



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Sara Marijan

Studentica 1. godine Poslijediplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

KATALIZATORI U ČVRSTOM AGREGACIJSKOM STANJU – KRISTALNE I AMORFNE KRUTINE

KEMIJSKI SEMINAR I

prema radu

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

Poslijediplomski sveučilišni studij KEMIJA, smjer: Anorganska i strukturna kemija

Zagreb, 2022.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Katalitičke reakcije	2
2.2. Katalitički parametri	4
2.3. Podjela katalitičkih reakcija	5
2.4. Heterogena kataliza	6
2.5. Jedinični kristal metala kao modelni sustav za proučavanje katalitičke reakcije	7
2.6. Amorfne krutine kao komponente heterogenih katalizatora.....	9
2.7. Mješoviti oksidi metala u ulozi heterogenih katalizatora.....	10
2.7.1. Priroda katalitički aktivnih mesta u željezovom vanadatnom katalizatoru	10
§ 3. ZAKLJUČAK	XVI
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XVII

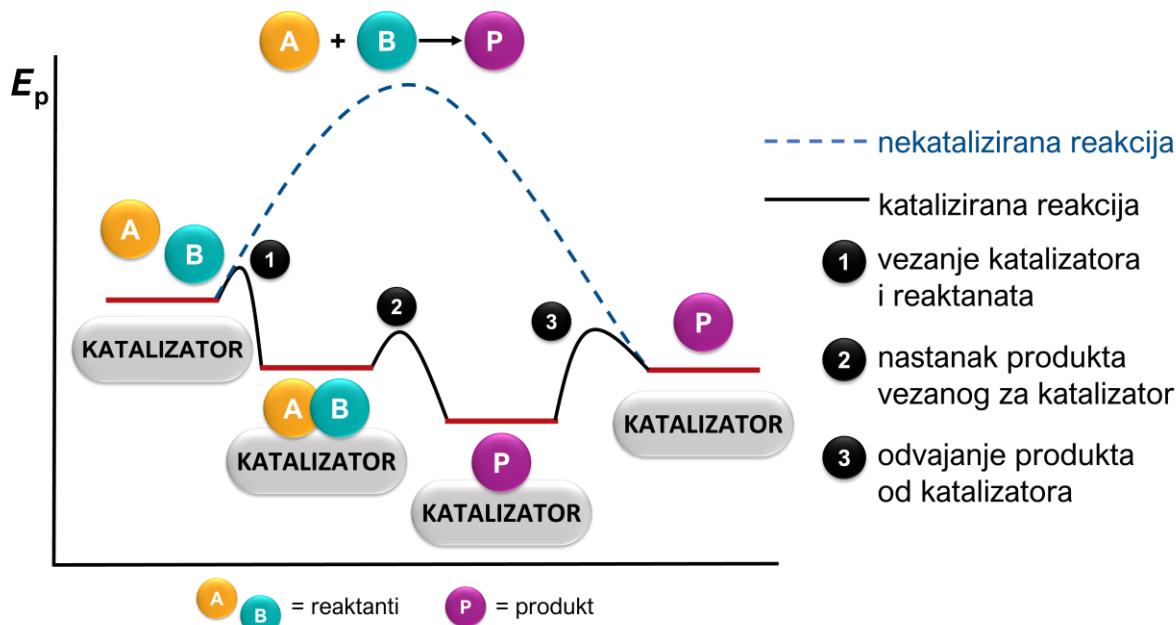
§ 1. UVOD

U novije vrijeme javlja se sve veća potreba za bržim, sigurnijim, jeftinijim i ekološki prihvatljivijim procesima u kemijskoj industriji, a ključnu ulogu u njihovom razvoju imaju katalizatori, tvari koje ubrzavaju kemijske reakcije. Upotreba katalizatora omogućuje bolju kontrolu procesa maksimizirajući pritom nastajanje željenog produkta pri nižim temperaturama i tlakovima, posljedično smanjujući utrošak energije i stvaranje otpada. U industrijskim procesima od najveće je važnosti heterogena kataliza gdje je katalizator najčešće tvar u čvrstom agregacijskom stanju koja katalizira reakciju koja se događa u plinovitom ili tekućem agregacijskom stanju. Katalizatori u čvrstom agregacijskom stanju mogu sadržavati jednu ili više različitih komponenti te one obuhvaćaju širok spektar kemijskih vrsta koje mogu biti u amorfnom ili kristalnom stanju. Posljednjih se godina sve veća pažnje pridaje amorfnim materijalima u ulozi heterogenih katalizatora jer pokazuju poboljšane katalitičke performanse poput aktivnosti, selektivnosti i produktivnosti u usporedbi s njihovim kristalnim analogima. No nedostatak metoda za karakterizaciju amorfnih materijala otežava razumijevanje njihovih katalitičkih svojstava te će se tek s razvojem sofisticiranijih eksperimentalnih i računalnih metoda stići uvid u odnos između strukture i reaktivnosti što će omogućiti ciljani dizajn i sintezu katalizatora s poboljšanim svojstvima.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Katalitičke reakcije

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijske reakcije pri čemu se sami kemijski ne mijenjaju, a reakcije koje se zbivaju u prisustvu katalizatora nazivaju se katalitičkim reakcijama. U odnosu na nekataliziranu reakciju, katalizirana reakcija je brža jer katalizator omogućuje energetski povoljniji reakcijski mehanizam. Djelovanje katalizatora pojednostavljeni se može opisati nastajanjem nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa) između katalizatora i reaktanata (još zvanih supstratima), koji dalje reagiraju dajući konačni produkt, nakon čega se katalizator oslobađa i kreće u novi krug (engl. *run*). Katalizator pritom utječe na kinetiku kemijske reakcije snižavajući energiju aktivacije, dok je ukupna promjena energije jednaka za kataliziranu i nekataliziranu reakciju, odnosno dodatak katalizatora ne utječe na termodinamiku kemijske reakcije. Premda je takav alternativni put katalitičke reakcije često znatno složeniji od mehanizma nekatalizirane reakcije, on se pojednostavljeni može opisati kroz tri temeljna koraka: vezanje katalizatora i reaktanata, nastanak produkta vezanog za katalizator i odvajanje produkta od katalizatora koji je potom spreman za sljedeći krug. Na slici 1 shematski je prikazan dijagram potencijalne energije s reakcijskim profilima nekatalizirane i katalizirane reakcije.

