

Ds- 183

ТЕХНОЛО

на истраживању

Ds-183

Примљ 25.06.91			
	.	..	ИЗДАЈИ
08	296		

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

mr GORAN BOSKOVIC, dipl.ing.

**UTICAJ NOSAČA I PROMOTORA NA MEHANIZAM DELOVANJA KATALIZATORA
NA BAZI GVOŽDJA U REAKCIJAMA HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA**

- doktorska disertacija -

Novi Sad
1991

SADRŽAJ

UVOD	1
TEORIJSKE OSNOVE PROBLEMA	4
NOSAČ KATALIZATORA-AKTIVNI UČESNIK KATALITIČKOG AKTA ...	4
OSTALI UČESNICI KATALITIČKE REAKCIJE	9
KOMPONENTE KATALITIČKOG SISTEMA PROMOTOR-GVOŽDJE/NOSAČ U REAKCIJI HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA	17
GVOŽDJE KAO AKTIVAN METAL	17
POTENCIJALNI NOSAČI KATALIZATORA NA BAZI GVOŽDJA U REAKCIJI HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA	35
Magnezijumoksid	35
Zeolit Y	39
POTENCIJALNI PROMOTORI KATALIZATORA GVOŽDJE/NOSAČ	43
Kalijum	43
Bakar	46
Aluminijum	47
Kobalt	48
PREDMET I CILJ RADA	50
EKSPERIMENTALNI DEO	52
PRIPREMA UZORAKA KATALIZATORA	52
Priprema uzoraka metodom zajedničkog taloženja	53
Priprema uzoraka metodom impregnacije	54
Priprema uzoraka metodom izmene jona	55
Priprema uzoraka bez nosača	56
METODE ISPITIVANJA UZORAKA KATALIZATORA	57

PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA	62
REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA RENTGENOSTRUKTURNOM METODOM	62
REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA MOSSBAUER-ovom SPKTROSKOPIJOM	70
REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA METODOM ELEKTRONSKE MIKROSONDE	72
REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA METODOM AUGER ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE	77
REZULTATI ISPITIVANJA SPECIFIČNE POVRŠINE UZORAKA	81
REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA DSC METODOM	82
REZULTATI ISPITIVANJA AKTIVNOSTI I SELEKTIVNOSTI KATALIZATORA	93
UTICAJ POJEDINIH PROMOTORA I NOSAČA NA MEHANIZAM REAKCIJE HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA	112
Uticao aluminijuma	112
Uticao bakra	116
Uticao kobalta	118
Uticao kalijuma	121
Uticao nosača	124
ZAKLJUČCI	128
LITERATURA	133
PRILOG	143

U V O D

Naftna kriza početkom sedamdesetih godina ovog veka obnovila je interes za alternativnim prirodnim energentima. Medju njima su ugalj i prirodni gas najinteresantniji, zahvaljujuci pre svega svojoj rasprostranjenosti (1,2). Podatak da 65% svetskih rezervi goriva čini ugalj, a manje od 10% se odnosi na naftu (3), opravdava istraživanja u pravcu bolje valorizacije uglja njegovim korišćenjem u petrohemijskoj industriji. Ova istraživanja su se razvijala u dva osnovna pravca: a) direktnim prevodjenjem uglja u goriva pod visokim pritiskom, takozvanom likvefakcijom (4) i b) gasifikacijom uglja u cilju dobivanja ugljenmonoksida i njegovom naknadnom preradom u goriva ili petrohemikalije kao sirovinu za dalju preradu (5,6). Industrijsku primenu za sada je našao jedino proces hidrogenovanja ugljenmonoksida poznat kao Fischer-Tropsch (FT) sinteza. Ovim postupkom se u zavisnosti od sastava primenjenog katalizatora, kao i vrste reaktora i procesnih parametara, dobiva širok spektar proizvoda (7,8). Mada su ekonomski efekti proizvodnje goriva i petrohemikalija FT sintezom još uvek daleko od onih pri proizvodnji iz nafte, istraživanja u ovoj oblasti nastavljaju se iz dva osnovna razloga: praktičnog i teorijskog. Praktičan značaj se pre svega ogleda u već pomenutim rezervama uglja u svetu kao i njegovoj mnogo ravnomernijoj zastupljenosti nego što je to slučaj sa naftom. Sama mogućnost proizvodnje goriva sintetskim putem za zemlje bogate ugljem od strateskog je interesa. Pored toga nije bez značaja fleksibilnost FT procesa. Ovaj, naime,



nije ograničen kvalitetom sirovine kao što je to najčešći slučaj u klasičnoj naftnoj i petrohemijskoj industriji, te se u zavisnosti od trenutnih zahteva tržišta, izborom radnih parametara i katalizatora, mogu dobiti produkti od olefina, preko benzina do alkohola (7). Dalje perspektive razvoja FT sinteze verovatno treba tražiti u iznalaženju visokoselektivnih katalizatora koji će ovaj široki spektar mogućih proizvoda suziti na željenu frakciju (9).

Pored navedenog praktičnog, ispitivanja katalizatora za FT sintezu imaju i nesumnjiv fundamentalan značaj. Mnogi fenomeni kao što su disocijativna i nedisocijativna adsorpcija (10), interakcije tipa metal-nosač različitog intenziteta (11), migracija adsorbovane specije na nosaču - spillover (12) i drugi, često se javljaju na katalitičkim sistemima koji se koriste u ovoj reakciji.

Generalni trend u pogledu boljeg iskorišćenja energenata koji se ogleda u sve većem stepenu njihove prerade, a sve zanemarljivijem učešću ovih kao goriva, odražava se i u trenutnim istraživanjima na polju katalizatora za FT sintezu. U tom svetlu sve su interesantnija istraživanja na takvim katalizatorima koji daju olefine (13,14), alkohole (15), aromate (16) i ostale produkte interesantne za dalju preradu. Kako se neka epohalna otkrića u pogledu iznalaženja novih metala za hidrogenovanje ugljenmonoksida ne očekuju, današnja istraživanja svode se uglavnom na ispitivanje efekata promotora i nosača na aktivnost i selektivnost već poznatih aktivnih elemenata, pretežno metala VIII grupe.

Zbog dobrih katalitičkih svojstava i pristupačnosti, gvozdju kao primarnoj komponenti pripada značajno mesto u ovim istraživanjima (16,18). U kompleksnom sistemu kakav je heterogeni katalizator, mehanizam delovanja gvozdja u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida nije još potpuno definisan. U kojoj je meri značajna redukcija iz višeg u

nize valentno stanje, do koje mere karbidizacija predstavlja željenu, a kada prerasta u neželjenu reakciju, kakvi su mehanizmi interakcija metala sa nosačem i sekundarnim komponentama katalizatora, tek treba da se razjasni.

Medju mnogobrojnim reduktibilnim i nereduktibilnim nosačima katalizatora do sada ispitivanim u hidrogenaciji ugljenmonoksida posebno mesto pripada magnezijumoksidu. Njegove osobine kao što su bazičnost (18) i sposobnost za interakcije umerenog intenziteta sa drugim metalnim komponentama (19) čine ga veoma interesantnim za ispitivanja. Kvalitetno novi doprinos daju istraživanja katalizatora sa zeolitnom osnovom (16,20-24), koji svojom naglašenom selektivnošću otvaraju nove perspektive razvoju FT sinteze (20).

Uticaj promotora na osobine katalizatora za FT sintezu intenzivno se izučava, ali još uvek ne postoji saglasnost o mehanizmima njihovog delovanja. Oni uglavnom deluju na dva načina, kao strukturni i kao elektronski promotori, pospešujući ili umanjujući brzinu katalitičke reakcije u zavisnosti od niza faktora (22,25-28).

Polazeci od rezultata ranijih istraživanja u ovoj laboratoriji o mogućem uticaju vrste nosača i njegovog porekla (29-32), uticaju porekla prekursora nosača (33), kao i uticaju načina pripreme katalizatora (34-37) na bitne osobine katalizatora za FT sintezu, u ovom radu su preduzeta detaljnija ispitivanja medjusobnih interakcija tipa metal-promotor-nosač. U tu svrhu je sintetisano više katalizatora koji su se razlikovali u odnosu na vrstu promotora, vrstu nosača i način pripreme. Zapažene promene u fizičko-hemijskim i strukturnim osobinama sintetisanih katalizatora izazvane medjusobnim interakcijama prisutnih komponentata katalitičkih sistema, korelisane su sa podacima o aktivnosti i selektivnosti dobijenim na istim sistemima.



TEORIJSKE OSNOVE PROBLEMA

NOSAČ KATALIZATORA - AKTIVNI UČESNIK KATALITIČKOG AKTA

Dugo vremena u razvoju katalize preovladavao je koncept nosača po kome je ovaj služio kao inertna supstanca za racionalnu potrošnju skupih aktivnih metala, sprečavanje njihove aglomeracije i obezbeđivanje mehaničke čvrstoće katalizatora (38). Sa razvojem teorijskih saznanja o katalizatorima postajala je jasnija i uloga nosača u njemu, te je u literaturi engleskog govornog područja termin "carrier" polako ustupao mesto terminu "support", koji mnogo bolje odražava moguće odnose između metala i nosača (39,40). Pionirska ispitivanja međusobnog uticaja nosača i metala na njemu izvršena su od strane Schwab-a i saradnika krajem pedesetih godina, a nastale efekte interakcije koji se odnose na promenjene katalitičke osobine nosača (I) ili metala (II), današnja klasifikacija deli na Schwab-ov efekat I i II reda (41). Danas se sa sigurnošću zna da nosač najčešće stupa u interakcije sa aktivnim metalom, a često i ostalim učesnicima katalitičkog akta. Ove interakcije između metala i nosača (metal-support interactions, MSI) najopstije bi se mogle definisati kao "modifikacije bitnih katalitičkih osobina metala izazvane nosačem" (11), ali se isto tako može govoriti i o promenama osobina nosača pod uticajem metala (11,42). Prema intenzitetu one se mogu podeliti na jake (SMSI), interakcije srednjeg intenziteta

(MMSI) i slabe interakcije između metala i nosača (WMSI) (11).

Pojam SMSI verovatno je prvi put pomenut od strane Taustera i saradnika (43) u mnogo užem kontekstu nego što se koristi danas. Primećeno je naime da paladium nanesen na TiO_2 , nakon redukcije na visokoj temperaturi, pokazuje smanjenu sposobnost za adsorpciju vodonika. Za ovu pojavu, u prvim istraživanjima, nude se dva objašnjenja: a) metal gradi leguru sa redukovanim nosačem i b) redukovani nosač postaje elektronski poluprovodnik n-tipa te dolazi do transfera elektrona sa nosača na metal; ovo ima za posledicu sniženje adsorpcionog kapaciteta metala u odnosu na vodonik. Novija sagledavanja ovog i sličnih efekata daju prednost drugom tumačenju (12) i ukazuju na dve bitne činjenice: a) SMSI je praćen i promenom u morfologiji čestice metala (11), b) SMSI ne utiče bitno na katalitičku aktivnost (12).

Današnje shvatanje pojma SMSI je mnogo šire. U radu (44) analizirane su razne mogućnosti klasifikacije pojava koje se u širem kontekstu mogu podvesti pod SMSI. To su: a) transfer elektrona sa nosača na metal spontanom izjednačavanjem njihovih Fermi nivoa, b) stvaranje veze između plemenitog metala i katjona ili atoma reduktibilnog oksida, uz obrazovanje veze metal-metal ili kiselobaznog jedinjenja Lewis-ovog tipa, c) umetanje atoma metala u kiseonične praznine na površini nosača, praćeno efektom razblaživanja zbog opadanja broja atoma metala na površini, d) formiranje filma redukovanog oksida nosača oko plemenitog metala, e) migracija pokretnog redukovanog oksida nosača po površini čestice metala tokom redukcije na visokoj temperaturi.

Naravno, da nije sve tako jednostavno i potpuno jasno govori i Ponc u svome radu o "stvarnim i prividnim efektima nosača u katalizi..." (45), u kome se osvrće na semikonduktorsko shvatanje nosača. Pitanje koje se tu postavlja je sledeće: zašto bi čestica paladiuma veličine 2 nm, koja u sebi sadrži

oko 150 atoma, tj. oko 1500 elektrona, tako drastično izmenila svoje osobine prelazom samo jednog ili manjeg broja elektrona sa nosača, budući da je znatniji prelaz elektrona fizički nemoguć iz razloga elektrostatičkih potencijala (9). Odgovor verovatno leži u činjenici da metal ne treba posmatrati odvojeno od nosača, te da verovatno dolazi do superpozicije osobina metala sa osobinama nosača (44). Energetske, elektronske i geometrijske osobine metalnih čestica nanešenih na nosač mogu istovremeno biti modifikovane interakcijama između metala i nosača, odnosno na njih mogu uticati promene osobina metala nastale prelaskom ovoga iz veće čestice (bulk) u atomsko stanje (44). Znači, osobine metala utiču na interakciju, a interakcija povratno utiče na osobine metala. Ova svojevrsna "katalitička simbioza" odraz je obostranosti efekata interakcije (11).

Medju bitnim osobinama metalnih čestica navode se energetske, geometrijske i elektronske (11). Energetske osobine odražavaju kohezionu energiju i utvrđena je velika zavisnost temperature topljenja od veličine čestice. Oblik, kristalne osobine, i strukturu čestica definišu geometrijske osobine. Elektronske osobine opisuju strukturu veze, vezivne energije elektrona i interakcije elektrona sa magnetnim poljima (11). Do koje mere su pojedine osobine manje ili više važne tek ostaje da se detaljno ispita, ali se za sada zna da je obostranost efekta MSI potencirana smanjenjem metalne čestice (44). S druge strane, stabilnost SMSI se snižava sa povišenjem disperznosti, odnosno smanjenjem veličine čestica, što je naročito potencirano u prisustvu kiseonika (46).

