4. HETEROGENA KATALIZA

Industrijski značajne heterogeno-katalitičke reakcije

Katalizator	Reaktanti	Reakcija
Fe_3O_4 (K_2O,Al_2O_3)	H_2, N_2	sinteza amonijaka
Pt-Rh mrežica	NH_3, O_2	oksidacija amonijaka
Raney-Ni	nezasićena ulja, H_2	hidriranje ulja i masti
H_3PO_4/SiO_2	benzen, etilen	alkilacija benzena
Ni/Al_2O_3	H_2O, CH_4	reformiranje metana
SiO_2, Al_2O_3	različite frakcije nafte	katalitičko krekiranje
Fe_3O_4 (Cr, K oksidi)	etilbenzen	dehidriranje etilbenzena do strirena

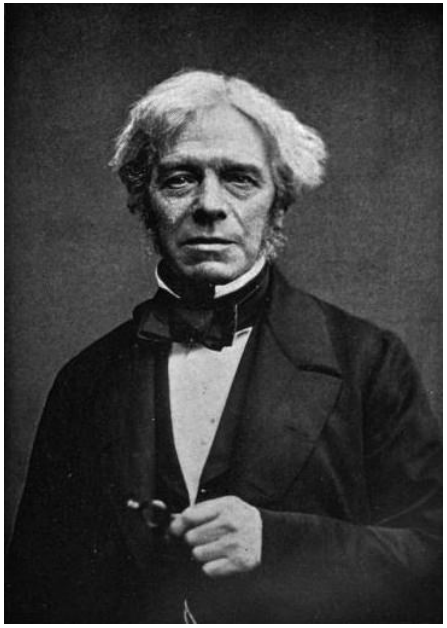
Heterogeni katalizatori

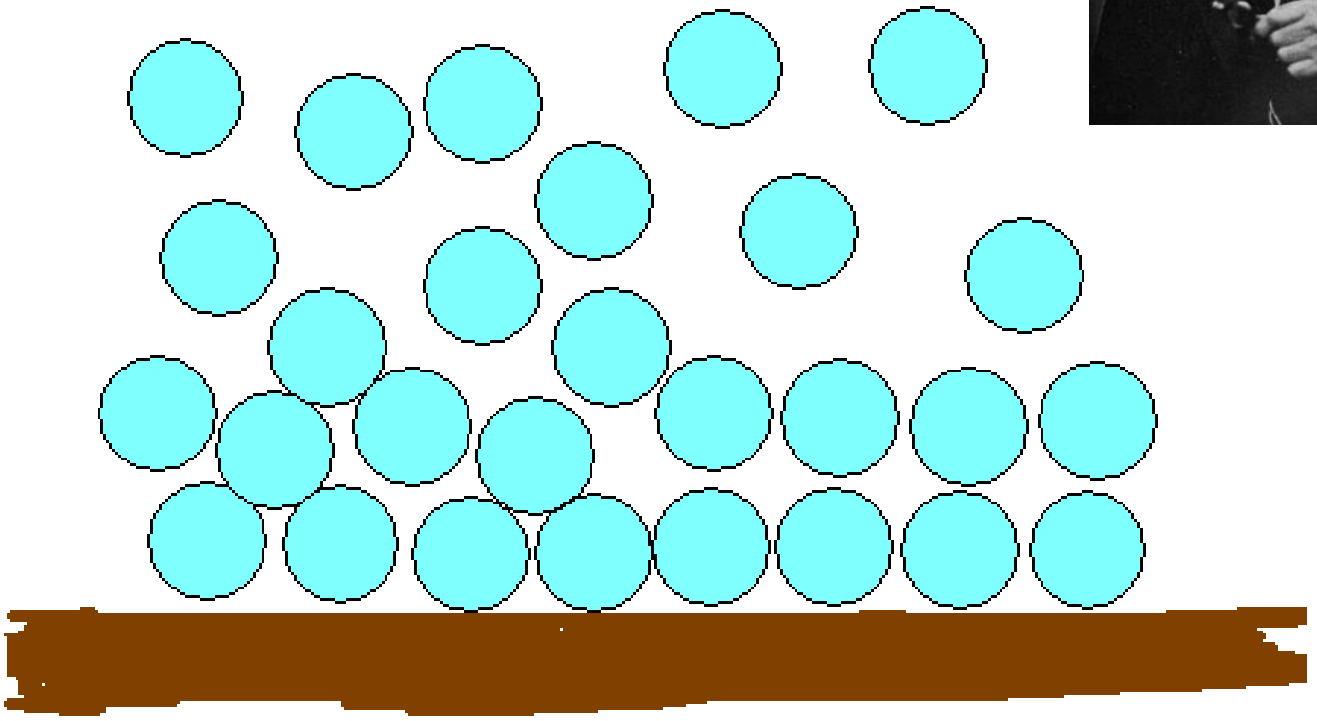
- različiti geometrijski oblici
- različite veličine zrna katalizatora
- različite poroznosti

$\Rightarrow$ važno poznavanje **fizičkih procesa prijenosa tvari i topline**

Fenomeni adsorpcije

M. Faraday 1833.



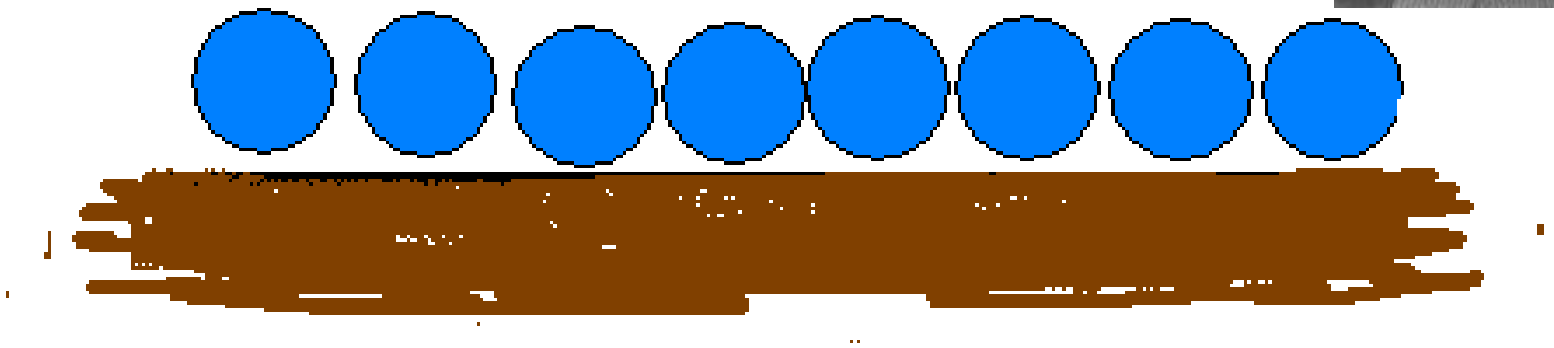


Pojave na graničnoj površini

Langmuir 1916.

