koordinacijski kompleks kao katalizator

U koordinacijskom kompleksu centralni atom je okružen organskim ili anorganskim ligandima na pravilan način koji ovisi o koordinacijskom broju i elektronskim značajkama metala te o veličini i naboju liganda. Aktivnost i selektivnost tih katalizatora ovise o metalu kao i o ligandima. Primjeri kompleksa su: a) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ i b) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, gdje je PPh_3 trifenil-fosfin:



Obzirom da je u takvom koordinacijskom spoju olakšan prijelaz elektrona, on može djelovati katalitički preko nastajanja prijelaznog kompleksa.

Katalitička reakcija odvija se postupno, ovisno o oksidacijskom stanju i koordinacijskom broju metalnog centra. Mehanizam reakcija objašnjava se *pravilom 16/18 elektrona* kojeg je predložio Tolman. Pravilo se temelji na činjenici da svi dijamagnetski kompleksi prijelaznih metala imaju 16 ili 18 valentnih elektrona. Svi ligandi vezani kovalentno na metalni centar učestvuju u vezi s dva elektrona, a metal daje sve d-elektrone (broj kojih ovisi o njegovom oksidacijskom stanju).

Primjerice:

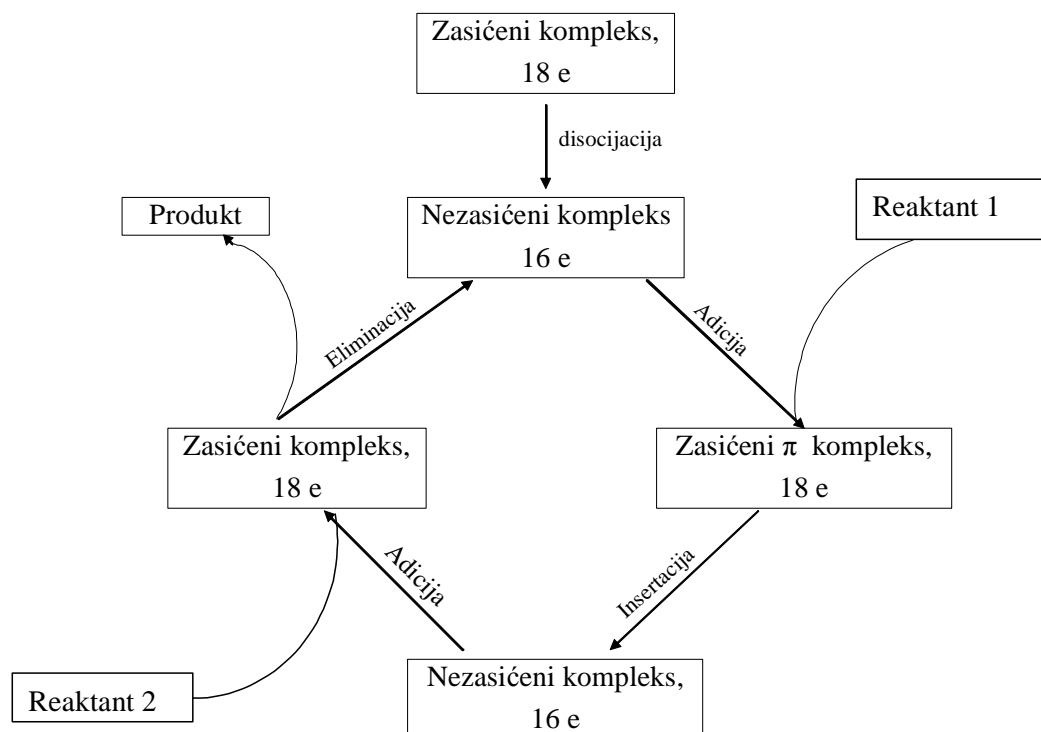
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ima $8 + (4 \times 2) = 16$ valentnih elektrona

8e

$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ima $6 + (6 \times 2) = 18$ valentnih elektrona

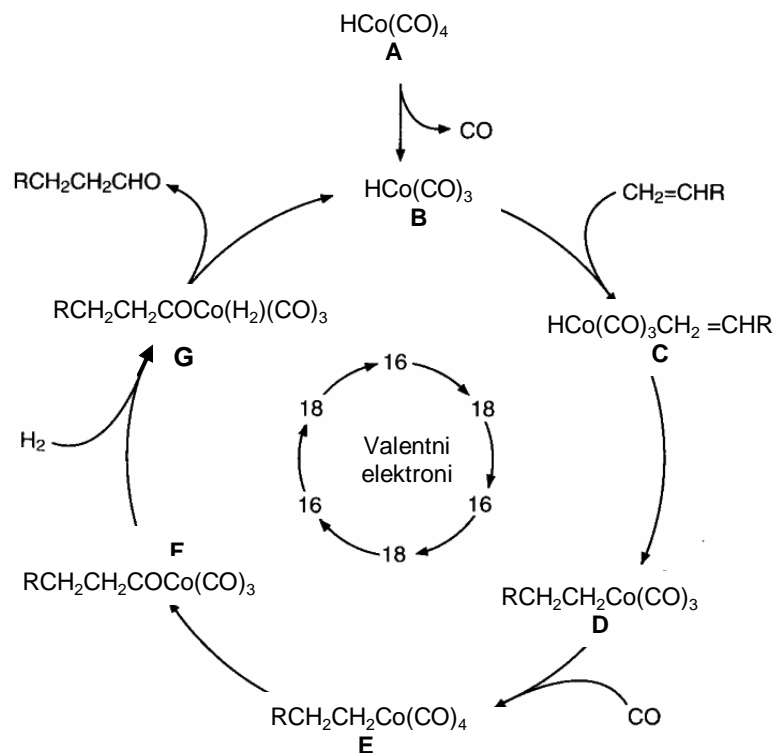
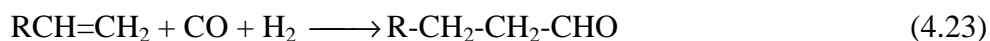
6e

Nadalje, prema Tolmanovom pravilu sve reakcije s organometalnim spojevima, uključujući katalitičke procese, događaju se kroz više elementarnih stupnjeva u kojima učestvuju intermedijarni spojevi (međuspojevi) kompleksa s 16 ili 18 valentnih elektrona, što je shematski pokazano na slici 4.1.



Slika 4.1. Tijek homogenokatalitičkih reakcija prema pravilu 16/18 elektrona

Po tom pravilu homogenokatalitički procesi s organometalnim katalizatorima su ciklički procesi. Mehanizam je objašnjen na slici 4.2, na primjeru industrijski važne reakcije hidroformilacije terminalnih alkena, (terminalni alkeni - alkeni s dvostrukom vezom na krajnjem ugljikovom atomu) katalizirane kobaltovim kompleksom:



Slika 4.2. Kobaltom katalizirana hidroformilacija alkena prema pravilu 16/18 elektrona

Katalitički prekursor je hidridni-kobalt-tetrakarbonilni kompleks **A** koji ima 18 elektrona. Disocijacijom jednog CO liganda kompleks prelazi u 16-elektronski aktivan katalizator **B**. Sljedeći stupanj je koordinacija alkena što rezultira nastajanjem 18-elektronskog π kompleksa **C**. Slijedi brza insertacija alkena u metal-vodik vezu uz migraciju vodika te se formira 16-elektronski kobaltov alkilni kompleks **D**. Sljedeći stupanj je adicija CO iz plinske faze pa nastaje 18-elektronski acilni kompleks **E**, koji nakon insertacije CO daje 16-elektronski tetrakarbonilni kompleks **F**. Zatim slijedi oksidativna adicija H_2 na Co-acilni kompleks te nastaje Co-dihidro-kompleks s 18 elektrona **G**. Zadnji stupanj katalitičkog ciklusa, koji ujedno određuje brzinu reakcije, je hidrogenoliza acil-kompleksa

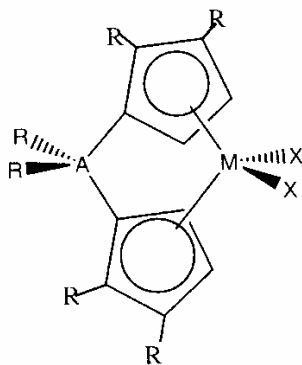
u aldehyd koji se redukcijom eliminira iz kompleksa te ponovno formiranje aktivnog katalizatora B koji može započeti novi ciklus.

Na ovom primjeru industrijskog procesa pokazano je kako kompleks prijelaznog metala prolazi kroz seriju intermedijarnih stanja od kojih svako stanje predstavlja jedan pojedinačni stupanj ukupne reakcije. Proces promatran cjelovito ne katalizira jedan katalizator nego različite vrste katalizatora. Iako se katalizatorom naziva koordinacijski kompleks koji je unesen u reakcijski sustav, to je prema prethodnom primjeru, striktno govoreći, neispravno.

4.2.2.2.1. Metaloceni

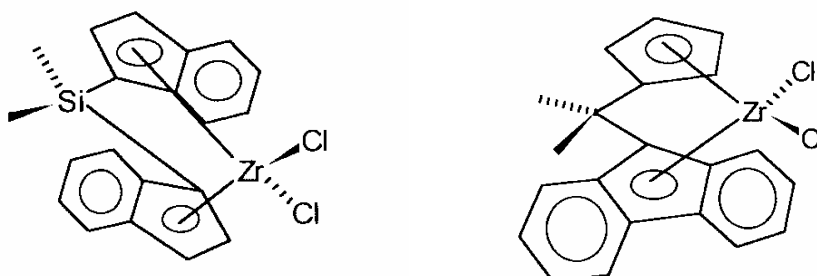
Metaloceni su novija generacija koordinacijskih kompleksa prijelaznih metala (organometalnih katalizatora), razvijena 1980-tih godina. Omogućili su kataliziranje polimerizacijskih reakcija homogenim katalizatorima (do 80-tih godina reakcije polimerizacije su bile heterogenokatalitičke) te otvaranje sasvim novog područja polimernih materijala, a to je mogućnost kontrole strukture (npr. stereoregularnosti) i svojstava polimera ("krojenje" polimera po želji). Metaloceni se odlikuju velikom aktivnošću uz blage reakcijske uvjete, a mogu polimerizirati gotovo svaki olefinski (vinilni) monomer. Koriste se prvenstveno u polimerizacijskim procesima dobivanja polietilena i polipropilena.

Metalocenski katalizatori su kompleksi metala s prstenastim ligandima. Najčešći su peteročlani prsteni i to ciklopentadien vezan kao monociklopentadienil- ili biciklopentadienil-kompleks, te inden i fluoren. Od metala (*M*) najčešći su titan i cirkonij u oksidacijskom stanju IV. Opći oblik njihove strukture pokazan je na slici 4.3, pri čemu je *A* atom za premoštenje (najčešće C ili silicij), *R* su CH₃, H, alkil ili druge ugljikovodične skupine.

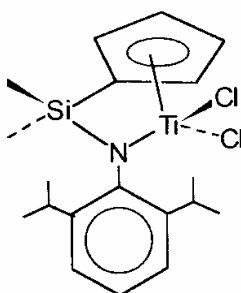


Slika 4.3. Struktura (supstituiranog) metalocena s dva peteročlana prstenasta liganda

R skupine na *A* ili na peteročlanim prstenima ne moraju nužno biti iste. *X* je obično Cl ili neka alkilna skupina. Dva tipična primjera tog tipa katalizatora prikazana su na slici 4.4, a monociklopentadienilni kompleks prikazan je na slici 4.5.

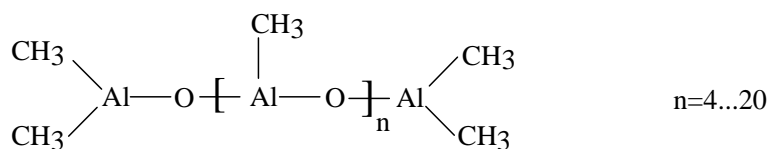


Slika 4.4. Primjeri supstituiranih metalocena



Slika 4.5. Primjer monociklopentadienilnog kompleksa

Treba istaknuti da su topljivi metaloceni aktivni katalizatori za reakciju polimerizacije samo u kombinaciji s vodom i trimetil-aluminijem (Me_3Al). Naime, kontroliranom hidrolizom (reakcijom s vodom bez prisustva kisika) trimetil-aluminija nastaje smjesa oligomernih metil-aluminooksana (MAO) koji su ko-katalizator metalocena:



MAO

Funkcija ko-katalizatora je stvaranje koordinacijski nezasićenih međuprodukata metalocena prema slici 4.6. Metalocen (a) u reakciji s MAO prvo daje dimetilni kompleks (b). Od odlučujuće je važnosti sljedeća reakcija, konverzija (b) u (c). Naime, visoka

$$\begin{array}{ccccc}
 \begin{array}{c} \text{L} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Zr} \\ / \quad \diagdown \\ \text{L} \quad \text{Cl} \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{L} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Zr} \\ / \quad \diagdown \\ \text{L} \quad \text{CH}_3 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{L} \quad \delta^+ \quad \text{O}^- \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \quad | \\ \text{Zr} \quad \text{O} \text{---} \text{Al} \text{---} \text{O} \text{---} \\ / \quad \diagdown \quad | \\ \text{L} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3 \\
 \text{(a)} & & \text{(b)} & & \text{(c)}
 \end{array}$$

Slika 4.6. Shema nastanka aktivnog katalizatora iz metalocena u prisustvu metil- aluminooksana

M = Ni, Pd

46

4.2.2.2.2. Metalni klasteri

Zanimljivi intermedijarni katalizatori između homogenih i heterogenih su metalni klasteri (nakupine, grozdovi). To su strukture s više aktivnih centara ili više-elektronskim sustavom. Naime, ustanovljeno je da su, za niz reakcija koje zahtijevaju više aktivnih centara katalizatora, heterogeni katalizatori aktivni, a homogeni imaju konverziju 0. Razlog tome je što kristaliti na metalnoj površini imaju više aktivnih centara dok konvencionalni topljivi katalizatori općenito sadrže samo jedan metalni centar. Metalni klasteri kao $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{16}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ i kompleksnije strukture uspješno su testirani u reakcijama karbonilacije. Rodijev klaster katalizira konverziju sinteznog plina u etilen-glikol, mada do sada pri vrlo visokim tlakovima.

Porastom veličine molekule klaster postaje sve manje topljiv te je moguća precipitacija iz otopine veoma malih čestica, što znači prijelaz iz homogenog u heterogeni katalizator.

Jedan od najvećih problema pri uporabi metalnih kompleksa kao katalizatora je njihovo teško izdvajanje iz reakcijskog sustava. Katalizatori koji nisu skupi ili koji su jako aktivni pa se rabe u malim količinama mogu se ostaviti u produktu ako ne utječu na njegova svojstva. U većini slučajeva katalizator se izdvaja i to iz više razloga: metali, poput rodija, koji se rabe u sintezi katalizatora vrlo su skupi, ligandi (npr. fosfini) također su vrlo skupi, većina katalizatora (npr. kobalt, teški metali) opasni su za okoliš, a u većini slučajeva prisutnost katalizatora u produktu nije prihvatljiva.

Odvajanje katalizatora obavlja se, kako je to već istaknuto u poglavlju 4.3. separacijskim operacijama: destilacijom (ako katalizator nije osjetljiv na povišenu temperaturu), ekstrakcijom ili ionskom izmjenom. Posljednjih godina sintetizirani su organometalni katalizatori koji su topljivi u organskim otapalima i u vodi, pa se oni mogu izdvojiti jednostavnim prijenosom reakcijske smjese u vodu.

5. HETEROGENA KATALIZA

Već je rečeno da su u heterogenoj katalizi reaktanti i katalizator različitog agregatnog stanja. U većini industrijski značajnih procesa katalizator je čvrsta faza, dok su reaktanti u kapljevitoj ili plinovitoj fazi. Nadalje, za homogenu katalizu je kazano da kemijskom vezom između katalizatora i reaktanata nastaje molekula, ion ili radikal koji su više ili manje stabilni, ali točno definirani. U heterogenoj katalizi molekula reaktanta također stvara kemijsku vezu s katalizatorom, ali pri tome ne nastaje slobodna molekula, ion ili radikal već nastala jedinica ostaje vezana uz masu katalizatora. Dakle, reakcija se događa na čvrstoj površini katalizatora, na granici dviju faza:

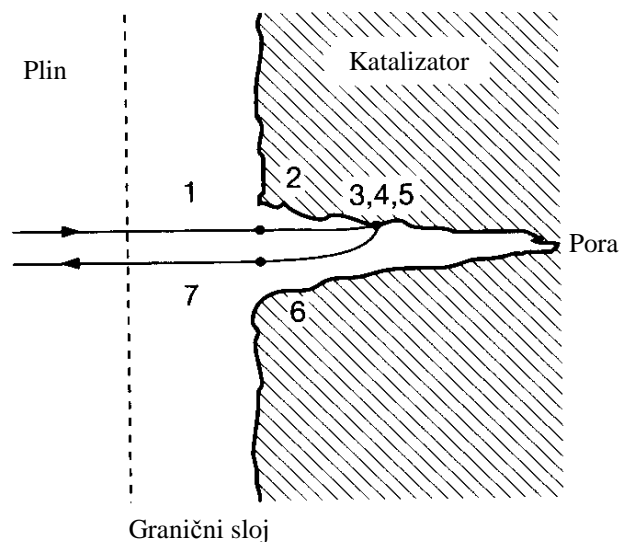
- adsorbata, tj. reaktanta
- adsorbensa, tj. katalizatora.

5.1. Osnovne faze heterogeno-katalitičkih reakcija

Površina čvrstog adsorbensa nije glatka već sadrži mnoštvo kapilara (pora) submikroskopskih dimenzija ($< 1 \mu\text{m}$). Čestice adsorbata (supstrata) adsorbiraju se na tim submikroskopskim kanalima.

Razmotrit ćemo najjednostavniji slučaj katalitičke plinske reakcije na poroznom katalizatoru, prikazane na slici 5.1. Mogu se očekivati sljedeće reakcijske faze:

1. difuzija sudionika u reakciji (reaktanta) kroz granični sloj do površine katalizatora
2. difuzija polaznog materijala u pore
3. adsorpcija reaktanata na unutrašnju površinu pora
4. kemijska reakcija na površini katalizatora
5. desorpcija produkata s površine katalizatora
6. difuzija produkata iz pora
7. difuzija produkata od katalizatora kroz granični sloj u plinsku fazu.



Slika 5.1. Pojedinačne faze heterogeno-katalitičke reakcije u plinskoj fazi

Najvažniji proces u heterogenoj katalizi je kemisorpcija reaktanata i produkata na površini katalizatora. Stoga se kemijska reakcija (faza 4) uvijek mora razmatrati zajedno s fazama 3 i 5, i ovi stupnjevi moraju biti uključeni u mikrokinetiku reakcije. U slučajevima kada se razmatraju procesi prijenosa mase koristi se termin makrokinetika.

Brzinu heterogeno-katalitičke reakcije, koja se izražava kao efektivna brzina, v_{ef} (reakcijska brzina u odnosu na masu katalizatora), određuje najsporija faza reakcijskog niza, tj. najviše inhibirana faza. Najsporija faza također određuje i red reakcije. Na efektivnu brzinu reakcije utječe niz parametara kao što su:

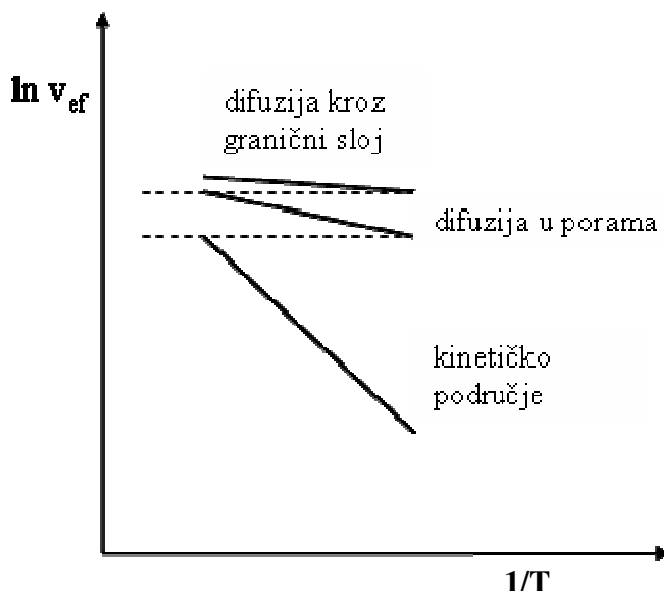
- priroda granice faza
- gustoća katalizatora
- struktura pora
- brzina prijenosa mase u difuzijskom graničnom sloju

Optimalno je da su faze 3...5 faze koje određuju brzinu reakcije. Ako fizički proces tj. difuzija, kao najsporija faza, određuje brzinu reakcije, tada kapacitet katalizatora nije potpuno iskorišten.

Utjecaj difuzije u graničnom sloju (faza 1) na brzinu reakcije može se potisnuti povećanjem brzine strujanja plina u reaktoru, dakle da se reakcijska smjesa dovede dovoljno brzo u dodir s površinom katalizatora. Ako odlučujući utjecaj ima difuzija u pore (faza 2), što se događa kada je omjer vanjske površine i unutrašnje površine pora jako mali, tada se smanjivanjem veličine čestica katalizatora sužava difuzijski (granični) sloj te brzina reakcije raste (čestice katalizatora se smanjuju sve dok brzina ne prestane biti ovisna o

difuziji. Također, može se utjecati na strukturu površine katalizatora, tako da se priredi katalizator s dovoljno velikim porama.

Omjer brzine kemijske reakcije prema brzini prijenosa mase mijenja se i promjenom temperature, slika 5.2. U kinetičkom području brzina reakcije brzo raste porastom temperature, prema Arrheniusovu zakonu. U području difuzije u porama brzina reakcije također raste porastom temperature prema Arrheniusovu zakonu, ali istovremeno dolazi do velike koncentracije reaktanta u porama, pore su "natopljene" (zasićene) reaktantom, tako da je aktivan manji dio katalizatora. Stoga, porastom temperature reakcijska brzina manje raste nego u kinetičkom području. U području difuzije u graničnom sloju efektivna brzina sporo raste porastom temperature.



Slika 5.2. Ovisnost efektivne brzine reakcije o temperaturi

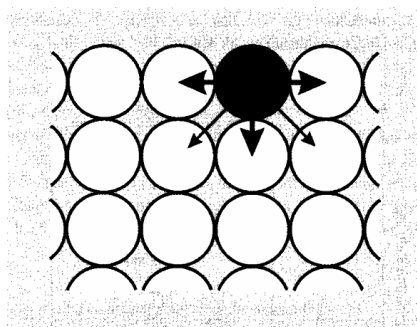
5.2. Fizička i kemijska adsorpcija

Obzirom na vrstu ostvarene adsorpcijske veze razlikuju se:

- Fizička adsorpcija (fizisorpcija)
- Kemijska adsorpcija (kemisorpcija)

Fizička adsorpcija - rezultat je postojanja van der Waalsovih sila između molekula adsorbensa i adsorbata plinovite ili kapljevite faze i čvrste površine.

Kemijska adsorpcija - osnovni postulat na kojem se temelji suvremena kataliza jest tvrdnja da je neophodni stupanj kod gotovo svih heterogeno-katalitičkih reakcija kemisorpcija. To je vezanje jednog ili više reaktanata kemijskim vezama na površinu čvrstog katalizatora. Svaki atom površine vezan je kemijskim vezama za atome koji se nalaze oko i ispod njega, slika 5.3.



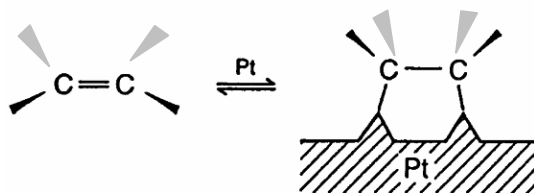
Slika 5.3. Sile koje djeluju na atome površine

Rezultirajuće, kemijski adsorbirane molekule na površini puno su reaktivnije nego slobodne molekule adsorbata.

