Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

FKITMCMXIX



9. SELEKTIVNOST KATALIZATORA

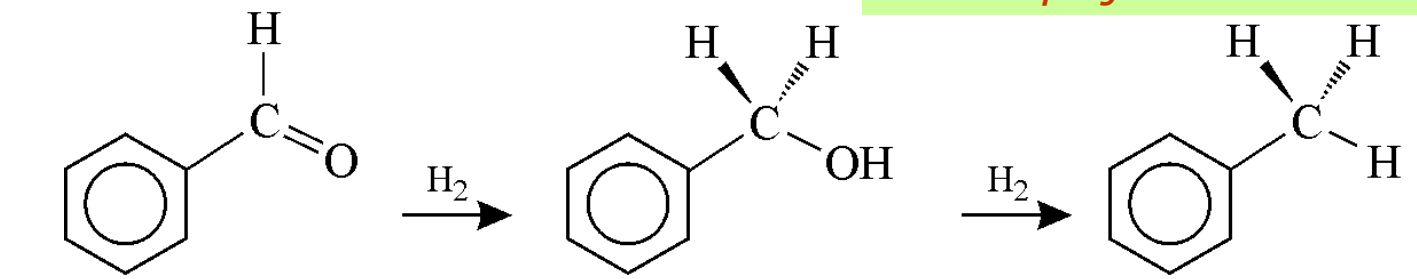
Selektivnost

$$S_A(\%) = \frac{broj\ molova\ željenog\ produkta}{ukupan broj\ molova\ svih\ produkata} \cdot 100$$

Selektivnost katalizatora ovisi o:

- **kemijskim značajkama katalizatora (katalitički aktivnoj tvari, modifikatorima selektivnosti)**
- **fizičkim značajkama katalizatora (teksturi: strukturi i veličini pora i morfologiji: obliku i veličini zrna katalizatora)**
- **o vrsti reaktora u kojem se provodi reakcija (npr. reaktor s nepokretnim slojem - manja selektivnost vs. suspenzijski reaktor – veća selektivnost)**
- **načinu unošenja reaktanata u reaktor, stupnju miješanja te uvjetima provedbe procesa**

minimiz. utjecaja otpora prijenosu tvari!



benzaldehid

benzil alkohol
(željeni produkt)

toluen
(neželjeni produkt)

Strategija kako se *izborom radne temperature* može maksimizirati iskorištenje na željenom produktu

Reakcija	Preporučena strategija
$A \xrightarrow{k_1} B$ $C \xrightarrow{k_2} D$	*da se poveća iskorištenje na B reakciju provoditi pri visokoj temperaturi, ako je $E_{a1} > E_{a2}$, pri niskoj temperaturi ako je $E_{a2} > E_{a1}$*
$A \xrightarrow{k_1} B$ $A \xrightarrow{k_2} C$	*za maksimiziranje iskorištenja (maksimalnu selektivnost i konverziju): na početku reakcije kada je koncentracija A visoka reakciju provoditi pri niskoj temperaturi, kako brzina s vremenom opada - koristiti višu temperaturu*
$A \xrightarrow{k_1} B$ $\xrightarrow{k_2} C$	*da se poveća iskorištenje na B: isto kao pod 1 i 2. Za maksimiziranje iskorištenja kada je $E_{a2} > E_{a1}$: započeti reakciju pri visokoj temperaturi da brzo nastane produkt B, zatim smanjiti temperaturu da se spriječi razlaganje B do C*

Tipovi selektivnosti

Prvi tip selektivnosti (termodinamska selektivnost)

- preferirana adsorpcija jednog reaktanta na at. centre

$$A \xrightarrow{k_1} B$$ (željena reakcija)

$$C \xrightarrow{k_2} D$$ (neželjena reakcija)