Priroda mogućih interakcija između dve komponente je određena njihovim individualnim osobinama koje proističu iz njihovih atomskih stanja, ali i makroskopskim osobinama većih čestica, kao što su elektronska struktura, radna

funkcija, jonizacioni potencijal, veličina čestice, polimorfna modifikacija, kiselost, temperatura topljenja, itd. (44). Pored toga stepen interakcije umnogome zavisi od radnih uslova: temperature, toplotnog fluksa, pritiska, načina sušenja, prisustva mineralizatora, itd. (39). Intenzitet nastale interakcije odredjen je u stvari jačinom veze koja se obrazuje izmedju reaktanata. Tako vrednosti adhezionih energija u intervalu od 8-30 kJ/mol (46), koje se eksperimentalno dobivaju pri ispitivanju raznih metala na vecini nereduktibilnih oksida, upućuje na zaključak da se tu radi isključivo o formiranju van der Waals-ovih veza.

Današnja klasifikacija interakcija metal-nosač obuhvata vecinu poznatih nosača koji se koriste u katalizi. Tako se SMSI vezuje za reduktibilne okside kao što su TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , MMSI se odnosi na interakcije metala sa zeolitima, a WMSI na nereduktibilne nosače kao što su Al_2O_3 , SiO_2 i MgO . Ovu podelu ipak treba shvatiti uslovno jer će, kao što je već napred rečeno, priroda interakcije odnosno njen intenzitet, umnogome zavisiti od primenjenih uslova, pre svega temperature (11). Dalmon i saradnici (47) su utvrdili da se SMSI efekti javljaju kako na TiO_2 i ZrO_2 , tako i na SiO_2 , kada je na nosač nanešen nikal umesto paladiuma na kome je efekat prvobitno otkriven. Stoga sugerisu da SMSI zavisi koliko od prirode nosača, toliko i od njemu odgovarajućeg partnera - metala. U pomenutim istraživanjima (47) pada u oči, medjutim, daleko viša temperatura redukcije u slučaju Ni/SiO_2 nego u slučaju Ni/TiO_2 i Ni/ZrO_2 , tako da ukoliko efekat uticaja prirode metala postoji, na njega se i superponira uticaj temperature. Ako pak prihvatimo pretpostavku da se u odredjenim uslovima SMSI može dešavati i na reduktibilnim i na nereduktibilnim nosačima, onda treba razmišljati o različitom poreklu ovakve interakcije. U prvom slučaju verovatno se radi o transferu elektrona iz nosača u metal, a u drugom nosač i metal formiraju intermetalna jedinjenja (46).

Chen i White (48) su sposobnost oksida za stvaranje SMSI efekata doveli u direktnu vezu sa elektronskim osobinama nosača. Kao što se vidi iz Tabele I, materijali koji pokazuju mogućnost stvaranja takvih veza imaju visoku električnu provodljivost.

Tabela I Korelacija SMSI ponašanja nosača
sa njihovim elektronskim osobinama

Nosač	Tip provodnika	Električna provodljivost, $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	SMSI
TiO	metal	10^{-1}	da
Ti ₂ O ₃	n	10^{-3}	da
TiO ₂	n	10^{-11}	ne
Nb ₂ O ₅	n	10^{-1} (473 K)	da
V ₂ O ₃	metal	10^{+3}	da
HfO ₂	p	10^{-5} (673 K)	ne
ZrO ₂	p	10^{-5} (673 K)	ne
Sc ₂ O ₃	p	10^{-7} (723 K)	ne
MgO	n	10^{-12}	ne
SiO ₂	izolator	10^{-12}	ne
Al ₂ O ₃	izolator	10^{-12}	ne
SiC	metal	10^{-3}	da

OSTALI UČESNICI KATALITIČKE REAKCIJE

Dosadašnja razmatranja obuhvatila su samo međusobne odnose nosača i metala na njemu. Katalitički sistem međutim, najčešće sadrži i komponente prisutne u manjoj količini od aktivnog metala, a koje se u sistemu nalaze slučajno (nečistoće), ili namerno (promotori). Pored ovih moguće je i prisustvo dva aktivna metala, kakav je slučaj u bimetalnim katalizatorima. Koliko ovo komplikuje situaciju vidi se iz mnoštva tipova interakcija koje se u tom slučaju mogu očekivati: metal-metal, metal-nosač, metal-promotor, promotor-nosač, metal-promotor-nosač (44). Ako se ovome dodaju i mogući uticaji eventualno prisutnog otrova, situacija se višestruko komplikuje (49). Imajući sve ovo u vidu verovatno je da termin CCI (Catalyst Components Interaction) (44) više odgovara, jer je sveobuhvatniji od pojma MSI.

Prilikom formiranja metalne čestice nanete na nosač, do kojeg dolazi tokom pripreme katalizatora, vrsta i intenzitet interakcije između metala i nosača mogu igrati značajnu ulogu u određivanju strukture metalne čestice. U radu (46) prikazani su mogući međusobni odnosi između 5 atoma metala i nosača na koji su ovi nanešeni i izračunate su vezivne energije klastera (E_k) sumiranjem odgovarajućih energija veza između atoma metala i nosača (E_{MN}) i odgovarajuća dva atoma metala (E_{MM}) (Slika I). Moguće je razlikovati tri slučaja: a) $E_{MM} \gg E_{MN}$ - uticaj nosača na morfologiju čestice nije od velikog značaja; b) $E_{MM} = E_{MN}$ - znatan intenzitet MSI; c) $E_{MN} \gg E_{MM}$ - veoma snažna interakcija između metala i nosača. U zavisnosti od stepena interakcije metal-nosač koje definišu odnosi energija iz predhodna tri slučaja, favorizuju se redom: tetraedarski rast, rast kristala u

obliku površinski centrirane kocke i rast u obliku dvodimenzionog sloja (46). Dobiveni kristali su retko savršeni jer rešetka obično sadrži greške. Ukoliko je greška



Tetraedarski
rast kristala

$$E_k = 3E_{MN} + 9E_{MM}$$



Rast kristala kao
površinski centrirana
kocka

$$E_k = 4E_{MN} + 8E_{MM}$$



Dvodimenzioni
sloj

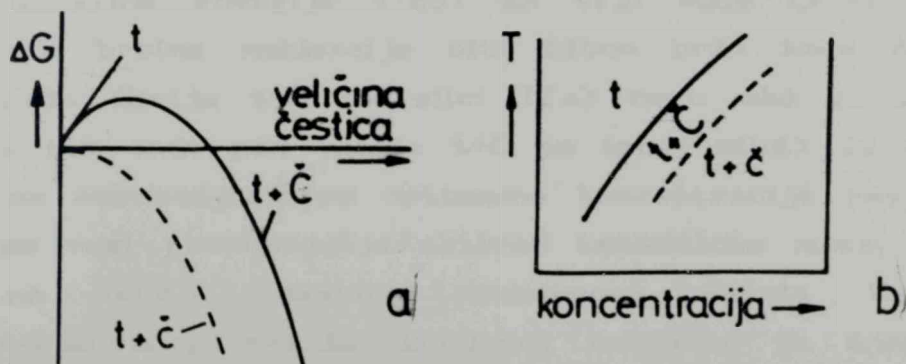
$$E_k = 5E_{MN} + 7E_{MM}$$

Slika I Moguće strukture metalnog klastera od 5 atoma na površini nosača; E_k -vezivna energija klastera, E_{MN} -energija veze između metala i nosača, E_{MM} -energija veze između atoma metala

usko lokalizovana radi se o tačkastoj nesavršenosti, kao što je prisustvo raznih vakansija, intersticijskih atoma, poznatih kao Frenkel-ov i Schottky-jev defekt (50,51). Linijskom nesavršenosti može se smatrati granica između dva područja od kojih je svako savršeno unutar sebe, ali su oba u međusobnom raskoraku (50). Konačno, površinske nepravilnosti strukturne prirode nastaju usled promena u slaganju atomskih ravni duž granice (50). Poremećaji u kristalnoj strukturi među prvima su pripisani aktivnim centrima u katalizi (52).

Sledeći parametar koji utiče na katalitičke osobine svakog katalizatora je veličina čestice aktivnog metala. Modeli malih metalnih čestica zamišljeni su u obliku poliedara čiji oblik zavisi od kristalne strukture pojedinog metala. Tako metal sa zapreminski centriranom kubnom kristalnom strukturom, kao što je gvoždje, može graditi poliedre u obliku kocke (9 atoma), tetragonalne bipiramide (6 atoma) i rombičnog dodekaedra (15 atoma) (40,52). Kao kriterijum stabilnosti određenog poliedra uzima se minimum površinske energije, ali je poznato da se male čestice ne formiraju uvek u uslovima koji omogućuju dostizanje ove ravnoteže. Smatra se da je veličina čestice od oko 2-2.5 nm, koja sadrži 150-200 atoma, ona kritična veličina ispod koje čestica metala gubi svoj metalni karakter (52). Veličina čestice metala na nosaču zavisi pre svega od osobine samog metala, odnosno od ravnotežne energije privlačenja između 2 atoma (52), a takodje i od primenjenog nosača (52) i načina pripreme (53,54).

Na slici II data je zavisnost veličine čestica metala od



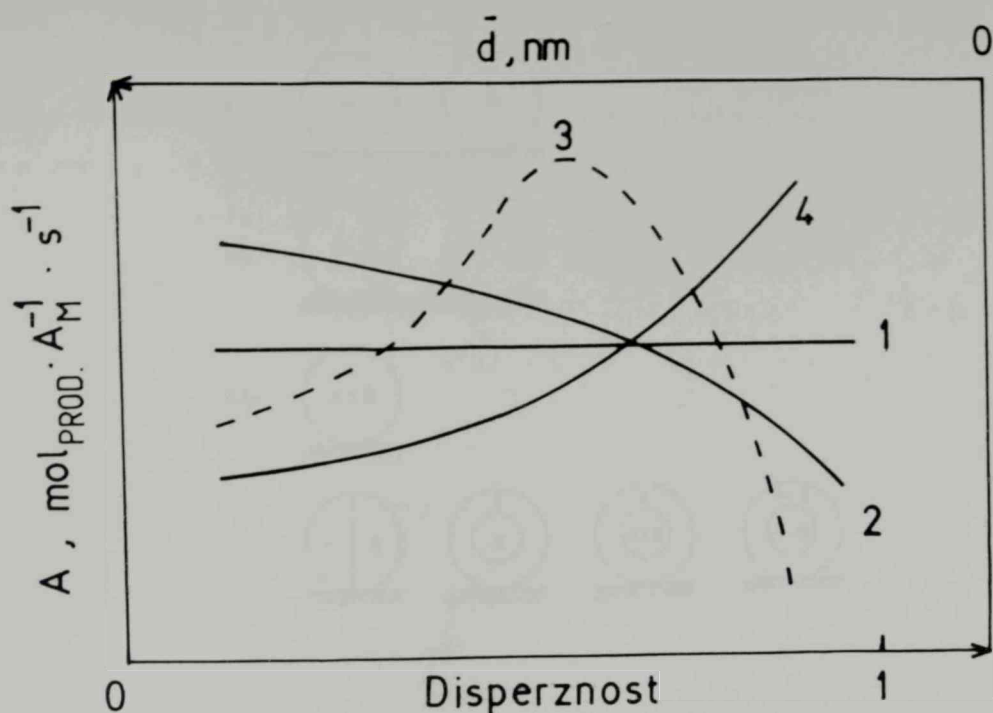
Slika II Zavisnost veličine čestica metala od njegove koncentracije pri precipitaciji iz rastvora
 a) promena slobodne energije formiranja čestica u funkciji veličine čestica (t-tečnost; t+č-tečnost i krupne čestice; t+č-tečnost i sitne čestice);
 b) ravnotežni dijagram koncentracije rastvora u funkciji temperature

koncentracije rastvora metala pri njegovoj precipitaciji (54). Slika IIa pokazuje razlike u slobodnoj energiji između rastvora sa čvrstim česticama i homogenog rastvora u funkciji veličine čestica. Slika IIb pokazuje ravnotežni dijagram koncentracije zasićenog rastvora u funkciji temperature. Kada koncentracija rastvora ima vrednost ispod krive rastvorljivosti (oblast t , homogeni rastvor), tada ΔG formiranja čvrstih čestica raste i ne postoje uslovi za njihovo formiranje. Za vrednosti koncentracija rastvora koje su iznad krive rastvorljivosti (oblast $t+\bar{c}$), ΔG čvrstih čestica i zasićenog rastvora je niža nego što je slučaj kod homogenog rastvora, ali je matematički predznak ΔG , koji definiše mogućnost odigravanja procesa, promenljiv. U praksi je ovo slučaj kada koncentracija jona u rastvoru naglo padne nakon dostizanja koncentracije zasićenja, te se kao posledica stvori mali broj nukleusa čijim će se rastom dobiti i mali broj velikih čestica - \bar{c} . Konačno, za vrednosti koncentracija rastvora koje su daleko iznad krive rastvorljivosti (oblast $t+\bar{c}$), ΔG je najniža. Ovo je slučaj kada se stvara veliki broj nukleusa čijim rastom se dolazi do velikog broja sitnih čestica - \bar{c} (54). Brzina nukleacije čvrstih čestica, međutim, bitno zavisi od znaka ispred promene slobodne energije ($-\Delta G$) za vrlo male čestice. To znači da će brzina nukleacije biti bitno brža kada ΔG od početka pada (linija $t+\bar{c}$ na slici IIa) nego ako prvo ima porast pa tek onda pad (linija $t+\bar{c}$ na istoj slici). Iz ovoga sledi da se obezbeđivanjem optimalne koncentracije rastvora iz koga se vrši precipitacija aktivne katalitičke mase, može uticati na veličinu čestice prekursora metala. Veličina čestice redukovano metala dobijenog naknadno iz njegovog prekursora definisana je veličinom ovog drugog, zahvaljujući efektu "memorije" koji poseduje čvrsta supstanca (33,55).