sile privlačenja 2- $3 \cdot 10^{-8}$ cm, monomolekularni sloj

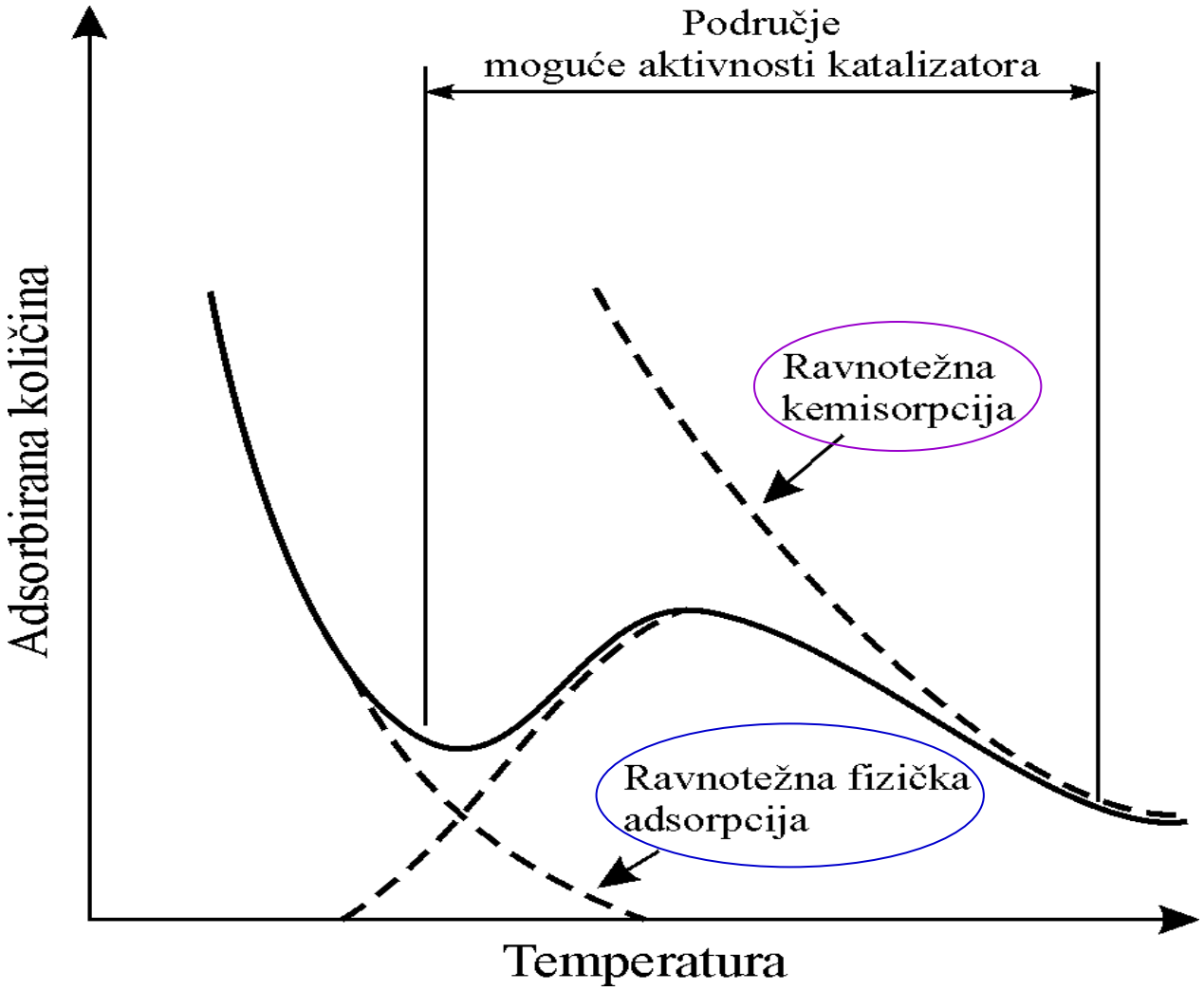




- **kemisorpcija (kemijska adsorpcija)**
- **fizička adsorpcija (slična kondenzaciji)**

