

ljista s obzirom na cjelokupnu površinu. Razlikuje se običan i neprekidan kartogram. Običan kartogram prikazuje samo kvantitativne karakteristike, a neprekidni kartogram pokazuje i kvalitativne karakteristike, zbog čega neprekidni kartogram spada među univerzalne načine kartografskog prikazivanja.

Prednost primjene kartograma, s obzirom na neki brojčani pregled danih prosječnih veličina nekog stanja ili pojave jest preglednost i mogućnost njihove usporedbe.

Način linijskih znakova i linija koje označuju kretanje može biti primijenjen na tematskim kartama dvojako: a) pokazivanje osnovnog pravca protezanja nekih objekata i pojava u vezi s njima; tako na karti plime i oseke mogu biti prikazane posebnim linijama visoke i niske vode; primijenjeni linijski znaci za takve i slične slučajeve mogu se razlikovati po crtežu, debljini i boji; b) za pokazivanje pravaca kretanja nekih pojava, kao npr. morskih struja, vjetrova i sl.

Kvalitativne karakteristike prikazuju se bojama, znakovima, slovima i brojevima. Kvantitativne karakteristike prikazuju se širinom linije, odnosno trake, koja karakterizira pravac kretanja. Taj način kartografskog prikazivanja najčešće se susreće na kartama željezničkog ili gradskog prometa, na kojima širine linijskog znaka stoje u nekom odnosu s količinom prevezenog tereta, odnosno putnika.

Način slikovnih znakova primjenjuje se za prikazivanje objekata i stanja pomoću siluete ili crteža prirodnog izgleda tih objekata i stanja. Tako na privrednoj karti automobilska industrija prikazuje se siluatom automobila, industrija traktora siluatom traktora i sl.

Taj način kartografskog prikazivanja posebno je pogodan za široki spektar tematskih karata, pa postoje čitavi sustavi simbola i slikovnih znakova, koji se znatno razlikuju od kartografskih znakova na općim geografskim kartama.

Način kartodijagrama primjenjuje različite dijagrame za prikazivanje apsolutnih veličina nekog objekta ili pojave unutar određenih jedinica neke teritorijalne podjele.

Raspoređeni na karti, dijagrami svojim različitim veličinama, koje su proporcionalne stvarnim veličinama nekog objekta ili stanja, preglednije pokazuju njihove stvarne veličine nego što to mogu pružiti statistički podaci.

Najpogodniji su dijagrami u obliku geometrijskih likova i tijela (pravokutnik, krug, kvadrat, kocka).

Taj je način pogodan i za prikazivanje kvalitativnih karakteristika s obzirom na sastav nekih stanja ili pojava, i to strukturnim kartodijagramima koji se dobivaju dijeljenjem dijagramnih znakova. Naročito su pogodni strukturni kružni dijagrami, u kojima su kružni sektori proporcionalni sastavnim dijelovima stanja ili pojave.

Način vektora primjenjuje se za prikazivanje kretanja neke mase na većem području ili cijelom području kartiranja (strujanje morskih ili zračnih masa). Taj način spada u univerzalne, jer se pored kvantitativnih mogu prikazati i kvalitativne karakteristike. Kvantitativne karakteristike kretanja prikazuju se dužinom linija i strelicom na jednom od krajeva linije. Dopunske, kvalitativne karakteristike mogu biti izražene bojama. Taj je način pogodan za prikazivanje kretanja masa u trodimenzionalnom prostoru, što je posebno važno u prikazivanju dinamičkih kretanja u atmosferi i hidrosferi. Protrebno je napomenuti da se broj tematskih karata povećava iz dana u dan. Stoga tematska kartografija postaje sve važnija u kartografiji kao znanstvenoj disciplini i kartografskoj djelatnosti.

METAKARTOGRAFIJA

Metakartografija je potpuno novo područje kartografije koje će bitno utjecati na shvaćanja o predmetu proučavanja kartografije i o vrstama i načinima kartografskog prikazivanja. Tako se, kad je riječ o kartografiji kao znanstvenoj disciplini, proširuje zadatak kartografije, pa se općenito kaže da kartografija kao znanstvena disciplina proučava i prikazuje stvarni uzajamni razmještaj materijalnih predmeta i pojava, prirodnih i društvenih, i promjene tog poretka u toku vremena. Prikazujući sadržaj konkretnog prostora i njegove promjene u nekom vremenu, kartografija razmatra i kartografski prikazuje

strukturu prostora i zakonomjernosti složenih prostornih sustava koji povezuju predmete i pojave u prostoru.

Kartografija posjeduje poseban način, kartografski način prikazivanja, koji sačinjavaju posebni kartografski načini uspořádivanja, analize i sinteze, apstrahiranja i uopćenja.

Kartografija ima svoj specifični jezik, koji se naziva jezik karte, pomoću kojeg se ostvaruju kartografski oblici i znakovi koji sudjeluju u procesu kartografskog prikazivanja.

Kartografski način prikazivanja i jezik karte povezuju kartografiju s dijalektičkom logikom, semiologijom, teorijom informacija i kibernetikom.

Kartografija ima svoju opću teoriju koja, osim što povezuje pojedine njezine dijelove, određuje kartografiji ujedno mjesto među ostalim znanstvenim disciplinama. Suština kartografije ogleda se u njenom glavnom proizvodu, u brojnim vrstama karata, u njenoj sveukupnoj i bogatoj stručnoj i znanstvenoj literaturi, i u njenoj praktičnoj djelatnosti.

B. Borčić

LIT.: B. Borčić, Matematička kartografija. Tehnička knjiga, Zagreb 1955. — A. Robinson, Elements of cartography. John Wiley & Sons Inc., New York 1960. — L. Bagrow, R. A. Skelton, Meister der Kartographie. Safari-Verlag, Berlin 1963. — E. Arnberger, Handbuch der thematischen Kartographie. Deuticke Verlag, Wien 1966. — E. Imhof, Gelände und Karte, Eugen Rentsch Verlag, Erlenbach-Zürich 1968. — R. Cuénin, Cartographie générale. Éditions Eyrolles, Paris 1973. — P. Stefanović, Automated cartography. ITC, Enschede 1973. — M. Peterca, N. Radošević, S. Milisavljević, F. Racetin, Kartografija. Vojnografski institut, Beograd 1974. — F. Töpfer, Kartographische Generalisierung. VEB Hermann Haack, Gotha-Leipzig 1974. — B. Borčić, Gauss-Krügerova projekcija meridijanskih zona. Liber, Zagreb 1976. — G. Hake, Kartographie I, II. Walter de Gruyter, Berlin-New York 1976. — K. A. Салмаев, Картоведение. Издательство Московского университета, Москва 1976. — B. Borčić, I. Kreiziger, P. Lovrić, N. Frančula, Višjejezični kartografski rječnik. Geodetski fakultet, Zagreb 1977.

B. Borčić N. Frančula

KATALIZA, skup pojava pokretanja kemijskih reakcija, mijenjanja njihovih brzina i njihova usmjeravanja na određeni put djelovanjem tvari, zvanih katalizatorima, nepotrebnih za formulaciju ukupnih kemijskih pretvorbi koje su rezultati tih procesa.

Ta se pojava objašnjava postojanjem međureakcija, tj. time što reakcije često ne teku prividnim direktnim putovima prikazanim stehiometrijskim bruto-jednadžbama njihovih rezultata (kemijskih pretvorbi), nego nizom koraka (stadija), koji zbrojeni daju te bruto-jednadžbe, pa katalizatori u nekom stadiju sudjeluju u tvorbi labilnih međuprodukata, a ti u daljim stadijima reagiraju do tvorbe konačnih produkata i regeneracije katalizatora.

Tokom razvoja stvorene su različite definicije katalizatora i katalize. Prve, prema kojima su katalizatori supstancije sa sposobnošću mijenjanja brzina reakcija, ali ne i termodinamičkih obilježja njihovih ravnoteža, dali su već D. P. Konovalev (1884) i Wi. Ostwald (1888. i 1895). Kasnije (1902) je Ostwald dao još jednu definiciju, prema kojoj je katalizator svaka supstancija koja mijenja brzinu reakcije, ali sama zaostaje nepromijenjena na kraju tog procesa.

U daljem se istraživanju katalitičkih procesa ta definicija pokazala preuskom. Otkriveni su katalitički procesi u kojima se katalizatori, doduše ne u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima, ipak zamjetljivo mijenjaju u kemijskom pogledu. Također su otkrivene biokemijske reakcije koje uopće ne mogu teći bez katalizatora i usmjeravanje reakcija (*selektivnim*) katalizatorima na željeni put (*selektivna kataliza*).

Na temelju tih otkrića najprije je G. Bredig (1909) proširio definiciju katalize time što je među katalizatore ubrojio i tvari koje se, mijenjajući brzine reakcija, i same promijene, ali ne toliko da bi njihove promjene bile u stehiometrijskim omjerima s kemijski izmijenjenim količinama sudionika reakcije.

Čak i u toj definiciji izražena je težnja da se između katalizatora i reaktanata postave čvrste granice. Međutim, ni iz jedne od tih definicija nije proizlazilo da katalizatori ne sudjeluju u kemijskim reakcijama za vrijeme njihova toka, već samo da su, ako se to već događa, oni i reaktanti i produkti. Korak dalje u opisivanju uloge katalizatora u katalitičkim procesima učinio je E. Abel (1913) tvrdnjom da katalitičko

djelovanje nije djelovanje tvari nego reakcija tih tvari. Tome nije bila svrha nova definicija katalizatora, već izraz mišljenja da su bit katalize procesi koji se odvijaju između reaktanata i katalizatora uz stvaranje međuspojeva kao produkata stadija reakcije, kako se to smatra i danas i u žarištu je istraživanja pojava katalize.

Na početku navedenu definiciju katalize, koja se najviše upotrebljava, dao je A. Mitasch (1933). Poslije je bilo i drugih pokušaja definiranja katalize. Među njima je i formulacija R. P. Bella (1941): Supstancija je katalizator za reakciju kad se njena koncentracija u izrazu za brzinu pojavljuje s višom potencijom nego u stehiometrijskoj jednadžbi.

Pod katalizmom se razumijevaju i znanstvene discipline proučavanja fenomena katalize i njegove primjene u industriji. To je proučavanje grana fizikalne kemije koja povezuje kemijsku termodinamiku i kinetiku u teoriji katalitičkih procesa služeći se ispitivanjima fizikalnih i kemijskih svojstava katalizatora. Industrijska primjena katalize predmet je inženjersko-tehnološke discipline zvane industrijskom katalizmom. Ona obuhvaća industrijsko priređivanje katalizatora, ispitivanje njihovih svojstava i njihovu primjenu u tehnološkim procesima. U tome je usko povezana s procesnim inženjerstvom kemijskih i biokemijskih reakcija.

Poznavanje katalitičkih procesa skoro je jednako staro kao i prva kemijska iskustva, a ideja o katalizi, doduše ne pod tim imenom, nastala je u dalekoj povijesti kemije (v. *Kemija*). Tako je, npr., traganje za *filozofskim kamenom* (zvanim i različitim drugim imenima, kao što su kserion, aliksir, eliksir, plemeniti kamen, kamen mudraca, tinktura, magisterij, quinta essentia) bilo glavna preokupacija alkemičara, donekle slično težnji modernih petrokemičara da pronađu (tzv. magični) katalizator za pretvorbu manje vrijedne nafte u skupno visokooktantno gorivo. Međutim, pristup alkemičara rješavanju tog i ostalih problema kemije bitno se razlikovao od suvremenog, znanstvenog time što se zasnivao na teorijama u kojima je metafizičko učenje bilo mnogo važnije od eksperimenta, pa nije mogao uroditi velikim rezultatima.

Mišljenje alkemičara da su pretvorbe tvari samo pretvorbe tzv. forme, koje se mogu poduprijeti s pomoću drugih tvari, vjerojatno je nastalo zbog tadašnje, posebno tokom razvoja jatrokemije, uspostavljene tijesne veze kemije i medicine. Kao i od lijekova, koji u malim upotrijebljenim količinama treba da pomognu prirodnoj pretvorbi, i od tih se tvari zahtijevalo da njihove male količine budu dovoljne za velike konverzije. Vjerovalo se da ista tvar može i pomoći zdravlju te osigurati dug život i neplemenite metale pretvarati u zlato. Već se u XIV stoljeću, u arapskom spisu Al Alfani, ta tvar, aliksir, opisuje zapravo kao katalizator, jer joj se pripisuje svojstva liječenja bolesnih i pretvaranja metala u zlato, a da pri tome sama ne trpi nikakvu promjenu.

Osim što je traženje kamena mudraca, zapravo, bilo traženje katalizatora, vjerojatno su u srednjem vijeku bile poznate i neke katalitičke reakcije. Na žalost, s napuštanjem alkemije i traženje je katalizatora palo u zaborav. Ta je potraga ponovno oživjela tek na prijelazu iz XVIII u XIX stoljeće.

Prvi, već u antici namjerno upotrijebljeni katalizatori bili su enzimi (v. *Enzimi*, TE5, str. 334). Međutim, za fermentaciju su (npr. u proizvodnji vina, voćnih sokova, octa, kiselog tijesta) ti katalizatori bili na raspolaganju u prirodi, pa u početku nije bilo spoznato njihovo puno značenje. Te su spoznaje počele sazrijevati mnogo kasnije. Jedan od prvih dokumenata u kojem se tvrdi da se pri klijanju i rastu biljaka i promjenama sokova u životinjskom organizmu odvijaju enzimatski procesi potječe od Marquersa (1778).

Prva kemijska reakcija u kojoj je namjerno upotrijebljen katalizator vjerojatno je dobivanje etera dehidracijom vinskog špirita pod utjecajem sumporne kiseline (v. *Eteri*, TE5, str. 357), koja se, po svoj prilici, izvodila već prije XVI stoljeća, a opisao ju je Paracelsus ~1525. godine. Međutim, tada, iako je iz iskustva bilo poznato da se ista sumporna kiselina može upotrijebiti za višekratno izvođenje te reakcije, nije bilo shvaćeno značenje katalitičkog djelovanja. Stoviše, dugo se održalo mišljenje da eter sadrži sumpor, o čemu još i danas svjedoči farmaceutski naziv tog spoja — *aether sulphuricus*.

Druge važna katalitička reakcija, oksidacija sumpor(IV)-oksida zrakom (dobivenog spaljivanjem sumpora, također zrakom) u prisutnosti salitre u sumpor(VI)-oksid, koja se upotrebljava u proizvodnji sumporne kiseline (v. *Sumpor*), izvodila se već u XVII stoljeću. No, ni tada nije shvaćeno katalitičko djelovanje dušikovih oksida koji se pri tome razvijaju iz salitre.

Potkraj XVIII stoljeća već je bio otkriven niz drugih katalitičkih procesa. A. A. Parmentier je 1871. otkrio hidrolizu škroba u prisutnosti vinske kiseline. C. W. Scheele je 1782. otkrio esterifikaciju (v. *Eteri*, TE5, str. 352) octene i benzojeve kiseline alkoholom u prisutnosti mineralnih kiselina. J. Priestley je 1783. uspio dobiti eten (nazvao ga je plinom koji izgara bijelim plamenom) dehidracijom (v. *Dehidracija*, TE3, str. 196) alkohola tako što je njegove pare provodio kroz užarenu glinu cijev. (Kako je danas poznato, oksidi su, koje sadrži glina, glavni katalizatori za dehidraciju.) Iako to nije shvatio, Priestley je time otkrio heterogenu katalizu.

Tome su slijedila otkrića niza drugih katalizatora za tu dehidraciju, koja su dijelom ostvarena sistematskim istraživanjem katalitičkog utjecaja. Van Marum je 1796. za katalizator upotrijebio užareni bakar. Svojim je eksperimentima Deichmann 1797. utvrdio da katalitičko djelovanje u Priestleyjevu eksperimentu izostaje ako se glinena cijev zamijeni staklenom, a da se ponovo uspostavlja ako se staklena cijev ispunji krlhotinama od gline. U daljem se nizu eksperimenata pokazalo da se u procesu pržena glina može zamijeniti glinenom zemljom i kremenom kiselinom, ali da rezultat izostaje ako se namjesto gline upotrijebi vapno, potaša, kalij-sulfat ili ugljen.

N. Clément-Desormes je 1806. objavio znanstvenu raspravu o djelovanju dušikovih oksida kao prenosilaca kisika pri već spomenutoj oksidaciji sumpor(IV)-oksida u proizvodnji sumporne kiseline.

U prvotnoj trećini XIX stoljeća otkrivene su dalje katalitičke pojave. L. J. Gay-Lussac je 1810. proveo cijepanje cijanovodične kiseline željezom, J. Thénard, 1812, raspad vodik-peroksida na metalima, H. Davy, 1820, oksidaciju alkohola u octenu kiselinu, a J. W. Döbereiner, 1822, brzo izgaranje vodika na usitnenoj platini.

Thénard je u razdoblju od 1813. do 1818. otkrio raspad amonijaka u prisutnosti metala i postavio je te metale u niz prema njihovoj katalitičkoj aktivnosti u tom procesu, počevši s najdjelotvornijim (željezom): $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Pt}$. Istražujući raspad vodik-peroksida na metalima i oksidima metala, također je utvrdio da pri tome često prisutnost kiselina koči, a prisutnost alkalija pospješuje proces.

Skoro su u isto vrijeme, 1816–1823, i Davy i Döbereiner otkrili upalijavanje smjesa gorivnih plinova u zraku na fino razdijeljenim metalima, osobito na spužvastoj platini. U to su vrijeme ta otkrića pobudila veliku pažnju. Posebno je popularno bilo neeksplozivno upalijavanje i mirno gorenje praskavog plina (smjese vodika i kisika u volumnom omjeru 2:1) pod određenim uvjetima, koji inače, kad se upali, eksplodira. Princip djelovanja tzv. čudesnog Döbereinera upaljača bila je struja vodika uperena na platinski prah, pri čemu bi se vodik upalio i dalje gorio. Osim aktivnosti platine, ispitani je i aktivitet drugih metala u procesima izgaranja različitih plinova, npr. ugljik(II)-oksida, metana, etena, cijanovodične kiseline, eterskih i alkoholnih para, pa je i za te procese utvrđen niz katalitičke djelotvornosti: $\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$, Zn, Cu, Ag, Au.

Također je utvrđeno da se već na niskoj temperaturi na platini može djelotvorno (bez izgaranja) oksidirati niz spojeva, npr. eten u acetaldehid, etanol u octenu kiselinu. Döbereiner je također utvrdio da je za razvijanje kisika iz kalij-perklorata, odnosno mangan(IV)-oksida (piroluzita, surog kamena), nužno te tvari zagrijati na visoke temperature, ali da se iz njihove smjese u omjeru od 2:1 kisik razvija već na 200°C, i to samo raspadom kalij-klorata. Iz toga je bilo lako zaključiti da mangan(IV)-oksid samo pospješuje taj raspad. Oksidaciju amonijaka u prisutnosti platine otkrili su Döbereiner (1832), W. Henry (1825) i F. Kuhlmann (1839).

J. J. Berzelius je također istraživao hidrolizu škroba u prisutnosti kiseline, raspad vodik-peroksida u alkalnim otopinama i reakcije vodika s kisikom na spužvastoj platini. On je 1836. napravio pregled svih, tokom prethodnih četrdesetak godina postignutih, naizgled različitih rezultata eksperimenata s reakcijama pod utjecajem tvari koje se nisu trošile procesom i na kraju su ostale nepromijenjene. Iznio je mišljenje da se u tim reakcijama manifestirala naročita sila koju je, prema grčkom *καταλυστικὴν* kataliein *razorno djelovati, rastvarati* (u kemijskom smislu), nazvao *katalitičkom*. Također je te reakcije nazvao *katalitičkim procesima*, a pojavu katalizmom.

Skoro u isto vrijeme, 1833, E. Mitscherlich je tu istu pojavu nazvao *kontaktnim djelovanjem*, a tvari koje ju uzrokuju *kontaktnima*, htijuci time istaći da te tvari uzrokuju te pojave samim dodiranjem s reaktantima. Još se i danas u praksi katalizatori često nazivaju kontaktnima, ali je, strože uzevši, to neopravdano, jer su u svim kemijskim reakcijama, pa i nekatalitičkim, sudionici u međusobnom kontaktu.

