



Katalizatori u čvrstom agregacijskom stanju – kristalne i amorfne krutine

Sara Marijan

KEMIJSKI SEMINAR I

Izrađeno prema radu:

K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, and I. E. Wachs, *ACS Catal.* **1** (2011) 54–66.

Kemijski odsjek

Prirodoslovno-matematički fakultet

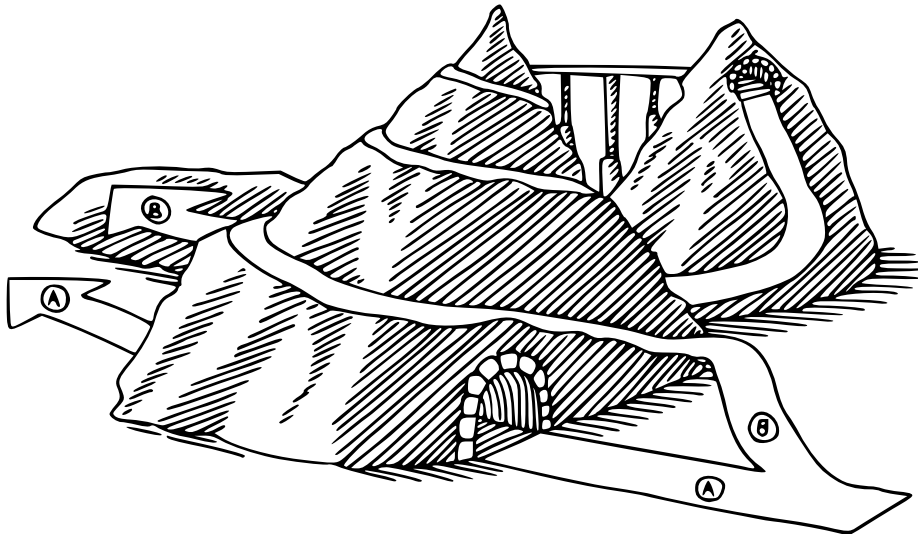
Sveučilište u Zagrebu

25. svibnja 2022.