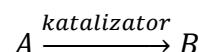


Slika 1. Shematski prikaz dijagrama potencijalne energije s reakcijskim profilima nekatalizirane i katalizirane reakcije. Slika je prilagođena prema predavanjima iz kolegija *Kompleksni spojevi prijelaznih metala u katalizi* doc. dr. sc. Jane Pisk.

Da bi katalizator uspješno katalizirao kemijsku reakciju, Sabatierovo načelo nalaže da veza koja se ostvaruje između katalizatora i reaktanata odnosno katalizatora i produkta ne smije biti niti prejaka niti preslabu, već treba biti optimalna. Stoga je prilikom odabira katalizatora za pojedinu kemijsku reakciju potrebno pronaći povoljnju kombinaciju katalizatora i reaktanata čija je veza dovoljno jaka da se reakcija dogodi, no ne i preslabu jer bi slabo vezanje reaktanata s katalizatorom onemogućilo odvijanje reakcije. Također, veza između katalizatora i produkta mora biti dovoljno slaba kako bi se produkt uspješno odvojio od katalizatora. U suprotnom, prejaka veza između katalizatora i produkta spriječila bi odvajanje produkta od katalizatora pritom gušeći katalizator, tj. onemogućavajući njegovu regeneraciju i daljnje sudjelovanje u novom krugu katalitičke reakcije. Da bi neka tvar bila dobar i uspješan katalizator za određenu kemijsku reakciju, ona mora biti izuzetno aktivna te u što kraćem vremenu pretvoriti istraživani supstrat u željeni produkt, pri čemu selektivnost prema željenom produktu mora biti izrazito visoka. Također, poželjno je da je katalitički proces kontinuiran te da se odabrani katalizator čim manje troši katalizirajući reakciju uz čim veći broj pretvorbi, a u konačnici regenerira za ponovnu uporabu.¹

2.2. Katalitički parametri

Za opisivanje učinkovitosti katalitičke reakcije, koriste se sljedeći katalitički parametri: pretvorba (engl. conversion, CON_A), selektivnost (engl. selectivity, SEL_B), broj pretvorbe (engl. *turn over number*, TON) i učestalost pretvorbe (engl. *turn over frequency*, TOF). Promatrujući katalitičku reakciju u kojoj je **A** supstrat, a **B** je konačni produkt:



pretvorba (1) se definira kao omjer množine supstrata koji je reagirao u promatranom vremenskom intervalu, n_A (reagiralo), i njegove početne množine, $n_A(0)$:

$$CON_A = \frac{n_A(\text{reagiralo})}{n_A(0)} \times 100 \% = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_A(0)} \times 100 \% \quad (1)$$

Selektivnost (2) se definira kao omjer množine željenog produkta nastalog u promatranom vremenskom intervalu, n_B (t), i množine supstrata koji je reagirao u danom vremenskom intervalu, n_A (reagiralo):

$$SEL_B = \frac{n_B(t)}{n_A(\text{reagiralo})} \times 100 \% = \frac{n_B(t)}{n_A(0) - n_A(t)} \times 100 \% \quad (2)$$

Broj pretvorbe (3) predstavlja broj katalitičkih krugova koje katalizator može odraditi, odnosno broj molekula supstrata koje jedna molekula katalizatora može pretvoriti, a jednak je omjeru množine supstrata koji je reagirao u danom vremenskom intervalu, n_A (reagiralo), i množine katalizatora, $n_{\text{katalizator}}$:

$$TON = \frac{n_A(\text{reagiralo})}{n_{\text{katalizator}}} = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_{\text{katalizator}}} \quad (3)$$

Naime, kako bi katalizator bio ekonomski isplativ, on mora postići čim veći broj pretvorbi. Nadalje, učestalost pretvorbe (4) opisuje aktivnost katalizatora u točno određenom vremenskom intervalu te se definira kao omjer množine supstrata koji je reagirao u promatranom

vremenskom intervalu, n_A (reagiralo u Δt), i množine katalizatora, $n_{katalizator}$, te sve podijeljeno s vremenskim intervalom, Δt :

$$TOF = \frac{n_A(\text{reagiralo u } \Delta t)}{n_{katalizator}} \times \frac{1}{\Delta t} \quad (4)$$

Veliku učestalost pretvorbe ima izrazito aktivan katalizator koji već pri malim koncentracijama uzrokuje brzu reakciju.¹