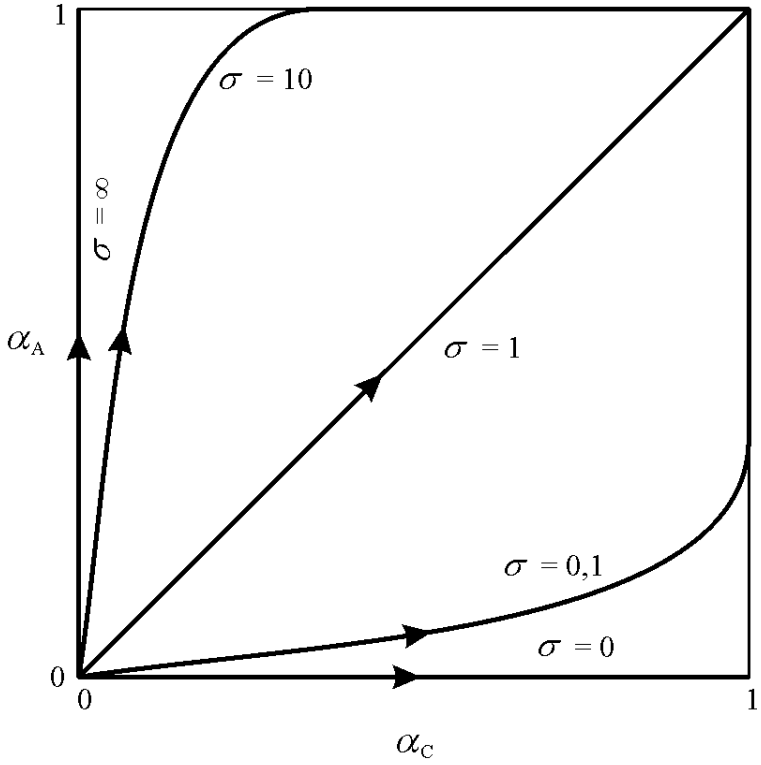
$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_C$$

$$\frac{dc_A}{dc_C} = \frac{k_1}{k_2}\frac{c_A}{c_C}$$

$$\alpha_A = 1-(1-\alpha_C)^{\sigma}$$

$\sigma = k_1/k_2$ – ***pravi faktor selektivnosti***



Međuovisnost faktora selektivnosti i udjela reaktanata A i C (α_A, α_B) koji su tijekom vremena konvertirali u produkte B i D

Primjer za 1. tip selektivnosti:

- katalizator koji može dehidrirati cikloheksan do benzena u prisutnosti ciklopentana (koji ostaje neprimijenjen)

Drugi tip selektivnosti (mehanistička selektivnost)

$$A \xrightarrow{k_1} B$$ (željena reakcija)

$$A \xrightarrow{k_2} C$$ (neželjena reakcija)

$4\ NH_3 + 3\ O_2 = 2\ N_2 + 6\ H_2O$

$$\alpha_B = \alpha_C\ \sigma$$

međuovisnost (pravac)

$\alpha_B, \alpha_C\ i\ \sigma$

$4\ NH_3 + 4\ O_2 = 2\ N_2O + 6\ H_2O$

$4\ NH_3 + 5\ O_2 = 4\ NO + 6\ H_2O$ (Pt)

Treći tip selektivnosti (termodinamska selektivnost; ovisi o konstantama adsorpcije sudionika reakcije)
- najvažniji za praksu (npr. oksidacije org. spojeva)!

$$A \xrightarrow{k_1} B(\text{željeni produkt}) \xrightarrow{k_2} C(\text{neželjeni produkt})$$

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \qquad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

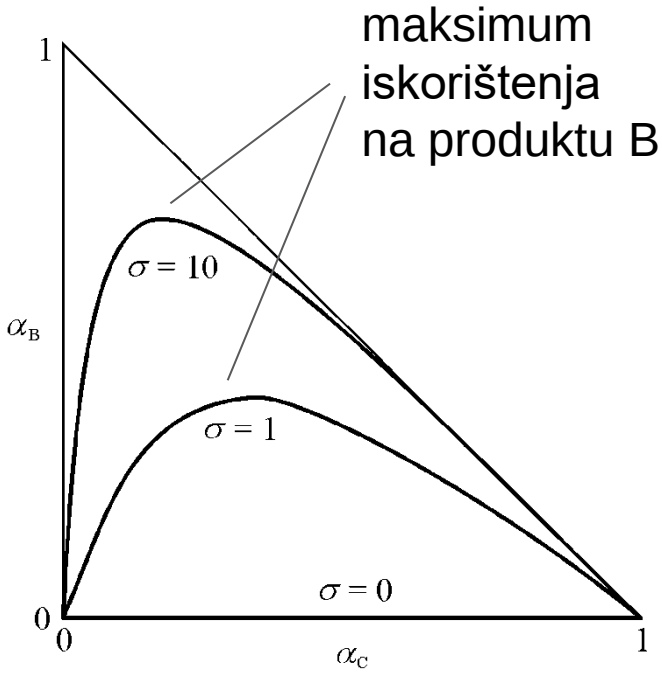
$$\alpha_B = \frac{\sigma}{\sigma - 1}(1-\alpha_B)\left[(1-\alpha_A)^{(1-\sigma)/\sigma} - 1\right]$$