Istodobno s otkrićima katalitičkih procesa, tokom prve trećine XIX stoljeća, pojavili su se prvi pokušaji objašnjavanja tih pojava. To su bile vrlo različite interpretacije. Döbereiner je najprije gradio tzv. mehanističku predodžbu katalize. Npr., zamišljao je da suri kamen pospješuje razvijanje kisika iz kalij-perklorata na sličan način kao što kamenčić u kipuće vodi olakšavaju razvijanje mjehurića pare, da se pri katalitičkom izgaranju plinova radi o njihovoj tzv. *atrakciji* na metale, zbog koje se povećavaju koncentracije reaktanata na površinama tih metala i time intenzivira odvijanje reakcija. Svoje mišljenje o toj atrakciji zasnivao je na koncentriranju razmjerno velikih količina vodika i kisika na spužvastoj i crnoj, praškastoj platini. Slično je J. F. Liebig smatrao da je uzrok katalizi tzv. *mehanička rezonancija*. Međutim, nije podrobnije objasnio taj pojam. Davy je preferirao tumačenja katalize na termičkoj osnovi. Povezivao je različito katalitičko djelovanje metala s razlikama njihove toplinske vodljivosti i toplinskih kapaciteta. Thénard je smatrao da su električne sile nosioci katalitičkih pojava.

Döbereiner je također prvi počeo tumačiti katalizu na kemijskoj osnovi. Ta je tumačenja zasnivao na pojavi da fino razdijeljeni metali jače ističu svoja kemijska svojstva. Međutim, kako je bio nesklon mišljenju o postojanju kemijskih spojeva reaktanata s plemenitim metalima u katalitičkim procesima na niskim temperaturama, a bilo mu je ipak nužno pretpostaviti nekakvu njihovu vezu, formulirao ju je kao vrstu mehaničkog spoja koji se ciklički formira i raspada u toku procesa. Slično je mislio i A. Ampère. Tako je on, npr., objašnjavao katalitički raspad amonijaka na željezu izmjeničnim nastajanjem i raspadanjem željezo-nitrida (spoja katalizatora i jednog od reaktanata, dušika).

Time je, zapravo, spoznato da se katalitičke reakcije odvijaju preko nestabilnih spojeva katalizatora i reaktanata. Proučavanja adsorpcijskih pojava (koje je prvi zapazio već Scheele, 1773, a naziv im dao H. Kayser, 1881) potvrdila su te predodžbe. Međutim, iako su Döbereinerove predodžbe bile već temelj suvremene reakcijskokinetičke interpretacije katalize, njihovo se puno značenje očitovalo tek mnogo kasnije, radovima Wi. Ostwalda, J. H. van't Hoffa, S. Arrheniusa i M. Bodensteina.

Usprkos nedovoljnom poznavanju katalize, već su u posljednjoj trećini XIX i u prvim desetljećima XX stoljeća nakupljena iskustva omogućila razvoj niza industrijskih katalitičkih procesa. Već je 1867. H. Deacon dobio klor katalitičkom oksidacijom klorovodika zrakom u prisutnosti bakar-sulfata, a 1872. osnovao je tvornicu za proizvodnju klora tim postupkom. Iscrpak je u tom prvom industrijskom katalitičkom procesu bio vrlo slab (40–50%), pa nije mogao konkurirati elektrolitičkim postupcima proizvodnje klora (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE4, str. 405) koji su se pojavili nedugo poslije toga. U novije su vrijeme izrađeni katalizatori od bakar(II)-klorida na silicij(IV)-oksidu s promotorima od klorida rijetkih zemalja, s kojima se u Deaconovu postupku postiže iscrpak od ~75%.

C. Winkler je 1875. u Engleskoj i Njemačkoj počeo graditi tvornice za proizvodnju dimeće sumporne kiseline postupkom katalitičke oksidacije

sumpor(IV)-oksida u prisutnosti platine, koji je poznao već P. Phillips (1831). Kasnije su za to pronađeni jeftiniji katalizatori na bazi oksida željeza i u novije vrijeme na bazi vanadij(V)-oksida i kalij-sulfata.

Nedugo poslije toga (1868) Schützenberger je sintetizirao fosgen iz ugljik(III)-oksida i klor na spužvastoj platini, a (1878) E. Paternos je otkrio da se isto postiže u prisutnosti katalizatora na bazi aktivnog ugljena, što je omogućilo brz razvoj industrijske proizvodnje tog spoja. Njemačka tvrtka BASF počela je 1896. proizvoditi ftalnu kiselinu katalitičkom oksidacijom naftalena sumpornom kiselinom u prisutnosti žive (tzv. Sapperovim postupkom). M. Klar i C. Schultze izradili su (1898) tehnički upotrebljiv postupak dobivanja formaldehida katalitičkom oksidacijom metanola zrakom. Skoro u isto vrijeme B. Tollens i O. Loewe upotrijebili su za to katalizatore na bazi srebra, čime je postignut dosta dobar iscrpak, pa je u tvrtki Mercklin u. Lösekann ostvarena ekonomična proizvodnja formaldehida tim postupkom.

Na prijelazu iz XIX u XX stoljeće počeli su se katalitičkim procesima dobivati različiti drugi proizvodi, npr. neka bojila, lijekovi, derivati antraknona. U to doba otkrivena je hidrogenacija organskih spojeva u prisutnosti katalizatora na bazi nikla, koja je ubrzo omogućila razvoj industrijske proizvodnje hidrogeniranih masti i kasnije sintezu ugljikovodika, likvefakciju ugljena (v. *Hidrogenacija*), a u novije vrijeme hidrogenolitičko oplemenjivanje nafte (v. *Nafta*) i mnoštvo drugih važnih industrijskih procesa.

U prvom desetljeću XX stoljeća uspio je W. Ostwald na bazi ranijih iskustava i vlastitih istraživanja izgraditi prvu tvornicu za proizvodnju dušične kiseline katalitičkom oksidacijom amonijaka u prisutnosti platine (v. *Dušik*, TE3, str. 506). Kasnije su C. Bosch, A. Mitasch i Ch. Beck pronašli katalizatore na bazi oksida mangana i bizmuta, koji su u tom postupku mogli zamijeniti skuplu platinu. U novije su vrijeme izrađeni i drugi katalizatori na bazi oksida metala, koji se mogu upotrijebiti za taj proces.

Skoro u isto vrijeme izradio je F. Raschig postupak za sintezu hidrazina iz natrij-hipoklorita i amonijaka u prisutnosti tvrti za usporavanje sporednih reakcija (npr. škroba, želatine, kazeina), koji se, s nekim izmjenama, još i danas upotrebljava u industriji (v. *Dušik*, TE3, str. 502). Također je u to doba (1908) izrađen i prvi katalitički postupak za proizvodnju etanola katalitičkom oksidacijom etena u prisutnosti žive (Wunderlich i Grünstein).

U istom desetljeću počeli su radovi na razvijanju jednog od najvažnijih procesa kemijske industrije uopće, industrijskoj, visokotlačnoj, katalitičkoj sintezi amonijaka iz elemenata (v. *Dušik*, TE3, str. 494). Glavni su dio tih radova obavili C. Bosch i F. Haber. (Bosch je za svoj rad dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1933; proces je i danas poznat kao Haber-Boschov.) Od ostalih radova najvažniji su bili prilozi W. H. Nernsta. Prva je (pokusna) tvornica za proizvodnju amonijaka tim postupkom podignuta 1911. a prva za veliku redovnu proizvodnju (130t vezanog dušika godišnje) već 1916. obje u Njemačkoj.

Iskustva stečena radom na sintezi amonijaka iz elemenata i radovi Mitascha na sintezi ugljikovodika i alkohola, te M. Piera na sintezi metanola katalitičkom hidrogenacijom ugljik(II)-oksida omogućili su da se već 1932. izgradi prva tvornica za proizvodnju metanola tim postupkom (v. *Alkoholi*, TE1, str. 214). Kasnije su se iz toga procesa razvili drugi katalitički procesi za proizvodnju različitih spojeva.

Epoha katalize u industriji proizvodnje polimera počela je pedesetih godina primjenom miješanih katalizatora na bazi titan(III)-klorida i metaloorganskih spojeva, obično trietilaluminija, dietilaluminij-klorida ili etilaluminij-diklorida u polimerizaciji alkena postupcima K. Zieglera i G. Natte. U toj industriji izvanredno su važni i katalitički procesi proizvodnje monomera koji služe kao osnovne sirovine, u prvom redu butadiena i stirena. Najvažniji procesi proizvodnje tih sirovina jesu katalitička dehidrogenacija butana i butena, dobivenih preradom nafte i etilbenzena (v. *Dehidrogenacija*, TE3, str. 201). Osim toga, i proizvodnja etilbenzena i drugih alkilbenzena te ostalih proizvoda alkilacije, među kojima su vrlo važni alkilatbenzini (v. *Alkilacija*, TE1, str. 211), zasniva se danas na katalitičkim procesima. Pored tih procesa, za industriju proizvodnje polimera važni su i mnogi drugi katalitički procesi dobivanja monomera. Jedan od najvažnijih među njima je dobivanje etilenoksida katalitičkom oksidacijom etena (v. *Epoksidi*, TE5, str. 347).

Danas je važnost katalize za kemijsku industriju vrlo velika. Prema procjenama K. G. Boreškova, danas se ~70% svih, odnosno 90% suvremenih industrijskih kemijskih procesa izvodi katalizom.

Podjela katalize. Prema definiciji, katalizatori, među ostalim, mogu ubrzavati, usporavati ili zaustavljati kemijske reakcije. Obično se pod katalizatorom, u užem smislu, razumijevaju samo tvrti koje uzrokuju prvi od ta tri kinetička efekta. Jednako se pod katalizom obično razumijeva samo ubrzavanje kemijskih reakcija katalizatorima. Ponekad, kad se te tvrti i njihovo djelovanje žele posebno istaknuti, govori se o pozitivnim katalizatorima, odnosno o pozitivnoj katalizi.

Analogno se katalizatori koji usporavaju ili čak zaustavljaju kemijske reakcije često nazivaju negativnim, a njihovo djelovanje negativnom katalizom. Međutim, budući da se ta pojava dosta razlikuje od pozitivne katalize, prikladniji joj je naziv *inhibicija* (od latinskog *inhibere* zadržati, priječiti), a *inhibitori* za tvrti koje ju uzrokuju.

Sličnim se specifičnostima odlikuje i kataliza pokretanja kemijskih reakcija. Zbog toga je za nju prikladniji suvremeniji naziv *inicijacija* (od latinskog *initium* početak), a za tvrti koje ju uzrokuju *inicijatori*.

Selektivna se kataliza također izdvaja kao specifično područje katalize, najviše zbog toga jer omogućuje da se s pomoću

katalizatora ubrzavaju samo ili barem pretežno poželjne reakcije, a spriječi ili barem smanji proizvodnja nepoželjnih produkata.

Međutim, za pristup fundamentalnom proučavanju i primjeni katalize mnogo je važnija njena podjela na katalizu procesa u kojima je katalizator u molekularnoj disperziji (*homogena kataliza*) i u kojima između katalizatora i ostalih sudionika u procesu postoji granična površina (*heterogena kataliza*). Ta je podjela nužna najviše zbog toga što je heterogena kataliza povezana s nizom pojava kojih nema u homogenoj katalizi. Pri homogenoj katalizi nije nužno da i reakcijski sustav bude homogen.

Katalizatori za heterogenu katalizu obično su čvrste tvrti, ponekad i kapljevine (npr. živa, taline soli), ali su uvijek zasebna faza reakcijskog sustava. Ostali sudionici reakcije su plinovi, pare ili kapljevine. U heterogenoj katalizi reakcija u kojima su svi sudionici kapljevit, katalizatori su kapljevine netopljive u ostalim kapljevinama sustava. Heterogena je kataliza, naročito heterogena kataliza plinskih reakcija, neusporedivo važnija za kemijsku industriju.

Ponekad se između tih glavnih područja katalize izdvaja područje *mikroheterogene katalize*, koja obuhvaća procese s koloidnim disperzijama katalizatora. To je područje mnogih biokemijskih procesa, a i nekih drugih (npr. procesa s koloidnim disperzijama platine, kao što je katalitičko razlaganje vodik-peroksida).

OPĆA TEORIJA KATALIZE

Usprkos poznavanju brojnih pojedinosti o katalitičkim reakcijama i velikim uspjesima primjene katalize, još je uvijek nedovoljno poznata međuzavisnost brzina reakcija i svojstava katalizatora. Glavne poteškoće pri istraživanju te zavisnosti čini složenost i slaba pristupačnost promatranju elementarnih stadija reakcija, kojima bi, budući da katalizatori i njihovi intermediarni spojevi pri tome funkcioniraju kao reaktanti, trebalo odrediti brzine. Osim toga, kataliza se odvija još i superpozicijom različitih drugih fenomena, od kojih je, već prema reakcijama i katalizatoru, sad jedan, sad drugi više ili manje utjecajan. Među ostalim, te pojave mogu biti posljedice, npr., reaktiviteta sudionika reakcija, strukture kristalne rešetke katalizatora, difuzijskih procesa. Zbog toga još uvijek ne postoji zaokružena teorija katalize.

Karakteristično je za katalizu da je upoznavanje njezine biti uvijek zaostalo za njenim tehničkim razvitkom na bazi empirijskog umijeća. Dakako, to je moglo biti postignuto samo golemim eksperimentalnim radom. Tako je, npr., tokom traženja djelotvornih antidetonatora za benzinska motorska goriva ispitano ~30000 katalizatora, a tokom razvoja Haber-Boschova procesa u laboratorijima BASF izvedeno ~20000 eksperimenata sa ~3000 potencijalnih katalizatora. Zbog toga postoji mišljenje (npr. D. D. Elleyja) da je kataliza više umijeće nego znanost.

Ipak, iako točno znanstveno predviđanje katalitičkih svojstava tvrti još uvijek nije moguće, dosadašnje spoznaje s područja katalize dopuštaju analiziranje mehanizama pojedinih vrsta i postavljanje općih izraza kinetike katalitičkih reakcija, razvijanje hipoteza o prirodi katalitički aktivnih površina, pa čak i zahtjeva za izbor katalizatora za nove procese, čime se ušteduju dugotrajna i skupa predisipitivanja. Što više, u mnogo je slučajeva teoretska obrada istraživačkog materijala bitno olakšala izbor prikladnog katalizatora. Zbog toga treba očekivati da će važnost teorije katalize u budućnosti biti sve veća.

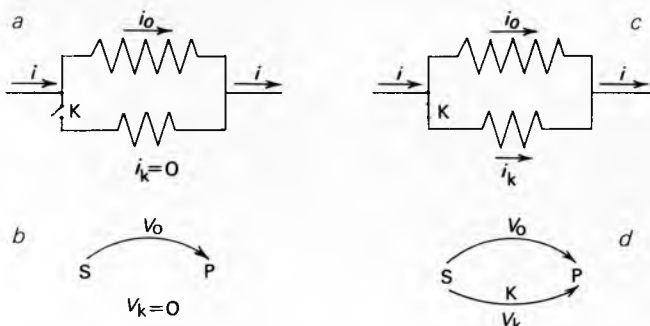
Razvijanje teorije katalize nužno se zasniva na općim uvjetima potrebnim za odvijanje kemijskih reakcija.

Uvjeti za odvijanje kemijskih reakcija termodinamičke su i kinetičke prirode (v. *Termodinamika*, v. *Kemijska kinetika*). Osnovni termodinamički uvjet koji u određenom stanju sustava čini neku kemijsku reakciju mogućom jest da termodinamički potencijal njenih produkata mora biti niži od termodinamičkog potencijala njenih reaktanata (v. *Hidrogenacija*). Drugim riječima, kemijske su reakcije omogućene dovoljno velikim padom termodinamičkog potencijala pri pretvorbi reaktanata u produkte, što se odražava za to povoljnim položajem kemijske ravnoteže (tako da je dovoljno pomaknut na stranu produkata, pa osigurava prihvatljive iscrpke).

Međutim, ispunjenje tog uvjeta nije dovoljno, barem ne za zamjetljivo odvijanje reakcija, a pogotovo nije za njihovo izvođenje u industriji. Za praktične je svrhe još nužno i ispunjenje kinetičkog uvjeta, tj. da je još i brzina pri vanjskim obilježjima tog stanja dovoljno velika.

Dakako, promjenom se vanjskih obilježja stanja sustava, u prvom redu temperature, tlaka, odnosno koncentracije reaktanata, može znatno utjecati na pad termodinamičkog potencijala i na brzinu odvijanja reakcija. Također se u nekim slučajevima to može i ozračivanjem sustava (v. *Fotokemija*, TE5, str. 597, *Fotokemijska tehnologija*, TE5, str. 605, *Nuklearna kemija*). Međutim, za utjecanje na brzine reakcija katalizatori su najdjelotvornija sredstva. Taj se utjecaj može zorno predočiti analogijom s tokom električne struje u mreži.

Analogija električne mreže i kemijske reakcije. Kad je u električnoj mreži sa dvije grane (sl. 1a) otvoren kontakt K, struja teče samo kroz granu s većim otporom. Tada je $i = i_0$ (ukupna struja i jednaka je struji i_0 u toj grani). Kad je kontakt zatvoren (sl. 1c), kroz mrežu teče još i struja i_k u grani s manjim otporom, a budući da je $i_k > i_0$, ukupna je struja $i = i_0 + i_k$ koja teče kroz mrežu mnogo jača.



Sl. 1. Analogija električne mreže s dvije grane i kemijske reakcije. a tok ukupne električne struje kroz jednu granu, b tok nekatalizirane reakcije, c tok ukupne električne struje kroz obje grane, d tok katalizirane reakcije; K kontakt, katalizator, i ukupna struja, i_0 , i_k struje u granama, S reaktanti, P produkti, v_0 brzina nekatalizirane reakcije, v_k brzina katalizirane reakcije

Analogno toku struje (u primjeru na slici 1a) i nekataliziranoj reakciji (shematski prikazanoj na sl. 1b) suprotstavlja se nekakav otpor, tako da se ona odvija vrlo malom brzinom v_0 . Budući da tada nema drugog mehanizma odvijanja procesa, ukupna je brzina reakcije $v = v_0$. Analogno toku struje (u primjeru na sl. 1c), u prisutnosti se katalizatora (sl. 1d) ta ista reakcija odvija još i nekim drugim mehanizmom konverzije reaktanata u produkte, pri kojemu je otpor procesu manji, pa mu je brzina $v_k > v_0$, što ima za posljedicu mnogo veću ukupnu brzinu reakcije $v = v_0 + v_k$. Obično je u katalitičkim reakcijama $v_k \gg v_0$, pa je $v \approx v_k$.

Pri tome je, dakako, bitna priroda tog otpora kemijskim reakcijama i njegovo smanjivanje. Sve je to u vezi s *energijom aktivacije* koju moraju imati atomi, odnosno molekule reaktanata da bi međusobno reagirali. Ona je karakteristična za svaku pojedinu reakciju. Što je energija aktivacije veća, to je veći i otpor kemijskoj reakciji. Za svladavanje tog otpora, tzv. *energijske barijere* (energijskog bedema), nužno je zagrijati sustav na određenu *temperaturu reakcije* (osim u iznimnim slučajevima kad je uzbuđa kemijskih čestica, potrebna za reakciju, ostvarljiva na neki drugi način, npr. ozračivanjem).

Često se kaže, a i tako izgleda ako se promatra samo sumarna reakcija, da se katalizom smanjuje energija aktivacije. Međutim, strogo uzevši, to je netočno, jer je taj efekt posljedica samo otvaranja još i drugog puta reakciji na kojemu joj je otpor manji, jer je manja energija aktivacije elementarnih stadija tog procesa. Za taj drugi mehanizam odvijanja reakcije dovoljne su male količine katalizatora, jer se on stalno regenerira nakon svakog ciklusa nastajanja i razlaganja njegovih intermedijarnih spojeva s reaktantima.

Za bolje razumijevanje funkcije katalizatora potrebno je detaljnije razmotriti zbog čega katalizator nema utjecaja na položaj kemijske ravnoteže i kako djeluje na brzinu kemijske reakcije.