2.3. Podjela katalitičkih reakcija

Katalitičke reakcije općenito se dijele na homogene i heterogene prema odnosu agregacijskih stanja reaktanata, produkata i katalizatora. Homogena kataliza podrazumijeva katalitičke reakcije u kojima su reaktanti, produkti i katalizator u istom agregacijskom stanju, najčešće plinovitom ili tekućem. U većini homogenih katalitičkih reakcija, kao katalizatori se koriste organometalni spojevi i koordinacijski spojevi, a homogeni katalizatori tada se nazivaju još i molekulskim katalizatorima. U heterogenim katalitičkim reakcijama, katalizator je prisutan u drugačijem agregacijskom stanju u odnosu na reaktante i produkte. Heterogeni katalizator je obično krutina koja katalizira reakciju koja se događa u plinovitom ili tekućem agregacijskom stanju. Skupina heterogenih katalizatora obuhvaća širok spektar kemijskih vrsta, a među važnijim predstavnicima heterogenih katalizatora nalaze se metali, oksidi i sulfidi metala te zeoliti, a u novije doba sve veća pozornost se pridaje metaloorganskim mrežama (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) te staklu i staklo-keramici kao novim naprednim katalitičkim materijalima. U usporedbi s homogenim katalizatorima, heterogeni katalizatori su znatno robustniji i termički stabilniji te mogu podnijeti oštire reakcijske uvjete poput visokih temperatura i tlakova kojima se odlikuje većina industrijski važnih procesa. Budući da povišena temperatura pogoduje većoj pretvorbi reaktanata u produkte uz kraće reakcijsko vrijeme, heterogena kataliza predstavlja učinkovitiji i ekonomski isplativiji proces od homogene katalize. Osim toga, upotrebom heterogenih katalizatora, izbjegava se korak razdvajanja produkata od katalizatora što čini cjelokupni proces efikasnijim i ekološki prihvatljivijim. Stoga ne iznenađuje da heterogena kataliza ima ključnu ulogu u više od 80 % industrijskih procesa za proizvodnju kemikalija na globalnoj razini.^{1,2}

2.4. Heterogena kataliza

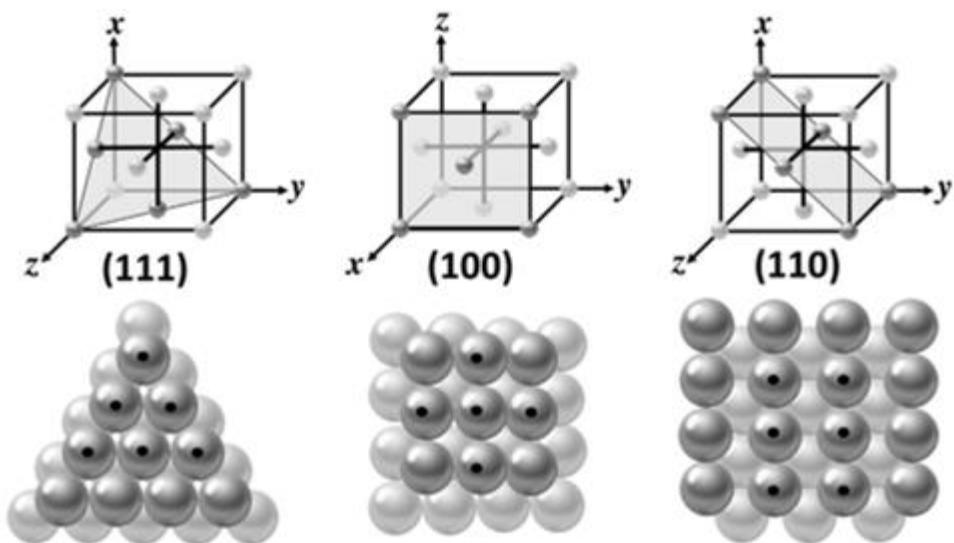
U heterogenoj katalizi, katalitička reakcija se događa na aktivnim mjestima na površini čvrste tvari. Stoga je poželjno da heterogeni katalizator posjeduje čim veću specifičnu površinu. S obzirom na sastav, heterogeni katalizatori se dijele na jednokomponentne i višekomponentne. Jednokomponentni heterogeni katalizatori ujednačenog su sastava te se katalitička reakcija može događati na malim aktivnim česticama velike specifične površine kao što je slučaj u tzv. skeletnog niklovog katalizatora (engl. *Raney nickel*). Osim na površini malih čestica, katalitičke reakcije mogu se zbivati u šupljinama i kanalima poroznih krutina velike unutarnje specifične površine kakvu posjeduje zeolit ZSM-5. Ipak, mnogo se češće koriste višekomponentni heterogeni katalizatori koji se sastoje od katalitički aktivne komponente te jedne ili više katalitički neaktivnih tvari poput nosača i promotora koji doprinose aktivnosti, stabilnosti i selektivnosti osnovne katalitičke komponente katalizatora. Nosači obično čine oko 99 % ukupne mase katalizatora, a karakterizira ih velika površina na koju se katalitički aktivna komponenta nanosi u vrlo tankom sloju pri čemu dolazi do fizikalne adsorpcije. Nosači posjeduju poželjna mehanička svojstva te služe poboljšanju fizikalnih svojstava katalizatora, a najčešće korišteni nosači su Al_2O_3 , SiO_2 i C, no mogu se koristiti i MgO , TiO_2 , ZrO_2 , zeoliti i dr.¹

Heterogena kataliza veoma je složen proces, a razumijevanje mehanizama kojima se ona zbiva otežano je zbog mnoštva delikatnih elementarnih koraka koje je često nemoguće istražiti kao izolirane procese. Upravo zbog poteškoća u eksperimentalnom pristupu izučavanja njihovih mehanizama, katalitički procesi rijetko se istražuju do najsitnijih detalja.¹ Za istraživanje mehanizama heterogenih katalitičkih reakcija najčešće se koriste metode kao što su: infracrvena spektroskopska analiza, Ramanova spektroskopija, rendgenska apsorpcijska spektroskopija i spektroskopija nuklearnom magnetskom rezonancijom, a posljednjih se godina značajno poboljšavaju i računalne metode. Nadalje, uvid u kemijske vrste prisutne na površini heterogenog katalizatora moguće je dobiti metodama poput pretražne tunelirajuće mikroskopije i niskoenergijske elektronske difrakcije, dok se za praćenje dinamike katalitičkih reakcija na površini heterogenih katalizatora u novije doba koristi pretražna elektronska mikroskopija u uvjetima okoliša. Naime, do nedavna je karakterizacija heterogenih katalizatora provođena isključivo *ex situ* metodologijom čime je onemogućen uvid u njihovo ponašanje pri stvarnim reakcijskim uvjetima poput visoke temperature i visokog tlaka. *In situ/operando* karakterizacija

heterogenih katalizatora pri takvim oštrijim reakcijskim uvjetima predstavlja jedan od najvećih izazova u razvoju heterogene katalize, te će se tek s razvojem sofisticiranih eksperimentalnih i računalnih metoda steći uvid u odnos između strukture i reaktivnosti što će omogućiti ciljani dizajn i sintezu katalizatora s poboljšanim svojstvima.^{1–4}

