

KATALIZA I KATALIZATORI

grč. riječi: καταλύτης, *catalytēs* = razoriti

Uvjeti za odigravanje kemijske reakcije:



termodinamički

(termodinamički potencijal produkata < termodinamičkog potencijala reaktanata)



kinetički

(brzina pretvorbe reaktanata u produkte mora biti dovoljno velika)



Prostorna i vremenska razina djelovanja katalizatora

- od **molekularne razine** aktivnih centara (*nm*) do **reaktorske razine** (*m*)
- od **ps** (pikosekunda) potrebne za pucanje/nastajanje kemijske veze do **s** ili **min** potrebne za završetak katalitičkog ciklusa djelovanja;
- *difuzija u pore katalizatora* - može se provoditi u **s** ili **min**;
- vrijeme zadržavanja molekula u reaktoru - od nekoliko **s** (npr. u FCC procesu) do nekoliko **minuta, sata, dana, mjeseci** (npr. zadržavanje koksa u reaktoru prije reaktivacije ili odlaganja potrošenog katalizatora)

Katalizatori - podjele

- ***S obzirom na fizičko stanje:***

plin, kapljevina, krutina

- ***S obzirom na kem. sastav:***

anorganski (plinovi, metali, Me-oksidi, anorganske kiseline i baze i sl.)

organski (organske kiseline, enzimi i sl.)

- ***S obzirom na prirodu katalize:***

homogeni, heterogeni

- ***S obzirom na način djelovanja:***

kiselinsko-bazna kataliza, enzimatska kataliza, fotokataliza, elektrokataliza i sl.

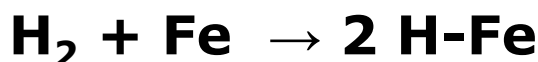
Što su katalizatori i kako djeluju?

– kemijski spojevi koji su sposobni da ubrzaju termodinamički moguće reakcije, da aktivno sudjeluju u reakciji postajući pritom dio aktiviranog kompleksa

adsorpcija



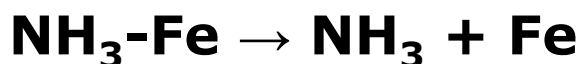
adsorpcija



reakcija



desorpcija



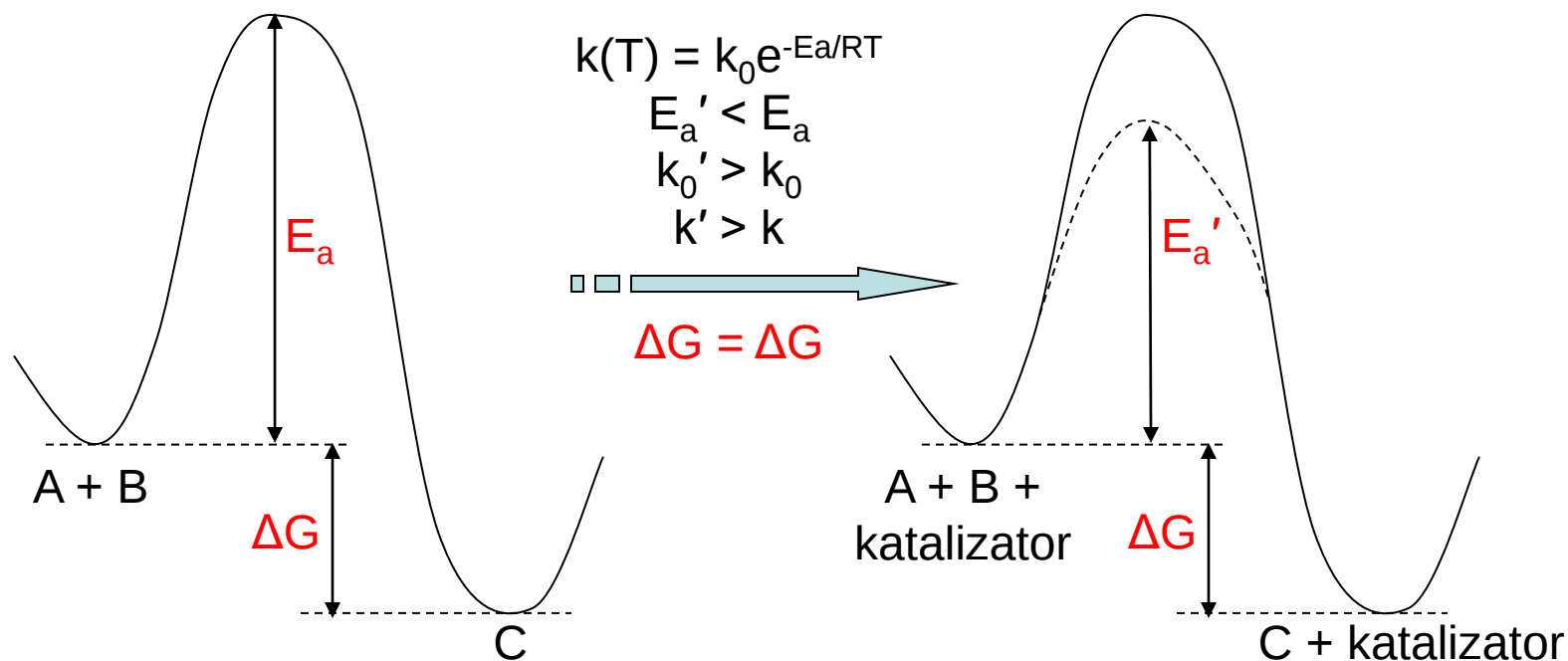
stehiometrija



ali iz reakcije izlaze neizmijenjeni i tijekom reakcije se ne troše (*thank you Wikipedia!*)

Opaska: moguće su manje promjene strukture i sastava

Djelovanje katalizatora - promjena reakcijskog puta $\Rightarrow$ smanjenje E_a i T_r !



nekatalizirana reakcija

Sabatier: optimalna jačina veze između katalizatora i reaktanta (optimalna brzina kao funkcija topline adsorpcije)!

Djelovanje katalizatora - promjena reakcijskog puta $\Rightarrow$ smanjenje E_a !

- energetska razlika između reaktanata i produkata = toplina reakcije (ili negativna reakcijska entalpija, $-\Delta H_r$) $\Rightarrow$

katalizator ne utječe na ΔH i ΔG , niti na ravnotežnu konstantu K_r (samo se povećava brzina približavanja ravnotežnom stanju; katalizator utječe na brzinu unapredne i povratne reakcije u slučaju ravnotežnih reakcija); katalizator mijenja ukupnu selektivnost reakcije u slož. sustavu

reakcija bez katalizatora:

$$E_a = 250 \text{ kJ/mol}$$

$$T_r \cong 1000 \text{ K}$$

reakcija uz katalizator:

$$E_a = 100 \text{ kJ/mol}$$

$$T_r \cong 400 \text{ K}$$

Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E_a / RT}$$



Svante Arrhenius

1859. -1927.

Nobelova nagrada 1903.