udio reaktanta ekvival. traženom produktu

udio reaktanta koji je reagirao

$$S = \frac{\sigma}{1+\sigma}$$

Selektivnost (0-1)

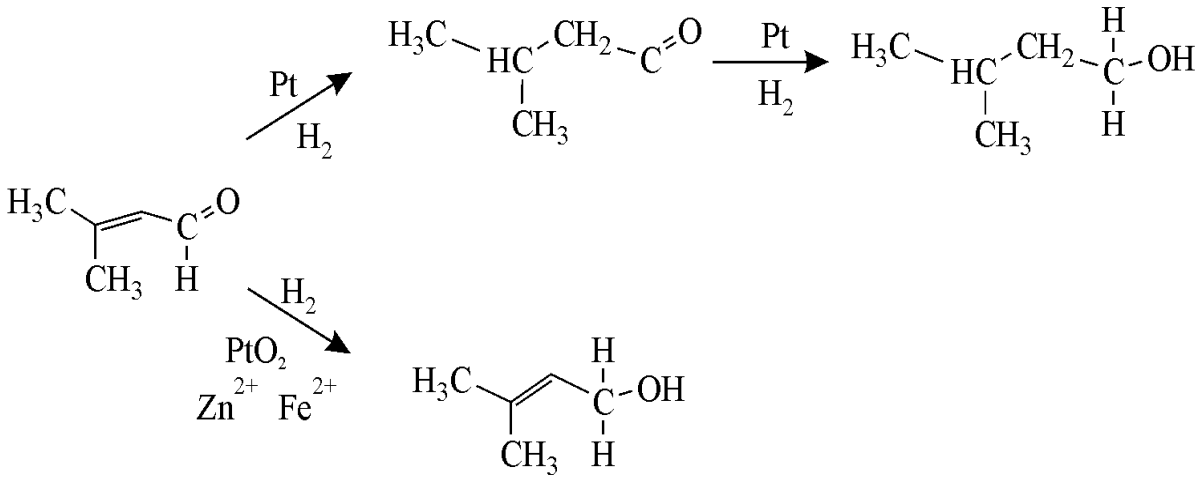


Međuovisnost faktora selektivnosti i udjela produkta B i C koji su tijekom vremena nastali

Utjecaj kemijskih i fizičkih značajki katalizatora na selektivnost katalizatora

Promotori selektivnosti

Hidriranjem nezasićenog aldehida na Pt-katalizatoru nastaje zasićeni aldehid koji se može dalje hidrirati do zasićenog alkohola.



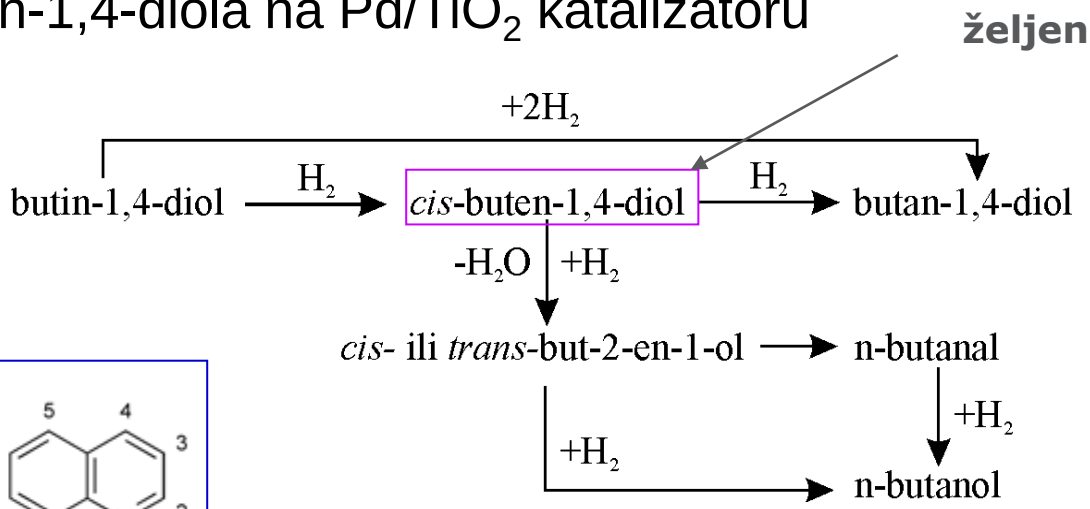
- modificiranje Pt-katalizatora ionima Fe^{2+} koji olakšavaju hidriranje karbonilne grupe i iona Zn^{2+} koji sprječavaju hidriranje dvostruke veze (-C=C-) rezultira konvertiranjem aldehida do željenoga nezasićenog alkohola