Razlikuju se dva temeljna tipa kemisorpcijskog procesa:

- Molekulska, asocijacijska kemisorpcija
- Disocijacijska kemisorpcija

Pri **molekulskoj ili asocijacijskoj kemisorpciji** zadržane su veze u molekuli adsorbata, t.j. na površini katalizatora adsorbira se molekula adsorbata kao cjelina. Javlja se kod molekula s višestrukim vezama ili slobodnim elektronskim parovima. Primjerice, na površini platine etilen (eten) predaje dva π -elektrona iz svoje dvostruke veze i formira dvije σ -veze s Pt atomima, slika 5.4. Nastala sp^3 hibridizacija rezultira tetraedarskim rasporedom veza (otvaranje dvostruke veze).



Slika 5.4. Molekulna kemisorpcija etena na površini platine

Ugljikov monoksid se, međutim, adsorbira preko slobodnog elektronskog para:



Pri **disocijacijskoj kemisorpciji** cijepaju se veze u molekuli adsorbata i na površini katalizatora adsorbiraju se fragmenti molekule. Karakteristična je za molekule s jednostrukom vezom. Primjer je adsorpcija H_2 na Ni pri čemu se vodik adsorbira na površinu u atomskom obliku.

Veza između adsorbirane molekule ili dijelova koji iz nje nastaju, i katalizatora može biti:

- kovalentna: sparuje se jedan elektron reaktanta s jednim elektronom katalizatora
- ionska: dolazi do prijelaza elektrona između adsorbata i katalizatora
- koordinacijska: vezu između površine adsorbensa i adsorbata čini elektronski par koji potječe iz molekule adsorbata (reaktant je donor elektrona)
- π -veza: p-elektroni iz molekule adsorbata ulaze u slobodne orbitale p-vrpce adsorbensa.

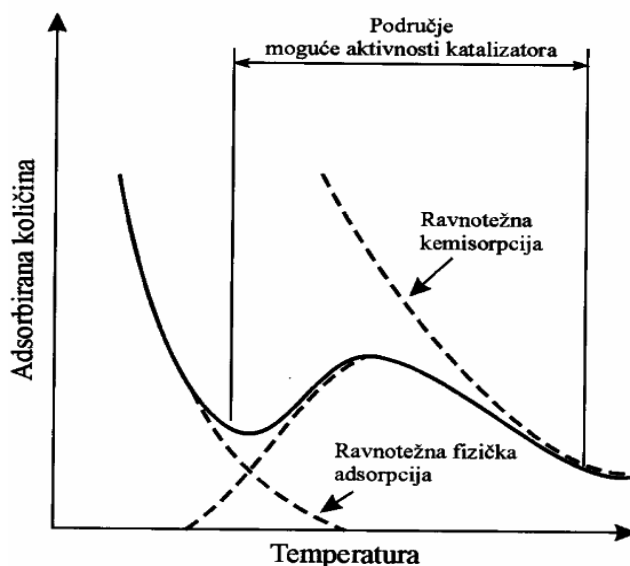
5.2.1. Usporedba fizičke i kemijske adsorpcije

Osnovna razlika između fizičke adsorpcije i kemisorpcije je u tome što kod kemisorpcije dolazi do prijelaza elektrona između adsorbensa i adsorbata, tj. nastaje kemijski spoj vezan za površinu katalizatora, dok kod fizičke adsorpcije nastaju van der Waalsove sile između molekula adsorbensa i adsorbata.

Do fizisorpcije dolazi na svim površinama ako je povoljan režim rada, tj. temperatura i tlak. Kod kemisorpcije površina je specifična, na određenom adsorbensu adsorbirat će se samo određena vrsta adsorbata. Primjerice, H_2 se kemisorbira na Ni, ali ne na Al. Nadalje, na kemisorpciju značajno utječe tip površine. Najveću ulogu imaju nepravilnosti površine kao izbočine, vršci, uglovi kristala i defekti kristala.

Fizička adsorpcija srodna je kondenzaciji pa nastaje pri temperaturi vrelišta adsorbata (pri relativno niskim temperaturama). Porastom temperature adsorbirana količina adsorbata naglo opada. Iznad kritične temperature neke plinovite tvari njeno fizičko adsorbiranje je neznatno. Kemisorpcija, budući je kemijska reakcija, općenito zahtijeva određenu (visoku) aktivacijsku energiju pa se događa tek iznad neke temperature koja može biti relativno

visoka. Brzina kemisorpcije je mala pri niskim temperaturama. Utjecaj temperature na adsorbiranu količinu tvari pri fizičkoj i kemijskoj adsorpciji (uz konstantan tlak plina) iskazuje se adsorpcijskim izobarama. Na slici 5.5 prikazan je utjecaj temperature na fizičku i kemijsku adsorpciju vodika na $\text{MnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_7$ katalizatoru.



Slika 5.5. Utjecaj temperature na adsorpciju vodika na MnO-CrO katalizatoru
(adsorpcijska izobara, $p = \text{konst.}$)

Pri niskoj temperaturi fizički adsorbirana količina vodika razmjerno je velika. Porastom temperature, fizička će se adsorpcija približiti vrlo niskoj ravnotežnoj vrijednosti. Daljnjim porastom temperatura ponovno raste adsorbirana količina vodika jer se sada ubrzava proces kemisorpcije.

Oba tipa adsorpcije su egzotermni te porastom temperature općenito opada ravnotežna količina adsorbata.

Budući da su van der Waalsove sile slabe, energijsko stanje fizički adsorbiranih molekula ne razlikuje se bitno od energijskog stanja molekula u plinovitoj fazi. Toplina fizičke adsorpcije istog je reda veličine kao toplina kondenzacije adsorbensa (8-20 kJ/mol.). Kemijske su veze jače od fizičkih pa je toplina kemisorpcije u principu znatno viša od topline fizičke adsorpcije i usporediva s toplinom kemijske reakcije, (40...400 kJ/mol). Primjerice, toplina adsorpcije O_2 na aktivnom ugljenu je oko 330 kJ/mol, gotovo jednaka toplini izgaranja ugljena (394 kJ/mol).

Usporedba fizičke i kemijske adsorpcije dana je u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Usporedba fizisorpcije i kemisorpcije

	Fizisorpcija	Kemisorpcija
uzrok	Van der Waalsove sile nema prijenosa elektrona	kovalentne/elektrostatske sile prijenos elektrona
adsorbens	sve čvrste tvari	neke čvrste tvari
adsorbat	svi plinovi ispod kritične temperature	neki kemijski reaktivni plinovi, disocirane molekule, ioni, radikali
temperaturno područje	niske temperature	općenito visoke temperature
toplina adsorpcije	mala, ~toplina kondenzacije (~10 kJ/mol) uvijek egzotermna	velika, ~toplina reakcije [80-400 (600)] kJ/mol obično egzotermna
brzina	vrlo brza	temperaturno ovisna
aktivacijska energija	mala	obično velika
temperaturna zavisnost	linearna ili eksponencijalna	Arrheniusova
prekrivenost površine	višeslojna	jednoslojna
reverzibilnost	potpuna	najčešće nepovratna
primjena	određivanje specifične površine i veličine pora	određivanje aktivne površine, brzine adsorpcije i desorpcije (tumačenje kinetike)

Fizička adsorpcija je uglavnom brza jer nije potrebna nikakva energija aktivacije. Kako je kod kemisorpcije energija aktivacije dosta mala, kemisorpcija je također vrlo brza. Stoga, na temelju brzina teško je razlikovati kemisorpciju od fizisorpcije.

Brzina oba tipa adsorpcije ovisi o tlaku (porastom tlaka brzina značajno raste), ali je veći utjecaj na fizisorpciju. Monomolekulski sloj kemisorbata nastaje i pri vrlo niskim tlakovima.

Kod kemisorpcije na površini adsorbensa nastaje jedan sloj adsorbata (monomolekulski sloj do zasićenja kemijske nezasićenosti površine tj. slobodnih valencija) dok fizisorpcijom nastaje više slojeva (višemolekulski sloj).

Fizisorpcija je potpuno povratna reakcija dok je kemisorpcija najčešće nepovratna reakcija. Slijedi da fizička adsorpcija nije od neposrednog značaja za katalizu. Međutim, ona ima veliku ulogu u određivanju fizičkih značajki čvrstih katalizatora, primjerice određivanju površine i raspodjele veličine pora katalizatora.

5.3. Energijski aspekt katalitičke aktivnosti (toplina adsorpcije)

Adsorpcija je egzoterman proces u kojem nastaju jake sile vezivanja između adsorbirane molekule i atoma na površini katalizatora.

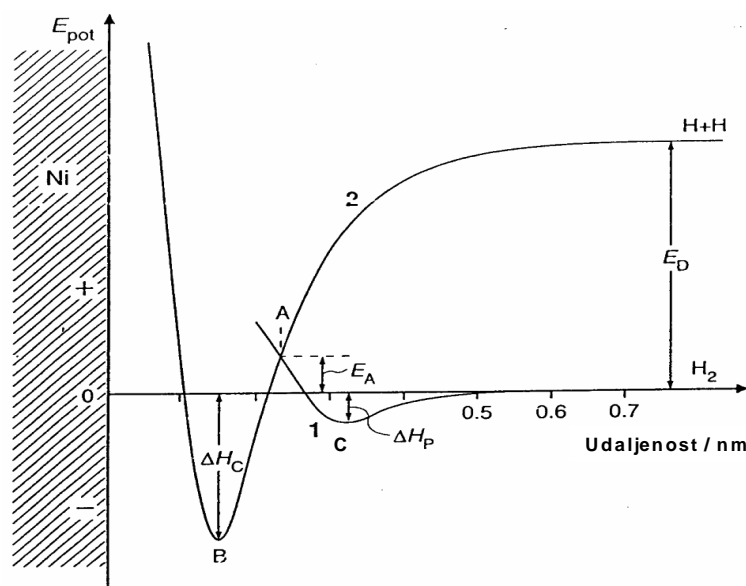
Adsorpcijski proces je termodinamički ostvarljiv ako je promjena Gibbsove energije negativna:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5.1)$$

Entropija je uvijek negativna jer stupnjevi slobode molekule adsorbata opadaju kada ona napušta plinsku fazu i adsorbira se na adsorbensu. Također, za očekivati je da reakcijska entropija neznatno varira od reaktanta do reaktanta. Stoga, Gibbsova energija ovisi o entalpiji adsorpcije koja, u prvoj aproksimaciji, uglavnom ovisi o jakosti veze između reaktanta i katalizatora, niti suviše jaka, niti suviše slaba veza neće dovesti do potrebne reaktivnosti, optimalna je neka srednja jakost veza.

Adsorpcijom molekule na površini katalizatora mijenja se njena potencijalna energije. Dijagram energijskih promjena pri adsorpciji poznat je kao Lennard-Jonesov dijagram (1932) i predstavlja ovisnost promjene potencijalne energije o udaljenosti težišta adsorbata od površine katalizatora. Na slici 5.6 prikazan je dijagram za adsorpciju vodika na niklu.

Krivuljom 1 prikazana je promjena potencijalne energije molekule H_2 pri fizičkoj adsorpciji. Kako se molekula H_2 približava površini katalizatora njena se potencijalna energija smanjuje (jer površina privlači molekulu). U točki C potencijalna energija molekule postiže minimum. To je najstabilniji položaj molekule obzirom na čvrstu površinu. Razlika između početne potencijalne energije molekule i njene potencijalne energije u ovoj točki, ΔH_p , predstavlja toplinu fizičke adsorpcije. Za adsorpciju u ovom primjeru nije potrebna aktivacijska energija.



Slika 5.6. Promjena potencijalne energije pri adsorpciji vodika na niklu, gdje je:
krivulja 1- fisisorpcija, krivulja 2- hipotetska kemisorpcija

Sa slike je moguće aproksimativno odrediti udaljenost vodika od nikla prilikom fizičke adsorpcije ili izračunati kako sljede:

$$r_{\text{Ni}} + r_{\text{Ni,vdW}} + r_{\text{H}} + r_{\text{H,vdW}} = 0,125 + 0,08 + 0,035 + 0,08 = 0,32 \text{ nm} \quad (5.2)$$

gdje r i r_{vdW} predstavljaju atomski odnosno van der Waalsov radijus određene čestice.

Ako se tako adsorbiranoj molekuli dovede energija ona se može još više približiti površini katalizatora, ali uz porast potencijalne energije. Time molekula H_2 prolazi kroz točku sjecišta (A) s krivuljom promjene potencijalne energije atomarnog vodika (krivuljom 2.).

Krivuljom 2 prikazana je kemisorpcija vodika na niklu. To je hipotetska krivulja kemisorpcije disocirane molekule. Budući da ova krivulja predstavlja proces:

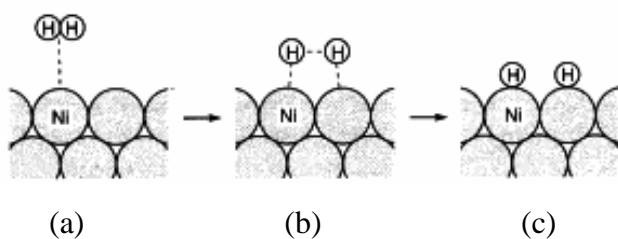


ona mora početi kod neke veće potencijalne energije. Naime, da bi došlo do disocijacije molekule vodika daleko od površine katalizatora mora joj se dovesti energija disocijacije E_D (434 kJ mol^{-1}). Produkte disocijacije privlači površina katalizatora mnogo jače nego nedisocirane molekule. Kako se atom vodika približava površini nikla njegova potencijalna

energija pada i postiže minimum na izvjesnoj udaljenosti od površine nikla. U toj točki (B) dolazi do kemisorpcije atoma H na površinu katalizatora. Potencijalna energija u toj točki, ΔH_c (-125 kJ mol^{-1}) predstavlja toplinu kemisorpcije. Udaljenost kemisorbiranog atoma od površine katalizatora je najmanja. Udaljenost kemisorbiranog atoma vodika od središta atoma nikla, jednaka sumi njihovih radijusa, može se također procijeniti sa slike ili izračunati:

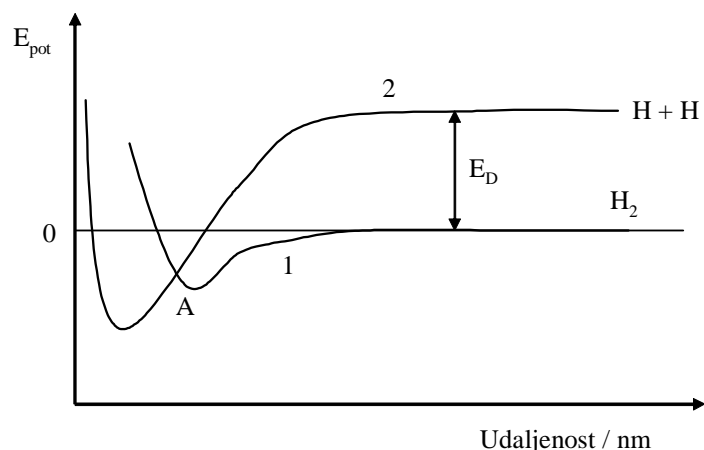
$$r_{\text{Ni}} + r_{\text{H}} = 0,125 + 0,035 = 0,16 \text{ nm} \quad (5.4)$$

Krivulje 1 i 2 sijeku se u točki A. Povezivanjem prvog dijela krivulje 1 (do sjecišta A) s drugim dijelom krivulje 2 (od točke A) dobije se stvarna krivulja promjene potencijalne energije disocijativne kemisorpcije molekula H_2 na Ni. Dakle, da bi se molekula H_2 mogla kemijski adsorbirati nije potrebna energija disocijacije već samo E_A za svladavanje energijske barijere u točki A. U toj točki započinje disocijacija, s time što molekula najprije prolazi kroz stanje u kojem je oslabljena veza H-H a zatim se formira nova Ni-H veza. Dijagram, dakle, objašnjava zašto katalitička reakcija zahtijeva nižu E_A , koja je niža od E_D jer se reakcija odvija po drugom reakcijskom putu. Dijagram također pokazuje da je ideja da se molekula H_2 disocira, a zatim kemisorbira na površini Ni sasvim hipotetska, ali i da fizisorpcija prethodi kemisorpciji. Ukupni proces disocijacijske adsorpcije molekule vodika na površini Ni-katalizatora može se shematski prikazati slikom 5.7.



Slika 5.7. Prikaz disocijacijske adsorpcije vodika na niklu: a) fizisorpcija, b) prijelazno stanje (disocijacija), c) kemisorpcija

Oblik Lennard-Jonesovog dijagrama (iznosi potencijalne energije) ovisi o prirodi reaktanata i katalizatora. Primjerice, vodik se na nekim metalima može adsorbirati a da nije potrebna energija aktivacije, pa se u tom slučaju krivulje 1 i 2 sijeku ispod $E_p = 0$, slika 5.8. Budući da se nekatalitičke reakcije odvijaju bez E_a samo kada u reakcijskom mehanizmu sudjeluju slobodni radikali, iz toga slijedi da se metali na kojima se plinovita molekula može adsorbirati bez E_a ponašaju kao da imaju slobodne valencije, tj. kao poliradikali.



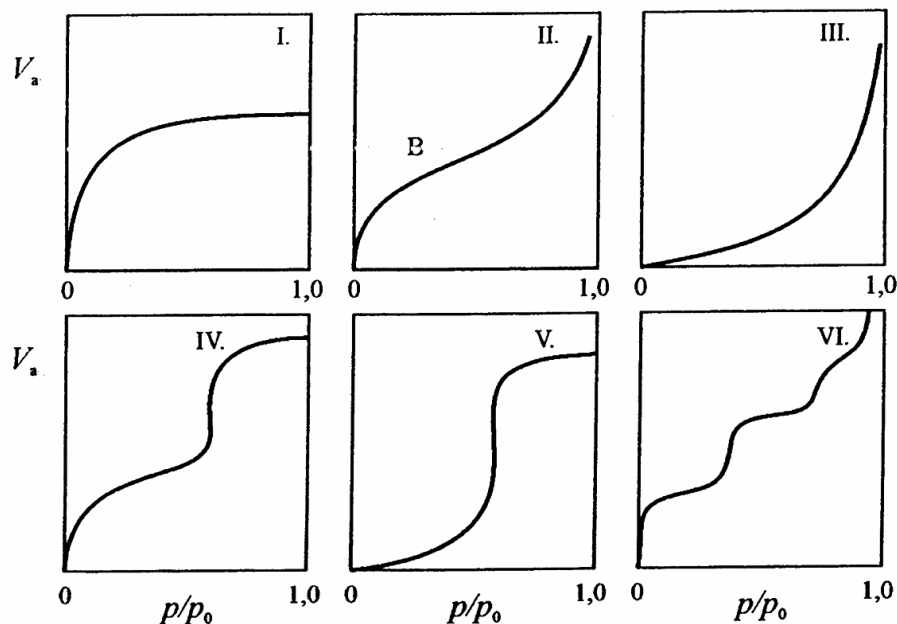
Slika 5.8. Primjer Lenard-Jonesovog dijagrama pri adsorpciji vodika na nekim metalima kad nije potrebna aktivacijska energija

5.4. Tipovi adsorpcijskih izoterma

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa može se odrediti gravimetrijskom ili volumetrijskom metodom, a odnos između količine adsorbirane tvari i parcijalnog tlaka te tvari u plinskoj fazi (ili koncentracije tvari u kapljevitoj fazi) pri određenoj konstantnoj temperaturi naziva se adsorpcijska izoterma. Općenito se može reći da će oblik krivulje ovisiti o izboru para adsorbens-adsorbat. Na slici 5.9 prikazani su karakteristični oblici izoterma, koje su opisali Brunauer i suradnici.

Izoterma I. tipa predstavlja *Langmuirovu adsorpcijsku izotermu*, a njena je značajka da količina adsorbirane tvari raste samo do određenog tlaka i zatim ostaje konstantna. Granična količina adsorbirane tvari odgovara stvaranju monosloja na adsorbensu, a ovakav oblik ponašanja očekuje se za kemisorpciju. Ovaj oblik izoterme obično se dobiva uporabom mikroporoznih čvrstih tvari kao adsorbensa, primjerice aktivnog ugljena, molekulskih sita i nekih poroznih oksida.

Izoterma II. tipa je vrlo čest primjer ponašanja kod fizičke adsorpcije, a dobiva se uporabom neporoznih ili makroporoznih adsorbensa. Točka B u koljenu krivulje odgovara stvaranju monosloja koji nastaje kod relativno niske vrijednosti p/p_o (0,1-0,3). Kod $p/p_o = 1$ dolazi do kapilarne kondenzacije adsorbata u porama adsorbensa.



Slika 5.9. Tipovi adsorpcijskih izoterma

Oblik izoterme IV. tipa sličan je izoterma II. tipa jedino što adsorbirana količina ne raste stalno porastom parcijalnog tlaka. Horizontalno približavanje krivulje desnoj strani ordinate odgovara graničnom volumenu pora. U tom slučaju dolazi do ispunjavanja pora adsorbensom i do prekida stvaranja daljnjih slojeva. Ovakav oblik izoterme dobiva se uporabom mnogih industrijski značajnih mezoporoznih adsorbensa.

Izoterme tipa III. i V. relativno su rijetke. One su tipične za slučaj kada su sile koje dovode do stvaranja monosloja relativno slabe.

Oblik izoterme VI. tipa dobiva se prilikom adsorpcije argona ili kriptona na grafitu pri temperaturi tekućeg dušika.

Adsorpcijske izoterme čine osnovu kinetike katalitičkih reakcija.

5.5. Temeljni zakoni adsorpcije

Da bi se katalitički proces mogao kinetički definirati (odrediti brzina reakcije i ostali kinetički parametri) potrebno je adsorpcijske izoterme matematički definirati.

Pokušaji da se eksperimentalno dobivene izoterme prikažu matematički započeli su temeljem empirijskih značajki (empirijskim jednadžbama), a kasnije su izoterme definirane temeljem značajki mehanizma kemisorpcije.

5.5.1. Empirijski zakoni

Prva postavljena empirijska jednadžba naziva se *Freundlichova adsorpcijska izoterma* a ima oblik:

$$c_A = a \cdot p_A^{\frac{1}{n}} \quad (5.5)$$

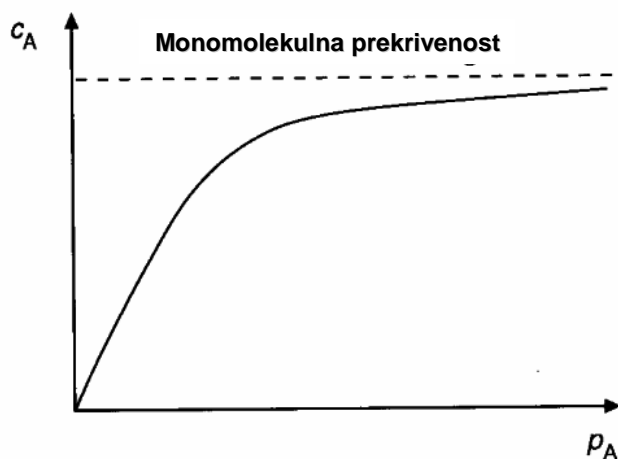
gdje su c_A koncentracija (volumen) adsorbiranog plina (količina adsorbiranog plina po jedinici mase adsorbensa), p_A parcijalni tlak adsorbiranog plina u ravnotežnim uvjetima, a i n su empirijske konstante, $n \geq 1$.

Naime, Freundlich je eksperimentalno ustanovio da količina plina adsorbiranog na čvrstoj tvari raste porastom ukupnog tlaka. Nedostatak ovog izraza je što proizlazi da porastom tlaka količina (volumen) adsorbirane tvari stalno raste, a u mnogo slučajeva je ustanovljeno da količina adsorbirane tvari raste do određene vrijednosti, a onda, unatoč povišenju tlaka, ostaje konstantnom.

