



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



9. SELEKTIVNOST KATALIZATORA

KATALIZA I KATALIZATORI

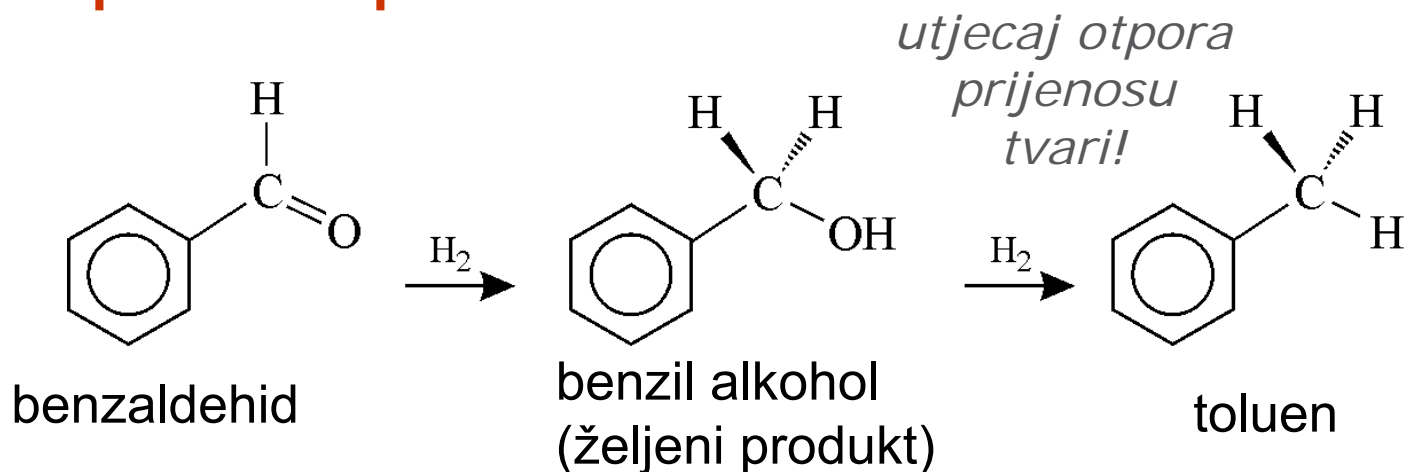


Selektivnost

$$S_A(\%) = \frac{\textit{broj molova \u017eeljenog produkta}}{\textit{ukupan broj molova svih produkata}} \cdot 100$$

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**



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

Reakcija	Preporučena strategija
$A \xrightarrow{k_1} B$ $C \xrightarrow{k_2} D$	<p>da se poveća iskorištenje na B reakciju provoditi pri visokoj temperaturi, ako je $E_{a1} > E_{a2}$, pri niskoj temperaturi ako je $E_{a2} > E_{a1}$</p>
$A \xrightarrow{k_1} B$ $A \xrightarrow{k_2} C$	<p>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</p>
$A \xrightarrow{k_1} B$ $\xrightarrow{k_2} C$	<p>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</p>

Tipovi selektivnosti

Prvi tip selektivnosti (termodinamska selektivnost)

- preferirana adsorpcija jednog reaktanta na at. centre



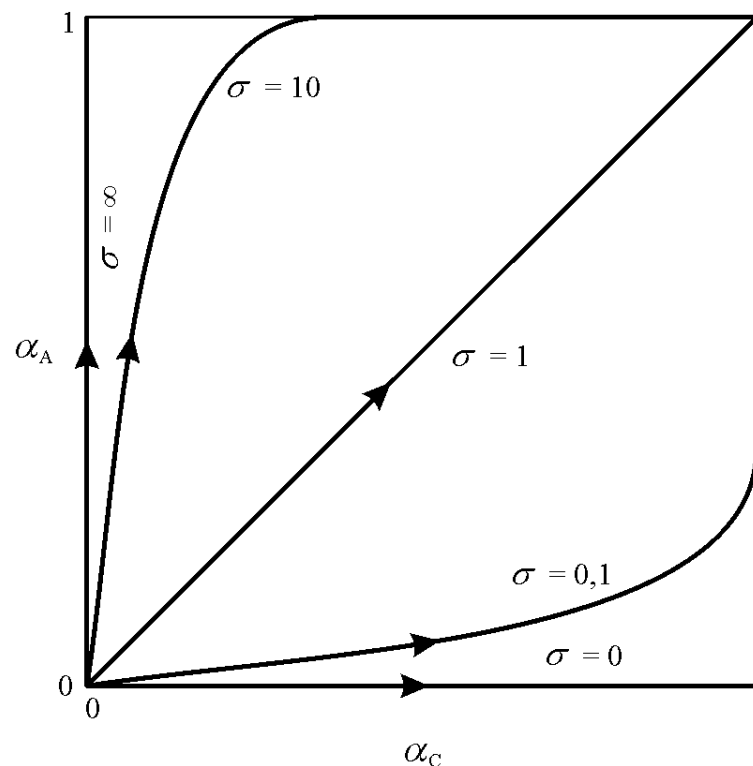
$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