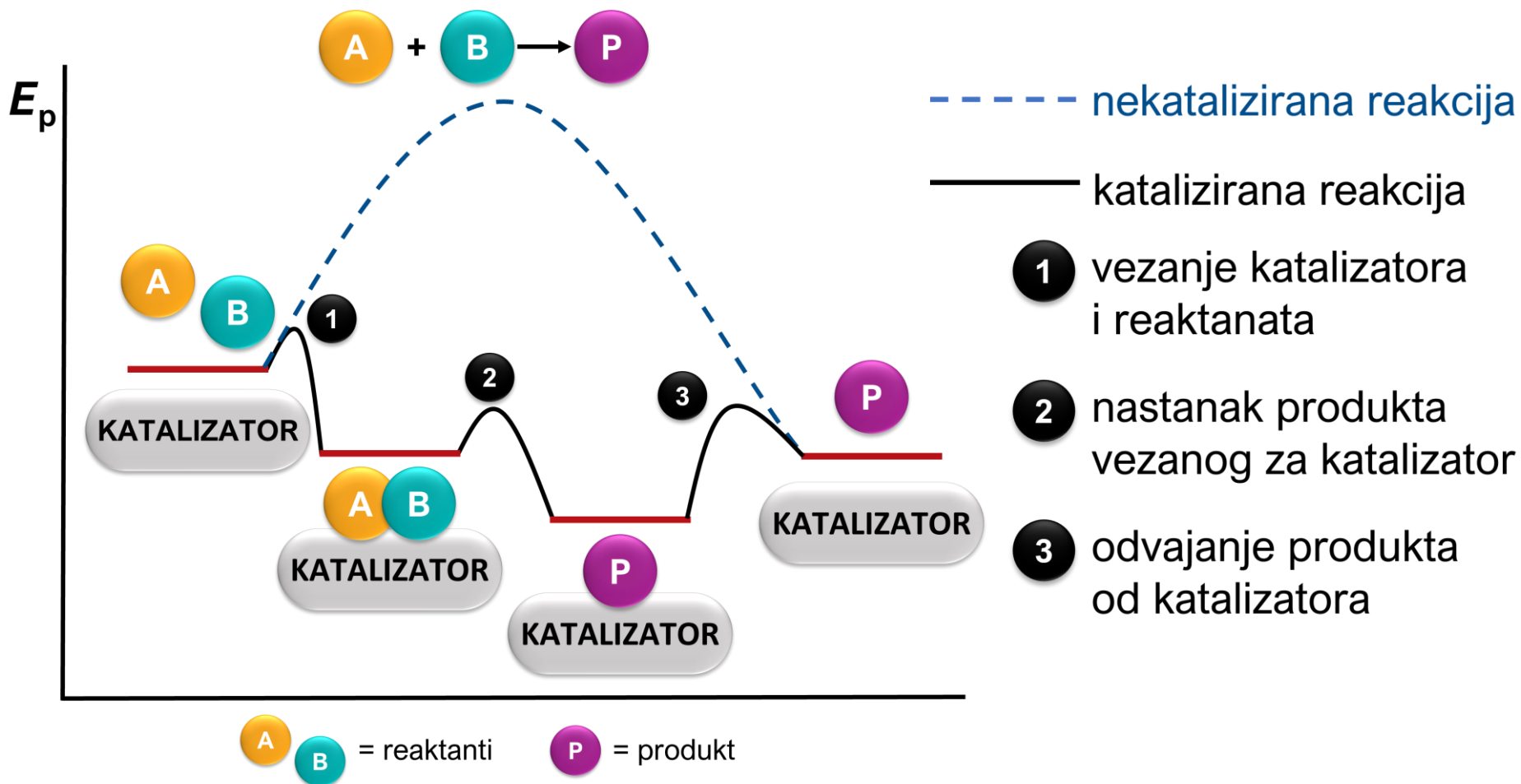
Što su katalizatori?

- tvari koje ubrzavaju kemijske reakcije pri čemu se sami kemijski ne mijenjaju



- uz dodatak katalizatora, kemijska reakcija se zbiva alternativnim putem koji je energetski povoljniji

Nekatalizirana katalizirana reakcija



Slika prilagođena prema predavanjima iz kolegija *Kompleksni spojevi prijelaznih metala u katalizi*

Podjela katalitičkih reakcija

**HOMOGENA
KATALIZA**

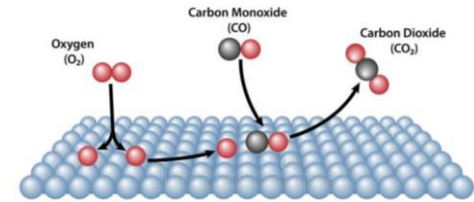
Reaktanti i
katalizator u
ISTOM
agregacijskom
stanju

**HETEROGENA
KATALIZA**

Reaktanti i
katalizator u
RAZLIČITOM
agregacijskom
stanju

Heterogena kataliza

- katalitička reakcija se događa na aktivnim mjestima na površini čvrste tvari
- podjela heterogenih katalizatora