Nedostatak ovog izraza riješio je I. Langmuir (Nobelova nagrada 1932. god. za doprinos kinetičkom opisivanju katalitičkih reakcija) pretpostavivši da adsorpcija prestaje kada je površina adsorbensa potpuno prekrivena monomolekulnim slojem adsorbata. Langmuirova jednadžba izražava koncentraciju adsorbiranog plina kao funkciju parcijalnog tlaka p_A i dviju konstanti:

$$c_A = \frac{abp_A}{1 + bp_A} \quad (5.6)$$

gdje su a i b empirijske konstante. Langmuirova jednadžba prikazana grafički ima oblik prikazan na slici 5.10.



Slika 5.10. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Za velike vrijednosti b ili p_A jednačba postaje $c_A=a$, što je identično Freundlichovoj jednačbi za $n \gg 1$ (tada je izraz $1/n \approx 0$). Kod veoma malih p_A ili b Langmuirova jednačba glasi $c_A=abp_A$ i jednaka je Freundlichovoj jednačbi za $n=1$ (tada je izraz $1/n=1$). Područje srednjih pritisaka je stoga opisano Freundlichovom jednačbom za $n > 1$.

5.5.2. Zakon adsorpcije temeljen na mehanizmu kemisorpcije

Matematički izraz za adsorpcijsku izotermu temeljenu na mehanizmu kemisorpcije izveo je Langmuir uz sljedeće pretpostavke:

- do adsorpcije dolazi samo na nezauzetoj, slobodnoj površini, tj. nastaje monosloj
- energija veze između adsorbirane tvari i površine čvrste tvari ista je na bilo kojem mjestu površine i neovisna je o susjednim adsorbiranim molekulama, tj. katalitička površina energijski je homogena pa je entalpija adsorpcije neovisna o stupnju prekrivenosti površine θ_A
- adsorpcija je ograničena i zbiva se samo sudarom molekula iz plinske faze s praznim katalitičkim centrima
- brzina desorpcije ovisi samo o količini adsorbirane tvari.

Stoga, Langmuirova adsorpcijska izoterma odgovara idealiziranom obliku adsorpcije.

Matematički izraz ovako definirane Langmuirove adsorpcijske izoterme ovisi o mehanizmu reakcije tj. je li reakcija monomolekulska ili bimolekulska i nadalje odvija li se kao asocijacijska ili disocijacijska reakcija.

5.5.2.1. Monomolekulska, asocijacijska kemisorpcija

Ovaj tip kemisorpcije podrazumijeva da se na adsorbens veže nedisocirana molekula. Primjerice, za reakciju molekule A iz plinske faze sa slobodnim mjestom na površini katalizatora F:



zakon o djelovanju mase glasi:

$$K_A = \frac{c_{AF}}{c_F p_A} \quad (5.9)$$

gdje su K_A konstanta ravnoteže, c_{AF} efektivna koncentracija kemisorbirane tvari A po jedinici mase adsorbensa, c_F efektivna koncentracija aktivnih centara na površini katalizatora po jedinici mase adsorbensa

Uvođenjem stupnja prekrivenosti površine dobije se:

$$c_{AF} = \theta_A \quad (5.10)$$

$$c_F = (1 - \theta_A) \quad (5.11)$$

gdje je θ_A prekrivenosti reaktantom A te jednadžba 5.9 prelazi u jednadžbu 5.12:

$$K_A = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A)p_A} \quad (5.12)$$

iz koje se može izračunati stupanj prekrivenosti θ_A :

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (5.13)$$

Može se uočiti da jednadžba 5.13 ima oblik kao Langmuirova adsorpcijska izoterma 5.6.

5.5.2.2. Bimolekulska, asocijacijska kemisorpcija

Kod reakcija gdje je prisutna miješana adsorpcija (vrlo česte, kompeticijske reakcije), primjerice kada se dva plina A i B natječu za slobodna mjesta na površini katalizatora:



broj slobodnih aktivnih centara je $1 - \theta_A - \theta_B$, pa jednadžbe za stupnjeve prekrivenosti s dvije polazne tvari glase:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (5.16)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (5.17)$$

5.5.2.3. Disocijacijska kemisorpcija

Neke se molekule disocijativno kemisorbiraju na površini. Za reakciju:



dobije se izraz:

$$\theta_A = \frac{K_A \sqrt{p_A}}{1 + K_A \sqrt{p_A}} \quad (5.19)$$

Ostale mogućnosti adsorpcije plinovitih molekula mogu se također raspraviti na analogan način, a izvedene zavisnosti služe kao temelj za računanje brzine reakcije i razumijevanje mehanizma reakcije.

5.6. Mehanizmi i kinetika heterogeno-katalitičkih reakcija u plinovitoj fazi

Pri heterogeno-katalitičkim reakcijama susreću se uglavnom ukupno tri tipa mehanizama, od kojih se prva dva tipa odnose na bimolekulske reakcije (molekule dvaju reaktanata adsorbiraju se na susjednim centrima površine katalizatora ili se adsorbira samo jedan reaktant, a reakcija se odvija između tog adsorbiranog reaktanta i molekula drugog reaktanta iz plinovite faze), a treći na monomolekulske reakcije.

5.6.1. Monomolekulske reakcije

Osnova za formuliranje jednadžbi za brzinu katalitičke reakcije je Langmuirova kemisorpcijska isoterma, kojom se definira koncentraciju reaktanata kemisorbiranih na površini katalizatora. Uzmimo primjer monomolekulske reakcije u plinskoj fazi:



u kojoj se reaktant A adsorbira bez disocijacije, a produkt C nije adsorbiran:



tada brzina reakcije u odnosu na A ovisi samo o koncentraciji adsorbiranog A, tj. o stupnju prekrivenosti površine katalizatora reaktantom A:

$$-\frac{d p_A}{dt} = k \theta_A = k \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (5.22)$$

Granični uvjeti pokazuju da:

1. Kada su K_A ili p_A toliko mali da je umnožak $K_A p_A \ll 1$, tada je $\theta_A \approx K_A p_A$ i reakcija je prvog reda obzirom na A. U tim uvjetima stupanj pokrivenosti površine katalizatora je mali (tada je $v_A = k K_A p_A = k' p_A$).
2. Kada K_A ili p_A postanu toliko veliki da je umnožak $K_A p_A \gg 1$, pokrivenost površine reaktantom A (θ_A) postaje neovisna o parcijalnom tlaku reaktanta A (p_A) pa je reakcija nultog reda obzirom na reaktant A. To je slučaj kada je stupanj prekrivenosti blizu jedan i tada je $v_A = k$.

Ukoliko nije prihvatljiva nijedna od tih aproksimacija red reakcije po A mora biti između 0 i 1. Ako je moguće pratiti red takve reakcije kroz šire područje tlaka, tada će se ustanoviti da je kod nižih tlakova red reakcije 1, a kod viših će tlakova pasti na 0.

Jednadžbe za računanje brzine reakcije ovise o mehanizmu reakcije.

5.6.2. Bimolekulske reakcije

Bimolekulske reakcije u plinovitoj fazi su najčešće heterogeno-katalitičke reakcije. Za reakciju:



obično se raspravljaju dva mehanizma:

- Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam (1921. god.)
- Eley-Ridealov mehanizam (1943. god.)

5.6.2.1. Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam

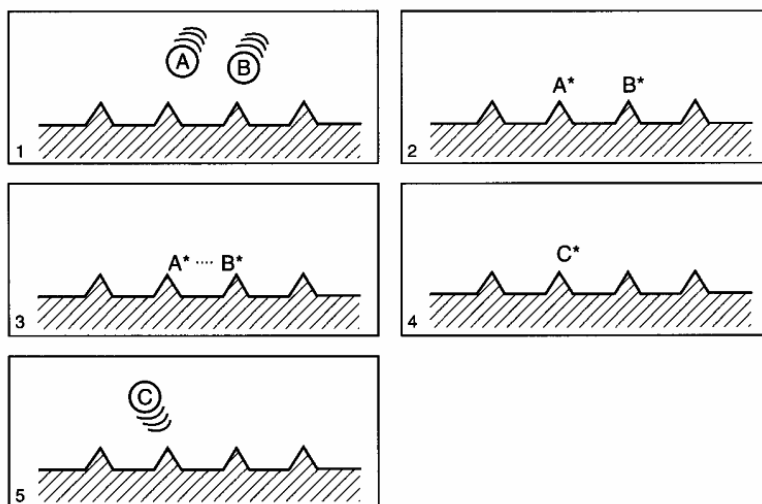
Mehanizam se temelji na pretpostavci da su oba reaktanta adsorbirana bez disocijacije na različitim slobodnim centrima na površini katalizatora (5.24). Nakon toga slijedi reakcija

na površini između susjednih kemisorbiranih molekula uz nastajanje produkta C, adsorbiranog na površini (5.25). U konačnom stupnju produkt se desorbira (5.26).



gdje * označava adsorbirane molekule. Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam može se predstaviti slikom 5.11.

Brzinu reakcije određuje brzina najsporijeg stupnja. Svaki od gore spomenutih stupnjeva može biti stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije, ali ovdje će biti raspravljen samo slučaj kada je stupanj koji određuje brzinu reakcija na površini između dvije adsorbirane molekule.



Slika 5.11. Shematski prikaz Langmuir-Hinshelwoodovog mehanizma

Brzina takve reakcije opisana je izrazom:

$$v_{ef} = \frac{dp_C}{dt} = k \theta_A \theta_B = k \frac{K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (5.27)$$

gdje je v_{ef} efektivna brzina reakcije. Izraz se može pojednostaviti uz razna ograničenja i pretpostavke o iznosima konstante ravnoteže adsorpcije za pojedine slučajeve. Od brojnih mogućih graničnih uvjeta ovdje će biti detaljno razmotrena samo dva:

- Oba reaktanta su slabo adsorbirana

$$K_A \text{ i } K_B \ll 1 \quad (5.28)$$

$$v_{ef} = k' p_A p_B \quad (5.29)$$

gdje je: $k' = k K_A K_B$.

Reakcija je prvog reda obzirom na svaki od reaktanta, a ukupna reakcija je drugog reda.

- Reaktant A je slabo adsorbiran, reaktant B je jako adsorbiran:

$$K_A \ll 1 \gg K_B \quad (5.30)$$

$$v_{ef} = \frac{k'' p_A}{p_B} \quad (5.31)$$

gdje je: $k'' = k \frac{K_A}{K_B}$

Reakcija je prvog reda s obzirom na A i negativnog prvog reda s obzirom na B (–1).

Ovisnost brzine reakcije o parcijalnom tlaku komponenata bit će razmotrena na najjednostavnijem primjeru. Pretpostavimo da je brzina reakcije funkcija parcijalnog tlaka komponente A, tj. da je parcijalni tlak komponente B (p_B) konstantan. Pri tome, za odabrana tri granična slučaja slijedi:

- ako je p_A nizak, umnožak $K_A p_A$ u nazivniku je zanemariv u usporedbi s $(1 + K_B p_B)$ pa brzina reakcije ovisi o parcijalnom tlaku komponenata prema izrazu:

$$v_{ef} \approx k K_A p_A \frac{K_B p_B}{(1 + K_B p_B)^2} \approx k' p_A \quad (5.32)$$

dakle, brzina je proporcionalna p_A .

- Brzina reakcije je maksimalna kada je $\theta_A = \theta_B$ i vrijedi:

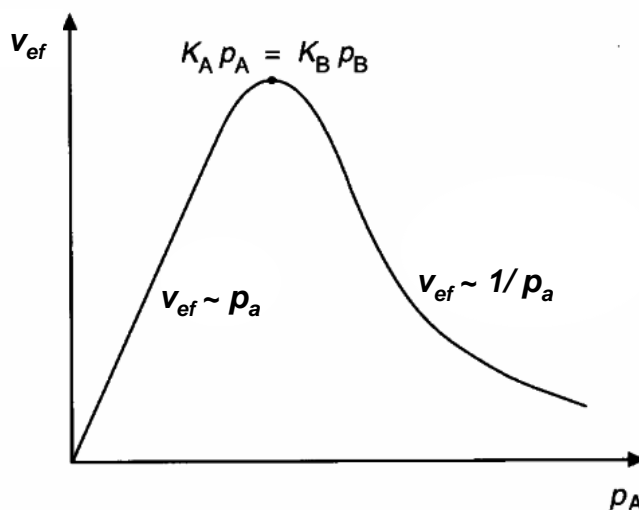
$$K_A p_A = K_B p_B \quad (5.33)$$

- Kod velikih p_A izraz $1 + K_B p_B$ u nazivniku zanemariv je u usporedbi s $K_A p_A$ te slijedi:

$$v_{ef} \approx \frac{k''}{K_A p_A} \approx \frac{1}{p_A} \quad (5.34)$$

Tada je red reakcije s obzirom na komponentu A negativnog prvog reda (-1).

Kvalitativan prikaz ta tri slučaja opisan je slici 5.12. Kod niskog parcijalnog tlaka komponente A prekrivenost površine θ_A je mala pa sve kemisorbirane molekule mogu stupiti u reakciju s reaktantom B. Brzina reakcije dostiže maksimum kada je površina prekrivena jednakom količinom A i B ($\theta_A = \theta_B$). Daljnjim porastom parcijalnog tlaka komponente A većina površine je zaposjednuta reaktantom A i vjerojatnost reakcije s kemisorbiranim reaktantom B se smanjuje. Može se kazati da je površina blokirana s reaktantom A.



Slika 5.12. Granični slučajevi bimolekulske reakcije u plinovitoj fazi prema Langmuir-Hinshelwoodovom mehanizmu

Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam potvrđen je na mnogim reakcijama uključujući neke izvođene u industrijskom mjerilu, primjerice:

1. Oksidacija CO na Pt katalizatoru

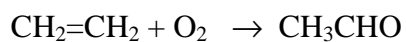
$$2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$$
2. Sintaza metanola na ZnO katalizatoru

$$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$$
3. Hidrogenacija etilena na Cu katalizatoru

$$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$$
4. Redukcija N_2O sa H_2 na Pt ili Au katalizatoru

$$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

5. Oksidacija etilena u acetaldehid na Pt katalizatoru

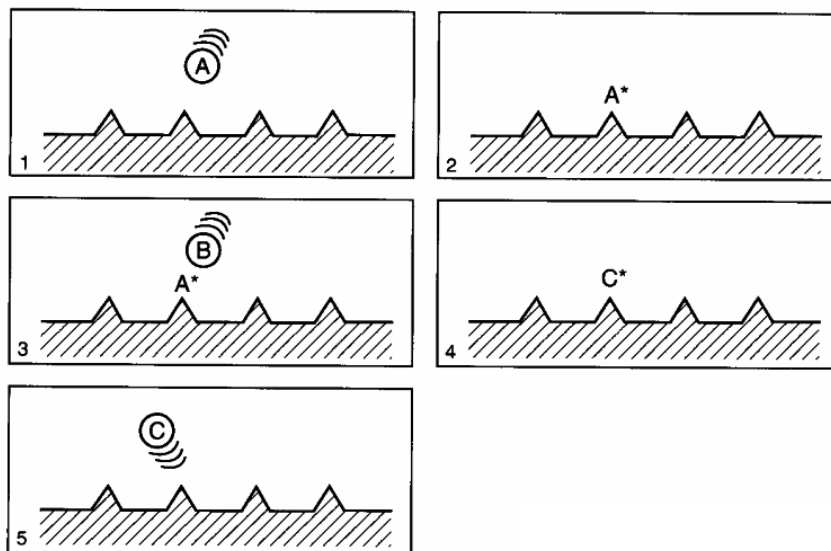


5.6.2.2. Eley-Ridealov mehanizam

Prema ovom mehanizmu samo se jedan od plinovitih reaktanata adsorbira, primjerice reaktant A. Komponenta A zatim reagira u tom aktivnom stanju s plinovitom fazom početnog materijala B dajući kemisorbirani produkt C. U zadnjem stupnju produkt se desorbira s površine katalizatora. Prema tome reakcijski niz jest:



Mehanizam je shematski prikazan na slici 5.13.



Slika 5.13. Shematski prikaz Eley-Ridealovog mehanizma

Pod pretpostavkom da je najsporiji stupanj reakcija na površini između adsorbiranog reaktanta A i plinovitog reaktanta B, te na temelju Langmuirove izoterme (5.6) jednadžba za brzinu može se formulirati:

$$v_{ef} = k \theta_A p_B = k \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B \quad (5.38)$$

Za slučaj kada su:

- p_A ili K_A veliki, θ_A je neovisan o p_A , pa se kinetički izraz reducira do:

$$v_{ef} = k p_B \quad (5.39)$$

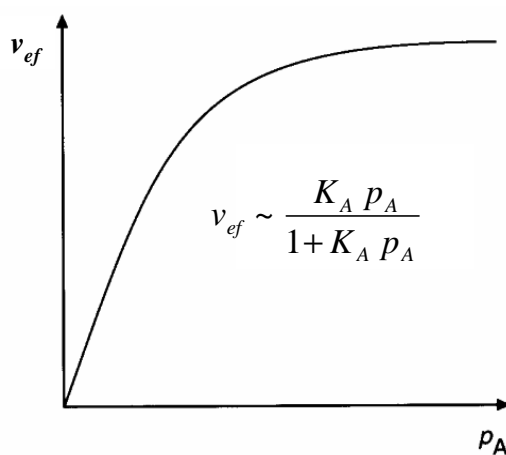
tj. reakcija je nultog reda obzirom na reaktant A i prvog reda obzirom na reaktant B.

- ako su p_A ili K_A mali, odnosno $K_A p_A < 1$ izraz se reducira do:

$$v_{ef} = k K_A p_A p_B = k' p_A p_B \quad (5.40)$$

što znači da je reakcija prvog reda obzirom na A i B, odnosno ukupno drugog reda.

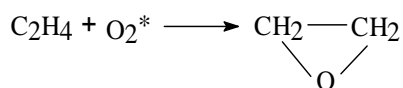
Ako se reakcijska brzina promatra u funkciji parcijalnog tlaka komponente A pri konstantnom p_B , vidljivo je da ona slijedi izotermu za p_A i konačno (eventualno) dostigne konstantnu konačnu vrijednost, slika 5.14.



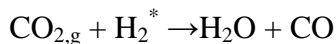
Slika 5.14. Bimolekulska reakcija u plinovitoj fazi prema Eley-Ridealovom mehanizmu

Neki od primjera reakcija koje slijede ovaj mehanizam su:

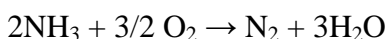
1. Oksidacija etilena u etilen oksid:



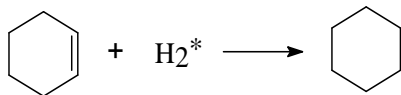
2. Redukcija CO_2 s H_2



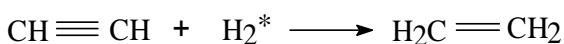
3. Oksidacija amonijaka na Pt katalizatoru



4. Hidrogeniranje cikloheksena



5. Selektivno hidrogeniranje acetilena na Ni ili Fe katalizatoru



5.6.2.3. Utjecaj temperature na brzinu heterogeno-katalitičke reakcije

Kao što je već navedeno i objašnjeno u poglavlju 5.6. izraz za brzinu monomolekulske heterogeno-katalitičke reakcije glasi:

$$v_A = k \theta_A = \frac{k K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (5.41)$$

Konstanta brzine reakcije k može se eksperimentalno odrediti, a njezina ovisnost o temperaturi dana je izrazom:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (5.42)$$

na temelju kojeg je moguće odrediti aktivacijsku energiju.

Iz eksperimentalno određene ovisnosti konstante brzine o temperaturi dobije se *prividna aktivacijska energija* $E_{a,p}$ jer je brzina reakcije jednaka umnošku konstante brzine k i prekrivenosti površine reaktantom, θ_A . Kod heterogeno-katalitičkih reakcija konstantu brzine reakcije nije jednostavno odrediti pa se obično određuje na temelju definiranja utjecaj temperature na θ_A . Pri tome postoje dva granična slučaja:

- Kada je konstanta adsorpcije K_A dovoljno velika, prekrivenost površine θ_A je jednaka jedinici. Tada se aktivacijska energija određuje iz Arrheniusovog izraza i to je stvarna aktivacijska energija:

$$k = A e^{-E_{a,stv}/RT} \quad (5.43)$$

- Ako je konstanta adsorpcije K_A mala, onda je $\theta_A \neq 1$, K_A se izračuna preko *van't Hoffove izohore*:

$$d \ln K_A / dT = - \Delta H_{ad} / RT^2 \quad (5.44)$$

odnosno:

$$K_A = C e^{-\Delta H_{ad} / RT} \quad (5.45)$$

gdje je C integracijska konstanta, a H_{ad} standardna molarna toplina adsorpcije reaktanta A.

Kada je $K_A < 1$, onda je $\theta_A = K_A p_A$, pa izraz za brzinu reakcije u ovisnosti o temperaturi glasi:

$$v_A = k \theta_A = k K_A p_A = p_A A C e^{-(E_{a,stv} - \Delta H_{ad}) / RT} = p_A A C e^{-E_{a,p} / RT} \quad (5.46)$$

Iz toga slijedi:

$$- E_{a,stv} = -E_{a,p} + \Delta H_{ad} \quad (5.47)$$

Kako je adsorpcija uvijek egzotermna, tako je stvarna aktivacijska energija jednaka sumi prividne aktivacijske energije i topline adsorpcije.

Eksperimentalna određivanja brzine reakcije na površini katalizatora obavljaju se u eksperimentalnim reaktorima različitih tipova i konstrukcijskih izvedbi, a izbor reaktora ovisi o razini informacija koje želimo dobiti.

5.7. Teorije o katalitičkom djelovanju heterogenih katalizatora

Tijekom razvoja heterogene katalize bilo je različitih pokušaja objašnjavanja katalitičkog djelovanja čvrstih katalizatora kao i odnosa između strukture čvrstog katalizatora i reaktivnosti adsorbiranih međuprodukata. Najčešće se spominju četiri teorije: teorija nastajanja nestabilnih međuprodukata, teorija aktivnih centara, teorija geometrijskih faktora i teorija elektronskih faktora, koja se temelji na elektronskim svojstvima metala i poluvodiča. Sve ove teorije međusobno se nadopunjuju.

Prema *teoriji nastajanja nestabilnih međuprodukata* atom ili grupa atoma na površini katalizatora stvara s reaktantom nestabilni međuprodukt. Teorija je, među ostalim, potkrijepljena vulkanskim efektom.

Teorija aktivnih centara objašnjava da na katalitičkoj površini postoje mjesta na kojima su atomi labavo vezani s masom katalizatora, tako da su jače "nezasićeni" od ostalih atoma površine. Takvi nezasićeni atomi uglavnom čine aktivne centre koji sudjeluju u reakciji. Oni se nalaze na bridovima i uglovima kristalita. Također i različiti strukturni defekti mogu biti nositelji katalitičke aktivnosti.

5.7.1. Teorija geometrijskih faktora

Ova teorija temelji se na geometrijskim svojstvima površine. Teoriju je postavio A. A. Balandin 1929. god. na temelju reakcija hidrogeniranja aromatskih spojeva na različitim katalizatorima. To je jedna od prvih teorija heterogene katalize, koja je u odumiranju, i danas služi samo kao nadopuna teoriji elektronskih faktora.

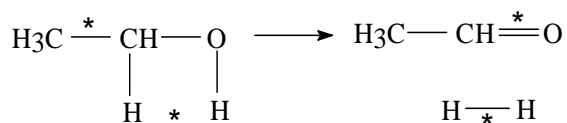
Prema toj teoriji katalizatori privlače molekule reaktanata fizičkim silama i ne učestvuju izravno u kemijskoj reakciji te se ne događa kemisorpcija na kojoj se upravo temelji moderna heterogena kataliza.

Prema Balandinovoj teoriji neka tvar je katalizator samo ako ima takve udaljenosti i poredak atoma u kristalnoj rešetki da približno odgovaraju dimenzijama atoma u molekuli reaktanta, tj. mora biti zadovoljeni "princip geometrijske korespondencije" između molekula reaktanata i atoma na površini katalizatora.