Mnogobrojna pojedinačna zapažanja o zavisnosti katalitičke aktivnosti od veličine čestica sistematizovao je Boudart (56) uvodjenjem pojma strukturno osetljive reakcije.

Reakcija je strukturno osetljiva ukoliko aktivnost, obračunata kao količina produkta koja nastane po atomu metala dostupnog reaktantima u jedinici vremena, zavisi od veličine čestica. Ukoliko aktivnost pada sa opadanjem veličine čestica metala, odnosno krupnije čestice su aktivnije od sitnijih, radi se o negativnom efektu veličine čestica. U slučaju da su manje čestice aktivnije, u pitanju je pozitivan efekat veličine čestica. Reakcija koja ne zavisi od veličine čestica je strukturno neosetljiva. Smatra se da je promena aktivnosti sa promenom veličine čestica kod strukturno osetljivih reakcija rezultat neophodnosti prisustva više različitih kristalnih ravni odnosno grupe atoma (57). Pojam strukturne osetljivosti strogo je vezan samo za onaj broj atoma metala koji ima mogućnost da reaguje, odnosno to su oni atomi metala koji mogu da stupe u kontakt sa molekulima reaktanta. Stoga je uveden pojam disperznosti kao odnos broja atoma metala na površini prema ukupnom broju atoma metala u katalizatoru (41). Na Slici III prikazane su krive zavisnosti aktivnosti od veličine čestica, odnosno disperznosti (58). Dok krive 1, 2 i 4 predstavljaju redom slučajeve strukturno neosetljive reakcije, a zatim negativnog i pozitivnog efekta veličine čestica za strukturno osetljivu reakciju, kriva 3 pokazuje kombinovani slučaj kada male čestice pokazuju negativan efekat, a velike pozitivan. U tom slučaju čestice srednje veličine pokazuju maksimum specifične aktivnosti. Pokušaj korelisanja disperznosti sa selektivnosti do sada nije dao rezultate koji bi mogli generalizovati ovu zavisnost (58).

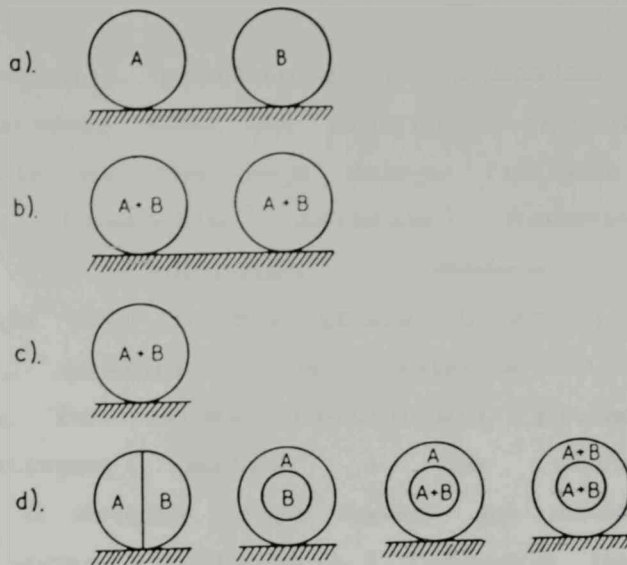
Na površini nosača katalizatora mogu postojati i takve strukture koje predstavljaju smešu dva metala, kakav je često slučaj u bimetalnom katalizatoru, ili u katalizatoru sa promotorom. U tom slučaju moguća su četiri međusobna odnosa ovih metala (46), kao što je to prikazano na Slici IV. Slučajevi a, b, c i d predstavljaju redom: a) odvojene čestice metala A i B; b) čestice različitog sastava (katalizator nehomogenog sastava); c) česticu uniformnog



Slika III Zavisnost aktivnosti od veličine čestica odnosno disperznosti za različite reakcije u odnosu na strukturnu osetljivost

sastava dobijenu legiranjem metala A i B; d) različite varijante čestica koje se sastoje iz dve faze, ali im je sastav uniforman u odnosu na zapreminu katalizatora (katalizator homogenog sastava). Koja od ovih mogućnosti će se ostvariti u realnom katalitičkom sistemu zavisi koliko od samog sistema, toliko i od uslova njegove pripreme i primene. Takodje će od pojedinog modela stvaranja bimetalnih čestica zavisiti njena stabilnost i eventualna katalitička aktivnost modifikatora (59).

Fenomen stvaranja legura u bimetalnom sistemu je predmet intenzivnih ispitivanja u cilju boljeg razumevanja katalize. U odnosu na entalpiju formiranja iz odgovarajućih elemenata



Slika IV Moguće strukture metalnih čestica u bimetalnom katalizatoru

legure se mogu podeliti na umereno egzotermne ($\Delta H_f^0 < 0$), endotermne ($\Delta H_f^0 > 0$) i krajnje egzotermne ($\Delta H_f^0 \ll 0$). U prvom slučaju nema formiranja klastera i atomi metala A i B su raspoređeni slučajno, izuzev površinskog sloja koji može biti bogatiji komponentom sa nižom površinskom energijom. Endotermne legure mogu stvarati klustere jednog i drugog metala, ili dve faze različitog sastava u zavisnosti od odnosa $\Delta H_f^0 / \Delta S_f^0$. Konačno, u sistemima sa krajnje egzotermnim legurama ne dolazi do disperzije na nivou klastera i do separacije faza, ali zbog smanjenja slobodne energije formiranja veza između metala dolazi do formiranja intermetalnih jedinjenja (60). U bimetalnom katalizatoru koji gradi leguru razlikuju se dva efekta: efekat ansambla i efekat liganda (61). Prvi u stvari predstavlja uticaj geometrijskog faktora i odredjen je potrebom za minimalnim brojem atoma na okupu za odigravanje neke reakcije. Drugi odražava promene u elektronskom okruženju aktivnog centra.

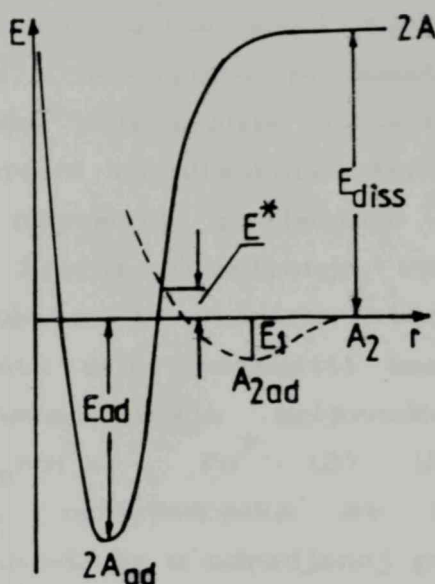
Ispitivanje uticaja promotora je značajan pravac razvoja savremene katalize (38). Po prirodi svoga delovanja ovi se najopštije dele na one koji deluju fizičkim efektom i one koji deluju hemijskim efektom. Boudart je izvršio klasifikaciju predloženih modela "teksturalnog" promotorovanja (26) u dve grupe. U prvoj se nalazi samo jedan model, predložen od Nielsena, i to je model prepokrivanja. Po ovome teksturalni promotor prepokriva kristale aktivnog metala i ne dozvoljava njihovo sinterovanje. U drugoj grupi nalaze se modeli predloženi od strane Hosemann-a, Pernicone-a i Topsoe-a. Dejstvo promotora objašnjava se efektom parakristaličnosti koji nastaje umetanjem atoma promotora, ili jedinjenja promotora i metala (inkluzije), u kristalnu rešetku osnovnog metala. Kako usled ovakvog defekta rešetke postoji polje naprezanja u njegovoj okolini, ova grupa modela dobila je ime "modeli unutrašnjeg naprezanja" (26).

Smatra se da "strukturni" promotor menja hemijske osobine katalizatora. On to može da čini nezavisno od aktivnog metala, ili može direktno da utiče na osobine ovoga. Kao prvi primer mogao bi se navesti efekat dodavanja hloridnog promotora u katalizator za reforming na bazi platine. Utvrđeno je da se krekujuće funkcije takvog katalizatora značajno povećavaju u poredjenju sa nepromotorovanim katalizatorom (62). Hloridni jon promotoruje kiselu funkciju nosača u sistemu hlor/platina koji predstavlja klasičan primer bifunkcionalnog katalizatora (60). Efekat dodatka oksida kalijuma u katalizator na bazi gvozdja za sintezu amonijaka predstavlja primer neposrednog delovanja promotora na aktivni metal katalizatora. Svojim elektrofilnim uticajem promotor izvlači elektrone iz metala i tako ga čini pogodnijim za hemisorpciju azota (38).

KOMPONENTE KATALITIČKOG SISTEMA PROMOTOR-GVOŽDJE/NOSAČ U REAKCIJI HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA

GVOŽDJE KAO AKTIVAN METAL

Sposobnost prelaznih metala da katališu reakciju hidrogenovanja ugljenmonoksida zapažena je još početkom ovog veka (41,63). Njihova velika reaktivnost je uslovljena karakterističnim položajem u periodnom sistemu, odnosno posedovanjem "d" elektrona. Prelazni metali su u stanju da preko hibridizovanih d-orbitala stvaraju čitav niz različitih jedinjenja. Jedna od važnih osobina prelaznih metala, koja je u neposrednoj vezi sa njihovom reaktivnošću, je sposobnost da adsorbuju veliki broj gasovitih jedinjenja i ugljovodonika. Ova adsorpcija može biti disocijativna i nedisocijativna u zavisnosti kako od specije koja se adsorbuje, tako i od prirode svakog pojedinačnog metala (10). Disocijativna adsorpcija se najčešće odigrava uz vrlo malu ili jedva merljivu energiju aktivacije, a energetske uslove neophodne za njenu realizaciju ilustruje Lennard-Jones-ov dijagram (Slika V). Dvoatomni molekul, približivši se površini, prvo biva privučen i vezan nedisocijativno, a odmah zatim adijabatskom promenom transformiše se u disocirano stanje. Tačka preseka između krivih potencijalnih energija za nedisocijativnu i disocijativnu adsorpciju, u oblasti dominantnog dejstva odbojnih sila, određuje energetska barijeru aktivacije

(E^*) .

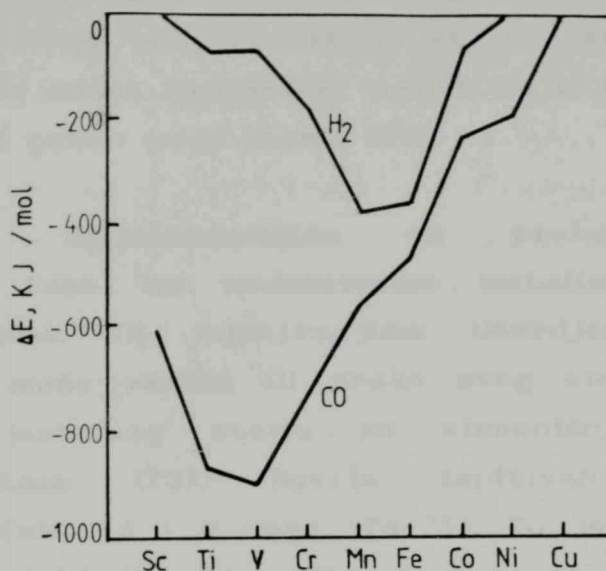
Slika V Lennard-Jones-ov diagram
disocijativne adsorpcije

Zahvaljujući svojoj rasprostranjenosti i ceni gvozdje je verovatno najviše ispitivani metal u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida (64). Medjutim, gvozdje pokazuje i mnoge procesne prednosti u odnosu na ostale metale kao što su bolja konverzija, veća selektivnost na nize olefine i alkohole, veća fleksibilnost u odnosu na procesne parametre i drugo (3,8,14,18,20,57). I pored višestrukih prednosti od kojih je selektivnost verovatno najvažnija, katalizatori na bazi gvozdja ne uspevaju da u sadašnjim tehno-ekonomskim uslovima obezbede isplativost FT procesa. Razlog za ovo je ograničenost FT procesa u pogledu selektivnosti koja proističe iz Schulz-Flory-jeve funkcije raspodele (3).

Naime, sinteza ugljovodonika iz ugljenmonoksida i vodonika može se posmatrati kao proces permanentnog rasta lanaca veće molekulske mase, a kao osnovna gradivna jedinica može se shvatiti inicijalna C_1 jedinica. Međutim, paralelno reakciji rasta lanca odvija se i njoj konkurentna reakcija terminacije lanca i desorpcije produkata. Obe reakcije imaju svoje verovatnoće odigravanja nezavisno od dužine lanca oligomera na površini katalizatora. Ako se prepostavi da su svi površinski oligomeri podjednako reaktivni pri rastu lanca i da su brzine formiranja veze ugljenik-ugljenik i desorpcije produkata konstantne, tada se najverovatnija raspodela produkata može postaviti kao matematička funkcija zavisnosti težinskog udela ugljovodonika od verovatnoće rasta lanca: $M_p = \ln^2 \alpha \cdot P \alpha^P$ (3). U ovoj jednačini su: M_p - težinski udeo ugljovodonika sa P ugljenikovih atoma, P - broj ugljenikovih atoma u određenoj grupi ugljovodonika i α - verovatnoća rasta lanca definisana kao $\alpha = r_p / (r_p + r_{tr})$, u kome su r_p - brzina propagacije, a r_{tr} - brzina terminacije lanca. Iz ovako postavljene matematičke funkcije proizilazi da se iz FT procesa ne može dobiti više od 50% ugljovodonika sa više od 5 ugljenikovih atoma u lancu (benzinska frakcija), niti više od 30% etilena ili etanola, a samo se metan ili metanol mogu dobiti sa 100% selektivnošću. Maksimalni udeli ovih produkata koji su do sada komercijalno dobiveni, potvrđuju tačnost Schulz-Flory-jeve jednačine bez obzira na vrstu katalizatora i tip primenjenog reaktora (18). Upravo je ovo razlog intenzivnog ispitivanja katalizatora na bazi gvozdja u pravcu poboljšanja njegove selektivnosti. Neki rezultati, dobijeni uglavnom sa katalizatorima na zeolitnim nosačima (24,65-69), kao i sa kompozitnim katalizatorima (16,23,70, 71) potvrđuju ispravnost ovakve strategije.