Primjer- usporedba E_a za katalitičku i nekatalitičku reakciju

- E_a za nekataliziranu razgradnju NO do N_2 i O_2 iznosi 1240 kJ/mol
- E_a za razgradnju NO do N_2 i O_2 na Au-katalizatoru iznosi 120 kJ/mol
- niža E_a → više molekula će imati dovoljno veliku energiju za međusobnu reakciju
- ***u homogenoj katalizi*** → reakcijom katalizatora i reaktanta nastaje nestabilni kemijski intermedijer koji se razgrađuje i nastaje konačni produkt
- ***u heterogenoj katalizi*** → katalizator osigurava površinu (aktivne centre) na kojoj će se adsorbirati reaktant/i; zbog slabe veze između reaktanta i površine katalizatora doći će do kem. reakcije i nastat će novi produkt koji je slabo vezan s površinom katalizatora

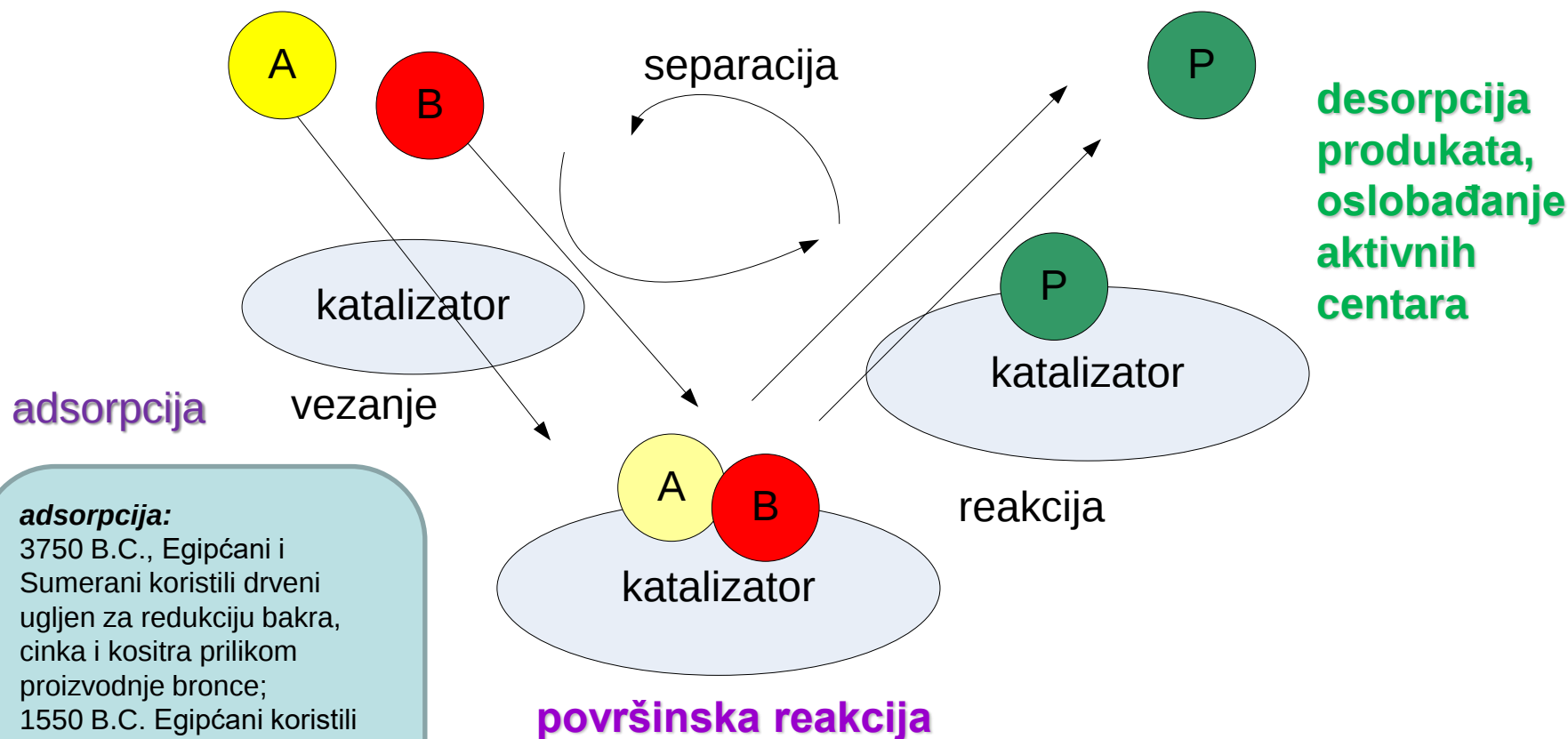
Djelovanje katalizatora

- katalitičko trojstvo: aktivnost, selektivnost, stabilnost

- brže provođenje reakcija u blažim radnim uvjetima
- poboljšanje selektivnosti i aktivnosti
- učinkovitije iskorištenje polaznih sirovina i energije
- smanjenje nastajanja otpada (sekundarnih produkata)
- ekološki i ekonomski prihvatljiviji kat. procesi

Procjenjuje se da vrijednost produkata dobivenih djelovanjem katalizatora iznosi > 2,5 milijuna USD

Djelovanje katalizatora $\Rightarrow$ ciklički proces (najmanje 3 elementarna stupnja)!



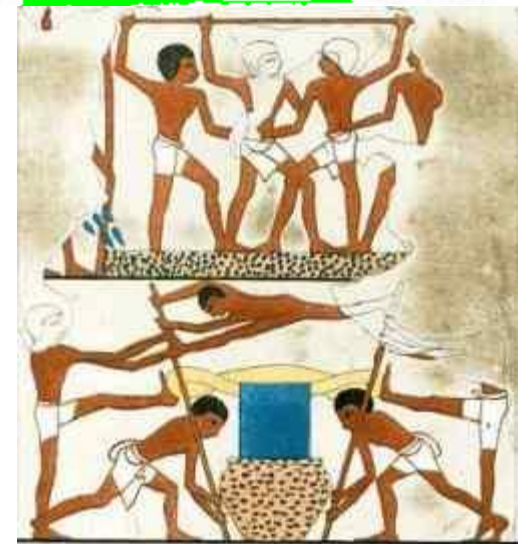
adsorpcija:

3750 B.C., Egipćani i Sumerani koristili drveni ugljen za redukciju bakra, cinka i kositra prilikom proizvodnje bronce;
1550 B.C. Egipćani koristili drveni ugljen za medicinske svrhe;
460 B.C. Hipokrat i Plinije koriste drveni ugljen za liječenje razl. infekcija

Razvoj katalize

Antika – enzimi prvi katalizatori za fermentaciju (vino, pivo, ocat, i dr.)

- izolirana opažanja koja su povremeno dokumentirana bez pronalaženja objašnjenja



Srednji vijek – alkemičari - kamen mudraca



**kamen filozofa
eliksir života**

*potraga za magičnim
katalizatorom koji omogućava
sintezu plemenitih metala*



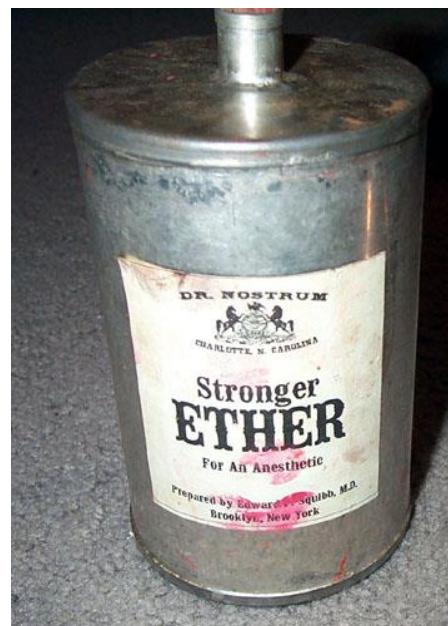


Andreas Libavius (1597)
- prvi priručnik iz kemije

1525. – Valerius Cordus



1515. -1544.