Skup aktivnih centara na katalizatoru može biti dublet, triplet ili multiplet po čemu je ta teorija i nazvana multipletnom teorijom.

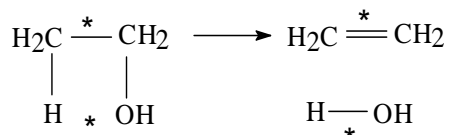
Primjeri djelovanja dubleta

1. Dehidrogeniranje etanola u etanal:



Jedan centar katalizatora djeluje na vodikove atome iz $=\text{CH}_2$ i $-\text{OH}$ skupina (odgovoran je za dehidrogeniranje), a drugi centar katalizatora djeluje na ostale atome molekule etanola (odgovoran je za stvaranje aldehidne skupine). Stoga ta dva centra formiraju katalitički aktivni dublet.

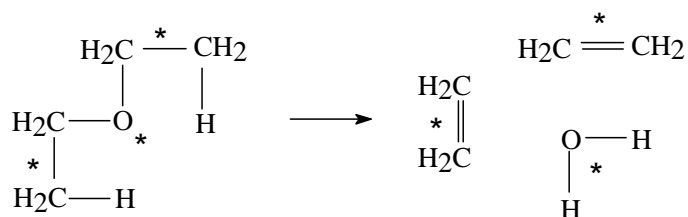
2. Dehidratacija etanola u etilen:



Na nekom drugom katalizatoru neće se dogoditi dehidrogeniranje etanola nego dehidratacija. Pretpostavka je da molekulu reaktanta privlači drugi tip dubleta pa se atomi grupiraju na drugi način.

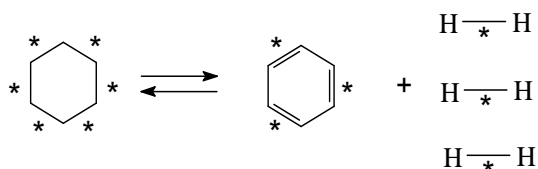
Primjer djelovanja tripleta

Dehidratacija dietil-etera u etilen:



Primjer djelovanja multiplleta

Dehidrogenacija cikloheksana u benzen:



Multiplet katalizatora za ovu reakciju treba imati šest članova jer mora otvoriti šest veza C-H i zatvoriti tri veze C=C i 3 H-H veze. Za tako složene slučajeve, za ostvarivanje

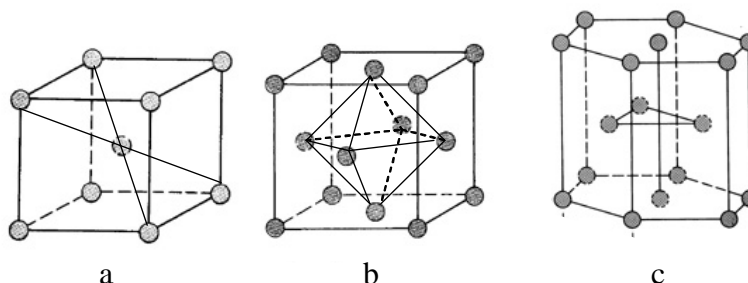
geometrijske korespondencije bitna je, osim sukladnosti međuatomskih razmaka, i odgovarajuća kristalografska struktura atoma katalizatora.

Tako primjerice Ni, koji kristalizira u plošno centriranoj kocki i ima međuatomsku udaljenost 0,248 nm, sposoban je katalizirati reakciju dehidrogenacije cikloheksana u benzen, dakako i obrnutu reakciju hidrogenacije. Neki drugi atomi iste kristalne strukture, ali različite međuatomske udaljenosti, odnosno različite kristalne strukture i različite međuatomske udaljenosti, neće katalizirati dehidrogenaciju cikloheksana, tablica 5.1 i slika 5.15.

Tablica 5.1. Kristalne strukture metala i međuatomske udaljenosti (nm)

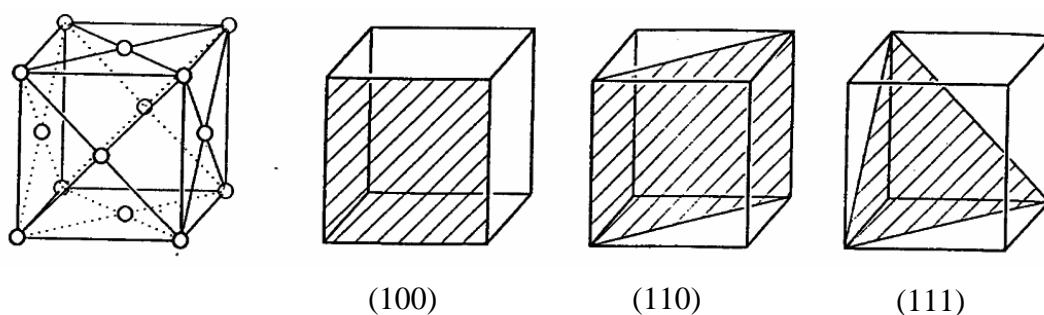
Prostorno centrirana kubična rešetka		Plošno centrirana kubična rešetka		Gusto slagana heksagonska rešetka	
Ta	0,286	Ce	0,366	Mg	0,320
W	0,272	Ag	0,288	Zr	0,312
Mo	0,272	Au	0,288	Cd	0,292
V	0,260	Al	0,286	Ti	0,292
α -Cr	0,246	Pt*	0,276	Os*	0,270
α -Fe	0,248	Pd*	0,274	Zn*	0,266
		Ir*	0,270	Ru*	0,266
		Rh*	0,268	β -Co*	0,252
		Cu*	0,256	Be	0,224
		α -Co*	0,252		
		Ni*	0,248		

*Metali koji kataliziraju dehidrogenaciju cikloheksana



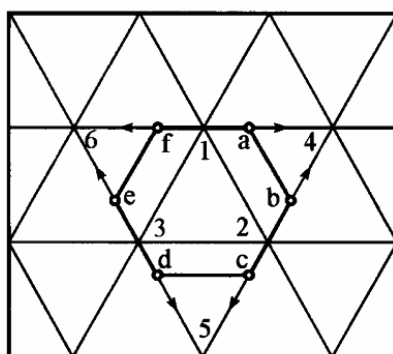
Slika 5.15. Kristalne strukture metala a: prostorno centrirana kubična rešetka, b: plošno centrirana kubična rešetka, c: gusto slagana heksagonska rešetka

Očito je da povoljan razmještaj multipleta postoji u oktaedarskoj plohi, kao što je ploha (111) plošno centrirane kubične rešetke (što znači da je sijeku sve tri osi na jednakim udaljenostima) slika 5.16. Oznaka (111) naziva se Millerov indeks i pokazuje koje i koliko kristalografskih osi siječe određenu plohu rešetke. Plohu (111) imaju primjerice kristalne rešetke platine, paladija, iridija, bakra i nikla (kristalne rešetke metala u tablici 5.1 označenih zvjezdicom), dok je nema prostorno centrirana kubična rešetka (kristalna struktura Ta, W, Mo i dr.). Zaključci o geometrijskoj korespondenciji ploha (111) za reakciju hidrogeniranja benzena izvedeni su na osnovi eksperimentalnih rezultata jer su ti metali zaista najaktivniji pri hidrogeniranju aromatskih spojeva.



Slika 5.16 Plošno centrirana kubična rešetka i karakteristične plohe s Millerovim indeksima

Djelovanje multipleta Ni-katalizatora u reakciji dehidrogenacije cikloheksana može se slikovito prikazati ako se plohe s parametrima [111] plošno centrirane kocke razviju u jednu dimenziju te se dobije mnoštvo jednakostraničnih trokuta, dimenzija a (za Ni $a = 0,248$ nm).



Slika 5.17. Jednodimenzijski prikaz plošno centrirane kubične rešetke i multiplet za dehidrogenaciju cikloheksana: 1...6 su atomi metala; a...f su metilenske skupine

Nikal sa šest multipletnih centara orijentira cikloheksan da prilegne na mrežu tako da 4, 5 i 6 centri multipleta privlače po dva atoma vodika, tj. parove ab, cd odnosno ef atoma vodika u prstenu ugljikovih atoma, a 1, 2 i 3 centri multipleta drže po dva C atoma, tj. zatvaraju dvostruke veze, slika 5.17.

Zanimljivo je da je i energija aktivacije za dehidrogeniranje cikloheksana u izravnoj vezi s dimenzijama kristalne rešetke. To se može vidjeti uspoređivanjem E_a i razmaka među atomima u kristalnoj rešetki nekih metala, tablica 5.2.

Tablica 5.2. Usporedba aktivacijske energije i razmaka među atomima u kristalnoj rešetki

	Pt	Pd	Ni
a / nm	0,277	0,274	0,248
E_a / kJmol^{-1}	75,3	64,0	40,6

Slijedi da je energija aktivacije manja što je veća sličnost udaljenosti između katalitički aktivnih centara i međuatomske udaljenosti u molekuli reaktanta.

Suvremenim metodama ispitivanja katalizatora utvrđeno je da je površina katalizatora heterogena tj. da apsorpcijski centri imaju različite adsorpcijske potencijale (reaktanti najprije zaposjednu centre s višim potencijalom, a tek onda centre s nižim adsorpcijskim potencijalom), pa je zbog toga djelovanje geometrijskih faktora u katalizi znatno složenije

5.7.2. Teorija elektronskih faktora

Teorija se temelji na kvantnoj teoriji i elektronskim svojstvima (razvijena je u 60. godinama XX. stoljeća nakon postavljanja kvantne teorije) te je u izravnoj svezi sa svojstvom električne vodljivosti čvrstih tvari. Temeljna je pretpostavka ove teorije da pri adsorpciji elektroni prelaze s katalizatora na adsorbat i obrnuto, pa nastaju reaktivni ioni ili radikali. To znači da katalitičko djelovanje katalizatora zavisi o njegovim elektronskim značajkama, tj. o elektronskoj konfiguraciji (broju i rasporedu elektrona u vanjskim ljuskama).

Prema elektronskoj teoriji katalizatore čvrstog stanja dijelimo prema svojstvima prijenosa elektrona (elektrovodljivosti) na vodiče, poluvodiče i izolatore. (tablica 5.3) ili prema reakcijama za koje služe.

Tablica 5.3. Klasifikacija katalizatora čvrstog stanja prema svojstvima prijenosa elektrona

	Vodiči	Poluvodiči	Izolatori
Područje vodljivosti / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$10^6 \dots 10^4$	$10^3 \dots 10^{-9}$ Raste porastom temperature	$10^{-9} \dots 10^{-20}$
Prijelaz elektrona	Izmjena elektrona metal/adsorbat	Prijelaz elektrona pri visokim temperaturama	-
Primjeri	Brojni metali, većinom prijelazni metali i legure	Metaloidi (Si, Ge, itd), nestehiometrijski oksidi i sulfidi (ZnO, Cu ₂ O, NiO, ZnS, Ni ₂ S ₃ , itd.)	Stehiometrijski oksidi (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , B ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ /MgO, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , itd.) Soli Čvrste kiseline

Prema reakcijama za koje služe čvrste katalizatore dijelimo u dvije skupine:

- redoks katalizatori
- kiselina-baza katalizatori (ionski katalizatori).

Redoks katalizatori

Ta skupina obuhvaća čvrste tvari koje pokazuju električnu vodljivost, što znači da imaju pokretne elektrone (metali i poluvodiči). Reakcije se odvijaju redoks mehanizmom, a neke od njih su reakcije: hidrogeniranja, dehidrogeniranja, hidrogenolize (katalizatori su vodiči), oksidacije, redukcije, alkilacije (katalizatori su poluvodiči). To su sve homolitički procesi u kojima se kemijska veza cijepa uz pomoć katalizatora. Nakon prijenosa elektrona između reaktanta i katalizatora nastaju radikali:

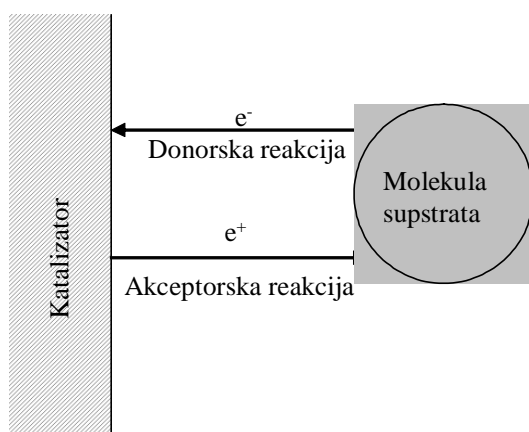


Tipični redoks katalizatori su metali i poluvodiči (nestehiometrijski oksidi i sulfidi) i specijalni metalni kompleksi. Metali, koji u oksidacijskim uvjetima stvaraju oksidni sloj na površini također se mogu ubrojiti u poluvodiče.

Obzirom na **prijenos elektrona između supstrata i katalizatora** redoks reakcije mogu biti:

- *Donorske (kationske) reakcije*: elektron teče od supstrata (reaktanta) prema katalizatoru (primjer: supstrati koji lako otpuštaju elektrone, tj. reducirajući agensi s malom ionizacijskom energijom kao H₂ ili CO).
- *Akceptorske (anionske) reakcije*: elektron teče iz katalizatora u supstrat; supstrat djeluje kao akceptor (primjer: u reakciju su uključeni reaktanti s velikim afinitetom prema elektronima, tj. oksidansi kao npr. kisik).

Prijenos elektrona između supstrata i katalizatora shematski je prikazan na slici 5.18.



Slika 5.18. Prijenos elektrona između supstrata i katalizatora

Kiselina – baza katalizatori

Kiselina-baza katalizatori nemaju pokretni elektrone i imaju svojstva kao izolatori. Heterogeno-katalitičke reakcije katalizirane tim katalizatorima analogne su homogeno-katalitičkim reakcijama kataliziranim kiselinama i bazama Brønstedova ili Lewisova tipa. Ionski katalizatori ne cijepaju elektronski par u reaktantu, nego se događa heterolitičko cijepanje veze. Dakle, reakcije se ostvaruju preko ionskih međuprodukata, kako slijedi:



ili



Katalizatori su kisele i bazne čvrste tvari kao Al_2O_3 , CaO ili miješani oksidi kao $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i MgO/SiO_2 .

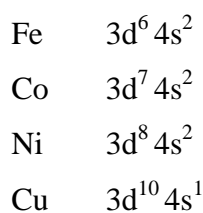
Ovim mehanizmom odvijaju se, među ostalim, katalitički procesi hidrolize, hidratacije i dehidratacije, polimerizacije, kreiranja, alkilacije, izomerizacije, disproporcioniranja...

5.7.2.1. Elektronski faktori katalitičkog djelovanja metala

Katalitička svojstva metala u izravnoj su vezi s njihovom električnom vodljivošću, tj. s mogućnošću prijelaza elektrona. Kod metala, općenito, valentna ljuska se formira sa **s** i **d** orbitalama.

Metali 1. i 2. skupine periodnog sustava (s-metali) imaju malu gustoću energijskih nivoa. Oni su tipični elektron–donori (reducensi) pa stvaraju jake veze s elektron–akceptorima, dakle oksidansima kao što su kisik ili sumpor. Njihovo zajedničko svojstvo jest da lako tvore vrlo jaku vezu s adsorbatom zbog čega su trajno prevedeni u nemetalnu fazu. Stoga nisu pogodni kao katalizatori.

Prijelazni metali (d-metali) su izvori elektrona i elektronskih šupljina i stoga su pogodni kao katalizatori. Njihovi valentni elektroni popunjavaju široku s-orbitalu s malim gustoćama energijskih nivoa i usku d-orbitalu sa znatno većim gustoćama energijskih nivoa. Popunjenost d-vrpce četvrte periode periodnog sistema raste od lijeva na desno (slika 5.19):



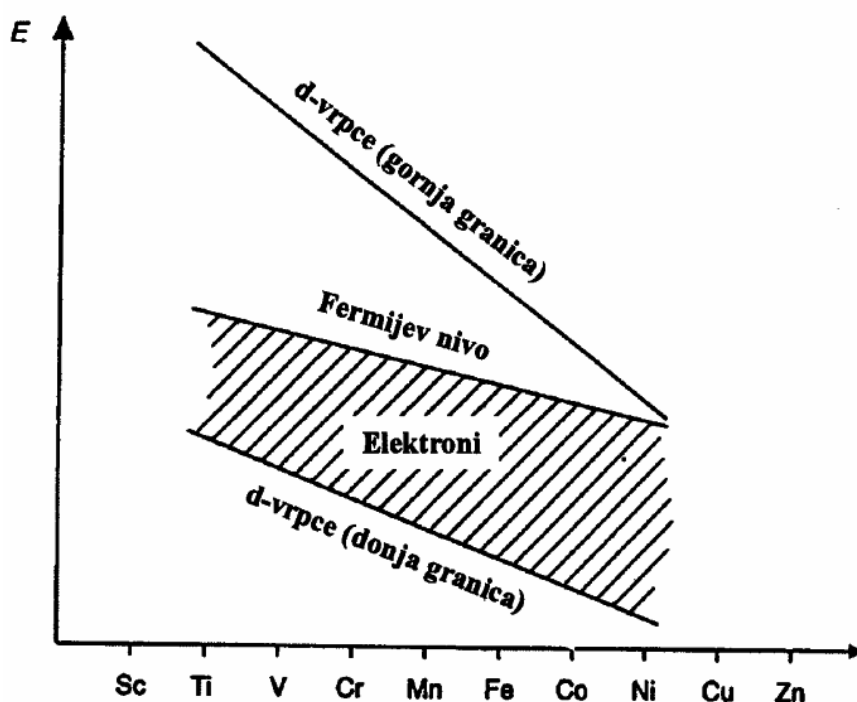
Elektroni, koji se nalaze u blizini Fermijeva nivoa lako se ekscitiraju adsorpcijom energije i nazivaju se vodljivim elektronima. (Fermijev nivo predstavlja najviši energijski nivo u vrpci u kojoj se nalaze elektroni).

Stupanj popunjenosti d-vrpce elektronima ima značajan utjecaj na sposobnost metala za kemisorpciju. Naime, povećanjem broja d-elektrona povećava se i katalitička aktivnost, ali u blizini stanja potpuno popunjenih d-orbitala aktivnost se znatno smanjuje. Adsorpcija je jača što je niži Fermijev nivo.

Dakle, za katalitičku aktivnost prijelaznih metala važno je da oni imaju:

- slobodne d-orbitale (d-šupljine)
- veliku gustoću energijskih nivoa.

Slobodni elektroni ili d-šupljine slobodni su za vezivanje s adsorbatom.

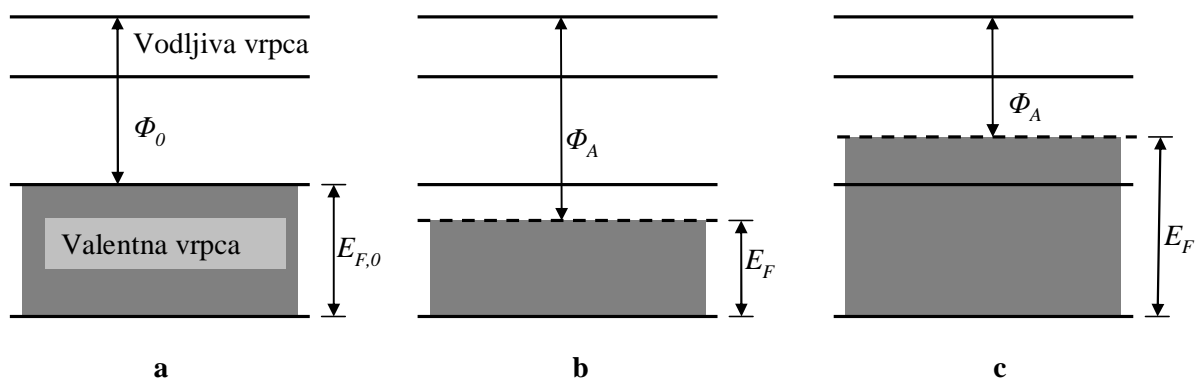


Slika 5.19. Elektronska gustoća 3d vrpce prijelaznih metala četvrte periode

Osim prijelaznih metala u heterogenoj katalizi koriste se i metali koji se nalaze na granici prijelaznih metala (metali 11 skupine: Cu, Ag, Au). Oni imaju samo po jedan 4s-elektron i katalitički se različito ponašaju od metala koji imaju valentne elektrone čistog s-tipa. Naime, ovi metali u kemisorpciji izdvajaju elektrone iz gornjih energijskih razina (d-vrpce) kao i prijelaznih metali. Primjerice, u reakciji kemisorpcije na Cu [$\text{Cu}^{29} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10})$] ne prelazi elektron iz 4s vrpce nego iz 3d vrpce, koja je na višoj energijskoj razini.

Nikal, koji je elektron akceptor koji ima nepotpuno zaposjednute d-orbitale dobar je katalizator za hidrogeniranje (donorska reakcija), a Cu loš jer mu je d-orbitala potpuno popunjena. Stoga, metali 11 skupine pokazuju katalitičko djelovanje u reakcijama oksidacije i drugim reakcijama s kisikovim spojevima (tvore nestabilne okside pa se lako reduciraju do metala).

Kako je već istaknuto, metali imaju valentnu vrpču s velikom gustoćom elektrona, slika 5.20a. U akceptorskoj kemisorpcijskoj reakciji neki akceptor, primjerice O_2 , odnosi elektron iz valentne vrpce metala, što rezultira padanjem Fermijeva nivoa na energiju E_F i radnom funkcijom $\Phi_A > \Phi_0$ (sl. 5.20b). Donor, primjerice H_2 , CO , C_2H_4 , donira elektrone u valentnu vrpču metala pa radna funkcija postaje niža, $\Phi_A < \Phi_0$ (sl. 5.20c).



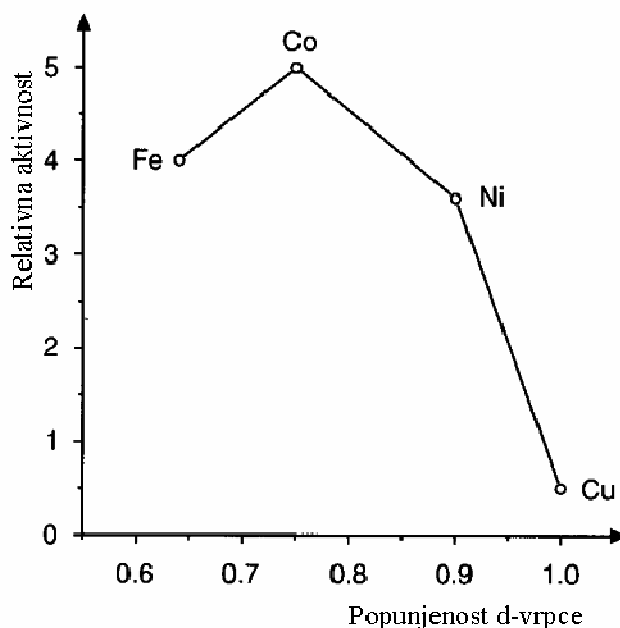
Slika 5.20. Djelovanje akceptora i donora prema vrpčastoj teoriji; a- nema adsorpcije, b- akceptorska reakcija, c- donorska reakcija, $E_{F,0}$ - Fermijeva razina prije adsorpcije, E_F - Fermijeva razina pri adsorpciji

Radna funkcija ili elektronska radna funkcija, Φ_0 , je energija potrebna za prijenos jednog elektrona iz vrha Fermijevog nivoa u vakuum. Za d-metale $\Phi_0 \approx 4eV$, što je približno jednako energiji UV zračenja.

U mnogim primjerima postoji izravan odnos između katalitičke aktivnosti prijelaznih metala i popunjenosti d-vrpce elektronima, pa se uočava porast brzine adsorpcije uzduž redova prijelaznih metala. Brzina disocijativne adsorpcije molekulnih specija na plemenitim metalima raste od desno na lijevo kao funkcija zauzetosti d-vrpce.