SASTAV

jednokomponentni

višekomponentni

MJESTO REAKCIJE

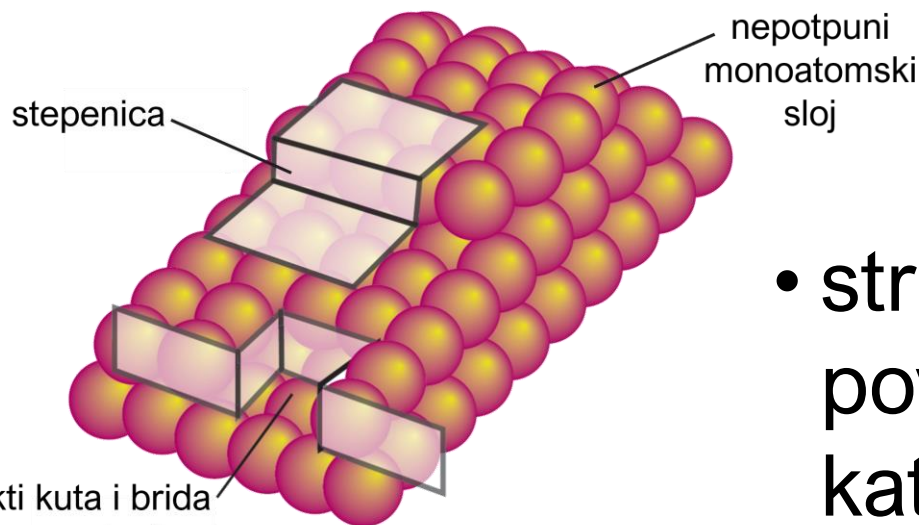
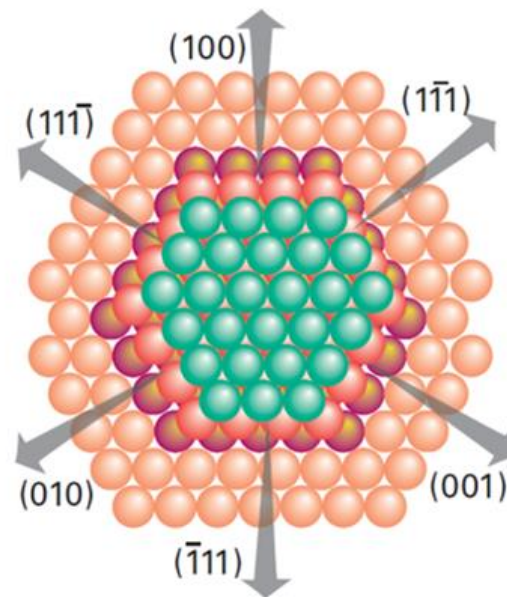
na površini malih aktivnih čestica

u šupljinama i kanalima poroznih krutina

Jedinični kristal metala kao modelni sustav za proučavanje katalitičke reakcije



- različite kristalne plohe mogu posjedovati različitu katalitičku aktivnost



- strukturni defekti na površini predstavljaju katalitički aktivna mjesta

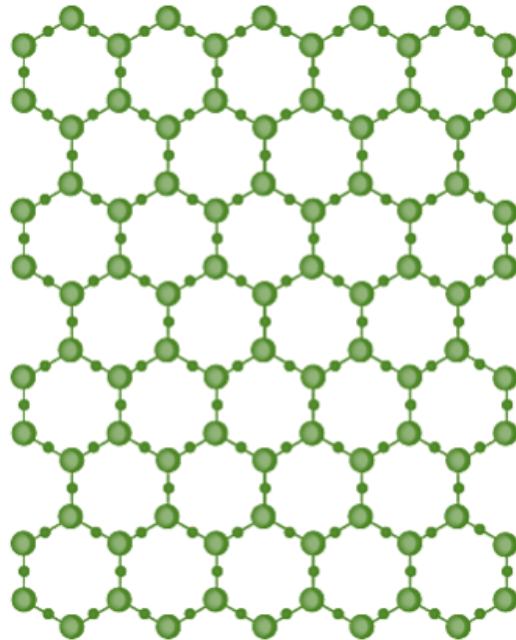
defekti kuta i brida nastali na mjestima gdje manjka jedan ili više atoma metala