Usporedba kemisorpcije i fizičke adsorpcije

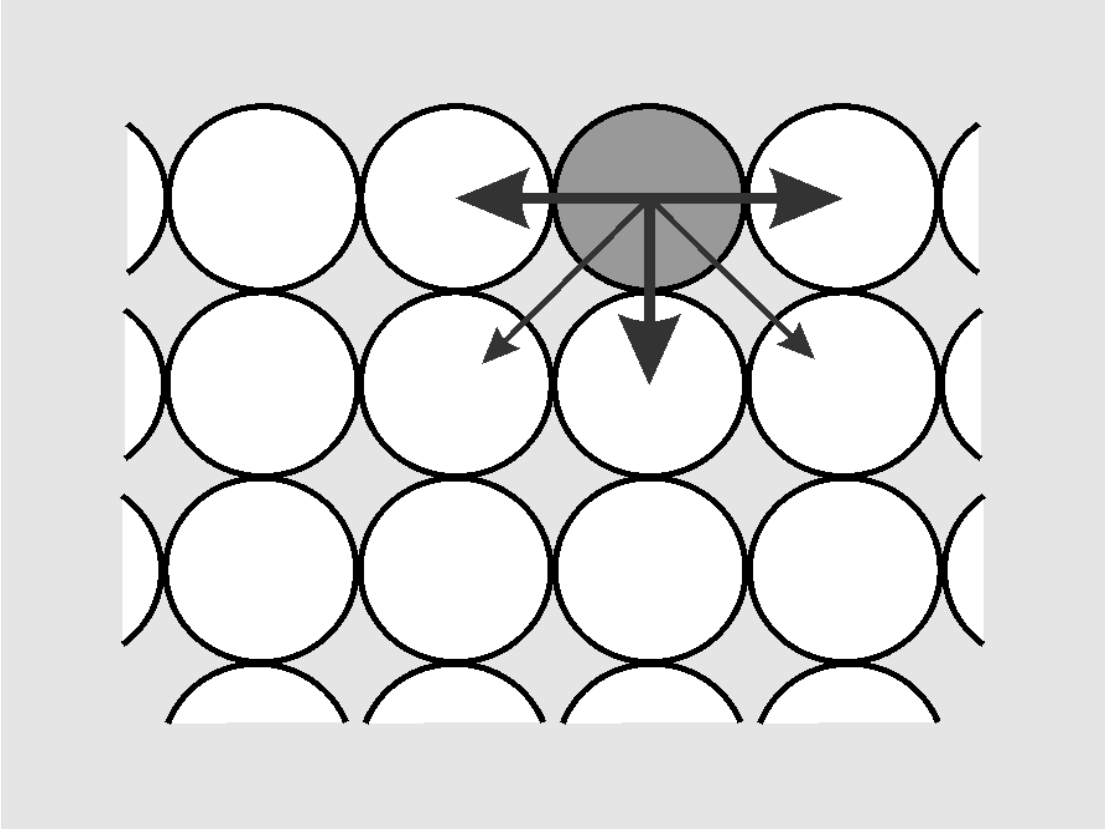
Parametar	Kemisorpcija	Fizička adsorpcija
Veza s površinom	kemijske veze	slabe sile (Van der Waals)
Pokrivenost	jedan sloj	više slojeva
Adsorbens	određene krutine	sve krutine
Adsorbat	određeni plinovi	svi plinovi
Reverzibilnost	najčešće nepovratna	potpuna
Energija aktivacije	obično velika (E_A=100- 500 kJ/mol); (neaktivirana kemisorpcija: mala)	mala (E_A=10-40 kJ/mol)
Temperaturna zavisnost	Arrheniusova	linearna ili potencijalna
Brzina	zavisi o temperaturi	vrlo brza
Entalpija	velika	mala
Uporaba	određivanje aktivne površine, tumačenje kinetike	određivanje specifične površini, veličine pora i sl.



Utjecaj temperature na adsorpciju vodika na MnO_2 - Cr_2O_7 katalizatoru

Kemisorpcija

- svaki atom površine vezan je kemijskim vezama s atomima oko i ispod sebe; rezultanta sila usmjerena prema unutrašnjosti

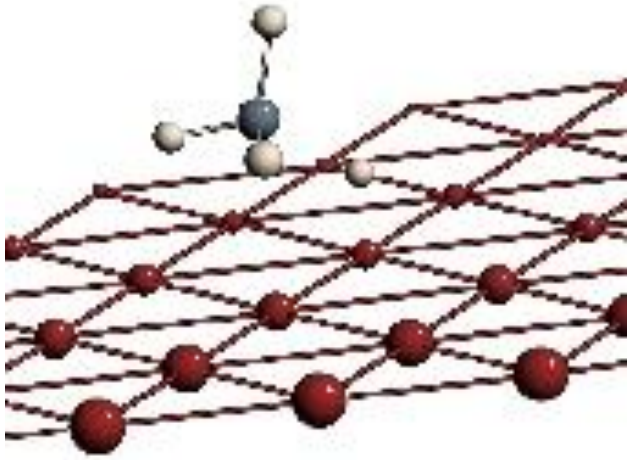


Sile koje djeluju na atome površine

- ***disocijacijska kemisorpcija***

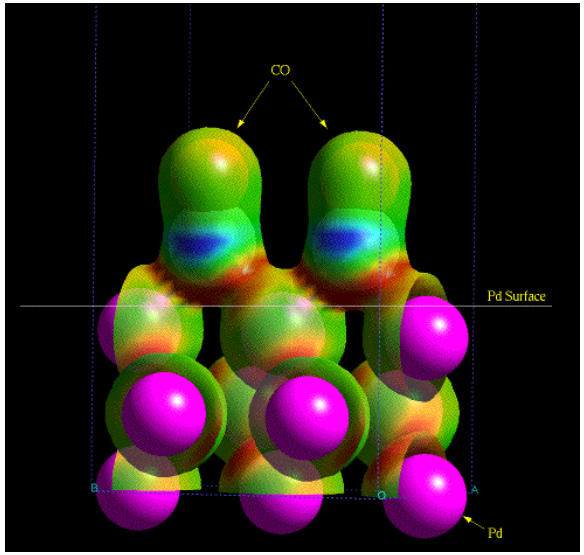
$H_2 + 2M \rightarrow 2H\text{-}M$

$CH_4 + 2M \rightarrow H\text{-}M + CH_3\text{-}M$



- ***asocijacijska kemisorpcija***

$C_2H_4 + 2\,M \longrightarrow H_2C(M) - CH_2(M)$



molekule koje posjeduju π elektrone ili slobodan elektronski par

$CO + 2\,M \longrightarrow O{=}C(M)(M)$

Veza između adsorbirane molekule i katalizatora može biti:

- **kovalentna** (dolazi do sparivanja jednog elektrona molekule s jednim elektronom katalizatora)