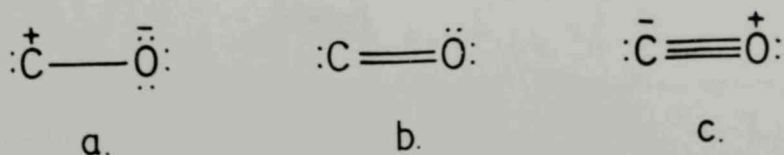
Kao najelektropozitivniji element VIII grupe periodnog sistema gvozdje rado gradi hemijske veze, naročito sa elektrondonorima kao što su ugljemonoksid i vodonik. Na Slici VI date su energije veza vodonika i ugljenmonoksida sa

prelaznim metalima, iz čega se vidi skoro idealno izbalansiran odnos sorpcionih osobina gvozdja u odnosu na oba ova adsorbenta (14).



Slika VI Vrednosti energija veza vodonika i ugljenmonoksida sa pojedinim metalima

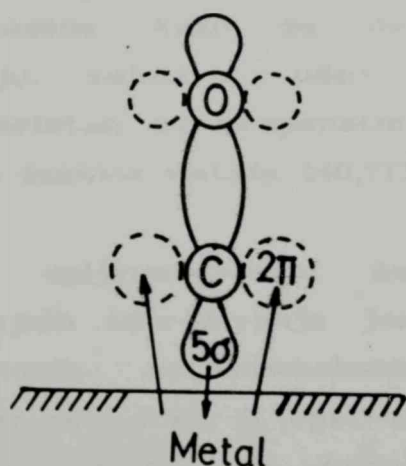
Podatak da je molekul ugljenmonoksida stabilan (energija veze oko 1000 kJ/mol) uprkos cinjenici da je ugljenik u njemu divalentan, oduvek je privlačio naučnike. Pauling je predložio rezonantnu strukturu molekula ugljenmonoksida uz



Slika VII Rezonantne elektronske strukture ugljenmonoksida

pretpostavku da su sve tri elektronske strukture podjednako zastupljene (Slika VII) (72). Danas se međutim zna da se hibridizacijom odgovarajućih veza atoma kiseonika i ugljenika dolazi do jedne δ i dve π orbitale, te elektronska struktura ugljenmonoksida najviše odgovara strukturi c na Slici VII. Pošto je elektronski oblak u ukupnoj raspodeli nešto gušći uz atom ugljenika, molekul ugljenmonoksida se uglavnom vezuje preko ovog atoma (72).

Priroda veze ugljenmonoksida sa prelaznim metalima ispitivana je kako na redukovanim metalima tako i na njihovim oksidima. IR ispitivanjima utvrđeno je da se ugljenmonoksid može vezati ili preko svog kiseoničnog atoma ili preko ugljenikovog atoma za kiseonični atom oksida prelaznog metala (73). Novija ispitivanja govore o sinergetskom efektu δ i π veze (74-76). Po ovom modelu veza se ostvaruje delokalizacijom 5δ parova elektrona molekula

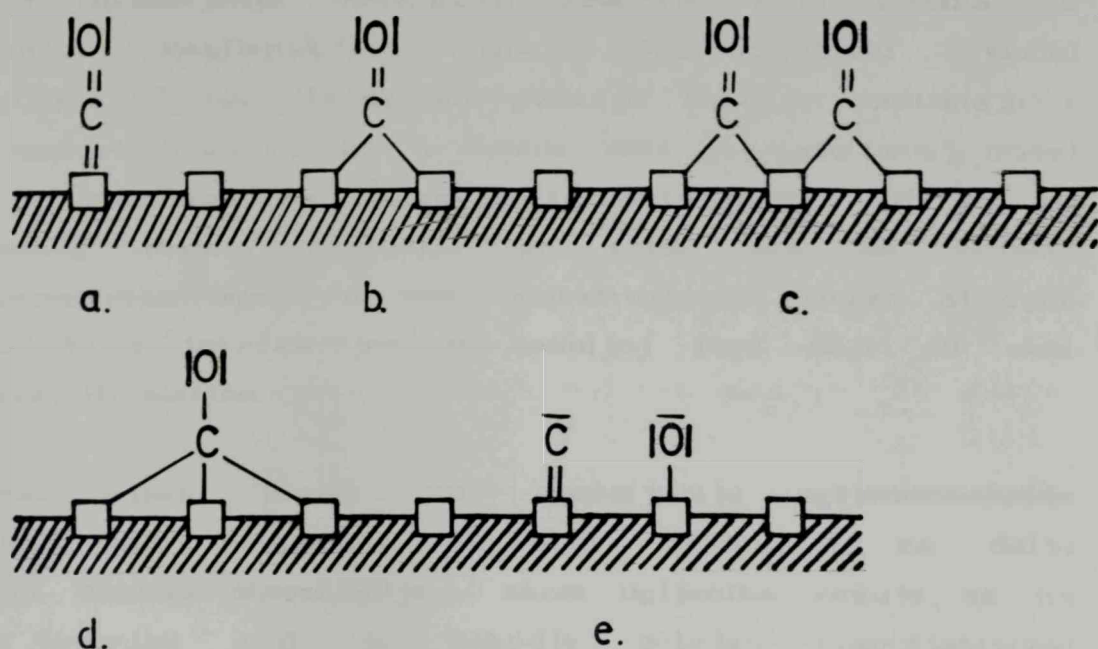


Slika VIII Hemisorpcija ugljenmonoksida
na površini metala

ugljenmonoksida u prazne d-orbitale metala (δ veza) i vraćanjem elektrona iz popunjenih d-orbitala u $2\pi^*$ -orbitale ugljenmonoksida (π veza) (Slika VIII). U slučaju metalnog jona visokog naboja doprinos π -veze je mali pa dolazi do stabilizacije ugljenmonoksida i to na račun δ -veze (74,76). Razlog je taj što je $5d$ orbitala u gasovitom ugljenmonoksidu nevezivna u odnosu na vezu ugljenik-kiseonik, te prelaz elektrona iz orbitale neće znatnije uticati na jačinu ove veze (76). Ako se radi o redukovanom metalu učešće π -veze je znatno jer su $2\pi^*$ -orbitale antivezivne u odnosu na vezu ugljenik-kiseonik i vraćanje elektrona iz d-orbitala metala u $2\pi^*$ -orbitalu vodi slabljenju veze (76). Ovo za posledicu verovatno ima da je adsorpcija ugljenmonoksida na redukovanim metalima pretežno disocijativna, a na odgovarajućim metalnim oksidima molekulska.

Na Slici IX sematski su prikazani različiti mogući oblici vezivanja adsorbovanog ugljenmonoksida na površini metala. Svaki od ponudjenih slučajeva podrazumeva različit broj površinskih centara (P_c) neophodnih za adsorpciju jednog molekula ugljenmonoksida. Kako se ovi oblici energetski međusobno razlikuju, relativni udeo njihove pojedinačne zastupljenosti je zavistan od temperature i pritiska (77), a takodje i od veličine čestice metala (40,77).

Priroda adsorpcije ugljenmonoksida na gvozdju je bila predmetom mnogobrojnih istraživanja jer kao prvi korak u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida ona neposredno određuje njen mehanizam (78). U opširnom preglednom članku (75) Vannice navodi rezultate koji ukazuju da je hemisorpcija ugljenmonoksida na gvozdju molekulska do temperature od oko 50°C , dok na višim temperaturama od ove dolazi do disocijacije. Pored temperature nesumnjiv je i uticaj pokrivenosti površine (zasićenja) adsorbatom, jer do disocijacije dolazi samo pri maloj i srednjoj pokrivenosti. Verovatan razlog za ovo je da se pri maloj pokrivenosti



Slika IX Sematski prikaz različitih oblika vezivanja hemisorbovanog ugljenmonoksida na površinu metala; a) linearna veza, $P_C=1$; b) veza u obliku mosta, $P_C=2$; c) veza u obliku mosta, $P_C=1.5$; d) trostruka veza, $P_C=3$; e) veza nakon disocijativne adsorpcije, $P_C=2$

površine prvo popunjavaju aktivni centri veće energije, a prelaz u aktivirano stanje ne zahteva energiju aktivacije (79). Takodje je zapažen i negativan uticaj prethodno adsorbovanog sumpora na disocijaciju adsorbovanog ugljenmonoksida. Sličan efekat zapaža se i u slučaju prethodno adsorbovanog vodonika, što je od nesumnjivo velikog interesa imajući u vidu da je ovaj sastavni deo sinteznog gasa i u njemu se najčešće nalazi u visku (75).

Na osnovu rezultata svojih istraživanja, Anderson (2) zaključuje da je adsorpcija ugljenmonoksida nedisocijativna

i daje objašnjenje mehanizma reakcije koje bazira na stvaranju metilenskih vrsta. Nedisocijativni model adsorpcije ugljenmonoksida na gvozdju takodje zastupaju i drugi autori. Tako Pichler i Schulz (80) predlažu svoj model koji je zasnovan na molekulskoj hemisorpciji, ali se od predhodnog modela razlikuje po tome što se molekul ugljenmonoksida umeće u vezu metal-ugljenik. Ovako stvoren hidroksialkilni intermedijer u kasnijoj fazi daje ili oksidne produkte, ili olefine.

Nasuprot njima, Joyner (81) disocijaciju ugljenmonoksida posmatra kao neophodni inicijalni mehanizam za dalju reakciju. Nastao disocijacijom, atom ugljenika vezuje se za atom vodonika koji je takodje dobijen disocijativnom hemisorpcijom molekuskog vodonika. Nastaje adsorbovana specija CH_{ads} cijom se daljom hidrogenacijom dobiva metan. U slučaju veće koncentracije ovakvih adsorbovanih specija dolazi do njihovog umetanja u lanac što rezultira višim ugljovodonicima. U prilog ovakvom razmišljanju govori relativna aktivnost pojedinih metala u FT sintezi: gvozdje lako disocira adsorbovani ugljenmonoksid, koncentracija adsorbovanih ugljovodoničnih vrsta je velika i kao rezultat dobivaju se ugljovodonici dužih lanaca. Nasuprot ovome, nikal ima veću energiju aktivacije u pogledu disocijacije ugljenmonoksida te ovo rezultira reakcijom metanacije. Dva metala, molibden i volfram, ne ukalpaju se u ovu teoriju: oni lakše disociraju ugljenmonoksid i od gvozdja i od nikla, a poznati su kao slabi katalizatori za FT sintezu. Objašnjenje se nudi u tvrdnji da su ugljovodonične specije nastale na njihovoj površini toliko stabilne da ne mogu lako biti hidrogenovane (81).

Uporedna ispitivanja katalizatora na bazi redukovano gvozdja i njegovog oksidnog prekursora Fe_2O_3 , oba bez nosača, ukazuju na disocijativni model adsorpcije ugljenmonoksida na oba katalizatora (82). Posto je redukcija

Fe_2O_3 u Fe_3O_4 brza, autori smatraju da se disocijativna adsorpcija ugljenmonoksida odvija u stvari na ovom drugom jer je poznato da su redoks reakcije stvaranja ugljenika na α -gvozdju i na Fe_3O_4 približno istih slobodnih energija, oko 45 kJ/mol. Sustinska razlika pri ovoj disocijaciji je kvalitet nastalog ugljenika, koji je reaktivniji u slučaju disocijacije ugljenmonoksida na Fe_3O_4 .

Do interesantnog zapažanja došlo se analizirajući rezultate citavog niza radova, koji tretiraju hidrogenovanje ugljenmonoksida na metalima VIII grupe periodnog sistema (9). Moguće je, naime, povuci dijagonalu zamišljenog kvadrata koga čine 9 elemenata ove grupe (Slika X). Uz zanemarljiva odstupanja, iz literaturnih podataka se može videti da metali levo od dijagonale (Co, Fe i Ru) uglavnom

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Slika X Zamišljeni kvadrat koga čine metali VIII grupe Periodnog sistema sa dijagonalom koja deli metale na dve grupe u odnosu na prirodu disocijacije ugljenmonoksida

disocijativno adsorbuju ugljenmonoksid i kao rezultat daju ugljovodonike. Metali na desnoj strani dijagonale (Pd, Pt i Ir) adsorbuju ugljenmonoksid nedisocijativno, a kao produkt uglavnom se dobiva metanol. Zapaženo je da su aktivnost i selektivnost (u odnosu na metanol) paladijuma, platine i iridijuma u direktnoj vezi sa količinom njihovih pozitivno naelektrisanih jona. Takodje je primećeno da isti metali ni pod kakvim uslovima sinteze, niti uz bilo kakav promotor, ne mogu dati više oksidacione produkte, već se ovi dobijaju samo na metalima sa leve strane dijagonale kvadrata uz određene uslove. Sumirajući zapažanja isti naučnici zaključuju o tri moguća mehanizma FT sinteze: a) disocijativnoj adsorpciji ugljenmonoksida na kobaltu, gvozdju i rutenijumu u njihovom redukovanom obliku, koja vodi stvaranju ugljovodonika, b) nedisocijativnoj adsorpciji ugljenmonoksida, na adsorpcionim centrima pozitivnog naboja, Pd^{n+} , Pt^{n+} i Ir^{n+} , koja vodi stvaranju metanola i c) kombinovanoj disocijativnoj i nedisocijativnoj adsorpciji ugljenmonoksida na legurama gvozdja i rodijuma, ili na rodijumu, uz prisustvo promotora, a kao rezultat se dobivaju oksidacioni produkti sa dva i/ili više ugljenikovih atoma (9).