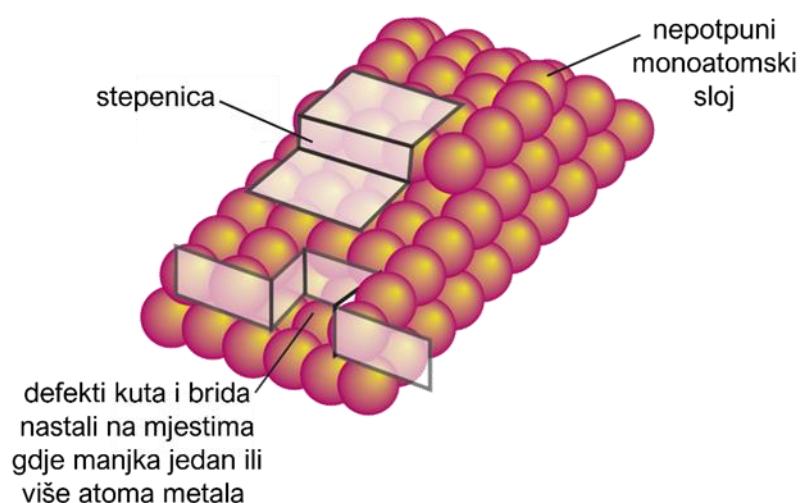
2.5. Jedinični kristal metala kao modelni sustav za proučavanje katalitičke reakcije

Razumijevanju fundamentalnih procesa na kojima počiva fenomen heterogene katalize, ponajprije je doprinijelo istraživanje jediničnih kristala metala kao jednostavnijih predstavnika heterogenih katalizatora. Naime, na proces heterogene katalize utječe izrazito velik broj parametara te pojedine katalitičke reakcije zahtijevaju različite uvjete da bi se postigla željena katalitička aktivnost te da bi se reakcija usmjerila ka nastajanju želenog produkta. Katalitička aktivnost različitih reakcija tada ovisi o sastavu, veličini i raspodjeli aktivnih čestica te o prirodi katalizatora. Kontrolom veličine katalitički aktivnih čestica metala moguće je utjecati na izloženost različitih kristalnih ploha na površini. Budući da se pojedine kristalne plohe odlikuju različitom katalitičkom aktivnošću, izloženost određenih kristalnih ploha na površini može usmjeriti katalitičku reakciju u želenom smjeru. Na slici 2 prikazane su moguće plohe izložene na površini jediničnog kristala platine koja kristalizira u kubičnom sustavu.⁵



Slika 2. Prikaz mogućih kristalnih ploha izloženih na površini jediničnog kristala platine koja kristalizira u kubičnom sustavu u plošno centriranoj kubičnoj slagalini.⁵

Premda je za djelovanje jediničnih kristala metala kao heterogenih katalizatora ključna izuzetno glatka površina (engl. *mirror-like surface*) bez udubljenja i pora kako bi se katalitička reakcija događala isključivo na površini, brojna istraživanja pokazala su da specifičnu katalitičku aktivnost posjeduju upravo strukturni defekti koji se javljaju na površini metala. Neki od strukturnih defekata koji su zaslužni za katalitičku aktivnost su nepotpuni monoatomski slojevi (engl. *terraces*) koji mogu tvoriti strukture nalik stepenicama (engl. *steps*) na kojima se dodatno mogu javiti defekti kuta (engl. *kinks*) i brida (engl. *ledge*) i dr. Slika 3 shematski prikazuje strukturne defekte koji se javljaju na površini jediničnih kristala metala.



Slika 3. Shematski prikaz strukturnih defekata koji se javljaju na površini jediničnih kristala metala.¹

Takve strukturne nepravilnosti površine uzrokuju povećanu izloženost koordinacijski nezasićenih atoma metala koji su izrazito reaktivni te oni predstavljaju aktivna mjesta. Iz različitih tipova defekata proizlaze mjesta različite aktivnosti koja mogu imati različite funkcije u katalitičkim reakcijama.^{1,6}

2.6. Amorfne krutine kao komponente heterogenih katalizatora

Uz kristalne materijale, u heterogenoj su katalizi kao komponente katalizatora u čvrstom agregacijskom stanju široko korišteni amorfni materijali. Za razliku od kristalnih tvari koje se odlikuju visokim uređenjem strukture, odnosno uređenjem dugog dosega, amorfne tvari posjeduju neuređenu strukturu, tj. uređenje kratkog dosega. Amorfni materijali često su jetiniji, a njihova je fizikalna svojstva poput poroznosti moguće ugađati s većom lakoćom u odnosu na kristalne tvari. Uz to, zbog veće strukturne fleksibilnosti, amorfne krutine nerijetko pokazuju poboljšane katalitičke performanse poput aktivnosti, selektivnosti i produktivnosti u usporedbi s njihovim kristalnim analozima. No usprkos činjenici da amorfni materijali predstavljaju moćne heterogene katalizatore, u dosadašnjim su istraživanjima mehanizama heterogenih katalitičkih reakcija većinom proučavani kristalni sustavi, dok je razumijevanju amorfnih materijala u ulozi heterogenih katalizatora pridano znatno manje pozornosti. Naime, sve do nedavna, pretpostavljalo se da su amorfni materijali strukturno neuređene inačice kristalnih materijala analognog sastava. Stoga su fundamentalna istraživanja heterogenih katalitičkih reakcija preferentno provođena s kristalnim krutinama kao modelnim sustavima na temelju čije je poznate kristalne strukture znatno lakše odrediti poveznicu između strukture i reaktivnosti. S druge strane, heterogena priroda sastava i strukture amorfnih krutina čini identifikaciju katalitički aktivnih mesta iznimno izazovnom, a nedostatak metoda za karakterizaciju amorfnih materijala na atomskoj razini dodatno otežava razumijevanje katalitičkih svojstava amorfnih materijala.^{6,7}