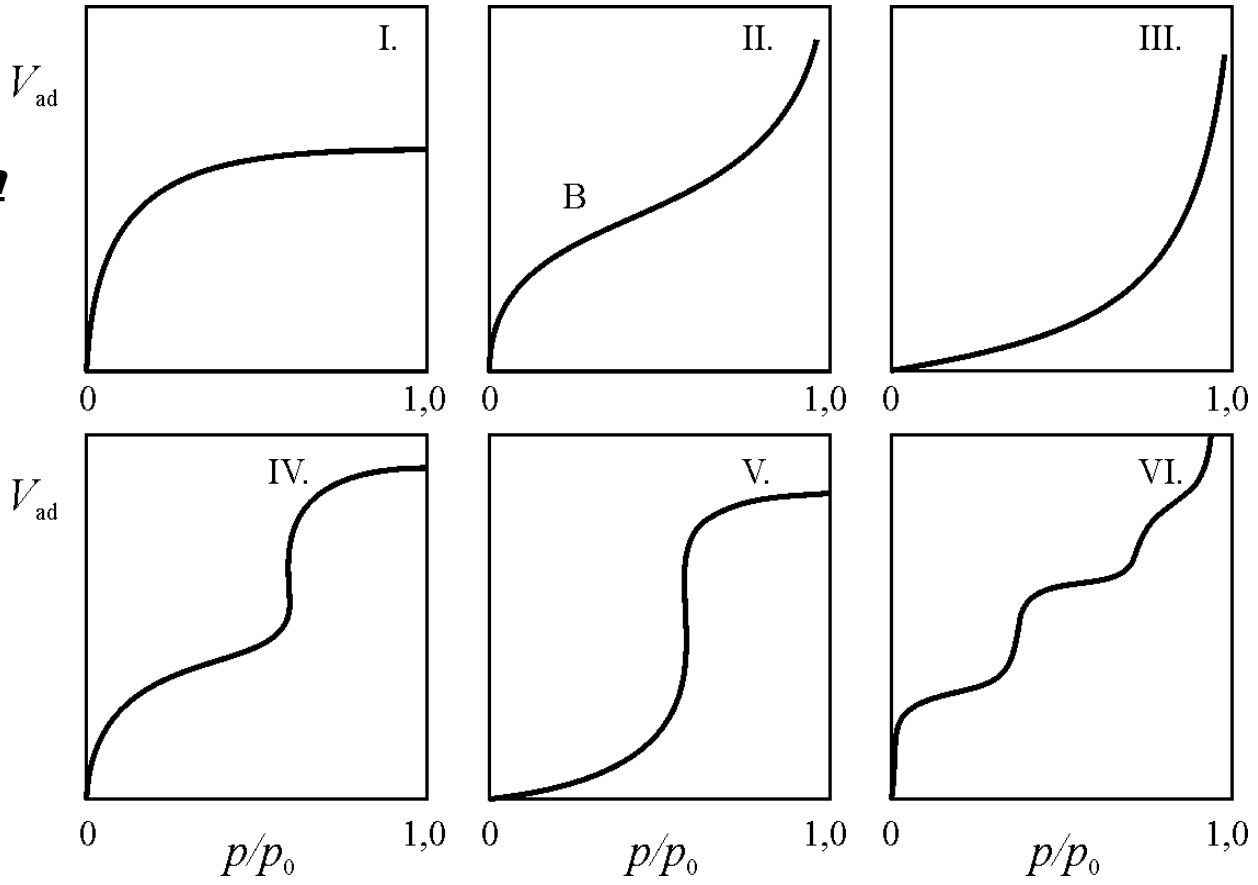
- **ionska** (dolazi do prijelaza elektrona između molekule i katalizatora)

- **koordinacijska** (molekula i katalizator povezani su elektronskim parom koji potječe iz molekule adsorptiva

- **π-veza** (p-elektroni iz molekule adsorptiva ulaze u slobodne orbitale iz p-vrpce adsorbensa).

Adsorpcijske izoterme – odnos između količine adsorb. tvari i parc. tlaka te tvari u pl. fazi

Langmuirova adsorpcijska izoterma



Tipovi izotermi za fizičku adsorpciju plinova i para (Brunauer i sur)

Freundlichova adsorpcijska izoterma

$$V_{ad} = k\, p^{1/n}$$

Langmuirova adsorpcijska izoterma

- do adsorpcije dolazi samo na nepokrivenoj površini, tj. nastaje monosloj

- energija veze između adsorbirane tvari i površine krutine ista je na bilo kojem mjestu površine i neovisna je o susjednim adsorbiranim molekulama. Ova pretpostavka podrazumijeva da je u energetskom smislu površina jednolika. Moguće je primijeniti i predodžbu o energetski nejednolikoj površini, uz pretpostavku da svi aktivni centri imaju istu aktivnost za adsorpciju, a drugi je uopće nemaju.

- adsorpcija je ograničena i zbiva se samo sudarom molekula iz plinske faze s praznim centrima.

- brzina desorpcije ovisi samo o količini adsorbirane tvari.

$$A + M \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A\text{-}M$$

brzina adsorpcije $r_{A,ad} = k_a\, p_A\, (1-\theta_A)$

brzina desorpcije $r_{A,des} = k_d\, \theta_A$

u stanju ravnoteže, $r_{A,ad} = r_{A,des}$

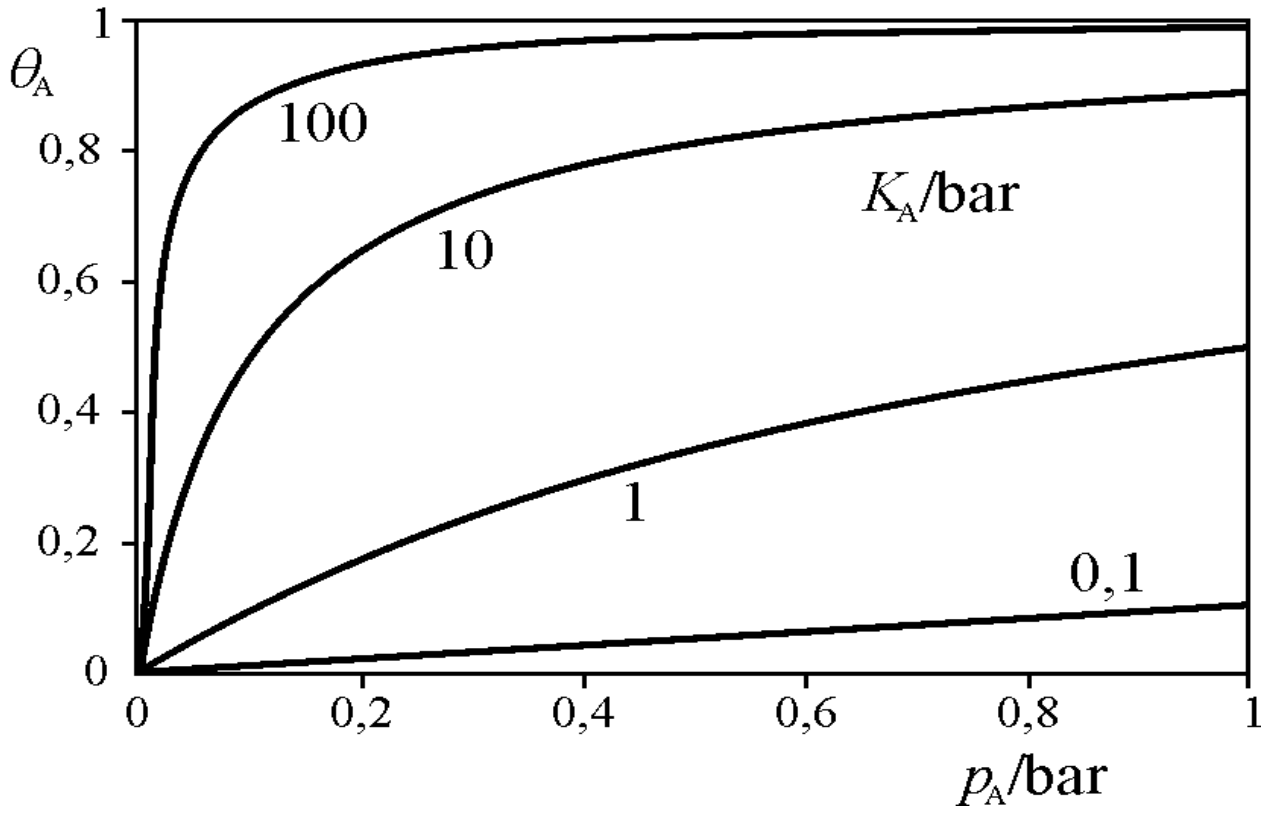
$$k_a\, p_A\, (1-\theta_A) = k_d\, \theta_A$$