Katalizator i položaj kemijske ravnoteže. Svoju je tvrdnju da katalizator ne može mijenjati položaj kemijske ravnoteže Wi. Ostwald zasnovao na prvom stavku termodinamike.

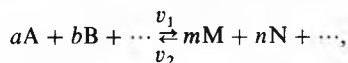
Pri tome se poslužio zamišljenim procesom u kojem se u cilindru zatvorenom pokretnim stapom odvija plinska reakcija popraćena promjenom volumena sustava (u kojoj zbrojevi stehiometrijskih koeficijenata reaktanata i produkata nisu jednaki). Katalizator je u cilindru smješten u posudi koja se može zatvarati i otvarati. Kad bi se, pošto se uspostavi kemijska ravnoteža, naizmjeničnim otvaranjem i zatvaranjem posude uspostavljao i isključivao dodir reakcijske smjese s katalizatorom i time mijenjao položaj kemijske ravnoteže, mijenjao bi se i volumen sustava, pa bi se stap gibao naizmjenice u suprotnim smjerovima. To bi značilo da sustav radi kao perpetuum mobile, što bi bilo u suprotnosti s prvim stavkom termodinamike.

Dokaz te tvrdnje slijedi i iz veze konstante ravnoteže kemijske reakcije i standardnog reakcijskog potencijala (v. *Hydrogenacija*, izraz (7)). Naime, kad bi utjecao na konstantu ravnoteže, katalizator bi nužno morao utjecati i na pad termodinamičkog potencijala pri pretvorbi reaktanata u produkte. Međutim, kako katalizator po definiciji izlazi neizmijenjen iz procesa, on nema tog utjecaja, što znači da ne utječe ni na konstantu kemijske ravnoteže, pa ni na položaj te ravnoteže.

Ipak, ubrzanje približavanja ravnotežama kemijskih reakcija ostvarivo katalizom ima u praksi vrlo sličan efekt, jer dopušta doseganje ekonomski zadovoljavajućih iscrpaka za dovoljno kratko vrijeme.

Utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije. Iz činjenice da su u kemijskoj ravnoteži brzine pretvorbe reaktanata u produkte (reakcije unaprijed) i produkata u reaktante (povratne reakcije, reakcije u obrnutom smjeru) jednake, a u stanjima reakcijskog sustava u blizini ravnoteže približno jednake, nužno proizlazi da katalizatori u reverzibilnim (povrativim) reakcijama jednako ubrzavaju ta dva procesa. To znači da u reverzibilnim reakcijama katalizator koji je dobar za katalizu reakcije unaprijed mora biti dobar i za katalizu povratne reakcije (npr. i za hidrogenaciju i za dehidrogenaciju).

Pobliži zaključci o veličini utjecaja katalizatora na međuzavisnost brzine reakcije i koncentracije sudionika u njoj, koja se općenito mogu obuhvatiti shemom



gdje su A, B, ... formule reaktanata, M, N, ... formule produkata, a, b, ... odnosno m, n, ... njihovi stehiometrijski koeficijenti, a v_1 i v_2 brzine reakcije unaprijed i povratne reakcije, mogu se izvesti i iz izraza za brzinu zamjetljive reakcije prema van't Hoffu

$$v = v_1 - v_2. \quad (2)$$

Pri tome je, dakako, kad je zamjetljiva reakcija u smjeru unaprijed, $v_1 > v_2$, a kad je to povratna reakcija, $v_1 < v_2$. U ravnoteži se ne zamjećuje nikakva reakcija, tj.

$$v_e = v_{1e} - v_{2e} = 0, \quad (3)$$

(gdje indeks e označuje da se brzine reakcija odnose na kemijsku ravnotežu).

Tokom čitavog odvijanja reakcije v_1 i v_2 proporcionalne su potencijama trenutnih koncentracija c_A , c_B , ... reaktanata A, B, ... i c_M , c_N , ... produkata M, N, ...:

$$v_1 = k_1 c_A^{a_1} c_B^{b_1} \dots c_M^{m_1} c_N^{n_1} \dots,$$

$$v_2 = k_2 c_A^{a_2} c_B^{b_2} \dots c_M^{m_2} c_N^{n_2} \dots,$$

pri čemu su eksponenti redovi reakcija pojedinih sudionika, zbroj eksponenata u izrazu (4) ukupni red reakcije unaprijed, a zbroj eksponenata u izrazu (5) ukupni red povratne reakcije. Koeficijenti k_1 i k_2 , zvani *specifične brzine reakcije*, odnosno, zbog toga što su na konstantnim temperaturama konstantni, *konstante brzina reakcija*, očito su brzine reakcije unaprijed i povratne reakcije pri jediničnim koncentracijama sudionika. Iz (2), (4) i (5) slijedi

$$v = k_1 c_A^{a_1} c_B^{b_1} \dots c_M^{m_1} c_N^{n_1} \dots - k_2 c_A^{a_2} c_B^{b_2} \dots c_M^{m_2} c_N^{n_2} \dots, \quad (6)$$

Analogno se može izvesti opći izraz za brzine zamjetljivih plinskih reakcija u kojima parcijalni tlakovi p_A , $p_B \dots p_M$, p_N , zamjenjuju koncentracije

$$v = k_1 p_A^{a_1} p_B^{b_1} \dots p_M^{m_1} p_N^{n_1} \dots - k_2 p_A^{a_2} p_B^{b_2} \dots p_M^{m_2} p_N^{n_2} \dots \quad (7)$$

Budući da je konstanta ravnoteže, K , kemijskih reakcija i kvocijent umnožaka potencija koncentracija, odnosno parcijalnih tlakova reaktanata i produkata, kojima su eksponenti stehiometrijski koeficijenti, npr. za plinske reakcije prema shemi (1)

$$K = p_{Ac}^a p_{Bc}^b \dots p_{Mc}^m p_{Nc}^n \dots, \quad (8)$$

i omjer specifičnih brzina reakcija, koji je prema (3) i (7)

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_{Ac}^{a_2} p_{Bc}^{b_2} \dots p_{Mc}^{m_2} p_{Nc}^{n_2} \dots}{p_{Ac}^{a_1} p_{Bc}^{b_1} \dots p_{Mc}^{m_1} p_{Nc}^{n_1} \dots}, \quad (9)$$

slijedi da je

$$a_2 - a_1 = -a; \quad b_2 - b_1 = -b; \quad \dots \quad m_2 - m_1 = m; \quad n_2 - n_1 = n; \quad \dots \quad (10)$$

Drugim riječima, razlika je reda povratne i reakcije unaprijed svakog sudionika reakcije jednaka njegovu stehiometrijskom koeficijentu. Zbog toga je razlika ukupnog reda povratne i reakcije unaprijed (zapravo ukupni red zamjetljive reakcije) jednaka zbroju stehiometrijskih koeficijenata:

$$(a_2 + b_2 + \dots m_2 + n_2 + \dots) - (a_1 + b_1 + \dots m_1 + n_1 + \dots) = (m + n + \dots) - (a + b + \dots). \quad (11)$$

Prema tome, u katalitičkoj reakciji katalizator može utjecati na red reakcije pojedinih sudionika i u reakciji unaprijed i u povratnoj reakciji, a time i na brzinu zamjetljive reakcije. Međutim, kako su utjecaji na red reakcije svakog pojedinog sudionika u reakciji unaprijed i u povratnoj reakciji iznosom jednaki, oni se međusobno potiru, tj. katalizator ne može utjecati na stehiometrijske koeficijente, a zbog toga ni na konstantu ravnoteže.

Značenje tih odnosa u katalizi dobro se može pokazati nekim primjerima plinskih reakcija, posebno sinteze amonijaka iz elemenata, koja je u tom pogledu dobro proučena. Prema (1) ravnoteža je reakcijskog sustava u toj sintezi prikazana kemijskom jednačinom



pa je njena konstanta ravnoteže

$$K = \frac{p_{(N_2)c}^{-1} p_{(H_2)c}^{-3}}{p_{(NH_3)c}^2}. \quad (13)$$

Među ostalima je za brzinu te reakcije u prisutnosti katalizatora na bazi željeza izveden izraz

$$v = k_1 p_{N_2} (p_{H_2}^3 p_{NH_3})^{1-\beta} - k_2 (p_{H_2}^3 p_{NH_3})^\beta, \quad (14)$$

gdje β zavisi od sastava katalizatora, a vrijednosti su mu u području od 0,3...0,5. Pri tome se u drugom članu izraza (za brzinu povratne reakcije) ne pojavljuje parcijalni tlak dušika, jer je utvrđeno da mu je pri katalitičkom raspadu amonijaka red reakcije 0, pa je $\frac{0}{p_{N_2}} = 1$.

Dakle, katalizator utječe na brzinu tog procesa time što utječe na red reakcije dvaju od tri sudionika (vodika i amonijaka) i u reakciji unaprijed i u povratnoj reakciji, a time i na red zamjetljive reakcije.

Iz (14) se lako može izračunati da se promjenom utjecaja katalizatora, što je ostvarivo promjenom njegova sastava, kojima odgovara promjena β od donje na gornju graničnu vrijednost, doduše, uzrokuju promjene ukupnih redova reakcije unaprijed od 1,7 na 1,5 i povratne reakcije od -0,3 na -0,5, ali da su one jednake (-0,2). Također se, prema (11), (12) i (13) lako može izračunati da se tim promjenama ne mijenja ni razlika ukupnih redova reakcije unaprijed i povratne reakcije, već da ona ostaje jednaka razlici stehiometrijskih koeficijenata (promjeni broja kemijskih jedinica uzrokovanoj reakcijom), odnosno eksponenta potencija kojima je određena konstanta ravnoteže. Štoviše, tu vrijednost (-2) ona zadržava pri svim vrijednostima β , a to znači da katalizator nema utjecaja na kemijsku ravnotežu. To se također vidi kad se konstanta ravnoteže te reakcije izračunava iz omjera specifičnih brzina reakcije unaprijed i povratne reakcije, kad vlada uvjet (3), jer se pri tome iz izraza eliminira β (utjecaj katalizatora).

Iz prethodnog slijedi da brzine katalitičkih reakcija ovise ne samo o redovima reakcija pojedinih sudionika nego još i o specifičnim brzinama reakcija, a one da ovise o energiji aktivacije

(E_a). Temeljne izraze za prikaz te ovisnosti za sve reakcije (nekatalitičke i katalitičke) izveo je već Arrhenius. Tako se Arrheniusov zakon može pisati kao izraz

$$k_r = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (15)$$

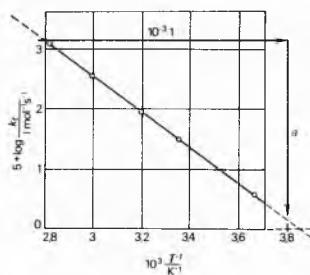
gdje je k_0 konstanta s istom dimenzijom kao i specifična brzina reakcije k_r (jer E_a ima istu dimenziju kao i produkt RT , tj. džul po molu).

Za grafičko prikazivanje pri određivanju E_a iz eksperimentalnih rezultata upotrebljava se logaritamski oblik tog zakona

$$\log k_r = \log k_0 - \frac{E_a}{2,303R} \frac{1}{T}, \quad (16)$$

pri čemu su $\frac{1}{T} = T^{-1}$ vrijednosti apscisa, a $\log k_r$ vrijednosti ordinata. Figurativne točke stanja određenih korespondentnim parovima vrijednosti temperature i specifične brzine reakcije u tim dijagramima leže na pravcima. Iz koeficijenta smjera $E_a/2,303R$ tih pravaca mogu se izračunati energije aktivacije. Osim toga, ekstrapolacijom na $T^{-1} = 0$ (tj. do stanja na beskonačno visokim temperaturama) iz tih se pravaca mogu izračunati faktori frekvencije kao odsječci na ordinati.

Tako je, npr., pri jednom određivanju energije aktivacije reakcije dobivanja *N*-metilpiridinijodida (jedne kvarterne amonijske soli) iz piridina i metiljodida izvedeno pet eksperimenata i dobiveno pet korespondentnih parova k_r, T (sl. 2). Dijagram je izrađen kao prilagođeni veličinski prikaz s logaritamskim vrijednostima ordinata, u kojima su, da bi se postigla potrebna preglednost, brzine reakcije pomnožene sa 10^5 , dok su vrijednosti apscisa pomnožene sa 10^3 . (Budući da je reakcija drugog reda, dimenzija je specifične brzine reakcije $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Apscisa je, dakako, $10^3 T^{-1}/K^{-1}$, jer je kelvin dimenzija termodinamičke temperature.) Iz podataka tog dijagrama lako se može izračunati koeficijent smjera A dobivenog pravca, npr. s pomoću vrijednosti $a: A = a/10^{-3}$, i zatim, prema (16), energija aktivacije: $E_a = -2,303RA$. Nakon toga se opet iz (16) može izračunati faktor frekvencije za bilo koji par korespondentnih vrijednosti k_r i T .



Sl. 2. Dijagram za određivanje energije aktivacije nastajanja *N*-metilpiridinijodida iz piridina i metiljodida

Iz izraza (16) također slijedi da je za povećanje specifične brzine reakcije nuždan katalizator koji će ili povećati faktor frekvencije ili smanjiti energiju aktivacije. Međutim, brojni eksperimenti pokazali su da se te dvije veličine ne mogu varirati nezavisno jedna od druge. Obično je smanjenje energije aktivacije, koje je ostvarivo promjenom katalizatora, popraćeno smanjenjem faktora frekvencije i obrnuto. Najčešće se taj neželjeni, tzv. *kompensacijski efekt* očituje linearnom zavisnošću $\log k_0$ od E_a , pa se tada izraz (15) može pisati u obliku

$$k_r = k_{00} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (17)$$

gdje su k_{00} i Θ prave konstante, po čemu se taj efekt naziva i *theta-pravilom*. Na temelju analize promjena energije aktivacije i faktora frekvencije uzrokovanih promjenama katalizatora mogu se izvoditi neki zaključci o mehanizmima katalitičkih reakcija.

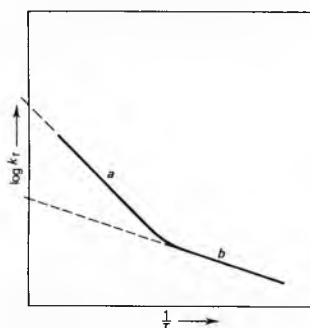
U prvom se slučaju, kad katalizator uzrokuje promjene faktora frekvencije, ali ne veće promjene energije aktivacije (npr. u primjerima u tabl. 1), među ostalim može pretpostaviti da je katalitički efekt u prvom redu uzrokovan povećanjem koncentracije (zgušnjavanjem) reaktanata na površini katalizatora. Često se to pokazalo točnim. Međutim, kako računi pokazuju da je to zgušnjavanje moguće za samo ~100 puta, a često različiti katalizatori imaju različito djelovanje u reakcijama s reaktantima prema kojima imaju skoro jednaku moć adsorpcije, na bazi te pretpostavke ne može se sasvim objasniti taj efekt.

Tablica 1

PRIMJERI JAKOG DJELOVANJA KATALIZATORA NA FAKTOR FREKVENCije I SLABOG NA ENERGIJU AKTIVACIJE REAKCIJE

Reakcija	Katalizator	E_a kcal/mol	k_0 (relativne vrijednosti)
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ mravlja vodik ugljik(IV)- kiselina -oksid	staklo	25	1
	Au	24	40
	Pt	22	2000
	Rh	25	10000
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ eten vodik etan	W	10	1
	Fe	10	10
	Ni	10	60
	Pt	10	200
	Pd Rh	10 10	1600 10000

U nekim je slučajevima taj efekt uzrokovan time što pri sudarima čestica pri kojima se ostvaruje reakcija katalizator prenosi energiju. Tako se, npr. kad je reakcija rekombinacija dviju tvari, brzina reakcije može povećati pomoću plinovite ili čvrste tvari, koja trenutno onemogućuje povratnu reakciju time što preuzima dio energije reakcije, pa je zbog toga, prema definiciji, katalizator. U istu kategoriju katalitičkih pojava ubrajaju se i obrnuti slučajevi, reakcije raspada. Tada takvi katalizatori potpomažu postizanje energije aktivacije molekula koje se sudaraju. Mnogo češći je drugi slučaj, kad katalizator uzrokuje jače promjene energije aktivacije. Tada su, zbog eksponencijalne zavisnosti k_r od E_a , promjene specifične brzine reakcije vrlo velike. Kako je već opisano, mehanizam je te katalize drukčiji niz elementarnih stadija nego u istoj nekataliziranoj reakciji, što je i razlog opisanim promjenama reda reakcije. Niz elementarnih stadija te katalize može biti i dulji nego u odgovarajućim nekataliziranim reakcijama, ali mu je usprkos tome energija aktivacije manja.



Sl. 3. Različnost ovisnosti specifične brzine reakcije o energiji aktivacije u različitim područjima temperature. *a* u području viših i *b* u području nižih temperatura

Arrheniusov zakon sasvim dobro opisuje međuzavisnost specifične brzine reakcije, faktora frekvencije i energije aktivacije velike većine reakcija pri uobičajenom načinu mjerenja, ali obično unutar ne prevelikih područja temperature. U širim područjima temperature zamjećuju se dva različita karaktera te zavisnosti (sl. 3) u istim reakcijama. U području viših temperatura (*a*) nagib je pravca veći, što znači da su veći i energija aktivacije i faktor frekvencije nego u području nižih temperatura (*b*). Odatle slijedi da su mehanizmi reakcije u tim područjima različiti i da energija aktivacije nije sasvim nezavisna od temperature, kako je to pretpostavljeno pri izvođenju Arrheniusova zakona.

Utvrđeno je da za točnija određivanja zavisnosti specifične brzine reakcija u širim područjima temperature namjesto Arrheniusove jednadžbe bolje odgovara izraz

$$k_r = B T^C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (18)$$

u kojem je k_0 zamijenjeno sa $B T^C$, gdje je C zavisno od prirode reakcije i obično je negativno, a

$$E - E_a = C R T. \quad (19)$$

Pri tome se za konstrukciju dijagrama upotrebljava logaritamski oblik izraza (18)

$$\log k_r = \log B + C \log T + \frac{E}{2,303 R T}. \quad (20)$$

Često se, na osnovi teorije aktiviranog kompleksa, zavisnost specifične brzine reakcije od energije aktivacije prikazuje jednadžbom H. Eyringa

$$k_r = \frac{k T}{h} \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \exp \frac{\Delta H^\ddagger}{R T}, \quad (21)$$

(gdje su k i h Boltzmannova i Planckova konstanta, $\Delta H^\ddagger$ i $\Delta S^\ddagger$ entalpija i entropija aktivacije), koja odgovara jednadžbi (18) kad je $C = 1$. Logaritamski se oblik Eyringove jednadžbe

$$\log \frac{k_r}{T} = \log \frac{k}{h} - \frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2,303 R T} \quad (22)$$

upotrebljava za konstrukciju Eyringova dijagrama u kojem se prikazuje zavisnost $\log \frac{k_r}{T}$ od $\frac{1}{T}$ mjerenjem korespondentnih vrijednosti k_r i T . U tom je dijagramu jednadžba (21) također prikazana pravcem. Iz podataka prikazanih tim dijagramom najprije se izračunava entalpija aktivacije: $\Delta H^\ddagger = -2,303 R A$, pa entropija aktivacije uvrštavanjem vrijednosti $\Delta H^\ddagger$ i omjera k_r/T u bilo kojoj točki na pravcu u jednadžbu (21).

Za iznose između entalpije aktivacije i energija E i E_a mogu se izvesti izrazi

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R T. \quad (23)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - (C - 1) R T. \quad (24)$$

Pomoću (23) Eyringova se jednadžba (21) može pretvoriti u izraz

$$k_r = \frac{e k T}{h} \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \exp \left(-\frac{E_a}{R T}\right). \quad (25)$$

Iz usporedbe tog izraza i Arrheniusove jednadžbe slijedi izraz

$$k_0 = \frac{e k T}{h} \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (26)$$

kojim je faktor frekvencije prikazan kao funkcija entropije (prema čemu je statistički činilac pri nastajanju aktiviranog kompleksa), tj. otkriven je fizikalni smisao faktora frekvencije.