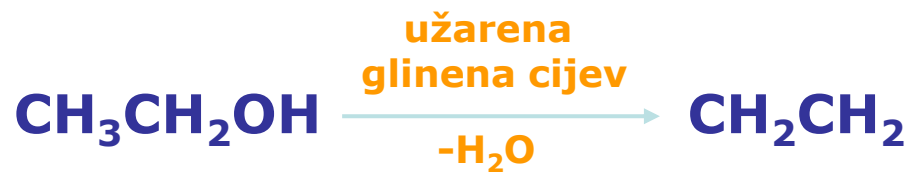


Eter - *oleum dulci vitrioli* ili
"slatko ulje vitriola"

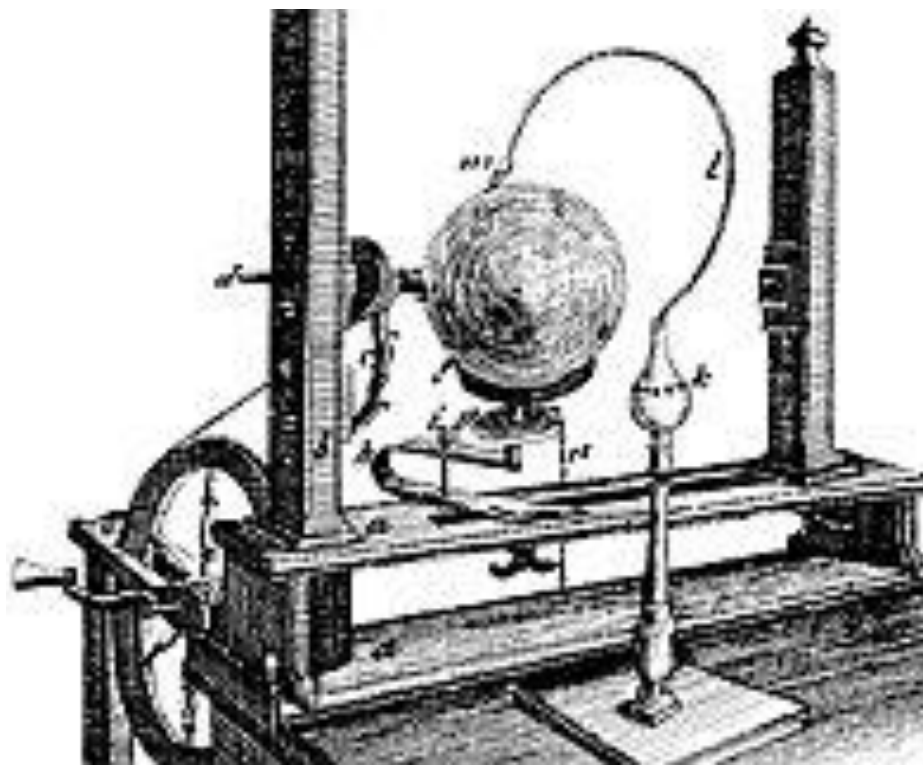
1782. - Joseph Priestley



1768. – 1783.



Heterogena kataliza

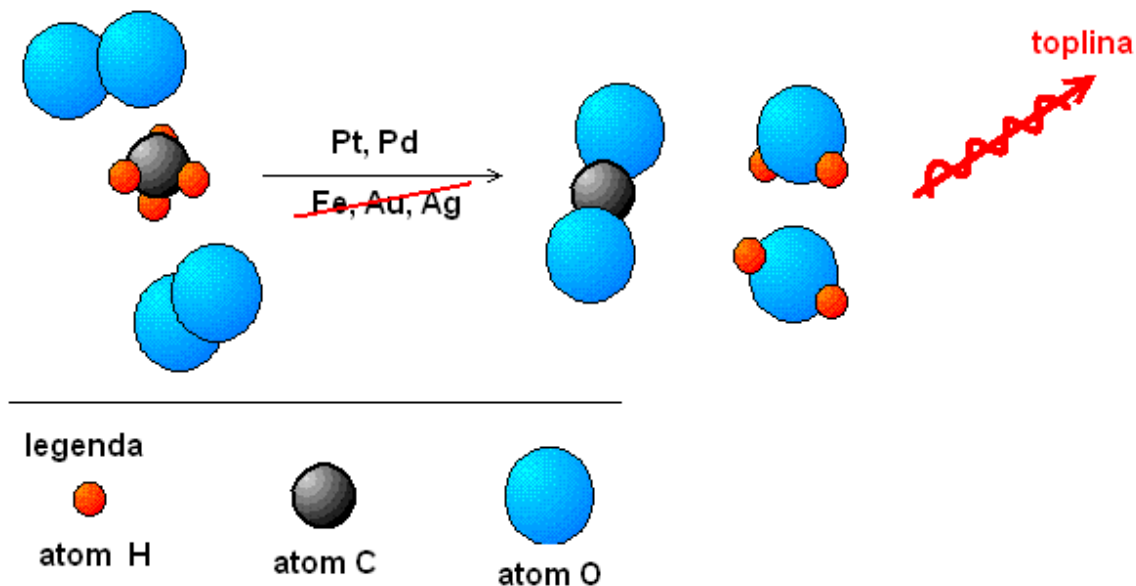


1817. - Sir Humphry Davy



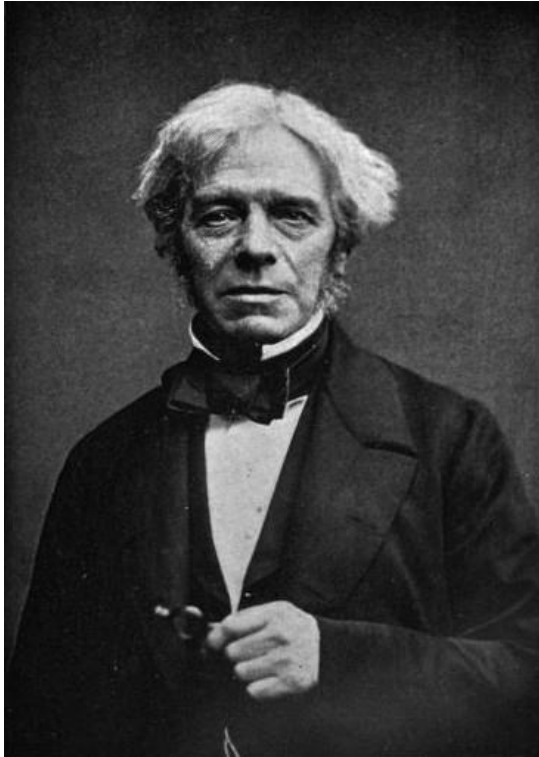
1778. – 1829.

Izučavao zapaljivost gorivih plinova u zraku u prisutnosti različitih metala

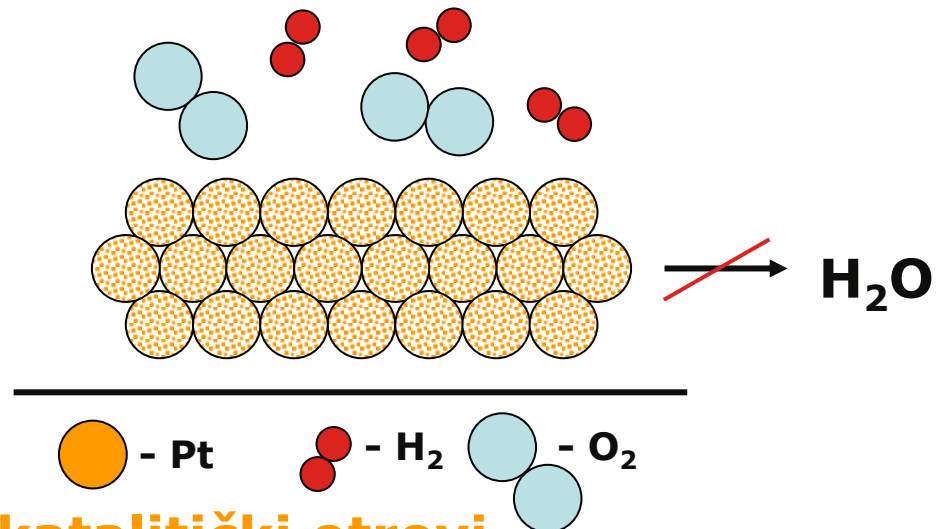
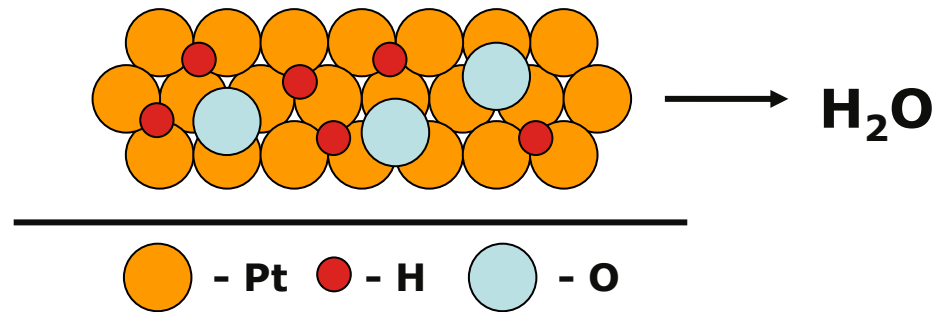


Selektivnost katalizatora

1834. - Michael Faraday



(1791. – 1867.)