Rezultati nekih drugih istraživanja na metalima bliskim gvozdju govore u prilog dvojne prirode adsorpcije ugljenmonoksida; ova je i molekulska i disocijativna, a zastupljenost ove druge raste sa porastom temperature (83). Pored toga reaktivnost ugljenika nastalog disocijacijom mnogo je veća nego reaktivnost ugljenika u molekulu ugljenmonoksida. Ova reaktivnost u slučaju industrijskog katalizatora na bazi gvozdja često je nepoželjna. Prema Dry-ju, koji prihvata disocijativni model adsorpcije ugljenmonoksida kao moguć, ali ne i jedini, depozicija ugljenika je često praćena bubrenjem čestica katalizatora kao rezultat formiranja grafitnog nukleusa. Ovi nukleusi stvaraju sile naprezanja koje u krajnjem slučaju mogu dovesti do dezintegracije čestica katalizatora (84).

Ispitivanje reakcije metanacije takodje je ukazalo na činjenicu da je disocijativna adsorpcija ugljenmonoksida dominantan mehanizam (75,85). Atom kiseonika dobijen disocijacijom uklanja se kao ugljendioksid, pošto je predhodno reagovao sa molekulom ugljenmonoksida iz gasne faze. Neto reakcija u kojoj nastaje ugljenik je reakcija disproporcionacije, ili Boudouard-ova reakcija:

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (85).$$

Prema svemu predhodno iznetom vidi se da je adsorpcija ugljenmonoksida jedan od ključnih faktora u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida. Stoga se u odnosu na nju može izvršiti i podela do sada predloženih mehanizama na tri grupe (18). U prvu spadaju oni mehanizmi koji predpostavljaju disocijativnu adsorpciju ugljenmonoksida. U drugoj su oni koji objašnjenje traže u njegovoj molekularnoj adsorpciji i naknadnoj hidrogenaciji. Ključni faktor treće grupe je umetanje molekula ugljenmonoksida u postojeću vezu metal-ugljenik (18). Naravno da ni ova podela ne može biti generalna jer bi se iz nje mogao izvuci i neki pogrešan zaključak. Takav bi na primer bio zaključak da metali koji disociraju ugljenmonoksid daju samo ugljovodonike, a oni koji to ne čine usmeravaju reakciju isključivo u pravcu dobivanja alkohola (86). Poznato je medjutim da gvozdje uglavnom disocira ugljenmonoksid na temperaturama odvijanja FT sinteze, a u širokoj lepezi produkata dobivaju se i alkoholi (2,45,75). Zbog toga se verovatno o mehanizmu reakcije ne može govoriti isključivo u kontekstu metala, već je potrebno uzeti u obzir i ostale komponente katalitičkog sistema kao što su nosač, promotor, nečistoće, a verovatno i parametre procesa, temperaturu, pritisak, sastav sinteznog gasa, kao i način pripreme katalizatora. Ovakvom kompleksnom shvatanju mehanizma reakcije u prilog govore i rezultati ispitivanja IR absorpcionih traka nastalih prevodjenjem ugljenmonoksida i vodonika preko gvozdja nanetog na

aluminijumtrioksid (87). U slučaju kada je eksperiment izveden na povišenom pritisku od 15 bar, zapažene su absorpcione trake koje odgovaraju onima za molekulski adsorbovan ugljenmonoksid. Predpostavlja se da povišeni pritisak stabilise ugljenmonoksid adsorbovan u molekulskom stanju, i ovaj može biti direktno hidrogenovan u metanol ili se može umetati u rastuci ugljovodonični lanac dajući homologe alkohola.

Za razliku od ugljenmonoksida čija priroda adsorpcije nije ista na različitim prelaznim metalima, sa vodonikom to nije slučaj. On se adsorbuje disocijativno na svim prelaznim metalima, a na gvozdju se disocijativna adsorpcija odvija uz energiju od oko 100 kJ/mol (10). Zahvaljujući ovako niskoj energiji adsorpcije, pokrivenost površine gvozdja vodonikom bice prilično mala čak i pri njegovom povišenom parcijalnom pritisku. Zato u znatnoj meri ne dolazi do izražaja efekat inhibicije u odnosu na koadsorbat, u ovom slučaju ugljenmonoksid (10). U svom preglednom radu, Vannice (75) navodi nekoliko primera iz literature koji tretiraju koadsorpciju ugljenmonoksida i vodonika. Ispitivanja na tankom filmu gvozdja ukazuju na to da do adsorpcije vodonika ne dolazi na površini koja je prethodno kompletno pokrivena ugljenmonoksidom. U obrnutom slučaju, ako se vrši adsorpcija ugljenmonoksida na površinu sa prethodno adsorbovanim vodonikom, dolazi do prepokrivanja monosloja kompleksnim jedinjenjem između vodonika i ugljenmonoksida. Slično zapažanje u pogledu stvaranja jedinjenja između vodonika i ugljenmonoksida zapaženo je na katalizatoru na bazi gvozdja dobijenom precipitacijom, uz dodatak K_2CO_3 kao promotora (75).

Značajna ispitivanja prirode adsorpcije vodonika izvedena su na različitim katalizatorima na bazi gvozdja (88-90). Rezultati sa gvozdjem nanetim na magnezijumoksid kao nosač upućuju na to da prilikom reakcije vodonika sa nepotpuno

redukovanim katalizatorom dolazi do sledeće reakcije:

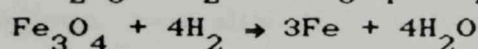
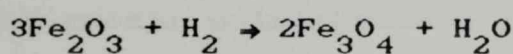
$$\text{Fe}^{3+} + 3/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + 3\text{H}^+ \quad (88)$$
 Nastali H^+ joni stupaju u interakciju sa baznim centrima magnezijumoksida dajući OH^- grupe čija je povišena koncentracija na nosaču dokazana IR spektroskopijom. Ovakav mehanizam stvaranja aktivne faze gvozdja ujedno sugerise i moguci mehanizam migracije (spillover) adsorbovanog vodonika: vodonik se aktivira na oksidu gvozdja i odatle migrira na nosač koji služi kao njegov "rezervoar". Rezultati eksperimenata u kojima je merena količina vodonika oslobodjena vakuumiranjem predhodno redukovano gvozdja upućuju na opravdanost ovakve šeme. Naime, količina vodonika oslobodjena u takvom eksperimentu daleko nadmašuje adsorpcione sposobnosti metala. Verovatno usled vakumiranja dolazi do remećenja ravnoteže gornje oksidoredukcije, te H^+ joni prelaze sa nosača na metal, oksiduju ga u više valentno stanje, Fe^{3+} , a sami se redukuju do gasovitog vodonika. Naknadna ispitivanja istih autora (89) potvrđuju opisani mehanizam aktiviranja vodonika na gvozdju, ali ukazuju i na neophodno prisustvo faze metalnog gvozdja. Ova će prvo adsorbovati molekulski vodonik, a zatim će ga disociirati na atome. Atomi vodonika zatim uzimaju učešće u prethodno opisanoj reakciji. Istraživanja aktiviranja vodonika na gvozdju nanesenom na aluminijumtrioksid kao nosač ukazuju na mehanizam sličan predhodnom (90). Nakon aktiviranja na 600°C svega 66% gvozdja je u redukovanom stanju, a ostatak predstavlja gvozdje u obliku Fe^{2+} . Smanjenje udela metalnog gvozdja nakon desorpcije na 61%, uz istovremeno povišenje udela Fe^{2+} na 39%, govori u prilog ravnotežnoj reakciji:

$$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2$$
 Dodatna merenja adsorpcije ugljenmonoksida na katalizatoru nakon izvršene desorpcije govore o sposobnosti Fe^{2+} centara da adsorbuju ugljenmonoksid čak i na sobnoj temperaturi.

Ispitivanju faznog sastava gvozdja sa ciljem iznalaženja aktivne faze tokom procesa hidrogenovanja ugljenmonoksida

verovatno je posvećeno najviše pažnje od svih istraživanja u FT sintezi. Pretpostavlja se da je aktivna faza redukovani metal, ili neka faza slična metalnoj kao što je karbid, ili nitrid (63). Pri ispitivanju nastanka i promene faza tokom procesa potrebno je vratiti se na period sinteze katalizatora, jer će se zahvaljujući efektu "pamćenja" svi parametri sinteze kao i osobine polaznih materijala odraziti na konačne osobine katalizatora (33,54,55). Prilikom obaranja jona Fe^{3+} u baznoj sredini nastaje hidratizirani $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ koji naknadnim zagrevanjem ispod 300°C može dati $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ili stajanjem u vodi preći u $\gamma\text{-FeOOH}$. Ovaj poslednji stajanjem prelazi u $\alpha\text{-FeOOH}$ iz koga se zagrevanjem može dobiti $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (91). Dok $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ima strukturu korunda, dotle $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ima spinelnu strukturu koja je slična strukturi Fe_3O_4 i FeO . Zbog toga $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i Fe_3O_4 lako prelaze iz jednog oblika u drugi. Mehanizmi redukcije $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ su međusobno slični bez obzira što su im strukture različite i baziraju se na difuziji Fe^{2+} , a ne na difuziji redukcionog gasa kao što bi se to pretpostavilo (92). Divalentni jon gvozdja, nastao na površini nakon uklanjanja kiseoničnog jona redukcionim agensom, difunduje u oktaedarsku poziciju spinelne rešetke $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pogonska sila ove migracije je gradijent koncentracije jona kiseonika koji se nalaze na površini kristala i jona gvozdja koordiniranih isključivo u oktaedarskoj poziciji. Difuzija Fe^{2+} donosi u rešetku pozitivan naboj, a paralelno ovom procesu dolazi i do migracije elektrona sa površine u unutrašnjost rešetke. Ovi elektroni koji su nastali oksidacijom površinskog jona, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$, redukuju u unutrašnjosti rešetke jone Fe^{3+} prevodeći ih u Fe^{2+} . Na taj način se sniženje naelektrisanja koje se de facto odvija na površini oksida gvozdja, prenosi u njegovu unutrašnjost. Ovaj topotaktički proces se nastavlja sve dok se ne dobije redukovani spinel, a svako dalje uklanjanje kiseonika vodi formiranju Fe^0 . Medjutim, za razliku od prve faze redukcije, tj. procesa stvaranja Fe_3O_4 koja je brza, druga faza, prelazak Fe^{2+} u Fe^0 je spor

proces. To je zato što je dalja migracija Fe^{2+} otežana velikim brojem Fe^{2+} jona koji se već nalaze u rešetki. Kod $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ovaj proces je utoliko drugačiji što nakon stvaranja Fe^{2+} na površini, ovaj ne može da difunduje kroz kompaktnu heksagonalnu rešetku oksida. Usled toga dolazi do lokalne preraspodele jona rešetke uz formiranje spinelne strukture sastava veoma sličnog spinelu Fe_3O_4 . Dalje se redukcija odvija mehanizmom migracije opisanim malopre. Kada je jednom dostignuta granična površina između spinela i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, reorganizacija rešetke se nastavlja i spinelna faza raste na račun $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kao epitaksijalni proces (92). Pored ovog predloga za mehanizam redukcije oksida gvozdja postoje i drugi koji podrazumevaju graničnu fazu $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, ili stvaranje $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kao intermedijernog jedinjenja (93). γ -oblik trovalentnog oksida gvozdja je metastabilna faza koja prelazi u $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u temperaturnom intervalu $400\text{-}600^\circ\text{C}$, u zavisnosti od fizičko-hemijskih osobina ispitivanog materijala (94). Po Viswantath-u i saradnicima (95) redukcija oksida gvozdja je uzastopni proces:



s tim što je konstanta brzine prve mnogo veća od konstante brzine druge reakcije. Prema Boudart-u i saradnicima (96), redukcija Fe_3O_4 u $\alpha\text{-Fe}$ je primer pseudomorfne topotaktičke reakcije, odnosno reakcije u kojoj prekursor Fe_3O_4 (inverzni spinel) i produkt $\alpha\text{-Fe}$ (unutrašnje centrirana kubna struktura) nemaju sličnih strukturnih elemenata.

Paralelna ispitivanja $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Fe}$ ukazala su na veću aktivnost ovog prvog u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida i pored toga što je redukovano gvozdje efikasnije u disocijaciji ugljenmonoksida (82). Kako se u redukcionim uslovima FT sinteze stalno dešava redukcija $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ do Fe_3O_4 , i kako je ova reakcija brza, verovatno je mešani oksid gvozdja, Fe_3O_4 , taj koji je odgovoran za aktivnost katalizatora u obliku oksida. Ovome u prilog govori i inicijalni rast aktivnosti koji se poklapa sa

formiranjem faze Fe_3O_4 tokom procesa. Daljim odigravanjem reakcije stvara se $\alpha\text{-Fe}$, da bi nakon 15 časova rada preovladjujuća faza bila $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ karbid koji je neaktivan u FT sintezi. Nasuprot oksidnom, katalizator $\alpha\text{-Fe}$ se brzo transformiše u Fe_{20}C_9 karbid, njegova početna aktivnost je mnogo viša, ali i radni vek kraći nego što je to slučaj kod Fe_3O_4 . Veoma brzo njegova površina se prekriva i nekarbidnim ugljenikom čiji je veći deo neaktivan. Kao zaključak se može reći da koliko god je redukovano gvozdje efikasniji centar za disocijaciju ugljenmonoksida, njegova osobina da ugljenik nastao disocijacijom transformiše u njegov neaktivan oblik, čini ga lošijim katalizatorom od delimično oksidovanog gvozdja (82).