dio centra (površine) zaposjednut molekulama A

$$\theta_A = \frac{k_a\, p_A}{k_d + k_a\, p_A}$$

odnosno

$$\theta_A = \frac{K_A\ p_A}{1 + K_A\ p_A}$$



Ovisnost pokrivenosti površine katalizatora adsorptivom o p_A za različite vrijednosti K_A

- adsorpcija više različitih molekula

$$\theta_A = \frac{K_A\, p_A}{1 + K_A\, p_A + \sum K_i\, p_i}$$

gdje je

$$\sum K_i = K_B + K_P + \cdots\cdots$$

- adsorpcija uz disocijaciju

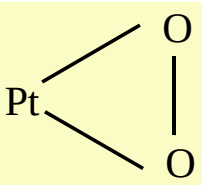
$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A\, p_A}}{1 + \sqrt{K_A\, p_A}}$$

Teorija heterogene katalize

1

Teorija nastajanja nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa)

D. I. Mendeleev, P. Sabatier



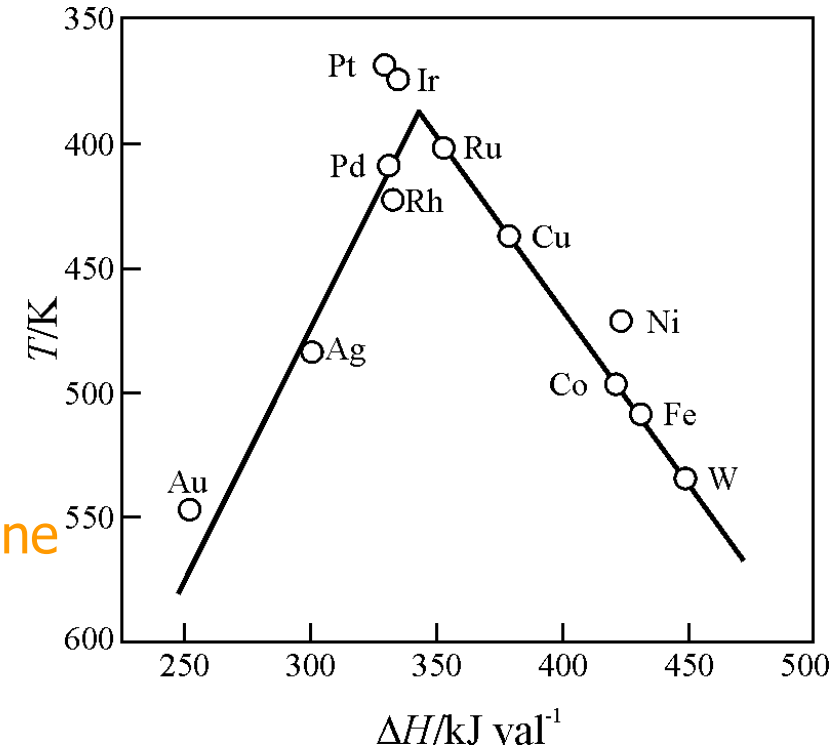
Pt-H Ni-H Pd-H

⇒ primjeri međuprodukata

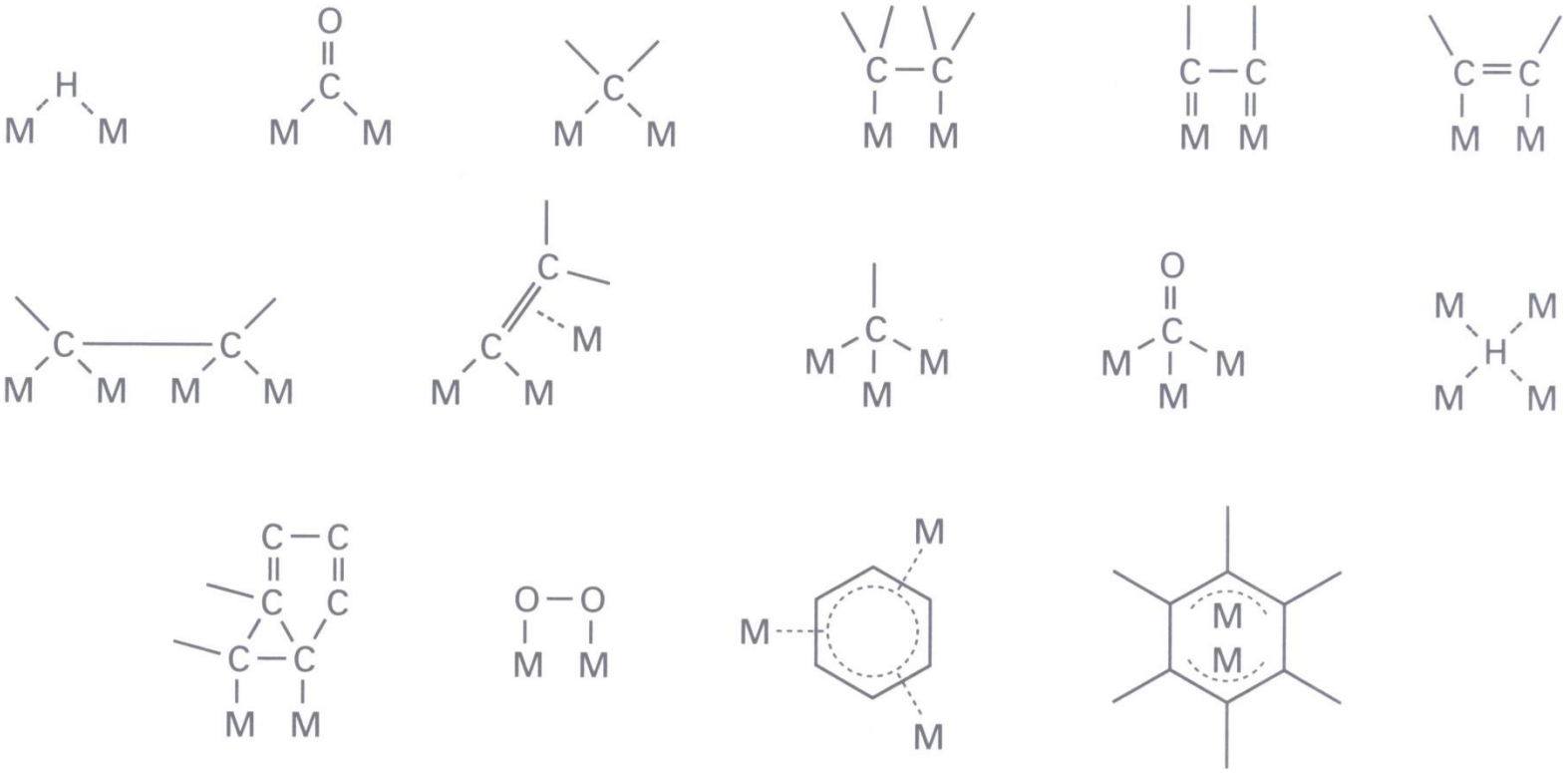
atom ili grupa atoma na površini katalizatora stvara nestabilni međuprodukt