G. Bach-Dragutinović

Mehanizmi inhibicije i inicijacije

Da je *inhibicija* bitno različita pojava od katalize u užem smislu (i da naziv negativna kataliza nije opravdan), očito je već iz toga što djelovanje inhibitora ne može biti otvaranje drugog puta reakciji na kojem joj je otpor manji, odnosno energija aktivacije veća. Naime, konverzija bi se reaktanata u produkte na tom putu odvijala u zanemarljivo maloj mjeri sve dok je moguća brža, tj. neinhibirana reakcija, pa time ne bi bilo ostvareno smanjenje ukupne brzine reakcije. Zbog toga je nužno pretpostaviti da se inhibicija sastoji u ometanju reakcije na njenom normalnom putu.

Način tog ometanja može biti različit. Mehanizam djelovanja inhibitora najjasniji je u lančanim reakcijama. Pri tome inhibitori deaktiviraju dio nosilaca lanca (nepostojanih međuprodukata koji su reaktanti u nekom od elementarnih stadija lanca reakcije), što se očituje smanjenjem brzine sumarne reakcije. U nekim drugim reakcijama inhibitori stvaraju spojeve s reaktantima. Ponekad inhibitori jednostavno djeluju kao *katalitički otrovi*, tj. blokiraju tragove tvari uvijek prisutne u reaktantima, koje su, zapravo, katalizatori reakcije koju treba inhibirati.

Inicijacija je, zapravo, aktiviranje kemijski tromih molekula monomera koje je potrebno za pokretanje lančanih reakcija, najviše u polimerizaciji u homogenim sustavima. Inicijatori koji to omogućuju jesu tvari koje se lako raspadaju na vrlo reaktivne radikale (npr. peroksidi, azo-spojevi, metaloorganski spojevi u otopinama). Reakcijama tih radikala s monomerima nastaju novi vrlo reaktivni radikali, koji onda započinju lančanu reakciju.

Vrlo sličan inicijaciji je fenomen *autokatalize*, kad jedan od sudionika sumarne reakcije stvara reaktivne slobodne radikale, koji uzrokuju brži konkurentni proces, s novim elementarnim stadijima (reakcijama tih radikala i reaktanata), ali kojemu je konačni rezultat ista sumarna reakcija. Takav se proces odvija, npr., u pirolizi ugljikovodika (kreiranju nafte).

Selektivitet

Selektivitet je uglavnom svojstvo katalizatora, i to najvažnije poslije njegova aktiviteta. Malo je zavisno od uvjeta rada. Razlikuju se tri tipa selektiviteta.

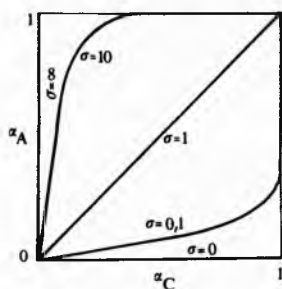
Prvi je tip selektiviteta važan u reakcijama različitih spojeva u smjesama, kad se svaki od njih konvertira u različiti proizvod, a želi se dobiti samo ili pretežno jedan od njih. Tako, npr., pri katalizi reakcija smjese reaktanata A i C, kojima respektivno nastaju produkti B i D brzinama v' i v'' , zavisi od katalizatora koja će se od tih reakcija odvijati brže i za koliko. Ako katalizator mnogo više ubrzava jednu od tih reakcija, on je selektivan. Njegov se selektivitet izražava omjerom brzina v' i v'' , tzv. *faktorom selektiviteta*, npr. za reakciju $A \rightarrow B$

$$\sigma = \frac{v'}{v''}, \quad (27)$$

odakle se (integriranjem izraza za relativne brzine tih reakcija) može izvesti izraz

$$\alpha_A = 1 - (1 - \alpha_C)^\sigma, \quad (28)$$

gdje su α_A i α_C udjeli reaktanata A i C konvertirani u produkte B i D u istom vremenu. Međuzavisnost se α_A , α_C i σ može grafički prikazati skupom krivulja (sl. 4).



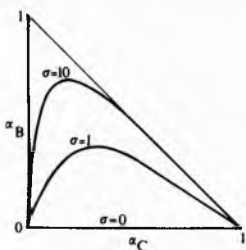
Sl. 4. Međuzavisnost faktora selektiviteta, udjela dvaju reaktanata konvertiranih u produkte katalitičkim reakcijama u smjesi, i trajanja procesa

Taj je tip selektiviteta često posljedica preferencijalne adsorpcije jednog od reaktanata na površini katalizatora u heterogenoj katalizi. Često se naziva *termodinamskim selektivitetom*.

Drugi je tip selektiviteta važan kad su moguće istovremene različite reakcije jednog reaktanta, a traži se samo jedna od njih, npr. kad iz reaktanta A nastaju produkti B, odnosno C, brzinama v' , odnosno v'' . Tada se dobije

$$\alpha_B = \sigma \alpha_C, \quad (29)$$

gdje su α_B i α_C udjeli reaktanata koji su konvertirani u produkte B i C u istom vremenu, pa se međuzavisnost tih udjela i σ može grafički prikazati kao funkcija vremena skupom pravaca. Taj se tip naziva *mehanističkim selektivitetom*.



Sl. 5. Međuzavisnost faktora selektiviteta i udjela reaktanta A ekvivalentnih iscrpku produkta B i iscrpku neželjenog produkta C, koji nastaje iz B

Treći je tip selektiviteta važan u katalitičkim reakcijama nastajanja traženog produkta (npr. B) iz nekih reaktanata (npr. reaktanta A) brzinom v' , pri čemu taj produkt može dalje reagirati brzinom v'' uz nastajanje neželjenog produkta (npr. C). Za taj slučaj može se izvesti izraz

$$\alpha_B = \frac{\sigma}{\sigma - 1} (1 - \alpha_B) \left[\left(1 - \alpha_A \right)^{\frac{1 - \sigma}{\sigma}} - 1 \right], \quad (30)$$

gdje je α_A udio reaktanta A koji je reagirao, a α_B udio tog reaktanta ekvivalentan iscrpku traženog produkta.

Iz skupa krivulja koje prikazuju međuzavisnost α_B , α_C (udio reaktanta A ekvivalentan iscrpku neželjenog produkta) i σ u ovom slučaju (sl. 5) vidi se da se rast iscrpka željenog produkta postepeno usporava i da po doseganju stanovitog maksimuma opada. Najčešće se selektivan tok procesa kojim nastaje produkt B može lako objasniti brzom desorpcijom molekula tog produkta s površine katalizatora i nemogućnošću njihove ponovne adsorpcije uslijed preferencijalne adsorpcije reaktanta A, sve dok je koncentracija reaktanta za to dovoljno visoka. Adsorpcija produkta B pojavljuje se, i s time nastupa konverzija produkta B u produkt C, tek kad se koncentracija reaktanta A dovoljno snizi. Zbog takva mehanizma i taj se tip selektiviteta ubraja u termodinamski.

HOMOGENA KATALIZA

Kako je za homogenu katalizu karakteristično djelovanje katalizatora u (fluidnim) molekularnim disperzijama (prema čemu se i dijeli na homogenu katalizu plinskih reakcija i homogenu katalizu u kapljevinama), oni se ne moraju odlikovati nikakvim drugim svojstvima osim kemijskim koje ima njihova tvar, niti se elementarni stadiji reakcija u kojima oni sudjeluju načelno razlikuju od nekataliziranih reakcija. Zbog toga je brzina odvijanja tih stadija također zavisna od uvjeta od kojih su zavisne obične kemijske reakcije.

Homogena kataliza plinskih reakcija u užem smislu, izuzevši već spomenute slučajeve oksidacije sumpor(IV)-oksida u sumpor(VI)-oksid zrakom u prisutnosti oksida dušika i reakcije raspada u kojima se radi o inicijaciji, malo je važna za industriju.

Važnija je (homogena) inhibicija plinskih reakcija, posebno radi regulacije ili sprečavanja reakcija izgaranja, npr. djelovanje antidetonatora, sužavanje granica ili sprečavanje paljenja. Antidetonatori se dodaju benzinskim motorskim gorivima da se ograniči ili spriječi njihovo samopaljenje i time nekontrolirano udaranje tlaka u cilindrima (v. *Nafta*). Sužavanje granica, pa i potpuno sprečavanje paljenja većine zapaljivih tvari postizivo je, npr., pomoću halogena i para halogenugljika. Zbog toga se te tvari upotrebljavaju kao sredstva za gašenje požara.

U nekim slučajevima, kad se dodavanjem vodene pare usporavaju plinske reakcije, na prvi pogled izgleda kao da se radi o inhibiciji. Međutim, obično se ta pojava daje protumačiti adsorpcijom vode na stijenkama reaktora uslijed čega se smanji njihovo katalitičko djelovanje. (Bez toga se, zapravo, odvijaju procesi heterogene katalize.)

Homogena kataliza u kapljevinama mnogo je važnija. Uglavnom obuhvaća katalizu kiselinama i bazama, spojevima koji mogu stvarati slobodne radikale (kad se također radi o inicijaciji).

Kataliza kiselinama i bazama upotrebljava se vrlo često. Obuhvaća mnoge operacije esterifikacije i hidrolize, alkilacije, raspada, supstitucije, adicije itd. Proces se katalize kiselinama i bazama razlikuju, već prema tome da li se odvijaju u otopinama u vodi i ostalim *amfiprotnim otopalima*, koja mogu disocirati na sličan način kao i voda, ili *aprotnim otopalima*, koja ne disociraju (v. *Otapala i omešivači*, v. *Otopine*).

U otopinama u vodi katalizatori mogu biti ne samo *hidronij-ion*, H_3O^+ , i *hidroksil-ion*, OH^- , nego i općenito tvari koje se prema definiciji kiseline i baza J. N. Brønsteda (v. *Kiseline, baze i soli*) mogu prikazati simbolima HB i B^- . Utvrđeno je da je katalitički efekt tih tvari zavisno od njihove tendencije izmjeni protona s molekulama vode, što se može prikazati tzv. *katalitičkim koeficijentom*, npr. kad je ta tvar baza

$$k_B = G_B K_B^- = G_B K_{HB}^-, \quad (31)$$

gdje su K_B i K_{HB} konstante disocijacije baze, odnosno konjugirane kiseline, G_B i x konstante zavisne od temperature, reaktanata i otopala. Za pojedine se slučajeve te konstante mogu izračunati iz korespondentnih parova vrijednosti k_B i K_B , određenih eksperimentima pomoću dijagrama logaritamskog oblika izraza (31), u kojem je on prikazan pravcem, sličnim postupkom kao i pri opisanom određivanju faktora frekvencije i energije aktivacije.

U tu kategoriju reakcija homogene katalize ubrajaju se i reakcije *prototropne izomerizacije* (prelaza protona s jednog

na drugo mjesto u molekuli reaktanta). Mehanizam tih reakcija obuhvaća stadije prijelaza protona s jednog mjesta molekule reaktanta na katalizator i natrag, ali na drugo mjesto u molekuli. Jedna su skupina takvih procesa reakcije enolizacije ketona i aldehida u prisutnosti kiselina. Zapaženo je da se reakcije prototropne izomerizacije odvijaju mnogo brže u medijima koji imaju i kisele i bazične centre nego u onima koji imaju samo kiseline ili samo bazične.

Pri homogenoj katalizi u ostalim amfiprotnim otapalima, npr. alkoholima, aminima, različitim kiselinama, analogno djelovanju hidronij-iona i hidroksil-iona u vodi, djeluju *lioni-ioni*, H_2B^+ , i *liat-ioni*, B^- , koji nastaju iz tog otapala (također predočivog simbolom HB) disocijacijom.

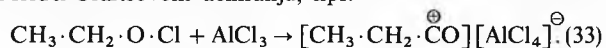
U aprotinim otapalima katalitičko djelovanje kiselina i baza očito treba pripisati isključivo njihovim nedisociranim molekulama. Ipak postoje dokazi da se to djelovanje općenito može dovesti u vezu sa sposobnošću disocijacije tih tvari u vodi. Tako je, npr., za pregradnju *n*-brombenzanilida u *p*-brombenzanilid, otopljenog u klorbenzenu uz prisutnost različitih kiselina, utvrđena (prema 31) zavisnost katalitičkog koeficijenta k_{HB} od konstante disocijacije K_{HB} kiselina

$$k_{HB} = 0,0078 K_{HB}^{0.51} \quad (32)$$

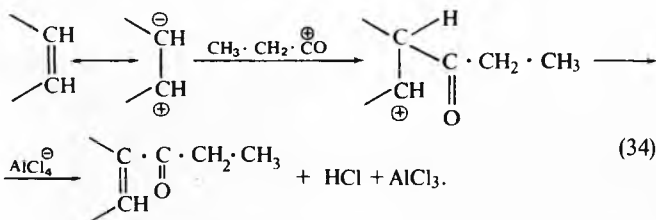
Posebna kategorija reakcija homogene katalize u otopinama jest kataliza u vrlo koncentriranim kiselinama. Jako je kiseli medij potreban kad je jedan reaktant vrlo slaba baza, a reaktivnost je njemu konjugirane kiseline veća (npr. pri nitriranju). U tim slučajevima slaba kiselina ne djeluje katalitički.

Kataliza koordinacijskim međuproduktima također je povezana s polarnim karakterom djelujućih tvari. Preduvjet je za nastajanje koordinacijskih kompleksa da jedan od sudionika tog procesa ima slobodni, a drugom da nedostaje par elektrona. Tada iz njih može nastati kompleks s izrazitim polarnim karakterom, kojemu je reaktivitet s drugim polarnim ili polarizabilnim spojevima mnogo veći od reaktiviteta koordinacijski nevezanog sudionika.

U toj su skupini katalitičkih procesa vrlo važne tzv. *Friedel-Craftsove reakcije* (prema Ch. Friedelu i J. M. Craftsu), među koje se ubrajaju mnoge reakcije aciliranja aromatskih spojeva i već spomenute reakcije alkilacije u prisutnosti elektron-akceptorskih katalizatora, kao što su tzv. *Lewisove* (prema G. N. Lewisu) ili *ansolvo kiseline*, naročito bor(III)-fluorida i aluminijsklorida. Naročito jako polarni kompleksi nastaju pri Friedel-Craftsovom aciliranju, npr.



Kation takvih kompleksa (*karbonij-ion*) lako reagira s aromatskom vezom, čime nastaje acil-aromatski spoj, npr.

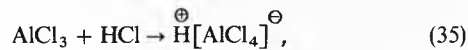


U ovu se skupinu katalitičkih procesa ubrajaju i mnoge druge reakcije. Među njima su, npr., dobivanje nekih aldehida iz alkena i vode u prisutnosti paladij(II)-klorida i bakar(II)-klorida, hidrolize etera u prisutnosti cink-klorida, bromiranje nekih diketona u prisutnosti kupri-iona, neke reakcije selektivne katalize (reakcije samo jedne funkcionalne grupe liganda u kompleksu u kojemu je druga maskirana koordinacijom, koje se mogu iskoristiti i za sprečavanje katalitičkog djelovanja neizbježno prisutnih iona metala), neke reakcije izomerizacije, neke reakcije oksidacije u prisutnosti tragova kupro-iona i fero-iona (koje se često smatraju autokatalitičkim procesima, što, strogo uzevši, nije opravdano), itd.

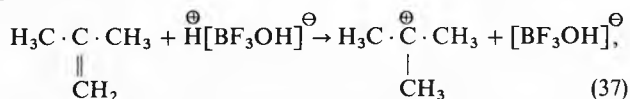
U novije se vrijeme mnogo istražuju mogućnosti šire primjene katalize putem koordinacijskih kompleksa na reakcije hidrogenacije, čime bi se mogla ostvariti vrlo radikalna eko-

nomizacija proizvodnje mnoštva vrlo važnih produkata kemijske industrije. Za aktiviranje vodika u otopini ima već mnogo katalizatora. Neki su od njih vrlo jednostavni spojevi, koji disocijacijom daju ione Cu^{++} , Ag^+ , Hg^+ , Hg_2^{++} .

Inicijacija u kapljevinama. Sličnim se mehanizmima odvijaju i neke reakcije polimerizacije alkena u prisutnosti Lewisovih kiselina. Te kiseline, zapravo, u tim reakcijama nemaju katalitičko djelovanje. Za to su potrebni još i tzv. *kokatalizatori*, koji, u stvari, djeluju kao inicijatori. Oni su često dovoljni u vrlo malim količinama, kao što su npr. tragovi klorovodika koji nastaju hidrolizom u aluminijskloridu pod utjecajem atmosferske vlage, tragovi vode u bor(III)-fluoridu. Pri tome najprije nastaju spojevi koji djeluju katalitički, npr. reakcijama

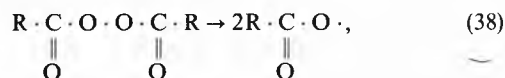


Njihovo se djelovanje sastoji u predaji protona reaktantima, npr. reakcijom

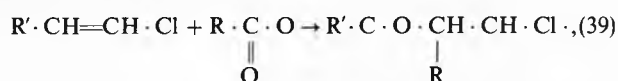


nakon čega nastali karbonij-ion djeluje kao inicijator lanca reakcije polimerizacije.

Drugi je važan tip inicijacije u kapljevinama već spomenuta polimerizacija u prisutnosti labilnih spojeva, koji se lako raspadaju u slobodne radikale. Jedan od najvažnijih procesa iz te kategorije jest polimerizacija vinilklorida i njegovih derivata u prisutnosti peroksida, npr. lauroilperoksida, benzoilperoksida, koji se raspadaju reakcijama tipa



i drugih spojeva, npr. triarilalkilnih spojeva bora, koji su aktivni već pri vrlo niskim temperaturama (mnogo ispod nule). Time nastali radikali iniciraju lanac polimerizacije reakcijama s monomerima, npr. prema shemi



pri čemu nastali radikal inicira lanac polimerizacije reakcijom s monomerom.

U oba ta tipa polimerizacije lančane se reakcije prekidaju tek nekom sekundarnom reakcijom, najčešće rekombinacijom.

HETEROGENA KATALIZA

Već iz definicije heterogene katalize slijedi da je ona skup površinskih pojava. Od tih su pojava najvažnije pojave adsorpcije (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1). Tako se svaki proces heterogene katalize može formalno razlučiti na tri stadija koji se odvijaju na površini katalizatora: adsorpciju sudionika reakcije, međusobne reakcije adsorbata ili adsorbata s neadsorbiranim sudionicima reakcije i desorpciju produkata tih reakcija. Tokom razvoja heterogene katalize bilo je različitih pokušaja objašnjenja tih mehanizama, među njima i dosta uspješnih, kao što su teorije nestabilnih međuprodukata, defekata kristalne rešetke, aktivnih površinskih centara, geometrijskih svojstava površine, elektronskih svojstava metala i poluvodiča.

Pored toga, poluempirijskim je metodama (doduše samo u nekim, dosta ograničenim područjima) uspjelo izvesti neke linearne korelacije između svojstava katalizatora i sudionika, te brzine reakcija. Jedna se vrsta tih korelacija izvodi ispitivanjem djelovanja različitih katalizatora u nekoj standardnoj reakciji, a zatim se izračunavaju odnosi između njenih obilježja (npr. brzine, selektiviteta) i nekog mjerljivog svojstva katalizatora koje se smije smatrati utjecajnim. Druga se vrsta tih korelacija izvodi ispitivanjem reaktiviteta različitih spojeva iz nekog niza

pod utjecajem jednog katalizatora, a zatim određivanjem odnosa tog utjecaja prema nekom svojstvu molekule sudionika.

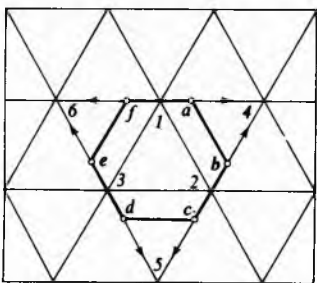
Teorija nastajanja nestabilnih međuprodukata, koji se mogu definirati kao spojevi na površini katalizatora, u novije je vrijeme potkrijepljena rezultatima spektrometrijskih ispitivanja u heterogenoj katalizi nekih reakcija. Zbog toga i zbog teškoća objašnjavanja katalitičkih procesa pomoću svojstava elektrona katalizatora, koncepcije katalize na kemijskoj osnovi, koje su kao najstarije bile dosta dugo zapostavljene, ponovno zadobivaju značenje. Potkrepljuju ih i neke nove spoznaje o svojstvima pojedinih atoma i iona u čvrstim tvarima i o strukturi tih tvari koje se izводе iz položaja elemenata u periodskom sustavu elemenata.