Budući da područje heterogene katalize neprestano raste i razvija se velikom brzinom, u literaturi postoji velik broj raznovrsnih jednokomponentnih i višekomponentnih heterogenih katalizatora s kristalnim i/ili amorfnim krutinama kao ključnim komponentama. Iako se amorfnim krutinama u ulozi heterogenih katalizatora u posljednje vrijeme posvećuje sve veća pažnja, koliko je poznato, dosad nije sastavljen pregledni rad koji bi obujmio napredak i novitete u razvoju heterogenih katalizatora s amorfnim krutinama kao glavnim katalitički aktivnim tvarima. Stoga će u dalnjem tekstu biti predstavljen jedan od mnogobrojnih tipova katalizatora u čvrstom agregacijskom stanju, primjer mješovitih oksida metala u ulozi heterogenih katalizatora.

2.7. Mješoviti oksidi metala u ulozi heterogenih katalizatora

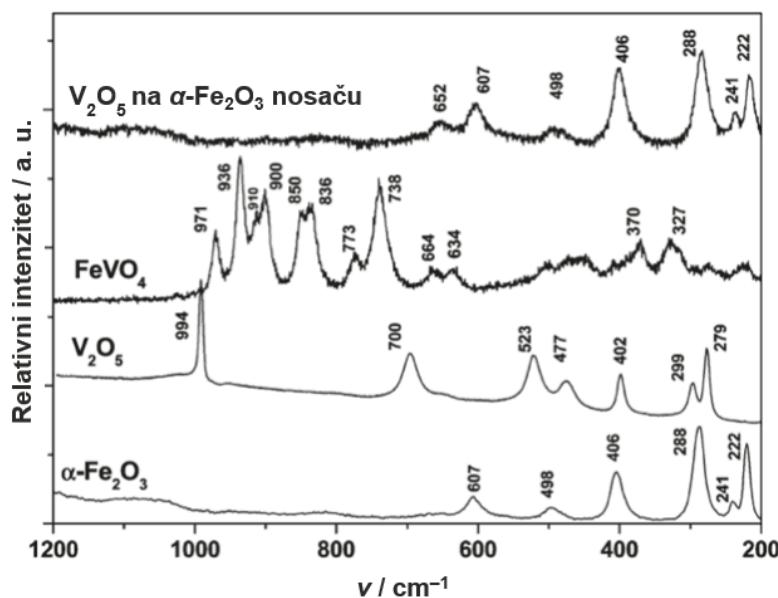
Masivni materijali (engl. *bulk materials*) poput uzoraka mješovitih oksida metala koji sadrže dva ili više različitih oksida metala imaju široku primjenu kao komercijalni katalizatori u različitim industrijskim procesima poput reakcija selektivne katalitičke oksidacije.^{7,8} Primjeri dvokomponentnih *bulk* mješovitih oksida metala su *bulk* bizmutov molibdat koji katalizira reakciju selektivne oksidacije propilena u akrolein i akrilnu kiselinu i željezov molibdat koji se koristi kao katalizator za selektivnu oksidaciju metanola u formaldehid.^{9,10} Nadalje, za oksidativnu dehidrogenaciju propana u propilen koriste se trokomponentni *bulk* mješoviti oksidi metala koji sadrže okside molibdena, vanadija i niobija,¹² dok su efikasni katalizatori za reakciju amoksidacije propana u akrilonitril četverokomponentni *bulk* mješoviti oksidi metala koji uz okside molibdena, vanadija i niobija sadrže još i okside telurija.¹³ Kao heterogeni katalizatori također se koriste različiti spineli i perovskitni materijali. Unatoč širokoj upotrebi takvih višekomponentnih heterogenih katalizatora koje čine *bulk* mješoviti oksidi metala, u literaturi je pronađen malen broj radova posvećen fundamentalnom razumijevanju odnosa između njihove strukture i katalitičke aktivnosti te selektivnosti. Razlog tome prvenstveno je nedostatak metoda kojima bi se stekao detaljan uvid u katalitički aktivna mjesta i zbivanja na površini takvih *bulk* mješovitih oksida metala u ulozi heterogenih katalizatora.^{8,9}

2.7.1. Priroda katalitički aktivnih mjesta u željezovom vanadatnom katalizatoru

Kako bi bolje razumijeli odakle proizlaze poboljšana katalitička aktivnost i selektivnost *bulk* mješovitih oksida metala, Routray i suradnici su po uzoru na komercijalno korišteni *bulk* željezov molibdatni katalizator, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, odabrali strukturno slični željezov vanadat, FeVO_4 , kao model dvokomponentnog *bulk* mješovitog oksida u ulozi heterogenog katalizatora za reakciju oksidacije metanola u formaldehid. Naime, Routray i suradnici domislili su se kako steći bolje razumijevanje katalitičke aktivnosti *bulk* mješovitih oksida metala usporedbom jednokomponentnih sustava (V_2O_5 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) s višekomponentnim sustavima mješovitih oksida metala kao što su *bulk* FeVO_4 i vanadijev oksid nanesen na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kao nosač. U svojem istraživanju koristili su se raznovrsnim metodama kao što su: Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda za određivanje specifične površine, Ramanova spektroskopija, infracrvena spektroskopska analiza, transmisijska elektronska mikroskopija ultravisoke rezolucije i

energijski disperzivna rendgenska spektrometrija. Za *operando* praćenje katalitičke reakcije na površini katalizatora koristili su IR temperaturno programiranu reakcijsku spektroskopiju (engl. *temperature programmed surface reaction*, TPSR) uz spektrometar masa kao detektor, a eksperimenti oksidacije metanola provedeni u uvjetima ustaljenog stanja praćeni su plinskom kromatografijom.