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

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

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

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

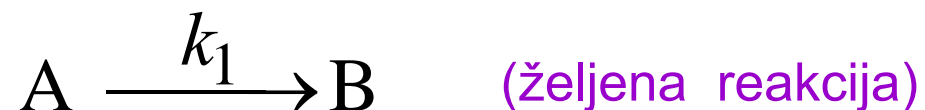


Međuviznost faktora selektivnosti i **udjela reaktanata A i C** (α_A, α_C) koji su tijekom vremena konvertirali u produkte B i D

Primjer za 1. tip selektivnosti:

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

Drugi tip selektivnosti (mehanistička selektivnost)



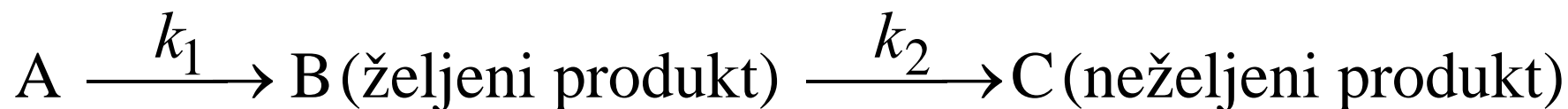
$$\alpha_B = \alpha_C \sigma$$

međuvodisnost

α_B, α_C i σ



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



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

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

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

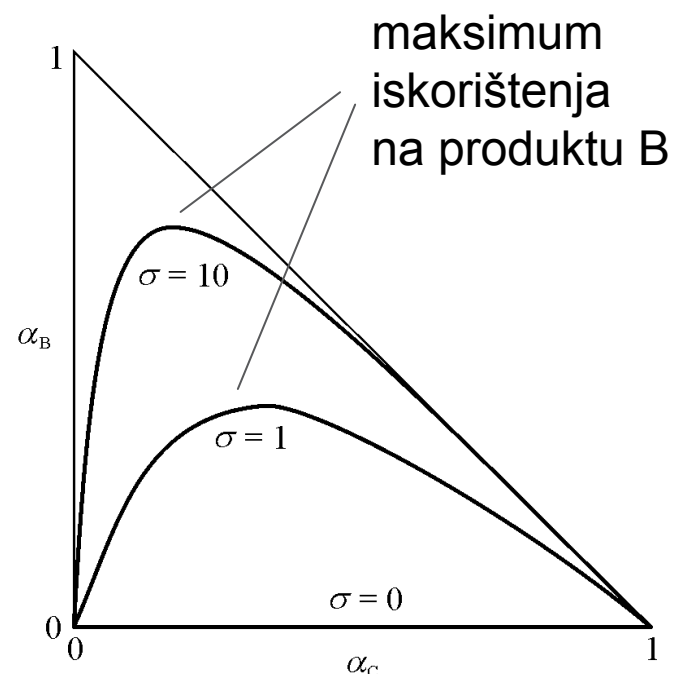
udio reaktanta
ekvival. traženom produktu

udio reaktanta
koji je reagirao

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

8

Selektivnost (0-1)



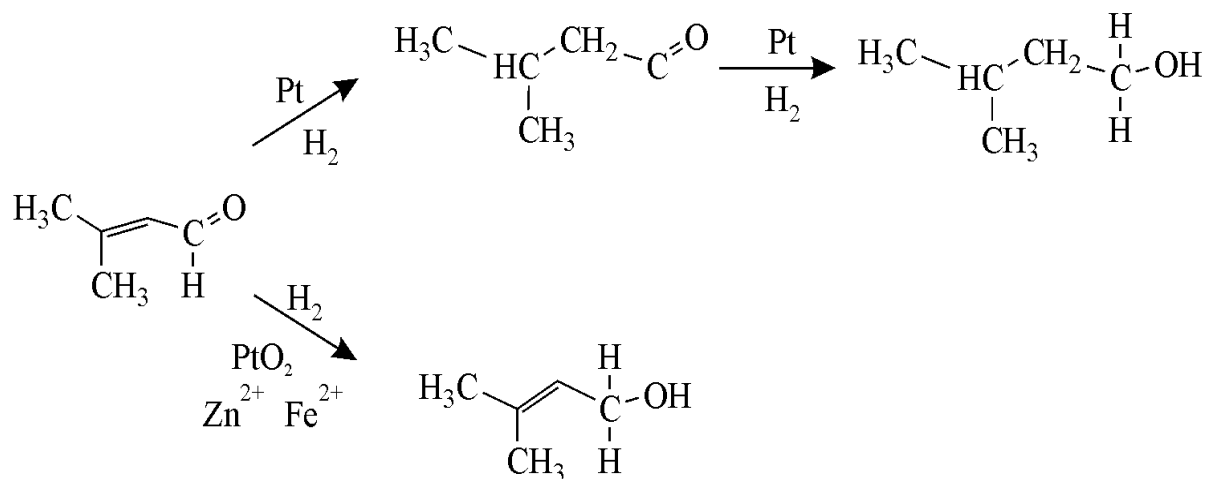
Međuviznost faktora selektivnosti i udjela produkta B i C koji su tijekom vremena nastali