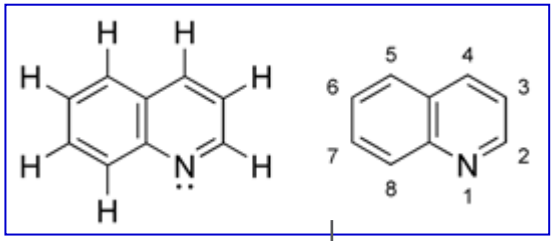
Aktivatori selektivnosti

Dodavanjem vodene pare pri dehidriranju metanola u metanal ⇒ sprječava raspad metanola, odnosno metanala na ugljikov monoksid i vodik; truje centre aktivne za nepoželjnu reakciju

Korisno trovanje centara na kojima bi se odigravala neželjena reakcija

Hidriranje butin-1,4-diola na Pd/TiO_2 katalizatoru





dodatkom kinolina u reakcijsku smjesu, te pre-impregnacijom Pd-katalizatora s Pb ionima selektivnost se može povećati za cca 10%.

Raspodjela katalitički aktivne tvari po poprečnom presjeku zrna katalizatora

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$
$$A + A \rightarrow D$$

van der Vusov tip reakcije

- s porastom otpora prijenosu tvari (katalizator s uskim porama) iskorištenje na B raste pomicanjem katalitičke zone prema vanjskoj površini zrna

Utjecaj fiz. značajki, npr. promjera pora katalizatora na S

$$A \xrightarrow{k_1} B(\text{željeni produkt}) \xrightarrow{k_2} C(\text{neželjeni produkt})$$ III.

Selektivnost veća u katalizatoru širokih pora

I. $A \xrightarrow{k_1} B$ (željena reakcija)

$C \xrightarrow{k_2} D$ (neželjena reakcija)

- selektivnost veća u katalizatoru širokih pora (brža/željena reakcija odigrava se na vanjskoj-geom. površini, za razliku od neželjene reakc. koja se odigrava u unutr. zrna)