tzv. vulkanski efekt **- ovisnost aktivnosti katalizatora o <u>toplini adsorpcije</u> (toplini stvaranja aktiv. kompleksa s izraženim maks.) –** *P. Sabatier i A. A. Balandin*

Aktivnosti metala za raspad mravlje kiseline kao funkcija topline nastajanja metalnih formijata



Primjeri kompleksa koji mogu nastati na površini krutina



M- metalni centri

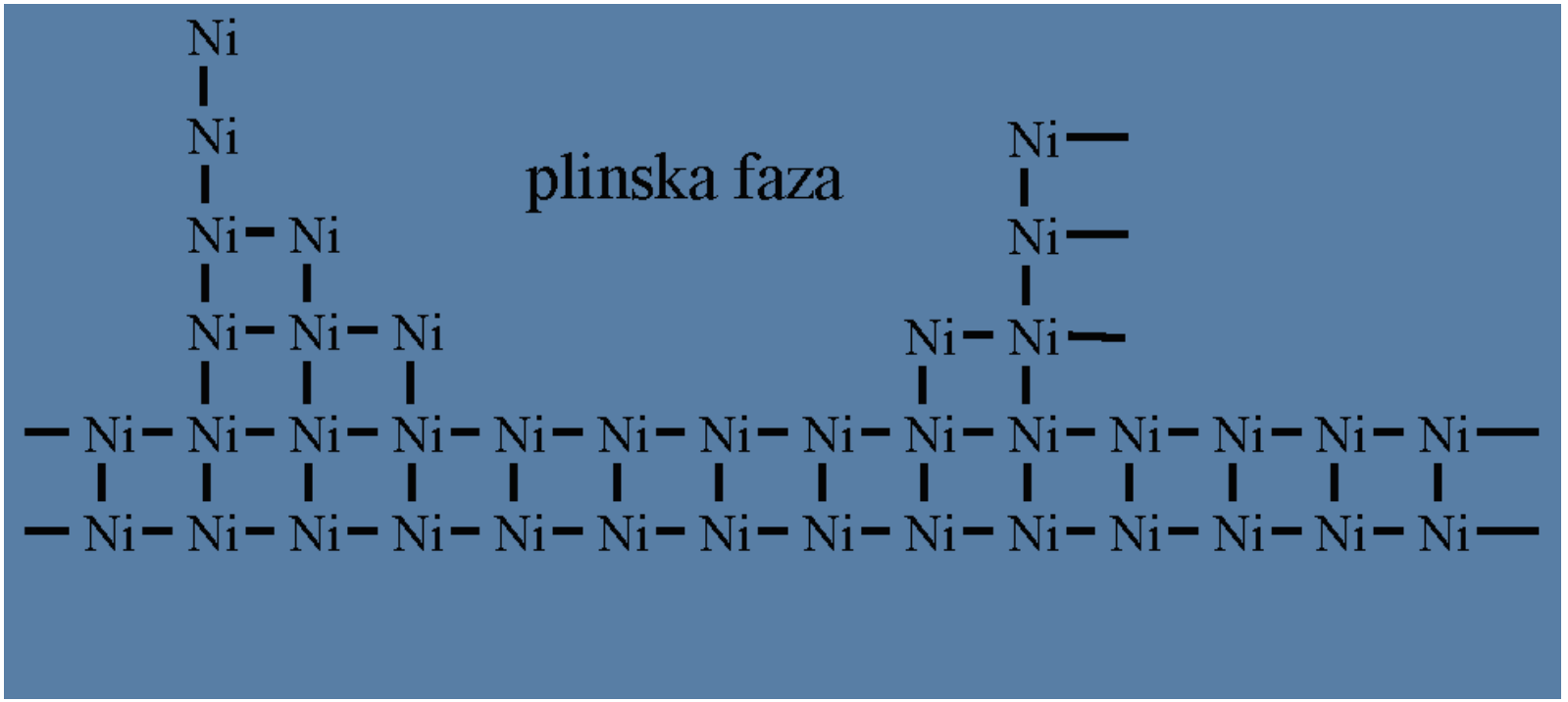
2

Teorija aktivnih centara

H. S. Taylor, 1925. **-** postoje mjesta na površini na kojima su atomi labavo vezani s masom katalizatora (jače su *»nezasićeni»* od ostalih atoma površine)