Primjerice, u reakciji hidrogeniranja CO na različitim metalnim katalizatorima (hidrogeniranje je donorska reakcija) uočava se ovisnost brzine reakcije o zauzetosti d-vrpce, slika 5.21. Tako se i poznati “vulkanski dijagram” može također objasniti teorijom elektronskih faktora.

Katalitička svojstva prijelaznih metala moguće je korelirati, osim s popunjenošću d-vrpce, i s postotkom njihovog d-karaktera tj. s udjelom d-elektrona u stvaranju metalnih veza, što je ujedno i mjera jakosti metalne veze.



Slika 5.21. Hidrogeniranje CO u metan na različitim metalnim katalizatorima

Katalitička aktivnost metalnih legura

Legiranje nekog katalitički aktivnog metala s drugim aktivnim ili čak neaktivnim metalom može povećati ili umanjiti njegovu aktivnost. Naime, legiranjem se (uz stvaranje miješanih kristala) mijenja d-karakter metala, mijenja se stupanj popunjenosti d-vrpce elektronima, a time i sposobnost metala za kemisorpciju.

Primjerice metali 8-10 skupine periodnog sistema (Fe, Co, Ni) naročito su aktivni u hidrogeniranju i dehidrogeniranju. Legiranjem tih metala sa, za hidrogeniranje neaktivnom, 11 skupinom (Cu, Ag, Au) pune se d-vrpce osnovnog metala, raste Fermijev nivo, što smanjuje aktivnost tih metala za reakciju hidrogeniranja (donorsku reakciju). Stoga za reakciju hidrogeniranja etilena na legurama Cu/Ni, Cu/Pt, Cu/Pd porastom sadržaja Cu u leguri raste Fermijev nivo, što rezultira manjom brzinom reakcije.

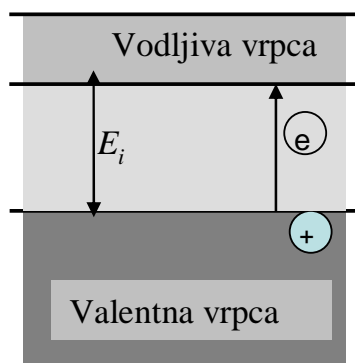
Suprotno, aktivnost Ni za reakciju hidrogeniranja raste legiranjem s Fe (komponente legure formiraju zajedničke d-vrpce, pa je na raspolaganju više kvantnih stanja za zaposjedanje elektronima nego u temeljnom metalu).

Legiranje s aktivnim ili neaktivnim metalima može utjecati na selektivnost katalizatora, tj. može ubrzavati poželjne reakcije i potiskivati nepoželjne reakcije. Tako se dodatkom kositra paladiju dobije selektivan katalizator za uklanjanje acetilena iz etilenskih para.

5.7.2.2. Elektronski faktori katalitičkog djelovanja poluvodiča

Poluvodiči su skupina nemetalnih čvrstih tvari čija je struktura razumljivija od one od metala. Za razliku od metala koji u vodljivoj vrpći uvijek imaju elektrone koji im omogućuju električnu vodljivost, kod poluvodiča je vodljiva vrpca na apsolutnoj nuli potpuno prazna. Dovođenjem energije (topline ili svjetla) određeni broj elektrona iz valentne vrpce može preskočiti zabranjenu zonu i zauzeti slobodna mjesta u vodljivoj vrpći. Istovremeno, u valentnoj vrpći ostaje šupljina, nazvana pozitivnom šupljinom. Time su ostvareni uvjeti za električnu vodljivost, slika 5.22. Električnu struju provode elektroni koji se kreću kroz vodljivu vrpću i šupljine koje se "kreću" kroz valentnu vrpću, u međusobno suprotnim smjerovima.

Poluvodiči ovog tipa nazivaju se **unutarnji poluvodiči** (intrinzični ili *i*-poluvodiči). Unutarnji poluvodiči imaju zanemarivu ulogu u katalizi.



Slika 5.22. Unutarnji poluvodiči

Puno su važniji **vanjski poluvodiči** (ekstrinzični, poluvodiči s nečistoćama) kod kojih se vodljivost pobuđuje ugradnjom male količine stranih atoma (tzv. dopiranjem) na način da se neki od atoma u kristalu zamijene sa stranim atomom. Obzirom na tip stranog atoma razlikuju se:

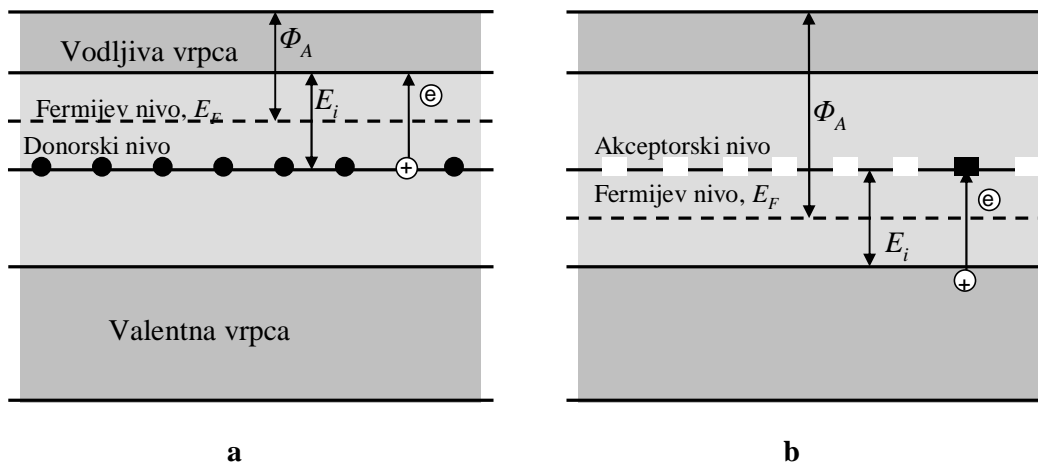
- n-tip poluvodiča
- p-tip poluvodiča.

n-tip poluvodiča: dopiran je atomom koji lako otpušta elektrone zagrijavanjem tj. elektron donatorom. Primjer je zamjena malog broja atoma u siliciju peterovalentnim atomom (arsenom, fosforom ili antimonom). Dopirani elektroni su locirani u zabranjenoj zoni

odmah ispod vodljive vrpce pa im je potrebna samo mala energija ionizacije da prijeđu u vodljivu vrpcu (slika 5.23a). Pozitivni naboj tada ostaje lokaliziran na atomu donora i nastaje čista vodljivost elektronima (n-vodljivost; n= negative).

p-tip poluvodiča: u kristalnu rešetku, npr. silicija, ugrađeni su akceptori elektrona, poput indija i bora. Oni rado uzimaju jedan elektron iz valentne vrpce silicija (slika 5.23b). Grijanjem, elektron iz valentne vrpce ulazi u akceptorski nivo i tu ostaje pa se u valentnoj vrpce stvara pozitivna šupljina. Tako je nastala vodljivost čistog p-tipa (p= pozitivne), a ionizacijska energija E_i u ovom slučaju također je niska.

Kod poluvodiča Fermijev nivo leži u zabranjenoj zoni. To je srednji elektrokemijski potencijal između najviše popunjene i najniže prazne vrpce, a puno je viši kod n-tipa nego kod p-tipa poluvodiča, što je pokazano, također s odgovarajućim radnim funkcijama Φ_A , na slici 5.23.



Slika 5.23. Vanjski poluvodiči i njihovo djelovanje; a) n-tip poluvodiča, b) p-tip poluvodiča

Akceptorska (anionska) kemisorpcija ostvaruje se na poluvodičima n-tipa putem prijenosa elektrona iz vodljive vrpce poluvodiča na supstrat.

Adsorbati donori (H_2 , CO) imaju elektrone koji se lako ekscitiraju u vodljivu vrpcu i ulaze u elektronske šupljine. Stoga se donorska (kationska) kemisorpcija ostvaruje na p-tipu poluvodiča.

Kako sposobnost kemisorpcije zavisi o položaju Fermijeve razine, općenito se akceptorske reakcije ubrzavaju njenim podizanjem, a donorske njenim spuštanjem.

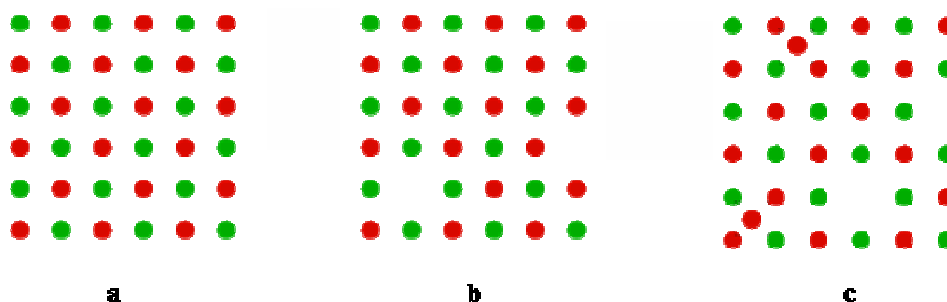
Poluvodiči s defektom pri kristalizaciji

U idealnom slučaju kristali nekog spoja su savršeni, stehiometrijskog odnosno konstantnog sastava. Međutim, pri kristalizaciji često mogu nastati nepravilnosti ili defekti i to:

- Schottkijev defekt: odsutnost jednakog broja kationa i aniona na nekim mjestima u kristalnoj rešetki rezultira šupljinom. Šupljine su akceptori elektrona.
- Frenkelov defekt: neki ioni u kristalnoj rešetki pomaknuti su iz svog normalnog mjesta u međuionski prostor. Ioni u međuprostoru obično su elektron-donori.

Te nepravilnosti, odnosno nestehiometrija kristala omogućavaju pobuđivanje vodljivosti poluvodiča i njihovu primjenu u heterogenoj katalizi.

Kristalne rešetke s Frenkelovim i Schottkyjevim defektom prikazane su na slici 5.24.



Slika 5.24. Dvodimenzijski prikaz (a) idealne kristalne rešetke, (b) rešetke sa Schottkyjevim defektom i (c) rešetke s Frenkelovim defektom

Primjerice, kada se u SrF_2 rešetku ugradi LaF_3 dobije se fluoritna struktura sastava $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{F}_{2+3x}$. Pri tome je ustanovljeno da 3 Sr^{2+} nisu zamijenjena s dva La^{3+} nego s tri La^{3+} , a nastali višak F iona ulazi u međuionske prostore kristalne rešetke.

Tipični poluvodički katalizatori ovog tipa su *nestehiometrijski oksidi i sulfidi*. Ti spojevi dakle, nemaju stehiometrijski omjer atoma u molekuli, tj. ne odgovaraju točno formuli kao što je npr. MO , MO_2 , MO_3 (M = metal). Kod nekih čvrstih tvari odstupanje od točno stehiometrijskog odnosa atoma može biti jako malo; manje od 0,01% pravilnih položaja u kristalnoj rešetki može biti prazno ili pomaknuto iz normalnog položaja. Kod drugih čvrstih tvari stupanj nestehiometrije može biti razmjerno velik. Primjerice, željezov oksid zadržava istu strukturnu rešetku (halitnu strukturu, a to je struktura kamene soli ili natrijeva klorida, eng. *rock salt structure*) unutar sastava $\text{Fe}_{0,82}\text{O}$ do $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$.

S druge strane, monoksidi titana i vanadija, također imaju halitnu strukturu, ali uz puno šire područje sastava, $\text{TiO}_{0,90}$ do $\text{TiO}_{1,25}$ i $\text{VO}_{0,86}$ do $\text{VO}_{1,27}$.

Opći oblik nestehiometrijskih oksida n-poluvodiča je M_{1+x}O , a tipičan primjer Zn_{1+x}O .

Cinkov oksid (Zn_{1+x}O), bilo porastom temperature, bilo reakcijom s reducirajućim plinovima (npr. H_2 i CO) pri sobnoj temperaturi, daju Zn^+ ione i Zn atome, te oni zauzimaju međuionske položaje u kristalnoj rešetki i djeluju kao elektron donori. Ovaj tip oksida (n-okside) tvore metali koji mogu postojati u samo jednom oksidacijskom stanju ili su u najvišem oksidacijskom stanju, primjerice ZnO , TiO_2 , MoO_3 , Fe_2O_3 .

Opći oblik nestehiometrijskih oksida p-poluvodiča je M_{1-x}O , a tipičan primjer je Ni_{1-x}O .

Ovaj tip defektnog poluvodiča, primjerice tvore metali koji mogu biti u više oksidacijskih stupnjeva. Oksidi su u obliku nižeg oksidacijskog stanja (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{1+}) koje zatim može prijeći u više oksidacijsko stanje (Ni^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+}).

Vodljivost i n- i p- tipa poluvodiča općenito je niska.

Kako se objašnjava povećanje vodljivosti dopiranjem?

Kod p-tipa poluvodiča mora se povećati broj pozitivnih šupljina, a to se postiže ugradnjom u rešetku nekog drugog oksida nižeg oksidacijskog stanja. Stoga, zamjenom Ni^{2+} iona s Li^+ ionima u kristalnoj rešetki niklovog oksida nastaje višak O^{2-} iona, pa se električna neutralnost postiže formiranjem Ni^{3+} iona. Dopiranje s trovalentnim ionima kao što je Cr^{3+} izaziva suprotan učinak, tj vodljivost se umanjuje.

Suprotno, kod n-tipa poluvodiča mora se povećati broj elektrona pa dopiranje, primjerice ZnO s Ga_2O_3 , Cr_2O_3 , ili Al_2O_3 povećava vodljivost, a s Li_2O umanjuje vodljivost.

Količina stranih atoma potrebna za dopiranje je mala, obično manja od 1%. Svojstva nestehiometrijskih oksida sumirani su u tablici 5.4.

Nestehiometrijski metalni oksidi, naročito oni prijelaznih metala kataliziraju brojne industrijski značajne reakcije oksidacije, dehidrogeniranja, dekarbonilacije i cijepanja C-C veza. Katalitička aktivnost nekih oksida p-tipa u reakcijama oksidacije dosta je visoka (ali niža od Pt, Pd, Ag). Katalizatori na bazi oksida p-tipa su najselektivniji, pa tako u reakciji oksidacije benzena do anhidrida maleinske kiseline selektivnost opada u nizu:



Tablica 5.4. Svojstva nestehiometrijskih oksidnih poluvodiča

	n-tip	p-tip
Oksidi s ionima u međuprostorima kristalne rešetke	ZnO, CdO	UO ₂
Oksidi sa šupljinama u kristalnoj rešetki	TiO ₂ , ThO ₂ , CeO ₂	Cu ₂ O, NiO, FeO
Tip vodljivosti	elektroni	pozitivne praznine
Dodatak M ^I ₂ O	smanjuje vodljivost	povećava vodljivost
Dodatak M ^{III} ₂ O ₃	povećava vodljivost	smanjuje vodljivost
Adsorpcija O ₂ , N ₂ O	smanjuje vodljivost	povećava vodljivost
Adsorpcija H ₂ , CO	povećava vodljivost	smanjuje vodljivost

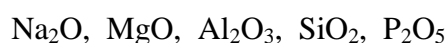
Za industrijsku praksu mnogo su značajniji miješani oksidi i to oksidi Fe, Ni, Co, Cu i Zn s oksidima Cr, Mo i W. Primjenjuju se u reakcijama:

- oksidacije metanola do formaldehida
- selektivnog hidrogeniranja i dehidrogeniranja
- desulfuriranja, denitrogeniranja i deoksigeniranja
- sinteze metanola
- konverzije CO.

5.7.2.3. Kiselina/baza koncept

Kiselina/baza katalizatori nemaju pokretne elektrone i stoga se ponašaju kao izolatori. Od čvrstih tvari koje se po električnim svojstvima ubrajaju među izolatore malo ih je koji imaju svojstva katalizatora. Katalitički djeluje samo skupina oksida III, IV, i V periode periodnog sustava. Njihova aktivnost za redoks reakcije je relativno niska, barem pri niskim temperaturama, te katalitički djeluju kao kiseline i baze Brønstedova ili Lewisova tipa, tj. heterolitičkim cijepanjem.

Primjerice, čvrsti oksidi treće periode :



su izolatori, a ujedno, idući od Na₂O prema P₂O₅, prelaze od baznog preko amfoternog do kiselog karaktera. Oksidi elemenata drugih perioda slično se ponašaju.

Najpoznatiji katalizatori sa svojstvima izolatora su Al_2O_3 , alumosilikati, SiO_2/MgO , silikagel, fosfati kao AlPO_4 i specijalne gline aktivirane kemijskom obradom. Svi ti katalizatori imaju kisele centre na svojoj površini. Posebna skupina kristalnih alumosilikata su jako aktivni i selektivni zeoliti koji su odvojeno obrađeni u jednom od sljedećih poglavlja.

Bazni katalizatori u usporedbi s kiselim imaju zanemarivu ulogu. Najpoznatiji kiselina/baza katalizatori pokazani su u tablici 5.25.

Tablica 5.5. Kiselina/baza katalizatori

Čvrsta kiselina katalizatori	Čvrsta baza katalizatori
<ul style="list-style-type: none"> - Oksidi kao Al_2O_3, SiO_2, TeO_2 - Miješani oksidi: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, MgO/SiO_2, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, - Heteropolikiseline (alumosilikati) - Mineralne kiseline na poroznom nositelju: H_3PO_4, H_2SO_4 - Kationski izmjenjivači - Soli mineralnih kiselina: fosfati teških metala, sulfati - Halidi trovalentnih metala na poroznom nositelju: AlCl_3 - Zeoliti (H-oblik) - Superkiseline : ZrO_2 ili TiO_2 obrađeni sa H_2SO_4 	<ul style="list-style-type: none"> - Oksidi, hidroksidi i amidi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (također i na nositelju) - Anionski izmjenjivači - Soli alkalijskih i zemnoalkalijskih metala sa slabim kiselinama: karbonati, karbidi, nitridi, silikati.. - Superbaze: MgO dopiran s Na

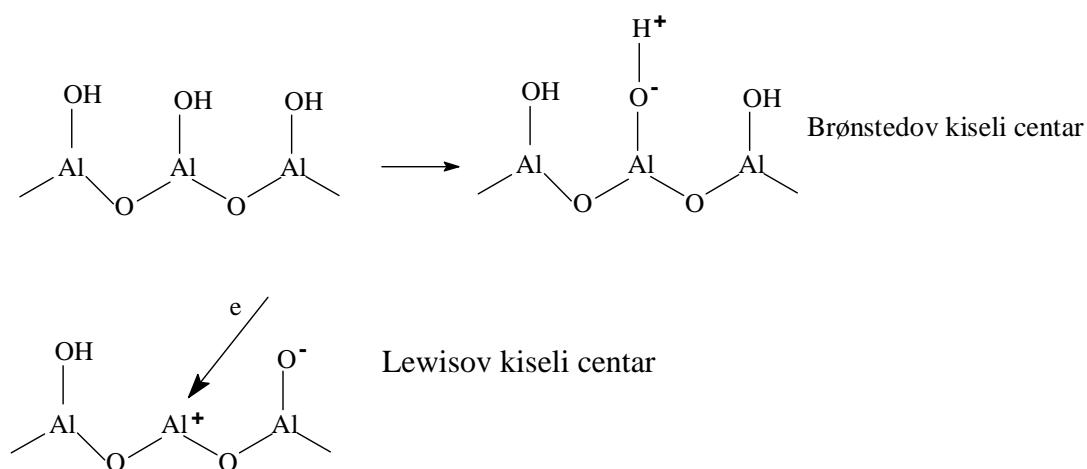
5.7.2.3.1. Čvrste kiseline

Katalitičko djelovanje čvrstih kiselina u osnovi je slično djelovanju odgovarajućih Brønstedovih i Lewisovih kiselina u kapljevitim, homogeno-katalitičkim sustavima.

Kod čvrstih kiselina treba razlikovati dva tipa aktivnih centara na površini katalizatora: protne, Brønstedove centre (otpuštaju protone) i aprotne, Lewisove centre (akceptorska mjesta za elektronske parove).

Djelovanje Brønstedovih i Lewisovih kiselih centara u katalizi s čvrstim kiselinama bit će razmotreno na primjeru aluminijeva oksida.

Aluminijev oksid sadrži vezanu vodu, čija količina ovisi o temperaturi. Neposredno nakon precipitacije Al_2O_3 je potpuno hidroksiliran na površini. OH skupine djeluju kao slabe Brønstedove kiseline. Iznad $150\text{ }^\circ\text{C}$ OH skupine postupno se odvajaju kao voda. Ta dehidroksilacija oslobađa neke od Al atoma u drugom sloju i oni djeluju kao Lewisovi kiselici, slika 5.26. Pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ površina djelomično dehidroksiliranog Al_2O_3 sadrži Lewisove kiselice s koordinacijskim šupljinama (Al^{3+} ioni), Lewisove baze (O^{2-} ioni) i Brønstedove kiselice centre. Pri $900\text{ }^\circ\text{C}$ potpuno dehidroksilirani Al_2O_3 ima samo Lewisove kiselice i Lewisove bazne centre.



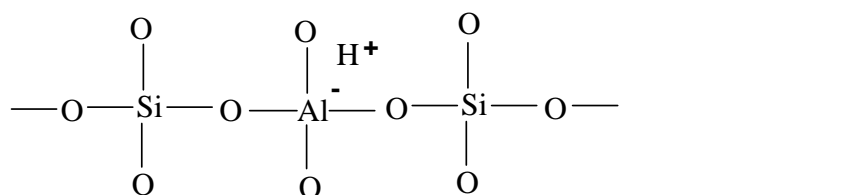
Slika 5.26. Kiseli katalitički centri u Al_2O_3

Lewisovi kiselici centri na površini katalizatora postojani su pri višim temperaturama pa su osobito aktivni u reakcijama kreiranja, dok su Brønstedovi kiselici centri, budući da su prisutni samo pri nižim temperaturama, osobito aktivni u reakcijama izomerizacije, alkiliranja i polimerizacije.

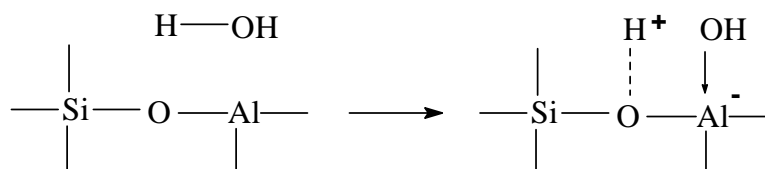
Kod **silikata**, kao npr. SiO_2 , u usporedbi s Al_2O_3 , OH skupine su jako vezane pa se na površini ne formiraju lako Lewisovi centri. Stoga kod njih dominira slaba Brønstedova kiselost, usporediva s kiselostu octene kiseline.

Alumosilikati, vrlo važni u industriji kao katalizatori kreiranja, dobiju se iz silikata djelomičnom zamjenom atoma Si u silikatnom kosturu s atomima Al (sutaloženjem $\text{Al}(\text{OH})_3$ i silikatne kiseline). Kako Al ima koordinacijski broj 3 (za jedan manje od Si),

atomi aluminija dobivaju pozitivni parcijalni naboj, što zahtijeva neki kation za neutralizaciju. Ako je to proton, stvara se jaka polikiselina:



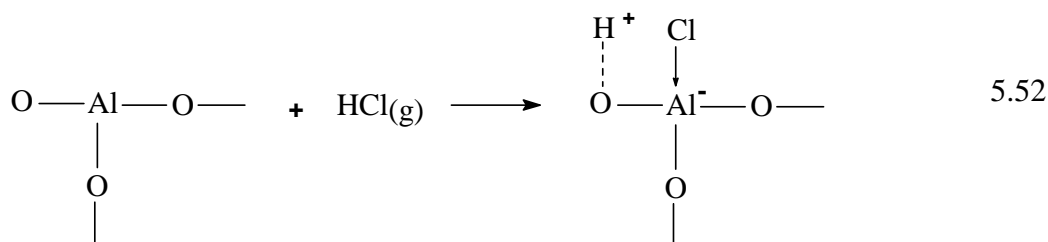
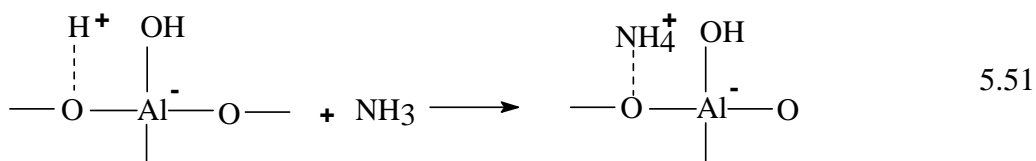
U prisutnosti vode alumosilikati pokazuju naglašenu Brønstedovu kiselost, što se objašnjava disocijativno adsorbiranim vodom na površini. Naime, atomi Al koordinativno vežu hidroksidne ione, dok se protoni vežu ionski. Kiseli katalitički centri u alumosilikatu pokazani su na slici 5.27.