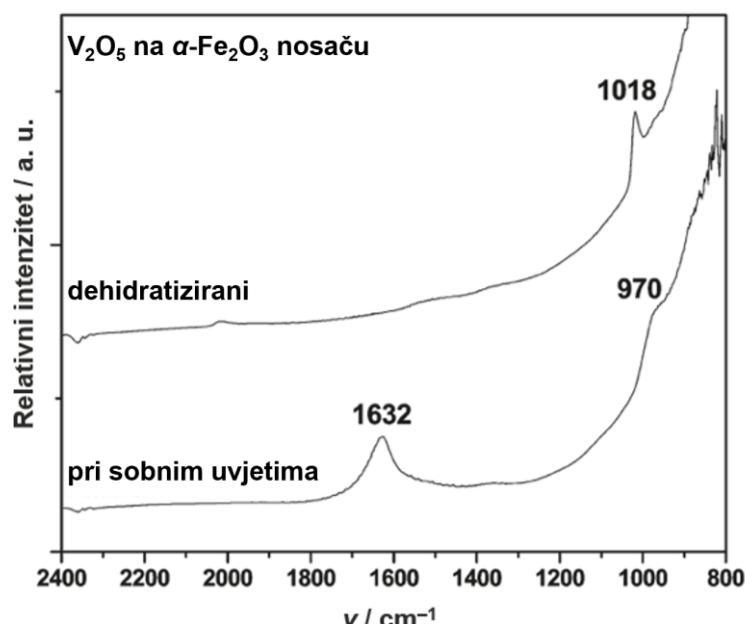
Ramanovom spektroskopijom potvrđene su kristalne faze prisutne u četiri priređena katalizatora, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5 , FeVO_4 i V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču. U slučaju triju katalizatora, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5 i FeVO_4 , Ramanovom spektroskopijom potvrđena je dobra fazna čistoća. U Ramanovom spektru katalizatora V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču priređenog metodom impregnacije dominiraju maksimumi koji odgovaraju $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazi nosača, dok maksimumi koji bi odgovarali fazama V_2O_5 i FeVO_4 u potpunosti izostaju. Pri $\sim 652 \text{ cm}^{-1}$ nalazi se vrpca koja odgovara premošćujućim vezama V–O–Fe što upućuje na to da je faza vanadijevog oksida raspršena na površini $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosača u obliku VO_x vrsta. Na slici 4 prikazani su Ramanovi spektri četiriju katalizatora, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5 , FeVO_4 i V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču.



Slika 4. Ramanovi spektri četiriju katalizatora, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5 , FeVO_4 i V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču.⁷

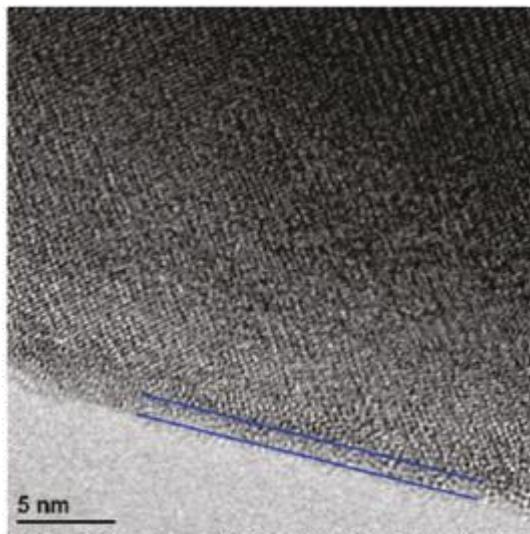
Kako bi se potvrdila prisutnost takvih VO_x vrsta na površini nosača, dodatno je provedena infracrvena spektroskopska analiza uzorka V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču pri sobnim uvjetima te nakon dehidratacije uzorka pri 400°C . U IR spektru uzorka V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču, pri sobnim uvjetima javljaju se dva karakteristična maksimuma pri $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ i 970 cm^{-1} koji

odgovaraju vodi vezanoj na površinu uzorka odnosno hidratiziranim VO_x vrstama na površini nosača. Kod dehidratiziranog uzorka, vrpca pri $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ u potpunosti izostaje, a maksimum pri 970 cm^{-1} zamijenjen je novim oštrim maksimumom pri $\sim 1018 \text{ cm}^{-1}$ koji odgovara dehidratiziranim VO_x vrstama na površini nosača. Na slici 5 prikazani su IR spektri uzorka V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču pri sobnim uvjetima te nakon provedene dehidratacije.¹⁴