Geometrijski faktori heterogene katalize mogu se definirati kao utjecaji razmještaja površinskih atoma katalizatora, koji sudjeluju u reakcijama nastajanja aktiviranih međuprodukata, prema razmještaju atoma u molekulama reaktanata.

Prema jednoj od prvih teorija heterogene katalize nastalih na bazi geometrijskih faktora, katalitička reakcija nastupa samo onda kad više centara na površini katalizatora istodobno privlači adsorbiranu molekulu.

Tako bi, npr., za dobivanje benzena dehidrogenacijom cikloheksana taj skup centara, tzv. *multiplet* (prema čemu je i ta teorija nazvana *multipletnom*), trebao imati šest članova, jer mora otvoriti šest veza C—H i zatvoriti tri veze C=C. Prema tzv. *principu geometrijske korespondencije*, za to povoljan razmještaj multipleta trebao bi postojati u oktaedarskoj plohi, kao što je ploha [111] plošnocentrirane kocke, pri dimenzijama kakve imaju npr. kristalne rešetke nikla, bakra, iridija, platine, kobalta, osmija, cinka, paladija.

To je predviđanje sasvim u skladu s iskustvom, jer su ti metali zaista najdjelotvorniji u katalizi te reakcije. Objašnjava se time što atomi 4, 5 i 6 multipleta (sl. 6) privlače parove ab, cd i ef atoma vodika na prstenu ugljikovih atoma, a atomi 1, 2 i 3 multipleta zatvaraju dvostruke veze.

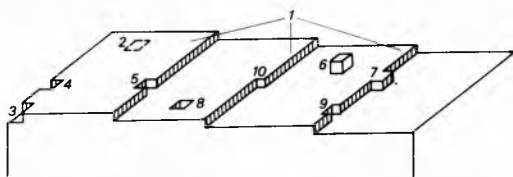


Sl. 6. Multiplet za dehidrogenaciju cikloheksana. 1...6 atomi metala, a...e metilenske skupine

I rezultati ispitivanja mehanizama mnogih drugih reakcija dehidrogenacije i hidrogenacije potkrepljuju multipletnu teoriju. Njen je glavni nedostatak što najčešće ne omogućuje predviđanje selektivnih katalizatora kad su uz željene moguće i druge reakcije.

Suvremenim je metodama ispitivanja utvrđeno da je površina polikristaliničnih katalizatora zapravo vrlo heterogena i da je zbog toga djelovanje geometrijskih faktora u katalizi mnogo složenije. Ni u termodinamičkoj ravnoteži na njoj se ne nalaze samo kristalografski potpuno formirane plohe, bridovi i rogjevi, nego i različiti strukturni defekti (sl. 7, v. i *Čvrsto stanje*, TE3, str. 130). Pored toga, različite, kristalografski sasvim određene plohe mogu imati vrlo različito katalitičko djelovanje, a tokom djelovanja mogu nastupiti velike promjene strukture pregrupiranjem atoma. (Mogu čak i nastati nove plohe.)

Kako je djelovanje pojedinih atoma na površini katalizatora, koji su centri reakcije, često veoma zavisno od njihova koordi-



Sl. 7. Model ravnotežnih defekata površine kristaliničnih tijela. 1 nepotpuni monoatomni slojevi (terase), 2 atom ugrađen u terasu, 3 defekt rogja, 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 s ruba terase, 10 prijelom

nacijskog broja, u mnogim slučajevima strukturni defekti mnogo utječu na aktivitet i selektivitet katalizatora.

Elektronski faktori heterogene katalize dominiraju kad su katalizatori poluvodiči ili metali. Temeljna je pretpostavka teorije takve katalize da pri adsorpciji prelaze elektroni s katalizatora na adsorptiv ili obrnuto, pa nastaju reaktivni ioni ili radikali, a to znači da katalitičko djelovanje katalizatora tada zavisi od njihovih elektronskih svojstava.

Elektronski faktor katalize poluvodičima (v. *Elektronika, sastavni dijelovi*, TE4, str. 472 i 473) zapravo je (prema teoriji graničnog sloja) moć vezivanja sudionika reakcije na površinu katalizatora, koja je posljedica prijelaza slobodnih elektrona ili defekt-elektrona.

Prema smjeru prijelaza elektrona pri kemisorpciji, u katalizi poluvodičima razlikuju se anionske (akceptorske) i kationske (donorske) reakcije. Djelujuća je sila anionske kemisorpcije na poluvodičima *n*-tipa razlika elektronskog afiniteta sudionika i rada izlaska elektrona iz katalizatora, a kationske kemisorpcije na poluvodičima *p*-tipa razlika tog rada i ionizacijskog potencijala adsorbata. Kako te razlike zavise od položaja Fermijeve razine, općenito se donorske reakcije ubrzavaju njezinim spuštanjem, a akceptorske njezinim podizanjem. To se postiže, npr., ugradnjom stranih iona. U rjeđim slučajevima katalize intrinzičnim poluvodičima djeluju oba ta faktora, već prema svojstvima sudionika i prirodi reakcije.

Neki autori smatraju da katalitičko djelovanje poluvodiča nije posljedica kolektivnih svojstava elektrona, već da je u vezi s elektronskom konfiguracijom atoma metala koji su kemijski vezani u poluvodičima.

Elektronski su faktori katalize metalima (v. *Atom*, TE1, str. 456) složeniji i manje jasni. Iz iskustva poznato snažno katalitičko djelovanje *d*-metala u reakcijama hidrogenacije, dehidrogenacije i oksidacije, a i *sp*-metala u reakcijama oksidacije i drugim reakcijama kisikovih spojeva, najčešće se pripisuje kemisorpciji sparivanjem elektrona *d*-vrpce, odnosno hibridnih *sp*-orbitala njihovih atoma i delokaliziranih elektrona adsorptiva.

Pod *d*-metalima razumijevaju se prijelazni metali s nepunjenim *d*-vrpcama, tj. koji u *d*-vrpcama imaju veliku gustoću kvantnih stanja na raspolaganju za zaposjedanje elektronima. Intenzitet se tog svojstva metala običava prikazivati mjerom, u kojoj njihovi *d*-elektroni sudjeluju u stvaranju *dsp*-hibridnih veza, tzv. *postotkom d-karaktera*, što je ujedno i mjera jakosti metalne veze. Metali s većim postotkom *d*-karaktera u pojedinim periodama sustava elemenata imaju manje atomske polumjere, te su im manje i udaljenosti atoma u kristalnoj rešetki.

Svi se ostali (tzv. jednostavni) metali ubrajaju u *s*-metale. Njihovo zajedničko svojstvo važno za katalizu jest da lako stvaraju adsorptivne veze s kisikom. Izgleda da se pri tome kisik adsorbira kao ion O_2^- , a veze nastaju sparivanjem s elektronima iz *s*-vrpci i *p*-vrpci atoma katalizatora.

U nekim je slučajevima uspjelo korelacionirati katalitička svojstva metala s njihovim postotkom *d*-karaktera, ili s time povezanim faktorima, kao što su rad izlaska elektrona, gradijent gustoće energijskih razina elektrona na Fermijevoj površini. Tako se, npr., stupanj aktiviteta metala, osim metala osme skupine periodskog sustava elemenata, u hidrogenaciji dade izraziti mjerom u kojoj su njihove *d*-razine popunjene delokaliziranim elektronima adsorptiva.

Legiranjem se (uz stvaranje miješanih kristala) može izmijeniti *d*-karakter i time katalitičko djelovanje metala koji je temeljna aktivna komponenta.

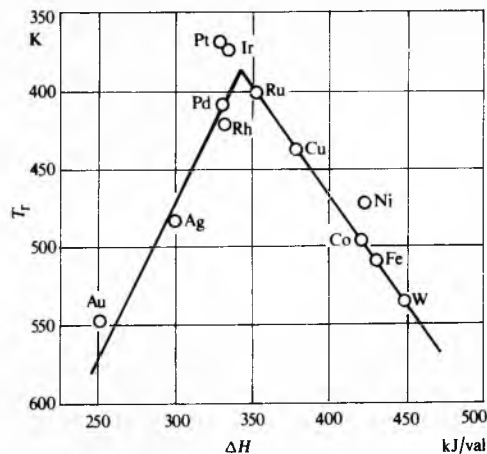
Tako se, npr., legiranjem kisika, paladija i platine s malim količinama mangana povećava njihov aktivitet u pretvorbi *o*-vodka u *p*-vodik. Ta se pojava objašnjava time što komponente tih legura formiraju zajedničke *d*-vrpce s više kvantnih stanja na raspolaganju za zaposjedanje elektronima nego u temeljnom metalu.

Linearne korelacije uglavnom se zasnivaju na Brønstedovim jednadžbama (31) za homogeni katalizu kiselinama i bazama, na općim jednadžbama G. P. Hammetta i njima sličnim, te na termodinamičkim uvjetima za optimalne katalizatore, koje je izveo A. A. Balandin.

Logaritmiranjem linearizirane Brønstedove jednadžbe primjenjive su u heterogenoj katalizi čvrstim kiselinama i bazama. Uz neka ograničenja Hammettove su jednadžbe primjenjive na supstitucije derivata benzena u položaje 2 i 4. Opći im je oblik

$$\log k_{rel} = \rho \beta, \quad (40)$$

gdje k_{rel} može biti konstanta brzine reakcije ili ravnoteže, q je faktor proporcionaliteta karakterističan za reakciju, a ϑ konstanta karakteristična za supstituent u molekuli sudionika. Sličan oblik imaju i jednadžbe primjenljive na supstitucije u alifatskim spojevima.



Sl. 8. Korelacija aktivnosti (temperature reakcije T_r za određenu konverziju) i topline stvaranja ΔH formijata metala pri raspadu mravnjive kiseline na metalima podskupina Ib i VIIIb periodskog sustava

Prema Balandinovima jednadžbama, pri upotrebi je optimalnog katalizatora toplina adsorpcije međuprodukta oko polovice topline reakcije. Odstupanjem od optimalnih uvjeta povećava se energija aktivacije reakcije. Pri izvođenju neke reakcije s različitim katalizatorima ili sličnih reakcija s jednim katalizatorom to uzrokuje tzv. *vulkanski efekt*, tj. zavisnost aktivnosti od topline adsorpcije, odnosno topline stvaranja međuprodukata sa snažno izraženim maksimumom (sl. 8).

KATALIZATORI ZA HETEROGENU KATALIZU

Zbog mnogo složenije prirode heterogene katalize kemijska svojstva tvari njenih katalizatora nisu dovoljna, kao što je to pri homogenoj katalizi. (Npr., iako su mnogi metali sami katalizatori za heterogenu katalizu, u kompaktnom su stanju najčešće sasvim inaktivni.) Osim od sastava, katalitička su svojstva tih katalizatora zavisna i od fizikalnih i fizikalno-kemijskih svojstava njihove strukture, naročito od strukture površine i od veličine specifične površine (površine po jedinici mase ili volumena katalizatora). Osim toga, da bi bili za zahtjeve industrije dovoljno racionalno upotrebljivi, njihova tehnička svojstva (npr. oblik komada, trajnost, mehanička čvrstoća) moraju zadovoljavati stanovite norme.

Aktivitet katalizatora za heterogenu katalizu. Općenito se aktivitet katalizatora, kao mjera ubravanja reakcije, određuje brzinom konverzije pri tom procesu (specifičnom brzinom reakcije) po jedinici volumena ili mase katalizatora, ili ukupnom konverzijom pod standardnim uvjetima. Međutim, za aktivitet su katalizatora za heterogenu katalizu te mjere ovisne o nizu činilaca. Tako se npr. bruto-aktivitet (prividna specifična brzina reakcije po jedinici volumena reaktora) često prikazuje izrazom

$$k_{rb} = (1 - \varepsilon) k_{rs} A_s x_a \eta, \quad (41)$$

gdje je ε relativni volumen među česticama katalizatora, k_{rs} specifični aktivitet (brzina reakcije) po jedinici aktivne površine, A_s specifična ukupna površina po jedinici volumena, x_a udio aktivne u ukupnoj površini katalizatora, a η stupanj korisnosti.

Specifični aktivitet katalizatora najviše zavisi od kemijskih svojstava njihovih aktivnih komponenata, a manje od svojstava uvjetovanih proizvodnjom, kao što su njegov fazni sastav, kristalna struktura, konfiguracija površine. Najčešće se potrebni specifični aktivitet katalizatora postiže kombinacijom jedne više-manje aktivne i jedne ili više pomoćnih komponenata, koje same ne moraju djelovati katalitički (*promotori*). Obično te pomoćne komponente djeluju i na druga svojstva katali-

zatora. U literaturi se te i sve druge tvari, kojima se modificiraju svojstva temeljne tvari katalizatora, često skupno nazivaju *modifikatorima*.

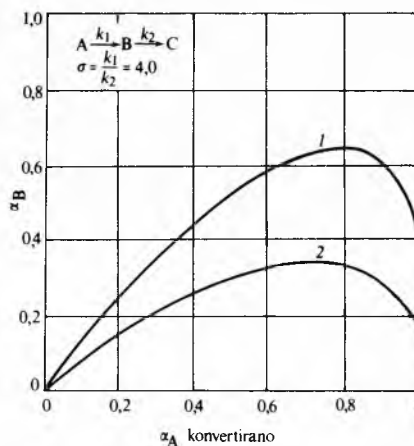
Uz promotore, u modifikatore se često ubrajaju i katalitički otrovi za korisno trovanje (*moderatori*) i inhibitori koji se dodaju katalizatorima za slične svrhe, te ponekad, ne uvijek opravdano, i tvari koje se dodaju reakcijskim smjesama, a djeluju slično kao i promotori (tzv. *aktivatori*). Strogo uzeti, i većina bi se nosilaca trebala ubrojiti u modifikatore. Međutim, ima dosta razloga da se oni izdvoje kao posebna skupina komponenata.

Specifična je površina kristaliničnih katalizatora određena ploštinom primarnih kristalita (npr. kad su to tvari s kubičnom rešetkom, oblikovane u kuglice, $A_s = 6/\vartheta$, gdje je ϑ promjer kristalita). Specifična površina spužvastih i pjenastih katalizatora određena je ploštinom stijenki pora (npr. kad katalizator ima paralelne pore, $A_s = 4V_p/d_p$, gdje su V_p i d_p relativni volumen i promjer pora). Prema tome, specifična je površina kristaliničnih katalizatora to veća što su njihovi kristaliti manji i što imaju više rogljeva i rubova, a spužvastih i pjenastih što imaju više (i time to užih) pora.

Udio aktivne u ukupnoj površini katalizatora može biti zavisn od različitih faktora. Tako je npr. x_a katalizatora s aktivnom metalnom komponentom na nekom nosiocu udio tom komponentom pokrivene površine u ukupnoj površini nosioca.

Stupanj korisnosti odražava utjecaj transporta mase i topline između katalizatora i reakcijske smjese na bruto-aktivitet. On je ovisan o omjeru brzine tog transporta i brzine reakcije, dakle i o strukturnim svojstvima katalizatora (npr. porozitetu, o tome kako je oblikovan, o veličini oblikovanih čestica) i o režimu procesa (temperaturi, tlaku, sastavu reakcijske smjese). Utjecaj se režima procesa na bruto-aktivitet, a i na druga svojstva katalizatora, često može modificirati pomoću aktivatora.

Selektivitet katalizatora za heterogenu katalizu također je ovisan o njihovom sastavu, o prirodi njihove aktivne površine i o transportu mase i topline između katalizatora i reakcijske smjese. Sastav katalizatora za potrebni selektivitet također se podešava modifikatorima. Utjecaj prirode aktivne površine katalizatora i transporta mase i topline između katalizatora i reakcijske smjese naročito dolazi do izražaja pri upotrebi spužvastih i pjenastih katalizatora.



Sl. 9. Utjecaj širine pora u jednom slučaju selektiviteta trećeg tipa pri $\sigma = 4$. 1. tok konverzije s katalizatorom sa širokim porama i 2. s uskim porama

Karakter poroziteta katalizatora naročito jako utječe na selektivitet trećeg tipa, jer se, kad su pore preuske, traženi produkt mora sudariti sa stijenkom mnogo više puta prije nego se desorbira, uslijed čega je vjerojatnost nastajanja neželjenog produkta mnogo veća nego u katalizatoru sa širokim porama (sl. 9). Također je selektivitet prvog tipa u katalizatoru s uskim porama manji nego u katalizatoru sa širokim porama. To se objašnjava time što se brža reakcija, kojom nastaje traženi produkt, na katalizatoru s uskim porama odvija na razmjerno maloj površini oko ulaza u pore, a sporija na čitavoj površini stijenki pora. Tada se, pogotovo u prisutnosti tragova

katalitičkih otrova u reakcijskoj smjesi, može čak dogoditi da se površina oko ulaza u pore brzo deaktivira, pa se brzine obiju reakcija reduciraju na brzinu određenu difuzijom i time izjednače, tj. da katalizator sasvim izgubi selektivitet.

Karakter poroziteta katalizatora ne utječe na selektivitet drugog tipa ako su reakcije koje se pri tome odvijaju istog reda. Ako su te reakcije različitog reda, pad tlaka reaktanta, koji uvijek nastaje u porama, više usporava reakciju višeg reda. Budući da je pad tlaka reaktanta to veći što su pore užje, katalizatori su s uskim porama tada selektivniji (za reakcije nižeg reda) nego katalizatori sa širokim porama.

Trajnost i čvrstoća katalizatora. Pod trajnošću tehničkih katalizatora razumijeva se vrijeme smanjivanja njihova proizvodnog efekta tokom upotrebe do toliko male vrijednosti da proces koji se odvija pod njihovim utjecajem više nema ekonomski zadovoljavajuće rezultate, pa se moraju zamijeniti svježim. To vrijeme mora biti primjereno zahtjevima proizvodnje pojedinih produkata.

Trajnost katalizatora zavisi i od njegove otpornosti prema djelovanju faktora koji smanjuju njihov proizvodni efekt i od intenziteta tih faktora u pojedinim procesima. Od tih činilaca glavni su sinteriranje površine, fazne promjene, hlapljenje komponenta, transportne reakcije (reakcije povezane s transportom mase između katalizatora i reakcijske smjese) i pregradnja površine katalizatora, kemisorpcija primjesa i sporednih proizvoda, oblaganje površine katalizatora proizvodima sporednih reakcija procesa i mehanički raspad čestica katalizatora.

Sinteriranje površine katalizatora odvija se to većom brzinom što je veća temperatura procesa, što su manji kristaliti katalizatora i što su bliži jedan drugome. Prema jednom grubom pravilu, sinteriranje površine katalizatora od jednostavnih čvrstih tvari nastupa na tzv. Tammannovoj temperaturi $T_s = 0,3 T_f$, gdje je T_f talište tih tvari. Osim toga, u sinteriranju površine katalizatora određeno značenje imaju i količine stranih primjesa na površini katalizatora, kemijska priroda nosioca i atmosfera u kojoj djeluje katalizator.

Tako, npr., u procesnoj atmosferi koja sadrži tragove spojeva klora brzina sinteriranja katalizatora na bazi bakra može postati dosta velika pod utjecajem transportne reakcije nastajanja lako taljivih (i pod uvjetima procesa dosta hlapljivih) klorida bakra.

Sinteriranje površine katalizatora koje nije uzrokovano transportnim reakcijama daje se usporiti određenim modifikatorima (tzv. stabilizatorima, učvršćivačima strukture koji se obično ubrajaju u promotore, pa se često nazivaju i *strukturnim promotorima*), ili nanošenjem aktivne komponente katalizatora na površinu nosioca. Te su mjere općenito uspješne samo onda kad se proces izvodi na temperaturama ispod polovice od tališta, jer je iznad toga difuzija u kristalima prebrza.