Amorfne krutine kao komponente heterogenih katalizatora

kristalno



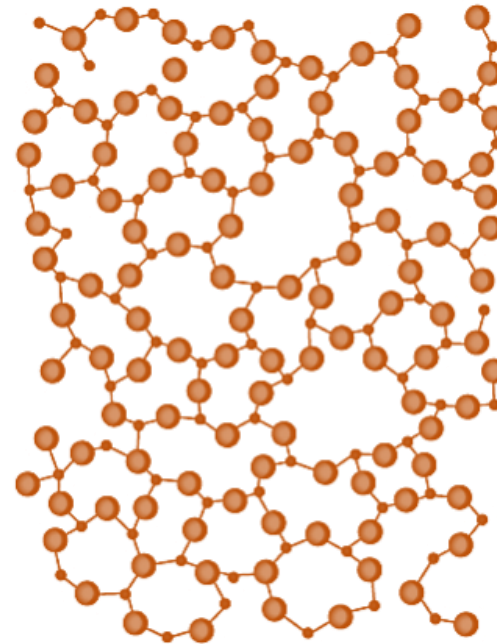
uređenost
dugog
dosega



amorfno



uređenost
kratkog
dosega



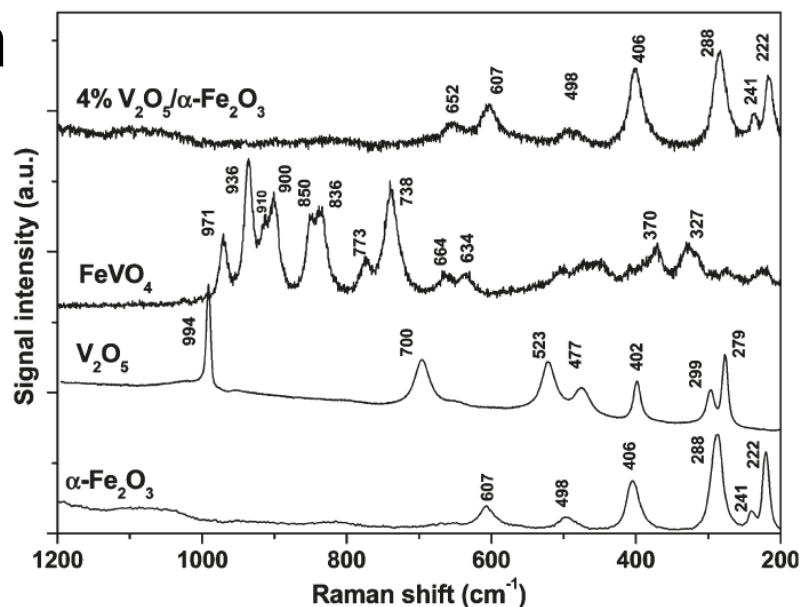
- amorfne krutine često pokazuju bolje katalitičke performanse u usporedbi s kristalnim analogima
- nedostatak metoda za karakterizaciju amorfni krutina otežava razumijevanje njihovih katalitičkih svojstava

Mješoviti oksidi metala u ulozi heterogenih katalizatora

- molibdati, vanadati, spineli, perovskiti
- reakcije selektivne katalitičke oksidacije
 - pr. selektivna oksidacija metanola u formaldehid
- Routray i sur. odabrali su FeVO_4 kao model dvokomponentnog *bulk* mješovitog oksida u ulozi heterogenog katalizatora za reakciju oksidacije metanola u formaldehid

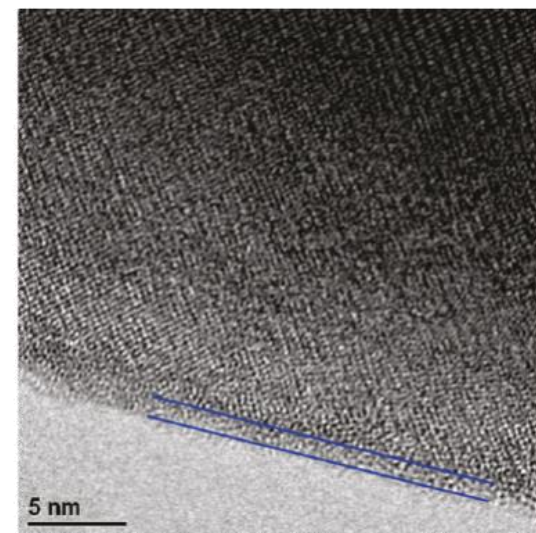
Bulk FeVO₄ kao katalizator za selektivnu oksidaciju metanola u formaldehid