Slika 5.27 Kiseli Brønstedovi katalitički centri u alumosilikatu

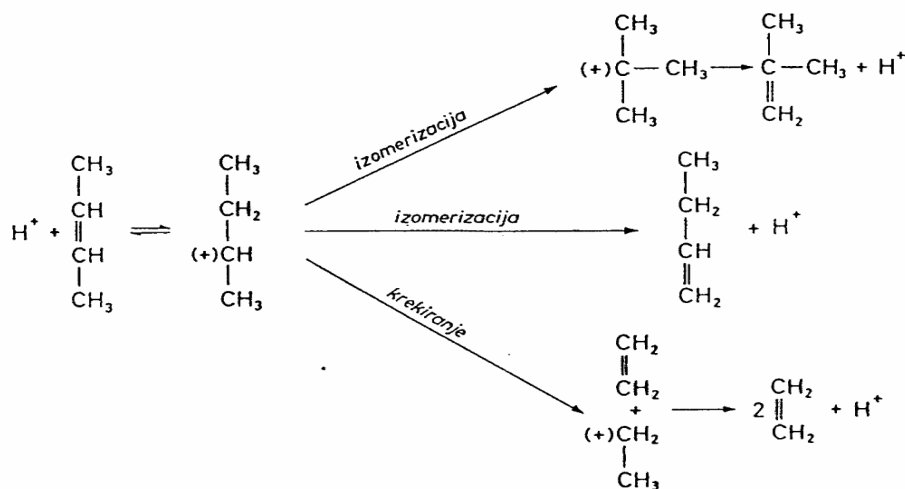
Nadalje, Si^{4+} koji je elektropozitivniji od Al^{3+} , oslabljuje O-H vezu i povećava kiselost. Eksperimentalno je nađeno da se maksimalna kiselost postiže pri ~30% Al_2O_3 .

Ovaj model također objašnjava kemisorpciju amonijaka (5.51) na Brønstedovim centrima kao i izrazito povećanje Brønstedove kiselosti zbog adsorpcije HCl na alumosilikatima (5.52).



Alumosilikatni katalizatori imaju veliku industrijsku važnost. Među najvažnijima je proces katalitičkog krekiranja težih frakcija nafte, najčešće plinskog ulja, tj. cijepanja viših ugljikovodika u niže, hlapljivije plinovite i kapljevite parafine, olefine i aromate, što daje veći prinos na benzinima i produkt s većim oktanskim brojem.

Cijepanje dugolančastih ugljikovodika popraćeno je intenzivnom izomerizacijom, polimerizacijom i alkilacijom početnih produkata i formiranjem aromata, slika 5.28. Koji će ugljikovodici nastati ovisi o reakcijskim uvjetima (temperaturi i tlaku) i tipu katalizatora. Pri tom je tercijarni ugljikov atom reaktivniji od sekundarnog, a ovaj od primarnog.



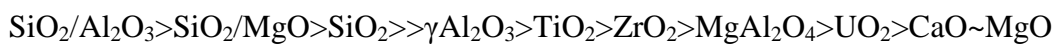
Slika 5.28. Reakcije katalitičkog cijepanja ugljikovodika

Katalitičko djelovanje čvrstih kiselina u osnovi je slično djelovanju odgovarajućih Brønstedovih i Lewisovih kiselina u kapljevitim, homogenokatalitičkim sustavima. Stoga je Brønstedova jednačba (koja definira vezu između jakosti kiselina i katalitičke aktivnosti) primjenljiva i na čvrste kiseline i to u njenom specijalnom obliku za koncentrirane kiseline, budući da čvrste kiseline ne disociraju:

$$\log k = \log c + \alpha H_o \quad (5.53)$$

gdje su: k -konstanta brzine katalitičke reakcije, c -konstanta za određenu vrstu reakcije, α -mjera prijenosa protona ($\alpha < 1$), H_o -Hammettova logaritamska funkcija kiselosti, tj. mjera kiselosti koncentrirane otopine jake kiseline odnosno mjera protoniranja jake kiseline.

Iskustvo je pokazalo da je katalitička aktivnost čvrstih kiselina usporediva s jakošću tih kiselina. Primjerice, polimerizacija olefina i reakcija koksiranja ovise o kiselosti katalizatora prema sljedećem nizu:



Kiselost

Također se pokazalo da se puno jače kiseline dobiju kada se kombiniraju dva oksida čiji kationi imaju različit koordinacijski broj ili oksidacijska stanja, što je pokazano u tablici 5.6. Kiselost i katalitička aktivnost tih čvrstih kiselina odgovaraju mineralnim kiselinama. Najveća prednost čvrstih kiselina je velika toplinska postojanost, zbog čega se mogu upotrebljavati pri puno višim temperaturama u odnosu na mineralne kiseline.

Tablica 5.6. Jakost čvrstih kiselina, binarnih miješanih oksida

Komponente A - B	Komponenta A / %	Specifična površina/ m^2g^{-1}	Jakost kiseline (Hammettova funkcija)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	94	270	-8,2 (~90% H_2SO_4)
$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	88	448	-8,2 do -7,2
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	92,5	90	-8,2 do -7,2
BeO-SiO_2	85	110	-6,4
MgO-SiO_2	70	450	-6,4
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	92,5	118	-5,6 (~71% H_2SO_4)
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	92,5	80	-5,6 do -3,2

7.2.3.2. Čvrste baze

Katalizatori čvrste baze se upotrebljavaju u vrlo malom broju industrijskih procesa. Najvažniji katalizatori iz ove skupine su spojevi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, primjerice MgO.

Usprkos brojnim primjerima mogućih reakcija na ovim katalizatorima, industrijsku primjenu ima tek nekoliko reakcija kao što su:

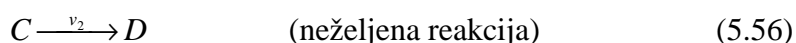
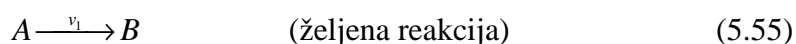
- kondenzacija acetona u diacetonalkohol s $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ili $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na nosaču
- disproporcioniranje metil-ciklopentena u metil-ciklopentadien i metil-ciklopentan na Na
- dimerizacija pentena u 2-metilpenten s katalizatorom alkalijskim metalom na nositelju
- alkilacija bočnog lanca toluena na Na/ Al_2O_3
- polimerizacija butadiena na Na.

5.8. Selektivnost heterogenih katalizatora

Selektivnan je onaj katalizator koji ubrzava kemijsku reakciju u željenom pravcu, a smanjuje ili isključuje nastajanje nusproizvoda.

Selektivnost je najčešće osnovna značajka za izbor industrijskog katalizatora. Postoje tri različita tipa selektivnosti.

Prvi tip selektivnosti dolazi do izražaja kod paralelnih ili kompeticijskih reakcija, tj. reakcija različitih spojeva u smjesi, kad se svaki od njih konvertira u različiti produkt, a želi se dobiti samo/ili pretežno jedan od njih. Primjerice, u reakciji smjese reaktanta A i C kojom nastaje produkt B, odnosno D, brzinom v_1 , odnosno v_2 , o katalizatoru ovisi koja će se od tih reakcija odvijati brže i koliko brže. Ako katalizator mnogo više ubrzava jednu od tih reakcija, on je selektivnan za tu reakciju (posjeduje selektivnost prvog tipa).



Ako se pretpostavi da tijekom reakcije ne dolazi do promjene volumena reakcijske smjese, da se reakcije odvijaju u kinetičkom području na izotermnom zrnju katalizatora, te da su obje reakcije prvog reda, mogu se napisati sljedeći izrazi za brzine reakcija:

$$v_1 = \frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (5.57)$$

$$v_2 = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_C \quad (5.58)$$

gdje su k_1 i k_2 prave konstante brzine reakcije. Dijeleći te dvije jednadžbe dobiva se izraz:

$$\frac{dc_A}{dc_C} = \frac{k_1}{k_2} \frac{c_A}{c_C} \quad (5.59)$$

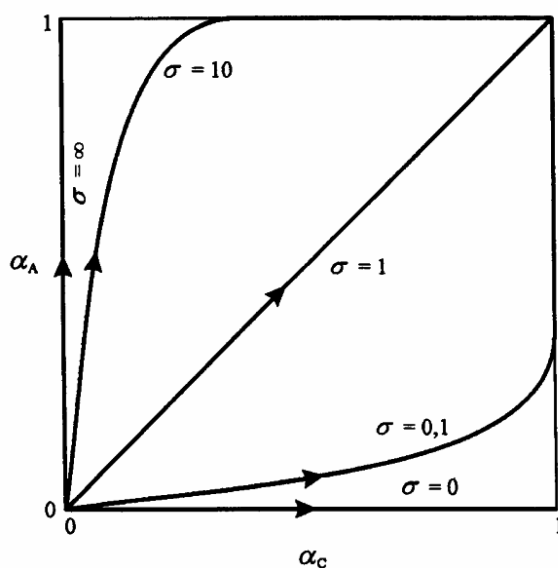
Omjer konstanti k_1/k_2 naziva *pravim koeficijentom selektivnosti*, σ .

Integriranjem i sređivanjem izraza (5.59) dobije se izraz:

$$\alpha_A = 1 - (1 - \alpha_C)^\sigma \quad (5.60)$$

u kojem su α_A i α_C udjeli reaktanata A i C konvertirani u produkte B i D u jednakom vremenu. Međuovisnost α_A , α_C i σ grafički prikazana u funkciji vremena predstavlja se skupom krivulja (slika 5.29). Ovaj tip selektivnosti naziva se i *termodinamička selektivnost*

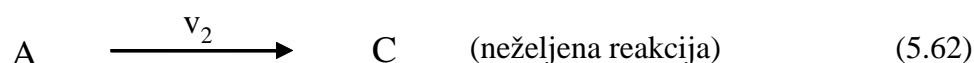
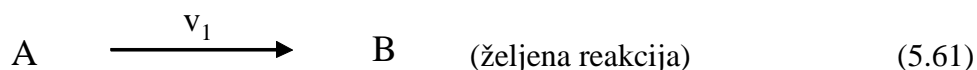
jer je rezultat preferirane adsorpcije jednog od reaktanata na katalitički aktivnim centrima površine katalizatora.



Slika 5.29. Međuovisnost koeficijenta selektivnosti i udjela reaktanata A i C konvertiranih u produkte B i D (strelica označava povećanje vremena reakcije)

Primjeri selektivnosti prvog tipa su: dehidrogeniranje cikloheksana do benzena u prisutnosti ciklopentana i hidrogeniranje acetilena u prisutnosti etilena. Selektivni će katalizator dehidrogenirati cikloheksan, odnosno hidrogenirati acetylen u etilen, dok će ciklopentan odnosno etilen ostati nepromijenjeni.

Drugi tip selektivnosti dolazi do izražaja kod konkurentnih reakcija, tj. kad iz jednog reaktanta mogu nastati različiti produkti, a želi se samo jedan od njih, npr. kad iz reaktanta A nastaju produkti B i C, brzinama v_1 , odnosno v_2 :



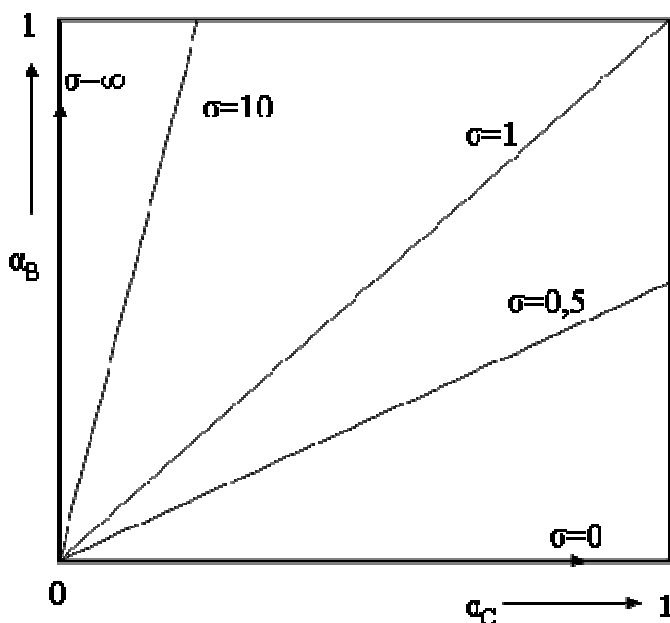
Ako se pretpostavi da tijekom reakcije ne dolazi do promjene volumena reakcijske smjese, da se reakcije odvijaju u kinetičkom području na izotermnom zrnu katalizatora, da su obje reakcije prvog reda, dobije se:

$$\frac{dc_B}{dc_C} = \frac{k_1 (1 - c_A)}{k_2 (1 - c_A)} \quad (5.63)$$

Integriranjem i sređivanjem gornjeg izraza dobije se ovisnost:

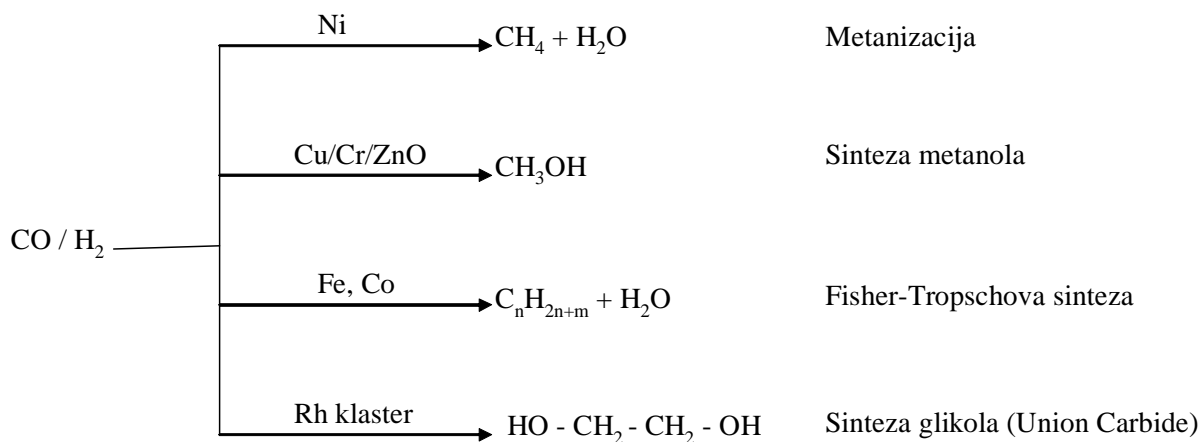
$$\alpha_B = \sigma \alpha_C \quad (5.64)$$

gdje je α_B udio željenog produkta B, a α_C udio nusprodukta C u istom vremenu, pa se međuzavisnost tih udjela i σ može grafički prikazati u funkciji vremena skupom pravaca, slika 5.30. Ovaj se tip selektivnosti osniva na specifičnim svojstvima katalizatora, pa se često naziva i *mehanistička selektivnost*.



Slika 5.30. Međuzavisnost koeficijenta selektivnosti i udjela produkata B i C koji su nastali u istom vremenu

Primjer selektivnosti drugog tipa je važna industrijska pretvorba sinteznog plina, slika 5.31. Rekcija se vodi u željenom smjeru uporabom selektivnog katalizatora.



Slika 5.31. Reakcije sinteznog plina (CO + H₂ - sintezni plin)

Treći tip selektivnosti dolazi do izražaja kod slijednih reakcija kod kojih produkt dalje reagira dajući neželjeni nusprodukt:



Ako se i u ovom slučaju pretpostavi da tijekom reakcije ne dolazi do promjene volumena reakcijske smjese, da se reakcije odvijaju u kinetičkom području na izotermnom zrnju katalizatora, te da su obje reakcije prvog reda, može se iz kinetičkih izraza:

$$v_1 = \frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (5.66)$$

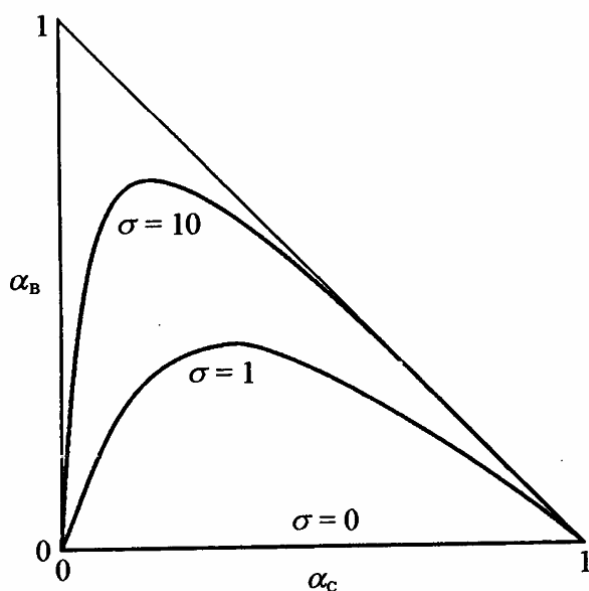
$$v_2 \left(\right) \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (5.67)$$

nakon integracije i sređivanja dobiti izraz:

$$\alpha_B = \frac{\sigma}{\sigma - 1} 1 - \alpha_B \left[(1 - \alpha_A)^{(1-\sigma)/\sigma} - 1 \right] \quad (5.68)$$

u kojem je α_A udio reaktanta A koji je reagirao, a α_B udio tog reaktanta ekvivalentan prinosu traženog produkta B.

Iz skupa krivulja koje prikazuju međuovisnost udjela produkata B i C, koji su nastali u jednakom vremenu, i koeficijenta selektivnosti σ (slika 5.32) vidi se da prinos željenog B produkta postupno opada nakon postignutog maksimuma.

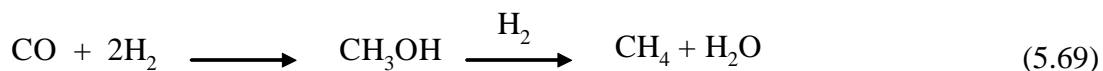


Slika 5.32. Međuovisnost faktora selektivnosti i udjela produkata B i C koji su nastali u jednakom vremenu

Selektivnost ovog tipa može se objasniti brзом desorpcijom molekula produkta B s površine katalizatora i nemogućnošću njegove ponovne adsorpcije (zbog preferirane adsorpcije reaktanta A) sve dok je koncentracija reaktanta A dovoljno velika. Produkt B se ponovno adsorbira, a time i dalje konvertira u neželjeni produkt C, tek kad se reaktant A gotovo potroši.

Zbog toga što selektivnost katalizatora ovog tipa ovisi, kao i selektivnosti prvog tipa, o konstantama adsorpcije sudionika reakcije i ovaj se tip selektivnosti naziva *termodinamička selektivnost*.

Selektivnost trećeg tipa ujedno je za praksu i najvažnija. Mnoge oksidacije organskih spojeva uobičajeni su primjeri selektivnosti trećeg tipa. Ako katalizator ne posjeduje ovu selektivnost nastali se produkt dalje oksidira do ugljičnog dioksida i vode. Primjer selektivnosti trećeg tipa je i sinteza metanola iz sinteznog plina:



Selektivni katalizator će ubrzati hidrogeniranje do metanola, ali neće omogućiti daljnje hidrogeniranje do CH_4 i H_2O .

5.8.1. Utjecaj kemijskih i fizičkih značajki katalizatora na selektivnost

Selektivnost katalizatora za heterogenu katalizu malo je zavisna od uvjeta rada (temperatura i tlak utječu na brzinu reakcije, ali ne na selektivnost) i u prvom redu ovisi o katalitički aktivnoj tvari. Da bi se postigla željena selektivnost, sastav katalizatora se može podesiti modifikatorima selektivnosti. Tako se npr. dodavanjem promotora selektivnosti deaktiviraju centri na kojima bi se odvijala neželjena reakcija. Uz promotore, u modifikatore selektivnosti ubrajaju se i aktivatori selektivnosti, koji se dodaju u reakcijsku smjesu, i koji također truju centre koji su aktivni za nepoželjnu reakciju. Nadalje, u reakcijski sustav ili u katalizator mogu se dodati i male količine otrova koji truju katalitičke centre na kojima bi se odvijala neželjena reakcija. U tom slučaju govori se o korisnom trovanju.

Selektivnost katalizatora nadalje ovisi i o nekim njegovim fizičkim značajkama, prvenstveno o strukturi aktivne površine, tj. o poroznosti katalizatora. Tako se selektivnost katalizatora može poboljšati uporabom katalizatora strogo određenog promjera pora.

Selektivnost i poroznost katalizatora

Zašto je za selektivnost važna priroda površine katalizatora?

Brzinu reakcije određuje najsporija reakcija. Ako je difuzija (prijenos tvari) jednog ili više sudionika u reakciji kroz zrno katalizatora sporija nego sama kemijska reakcija, sve važne kinetičke veličine, kao što su aktivnost i selektivnost katalizatora, energija aktivacije i red reakcije, postaju ovisni o veličini pora i veličini zrna katalizatora.

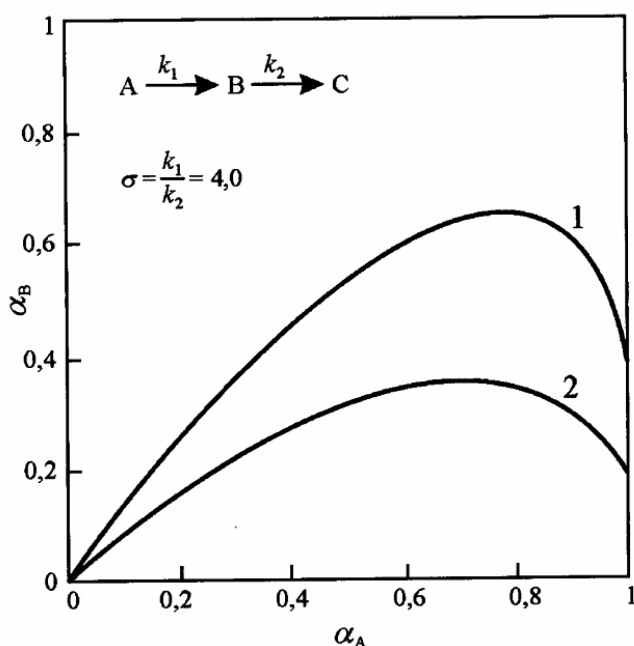
Prvi tip selektivnost ovisi o strukturi pora. Selektivnost je manja na katalizatoru s uskim porama, nego na onom sa širokim. Fizikalno se može ova pojava objasniti time da se brža, željena reakcija, kojom nastaje traženi produkt na katalizatoru s uskim porama odvija na vanjskoj površini, na razmjerno maloj površini oko ulaza u pore, dok se sporija, neželjena reakcija odvija u unutrašnjosti zrna (na površini stijenci pora). Kako je unutrašnja površina katalizatora mnogo veća od vanjske, to je više površine iskorišteno za sporu reakciju, što znači da će se selektivnost katalizatora s uskim porama potpuno izgubiti.