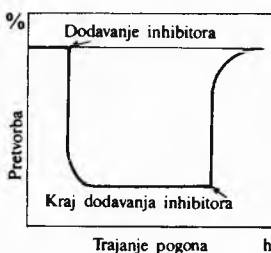
Promjene faza tokom upotrebe najviše se pojavljuju u katalizatorima s metastabilnim fazama kao aktivnim komponentama, koji se primjenjuju dosta često. Pri tome iz aktivnih metastabilnih faza nastaju inaktivne stabilne faze. Najčešće je taj proces popraćen i promjenama strukture sustava pora katalizatora.

Pored gubljenja nekih aktivnih komponenta katalizatora jednostavnim hlapljenjem, npr. fosfor(V)-oksida iz katalizatora na bazi fosforne kiseline i silikagela za hidratiziranje i dehidratiziranje, moguće je i gubljenje hlapljenjem različitih komponenta katalizatora posredstvom transportnih reakcija. Tako se npr. molibden(VI)-oksid iz katalizatora u proizvodnji metanala oksidacijom metanola Formox-postupkom može gubiti ili kao takav ili posredstvom neke transportne reakcije kojom nastaju kloridi, slično kao i pri već spomenutom nastajanju klorida bakra.

Pregradnja površine katalizatora obuhvaća dospijevanje primjesa iz čvrste tvari katalizatora na površinu, ugrađivanje tragova hlapljivih spojeva u površinu i promjene omjera sastojaka legura koje su aktivne tvari na površini katalizatora. Posebno je utjecaj tih promjena velik u procesima kojima se izvode reakcije osjetljive na strukturu katalizatora.

Kemisorpcija primjesa i sporednih produkata na katalizatoru oslabljuje ili sprečava njegovo djelovanje. Taj se efekt naziva *ireverzibilnim trovanjem* kad nestaje kratko po uklanjanju tvari

koje ga uzrokuju, a *ireverzibilnim* kad zaostaje i nakon što su tvari koje su ga uzrokovale uklonjene iz reakcijske smjese. Tvari koje reverzibilno ometaju katalitičko djelovanje inhibitori su po definiciji, a tvari koje ga ometaju ireverzibilno katalitički su otrovi. Razlike tih dviju pojava najjednostavnije se mogu opisati dijagramima (sl. 10 i sl. 11).



Sl. 10. Utjecaj inhibitora na djelovanje katalizatora



Sl. 11. Utjecaj katalitičkog otrova na djelovanje katalizatora

Glavni su katalitički otrovi elementi podskupina Vb (izuzevši dušik) i VIb, spojevi tih elemenata koji imaju jedan slobodan par elektrona, teški metali i njihovi spojevi te spojevi s višestrukim vezama, npr. ugljik(II)-monoksid, alkeni, cijanski spojevi.

Najosjetljiviji su prema katalitičkim otrovima katalizatori na bazi metala. Izuzevši kisele i bazične, katalizatori od oksida a naročito od sulfida skoro su sasvim otporni prema trovanju.

Oblaganje površine i pora katalizatora polimernim spojevima koji nastaju sporednim reakcijama može također, posebno kad se zbog toga pore znatno suze, mnogo sniziti selektivitet i aktivitet katalizatora, jer to uveliko ometa transport mase između katalizatora i reakcijske smjese. Naročito jako opada djelotvornost katalizatora pod utjecajem oblaganja površine u procesima iznad 200°C , jer se tada polimeri koksiraju. Koksiranje je polimera najjače na katalizatorima s jako kiselim ili bazičnim centrima. Da bi se to ograničilo, često se ti katalizatori djelomično neutraliziraju, žrtvujući time jedan dio djelotvornosti na početku upotrebe.

Mehanički raspad katalizatora može također biti rezultat djelovanja nekoliko faktora. To su vanjske mehaničke sile, unutrašnja naprezanja, tlak od vlastite težine, trenje od strujanja reakcijske smjese, relativna gibanja čestica. Vanjske mehaničke sile djeluju na katalizator već pri njegovu transportu i šaržiranju u reaktore. Vrlo velike mehaničke sile djeluju na katalizatore koji se upotrebljavaju u fluidiziranim slojevima. Unutrašnja naprezanja materijala katalizatora posljedica su nizmjeničnih oksidacijskih i redukcijskih procesa, naglih lokalnih povećanja tlaka i temperature u porama. Često su mirujući slojevi katalizatora u reaktorima visoki po nekoliko metara, pa je tada tlak od vlastite težine u njima dosta velik. Abrazija je materijala katalizatora strujom reakcijske smjese to jača što je veća brzina te struje. Relativna su gibanja čestica u mirujućim slojevima katalizatora i trenje od toga uzrokovani termičkom ekspanzijom i kontrakcijom.

Mehaničkim raspadom usitnjeni materijal katalizatora povećava pad tlaka koji je potreban za svladavanje otpora strujanja reakcijske smjese. Kad je čvrstoća čestica katalizatora premala, taj pad tlaka može postati nedopustivo velik (dominantan činilac trajnosti).

Aktivne komponente katalizatora najčešće se klasiraju prema električnim svojstvima i prema reakcijama za koje služe. Većina se tih reakcija može svrstati u dvije velike skupine: *homolitičke* i *heterolitičke reakcije*.

Homolitičke su redoks-reakcije, kao što su reakcije oksidacije, redukcije, hidrogenacije i dehidrogenacije. U mehanizmu tih reakcija bitni su elektronski faktori, pa su njihovi katalizatori i poluvodiči.

Heterolitičke su različite reakcije supstitucije, adicije, eliminacije i pregradnje. One se kataliziraju čvrstim tvarima koje nemaju pokretljivih nosilaca naboja (izolatorima), ali imaju kisela i bazična svojstva, te zbog toga na višim temperaturama pokazuju ionsku vodljivost, usporedivu s vodljivošću elektrolita.

Međutim, tom klasifikacijom nisu postavljene oštre granice između pojedinih vrsta i funkcija katalizatora, a neki se važni katalizatori iz nje izdvajaju kao posebne skupine (npr. zeoliti, organski izmjenjivači iona, heterogenizirani kompleksi prijelaznih metala, bifunkcionalni i multifunkcionalni katalizatori).

Metali i legure kao aktivne komponente. Izbor metalnih elemenata za katalizatore u oksidirajućim sredinama ograničen je na plemenite metale (paladij, platinu, iridij, zlato, srebro), jer samo oni tvore nestabilne okside, pa u tim uvjetima ostaju u metalnom stanju. Iz istih razloga izbor je metalnih elemenata za katalizatore u reducirajućim sredinama ograničen na te metale i na one koji tvore lako reducibilne okside (tabl. 2).

Tablica 2
METALI KOJI TVORE LAKO REDUCIBILNE
ILI NESTABILNE OKSIDE

Prijelazni metali				Ostali metali				
Mo	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	(Si)	As	Se
W	Re	Os	Ir	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
			Pt	Au	Hg	Pb	Bi	

Relativni katalitički aktivitet metalnih elemenata različit je u različitim procesima (tabl. 3). Iako je katalitički aktivitet plemenitih metala veći, obično se, zbog niže cijene, za katalizatore iz ove skupine odabire nikal.

Tablica 3
RELATIVNI KATALITIČKI AKTIVITETI METALNIH ELEMENATA U
NEKIM PROCESIMA

Proces	Niz metala svrstanih prema katalitičkom aktivitetu
Hydrogenacija etena	Rh, Ru > Pd > Pt > Ni > Co, Ir > Fe > Cu, Ag, Au na SiO ₂
Hydrogenoliza etana	Os, Ru > Ni, Rh, Re, Ir, Co > Fe > Pd, Pt > Cu, Ag, Au
Sinteza amonijaka	Ru + K > Fe > Co, Ni
Cijepanje nižih ugljikovodika parom	W, Mo > Rh > Ni > Cr > Fe > Co
Hydrogenacija alkena	Rh > Pd > Pt > Ni > Fe > Ta, Cr, W
Reformiranje metana parom	Ru > W > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag

Aktivitet se nikla, paladija i platine u procesima hidrogenacije, kad je to potrebno, smanjuje legiranjem s metalima podskupine Ib. Maksimum aktiviteta legiranjem dvaju *d*-metala postiže se pri stanovitom omjeru komponenata.

Katalizatori od metalnih elemenata mogu biti vrlo selektivni u redoks-procesima (npr. u parcijalnoj oksidaciji alkena, parcijalnoj hidrogenaciji trostrukih veza). Taj njihov veliki selektivitet nije nužno povezan s velikim aktivitetom, pa se često s manje aktivnim katalizatorima te vrste postižu bolji iscrpci. Općenito se selektivitet metalnih katalizatora daje povećati tzv. korisnim trovanjem, legiranjem i dodavanjem oksidnih aktivatora i inhibitora (npr. oksida alkalija, fosfornih kiselina, nekih acetata).

Povećavanje selektiviteta korisnim trovanjem postiže se s malim količinama katalitičkih otrova u reakcijskoj smjesi, npr. dikloretana za trovanje katalizatora na bazi srebra u sinteznom plinu pri oksidaciji etena u etilenoksid (v. *Epoksidi*, TE5, str. 347) da bi se omela oksidacija u ugljik(II)-oksid, dimetilsulfida za trovanje paladijskih katalizatora u selektivnoj hidrogenaciji alkena u smjesama s alkenima.

Sličan se efekt postiže i s katalizatorima od legura paladija s kositrom ili cinkom, olovom, srebrom u selektivnoj hidrogenaciji etina u smjesi s etenom. Upotrebom katalizatora od legura plemenitih metala namjesto katalizatora od čistih plemenitih metala daje se povećati selektivitet mnogih drugih procesa.

S malim se količinama oksida alkalija (~0,01 at. %) može povećati selektivitet (ili aktivitet) katalizatora u spomenutoj

sintezi etilenoksida. S paladijskim katalizatorima kojima su dodane veće količine fosforne kiseline i bizmuta ili antimona mogu se alkeni oksidirati u nezasićene masne kiseline. S katalizatorima od miješanih acetata paladija, bizmuta, zlata, aluminija mogu se iz etena, odnosno propena i octene kiseline u prisutnosti kisika dobiti važni monomeri – vinilacetat i alilacetat.

Metalni se katalizatori bez nosilaca najviše upotrebljavaju u procesima s kapljivim fazama na nižim temperaturama. Od njih su za plinske reakcije iznad 250°C upotrebljivi samo katalizatori na bazi plemenitih metala. Ostali su katalizatori iz te skupine za to neupotrebljivi jer se lako sinteriraju.

Općenito su svojstva katalizatora od metalnih elemenata i legura na nosiocima postojanija. Osim toga, njihova je cijena, pogotovo kad su od plemenitih metala, mnogo niža od cijene čisto metalnih katalizatora, pa su upotrebljivi u mnogo širem području katalize.

Poluvodiči kao aktivne komponente. Najvažniji poluvodiči za katalitičko djelovanje jesu neki oksidi, sulfidi i halogenidi.

Jednostavni binarni oksidi s katalitičkim djelovanjem iz skupine poluvodiča mogu biti kako intrinzični (to su Fe₃O₄, Co₃O₄, CuO) tako i poluvodiči *p*-tipa (to su Cr₂O₃, MnO, FeO, CoO, NiO i Cu₂O), odnosno *n*-tipa (oksidi nekih prijelaznih metala, npr. TiO₂, V₂O₅, Fe₂O₃, Nb₂O₅, MoO₃, Ta₂O₅, WO₃, UO₃, i nekih metala iz glavnih skupina, npr. ZnO, GeO₂, As₂O₃, CdO, SnO₂, Sb₂O₅, HgO, PbO₂, Bi₂O₃).

Katalitički je aktivitet bakar(II)-oksida i nekih od oksida *p*-tipa u oksidacijskim reakcijama visok, iako manji od aktiviteta platine, paladija i srebra. U tim je reakcijama aktivitet oksida *n*-tipa najčešće slabiji.

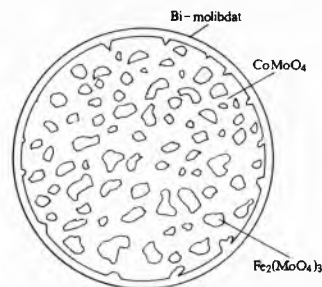
U redukcijским uvjetima (npr. pri hidrogenaciji, dehidrogenaciji) od tih su oksida najaktivniji oksidi VI skupine periodskog sustava (Cr₂O₃, MoO_{3-x}, WO_{3-x}), naročito u čvrstim otopinama s aluminij(III)-oksidom. Lako reducibilni oksidi *p*-tipa (npr. NiO, Co₃O₄) upotrebljavaju se za katalizu tih reakcija u prisutnosti vodene pare, koja ometa njihovu redukciju u metale.

Obično su katalizatori na bazi oksida *n*-tipa, npr. V₂O₅, MoO₃, WO₃, Sb₂O₅ najselektivniji. Njihov razmjerno mali aktivitet može se povećati dodavanjem drugih oksida, npr. Bi₂O₃, SnO₂.

Međutim, jednostavni binarni oksidi najčešće ne zadovoljavaju zahtjeve katalize u praksi, pa se u industriji zato skoro uvijek upotrebljavaju složeni višekomponentni sustavi oksida.

Tako je, npr., jezgra primarnih kristalita katalizatora za selektivnu oksidaciju alkena u nezasićene aldehide (sl. 12) od metastabilnog β-kobalt(II)-molibdata, a ljuska od bizmut(III)-molibdata, koji je temeljna katalitička aktivna faza. U jezgru su inkludirani mikrokristaliti željezo(III)-molibdata, koji stabiliziraju kobalt(II)-molibdat i promoviraju nastajanje aktivne faze (iz oksida bizmuta i molibdena). Pored toga, katalizator sadrži silicij(IV)-oksid, koji mu poboljšava termički i mehanički stabilitet, male količine fosfor(V)-oksida, koje djeluju kao sredstvo za flokuliranje pri izradbi, i oksida alkalija, koji povećavaju aktivitet i selektivitet.

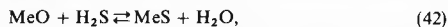
Sl. 12. Temeljna kemijska struktura mikrokristalita jednog katalizatora za selektivnu oksidaciju alkena



Sulfidi metala s katalitičkim djelovanjem ne samo da su poluvodiči već imaju i neka kisela svojstva, pa osim za katalizu redoks-reakcija mogu služiti i za neke kiselinama katalizirane pretvorbe (npr. izomerizaciju, kreiranje, dehidraciju). Za razliku od metalnih, sulfidni su katalizatori aktivni tek iznad 200–250°C. Na uobičajenim temperaturama postojani su samo u prisutnosti spojeva sumpora.

Obično su za to dovoljne male količine tih spojeva. Npr. u atmosferi je vodika obično dovoljno ~1 vol. % sumporovodika da bi metali, kao što

su nikal, kobalt, željezo, volfram, molibden, ostali u sulfidnim fazama najnižeg stupnja oksidacije, Ni_3S_2 , Co_9S_8 , FeS , MoS_2 , WS_2 . (U prisutnosti pare na to utječe i ravnoteža reakcije



gdje Me predstavlja te metale, pa su tada potrebne veće količine sumporovodika.)

Neosjetljivost je sulfidnih katalizatora prema katalitičkim otrovima (osim prema spojevima arsena) i, pod dovoljno velikim parcijalnim tlakovima vodika, prema oblaganju čađom njihova najveća prednost. Zbog toga su oni, posebno različite kombinacije sulfida nikla, molibdena, kobalta i volframa na nosiocima (od alumosilikata), upotrebljivi u vrlo važnim procesima oplemenjivanja petrokemikalija u kojima se brzo inaktiviraju svi drugi katalizatori (npr. u rafinacijskoj hidrogenaciji i hidrogenolitičkom krekiranju, čak i u preradbi asfaltima sličnih ostataka destilacije koji se lako koksiraju). U nekim se od tih procesa sulfidi formiraju iz oksida u reaktorima. (Oksidi tih metala također su katalitički djelotvorni u tim procesima, ali maksimalno se katalitičko djelovanje pojavljuje tek kad se oni sulfidiraju.)

Sa sulfidiranim plemenitim metalima mogu se izvesti operacije hidrogenacije koje je skoro nemoguće izvesti s metalnim katalizatorima (npr. hidrogenaciju nitro-skupina spojeva sumpora, selektivnu hidrogenaciju arildisulfida u tiofenole, redukativno alkiliranje primarnih arilamina s alifatskim ketonima).

Kloridi su metala, koji su poluvodiči s katalitičkim djelovanjem, prehlapljivi da bi se mogli dovoljno uspješno upotrebljavati za tehničke katalizatore. Od njih jedino bakar(II)-klorid ima veće tehničko značenje, jer mu se svojstva mogu mnogo poboljšati drugim kloridima. Tako se pomoću kalij-klorida u njemu stvaraju pseudotetraedarski ioni CuCl_4^{2-} , koji i smanjuju njegovu hlapljivost i povećavaju brzinu adsorpcije kisika u procesima oksikloriranja. Dodatkom klorida rijetkih zemalja i zemnih alkalijs povećavaju mu se i aktivitet i selektivitet. Hlapljivost bakar(II)-oksida na nosiocima također je mnogo manja.

Bakar(II)-klorid i, ponekad, katalizatori na bazi fluorida najviše se upotrebljavaju za katalizu reakcija dobivanja alkilendiklorida oksikloriranjem alkena klorovodikom i kisikom te kloriranjem, hidrokloriranjem alkena i dehidrohalogeniranjem. Titan(IV)-klorid s organskim spojevima aluminija i na nosiocima upotrebljava se za stereopolimerizaciju alkena.

Izolatori kao aktivne komponente. Najvažnije tvari iz ove skupine jesu oksidi elemenata treće periode: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 . U tom nizu bazični se karakter mijenja u amfoterni i na kraju u kisel. Slično je i u nizovima oksida elemenata viših perioda koji imaju slično katalitičko djelovanje. Ti se oksidi upotrebljavaju kao katalizatori sami ili u međusobnim kombinacijama, u kojima je kiselost, odnosno bazičnost prilagođena zahtjevima procesa omjerom komponentata. Zbog tih kiselih i bazičnih svojstava sve se te tvari nazivaju još i čvrstim kiselinama i bazama.

Tališta su čvrstih baza i kiselina visoka, pa je sintiranje od malog ili nikakva utjecaja na njihovo katalitičko djelovanje. Njihov je selektivitet usporediv sa selektivitetom kiselina i baza u homogenoj katalizi. Oni su također relativno inaktivni u redoks-reakcijama, ali vrlo djelotvorni u reakcijama s ionskim mehanizmima (npr. supstitucijama, adicijama, krekiranju), u kojima također funkcioniraju kao Brønstedove, odnosno Lewisove kiseline. Od katalizatora za homogenu katalizu razlikuju se postojanjem centara različite vrste (često i kiselih i bazičnih) i jakosti.

Od čvrstih su kiselina najvažniji katalizatori alumosilikati (kako prirodni tako i sintetski), a među njima posebno zeoliti. (Zeoliti se izdvajaju kao posebna skupina zbog drugih njihovih svojstava važnih za katalizu.) Druge važne čvrste kiseline s katalitičkim djelovanjem jesu aluminotitanati, heteropolikiseline, oksidi silicija, aluminija, titana, volframa, soli oksidnih anorganskih kiselina (fosfati, naročito primarni i sekundarni, sulfati, stanati, volframati).

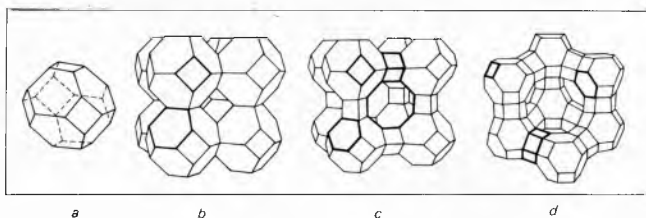
U čvrste se kiseline ubrajaju i neki važni katalizatori na nosiocima. Najvažniji su među njima katalizatori sa slabo

hlapljivim kiselinama (fosfornom, sumpornom), te halogenidima trovalentnih metala kao aktivnim komponentama.

Od čvrstih su baza najvažniji katalizatori oksidi i hidroksidi alkalijsa sami ili na nosiocima, amidi i soli tih metala sa slabim kiselinama.

Zbog njihova kiselog, odnosno bazičnog karaktera, organski se izmjenjivači kationa, odnosno aniona, koji se upotrebljavaju za katalizatore, iako ne sasvim opravdano, također svrstavaju u čvrste kiseline i baze.