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 Fe²⁺** koji olakšavaju hidriranje karbonilne grupe i **iona Zn²⁺** koji sprječavaju hidriranje dvostruke veze (-C=C-) rezultira konvertiranjem aldehida do željenoga nezasićenog alkohola



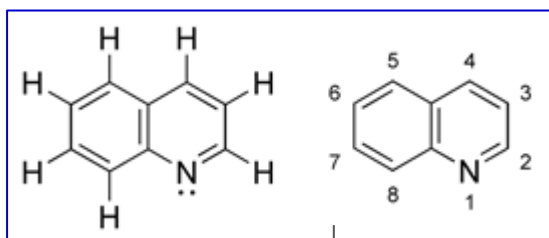
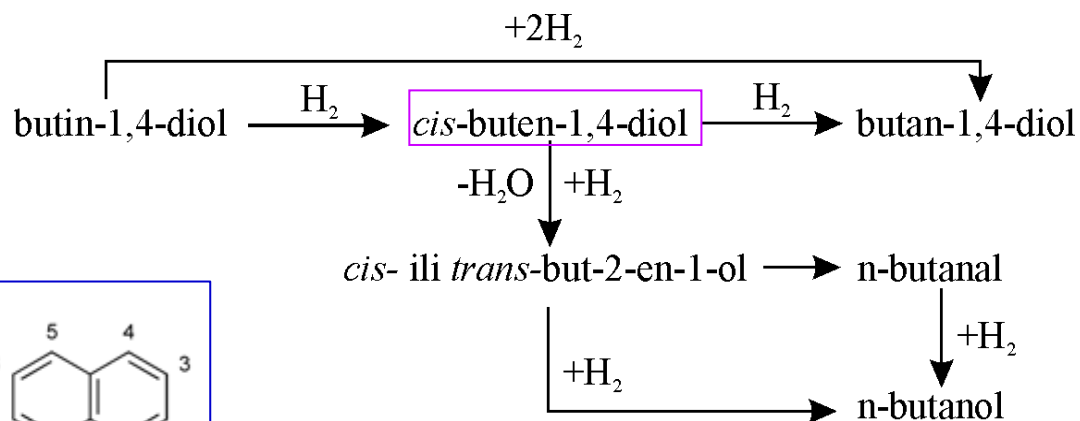
Aktivatori selektivnosti

Dodavanjem vodene pare pri dehidriranju

metanola u metanal \Rightarrow 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

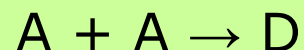
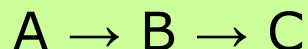
Hidriranje butin-1,4-diola na Pd/TiO₂ katalizatoru



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



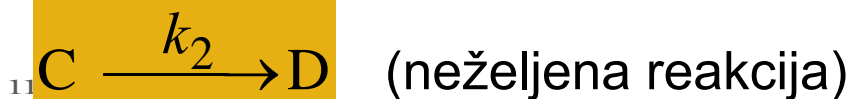
van der Vusov tip reakcije

- 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



Selektivnost veća u katalizatoru širokih pora



- 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 ($A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$)