- usporedba α -Fe₂O₃, V₂O₅, FeVO₄ i V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču
- Ramanovom spektroskopijom potvrđene su kristalne faze prisutne u priređenim katalizatorima
- prisutnost V₂O₅ u katalizatoru V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču dodatno potvrđena IR spektroskopijom



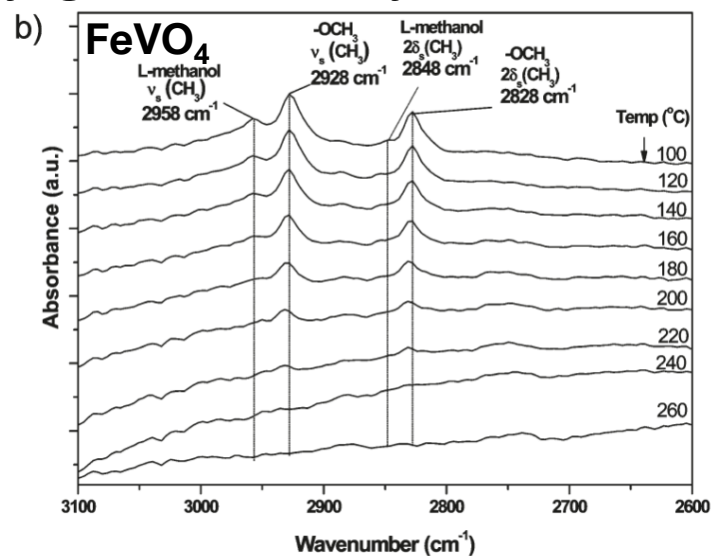
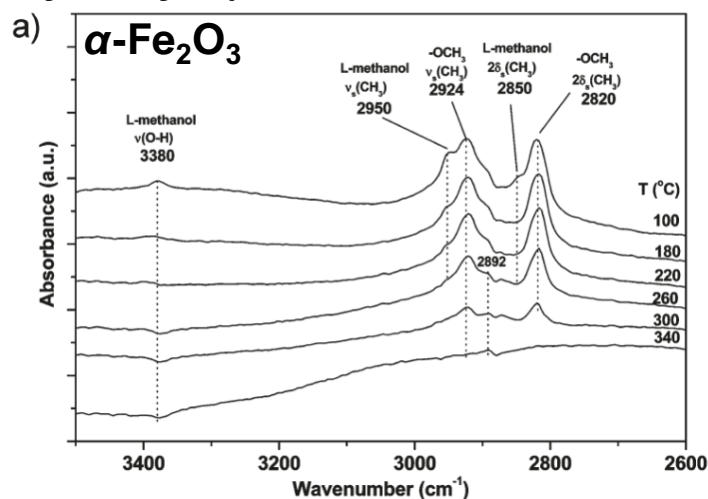
Bulk FeVO₄ kao katalizator za selektivnu oksidaciju metanola u formaldehid

- pomoću transmisijske elektronske mikroskopije ultravisoke rezolucije na površini *bulk* FeVO₄ katalizatora potvrđen je amorfni sloj bogat kemijskim vrstama VO_x
- Prisutnost takvog amornog sloja bogatog vrstama VO_x potvrđena je i kod katalizatora V₂O₅ na α-Fe₂O₃ nosaču energijski disperzivnom rendgenskom spektrometrijom



Bulk FeVO₄ kao katalizator za selektivnu oksidaciju metanola u formaldehid

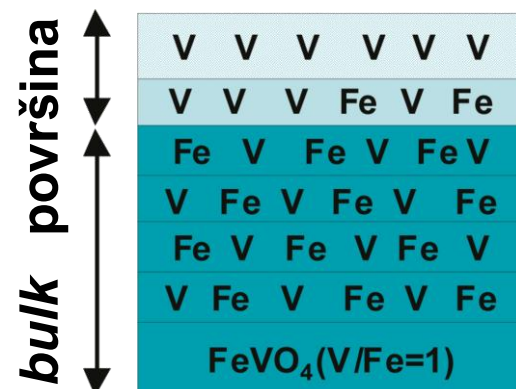
- *in situ* IR spektroskopijom četiriju uzoraka, α -Fe₂O₃, V₂O₅, FeVO₄ i V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču, na koje je prethodno kemisorbiran metanol, potvrđeno je da metanol ostvaruje vezu upravo s vanadijem izloženim na površini katalizatora
- dodatno potvrđeno da *bulk* FeVO₄ i V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču zaista posjeduju površinski amorfni sloj kojeg čine vanadijeve vrste VO_x