Zeoliti. Sastav se zeolita (v. *Silikati*) može prikazati općom formulom $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, gdje je Me obično alkalijski metal, pa je $n = 1$, ili zemnoalkalijski metal, pa je $n = 2$, a p može biti i neki drugi broj. Kristalna im je rešetka (sl. 13) od kubo-oktaedara s tetraedrima SiO_4 i AlO_4 naizmjenično smještenim u rogljevima (kavez sodalita, β -kavez). Povezivanjem tih elemenata posredstvom sekundarnih skupina nastaju raznolike strukture, ali tako da uvijek uključuju sustav jednakih šupljina širine 0,3...1 nm.



Sl. 13. Karakteristične temeljne strukture od β -kaveza. a β -kavez, b struktura sodalita, c struktura zeolita A, d struktura faujasita

Kationi kojima su u kristalnim rešetkama zeolita neutralizirane skupine AlO_4^- mogu se ukloniti, pa se dobiju tzv. *dekationizirani zeoliti*, koji djeluju kao Brønstedove i Lewisove kiseline. Također se ti kationi mogu zamijeniti ionima prijelaznih metala, te često reducirati produkt, pa se time, zapravo, dobiju specijalne vrste metalnih katalizatora s krajnje velikim stupnjem disperziteta na nosiocima. Dalja je specifičnost katalitičkog djelovanja zeolita što su oni, uslijed njihova izvanredno finog mikroporoziteta, zapravo, tzv. *molekularna sita*, pa kataliziraju samo reakcije molekula koje mogu prodrjeti u njihove mikropore.

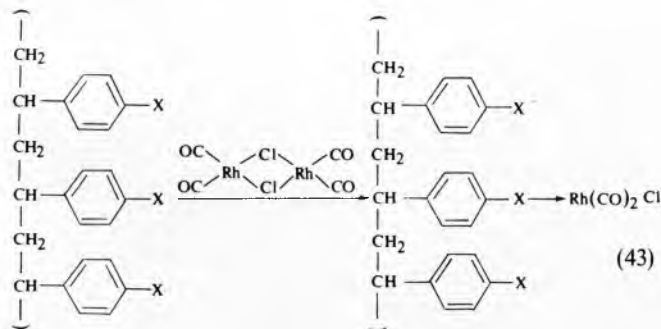
Najvažniji procesi u kojima se upotrebljavaju zeoliti jesu krekiranje ugljikovodika s lancima C_{15} u ugljikovodike s lancima $\text{C}_5 \cdots \text{C}_{10}$, hidrogenolitičko krekiranje srednjih i teških destilata od preradbe nafte, izomerizacija alkana, dehidrogeniranje cikloalkana u aromatske ugljikovodike, alkiliranje i hidrogeniranje aromatskih spojeva.

Organski izmjenjivači iona kao katalizatori također imaju ionogene skupine (v. *Izmjena iona*), zbog kojih mogu djelovati kao čvrste kiseline, odnosno baze. Tako je, npr., katalitičko djelovanje kationskih izmjenjivača sa sulfokiselinskim skupinama slično katalitičkom djelovanju jakih kiselina, a katalitičko djelovanje anionskih izmjenjivača s kvarternim amonijskim skupinama slično djelovanju jakih baza u homogenoj katalizi. (U nekim je slučajevima čak zapažen isti red reakcije, izveden homogenom i heterogenom katalizom s takvim katalizatorima.)

Katalitički aktivitet i selektivitet organskih izmjenjivača iona zavisi i od njihove kemijske prirode i od moći adsorpcije (otapanja) komponenata reakcijske smjese i od strukture njegovih pora. Kemijskom strukturom organskih izmjenjivača iona određena je njihova kiselost, odnosno bazičnost, tj. aktivitet njegovih protuiona (H^+ , odnosno OH^-). Njihova moć adsorpcije također zavisi od te strukture, ali i od prirode komponenata reakcijske smjese, pa se variranjem utjecaja tih dvaju faktora (npr. izborom otapala) može regulirati selektivitet bolje nego u reakcijama koje se izvode s pomoću čvrstih anorganskih kiselina, odnosno baza. Utjecaj je difuzije u porama katalizatora od organskih izmjenjivača iona na aktivitet i selektivitet pojačan utjecajem difuzije među lancima njihovih polimera. Utjecaj te difuzije razmjern je razmaku lanaca i broju njihovih međusobnih veza, pa se može podešavati različitim mjerama. Obično se biraju manje retikulirani ili makroretikulirani izmjenjivači, te otapala koja ne uzrokuju odviše jako bubrenje.

Primjena je organskih izmjenjivača iona u katalizi najviše ograničena time što su upotrebljivi samo do relativno niskih temperatura. Tako su smole sulfonskih kiselina u H-obliku upotrebljive samo do 110°C, a izmjenjivači iona s kvarternim amonijskim skupinama u OH-obliku jedva do 40°C. S organskim izmjenjivačima iona mogu se izvoditi reakcije esterifikacije i saponifikacije, hidratacije i dehidratacije, alkilacije, epoksidacije, kondenzacije, nitriranja, polimerizacije.

Heterogenizirani kompleksi jesu koordinacijski spojevi iona prijelaznih metala s nekim čvrstim nosiocem, najčešće organskim, koji ima za to sposobne skupine, npr. $-P(C_4H_9)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-SH$. Obično se dobivaju kemijskim vezivanjem tih skupina na nosilac i zatim izmjenom liganda ili reakcijama cijepanja premoštenja topljivih koordinacijskih spojeva prijelaznih metala, npr.:



gdje je X skupina kojom je funkcionaliziran nosilac. Mehanizmi katalize s heterogeniziranim kompleksima dosta su slični mehanizmima homogene katalize koordinacijskim kompleksima.

Najviše se heterogenizirani kompleksi upotrebljavaju za katalizu redoks-procesa, adicijskih reakcija i polimerizacije, npr. za hidroformilaciju i polimerizaciju alkena, hidrogenaciju aldehida. Prednosti su tih katalizatora što su, zbog malog sadržaja metala i liganada, jeftini (pogotovo kad su metali plemeniti), što se lakše i potpunije odvajaju od produkata i što im je, ponekad, selektivitet veći od selektiviteta katalizatora u homogenoj katalizi, ili imaju neka druga povoljnija svojstva (npr., aktivni su u hidrogenaciji aldehida u alkohole). Pored toga se u katalizi s heterogeniziranim kompleksima može bolje odrediti mjesto reakcije i znatno točnije kontrolirati električna svojstva koordiniranog metala (izborom nosioca, vrste i veličine liganda) nego u homogenoj katalizi koordinacijskim kompleksima.

Bifunkcionalni i multifunkcionalni katalizatori tvari su od dviju ili više faza, ili od jedne faze s više aktivnih centara s različitim katalitičkim djelovanjem.

Katalizatori se s više faza različitog djelovanja upotrebljavaju za katalizu procesa koji se odvijaju putem dviju ili više reakcija jednom namjesto više operacija. Jedan od najvažnijih procesa takve vrste je katalitičko reformiranje ulja dobivenih iz nafte u benzine visokooktanske kvalitete. (Pri tom su važne reakcije aromatiziranja alkena i cikloalkana, hidrogenolitičkog krekiranja, te izomeriziranja.) Vrlo dobar katalizator za to je platina na kiselim nosiocima, npr. na aluminij(III)-oksidu i aluminosilikatima. To je, npr. za reakcije izomerizacije, zbog toga što se alkani pod utjecajem platine brzo dehidrogeniraju u alkene, a ti se na kiselim nosiocima mnogo brže izomeriziraju nego alkani. (Nakon toga se izomerizirani alkani hidrogeniraju u alkane, također pod utjecajem platine.)

Jednofazni katalizatori s centrima različitog katalitičkog djelovanja najčešće se upotrebljavaju za izvođenje reakcija s više međuprodukata jednom operacijom, pri čemu obično centri jedne vrste kataliziraju samo jedan stadij reakcije. (Ponekad je, kad su ti produkti stabilni, povoljnije izvođenje tih procesa odvojenim operacijama.)

Nosioci su katalizatora tvari bez, ili bez nepoželjnog, katalitičkog djelovanja kojima je glavna funkcija povećanje površine aktivne komponente i stabilizacija strukture te površine, pa se i klasificiraju prema intenzitetu tih učinaka. Osim toga, nosioci

katalizatora obično moraju imati i niz drugih svojstava (kemijskih, strukturnih, toplinskih, mehaničkih).

Obično se traži da nosilac bude kemijski inertan prema aktivnim komponentama i prema komponentama reakcijske smjese u uvjetima procesa. (Taj zahtjev ne obuhvaća reakcije nosioca i aktivne komponente koje ne uzrokuju promjene katalitičkog djelovanja, ili koje poboljšavaju to djelovanje, kad se nosilac teško razlikuje od aktivne komponente, odnosno kad je još promotor.) Nosioci se s katalitičkim djelovanjem upotrebljavaju kad ubrzavaju neke od poželjnih reakcija složenih procesa (npr. Al_2O_3 u već spomenutom reformiranju ulja dobivenih iz nafte). U nekim slučajevima i sasvim inertni nosioci ipak utječu na katalitičko djelovanje, mijenjajući aktivnost drugih komponenta. (Tako se npr. katalitičko djelovanje nikla na nosiocu od magnezij-oksida mijenja kad se nosilac dotira ionima Li^+ ili Ga^+ .)

Mehanička svojstva nosilaca i mogućnost njihova oblikovanja zavise od njihove strukture. Najvažnija su mehanička svojstva nosilaca njihova gustoća i čvrstoća. Naročito je gustoća nosilaca važna u katalizatorima koji se upotrebljavaju u fluidiziranim slojevima. O čvrstoći nosilaca zavisi i postojanost oblika katalizatora i u koliko će se mjeri mrviti u upotrebi.

Od nosilaca se traži da imaju dovoljno velik toplinski kapacitet i vodljivost topline, da bi se osigurao dovoljan prijelaz topline s aktivne površine katalizatora, potreban da se ograniče promjene njene strukture sinteriranjem na dopustivu mjeru.

Što su čestice nosilaca manje i što su im pore brojnije (i zbog toga uže), specifična je površina nosilaca veća i obrnuto. (Kako je već opisano, poželjno je da im pore ne budu preuske.)

Obično se nosioci svrstavaju u dvije velike skupine, nosioce s malom i nosioce s velikom površinom, a unutar tih skupina na neporozne i porozne. Nosioci s vlaknastom strukturom posebna su podskupina nosilaca s malom specifičnom površinom.

Neporozni nosioci s malom specifičnom površinom (do $1\text{ m}^2/\text{g}$) upotrebljavaju se za izradbu katalizatora s vrlo aktivnim komponentama, potrebnih za procese u kojima je važan selektivitet trećeg tipa (najčešće u operacijama oksidacije organskih spojeva). Obično se za to upotrebljavaju granulati od silicij-karbida ili stakla s makroskopskim česticama.

Porozni nosioci s malom specifičnom površinom (također do $1\text{ m}^2/\text{g}$) imaju razmjerno široke pore, tako da je i njihov volumen također malen ($0,2\text{--}0,65\text{ cm}^3$ u cm^3 materijala). Od tih nosilaca najvažniji su također od silicij-karbida. Ostali su najčešće od dijatomejske zemlje, plovuće, šamota, metalnih materijala.

Nosioci od silicij-karbida iz ove skupine obično su ekstrudati dobiveni finim mljevenjem, pa miješanjem s vodom, ekstruzijom, sušenjem i sinteriranjem; nosioci od dijatomejske zemlje su granulati dobiveni kalciniranjem, mljevenjem i klasiiranjem (obično prosijavanjem); metalni nosioci su aglomerati dobiveni sinteriranjem praha. Sličnim se operacijama mogu dobiti i ostali nosioci iz ove skupine. Svi oni služe za slične svrhe kao i neporozni nosioci s malom specifičnom površinom.

Nosioci s malom površinom od anorganskih vlaknastih materijala obično su azbest i staklena vuna. Organski materijali iz te skupine mogu biti, npr., svilene i vunene tkanine.

Neporozni nosioci s velikom specifičnom površinom ($5\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$) submikroskopski su granulati, npr., od kaolina, oksida željeza, čađe, cink-oksida, titan(IV)-oksida. Obično se upotrebljavaju za katalizatore u kojima je nosilac još i vezivo. (Dobivaju se miješanjem s otopinom soli aktivne komponente, oblikovanjem ekstruzijom i termičkom dekompozicijom soli.)

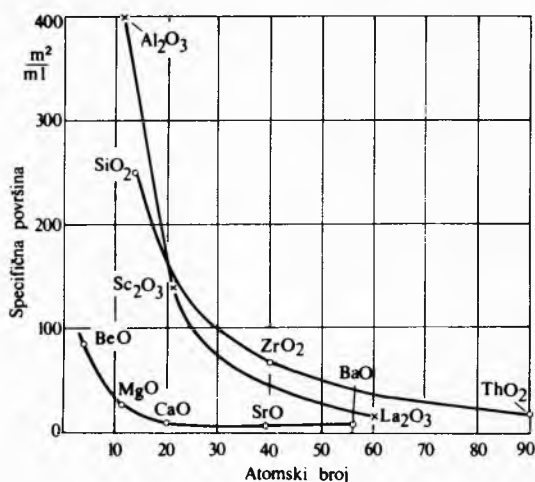
Porozni nosioci s velikom specifičnom površinom ($50\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$) imaju mnogo pora, većinom uži od 20 nm . Izgleda da se puni aktivitet katalizatora s ovim nosiocima postiže kad je na njihovoj površini monomolekularni sloj aktivne komponente. Masa aktivne komponente za dobivanje takva sloja može se procijeniti s pomoću izraza

$$G_a = 10^4 G_n A_{ns} \varrho_a^{2/3} (M_a/N)^{1/3}, \quad (44)$$

gdje su G_n i A_{ns} masa i specifična površina nosioca, ϱ_a i M_a

gustoća i molekularna težina aktivne komponente, a N je Avogadrov broj. Međutim, obično je za maksimalni aktivitet tih katalizatora dovoljna i manja količina aktivne komponente, jer površine stijenki sasvim duboko u porama nisu aktivne.

Najvažniji prirodni nosioci iz te skupine dobivaju se od bentonita, boksita, haloazita mehaničkom obradom, ispiranjem kiselinama, sušenjem i žarenjem. Najvažniji su umjetni nosioci iz te skupine oksidi zemnih alkalijskih, elemenata treće i četvrte skupine periodskog sustava, obično dobiveni toplinskom obradom kristalnih hidrata ili hidroksida. Imaju grube kapilare međusobno povezane vrlo uskim porama (širine ~ 5 nm), te vrlo različite specifične površine (sl. 14). Osim tih, važni su nosioci iz ove skupine i porozno staklo dobiveno izluživanjem topljivih komponenata, aktivni ugljen, sintetski gelovi dobiveni sušenjem hidrogela. Specifična površina aktivnog ugljena zavisi od načina dobivanja. Može doseći do $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Specifična je površina suhih gelova također vrlo velika.



Sl. 14. Maksimalne specifične površine oksidnih poroznih nosilaca

Promotori. Pod promotorima se općenito razumijevaju tvari koje se dodaju aktivnim komponentama katalizatora u malim količinama (često ispod 1%, obično 1–2%, najviše do 10%), da bi im se poboljšala neka svojstva. Preciznija definicija promotora nije moguća, jer između njih, aktivnih komponenata, inhibitora i nosioca nema jasnih granica. Pored stabilizatora, u promotore se ubrajaju i neke tvari koje su zapravo aktivne komponente za neke stadije reakcija, tvari koje utječu na električna svojstva aktivnih komponenata, promotori selektiviteta i promotori difuzije.

Stabilizatori obično povećavaju i specifičnu površinu i otpornost aktivne komponente prema sinteriranju, pri čemu među tim efektima postoji uska veza. Osim toga, stabilizatori mogu i samo stabilizirati strukturu, djelovati povišenjem tališta aktivne komponente ili ometanjem nepoželjne prekrystalizacije.

Vrlo važni promotori za stvaranje velike i otporne površine aktivne komponente jesu aluminij(III)-oksid i kalij-oksid u željeznim katalizatorima za sintezu amonijaka. U procesu izradbe katalizatora iz tih oksida i oksida željeza nastaje spinel, koji se ne reducira tokom formiranja katalizatora u reaktoru, a pri tome uzrokuje izlučivanje željeza u obliku finih kristalita s malom sklonošću srašćivanju.

Tipičan promotor za stabilizaciju strukture jest silicij-oksid u katalizatorima od oksida molibdena na nosiocima od aluminij(III)-oksida. Promotori koji djeluju povećanjem tališta aktivne komponente moraju s njome stvarati čvrste otopine. Promotori koji djeluju ometanjem štetne prekrystalizacije obično uzrokuju jače razvijanje katalitički aktivnijih ploha kristala.

Promotori pojedinih stadija reakcija tvari su koje same nemaju katalitičkog djelovanja, ali poboljšavaju katalitičko djelovanje drugih na odvijanje ukupne reakcije. Tako, npr., djeluje silicij-oksid u katalizatorima od magnezij-oksida za dobivanje butadiena iz etanola (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 200). Vjerojatno silicij-oksid pri tome katalizira dehidratacijske stadije reakcije.

Promotori koji mijenjaju električna svojstva modificiraju koncentraciju elektrona ili šupljina u katalizatorima poluvodičkog tipa ili ugradnjom svojih atoma, odnosno molekula, ili uzrokovanjem defekata kristalne rešetke aktivne komponente. Tako, npr., vjerojatno djeluje kositar(IV)-oksid u katalizatorima od vanadij(V)-oksida u nekim reakcijama oksidacije naftalena.

Promotori selektiviteta najčešće su inhibitori za neželjene sporedne reakcije. Tako, npr., kalij u katalizatorima za Fischer-Tropschovu sintezu vjerojatno truje centre na kojima se kreiraju produkti, selen (već u količini od 0,001–0,05%) centre katalizatora od srebra koji kataliziraju potpunu oksidaciju u sintezi etilenoksida, pa je on, zapravo, pravi modulator.

Pored toga, efekt promotora selektiviteta može biti uzrokovao njihovim utjecajem na porozitet katalizatora. Tako npr. titan(IV)-oksid u katalizatorima od vanadij(V)-oksida ispunjava vrlo fine pore i time ometa pretjeranu oksidaciju naftalena u nekim reakcijama.

Promotori difuzije sredstva su za postizanje potrebnog poroziteta katalizatora. Neka od njih, npr. mineralna ulja, ugljični materijali, drveno brašno, škrob, celuloza, dodaju se aktivnim komponentama, pa se spaljivanjem uklanjaju iz smjese, a zaostaju aktivne komponente s poroznom strukturom. Neki drugi promotori iz ove skupine materijali su slični nosiocima i djeluju na sličan način kao i ti nosioci.

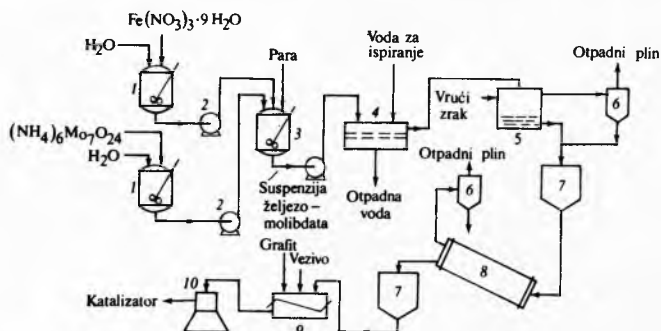
Aktivatori su najčešće razrjeđivači reakcijske smjese, koji se upotrebljavaju za smanjivanje koncentracije sudionika u reakcijama kad to poboljšava iscrpke, ili za reguliranje temperature reakcije, ili za uklanjanje obloga koje se inače stvaraju na katalizatorima. Tada oni nisu komponente katalizatora.

Dosta rijetko aktivatori imaju i neke funkcije pravih promotora aktiviteta i selektiviteta. Tako se npr. gubitak vode i, zbog toga, aktiviteta katalizatora od fosforne kiseline na nosiocima može nadoknađivati iz reakcijske smjese, ako se u njoj održava potrebna koncentracija vode, odnosno pare, ili se dodavanjem inhibitora reakcijskoj smjesi mogu trovati centri katalizatora na kojima se odvijaju neželjene reakcije.