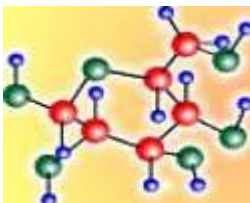
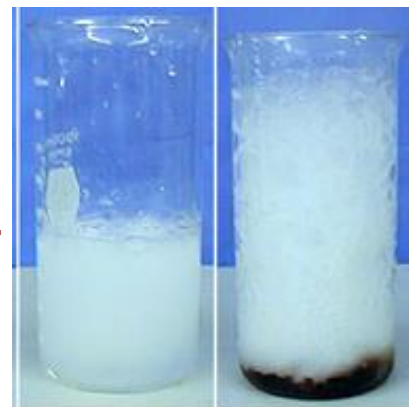
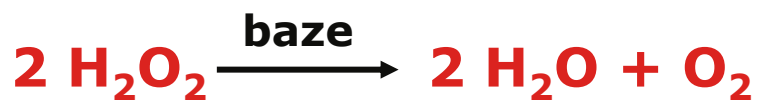


Deaktivacija katalizatora - katalitički otrovi
(**povratno** - moguća regeneracija i **nepovratno** trovanje)

1836. – Jöns Jacob Berzelius (otac katalize)



1779. - 1848.



škrob



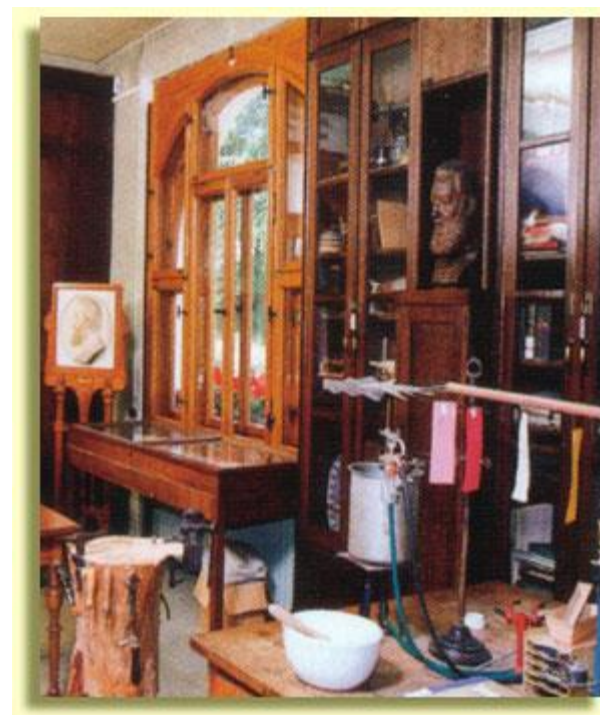
glukoza

Tumači utjecaj katalizatora na brzinu reakcije **misterioznim katalitičkim silama**

1902. - Wilhelm Ostwald



1853. – 1932.



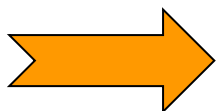
Kataliza je promjena brzine kemijske reakcije, a **katalizator** je tvar koja ubrzava reakciju, a da se sama pri tome ne promjeni.

Dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1909.



Ostwald (1903.)

Kataliza je promjena brzine kemijske reakcije, a **katalizator** je tvar koja ubrzava reakciju, a da se sama pri tom ne promjeni.



Bredig (1909.)

Kataliza je promjena brzine reakcije, a **katalizatori** su tvari koje se mijenjajući brzinu reakcije i same promijene, ali ne u tolikoj mjeri da bi njihove promjene bile u stehiometrijskom omjeru s kemijski izmijenjenim sudionicima reakcije.



Mitasch (1933.)

Kataliza je skup pojava pokretanja kemijskih reakcija, mijenjanja njihovih brzina i usmjeravanja na određeni put djelovanjem tvari zvanih **katalizatori** nepotrebnih za formulaciju ukupnih kemijskih pretvorbi koje su rezultat tih procesa

Najznačajnija otkrića u području industrijske primjene katalize

godina	proces	produkt
1875	Winkler,oksidacija SO_2/Pt	H_2SO_4
1896	BASF,oksidacija naftalena $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$	ftalni anhidrid, indigo
1913	Haber-Bosch, $\text{N}_2+\text{H}_2/\text{Fe}$	NH_3
1915	oksidacija amonijaka /Pt	HNO_3
1923	sinteza metanola, $\text{CO}+\text{H}_2/\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	CH_3OH
	katalitički kreking frakcija nafte/alumosilikati	benzin
1938	Fischer-Trpsch sinteza, $\text{CO}+\text{H}_2 / \text{Co},\text{Ni},\text{Mn}$ oksid	sintetičko gorivo
1941	procesi u uzvitlanom sloju katalizatora	gorivo, kemikalije
1950	katalitički reforming nafte/ $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$	benzin
1955	Ziegler-Natta polimerizacija alkena/ TiCl_3 i metaloorganski spojevi	polimeri
1964	zeolitni katalizatori	gorivo, kemikalije
1967	katalitički reforming, bimetalni katalizatori	benzin
1968	selektivnost katalizatora po obliku,zeoliti	kemikalije
1976	kontrola emisije $\text{CO},\text{NO}_x,\text{HC}/\text{monolit}$ kordieriti/ $\text{Pt},\text{Pd},\text{Rh}$	$\text{N}_2,\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}$ zaštita okoliša
1986	stereospecifična sinteza	lijekovi
1990	katalitičko spaljivanje otpada	zaštita okoliša

Svjetsko tržište katalizatora

1990. god.	5.9 bilijuna \$
1995. god.	8.5 bilijuna \$
2000. god.	10.3 bilijuna \$