- **kod selektivnosti II. tipa (A $\rightarrow$B, A $\rightarrow$C)**

  $\Rightarrow$ karakter pora ne utječe na selektivnost ako su reakcije istog reda

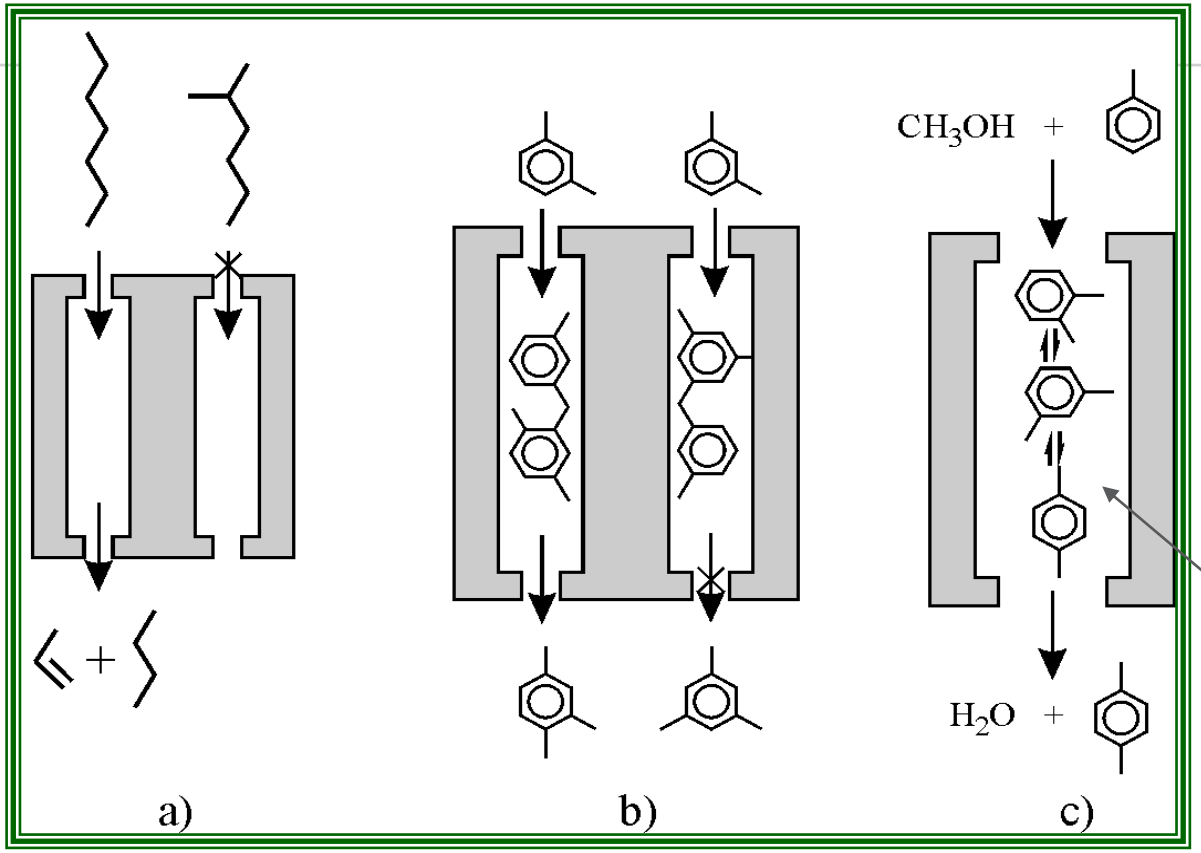
  $\Rightarrow$ utjecaj promjera pora na selektivnost II. tipa ovisi o ***redu reakcija:***

  - ako je željena reakcija prvog reda, a neželjena reakcija drugog reda $\Rightarrow$ smanjenje koncentracije reaktanta A usporit će neželjenu reakciju (odn. reakciju višeg reda);

  - kako je kod katalizatora s uskim porama smanjenje koncentracije znatnije to će brzina neželjene reakcije biti manja od brzine željene reakcije i katalizator s uskim porama će biti selektivniji od onoga sa širokim porama

Selektivnost katalizatora po obliku (engl. *shape-selectivity*)

zeoliti, mikroporozne tvari (molekularna sita, gline)



produkti konvertiraju u manje molekule

a) s obzirom na reaktant,

b) s obzirom na prijelazno stanje,

c) s obzirom na produkt

Utjecaj međufaznog prijenosa tvari na selektivnost

1. slučaj,
ireverzibilna uzastopna reakcija (III. tip selektivnosti)

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B(željeni\ produkt)} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C(neželjeni\ produkt)}$$

$$S_B = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 c_{As} - k_2 c_{Bs}}{k_2 c_{Bs}}$$

Koncentracije na površini katalizatora mogu se izraziti preko koncentracija u masi fluida:

$$(k_m a_m)_A (c_A - c_{As}) = k_1 c_{As}$$

$$c_{As} = \frac{(k_m a_m)_A \, c_A}{k_1 + (k_m a_m)_A}$$

III. tip selektivnosti

$$(k_m a_m)_B (c_{Bs} - c_B) = k_1 c_{As} - k_2 c_{Bs}$$

$$c_{Bs} = \frac{k_1 c_{As} + (k_m a_m)_B \, c_B}{k_2 + (k_m a_m)_B}$$

Supstitucijom vrijednosti za c_{As} u gornji izraz dobiva se:

$$c_{Bs} = \frac{k_1 \dfrac{(k_m a_m)_A \, c_A}{k_1 + (k_m a_m)_A} + (k_m a_m)_B \, c_B}{(k_m a_m)_B + k_2}$$