Prisustvo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zapazio je i Boudart (19) u katalizatoru u kome je nosač bio magnezijumoksid. Prema njemu ovo je samo prelazna faza ka fazi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ koja se obrazuje na temperaturama već iznad 350°C . U redukcionim uslovima α -oksid gvozdja prelazi u redukovani metal u količini čiji udeo zavisi od količine gvozdja u katalizatoru i vrste nosača u njemu, odnosno stepena nastalih CCI. Veličina čestica $\alpha\text{-Fe}$ dobijenih redukcijom obrnuto je srazmerna ukupnoj količini gvozdja u katalizatoru (19).

Prema vrsti i stehiometriji jedinjenja koje gradi može se napraviti razlika između različitih oblika ugljenika koji se stvaraju u FT reakciji. Ugljenik može biti gradivna jedinica formiranog ugljovodonika, a ukoliko je u ovome vodonik deficitaran, radi se o koksu (60). Moguće je takodje da se ugljenik deponuje kao grafit za koga je dokazano da predstavlja neaktivnu speciju u FT sintezi (76,78,97). Ovaj može nastati direktno iz adsorbovanih atoma ugljenika na metalu, a moguće je njegovo stvaranje i raspadanjem karbida nastalih u reakciji (78). Prisustvo karbida raznih sastava je takodje česta pojava pri ispitivanju katalizatora na bazi gvozdja, iz razloga što je njihovo formiranje termodinamički

favorizovano u uslovima odigravanja FT sinteze (78). Njihova pojava je praćena bilo porastom bilo padom aktivnosti katalizatora u zavisnosti od stehiometrije stvorenog karbida. Neki oblici karbida gvozdja pokazuju veću aktivnost od redukovanog α -Fe, ali kako karbidi uglavnom slabo adsorbuju ugljenmonoksid (98), to je za dobar katalizator verovatno neophodno prisustvo i redukovanog gvozdja i karbida gvozdja. Prema porastu stabilnosti oni mogu biti svrstani na sledeći način: ϵ -Fe_{2.2}C < ϵ -Fe₂C < κ -Fe₅C₂ < θ -Fe₃C (53,99). Koji od njih će se formirati u datom slučaju zavisi od mnogo faktora od kojih su najvažniji vrsta nosača, sastav sinteznog gasa, reakciona temperatura i pritisak. U slučaju kada je nosač silicijumdioksid, nadjeno je da se u reakciji sa sinteznim gasom sastava H₂/CO=3, formira isključivo najmanje stabilan ϵ -Fe_{2.2}C (99). Uporedo sa transformacijom faze α -Fe u ovaj karbid, dolazi do porasta aktivnosti, a selektivnost se pomera ka višim alkanima na račun metana. Uporedna ispitivanja katalizatora na bazi gvozdja sa magnezijumoksidom i silicijumdioksidom kao nosačima ukazala su da se intenzitet interakcije između stvorenog karbida i nosača razlikuje od interakcije gvozdja i pomenutih nosača (100). U slučaju silicijumdioksida kao nosača dobijeni su manje stabilni ϵ -Fe_{2.2}C i ϵ -Fe₂C, a u slučaju magnezijumoksida stabilniji κ -Fe₅C₂ karbid. Ova razlika ukazuje na stabilizaciju karbida na silicijumdioksidu u smislu CCI i na nedostatak iste u slučaju magnezijumoksida. Očigledno je da tvrdnja o interakciji između gvozdja i magnezijumoksida koja rezultira malim česticama gvozdja (19), ne može da se proširi i na interakciju između karbida gvozdja i magnezijumoksida (53,100). Eksperiment izveden na silicijumdioksidu, ali sa česticama gvozdja različite veličine upućuje na zaključak da manje čestice favorizuju formiranje manje stabilnih ϵ i ϵ' -karbida (100). Sa ovim zaključkom slažu se i rezultati drugih ispitivanja koji ukazuju da se na malim česticama gvozdja obrazuje gusto

pakovani heksagonalni ϵ -Fe₂C, a na većim česticama monoklinični κ -Fe₅C₂ (57). Ispitivanje karbidizacije gvozdja sinteznim gasom na magnezijumoksidu kao nosaču ukazuje na zavisnost stehiometrije stvorenog karbida od debljine sloja gvozdja na nosaču (101). U slučaju tanjih slojeva gvozdja na nosaču (ispod četiri monosloja), uopšte ne dolazi do formiranja karbida. Kada je sloj deblji, stvara se karbid čija stehiometrija se menja od Fe₄C do Fe₅C₂ u zavisnosti od debljine sloja. Ukoliko se medjutim reakcija izvodi bez vodonika, tj. ako je prisutan samo ugljenmonoksid, bez obzira na debljinu sloja gvozdja dolazi do depozicije ugljenika. Ovaj se verovatno stvara već pomenutom reakcijom disproporcionacije ugljenmonoksida (78,85). Rezultati ispitivanja karbidizacije gvozdja na aluminijumtrioskidu kao nosaču ukazuju na promenljivu katalitičku aktivnost karbida u zavisnosti od njegove stehiometrije (102). Stehiometrija formiranog karbida može se opisati formulom Fe_{2+x}C, u kojoj se x tokom reakcije menja od 0.4 do 0, a aktivnost opada sa smanjenjem udela gvozdja u karbidu. Na stehiometriju formiranja karbida takodje utiču i uslovi formiranja. Tako je na katalizatorima sa gvozdjem nanetim na aluminijumtrioskid i silicijumdioksid, koji su sintetisani u vakuumu, formiran isključivo stabilan κ -Fe₅C₂ karbid. Na tim katalizatorima pripremljenim na vazduhu, tokom FT reakcije formirani su manje stabilan ϵ -Fe_{2.2}C na Al₂O₃ i stabilan κ -Fe₅C₂ na SiO₂. Smatra se da je ovo posledica različitih veličina čestica metala nastalih pri različitim uslovima sinteze, kao i posledica različitog stepena MSI na različitim nosačima (103).

POTENCIJALNI NOSAČI KATALIZATORA NA BAZI GVOŽDJA U REAKCIJI HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA

U cilju dobijanja katalizatora sto boljih teksturalnih osobina, maksimalne otpornosti na sinterovanje i optimalne stabilizacije aktivnih faza odgovarajućeg intenziteta, ispitan je veliki broj nosača aktivne faze gvoždja. Pored klasičnih i u katalizi najviše korišćenih nereduktibilnih oksida, kao sto su Al_2O_3 , SiO_2 i MgO (19,25,90,99,104-110), ispitivani su i reduktibilni oksidi (25,109,111), kao i zeoliti (24,65-69,110). Osnovni kriterijum pri izboru nosača je, kao sto se to i vidi iz ovakve klasifikacije, mogući stepen interakcije sa metalom na njemu. Ova mora biti optimalna da bi istovremeno sprečila sinterovanje, ali i omogućila grupisanje čestica do potrebne veličine, koja se može lako redukovati (53). Pored kvaliteta MSI jedan od važnih principa pri izboru nosača je i njihova bazičnost. Nosači sa više kiselih centara, ili sa kiselim centrima veće jačine, utiču negativno na dužinu ugljovodoničnog lanca pri preradi ugljovodonika iz nafte i prirodnog gasa (60). Primenivši isti princip i na dobijanje ugljovodonika sintetskim putem (FT sinteza) vrlo je verovatno da će kiselici centri uticati na terminaciju rastućeg ugljovodoničnog lanca. Na taj način se već izborom nosača može delimično uticati na selektivnost FT procesa.

Magnezijumoksid

Prema Boudart-u (19), magnezijumoksid je veoma interesantan kao nosač aktivne komponente gvoždja u katalizatorima za hidrogenovanje ugljenmonoksida. Za razliku od

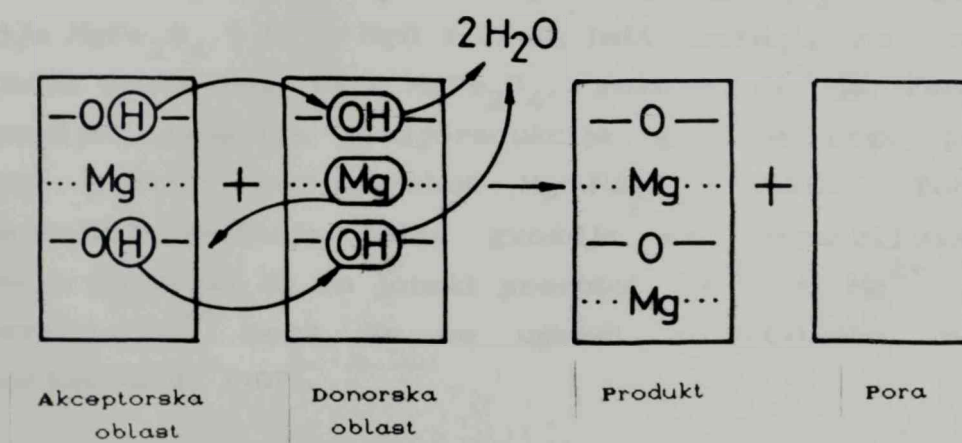
aluminijumtrioksida ili silicijumdioksida koji često stupaju u veoma jaku interakciju sa gvozdjem ne dozvoljavajući njegovu redukciju do metalnog stanja (112,113), magnezijumoksid stupa u veoma delikatnu interakciju koja favorizuje formiranje malih čestica gvozdja (19). Ove je moguće redukovati do metalnog stanja, a veličina tako dobijenih metalnih čestica zavisi od ukupnog udela gvozdja u katalizatoru. Jedan deo gvozdja ostaje međutim neredukovan i kao faza gvozdje-II oksida formira čvrst rastvor sa magnezijumoksidom. Ovaj čvrst rastvor može da sadrži do 40% gvozdja, ali nije homogen već postoje oblasti u nosaču sa visokom koncentracijom jona Fe^{2+} .

Magnezijumoksid ima površinski centriranu kubnu kristalnu rešetku natrijumhlorida (114). Može se dobiti topotaktičkom reakcijom termičke dekompozicije magnezijumhidroksida, ali se ne zapaža prisustvo bilo kakvih orijentacionih efekata kao što je to slučaj pri dekompoziciji hidroksida aluminijuma. Zbog toga magnezijumoksid zadržava spoljni oblik, ali ne i strukturu matičnih kristala, odnosno on je pseudomorfan u odnosu na svoj prekursor (115-117).

Fenomen topotaksijske, koji podrazumeva da produkti zadržavaju određene strukturalne i morfološke karakteristike polaznih materijala, veoma je važan u pripremi katalizatora, jer će se zahvaljujući njemu mnoge važne strukturalne osobine prekursora preslikati u produkt (katalizator) (96). Na taj način, izborom prekursora, moguće je bliže definisati takve osobine katalizatora kao što su veličina čestica, kristalografske osobine, poroznost i specifična površina. Sve ovo se takodje može podvesti pod već spomenuti efekat "memorije" čvrste materije (33,54,55). Pored toga poznato je da od stepena anizotropije matičnih kristala polaznog jedinjenja zavisi i stepen topotaktičnosti nekog procesa, jer kristali sa naglašenom anizotropijom pokazuju pojačanu reaktivnost u određenom pravcu (96). Odsustvo anizotropije kristala prekursora, u ovom slučaju magnezijumhidroksida,

uslovljava da magnezijumoksid ima površinski centriranu kubnu strukturu za razliku od svog prekursora magnezijumhidroksida koji ima heksagonalnu rešetku.

U literaturi su predpostavljena dva mehanizma dehidracije magnezijumhidroksida (96). Homogeni mehanizam zamišljen je da se sastoji od dve faze. U prvoj, OH^- joni koji se nalaze izmedju slojeva Mg^{2+} jona reaguju i formiraju molekule vode, uz istovremeno smanjenje medjuatomskeg rastojanja izmedju jona magnezijuma i formiranje pukotina. U drugoj fazi nastali molekuli vode napuštaju unutrašnjost kristala kroz ove pukotine, uz istovremeno narušavanje gusto pakovane strukture magnezijumhidroksida. Ovakav kolaps strukture rešetke dovodi do formiranja malih kristalita magnezijumoksida koji su odvojeni porama. Nasuprot ovome, nehomogeni mehanizam termičke dehidracije magnezijumhidroksida (Slika XI) polazi od istovremene



Slika XI Nehomogeni model topotaktičke dekompozicije magnezijumhidroksida

migracije jona Mg^{2+} i jona H^+ u suprotnim smerovima izmedju donorske i akceptorske oblasti (96). Voda se izdvaja jedino iz donorske oblasti, dok se u akceptorsku oblast ugradjuju

joni Mg^{2+} . Kao rezultat, akceptorska oblast postaje magnezijumoksid, a donorska oblast postaje pora.