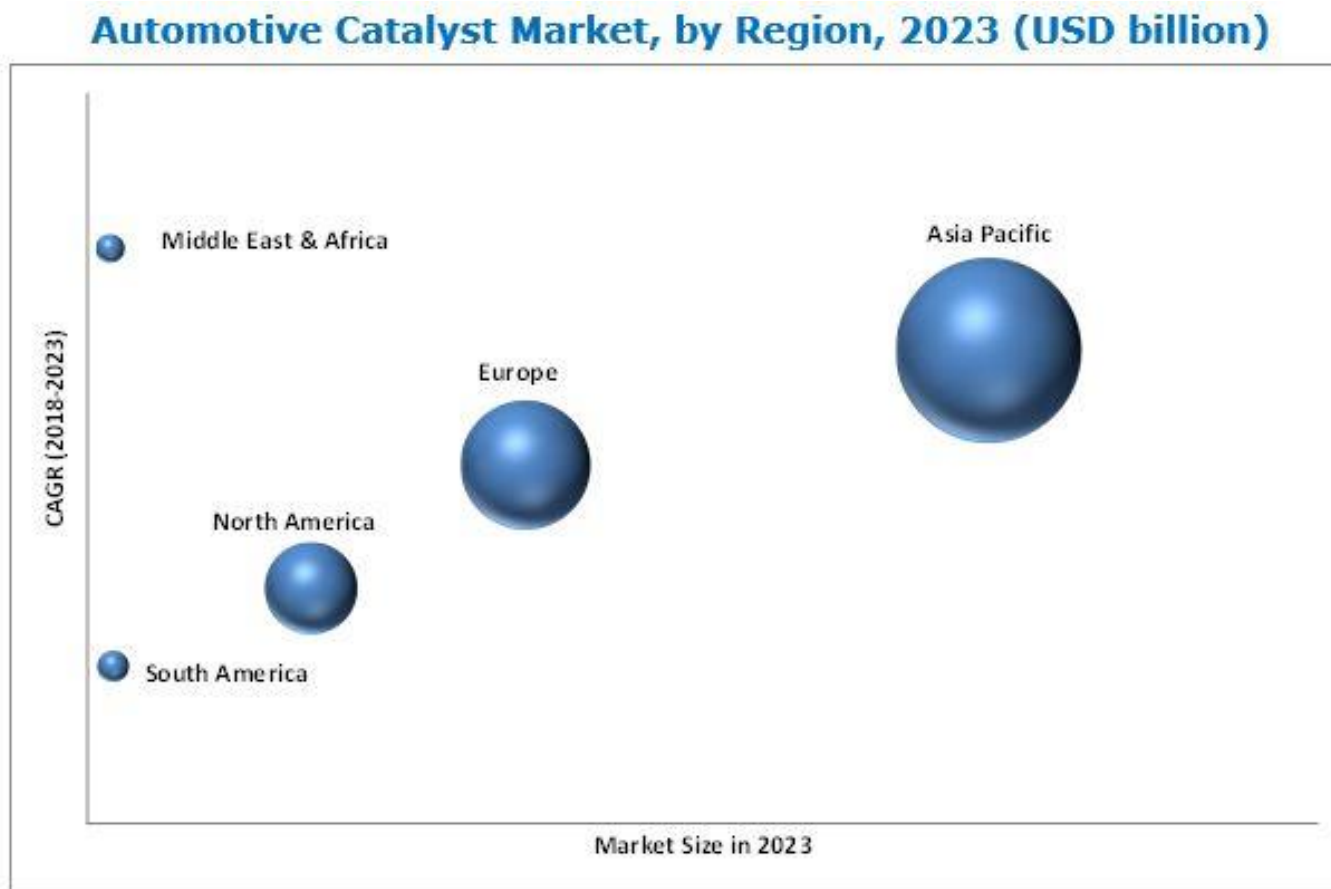
sa godišnjim porastom od 4.1 %

Katalizatori za:

- preradu nafte	22%
- zaštitu okoliša	36%
- proizvodnju kemikalija	25.5 %
- proizvodnju plastičnih masa	17.5 %

- Globalno tržište katalizatora procijenjeno je na **33,9 milijardi USD u 2019. godini**, a očekuje se da će rasti složenom godišnjom stopom rasta (CAGR) od 4,4% od 2020. do 2027. (35,1 milijardi u 2020.; 48 milijardi u 2027.)
- **Heterogeni katalizatori** dominiraju na tržištu katalizatora s udjelom od **73,0% u 2019.** zahvaljujući njihovoj ekonomičnoj upotrebi, jednostavnom odvajanju katalizatora od proizvoda i jednostavnosti primjene.
- **Globalno tržište automobilskih katalizatora** procijenjeno je na 22,6 milijuna USD u 2017. godini, a predviđa se da će doseći 31,8 milijuna USD do 2025. (uz CAGR od 4,2% od 2018. do 2025.).

U 2017. **azijsko-pacifička regija** predstavljala je najveći udio na tržištu globalne automobilske industrije. (Izvor: <https://www.alliedmarketresearch.com/automotive-catalyst-market>)



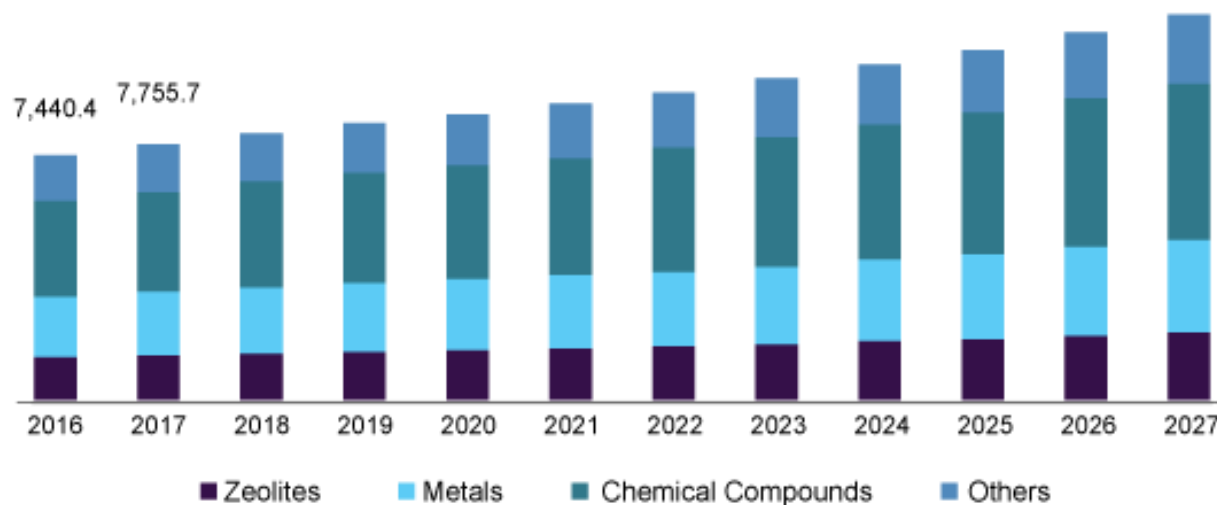
Source: MarketsandMarkets Analysis

- Povećana potražnja za katalizatorima u različitim područjima primjene, uključujući **kemijsku sintezu, rafiniranje nafte, polimere i petrokemiju te zaštitu okoliša** $\Rightarrow$ potreba za dodatnom optimizacijom procesa, poboljšanjem iskorištenja, uštedom troškova i uštedom energije.
- **Katalizatori za zaštitu okoliša** pomažu proizvođačima da ispune sve strožije zahtjeve vezane uz emisije NO_x, SO_x i CO₂.
- **Pomicanje energetske trendova prema alternativnim gorivima**, uključujući biodizel i gorivo iz škriljevca, pokrenulo je potražnju za novim katalizatorima.

Ključni čimbenici koji utječu na porast tržišta katalizatora:

- smanjenje emisija u okoliš
- smanjenje proizvodnih troškova
- ispunjavanje propisa o zaštiti okoliša u svim industrijama i zemljama.

U.S. catalyst market size, by raw material, 2016 - 2027 (USD Billion)

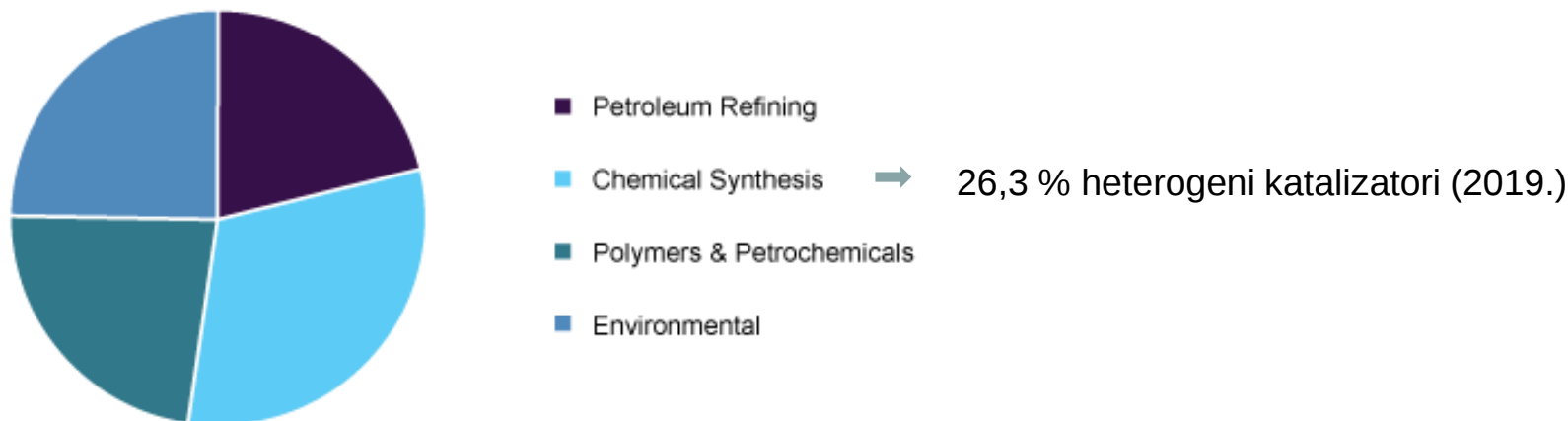


Source: www.grandviewresearch.com

Ključni proizvođači katalizatora:

BASF, W.R. Grace, Chevron Australia, Albemarle Corporation, Johnson Matthey, Beach Petroleum Ltd, Evonik Industries AG, DuPont, Carnarvon Petroleum Ltd, Apache Corporation, Cue Energy Resources Ltd, ExxonMobil.