aktivni centri

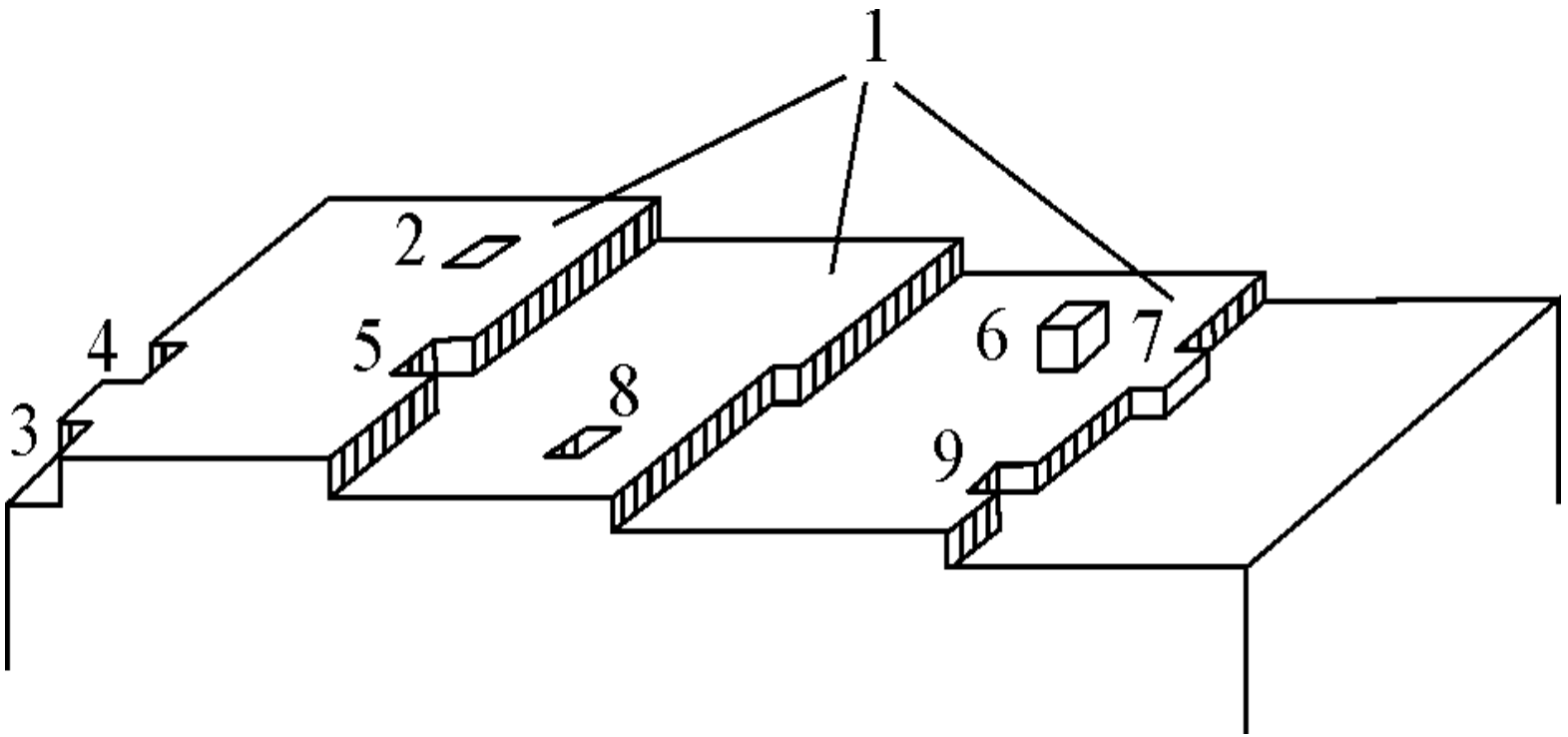
Aktivni centri nalaze se na bridovima i uglovima kristalita



Taylorov prikaz heterogenosti površine Ni

- aktivni centri na bridovima i uglovima kristalita

- *različiti **strukturni defekti** također mogu biti nosioci katalitičke aktivnosti*



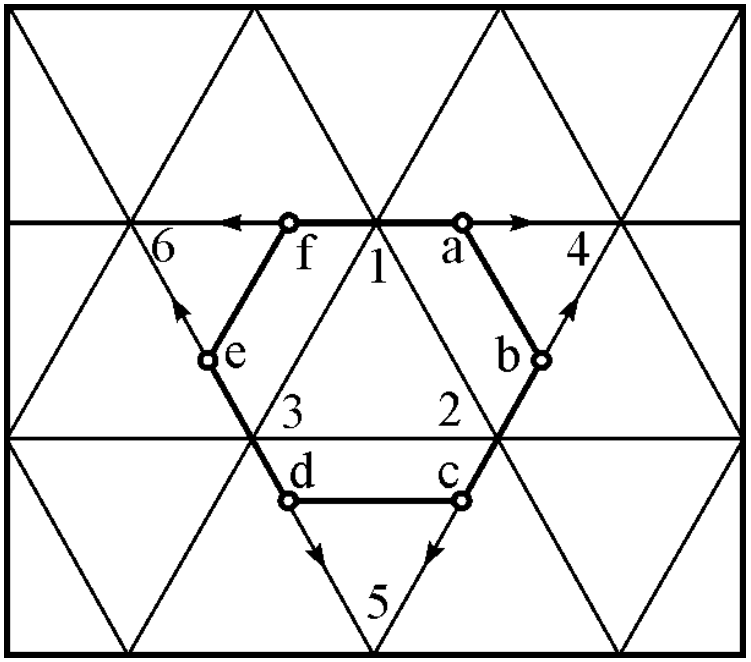
Model ravnotežnih defekata površine kristaliničnih tijela

Na njoj se ne nalaze samo kristalografski potpuno formirane plohe, bridovi i uglovi nego i razni ***strukturni defekti***.

1- nepotpuni monoatomarni slojevi (terase), 2-atom ugrađen u terasu,
3- defekt ugla, 4- defekt brida,
5- defekt ruba terase, 6- adsorbirani atom na terasi,
7- adsorbirani atom na rubu terase, 8- šupljina u terasi,
9- desorbirani atom na rubu terase

Geometrijski faktori heterogene katalize

A. A. Balandin – "*multipletna teorija*" (*hidriranje aromatskih spojeva na različitim katalizatorima*) - ***raspored atoma na površini katalizatora***



djelotvorni kat. - udaljenosti i poredak atoma u kristalnoj rešetki, da valencije između atoma aromatske jezgre i atoma metala zatvaraju kutove, koji približno odgovaraju kutovima u tetraedru.