⇒ karakter pora ne utječe na selektivnost ako su reakcije istog reda

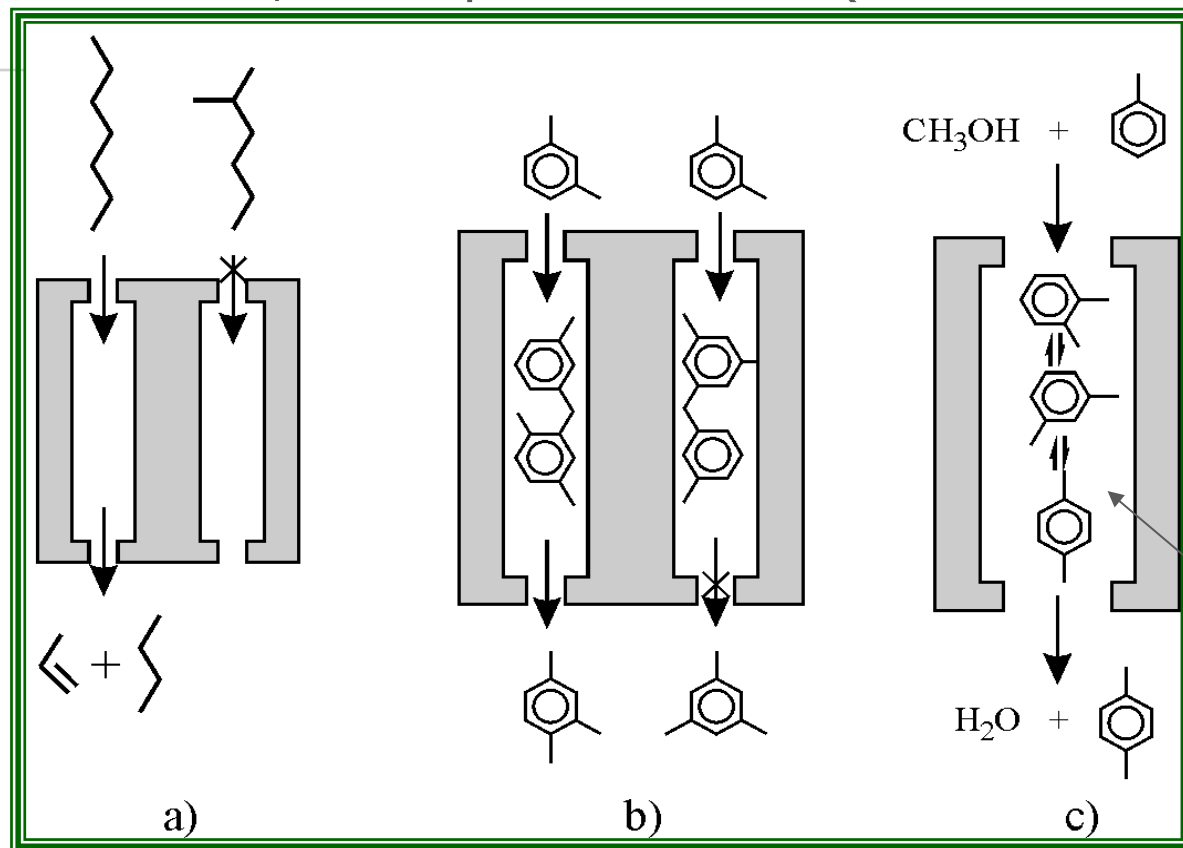
⇒ utjecaj promjera pora na selektivnost II. tipa ovisi o **redu reakcija:**

- ako je željena reakcija prvog reda, a neželjena reakcija drugog reda ⇒ 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)



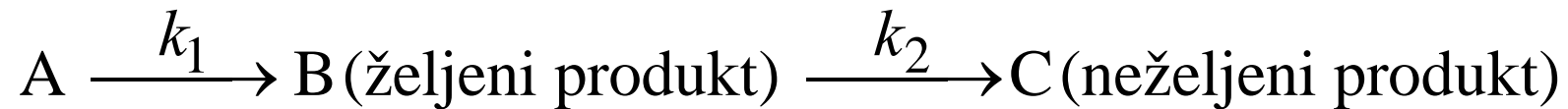
produkti konvertiraju u manje molekule

a) s obzirom na reaktant,

b) s obzirom na prijelazno stanje,

c) s obzirom na produkt

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



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

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

$$(k_m a_m)_B (c_{B_S} - c_B) = k_1 c_{A_S} - k_2 c_{B_S}$$

$$c_{B_S} = \frac{k_1 c_{A_S} + (k_m a_m)_B c_B}{k_2 + (k_m a_m)_B}$$

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

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

III. tip selektivnosti

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

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

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

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

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



FKIT MCMXIX

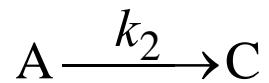


III. tip selektivnosti

- Član u zagradi u izrazu * manji je od 1 i zbog toga usporedbom izraza * i ** ukazuje da je selektivnost smanjena 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)

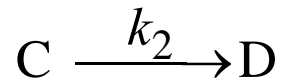
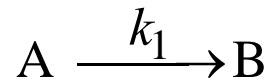


$$S_B = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 c_{A_s}}{k_2 c_{A_s}} = \frac{k_1}{k_2}$$

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)



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

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:

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