Global catalyst market value share, by application, 2019 (%)



Source: www.grandviewresearch.com

Primjena katalizatora u kemijskim sintezama postaje sve popularnija zbog njihovih superiornih značajki i svojstava kao što su promicanje enantioselektivnih procesa, aktiviranje alkena i alkina te veća stabilnost. Nadalje, posjeduju izuzetnu toleranciju na funkcionalne skupine, ekonomski su prihvatljivi i ne zahtijevaju dodatne ligande.

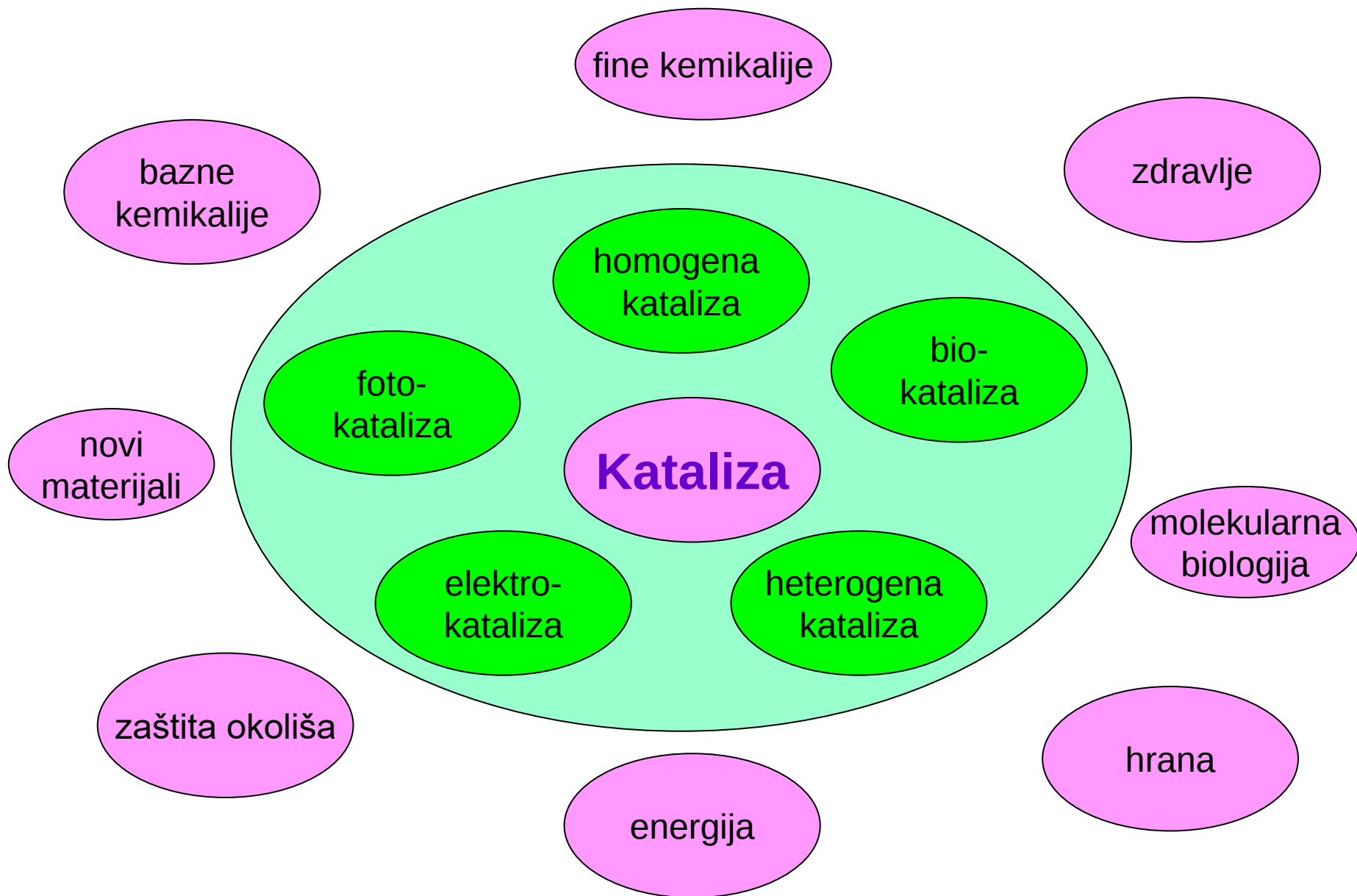
Specijalna područja primjene katalize

- Važna uloga u globalnoj kemiji Zemljine atmosfere (fotokatalitički procesi u troposferi na česticama aerosola koje sadrže Fe_2O_3 , TiO_2 i ZnO , koji se provode u prisutnosti UV, vidljivog i IR zračenja)
- Fotokataliza ➡ intenzitet kiselih kiša, koncentracija stakleničkih plinova...

Budućnost katalize i katalitičkih tehnologija

- provođenje reakcija pri blažim uvjetima $\Rightarrow$ veća primjena homogene i enzimske katalize
- poboljšanje selektivnosti
- novi katalizatori (enantiomer-selektivna kataliza, višefunkcionalni bimetalni katalizatori...)
- novi materijali (novi zeoliti, novi nosači, dizajniranje katalizatora na nanorazini i molekularnoj razini...)
- napredne metode karakterizacije katalizatora
- inovacije u cilju poboljšanja kontakta između svih sudionika reakcije i napredne izvedbe katalitičkih reaktora
- povećana proizvodnja energije, goriva i kemikalija iz prirodnog plina, ugljena i biomase (Fischer-Tropsch...), zaštita okoliša (NO_x, VOC, PAH, opasan otpad...)