Ako su uz uske pore prisutni još i tragovi katalitičkog otrova, otrov se brzo adsorbira pa ne zalazi duboko u pore već se zadržava na njihovom ulazu. Sada ostaje za reakcije slobodna samo unutarnja površina pora. I reaktant A i reaktant C (prema reakciji 5.54) moraju difundirati u pore da bi se u njima mogli adsorbirati i tu reagirati. Kako je brzina difuzije molekula, koje se po veličini ne razlikuju bitno, skoro ista, reducirat će se brzina obiju reakcija na brzinu difuzije. Brzine obiju reakcija će se izjednačiti, što znači da će se selektivnost sasvim izgubiti.

Na selektivnost drugog tipa ne utječe struktura pora ako su reakcije (5.60) i (5.61) istog kinetičkog reda. No, ako su te dvije reakcije različitog reda, selektivnost će ovisiti o veličini pora. Naime, smanjenje koncentracije (pad tlaka) reaktanta A, do kojeg dolazi u porama, više usporava reakciju višeg reda. U slučaju da je željena reakcija prvog, a neželjena drugog reda, smanjenje koncentracije reaktanta A usporit će neželjenu reakciju. Budući da je smanjenje koncentracije (pad tlaka) reaktanta veće što su pore užje, katalizatori s uskim porama selektivniji su (za reakcije nižeg reda) nego katalizatori s širokim porama.

Na selektivnost trećeg tipa (najvažniji tip selektivnosti) poroznost katalizatora ima najveći utjecaj. Reaktant A difundira u strukturu pora gdje izreagira do produkta B. Nastali

produkt B se desorbira i pri tom se mora puno puta sudariti sa stjenkama pora prije nego što izađe u plinovitu fazu. Zbog toga je vjerojatnost da B na tom putu prijeđe u neželjeni produkt C veća u katalizatoru s uskim porama nego u katalizatoru sa širokim porama. Stoga se može očekivati da će katalizator s vrlo finim porama pokazivati daleko manju selektivnost trećeg tipa nego isti materijal u neporoznom obliku, slika 5.33.



Slika 5.33. Utjecaj veličine pora katalizatora na prinos na nestabilnom produktu B, za slučaj selektivnosti trećeg tipa, uz $\sigma=4$; α_B -konvertirana količina reaktanta A u produkt B, 1-široke pore, 2-uske pore

5.9. Trajnost (stabilnost) i otpornost na deaktivaciju

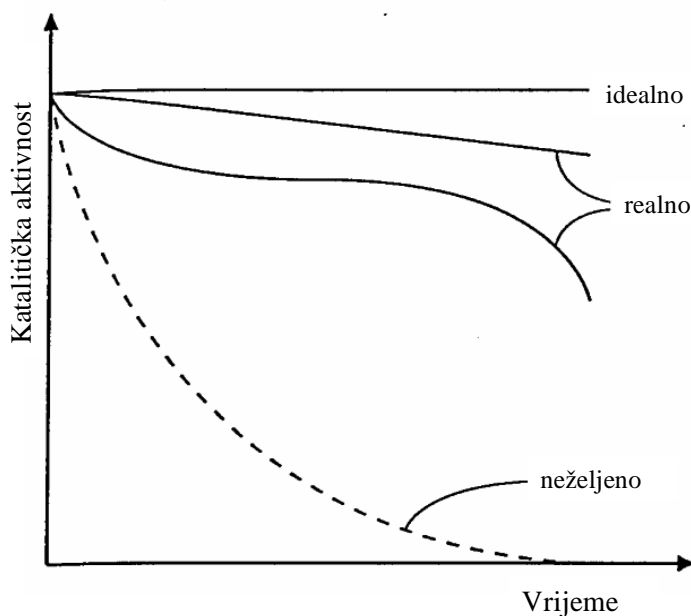
Treći zahtjev, pored aktivnosti i selektivnosti, koji se postavlja pred katalizator jest trajnost (stabilnost) kao i otpornost na deaktivaciju. Katalizatori imaju ograničenu trajnost. Neki gube svoju aktivnost nakon nekoliko minuta dok neki traju i više od deset godina. Za industriju najveću ekonomsku vrijednost ima održavanje katalitičke aktivnosti što duže vremena.

Pod trajnošću tehničkih katalizatora podrazumijeva se vrijeme ekonomičnog korištenja katalizatora, tj. vrijeme tijekom kojeg početna katalitička aktivnost opadne na vrijednost pri kojoj tehnološki proces više nema ekonomski zadovoljavajući učinak. Tada se katalizator mora zamijeniti svježim.

Postupno opadanje katalitičke aktivnosti, A_t , naziva se *deaktivacija katalizatora ili starenje*, a izražava se omjerom brzine reakcije u vremenu t i brzine reakcije u vremenu kad je započela uporaba katalizatora ($t=0$):

$$A_t = \frac{v_t}{v_{t=0}} \quad (5.70)$$

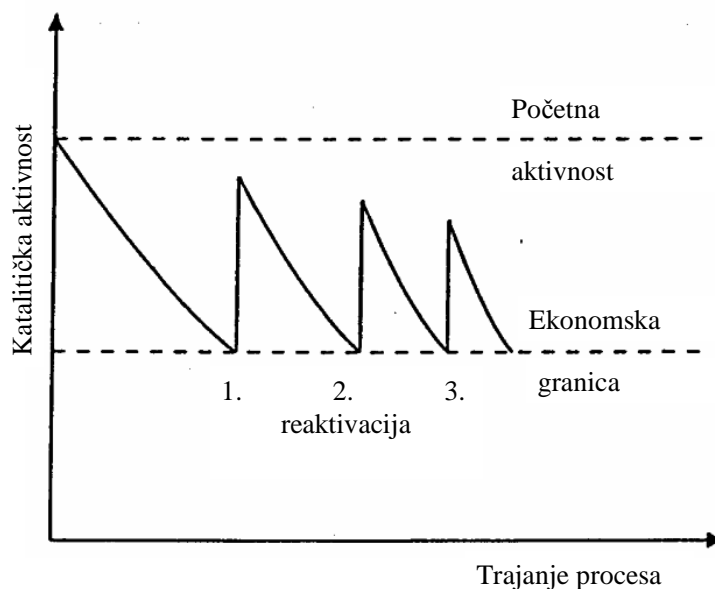
Promjena aktivnosti industrijskog katalizatora s vremenom može se opisati s nekoliko tipova ovisnosti, kako je to pokazano na slici 5.34.



Slika 5.34. Krivulje deaktivacije katalizatora

Gubitak aktivnosti može biti postupan ili jako brz. Primjerice katalizator za hidrogeniranje nezasićenih ugljikovodika iz nafte aktivan je nekoliko godina dok se katalizator za krekiranje ugljikovodika inaktivira nakon nekoliko minuta. Kada konverzija ili procesni parametri padnu ispod specificirane, ekonomski isplative razine katalizator se mora zamijeniti, reaktivirati ili regenerirati.

U praksi se reaktivacijom nikad ne može postići početna aktivnost. Kada reaktivacija prestane biti ekonomski održiva katalizator se mora potpuno zamijeniti, slika 5.35. Opadanje aktivnosti katalizatora osim što dovodi do gubitka produktivnosti često je popraćeno i smanjenjem selektivnosti. Stoga je bitno da se industrijski procesi vode uz sprječavanje (usporavanje) deaktivacije ili uz reaktivaciju odnosno regeneraciju deaktiviranog katalizatora.



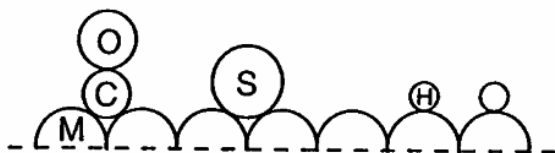
Slika 5.35. Gubitak aktivnosti tijekom procesa i reaktivacija katalizatora

Čimbenici koji utječu na trajnost katalizatora mogu biti fizičke i kemijske prirode, a posljedice su blokiranje ili gubitak katalitički aktivnih centara zbog kemijskih, toplinskih ili mehaničkih procesa. Četiri su najvažnija uzročnika deaktivacije (starenja) katalizatora su:

- trovanje katalizatora
- stvaranje naslaga na površini tj. onečišćenje katalizatora
- sinteriranje i fazna transformacija katalizatora
- gubitak katalizatora hlapljenjem komponenata.

5.9.1. Trovanje katalizatora

Trovanje katalizatora je kemijski efekt. Katalitički otrovi formiraju jake adsorpcijske veze na površini katalizatora i time blokiraju aktivne centre, što oslabljuje ili sprječava katalitičku aktivnost, slika 5.36. Tipični katalitički otrovi su H_2S , Pb, Hg, S, P. Čak i vrlo mala količina katalitičkog otrova može spriječiti kemisorpciju reaktanata, naročito ako je katalizator jako porozan. Naime, molekule otrova se kemisorbiraju primarno na ušću pora. Ako se od ukupne dužine pore na taj način otruje samo mali dio, primjerice 10 %, aktivnost katalizatora može pasti i za 90 %. Ovaj pad će biti naročito izražen pri višim temperaturama, kada difuzija u pore postaje mjerodavna za brzinu reakcije.



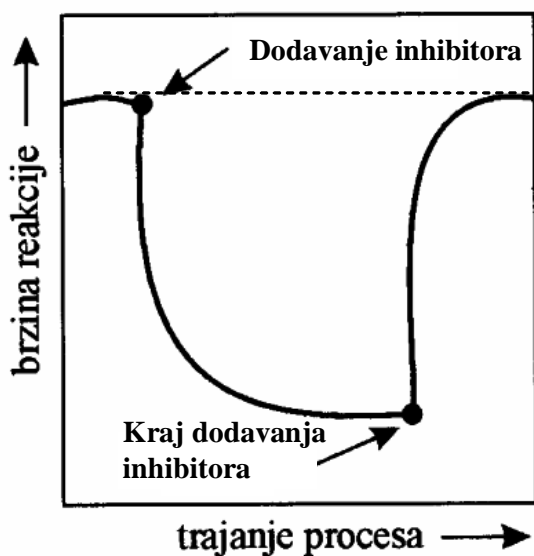
Slika 5.36. Shema trovanja katalizatora

Kemisorbirati se mogu primjese u reakcijskoj smjesi (strane tvari) i reakcijski produkti (nusprodukti). Izraz *katalitički otrov* primjenjuje se samo za strane tvari u reakcijskom sustavu. Reakcijski produkti (sporedni produkti) koji jako sporo desorbiraju s površine katalizatora i time ometaju tijek reakcije po definiciji se ubrajaju u *inhibitore* (tvari koje smanjuju aktivnost, selektivnost i trajnost katalizatora).

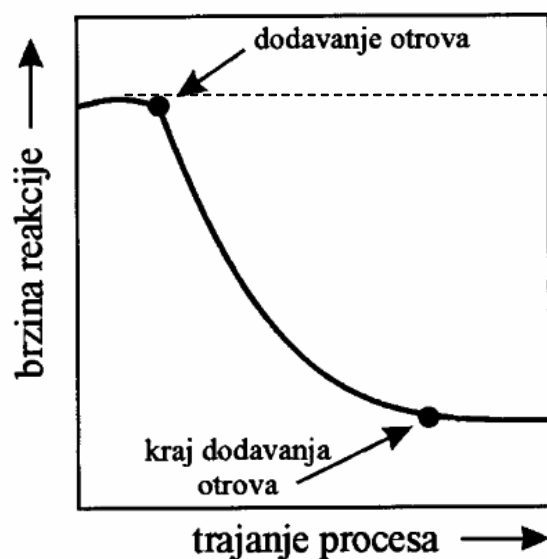
Trovanje se naziva *povratnim* ili *reverzibilnim* kad nestaje kratko po uklanjanju tvari koje ga uzrokuju; tj. kad se otrov desorbira (*prolazni otrov*). Reverzibilno trovanje je jače pri nižim temperaturama; pri višim temperaturama prolazni otrovi se desorbiraju.

Nepovratno ili *ireverzibilno trovanje* je trovanje koje zaostaje i nakon što su tvari koje su ga uzrokovale uklonjene iz reakcijske smjese (*trajni otrov*).

Katalitički otrovi nepovratno ometaju dok inhibitori povratno ometaju katalitičko djelovanje. Razlike tih dviju pojava najjednostavnije se mogu opisati dijagramima na slikama 5.37 i 5.38.



Slika 5.37. Utjecaj inhibitora na aktivnost katalizatora



Slika 5.38. Utjecaj katalitičkog otrova na aktivnost katalizatora

Jedan od primjera povratnog trovanja događa se pri sintezi NH_3 na Fe katalizatoru. Ako tijekom procesa u smjesu plinova za sintezu (dušik i vodik) uđe mala količina vodene pare ona će na katalizatoru stvarati inaktivne Fe-oksidne forme. Međutim, kada se s vlažnog plina pređe na suhi, vrlo brzo se skoro potpuno vrati ranija aktivnost katalizatora.

Također, višak H_2 u reakcijskoj smjesi trenutačno reducira Fe-okside u Fe i time čisti aktivnu komponentu katalizatora.

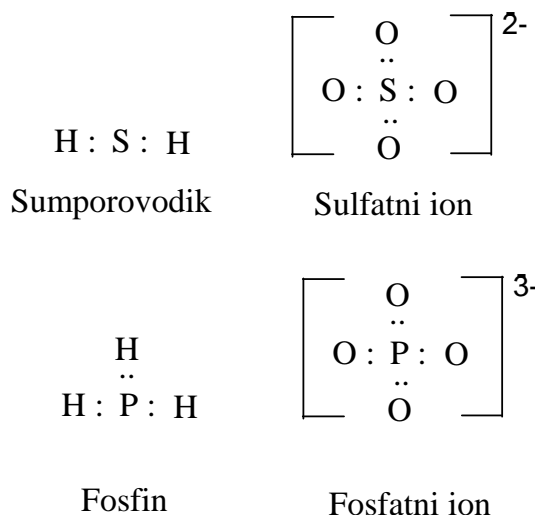
Primjer nepovratnog trovanja je dešava se pri hidrogeniranju benzena na Ni-katalizatoru. Benzen može kao nečistoću sadržavati tiofen koji truje katalizator. Ako se iz benzena ukloni tiofen katalizatoru se vraća aktivnost tek nakon 10 000 sati, što je praktički nepovratno trovanje.

Trovanje metala

Općenito se može reći da veliku osjetljivost prema otrovima pokazuju samo metali. Naime, katalitički aktivni metali imaju slobodne d-orbitale što omogućava njihovu katalitičku aktivnost, ali i njihovu osjetljivost na trovanje. Otrovi metala mogu se klasificirati u tri skupine:

- spojevi nemetala uključujući i nemetalne ione
- spojevi velikog broja metala uključujući i metalne ione
- nezasićene molekule.

Spojevi nemetala 15. skupine (N, P, As, Sb, Bi) i 16. skupine (O, S, Se, Te) periodnog sustava izrazito su jaki katalitički otrovi metala. Aktivnost nemetalnog otrova ovisi o prisustvu slobodnog elektronskog para koji u kemisorpciji stvara vezu s metalom katalizatora. Ako je elektronski par nemetala vezan za drugi element, nemetal nije otrov. Tako su na pr.: H_2S , tiofen, NH_3 , PH_3 i AsH_3 otrovi, dok SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} nisu otrovi:



Učinak trovanja velikog broja spojeva metala uključujući i ione metala ovisi o broju d-elektrona metala. Metali koji ne popunjavaju d-ljusku, kao alkalijski i zemnoalkalijski metali, kao i oni s manje od tri d elektrona su neotrovni. Primjerice za katalizator platinu otrovi su: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , a nisu otrovi: Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} .

Metali rado adsorbiraju nezasićene molekule tj. spojeve koji sadrže višestruke veze, kao što su CO, NO, C_6H_6 ili olefini. Te molekule su otrovi ako se ireverzibilno adsorbiraju kao cijele molekule.

Disocirane ili razgrađene molekule inaktiviraju katalizator koksiranjem.

Trovanje poluvodiča

Poluvodički katalizatori, nestehiometrijski oksidi, a naročito nestehiometrijski sulfidi skoro su sasvim otporni prema trovanju.

Trovanje čvrstih kiselina (izolatora)

Trovanje izolatora nastaje zbog neutralizacije kiselih centara bazičnim tvarima i to spojevima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala te organskim bazama. Općenito, alkalijski i zemnoalkalijski ne izazivaju probleme jer se vrlo rijetko nađu u reakcijskoj smjesi.

Suprotno, organske baze često su sadržane u reaktantima, kao što su npr. organske baze s dušikom prisutne u većini naftnih frakcija. Osjetljivost čvrstih kiselina prema dušikovim bazama izravno ovisi o njihovoj bazičnosti; jača baza će biti jači otrov. Tako su npr. bazični spojevi: piridin, ksileni, amini i indol otrovi dok pirol i karbazol, budući nisu bazični nisu ni otrovi čvrstih kiselina.

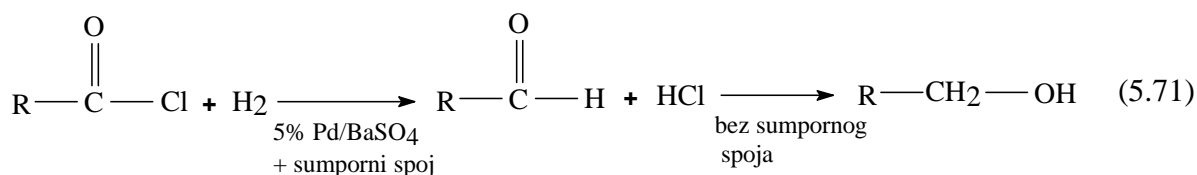
5.9.1.1. Trovanje i selektivnost

Trovanje katalizatora često je popraćeno utjecajem na selektivnost. Utjecaj može imati dobar ili loš konačni efekt, već prema tome je li otrov utječe na povećanje ili smanjenje prinosa na određenom produktu.

Korisno trovanje ili djelomično trovanje katalizatora u nekim slučajevima je potrebno, npr. za sniženje katalitičke aktivnosti za jednu reakcije ili za povećanje selektivnosti za drugu reakciju.

Čest primjer je dodatak H_2S (u ppm količini) sudionicima u reakciji katalitičkog reforminga s Ni-katalizatorom. Naime, za razliku od (skupog) Pt-katalizatora, nikal kao katalizator jako aktivira reakciju hidrogenolize što rezultira formiranjem plinova i koksa. Sumpor selektivno truje većinu centara aktivnih za hidrogenolizu i time se drastično povećava selektivnost Ni prema željenim reakcijama izomerizacije, u svrhu dobivanja kapljevutih izomera ugljikovodika.

Primjer korisnog trovanja je kad se želi postići što bolja selektivnost trećeg tipa. Naime, uvođenjem malih količina otrova u reakcijski sustav može se usporiti ili spriječiti prijelaz nastalog međuprodukta u nepoželjni konačni produkt reakcije (5.71).



U navedenoj reakciji hidrogeniranja kiselinskih klorida u aldehide (Rosemundova reakcija) katalizator je Pd na nositelju (5% Pd/BaSO₄), otrovan sa sumpornim spojem kao što je kinolin, tiourea ili tiofen, čime se sprječava daljnja redukcija aldehida u alkohol.

Najpoznatiji industrijski primjer štetnog djelovanja otrova na selektivnost katalizatora je pri katalitičkom krekiranju (cijepanju) ugljikovodika težih frakcija nafte. Ako su u sirovini prisutne soli teških metala (Ni, V, Cu, Fe) ioni ili atomi tih metala kemisorbiraju se na oksidni katalizator. Na tim metalima zatim se odvijaju reakcije dehidrogeniranja koje rezultiraju nastajanjem nepoželjnih produkata tj. većim izlučivanjem koksa i većim udjelom H₂ u plinovitim produktima. Katalizator se baca jer nije dovoljno selektivan za reakciju cijepanja ugljikovodika.

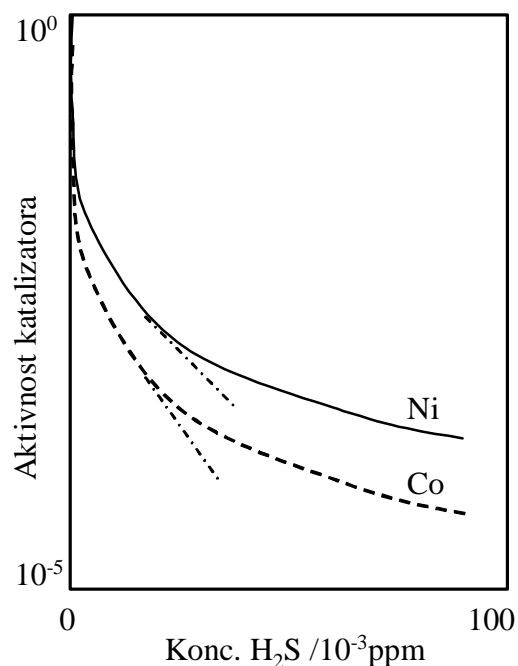
5.9.1.2. Određivanje koeficijenta otrovnosti

Utjecaj otrova na katalitičku aktivnost te uspoređivanje toksičnosti raznih otrova moguće je numerički izraziti preko koeficijenta otrovnosti (a) i relacije:

$$k_c = k_o (1 - a c) \quad (5.72)$$

gdje je k_c - konstanta brzine reakcije u prisustvu otrova, k_o - konstanta brzine reakcije s katalizatorom koji još nije došao u kontakt s otrovom, c - koncentracija otrova, a - koeficijent otrovnosti. Temperatura reakcije je konstantna, $T_{kc} = T_{ko}$.

Koeficijent otrovnosti je bezdimenzijska veličina i eksperimentalno se određuje tako da se analitički odredi koncentracija otrova u reakcijskoj masi, te odrede k_o i k_c . Iznosi a su mali brojevi (<1). Za pouzdano određivanje veličine a važno je eksperiment provesti s ispravno odabranom koncentracijom otrova c . Na slici 5.39 prikazan je pad aktivnosti katalizatora u ovisnosti o koncentraciji katalitičkog otrova pri metanaciji sinteznog plina. Aktivnost katalizatora opada približno linearno s povećanjem koncentracije otrova. Kada aktivnost znatno padne, dolazi do prijeloma na krivulji, a zatim porastom koncentracije otrova slijedi bitno sporiji pad aktivnosti katalizatora. Promjena nagiba krivulje nastaje kada za adsorpciju više nisu slobodni parovi od po dva susjedna aktivna centra. Stoga, za određivanje koeficijenta otrovnosti, koncentracija otrova u reakcijskoj masi mora ležati u području prvog dijela krivulje.



Slika 5.39 Krivulja trovanja različitih katalizatora u ovisnosti o koncentraciji otrova u procesu metanacije sinteznog plina, pri 100 kPa i 400°

5.9.2. Deaktivacija katalizatora naslagama na površini (onečišćenjem površine)

Proces stvaranja naslaga je brz, nepoželjan proces, a javlja se kod reakcija čiji se nusprodukti talože na površini katalizatora. Površina i pore katalizatora mogu biti djelomično ili potpuno obložene tim spojevima, slika 5.40, što može rezultirati sniženjem selektivnosti i aktivnosti katalizatora, naročito kad se zbog oblaganja pore znatno suze, jer to uvelike ometa prijenos mase između katalizatora i sudionika u reakciji.



Slika 5.40. Shema deaktivacije katalizatora naslagama na površini

Deaktivacija katalizatora stvaranjem naslaga na površini tipična je za reakcije ugljikovodika. U tim reakcijama postrane reakcije, u kojima učestvuju uglavnom aromati i

olefinski ugljikovodici koji se nalaze u početnoj reakcijskoj tvari ili se formiraju kao međuprodukti u procesu, dovode do nastajanja polimernih spojeva. Pri temperaturama iznad 200 °C organski polimerni spojevi se dehidrogeniraju do ugljika. Proces je poznat kao *koksiranje (dehidrogenacijsko koksiranje)*:



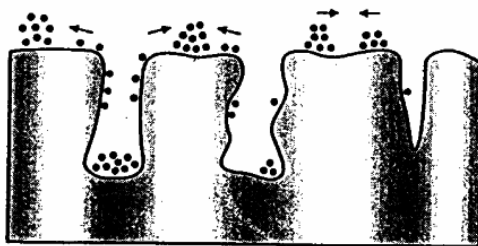
Koksiranje je najjače na katalizatorima s jako kiselim centrima (zeoliti, alumosilikati) na katalizatorima s kiselim nosačima te na katalizatorima hidrogeniranja/dehidrogeniranja (metali, oksidi, sulfidi). Stupanj koksiranja kiselih katalizatora proporcionalan je njihovoj kiselosti.