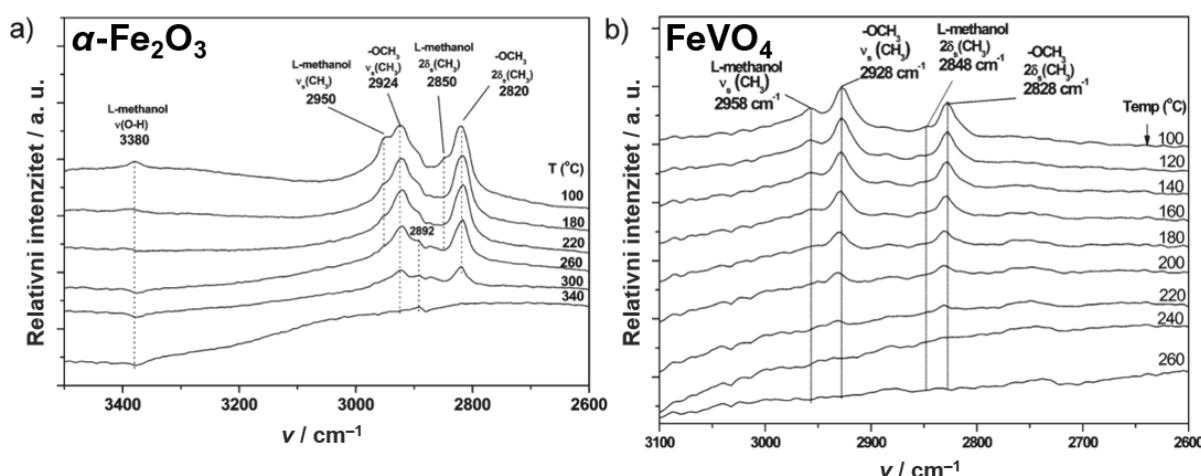
Slika 5. IR spektri uzorka V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču pri sobnim uvjetima te nakon provedene dehidratacije.⁷

Prisutnost VO_x vrsta raspršenih na površini $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosača dodatno je potvrđena i energijski disperzivnom rendgenskom spektrometrijom. Također, takav amorfni površinski sloj bogat vanadijevim vrstama zamijećen je i kod *bulk* FeVO_4 katalizatora pomoću transmisijske elektronske mikroskopije ultravisoke rezolucije (slika 6).



Slika 6. Slika dobivena transmisijskom elektronskom mikroskopijom ultravisoke rezolucije koja prikazuje kristal FeVO₄ na čijoj se površini uočava amorfni sloj bogat vanadijevima vrstama.⁷

In situ infracrvenom spektroskopskom analizom četiriju uzoraka, α -Fe₂O₃, V₂O₅, FeVO₄ i V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču, na koje je prethodno kemisorbiran metanol ispitana je priroda katalitički aktivnih mesta na površini katalizatora. U IR spektru α -Fe₂O₃ na čiju je površinu kemisorbiran metanol uočavaju se maksimumi pri 2820 cm⁻¹ i 2924 cm⁻¹ koji odgovaraju istezanju veze Fe–OCH₃, dok istezanjima veze Fe–CH₃OH pripadaju maksimumi pri 2850 cm⁻¹ i 2950 cm⁻¹. U slučaju ostalih triju katalizatora, čistog V₂O₅, FeVO₄ i V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču, vrpce se pomiču prema višim vrijednostima valnih brojeva te se u IR spektrima uočavaju vrpce pri 2828 cm⁻¹ i 2930 cm⁻¹ te pri 2854 cm⁻¹ i 2962 cm⁻¹ koje odgovaraju vibracijama veza Fe–OCH₃ odnosno Fe–CH₃OH. *In situ* infracrvenom spektroskopskom analizom stoga je dokazano da metanol ostvaruje vezu upravo s vanadijem izloženim na površini katalizatora čime je dodatno potvrđeno da *bulk* FeVO₄ i V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču zaista posjeduju površinski amorfni sloj kojeg čine vanadijeve vrste VO_x. Na slici 7 prikazani su IR spektri uzoraka α -Fe₂O₃ i FeVO₄ na koje je prethodno kemisorbiran metanol.



Slika 7. IR spektri uzoraka: a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i b) FeVO_4 na koje je prethodno kemijsorbiran metanol.⁷

Nadalje, BET metodom otkriveno je da najveću specifičnu površinu u iznosu od $23 \text{ m}^2/\text{g}$ posjeduju $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i vanadijev oksid nanesen na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosač, dok specifična površina *bulk* FeVO_4 iznosi $8 \text{ m}^2/\text{g}$, a najmanju specifičnu površinu u iznosu od $4 \text{ m}^2/\text{g}$ posjeduje V_2O_5 . Kemijska svojstva površine četiriju katalizatora istražena su TPSR metodom, a oksidacijski produkti, kao i metanol koji nije uspješno reagirao, detektirani su pomoću masenog spektrometra. Na temelju dobivenih rezultata izračunat je broj katalitički aktivnih mjesta te se pokazalo da najveći broj katalitički aktivnih mjesta u iznosu od $7,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ posjeduje $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zatim slijede V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču i FeVO_4 s $3,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ i $3,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, dok V_2O_5 karakterizira tek mali broj katalitički aktivnih mjesta u iznosu od $0,7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. U konačnici, katalitički parametri reakcije oksidacije metanola za četiri različita katalizatora su izračunati na temelju eksperimenata provedenih u uvjetima ustaljenog stanja pri konstantnoj temperaturi. Vrijednosti specifične površine, broja katalitički aktivnih mjesta, selektivnosti prema nastajanju željenog produkta, formaldehyda, i učestalosti pretvorbe za četiri katalizatora, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5 , FeVO_4 i V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču, dane su u tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti specifične površine, broja katalitički aktivnih mesta, selektivnosti prema nastajanju formaldehida i učestalosti pretvorbe za četiri katalizatora, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5 , FeVO_4 i V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču

Katalizator	Specifična površina / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Broj katalitički aktivnih mesta / $\mu\text{mol m}^{-2}$	selektivnost prema HCHO / %	TOF / s^{-1}
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	23	7,8	0	0,07
V_2O_5	4	0,7	87	0,08
FeVO_4	8	3,1	83	0,16
V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču	23	3,8	78	0,10