Tehnika proizvodnje katalizatora

Zbog mnoštva faktora kakvoće katalizatora, zadovoljenje glavnog zahtjeva njihove tehničke proizvodnje, reproducibilnosti svojstava, dosta je teško ostvarivo. Iz istog razloga pojedinosti su te proizvodnje teško pregledne. Procesi se proizvodnje tehničkih katalizatora uglavnom sastoje od operacija precipitacije, impregnacije, legiranja i izluživanja, sušenja, kalciniranja, redukcije i oblikovanja.

Precipitacijske operacije proizvodnje katalizatora obuhvaćaju postupke izvođenja reakcija soli u otopinama. Tako dobiveni precipitati dalje se prerađuju operacijama kao što su filtriranje i ispiranje, sušenje, kalciniranje, aglomeriranje, oblikovanje (sl. 15). Precipitati se dobivaju u amorfnom ili kristaliničnom obliku, ili kao gelovi s različitim veličinom čestica, porozitetom i sastavom, već prema uvjetima precipitacije, kao što su vrsta, koncentracija i čistoća upotrijebljenih soli i vode, količinski omjeri aktivnih komponenata, kiselost, odnosno



Sl. 15. Shema proizvodnje katalizatora od oksida željeza i molibdena. 1 posude za otapanje, 2 crpke, 3 precipitator, 4 filter, 5 sušionik, 6 cikloni, 7 prihvadne posude, 8 peć za kalciniranje, 9 gnetelica za miješanje s vezivom, 10 stroj za tabletiranje

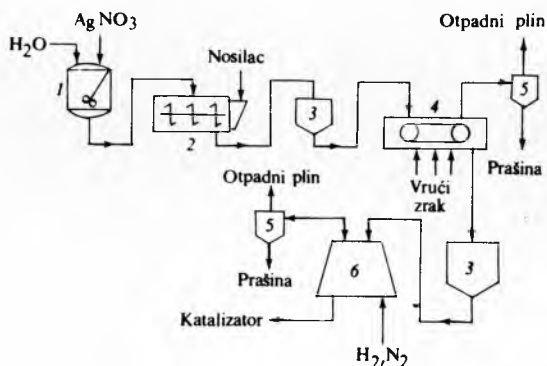
bazičnost otopina i reakcijske smjese za vrijeme procesa, način dovođenja otopina u kontakt, temperatura i trajnost procesa.

Zbog toliko činilaca posebno je složeno optimiranje režima dobivanja koprecipitata u izradbi višekomponentnih katalizatora. Često se to može pojednostavniti upotrebom sirovina koje već sadrže katione i/ili anione aktivnih komponenata u atomskom razdjeljenju. Na taj se način, npr., dobivaju važni katalizatori od kromita bakra i barija iz spoja $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ zamjenom dijela iona Cu^{2+} sa Ba^{2+} . Slični se rezultati postižu i proizvodnjom katalizatora iz precipitiranih kristala mješanaca soli sa zajedničkim ionom koji se daje lako razoriti (obično formijata, oksalata, karbonata). Naročito se aktivni i postojani katalizatori takve vrste dobivaju kad se kristalna rešetka precipitata razara tek u dobro definiranim uvjetima, a zatim reduciraju samo neki od nastalih oksida, pa je produkt smjesa oksida i metala.

Geli se obično priređuju kad je precipitat slabo filtrabilan. Oni su naročito prikladni za dobivanje katalizatora ili nosilaca s oksidnim fazama (npr. glinice, silikagela, silikata). Za dobivanje čvrstih gela potrebna je spora koagulacija (5...15h). Udio kristalinične tvari gela to je veći što je viša temperatura precipitacije i bolja hidrotermalna obrada nakon toga.

U izradbi se višekomponentnih katalizatora precipitacijom gela dobivaju bolji rezultati kad se pojedini geli precipitiraju odvojeno pa zatim pomiješaju gnjetenjem, ili kad se spojevi od kojih se dobivaju aktivne komponente precipitiraju u suspenziji gela od kojih se dobivaju nosioci, nego koprecipitacijom.

Impregnacijske operacije proizvodnje katalizatora najčešće su operacije prožimanja nosilaca otopinama, rjeđe parama aktivnih komponenata, odnosno spojeva, iz kojih se one dobivaju nakon toga.



Sl. 16. Shema proizvodnje katalizatora od srebra na nosiocu impregnacijom. 1 posuda za otapanje soli, 2 bujanj za impregnaciju, 3 prihvatne posude, 4 sušionik, 5 cikloni, 6 peć za redukciju

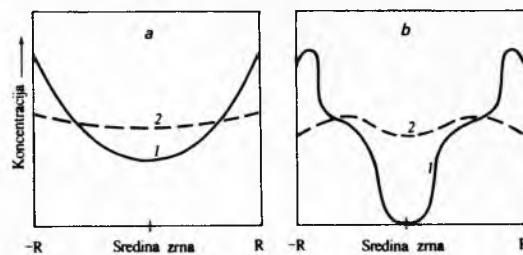
Impregniranje se otopinama ponekad izvodi raspršivanjem (sl. 16). Pri tom se otopine spojeva kojima se impregnira priređuju s toliko vode koliko apsorbira nosilac.

Taj se postupak upotrebljava, npr., u proizvodnji katalizatora na bazi plemenitih metala za brze reakcije, otpornih prema abraziji, kad je dovoljno (i ekonomično) da su im aktivne komponente adsorbirane na vanjskoj površini i u njenoj blizini, pa je potrebno da vrijeme kontakta nosioca s otopinom bude kratko. Tada je obično potrebno još samo osušiti produkt i reducirati spoj aktivne komponente.

Međutim, najčešće je potrebna temeljita impregnacija nosilaca viškom otopine. Tada je nakon impregniranja potrebno još i uklanjanje viška otopine (npr. filtriranjem, centrifugiranjem). Za temeljito impregniranje potrebno je iz pora nosioca ukloniti zrak, npr. grijanjem za vrijeme procesa, djelovanjem surfaktanata, predevakuiranjem ili preprožimanjem plinovima topljivim u vodi, kao što su ugljik(IV)-oksid, sumpor(IV)-oksid, klorovodik, amonijak, ili barem duljim stajanjem u otopini.

Zbog jake adsorpcije iona na nosiocima s velikom specifičnom površinom, koncentracija otopine kojom se impregnira mora biti dobro primjerena koncentraciji aktivne komponente koja

se želi dobiti na katalizatoru. Jednolična se adsorpcija spojeva iz otopine za impregnaciju na nosiocima može postići i prethodnom adsorpcijom iona NH_4^+ na njihovoj površini i zatim zamjenom tih iona potrebnim kationima, ili pak primjeravanjem koncentracije iona H^+ otopine dodavanjem neutralnih soli, pretvorbom iona koji se trebaju adsorbirati u komplekse sa slabijom sklonošću adsorpciji. Za ograničenje razlika koncentracija koje nastaju pod utjecajem kromatografskih efekata (sl. 17) pri impregnaciji nosilaca u proizvodnji višekomponentnih katalizatora obično je nužno da nosioci prije sušenja budu dugo u kontaktu s otopinom.



Sl. 17. Shema koncentracijskih profila u impregnacijskim katalizatorima

Impregnacijom parama aktivnih komponenata proizvode se najčešće katalizatori za izomerizacijske procese, npr. katalizatori od aluminij(III)-klorida, bor(III)-fluorida na nosiocima od aluminij(III)-oksida ili alumosilikata.

Prednosti su proizvodnje katalizatora impregnacijskim procesima što, uz izbor prikladnih nosilaca, kojih ima mnogo, omogućuju primjeravanje specifične površine, strukture pora, oblika i čvrstoće produkata svim uvjetima transporta mase u upotrebi i što su ekonomičniji. Tako se impregnacijskim postupcima lako mogu proizvesti katalizatori s minimalnim sadržajem aktivnih komponenata nužnim za maksimalni aktivitet (npr. 0,1...0,5% plemenitih metala, 5...15% ostalih).

Procesi legiranjem i izluživanjem upotrebljavaju se u proizvodnji tzv. kosturnih (skeletalnih) katalizatora. To su skoro isključivo katalizatori od željeza, kobalta, nikla, bakra ili srebra. Dobivaju se kao ostaci od izluživanja kiselinama ili lužinama legura tih metala s manje plemenitim metalima, najčešće aluminijem, cinkom ili magnezijem, koji se pri tome otapaju.

Svojstva su tih katalizatora zavisna ne samo od prirode metala od kojih se sastoje nego i od prirode legure iz koje su dobiveni (najviše od njena sastava i strukture, pa uslijed toga od načina hlađenja po legiranju) i od prirode za izluživanje upotrijebljenog sredstva, te od stupnja ispranosti. Obično je aktivitet kosturnih katalizatora maksimalan kad u njemu zaostane određena količina partnera s kojim je bila legirana aktivna komponenta.

Najvažniji je katalizator iz ove skupine tzv. Raney-nikal, koji se dobiva izluživanjem legure približno jednakih masa nikla i aluminija sa 20...30% otopinom natrij-hidroksida. Vrlo aktivni Raney-nikal sadrži 90...97% nikla, 4...8% aluminija, 0,3...0,5% aluminij(III)-oksida i 1...2% apsorbiranog vodika. Upotrebljava se kao fini prah za katalizu reakcija u suspenzijama.

Sušenje je u proizvodnji katalizatora povezano s nizom drugih efekata od kojih već zavisi kvaliteta konačnog proizvoda. Brzina zagrijavanja, temperatura i trajanje procesa, te brzina strujanja plinova pri sušenju precipitata znatno utječu na porozitet, čvrstoću i aktivitet konačnog produkta, jer od tih uvjeta zavisi brzina uklanjanja hidratne vode i vode među česticama i u koliko se mjeri odvijaju procesi starenja.

Pri sušenju je produkata impregnacije jednolično izlučivanje aktivnih sastojaka iz otopine moguće samo ako voda može također jednolično isparivati s čitave površine. Međutim, obično to nije moguće, jer isparivanje vode započinje tamo gdje je napon para otopine najniži, tj. na vanjskoj površini nosioca, dok uslijed porasta koncentracije ne poraste iznad vrijednosti u porama, pa se postepeno proširuje na unutrašnje površine. Budući da se zbog kapilarne atrakcije voda isparena iz pora, posebno uskih, nadoknađuje otopinom, to nejednolično isparivanje ima za posljedicu sklonost koncentriranju aktivnih sasto-

jaka u unutrašnjost nosilaca, to više što je otopina aktivnih sastojaka koji nisu vezani adsorpcijom nakon impregnacije manje koncentrirana i što je sušenje sporije. Zbog toga je važno za impregnaciju odabrati sol koja osigurava zasićenost otopine za impregnaciju i/ili brzo sušiti.

Za sušenje se u proizvodnji katalizatora najviše upotrebljavaju rotacijske peći. Kad se suši materijal osjetljiv na abraziju, u kontinualnim se postupcima upotrebljavaju sušionici s beskrajnim trakama, a u šaržnim jamski sušionici. Praškasti se i sitnozrni katalizatori suše u fluidiziranim slojevima ili tornjevima za raspršivanje.

Kalciniranje je u proizvodnji katalizatora još važnije za svojstva konačnih produkata, jer se pri tome odvijaju krupne fazne promjene, npr. raspad pretežnog dijela labilnih spojeva u poluproizvodima uz razvijanje plinova (pri tome najčešće nastaju oksidi), reakcije čvrstih produkata, kristalizacija amorfni faza, pretvorbe modifikacija. Pod utjecajem se tih promjena, naročito pri kalciniranju precipitata, već u znatnoj mjeri formira struktura katalizatora koja određuje karakter njegova poroziteta i njegovu čvrstoću.

Najvažniji faktor prirode tih promjena jest temperatura kalciniranja. Obično se određuje pokusima i nešto je viša od temperature procesa kojima je namijenjen katalizator. To je potrebno da se odvijanje faznih promjena u njima ne bi nastavilo u upotrebi, ili barem ne tolikim intenzitetom da odviše brzo i osjetno smanji katalitičko djelovanje.

Redukcija se najviše primjenjuje u proizvodnji katalizatora koja obuhvaća konverziju oksida ili klorida u metale. Izvodi se redukcijskim plinovima na višim temperaturama. Obično počinje više ili manje sporim indukcijskim stadijem formiranja metalnih jezgara, a nakon toga teče velikom brzinom uz razvijanje velikih količina topline. Pri redukciji teže reducibilnih spojeva (npr. oksida metala skupine željeza) indukcijski se stadij ubrzava s pomoću malih količina spojeva platine ili paladija. Da se spriječi sinteriranje, kao posljedica preburne redukcije, na početku se razrjeđuje redukcijski (obično dušikom) ili se za redukciju upotrijebe blaža sredstva (npr. pare alkohola). Prisutnost je pare pri redukciji u proizvodnji katalizatora štetna, jer smanjuje redukcijski potencijal i omogućuje rast kristala hidrotermalnim procesima.

Potpuno reducirani katalizatori s velikim stupnjem disperziteta aktivnih komponenata mogu biti piroforni, pa se, da bi manipulacija s njima bila bezopasna, po redukciji često pasiviraju malim količinama kisika u nekom inertnom plinu. U uvjetima procesa, kojima su namijenjeni, oni se vrlo brzo ponovo aktiviraju.

Najčešće se redukcija u proizvodnji katalizatora izvodi u redukcijskim pećima. Ponekad se katalizatori formiraju redukcijom i u reaktorima u kojima se upotrebljavaju.

Oblikovanje katalizatora izvodi se kao posebna operacija proizvodnje kad im je potrebno povećati veličinu čestica i uz to postići neka druga svojstva zavisna od oblika. I veličina i oblik čestica katalizatora biraju se prema zahtjevima u pojedinim slučajevima. Tako su, npr., za reakcije u kapljevinama općenito potrebni katalizatori sitnijeg zrna nego za katalizu plinskih reakcija (jer je brzina difuzije u kapljevinama neusporedivo manja); za optimalno su iskorišćenje reakcijskog volumena potrebni katalizatori s kuglastim česticama;

za najmanje gubitke tlaka struje fluida kroz sloj katalizatora određene debljine i pri određenoj veličini čestica potrebno je da su oblikovani u Raschigove prstene.

Najvažnije su operacije oblikovanja katalizatora tabletiranje, ekstrudiranje i peletiziranje. Čvrstoća se oblikovanih čestica postiže, npr., sinteriranjem, vezivima. Pri oblikovanju čestica katalizatora tim operacijama potrebna su još i tzv. *klizna sredstva*, koja se dodaju za smanjenje trenja među česticama i materijala u preradbi o dijelove strojeva za oblikovanje. Ponekad i veziva imaju istu funkciju. Međutim, za oblikovanje pod visokim tlakovima, kao pri tabletiranju, upotrebljavaju se čvrsta klizna sredstva sa slojevitom kristalnom rešetkom (talk, grafit).

Oblikovanje se katalizatora za reakcije u vrlo jakim strujama plinova (npr. pri detoksifikaciji industrijskih i ispušnih plinova) sastoji u izradbi tzv. monolita (sl. 18), koji se onda impregniraju aktivnim komponentama. To su obično ekstrudati od kordijerita, mulita, aluminij(III)-oksida, silicij-karbida, legura, s kanalima u smjeru strujanja, tako da ne uzrokuju odviše velike gubitke tlaka. Veliki se monoliti dobivaju namatanjem papirnih materijala, sličnih valovitim ljepekama, obloženih keramičkim materijalima i zatim pečanjem. Da se poboljša njihov inače slabi porozitet, prije impregniranja oblažu se aktivnom glinom.

Ž. Viličić

LIT.: P. Fuderer, Kataliza i katalizatori. Tehnička knjiga, Zagreb 1967. — S. J. Thomas, G. Webb, Heterogeneous Catalysis. Oliver & Boyd, London 1968. — A. Clark, The Theory of Adsorption and Catalysis. Academic Press, New York 1970. — O. V. Krylov, Catalysis by Non-metals. Academic Press, New York-London 1970. — C. L. Thomas, Catalytic Processes and Proven Catalysts. Academic Press, New York-London 1970. — K. Tanabe, Solid Acids and Bases. Academic Press, New York-London 1970. — S. J. Thomson, G. Webb, Heterogeneous Catalysts. Oliver & Boyd, Edinburgh-London 1970. — C. N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. M. I. T. Press, Cambridge (Mass.)-London 1970. — G. C. Bond, Heterogeneous Catalysts: Principles and Applications. Clarendon Press, Oxford 1974. — D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. J. Wiley, New York 1974. — I. I. Ioffe, L. M. Pissmen, Heterogeneous Katalyse. Akademie-Verlag, Berlin 1975. — Z. G. Szabo, D. Kallo, Contact Catalysis. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1976. — B. Delmon, P. Jacobs, G. Poncelet, Preparation of Catalysts. Elsevier, Amsterdam 1976.

G. Bach-Dragutinović Ž. Viličić

KATASTAR ZEMLJIŠTA, sustavni pregled podataka o zemljištu na određenom području i o nekim činjenicama vezanim za zemljište. To je skup grafičkih i pisanih dokumenata u kojima je iskazan određen broj informacija o svakoj točno definiranoj zemljišnoj jedinici (čestici zemljišta) i o nepokretnim objektima koji se nalaze na njoj. Mnogi tvrde da je katastar zemljišta najpotpuniji inventar nekretnina, jer pruža, shvaćeno u općenitom smislu, popis i pregled nepokretnih dobara na području neke zemlje.

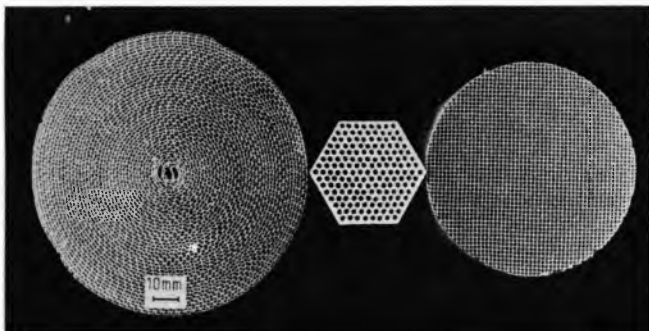
Postoji više objašnjenja o postanku i značenju riječi *katastar*. Prema nekim, ona potječe od latinske riječi *capitastum*, koja je u doba Rimskog Carstva bila naziv za knjigu rasporeda poreza i drugih sličnih davanja od zemljišta. Drugi smatraju da riječ dolazi od grčke riječi *καταστήσιον* (*katastichion*), što označuje listu ili popis poreznih obveznika s njihovim poreznim računima.

U nekim zemljama, posebno onima u kojima je razvoj zemljišnih odnosa bio pod utjecajem britanskih pravnih zasada, umjesto riječi *katastar* zemljišta upotrebljava se naziv *zemljišna registracija* (*land registration*), što obuhvaća skup radnja tehničkog i pravnog obilježja kojima se utvrđuje lokacija, površina, vlasništvo i tereti za svaku zemljišnu jedinicu.

Zanimljiva je tvrdnja belgijskog geometra Th. Léonarda koji smatra da se riječ *cadastre* pojavila u doba kad se nacrt omeđivanja zemljišta iscrtao na listovima škrljavca, zvanim *cadettes* ili *cadasses*. Posao koji je obuhvaćao izradbu nacrt omeđivanja na jednom *cadette*, odnosno *cadasse*, nazivao se *cadaster*, pa je od toga kasnije izvedena riječ *cadastre*.

Pretpostavlja se da je potkraj XV stoljeća riječ *cadastre* ušla u obični govor u zemljama zapadne i srednje Evrope kao pojam za popisivanje, procjenjivanje i uspostavljanje pregleda o stanju nekretnina. Broj i vrsta informacija, koje su iskazivane u ovim pregledima, ovisili su o potrebi države ili pojedinca. Zbog toga je došlo u pojedinom vremenskom razdoblju do različitog poimanja i definiranja institucije katastra zemljišta i njegova značenja u društvenoj zajednici.

Danas se riječ *katastar* upotrebljava u mnogo širem značenju. Katastar, naime, u tom širem značenju označava svaku sustav-



Sl. 18. Tipični monolitiski nosioci