Primjerice, dehidrogenacijsko koksiranje se uglavnom javlja tijekom reakcija katalitičkog kreiranja (zbog pomankanja H_2 pri procesu kreiranja nastaju olefini, ciklički spojevi i koks) kao i u slučaju kontaminacije polazne sirovine metalom (vidi: štetno djelovanje otrova na selektivnost katalizatora).

Iako je koksiranje najčešći način deaktivacije katalizatora, mehanizam samog koksiranja nije sasvim jasan. Vjerojatno ima onoliko mehanizama koliko reakcija i katalizatora na kojima je ova pojava primijećena.

5.9.3. Deaktivacija katalizatora sinteriranjem i faznom transformacijom

Sinteriranje je dobro poznati proces u metalurgiji i keramičkoj tehnologiji. To je proces spajanja praškastih tvari u čvrstu masu grijanjem, bez taljenja. Primjenjuje se za oblikovanje tvari s visokim talištem ili tvari osjetljivih prema visokim temperaturama. Procesi sinteriranja katalizatora, tj. aglomeriranje kristalita na površini katalizatora, često su prisutni u katalitičkim procesima, slika 5.41.



Slika 5.41. Shematski prikaz sinteriranja katalizatora

Događaju se u egzotermnim reakcijama, čak ne nužno pri visokim temperaturama, a nastaju zbog veoma male dimenzije kristalita katalizatora i velike poroznosti nosača. Stvaranje aglomerata u katalizatoru smanjuje njegovu poroznost a time i površinu, što može rezultirati opadanjem aktivnosti, a često i selektivnosti katalizatora. Sinterirati se može katalitički aktivni metal ili nosač ili oba. Sinteriranje površine katalizatora odvija se to većom brzinom što je viša temperatura procesa, što su manji kristaliti katalizatora i što su bliži jedan drugome. Prema jednom općenitom pravilu, sinteriranje površine katalizatora nastaje približno pri tzv. Tammanovoj temperaturi, T_s definiranoj izrazom:

$$T_s = 0,3-0,5 T_i, \quad (5.74)$$

gdje je T_i talište tvari od koje je sastavljen katalizator. Prema tom izrazu sinteriranje katalizatora nastaje pri temperaturi koja je između jedne trećine i jedne polovine tališta katalizatora. Također, na sinteriranje površine katalizatora određen utjecaj imaju priroda nosača, količine stranih primjesa na površini katalizatora kao i atmosfera u kojoj katalizator djeluje.

Posljedice sinteriranja razmotrit ćemo na primjeru reaktivacije deaktiviranog katalizatora za reakciju katalitičkog reforminga nafte, tablica 5.7. Budući da se spaljivanjem naslaga koksa na površini katalizatora povećava veličina kristalita zbog sinteriranja, aktivnost katalizatora, mjerena adsorpcijom H_2 , postupno opada vremenom.

Tablica 5.7. Aktivnost deaktiviranog i reaktiviranog katalizatora za reforming nafte
(0,6% Pt/Al₂O₃)

Stanje katalizatora	Adsorbirani vodik/ (cm ³ /g kat.)
Svježi	0,242
Koksirani, 1 dan (1% C)	0,054
Reaktivirani	0,191
Koksirani, 1 dan (1% C)	0,047
Reaktivirani	0,134
Koksirani, 5 dana (2,5 % C)	0,033
Reaktivirani	0,097

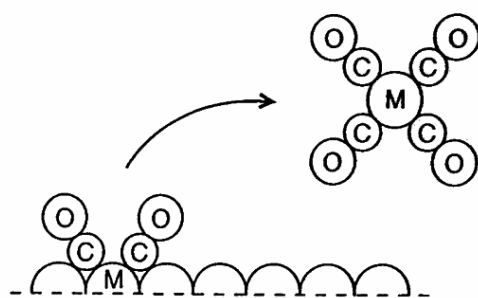
Egzotermni procesi mogu, osim sinteriranja, izazvati i druge strukturne promjene na površini katalizatora kao što je fazna transformacija katalizatora u neaktivnu fazu. Primjer je transformacija $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hidroksilirana struktura s Brønstedovim kiselim aktivnim centrima) u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji ima manju aktivnu površinu (žarenjem pri 900°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prevodi se u dehidroksiliran oblik, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ili fazna transformacija TiO_2 (sastavne komponente $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ katalizatora za oksidaciju o-ksilena u ftalni anhidrid) iz tetragonske kristalne rešetke anatasa u primitivnu tetragonsku rešetku rutila.

5.9.4. Gubitak katalizatora hlapljenjem

Tijekom katalitičkih procesa pri visokim temperaturama moguć je gubitak aktivne tvari katalizatora hlapljenjem, slika 5.41, i to:

- hlapljenjem aktivne komponente katalizatora, npr. fosforovog (V) oksida iz katalizatora na bazi fosforne kiseline ili hlapljenje HgCl_2 iz sustava HgCl_2 / aktivni ugljen
- hlapljenjem produkata nastalih reakcijom komponenta katalizatora. Naime, moguće je da reakcijom metala, u reakcijskoj atmosferi koja sadrži CO, NO, H_2S ili halogenide, nastanu hlapljivi produkti: metalni oksidi, kloridi, sulfidi ili karbonili.

Još jedan primjer je molibdenov (VI) oksid, katalizator u proizvodnji metanala (formaldehida) oksidacijom metanola Formox-postupkom, koji može hlapiti kao takav ili posredstvom neke transportne reakcije, npr. kada se u procesnoj atmosferi nađu tragovi klora nastaje hlapljivi molibdenov klorid.



Slika 5.41. Shematski prikaz gubitka katalizatora hlapljenjem

5.9.5. Mehanički raspad katalizatora

Pored navedenog svakako treba spomenuti da deaktivacija katalizatora može nastati i zbog mehaničkog raspada čestica katalizatora. Mehanički raspad katalizatora može nastati djelovanjem više različitih faktora. To su vanjske mehaničke sile, unutrašnja naprezanja, tlak od vlastite težine i trenje (abrazija) zbog strujanja reakcijske smjese.

Vanjske mehaničke sile djeluju na katalizator već pri njegovu transportu i šaržiranju u reaktor. Vrlo velike mehaničke sile djeluju na katalizatore koji se upotrebljavaju u fluidiziranim slojevima.

Unutrašnja naprezanja materijala katalizatora posljedica su naizmjeničnih oksidacijskih i redukcijskih procesa, naglih lokalnih fluktuacija tlaka i temperature u porama.

Često su mirujući (fiksni) slojevi katalizatora u reaktorima visoki po nekoliko metara, pa je tada tlak od vlastite težine u njima dosta velik.

Abrazija materijala katalizatora strujom reakcijske smjese je to jača što je veća brzina te struje.

Tipični primjeri deaktivacijskih procesa i trajnost katalizatora tijekom nekih, važnih industrijskih procesa pokazani su tablici 5.8.

Tablica 5.8. Primjeri deaktivacije katalizatora u nekim važnim industrijskim procesima

Reakcija	Reakcijski uvjeti	Katalizator	Trajnost kat. / god.	Deaktivacijski proces
Sinteza amonijaka $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	450-500°C 200-500 bar	Fe/K ₂ O/Al ₂ O ₃	5-10	polagano sinteriranje
Metanizacija $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	250-350°C 30 bar	Ni/Al ₂ O ₃	5-10	polagano trovanje spojevima S i As
Sinteza metanola $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	200-300°C 50-100 bar	Cu/Zn/Al ₂ O ₃	2-8	polagano sinteriranje
Hidrodesulfuriranje lakih benzina	300-400°C 35-70 bar	CoS/MoS ₂ /Al ₂ O ₃	0,5-1	naslage na površini (razgradnja sulfida)
Oksidacija NH ₃ $2NH_3 + 2,5 O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$	800-900°C 1-10 bar	Pt	0,1-0,5	gubitak platine, trovanje
Katalitičko kreiranje	500-560°C 2-3 bar	zeoliti	0,000002	brzo koksiranje (kontinuirana reaktivacija)
Oksidacija benzena do maleinskog anhidrida	350°C 1 bar	V ₂ O ₅ /MoO ₂ /Al ₂ O ₃	1-2	stvaranje neaktivne vanadijeve faze

5.9.6. Sprječavanje deaktivacije te reaktivacija i regeneracija katalizatora

Postoje dva osnovna načina rješavanja problema vezanih uz deaktivaciju katalizatora:

- sprječavanje deaktivacije
- reaktivacija i regeneracija.

Sprječavanje deaktivacije

Sprječavanje deaktivacije je operativni problem. Treba riješiti kako očistiti ulaznu sirovinu, odrediti najpovoljnije uvjete rada reaktora, te odabrati katalizator s optimalnim fizičkim i kemijskim značajkama da se spriječi njegova deaktivacija

Tragovi nečistoća u ulaznoj struji plina mogu uzrokovati čak i trenutnu deaktivaciju katalizatora.

Sprječavanje trovanja katalizatora može se provesti temeljitim čišćenjem reaktanata tako da se ispred reaktora ugrade zaštitne komore koje sadrže adsorbens ili odgovarajući katalizator. Tako se primjerice sumpor uklanja iz organskih tvari hidrodesulfuracijom uz katalizator kao što je Mo/Al₂O₃. Većina nastalog H₂S izdvaja se iz glavne mase plina, a u tragovima preostali H₂S adsorbira se na ZnO koji se zatim regenerira:

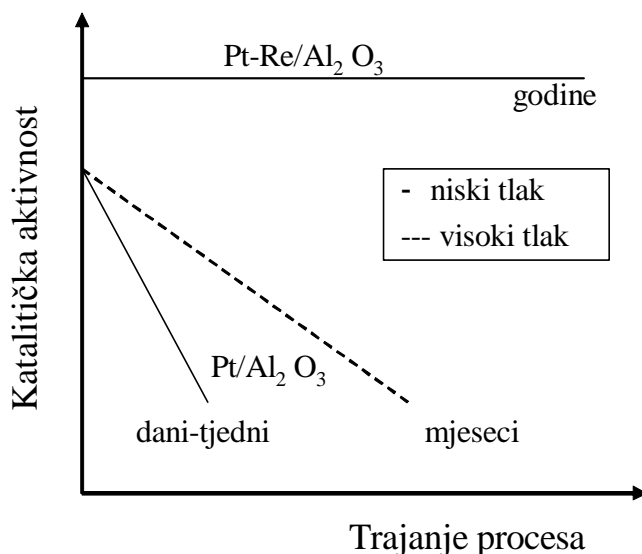


Male količine otrova u ulaznoj sirovini moguće je ukloniti i tako da se katalizator dizajnira tako da se otrov adsorbira na nosaču ili nekoj drugoj komponenti katalizatora, a ne na katalitički aktivnom centru. Kao primjer može poslužiti adsorpcija olova (otrova) na neaktivnoj komponenti (Al₂O₃) monolitnog katalizatora koji se rabi u automobilskim konverterima.

U slučajevima kada reaktante nije moguće očistiti od spojeva koji bi djelovali otrovno na katalizator, treba odabrati katalizator koji je neosjetljiv prema tim spojevima. Primjerice, iz ugljena i katrana nemoguće je ukloniti sumporne spojeve pa se u tim slučajevima odabiru sulfidni katalizatori, koji su neosjetljivi prema spojevima sumpora.

Sprječavanje koksiranja katalizatora može se provesti na više načina:

- djelomičnom neutralizacijom kiselih centara promotorima, žrtvujući time jedan dio početne aktivnosti katalizatora
- dodatkom vodika (ima ulogu aktivatora)
- dodatkom 5 - 10 % zeolita katalizatorima za krekiranje. Time se poveća aktivnost za nekoliko redova veličine i drastično smanji nastajanje koksa. (Ovo je tipičan primjer selektivne katalize zeolitima; koksiranje ugljikovodika onemogućeno je veličinom šupljina u zeolitu - selektivnost po obliku)
- upotrebom bimetalnih katalizatora u procesima katalitičkog reforminga. Dodatkom renija platini bitno se povećava stabilnost katalizatora, što je uočljivo na slici 5.42. Renij sprječava i koksiranje i sinteriranje katalizatora i time sprječava deaktivaciju tijekom procesa, odnosno učestalost regeneracije katalizatora. Upotrebom Re/Pt katalizatora na nositelju vrijeme života katalizatora produžuje se od nekoliko tjedana na više godina, na što dodatno utječe i pritisak H_2 .



Slika 5.42. Deaktivacija katalizatora u procesu reforminga

Sprječavanje sinteriranja, odnosno rasta kristalita metalnih i oksidnih katalizatora koji se lako sinteriraju može se inhibirati na više načina:

- dodatkom malih količina modifikatora, uglavnom oksida. Kod oksidnih katalizatora dodatkom malih količina drugog oksida stvara se eutektična smjesa koja se sinterira pri višoj temperaturi. Kod metalnih katalizatora (lakše se sinteriraju od oksidnih) jedno od djelovanja oksidnog nosača je sprječavanje rasta kristalita metala.

- dodatkom promotora teksture aktivnoj komponenti ili njihovom disperzijom na površini nosača
- nanošenjima aktivne komponente katalizatora na površinu nosača.

Budući da brzina kemijske reakcije i brzina deaktivacije ovise o temperaturi, postoji mogućnost da se problem deaktivacije riješi optimiranjem temperaturnog režima. Drugim riječima, kako opada aktivnost katalizatora mora se povećati temperatura kako bi se ubrzala reakcija i na taj način kompenziralo smanjenje aktivnosti katalizatora.

Reaktivacija katalizatora

Reaktivacija katalizatora provodi se kada je reaktivirani katalizator jeftiniji od svježeg. Postupak ovisi o vrsti deaktivacije. Može se izvoditi "in situ", dakle u samom reaktoru ili se katalizator kontinuirano odvodi iz reaktora i reaktiviran vraća natrag u reaktor.

Reaktivacija zatrovanog katalizatora ovisi o vrsti otrova koji je prouzrokovao deaktivaciju. Metalni katalizatori, deaktivirani spojevima i ionima nemetala 15. i 16. skupine, mogu se reaktivirati vodenom parom, vodikom ili anorganskim oksidansima. Primjerice, otrovi-sumporni spojevi mogu se prevesti u neotrovni oblik obradom s otopinom kalijeva permanganata. Nakon propuhivanja vodikom katalizatoru se gotovo u cijelosti vraća ranija aktivnost.

Katalizatori deaktivirani spojevima ili ionima metala mogu se reaktivirati pomoću otopine nekog sredstva koje s metalnim ionima tvori komplekse. Za to je podesna vodena otopina oksalne kiseline, dioksan ili aceton kao i otopina mineralnih kiselina.

Budući da se metal kao otrov taloži uglavnom na vanjskoj površini katalizatora moguće ga je ukloniti i abrazijom vanjskog dijela zrna. Metoda nije preporučljiva za mehanički slabe katalizatore. Nedostatak joj je također što se abrazijom vanjskog dijela zrna ne uklanja metal koji se adsorbirao dublje u porama.

Nezasićene molekule adsorbirane na površini metala prestaju biti otrovi ako hidrogeniranjem prijeđu u zasićene derivate. Moguće trovanje ovim spojevima najčešće se rješava operativno. Primjerice, iz reakcijske smjese za proizvodnju amonijaka ($N_2 + H_2$) nečistoća CO uklanja se tako da se hidrogeniranjem prevede u metan.

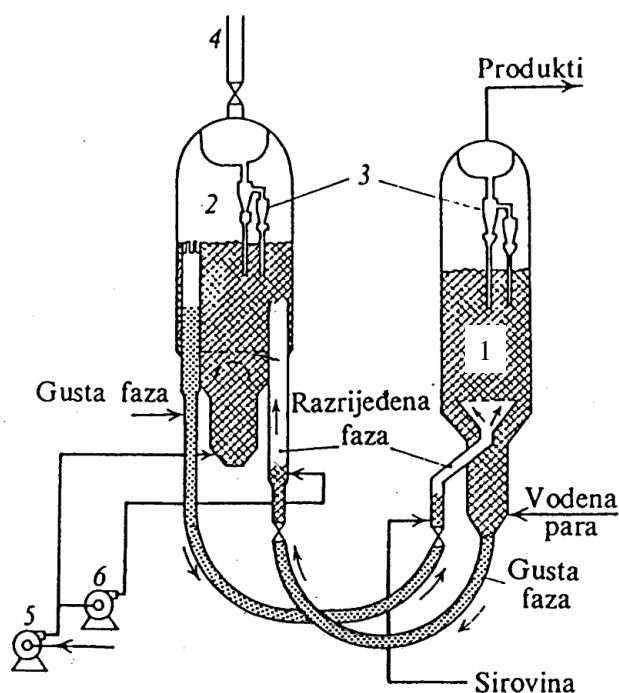


Organske baze koje truju čvrste kiseline, primjerice dušikove baze prisutne u većini frakcija nafte (piridin, kinolin, amini, indoli), uklanjaju se zajedno s otrovima: sumpornim spojevima i većinom teških metala hidrogeniranjem.

Reaktivacija katalizatora deaktiviranog nataloženim nečistoćama, najčešće koksom, provodi se kontroliranim spaljivanjem nataloženog sloja u struji zraka (kisika) ili vodene pare:



Primjerice, u reaktorima za kreiranje s fluidiziranim slojem katalizator kontinuirano cirkulira između reaktora i reaktivatora u kojem se spaljuje, slika 5.43. Toplina spaljivanja se koristi da se katalizator zadržava pri temperaturi blago endotermne reakcije kreiranja.



Slika 5.43. Katalitičko kreiranje u reaktoru s fluidiziranim slojem i reaktivacijom katalizatora u postrojenju s U-cijevima: 1- reaktor, 2-reaktivator, 3-cikloni, 4-dimnjak, 5 i 6-puhaljke za zrak

Kako je spaljivanje koksa u prisutnosti kisika egzotermna reakcija, nekontrolirani porast temperature može dovesti do sinteriranja katalizatora. Zato je prijeko potrebno voditi

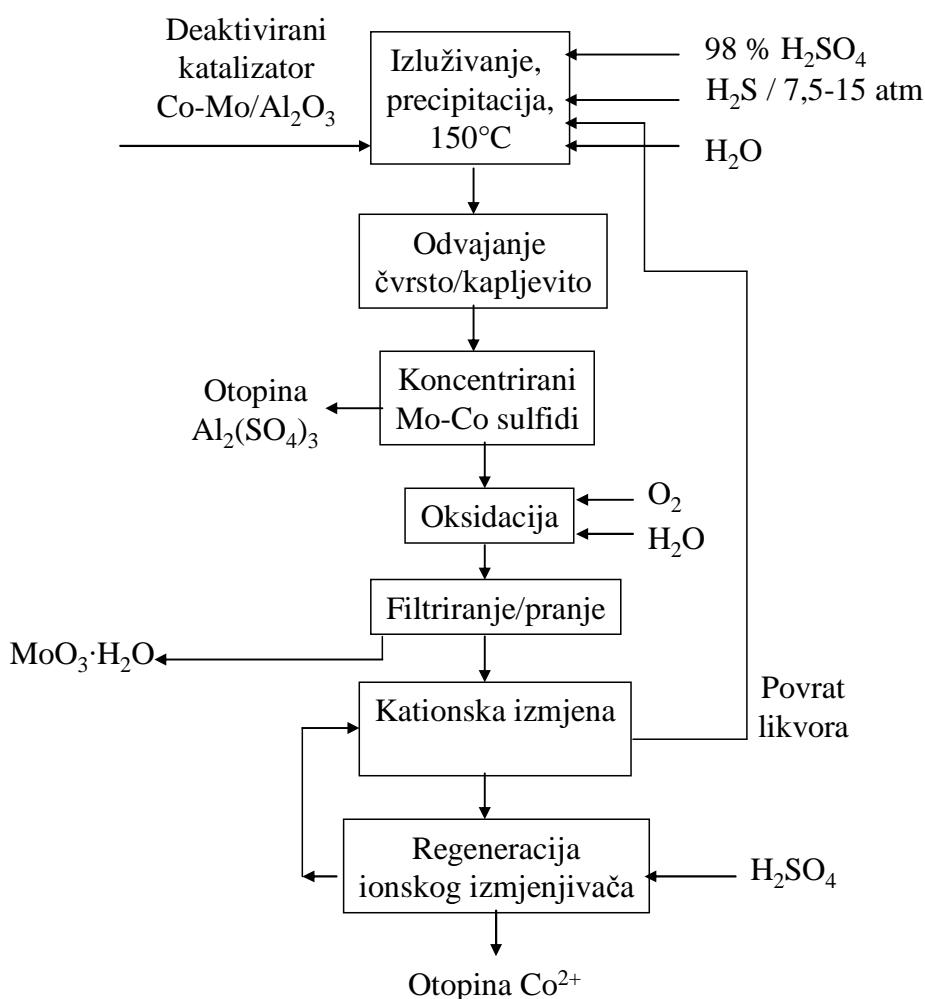
računa o cijelom nizu veličina od kojih su najvažnije koncentracija kisika i difuzijske značajke katalizatora.

Ponekad se može ostvariti i reaktivacija sinteriranog metalnog katalizatora.

Primjerice, sinteriranjem reforming katalizatora $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promjer kristalita Pt raste od 1 nm u svježem do 10 nm u sinteriranom katalizatoru. Kristaliti se mogu redispergirati oksikloriranjem. Postupak se sastoji u izlaganju katalizatora visokoj temperaturi u struji kisika i klora.

Regeneracija katalizatora

Regeneracija katalizatora ostvaruje se kemijskim raščinjavanjem katalizatora nakon čega slijedi čišćenje raščinjene tvari i priprava novog katalizatora. Postupak se koristi ako su sve metode reaktivacije katalizatora bezuspješne, a ekonomičan je samo za katalizatore na bazi plemenitih metala.



Slika 5.44. Izdvajanje metala iz istrošenog katalizatora za hidrodesulfuriranje (Hyat, 1987)

Međutim, u novije vrijeme, zbog svjetskog smanjenja rezervi mineralnih sirovina od kojih se dobivaju metali za pripremu katalizatora te zbog zaštite okoliša (razvoja održivih tehnologija) izdvajanje metala iz katalizatora i njegovo korištenje za pripremu novog katalizatora dobiva sve veću važnost. Postupak regeneracije katalizatora, tj. izdvajanje metala iz istrošenog Mo-Co/Al₂O₃ katalizatora za hidrodesulfuriranje prikazan je na slici 5.44. Istrošeni katalizator tretira se u autoklavu sumpornom kiselinom u prisustvu sumporovodika pri čemu se istalože Mo i Co sulfidi, dok Al₂O₃ prelazi u topljivi Al₂(SO₄)₃. Metalni sulfidi filtracijom se odvajaju od otopine Al₂(SO₄)₃ i podvrgavaju oksidaciji pod tlakom u autoklavu. MoS₂ prelazi u čvrstu molibdensku kiselinu tj. hidratizirani oblik molibdenovog (VI) oksida, a CoS prelazi u topljivi CoSO₄. Molibdenska kiselina filtracijom se odvoji od otopine kobaltovog (VI) sulfata, a kobalt se regenerira ionskom izmjenom na kationskom izmjenjivaču. Otopina koja sadrži još nešto otopljenog kobaltovog (VI) sulfata vraća se u primarni autoklav.

Ako postupak regeneracije nije ekonomski opravdan katalizator se prije odlaganja mora obraditi kako bi se učinio bezopasnim za okoliš.