Premda $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ima najveću specifičnu površinu i najveći broj katalitički aktivnih mesta, zbog kisele prirode aktivnih mesta izloženih na površini, katalitička reakcija oksidacije metanola uz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u ulozi katalizatora uopće ne rezultira željenim produktom, formaldehidom, već je $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ visoko selektivan katalizator za dobivanje dimetil-etera (70%). Nadalje, iako V_2O_5 pokazuje najveću selektivnost prema nastajanju formaldehida (87%), karakterizira ga mala učestalost pretvorbe, odnosno niska TOF vrijednost. Dva višekomponentna katalizatora, FeVO_4 i V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču, međusobno su slični s obzirom na katalitičke performanse, te nadilaze katalitičku aktivnost dvaju jednokomponentnih katalizatora na što ukazuju veće TOF vrijednosti. Zanimljivo je usporediti dvokomponentni katalizator V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču s jednokomponentnim $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizatorom jer nanošenje amorfног sloja vanadijevih kemijskih vrsta na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču dramatično mijenja prirodu samog $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizatora. Naime, dominantno kisela površina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizatora koji selektivno oksidira metanol u dimetil-eter (70%) i dimetoksi metan (30%), mijenja se prisustvom takvog VO_x amorfног sloja koji smanjuje kiselost površine. Budući da u takvom višekomponentnom sustavu prevladava jači redoks karakter površine, uz katalizator V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču preferentno nastaje formaldehid (78%) dok dimetil-eter i dimetoksi metan nastaju u manjem postotku (15% i 7%). Za razliku od V_2O_5 na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nosaču, *bulk* FeVO_4 je visoko selektivan prema nastajanju formaldehida (83%) uz kojeg se kao nusprodukt javlja dimetoksi metan (17%), a karakterizira ga najveća TOF vrijednost. Vrijedi zaključiti da upravo mješoviti oksid metala FeVO_4 pokazuje najbolje katalitičke performanse, a za katalizu selektivne oksidacije metanola u formaldehid ključan je upravo amorfni sloj bogat vanadijevim vrstama koji se nalazi na površini *bulk* FeVO_4 katalizatora.⁸

§ 3. ZAKLJUČAK

Zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima, heterogeni katalizatori se koriste u više od 80 % industrijskih procesa za proizvodnju kemikalija na globalnoj razini što čini heterogenu katalizu jednim od najvažnijih područja u znanosti i tehnologiji katalize. Heterogeni katalizatori odlikuju se dobrom mehaničkom i termičkom stabilnosti te mogu podnijeti oštire reakcijske uvjete doprinoseći većoj pretvorbi reaktanata u produkte uz kraće reakcijsko vrijeme, a njihovom upotrebom izbjegava se korak razdvajanja produkata od katalizatora zbog čega je cjelokupni proces efikasniji i ekološki prihvatljiviji. Heterogeni katalizatori najčešće su tvari u čvrstom agregacijskom stanju te se u heterogenoj katalizi koriste raznovrsne krutine koje mogu biti u amorfnom ili kristalnom stanju. Posljednjih se godina posebna pažnja pridaje amorfnim krutinama kao heterogenim katalizatorima s poboljšanim katalitičkim svojstvima u odnosu na njihove kristalne analoge, a velik broj istraživanja posvećen je razumijevanju mehanizama kojima se katalitičke reakcije zbivaju na amorfnim krutinama. No nedostatak metoda za karakterizaciju amornih materijala čini istraživanje odnosa između strukture i katalitičkih svojstava vrlo izazovnim. Stoga je u ovom seminarskom radu opisano na koji su način Routray i suradnici pristupili istraživanju prirode katalitički aktivnih mesta na površini mješovitih oksida metala u ulozi heterogenih katalizatora. Kao model dvokomponentnog *bulk* mješovitog oksida u ulozi heterogenog katalizatora za reakciju oksidacije metanola u formaldehid, Routray i suradnici odabrali su željezov vanadat, FeVO₄. Koristeći se raznovrsnim metodama, usporedili su katalitičku aktivnost i selektivnost četiriju katalizatora, α -Fe₂O₃, V₂O₅, FeVO₄ i V₂O₅ na α -Fe₂O₃ nosaču, te su identificirali i istražili prirodu katalitički aktivnih mesta na njihovoj površini. Njihovo je istraživanje pokazalo da mješoviti oksid metala FeVO₄ pokazuje najbolje katalitičke performanse, te da je za katalizu selektivne oksidacije metanola u formaldehid ključan upravo amorfni sloj bogat vanadijevim vrstama koji se nalazi na površini *bulk* FeVO₄ katalizatora.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. P. Atkins, T. Overton, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Great Britain, 2010, str. 690–720.
2. X. Hu, and A. C. K. Yip, *Front. Catal.* **1** (2021) 667675.
3. J. I. J. Choi, T. S. Kim, D. Kim, S. W. Lee, and J. Y. Park, *ACS Nano* **14** (2020) 16392–16413.
4. F. Zaera, *J. Catal.* **404** (2021) 900–910.
5. V. P. Santos, and G. A. Camara, *Results in Surfaces and Interfaces* **3** (2021) 100006.
6. C. Yoon, and D. L. Cocke, *J. Non. Cryst. Solids* **79** (1986) 217–245.
7. B. R. Goldsmith, B. Peters, J. K. Johnson, B. C. Gates, and S. L. Scott, *ACS Catal.* **7** (2017) 7543–7557.
8. K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, and I. E. Wachs, *ACS Catal.* **1** (2011) 54–66.
9. I. E. Wachs, and K. Routray, *ACS Catal.* **2** (2012) 1235–1246.
10. R. K. Grasselli, and J. D. Burrington, *Adv. Catal.* **30** (1981) 133–163.
11. H. Adkins, and W. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 1512–1520.
12. Y. S. Al-Zegbayer, S. I. Al-Mayman, and T. A. Al-Smarei, *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* **22** (2010) 21–27.
13. W. D. Pyrz, D. A. Blom, N. R. Shiju, V. V. Guliant, T. Vogt, and D. J. Buttrey, *Catal. Today* **142** (2009) 320–328.
14. I. E. Wachs, *Catal. Today* **100** (2005) 79–94.