Na osnovu prvih dokaza o interakcijama gvozdja i magnezijumoksida (19) i stvaranja čvrstog rastvora, Kock i saradnici (105) postavljaju hipotezu da je prisustvo faze FeO nakon redukcionog tretmana, indicija za jaku interakciju između metala i nosača. Ispitivanjem katalizatora sastava 20% gvozdja na magnezijumoksidu, zaključeno je da je redukcija $FeO \rightarrow \alpha-Fe$ spor proces zahvaljujući stabilizaciji faze FeO u čvrstom rastvoru sa MgO. Ova stabilizacija sugerise da pored promene u kinetici redukcije, postoji i promena u termodinamici usled interakcije sa nosačem. Stabilizacijom FeO dolazi do sniženja njegove slobodne Gibbs-ove energije koja postaje bitno niža od slobodne energije $\alpha-Fe$, te termodinamička pogonska sila redukcije znatno opada. Komentarišući neke ranije radove na istim sistemima koji govore o prisutnoj fazi $MgFe_2O_4$ i predlažu reakciju $MgFe_2O_4 + Fe \rightarrow MgO + 3FeO$, isti autori, ne sporeći mogućnost postojanja faze $MgFe_2O_4$, govore da je FeO pre intermedijer reakcije oksidoredukcije gvozdja nego produkt reakcije gvozdja sa spinelom $MgO \cdot Fe_2O_3$ (105). Teorijsko objašnjenje interakcije oksida gvozdja sa magnezijumoksidom nudi se u činjenici da su jonski prečnici Fe^{n+} i Mg^{2+} skoro identični, te Fe^{n+} može da se ugradi u kristalnu rešetku magnezijumoksida (107).

O definiciji faze FeO-MgO kao čvrstog rastvora mišljenja nisu jedinstvena. Polazeći od definicije rastvora kao homogene smeše, Guzzi (53) ističe neravnomernu koncentraciju jona gvozdja u magnezijumoksidu, te ove sagledava kao klasterne FeO na nosaču MgO. Ovi klasteri FeO otežavaju migraciju kristalita gvozdja i kao rezultat se dobijaju pretežno veoma male čestice gvozdja. Na nekim drugim nosačima kao što su silicijumdioksid i aluminijumtrioksid, ne postoje klasteri FeO, migracija se slobodno odvija kako pre tako i posle redukcije i kao rezultat se dobijaju

čestice gvozdja znatno veće veličine.

Magnezijumoksid je i sam poznat kao katalizator za reakcije hidrogenacije i dehidrogenacije, ali će njegova selektivnost prema reakcijama pojedinog tipa zavisiti od temperature prethodne pripreme (118). Ova je u direktnoj vezi sa gustinom OH^- grupa na magnezijumoksidu, što znači da je temperatura prethodne pripreme nosača veoma bitna i za reakciju FT sinteze u svetlu već pomenute poželjne bazičnosti nosača za ove katalizatore. Isti autori zaključuju o postojanju najmanje dve vrste aktivnih centara pri hidrogenaciji magnezijumoksida. Prvi tip nastaje termičkom interakcijom između magnezijumoksida i molekulskog vodonika na 430°C , a ovi centri su podložni trovanju sa kiseonikom. Drugi tip centara nastaje migracijom vodonika u atomskom stanju sa metala (u ovom slučaju platina) na nosač i ovi su centri otporni na trovanje kiseonikom. Na važnost uslova pripreme katalizatora gvozdje/magnezijumoksid ukazuju i drugi autori (117,119-121) ističući pre svega uticaj prekursora i odabrane tehnike sinteze katalizatora, a zatim uticaj tehnike sušenja (vakuum ili vazduh) i visinu temperatura kalcinacije i redukcije.

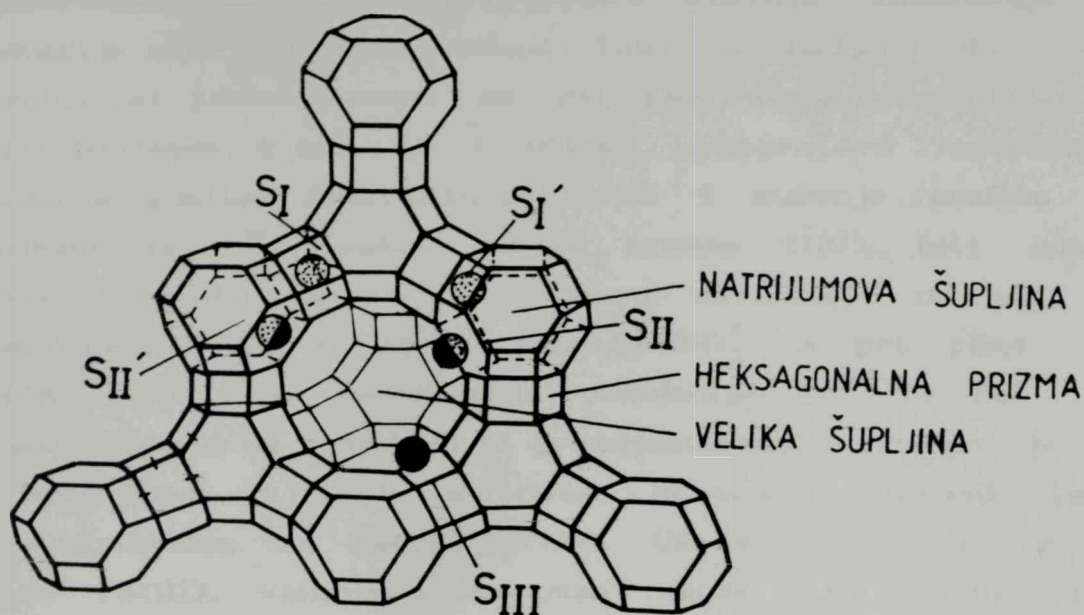
Zeolit Y

Po opštoj definiciji zeoliti su kristalični neorganski polimeri čija se gradja bazira na tetraedrima oblika XO_4 koji su međusobno povezani preko zajedničkog kiseoničkog atoma, gde X može biti trovalentan (Al, B, Ga), četvorovalentan (Ge, Si) ili petovalentan (P) atom (69). Sa aspekta katalize zeoliti poseduju nekoliko karakterističnih osobina: dobro definisanu kristalnu strukturu, visoku specifičnu površinu, pore uniformne veličine definisane jednom ili sa više dimenzija, dobru termičku stabilnost, sposobnost da adsorbuju ugljovodonike i naglašenu

Bronsted-ovu kiselost ukoliko je izvršena jonska izmena sa protonima.

Sintetički Y zeolit ima strukturu osnovne rešetke sličnu prirodnom zeolitu fudzasitu. To je površinski centrirana kubna rešetka koja se sastoji od trodimenzionih primarnih jedinica - AlO_4^- i SiO_4 tetraedara. Tetraedri grade krnje oktaedre (natrijumova supljina) dimenzije 0.66nm, a ovi su spojeni medjusobno preko heksagonalnih prizama i grade veliku supljinu dimenzija 0.13nm. Velike supljine su medjusobno spojene prstenovima od 12 jedinica koje definišu veličinu otvora velike supljine na 0.75nm (Slika XII). Ovim je ujedno definisan i maksimalan kinetički prečnik molekula reaktanta koji bi mogao da udje u Y zeolit i u njemu reaguje, a i maksimalan kinetički prečnik produkta koji iz njega može da izadje. Ova osobina, koja je karakteristična za sve zeolite zahvaljujući strogo definisanoj veličini pora, predstavlja jedan od najvažnijih principa rada zeolitnih katalizatora i naziva se efektom selektivnosti oblika (122,123). Njena direktna posledica je znatno veća selektivnost ovih katalizatora u odnosu na klasične.

U svakoj jediničnoj ćeliji Y zeolita ima osam velikih supljina (124-126). Kako svakom Si^{4+} u tetraedru pripada samo polovina naelektrisanja od četiri O^{2-} jer ih deli sa susednim Si^{4+} , SiO_4 tetraedar je električno neutralan. To medjutim nije slučaj sa tetraedrima u kojima je Al^{3+} okružen sa četiri O^{2-} , pa je rezultujući AlO_4^- negativno naelektrisan. Kako jedinična ćelija u ukupnom zbiru mora biti neutralna, ovo negativno naelektrisanje je kompenzovano nekim katjonom koji ne pripada osnovnoj rešetki (na primer Na^+) i lociran je u nekoj od supljina. Zahvaljujući tome što nije vezan u osnovnu rešetku, ovaj katjon je mobilan i lako može biti zamenjen nekim drugim katjonom, na primer protonom, čime se generiše njegova Bronsted-ova kiselost (126). Broj ovakvih mobilnih katjona u nekom zeolitu definiše njegov kapacitet jonske izmene. Slika XII prikazuje dovoljan broj oktaedara



Slika XII Rešetka Y zeolita sa tipovima katjonskih centara u njoj

za samo jednu veliku šupljinu i sve moguće položaje katjona (katjonski centri) u Y zeolitu (124). Centar S_I nalazi se u centru heksagonalne prizme, a centri S_{II} i S_{III} u velikoj šupljini. Centri S_I' i S_{II}' nalaze se u natrijumovoj šupljini blizu heksagonalnoj prizmi.

Kako je jonski prečnik prelaznih metala manji od otvora i natrijumove i velike šupljine, to se bilo koji metal, pa i gvozdje, može lako uvesti u Y zeolit zamenom mobilnih katjona. Pogonska sila jonske zamene je težnja za ravnotežnom koncentracijom u suspenziji zeolita, a brzina ove reakcije je u funkciji temperature. Struktura i tekstura katalizatora u koji je unesen metal zavise kako od

parametara tokom jonske izmene kao što su temperatura i pH suspenzije, tako i od parametara sušenja, kalcinacije i redukcije nakon jonske izmene. Tako je nadjeno da kisela sredina pri jonskoj izmeni sa gvozdjem negativno utiče na kristaliničnost, a isti je i uticaj temperature suspenzije. Znatnom gubitku kristaliničnosti vodi i sušenje zeolita na vazduhu na 80°C , nakon jonske izmene (127). Isti autori navode i razliku u vrsti Fe jona u zavisnosti od pH: pri $\text{pH}=7.6$ Fe(III) ulazi u zeolit kao $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, a pri $\text{pH}=4$ kao $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. U cilju sprečavanja oksidacije $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ pri jonskoj zameni sa gvozdjem iz gvozdjesulfata, potrebno je da pH bude manje od 4. U protivnom stvara se crveni talog karakterističan za $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (128). Ukoliko se u Y zeolit unese Fe(III), vakuumski tretman može deo ovih jona redukovati u Fe(II), a ovi se onda mogu stabilizovati u različitim pozicijama u zeolitnoj strukturi (129).

Položaj i veličina čestice gvozdja u Y zeolitu je stvar od presudne važnosti za aktivnost katalizatora u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida. Poznato je naime da reakcija disocijacije ugljenmonoksida na gvozdju pokazuje takozvani efekat ansambla (57), tj. poželjna je čestica gvozdja sastavljena od odredjenog minimalnog broja atoma. Ove čestice mogu nastati migracijom unešenih katjona gvozdja unutar supljina zeolita, a isto tako može doći i do migracije jona gvozdja na površinu zeolita. Pri svemu ovome treba imati na umu da je pristup kiseonika i vodonika jonima gvozdja u fazi prethodne pripreme katalizatora, kao i pristup vodonika i ugljenmonoksida česticama gvozdja koje su ostale unutar zeolita moguć samo kroz veliku supljinu. Naime, kinetički prečnici ovih gasova znatno su veći od otvora natrijumove supljine pa im je put tuda onemogućen (130).

Ispitujući uslove oksidacije i redukcije katalizatora Fe-Y došlo se do zaključka da pored $\alpha\text{-Fe}$ i Fe^{3+} može adsorbovati ugljenmonoksid, ali da do adsorpcije ne dolazi na Fe^{2+} koji

se nalazi u matrici zeolita (131). Takodje je nadjeno da je toplotni tretman u kiseoniku ili vazduhu veoma važan za krajnje stanje gvozdja u zeolitu Y. Razlog za ovo je relativno laka redukcija gvozdja u slobodnom jonskom obliku iz stanja Fe(III) u stanje Fe(II), ali krajnje teška sledeća faza redukcije Fe(II) u α -Fe. Nasuprot tome, gvozdje koje je prethodnim toplotnim tretmanom u vazduhu prevedeno u oksid Fe_2O_3 , lako se u fazi redukcije vodonikom prevodi u Fe_3O_4 , a zatim u α -Fe uz oslobadjanje vode (24). Pogonska sila koja favorizuje ovakvu redukciju u odnosu na redukciju iz slobodnih jona je upravo stvaranje vode, čija je slobodna energija stvaranja daleko veća od slobodne energije stvaranja metalne veze iz dva jona.

POTENCIJALNI PROMOTORI KATALIZATORA GVOZDJE/NOSAČ

Kalijum

Zajedno sa ostalim baznim elementima I grupe periodnog sistema, kalijum je verovatno najviše ispitivani promotor katalizatora u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida. On se najčešće dodaje u katalizator u obliku svojih soli ili oksida. Nadjeno je da već male količine K_2CO_3 dodate gvozdju, udvostručuju vrednosti toplote hemisorpcije ugljenmonoksida na ovome (14). Količina adsorbovanog ugljenmonoksida raste uz istovremeno smanjenje adsorpcije vodonika, te kao rezultat dolazi do ubrzavanja reakcije propagacije i povećanja sadržaja olefina u produktima na račun sniženja sadržaja metana. K_2O je tipičan elektronski promotor jer utiče na elektronsko stanje gvozdja na površini. Kao jaka baza kalijumoksid deluje kao donor

elektrona u odnosu na gvozdje, te pomaže adsorpciju elektrofilnog ugljenmonoksida (110,132). Usled toga dolazi do jačanja veze između gvozdja i ugljenika, a slabi veza između ugljenika i kiseonika u ugljenmonoksidu, što podrazumeva njegovu molekulsku adsorpciju (132).