"***Princip geometrijske sličnosti***" - povoljan razmještaj *multipleta* (skupa centara) trebao bi postojati u oktaedrijskoj plohi, kao što je ploha [111] plošno centrirane kocke, pri dimenzijama kakve imaju kristalne rešetke **Pt, Pd, Ni, Ir i Cu** ⇒ *u skladu s eks. istraž.*

Multiplet za dehidriranje cikloheksana
1....6 atomi metala,
a....f metilenske skupine

- atomi 4, 5 i 6 multipleta privlače parove ab, cd i ef atoma vodika u prstenu C-atoma, a atomi 1, 2 i 3 zatvaraju dvostruke veze

Elektronski faktori heterogene katalize

- elektronske značajke strukture krutine

- kod kemisorpcije dolazi do prijenosa elektrona s katalizatora na adsorbat (ili obrnuto), pri čemu djelovanje krutine zavisi o njenim elektronskim značajkama

M. Planck, F. Bloch, A. Sommerfeld - ***kvantno-mehanička teorija strukture krutine***

- elektroni u atomima i molekulama grupirani u **orbitale**, koje čine **ljuske**, a one predstavljaju **niz gusto zbijenih energetskih nivoa**,

- pojedine grupe energetskih nivoa čine **energetsku vrpcu**,

- neki nivoi nisu popunjeni i moguće je kretanje elektrona (vodljivost metala).

Prema elektronskoj teoriji katalizatore dijelimo na:

- ***vodiče***:

  brojni metali (uglavnom prijelazni metali) i legure – kat. za reakcije hidriranja, dehidriranja, hidrogenolize (oksidacije, redukcije)

- ***poluvodiče***:

  metaloidi (Si, Ge, itd.), nestehiometrijski oksidi i sulfidi metala (ZnO, Cu_2O, NiO, ZnS, Ni_2S_3, itd.) - katalizatori za reakcije oksidacije, redukcije, dehidriranja, alkilacije (hidriranja)

- ***izolatore***:

  stehiometrijski oksidi (Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3, MgO, P_2O_5, SiO_2/MgO, SiO_2/Al_2O_3, itd), soli, čvrste kiseline i baze – kat. za hidratacije, dehidratacije, dehidriranja, krekiranja, polimerizacije, izomerizacije, alkilacije, (hidriranja)

- ***primarna katalitička funkcija metala:***

  hidriranje i dehidriranje (već pri niskim T) - povoljni uvjeti za adsorpciju vodika

- ***sekundarne funkcije metala:***

  oksidacija i redukcija – čvrsta adsorpcija kisika (većina metala se u prisutnost kisika prekriva monoslojem)

- **metalni oksidi:**

  ionskog karaktera – atomi kisika mogu se jednostavno ukloniti iz kristalne rešetke, npr. povećanjem tlaka kisika u pl. fazi (oksidi koji lako odstupaju od stehiometr. sastava i oni koji pokazuju poluvodička svojstva) $\Rightarrow$ ***oksidacije, dehidriranja, dehidrociklizacije***, ponekad ***hidriranja*** pri povišenim tlakovima

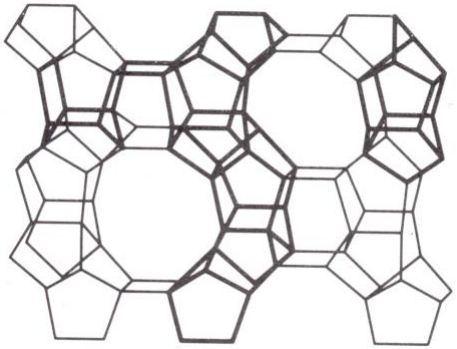
  kovalentne veze – ne mogu u kristalnu rešetku lako ugrađivati kisik niti ga iz nje gubiti (po elektr. svojstvima su izolatori) $\Rightarrow$ ***dehidratacije*** (lako adsorbiraju vodu); ***izomerizacije i polimerizacije*** (kisela svojstva oksida)

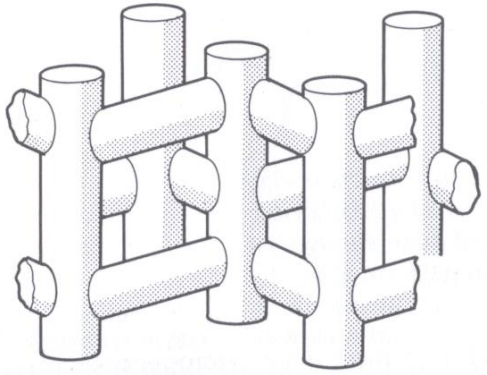
Velika zastupljenost heterogenih katalizatora u ind. praksi

- kruti heterogeni katalizatori ***prikladni su za rad na visokim T, p, tj. u širem području radnih uvjeta***
- najčešće nisu potrebna dodatna otapala $\Rightarrow$ ***ekološki prihvatljivi***
- ***nema potrebe za uklanjanjem produkata od katalizatora*** $\Rightarrow$ ekonomičnost procesa

Heterogeni katalizatori

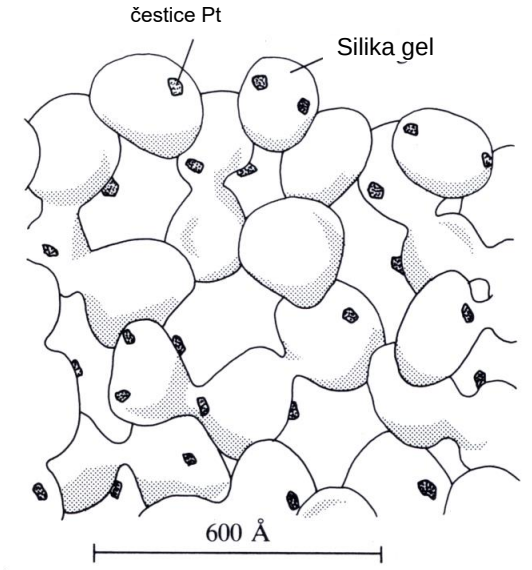
- ***jednokomponentni*** - homogenog (ujednačenog sastava), npr. zeolit ZSM-5; zeoliti, metalni oksidi, sulfidi i kloridi, krute kiseline i baze





- ***višekomponentni*** – katalitička komponenta nanesena na odgovarajući nosač (uobičajeni nosači: Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, aktivni ugljen, itd.)





- ***površinski kiseli ili bazni centri***

površinske OH grupe djeluju kao slabe Brønstedove kis.
izloženi Al^{3+} djeluju kao Lewisovi kis. centri
izloženi O^{2-} djeluju kao Lewisovi bazni centri

Primjeri krutih kiselina i baza kao potencijalnih heterogenih katalizatora

Materijal	**Tip materijala**	**Materijal**	**Tip materijala**
SiO_2/Al_2O_3	kruta kiselina	mordenit	zeolit
Al_2O_3	kruta kiselina	ZSM-5, Y, ofretit, ...	zeolit
sodalit	zeolit	sulfatirani cirkonij	superkiselina
$HF\text{-}SbF_5$	superkiselina	HSO_3F	superkiselina
MgO	kruta baza	Na_2O	kruta baza