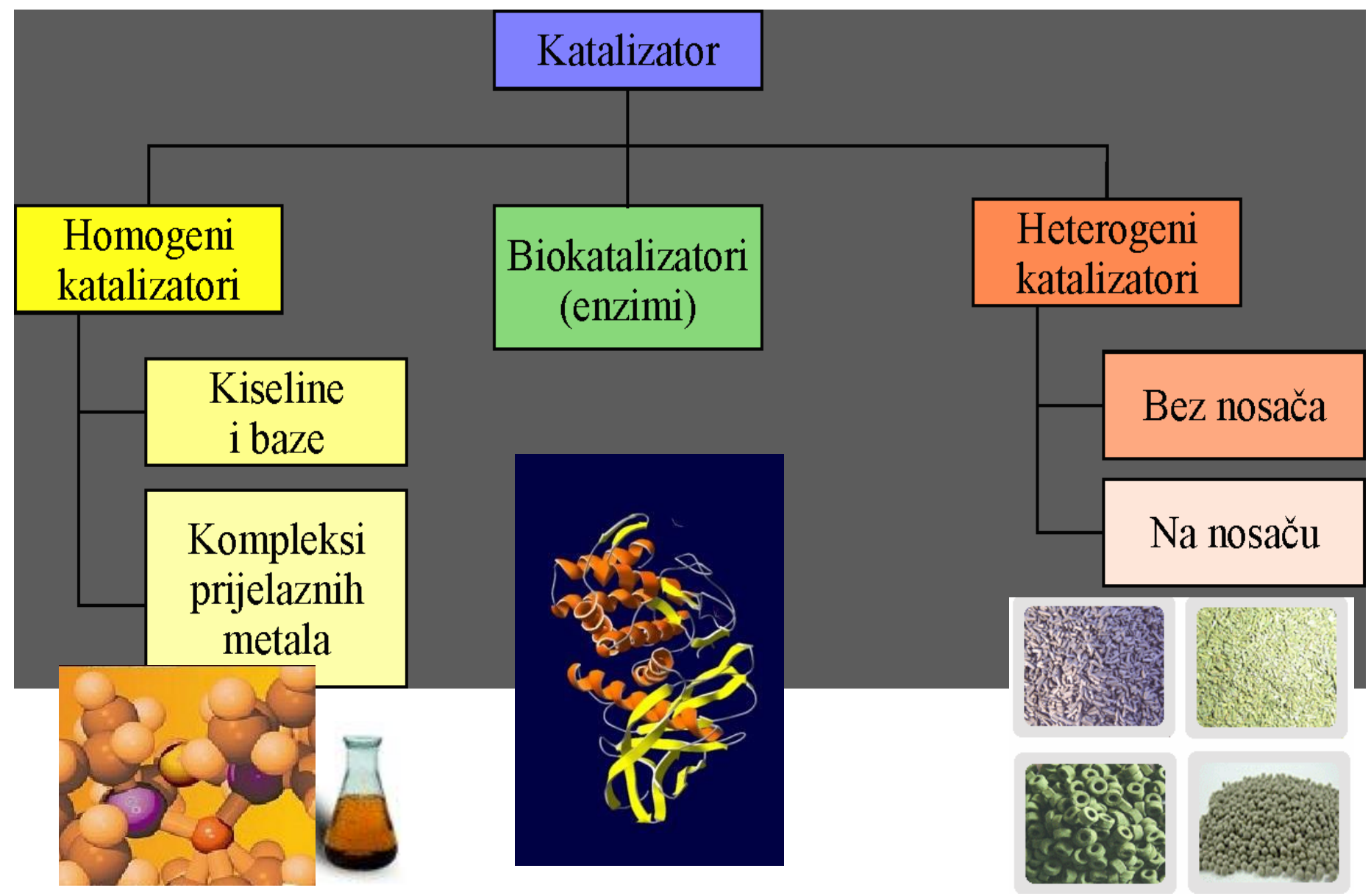
Kataliza - istraživanja za 21. stoljeće



Podjela katalize

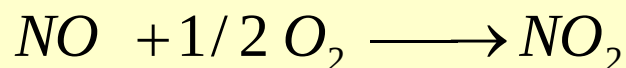
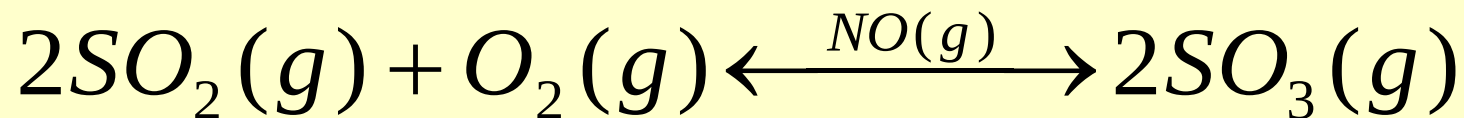
- pozitivna kataliza – pozitivni katalizatori
- negativna kataliza – negativni katalizatori (inhibicija – inhibitori)
- inicijacija – inicijatori
- autokataliza
- selektivna kataliza – selektivni katalizatori

Podjela katalizatora s obzirom na agregatno stanje

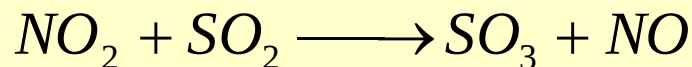


U S P O R E D B A KATALIZATORA	Homogeni katalizatori	Heterogeni katalizatori
Djelotvornost		
Aktivni centri	svi atomi metala	samo atomi površine
Koncentracija	mala	velika
Selektivnost	velika	manja
Problemi vezani uz difuziju	praktički ih nema	postoje
Reakcijski uvjeti	blagi (50-200 °C)	oštriji (često > 250 °C)
Primjena	ograničena	široka
Gubitak aktivnosti	nepovratne reakcije s produktima (stvaranje klastera), trovanje	sinteriranje, prljanje, trovanje
Značajke katalizatora		
Struktura	definirana	nedefinirana
Mogućnost modifikacije	velika	manja
Termička otpornost	mala	velika
Separacija katalizatora	često puta teška (kemijski raspad, destilacija, ekstrakcija)	nepokretni sloj: nepotrebna suspendirani sloj: filtracija
Recikliranje katalizatora	moguće	nepotrebno (nepokretni sloj), ili lako (suspendirani sloj)
Cijena gubitka katalizatora	velika	mala

Homogena kataliza

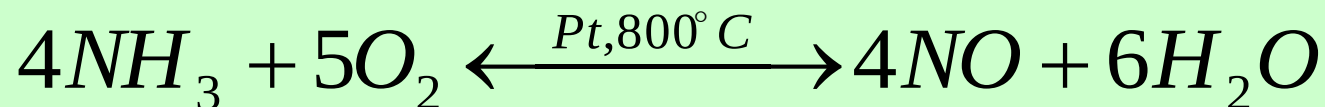


katalizator

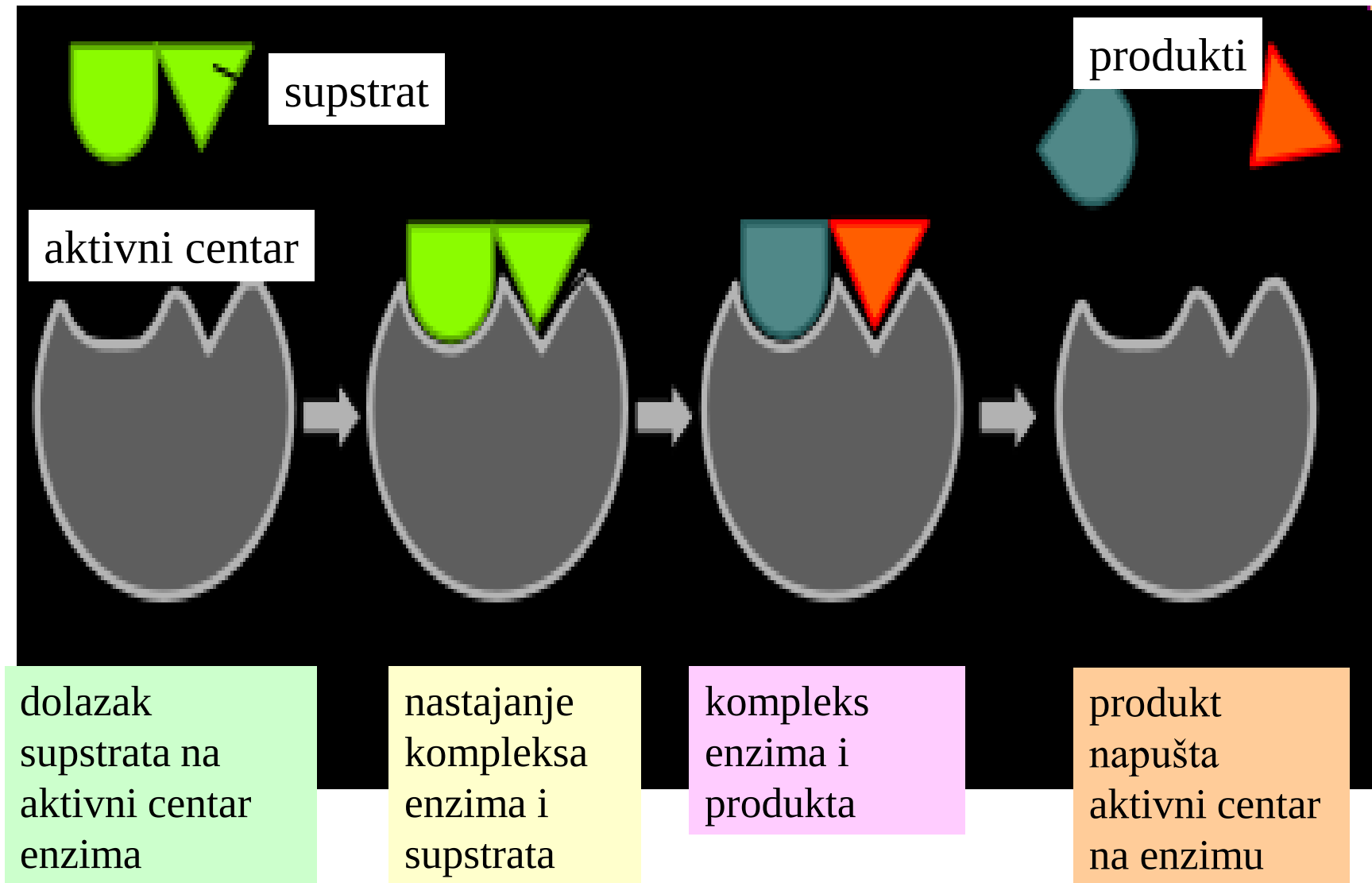


regeneracija katalizatora

Heterogena kataliza



Specifičnost djelovanja enzima: "lokot i ključ"