III. tip selektivnosti

Uvrštavanjem izraza za c_{As} i c_{Bs} u izraz za S_B dobiva se:

$$S_B = \frac{k_1 c_A}{k_2 c_B}\left[\frac{1+k_2/(k_m a_m)_B}{\left[k_1/(k_m a_m)_B\right](c_A/c_B)+\left[\frac{1}{(k_m a_m)_A}\right]\left[(k_m a_m)_A + k_1\right]}\right]-1 \quad *$$

U odsutnosti otpora međufaznom prijenosu tvari koncentracija na površini (c_s) jednaka je koncentraciji u masi fluida (c_b) za obje komponente (A i B), pa slijedi:

$$S_B = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 c_A - k_2 c_B}{k_2 c_B}$$

$$S_B = \frac{k_1 c_A}{k_2 c_B} - 1 \quad **$$

III. tip selektivnosti

- Član u zagradi u izrazu * manji je od 1 i zbog toga usporedba izraza * i ** ukazuje da je selektivnost smanjenja zbog otpora prijenosu tvari. Kada taj otpor postaje beznačajan, član u zagradi u izrazu * približava se 1 i postaje sukladan sa izrazom **.

- Prema tome, otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom smanjit će površinsku koncentraciju A ispod vrijednosti u masi fluida. To će smanjiti brzinu nastajanja B prvom reakcijom. Ponovno, uslijed otpora prijenosu tvari prilikom uklanjanja B s površine katalizatora, koncentracija tvari B će rasti blizu površine katalizatora i zbog toga će rezultirati povećanjem brzine nestajanja B u C prema drugoj reakciji. Dakle, nastajanje B je smanjeno, dok je nestajanje B povećano zbog otpora međufaznom prijenosu tvari. Kao rezultat toga, **selektivnost komponente B u odnosu na komponentu C će se smanjiti uslijed otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom za selektivnost III. tipa**

2. slučaj,

izotermna paralelna reakcija (II. tip selektivnosti)

$$A \xrightarrow{k_1} B$$ (željeni produkt)

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

$$S_B = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 c_{As}}{k_2 c_{As}} = \frac{k_1}{k_2}$$

selektivnost je nezavisna od koncentracije

$\Rightarrow$ **otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom ne utječe na selektivnost II. tipa**, tj. brzina će biti smanjena zbog otpora prijenosu tvari, ali će selektivnost ostati nepromijenjena.

3. slučaj

neovisne ireverzibilne reakcije (I. tip selektivnosti)

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$C \xrightarrow{k_2} D$$

$$S_B = \frac{r_B}{r_D} = \frac{k_1 c_{As}}{k_2 c_{Cs}} = \left[\frac{\frac{1}{(k_m a_m)_C} + \frac{1}{k_2}}{\frac{1}{(k_m a_m)_A} + \frac{1}{k_1}} \right] \frac{c_A}{c_C}$$

U odsutnosti otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom:

$$S_B' = \frac{k_1}{k_2} \frac{c_A}{c_C}$$

Utjecaj otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom na selektivnost dan je omjerom:

$$\frac{S_B}{S_B'} = \left[\frac{(k_m a_m)_C + k_2}{(k_m a_m)_A + k_1}\right]\frac{(k_m a_m)_A}{(k_m a_m)_C}$$

Odgovarajući koeficijenti prijenosa tvari su gotovo jednaki za većinu reakcijskih sustava, pa je moguće pojednostavljenje:

$$\frac{S_B}{S_B'} = \frac{(k_m a_m)_C + k_2}{(k_m a_m)_A + k_1}$$

$$\frac{S_B}{S_B'} = \frac{(k_m a_m)_C + k_2}{(k_m a_m)_A + k_1}$$

- selektivnost I. tipa će se smanjiti zbog otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom jedino ako je $k_1 > k_2$

- kod malog otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom neće biti utjecaja na selektivnost 1. tipa ako vrijedi:

  $k_m a_m >> k_2$ ili k_1, jer je tada: $S_B/S_B' = 1$