Bulk FeVO₄ kao katalizator za selektivnu oksidaciju metanola u formaldehid

katalizator	specifična površina (m ² g ⁻¹)	broj katalitički aktivnih mjesta (μmol m ⁻²)	selektivnost prema HCHO (%)	TOF (s ⁻¹)
α-Fe ₂ O ₃	23	7,8	0	0,07
V ₂ O ₅	4	0,7	87	0,08
FeVO ₄	8	3,1	83	0,16
V ₂ O ₅ na α-Fe ₂ O ₃ nosaču	23	3,8	78	0,10

- amorfni sloj bogat vanadijevim vrstama koji se nalazi na površini *bulk* FeVO₄ katalizatora ključan je za katalizu selektivne oksidacije MeOH u HCHO



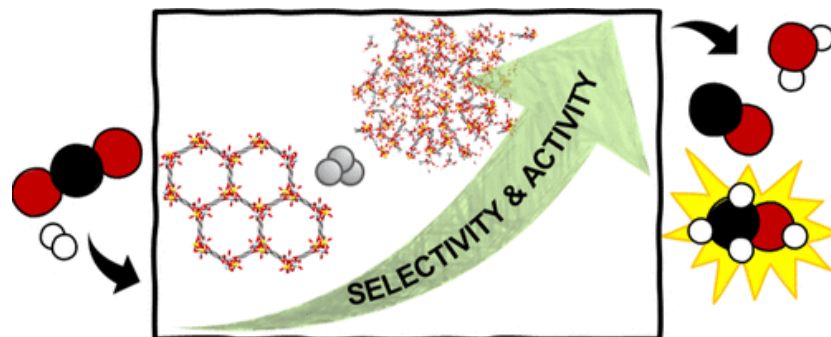
Metallo-organske mreže u ulozi heterogenih katalizatora

- velika specifična površina i poroznost
- mogućnost ugađanja kemijskih i fizikalnih svojstava ciljanim odabirom metalnih centara i organskih liganada koji ih premošćuju
- amorfni MOF-ovi privlače sve veću pažnju zbog poboljšanih svojstava u odnosu na kristalne analoge
- Užarević grupa jedna je od brojnih grupa znanstvenika u svijetu koje pomiču granice u području sinteze i primjene MOF-ova



Bimetalni Cu–Zn MOF-74 kao katalizator za selektivnu redukciju CO₂ u metanol

katalizator	E_a (kJ mol ⁻¹)	r (200 °C) (μmol m ⁻²)
a-ZnCu-MOF-74	78,6	$1,6 \times 10^{-3}$
c-ZnCu-MOF-74	69,2	$2,2 \times 10^{-4}$
c-Cu-MOF-74	69,1	$5,0 \times 10^{-5}$
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	62,8	$7,4 \times 10^{-3}$



- amorfní a-ZnCu-MOF-74 pokazuje bolja katalitička svojstva od kristalnog analoga
- selektivnost prema MeOH raste u nizu:
c-Cu-MOF-74 < c-ZnCu-MOF-74 < a-ZnCu-MOF-74 < CuZnAl



Zaključak

- katalizatori u čvrstom agregacijskom stanju imaju ključnu ulogu u velikom broju industrijskih procesa na globalnoj razini
- za razumijevanje fundamentalnih procesa na kojima počiva fenomen heterogene katalize potreban je razvoj sofisticiranijih metoda
- amorfne krutine u ulozi heterogenih katalizatora privlače sve veću pažnju zbog poboljšanih katalitičkih svojstava

Od ♥ hvala!