Zahtjevi koji se postavljaju na industrijske katalizatore

- velika aktivnost
- velika selektivnost !!!
- otpornost na trovanje i prljanje (dugi vijek trajanja)
- mogućnost regeneracije
- zadovoljavajući protok fluida
- stabilnost strukture
- odgovarajuće toplinske značajke (topl. stabilnost)
- odgovarajuće mehaničke značajke (otpornost na habanje)
- reproducibilnost ponašanja
- mogućnost reaktivacije
- niska cijena koštanja (ekonomičnost)

Značajke katalizatora

selektivnost > stabilnost > aktivnost

Aktivnost katalizatora – E_a ; $r_{A,k}-r_A$; $k_{A,k}/k_A$
- sposobnost katalizatora da poveća brzinu reakcije

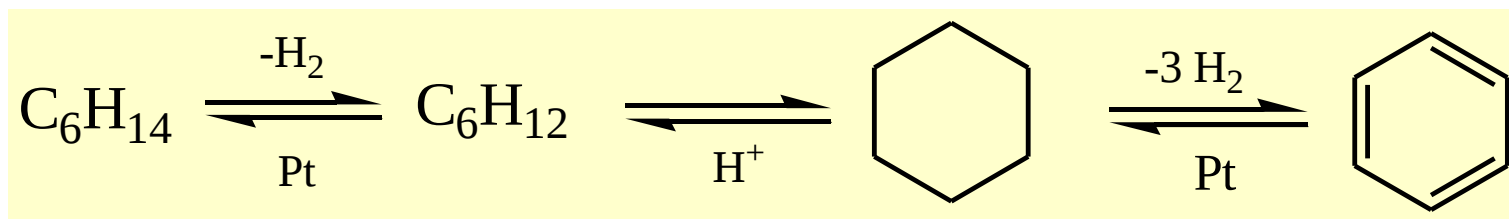
U industriji – mjera za brzinu konverzije mjerodavnog reaktanta po jedinici mase ili volumena katalizatora ili mjera ukupne konverzije uz zadane uvjete temperature i tlaka

$$A = f (c_K, c_A, c_P, c_O, T, p, v, S_g, d_p, r_p, \varepsilon, V_p)$$

- **Specifična aktivnost** - definira se brzinom katalitičke reakcije po jedinici aktivne površine. Najviše ovisi o kemijskom sastavu **katalitički aktivne tvari**, a manje o svojstvima koja su uvjetovana načinom pripreme katalizatora (kao što su njegov fazni sastav, konfiguracija površine, kristalna struktura i dr.)

- **Modifikatori** – promotori, aktivatori

- **Nosač katalitički aktivne komponente**

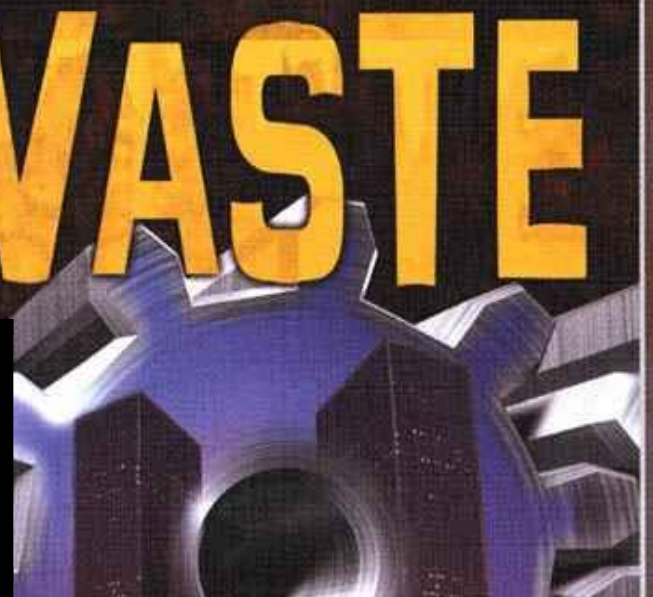


- **Unutarfazna značajka djelotvornosti, η_u**

$$\eta_u = \frac{\text{opažena brzina}}{\text{brzina na vanjskoj površini}} = \frac{r_{A,\text{op}}(c_A, T)}{r_{A,\text{prava}}(c_{A,s}, T_s)}$$

INDUSTRIAL WASTE

Proizvodnja	Volumen produkata (tona/god.)	kg sporednih produkata/kg produkta
naftnih derivata	10^6 - 10^8	cca. 0,1
baznih kemikalija	10^4 - 10^6	<1 - 5
finih kemikalija	10^2 - 10^4	5 – 50!
farmaceutskih proizvoda	10^1 - 10^3	25 – 100+!


$$E \text{ faktor} = \frac{\text{kg sporednog produkta}}{\text{kg željenog produkta}}$$



Količina sporednih produkata u pojed. segmentima kemijske industrije

- **Razlozi za velik E faktor pri sintezi kemikalija i farmaceutika:**

primjena klasičnih sintetskih metoda i mala zastupljenost (heterogenih) katalizatora!

Selektivnost katalizatora - sposobnost katalizatora da usmjeri reakciju u cilju nastajanja željenog produkta

Reakcija

Katalizator



NiO



ZnO-Cr₂O₃



Rh-klaster



Fe₃O₄

O čemu zavisi selektivnost katalizatora?

- kemijskom sastavu katalizatora
- strukturi i veličini pora
- veličini i obliku zrna katalizatora...

Potrebno je razlikovati:

- **selektivnost reaktora**

(konverzija reaktanata, konfiguracija reaktora),

- **selektivnost zrna katalizatora**

(odnos konstanti brzine reakcija u prisutnosti katalizatora koje su funkcija T)

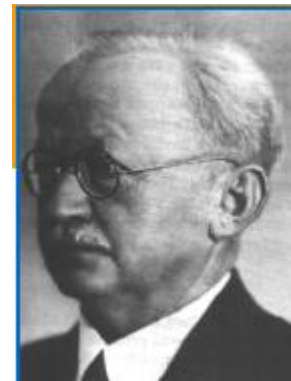
- **stvarna selektivnost aktivne komponente**

(razlikuje se od selektivnosti zrna za vrijednost utjecaja prijenosa tvari i topline kroz zrno)

Stabilnost katalizatora

MEHANIZAM	UZROK	KRATKI OPIS UZROKA
Trovanje	kemijski	jaka kemisorpcija otrova na katalitičkim centrima čime je onemogućeno provođenje reakcije
Prljanje	mehanički	fizičko blokiranje katalitičkih centara i pora nečistoćama
Toplinska degradacija	toplinski	sinteriranje katalitičkih centara što dovodi do opadanja poroznosti katalizatora
Stvaranje hlapivih komponenta	kemijski	reakcija fluida s katalitičkim centrima i njihov gubitak hlapljenjem
Lomljenje/ abrazija	mehanički	gubitak katalizatora zbog abrazije, te smanjenje specifične površine zbog mehaničkog oštećenja čestica katalizatora

Alwin Mittasch



*" Chemistry without catalysis would be like
a sword without a handle, a light without
brilliance, a bell without sound"*

Kemija bez katalize bila bi kao mač bez drške, svjetlo bez sjaja, zvono bez zvuka.