Što se tiče oblika u kome se kalijum nalazi tokom reakcije, isti autori (132) pretpostavljaju da se radi o kalijumhidroksidu, ali da je u svakom slučaju od presudne važnosti bazični karakter kalijuma. Sa ovim se ne slažu rezultati nekih drugih ispitivanja koja ukazuju na veću verovatnoću prisustva kalijuma u nekoj vrsti kompleksa K-O-Fe nego u obliku oksida, hidroksida ili metalnog kalijuma (133).

Ispitivanjem čitave serije promotora I i II grupe periodnog sistema ustanovljeno je da je smanjenje specifične površine katalizatora na bazi gvozdja upravo srazmerno jačini baznog karaktera određenog promotora. Kako se ovde radi uglavnom o katalizatoru bez nosača, ovaj pad specifične površine pre svega je uslovljen rastom kristala gvozdja koji je posebno izražen baš u prisustvu kalijuma (134). Rast kristala gvozdja u prisustvu kalijuma primećen je i u slučaju magnezijumoksida kao nosača (107).

Bazični karakter kalijuma je više izražen u slučaju gvozdja nanetog na kisele nosače kao što su aluminijumtrioksid ili silicijumdioksid, nego što je to slučaj sa magnezijumoksidom kao nosačem koji već i sam poseduje bazične osobine (132). S druge strane, da bi se bazični efekat promotora uopšte primetio potrebno je da budu ispunjena dva uslova: stvarna bazičnost promotora mora biti iznad određene minimalne jačine (uslov kvaliteta) i promotor mora pokriti određeni udeo površine katalizatora (uslov kvantiteta) (132).

Perrichon i saradnici (108) su detaljno ispitivali termičku

stabilnost kalijuma na oksidnim nosačima i njegov uticaj na specifičnu površinu nosača. Tom prilikom je zapaženo da na temperaturama iznad 500°C dolazi do stabilizacije kalijuma na svim nosačima sem na magnezijumoksidu. Ovo je dovedeno u vezu sa sposobnošću određenog nosača da ispolji kiseo karakter i formira hemijsko jedinjenje sa kalijumom. Takav je slučaj sa hromtrioskidom kao nosačem gde je difrakcijom X-zraka detektovano prisustvo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Kako magnezijumoksid ne pokazuje kiseo karakter, takve interakcije sa kalijumom izostaju. Zapaženo sniženje specifične površine ispitivanih nosača pripisano je efektu slepljivanja ("cement effect") njegovih čestica kalijumom, koji je sličan efektu mineralizatora u proizvodnji stabilnih oksida (108). Ovi se rezultati savršeno uklapaju u zapažanja nekih drugih naučnika koji su ispitivali uticaj dodatka kalijuma gvozdju nanesenom na aluminijumtrioskid i silicijumdioksid (135). Oni naime primećuju da je glavna poteškoća pri promotorovanju katalizatora dobro dispergovanih metala VIII grupe kalijumom, njegova tendencija da se veže za nosač visoke specifične površine (aluminijumtrioskid ili silicijumdioksid) umesto za sam metal.

U svom preglednom radu Somorjai (85) navodi nekoliko razloga za korišćenje kalijuma kao promotora: smanjenje "lepljivosti" ugljenmonoksida na gvozdju i povećavanje verovatnoće njegove disocijativne adsorpcije, smanjenje trovanja Fe_2O_3 , smanjenje formiranja površinskog grafitnog sloja koji bi trovao katalizator sporednim reakcijama. Ispitivanja uticaja kalijuma na adsorpciju azota na gvozdju u reakciji sinteze amonijaka (10) ukazuju da kalijum uzrokuje bitno sniženje radne funkcije na gvozdju. Ovo uzrokuje povišenje povratnog delovanja elektrona iz metala u 2π orbitalu azota i učvršćivanje veze metal-azot. Kako je azot po strukturi svog naelektrisanja sličan ugljenmonoksidu, to se predpostavlja isti mehanizam delovanja (10).

U slučaju bimetalnog katalizatora gvozdje/bakar koji je promotorovan kalijumom, utvrđeno je da ovaj favorizuje nastanak karbida tokom reakcije. U odsustvu kalijuma, aktivna faza gvozdja tokom reakcije prelazi u Fe_3O_4 (136).

Mehanizam promotorovanja kalijumom u smislu elektronskog delovanja prema gvozdju, koji je predložen od Dry-ja (132), dugo je bio prihvaćen kao model delovanja elektropozitivnog metala kao promotora. Novija ispitivanja, međutim, govore o interakciji adsorbovanih vodonika i ugljenmonoksida sa elektropozitivnim promotorom (9,27,75,133). Model koji objašnjava ovakvo aktiviranje ugljenmonoksida dao je Sachtler (27), po kome se na metalnoj čestici koja se sastoji od više atoma metala nalazi i atom promotora i negativno naelektrisan atom metala. Pozitivan naboj promotora neutralisan je prisustvom ovog anjona. Za atom promotora se vezuje kiseonik iz ugljenmonoksida, dok se atom ugljenika vezuje za jedan ili više atoma metala. Osnovni problem ovog modela proističe naizgled iz očekivanja da će oksid ili hidroksid promotora formirati fazu nezavisnu od faze metalne čestice. Sachtler, međutim, na bazi rezultata istraživanja SMSI efekata zaključuje da je u određenim uslovima redukcije moguće egzistiranje anjona prelaznog metala na atomima redukovano metala. Stoga je moguće i postojanje predloženog ansambla metal-promotor-anjon, koji omogućava vezivanje ugljenmonoksida preko oba atoma od kojih je sastavljen.

Bakar

Bakar je inertan u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida (97). Poznato je da je lako reduktibilan i da povećava reduktibilnost pratećih metala (18,137). Dodat kao promotor katalizatoru na bazi nikla ili rutenijuma, gradi sa ovima

legure čime sprečava disocijaciju ugljenmonoksida i uzrokuje sniženje aktivnosti (85,97). Dodatna ispitivanja su pokazala da je ovaj pad aktivnosti posledica sniženja predeksponencijalnog faktora iz Arrhenius-ove jednačine, a ne posledica povećanja energije aktivacije (97). Iz teorije katalize je poznato da je sniženje predeksponencijalnog faktora posledica smanjenja broja aktivnih centara (138), a ovo je indikacija postojanja efekta ansambla. Ovaj efekat se javlja kada stupanj u reakcionom putu zahteva kooperaciju nekoliko granicnih atoma. Kako je poznato da reakcije hidrogenacije ne zahtevaju prisustvo takvih ansambla (97), ostaje da je disocijacija ugljenmonoksida ta koja ovo zahteva. Znači da prisustvo bakra u leguri sa aktivnim metalom onemogućava formiranje dovoljno velikih ansambla metala za disocijaciju ugljenmonoksida što generalno vodi sniženju aktivnosti.

Aluminijum

Aluminijum se iz svojih jedinjenja veoma teško redukuje do metalnog stanja, te je u katalizatorima uvek prisutan kao oksid. Kao tipičan teksturalni promotor on ne utiče direktno na hemijske osobine gvozdja, ali to može činiti indirektno menjajući njegove morfološke osobine (26). Tako je nadjeno da aluminijum, u količini od 10% u odnosu na gvozdje bez nosača, bitno utiče na sprečavanje sinterovanja gvozdja. Od ukupne količine aluminijuma jedan deo se nalazi unutar čestica gvozdja u obliku FeAl_2O_4 , jedan manji deo je na njegovoj površini u obliku Al_2O_3 , a najveći deo se nalazi odvojeno od faze gvozdja u obliku Al_2O_3 (26). Potiskivanje sinterovanja objašnjava se efektom prepokrivanja redukovanih čestica gvozdja oksidom aluminijuma, koji ne dozvoljava njihovu koalescenciju. O pozitivnom uticaju dodatka aluminijuma u gvozdje bez nosača govore i drugi autori,

uglavnom ističući ulogu aluminijskog oksida u sprečavanju sinterovanja gvozdja (25).

Interesantno je da je ponašanje aluminijskog oksida sasvim drugačije u sistemima gde ovaj predstavlja dominantnu komponentu, kao što je to slučaj u katalizatorima gde je aluminijumtrioksid nosač (112,139). U tom slučaju dolazi do jake interakcije oksida gvozdja i aluminijskog oksida koja ne dozvoljava redukciju gvozdja (112), a ova interakcija verovatno rezultira stvaranjem čvrstih rastvora tipa $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ili $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (139).

Kobalt

Kobalt je aktivan u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida i zahvaljujući svojoj velikoj aktivnosti za reakcije hidrogenacije pretežno daje zasićene ugljovodonike kao produkt (1,2). On je sličan gvozdju i javlja se u obliku analognih oksida CoO , Co_2O_3 , kao i spinelne strukture Co_3O_4 . Detaljna ispitivanja bimetalnih katalizatora gvozdje/kobalt različitih sastava (140) ukazuju na povišenje aktivnosti u odnosu na katalizator na bazi čistog gvozdja. Za razliku od čistih metala, legure na bazi gvozdja i kobalta daju pretežno ugljovodonike sa dva i tri ugljenikova atoma. Stehiometrije ovih legura su Fe_3Co , FeCo i FeCo_3 (140). Ispitivanjem sistema sličnih sastava došlo se do zaključka da visok sadržaj kobalta, kakav je u leguri Fe_3Co , utiče na formiranje nestabilnog θ -karbida koji se odmah i raspada, dok je isti stabilan na leguri sa 5% kobalta sa gvozdjem (106). Sinergetski efekat između gvozdja i kobalta primećen je i od strane Butt-a i saradnika (141) i manifestuje se naglašenom selektivnošću na olefine, ali samo pri radu na atmosferskom pritisku. Isti autori sa katalizatorom $4\% \text{Fe}-1\% \text{Co}/\text{SiO}_2$, pri radu na povišenim pritiscima (7 i 14

bar), zapažaju uglavnom parafine u produktima, ali i dominantan udeo alkohola (142).

PREDMET I CILJ RADA

Sumirajući iznete postavke može se konstatovati da katalizatori predstavljaju složene višekomponentne sisteme u kojima tokom sinteze, aktivacije i eksploatacije dolazi do interakcija komponenata različitih po vrsti i intenzitetu (CCI). Raznovrsnošću mogućih interakcija, propratnih fenomena, kao i potencijalnim ekonomskim efektom, sistem P-Fe/nosač je bez sumnje interesantan sa teorijskog i praktičnog aspekta. Zbog dobrih katalitičkih osobina i niske cene, gvozdje je verovatno najinteresantniji metal u ispitivanju katalizatora za FT sintezu. Mehanizam njegovog delovanja, međutim, nije jednoznačan već u mnogome zavisi od nosača na koji je nanešen i eventualnog prisustva promotora. Šta predstavlja aktivnu fazu (ili faze) u ovom sistemu, kakva je uloga karbida, kako na sistem utiče eventualno stvaranje slobodnog ugljenika, su samo neka od pitanja koja su trenutno bez sigurnog odgovora.

Polazeći od ovih konstatacija kao cilj ovog rada postavlja se ispitivanje uticaja promotora, različitih po karakteru svog delovanja, na katalizator gvozdje/nosač. Izbor promotora kao što su bakar i kobalt čiji su oksidi reduktibilni, kao i unošenje aluminijuma i kalijuma čiji oksidi to nisu, verovatno obecava interesantne razlike u katalitičkom sistemu. Uticaj unošenja promotora u

katalizator treba pre svega sagledati sa aspekta aktivnosti i selektivnosti sintetisanih uzoraka. Zapažene eventualne razlike u aktivnosti i selektivnosti treba korelisati sa podacima o promenama fizičko-hemijskih osobina katalizatora uzrokovane promotorima, te na osnovu toga pokušati dati model delovanja svakog promotora pojedinačno.

Uticao nosača na osobine katalizatora na bazi gvozdja potrebno je sagledati sa aspekta razlika koje nastaju nanošenjem aktivne katalitičke mase na različite nosače i poredjenjem ovih sa osobinama katalizatora bez nosača. Pri ovome je potrebno orijentisati se na dva nosača: magnezijumoksid i zeolit Y. Magnezijumoksid svojim specifičnim interakcijama sa gvoždjem stabilise čestice gvozdja, a interesantno je videti do kakvih će promena u toj interakciji doneti prisustvo nove komponente - promotora. Zeolit Y predstavlja potencijalno interesantan nosač, a eventualne razlike u odnosu na ostale katalizatore očekuju se pre svega u odnosu na selektivnost.

EKSPERIMENTALNI DEO

PRIPREMA UZORAKA KATALIZATORA

U pripremi katalizatora primenjene su tri, u katalizi široko zastupljene metode. Ovakva raznovrsnost metodoloških pristupa nije proizašla iz namere za sagledavanjem uticaja različitih metoda pripreme, već iz zahteva za optimalnim načinom pripreme svakog pojedinačnog katalizatora. Zbog toga je kod modelnih sistema sa magnezijumoksidom kao nosačem primenjena metoda zajedničkog taloženja u slučaju promotorovanja aluminijumom, kobaltom ili bakrom, a metoda impregnacije u slučaju promotorovanja kalijumom. Modelni sistemi koji su za svoju osnovu imali zeolit, pripremljeni su metodom jonske izmene. Osnovni kriterijum koji je odredjivao izbor metode u svakom pojedinačnom slučaju bio je dobijanje što boljeg katalizatora. Zajedničko taloženje u onim slučajevima gde je to moguće, verovatno predstavlja pravi put za dobijanje optimalne distribucije osnovne katalitičke mase i promotora (38,39,46,54). U slučaju kalijuma kao promotora, metoda zajedničkog taloženja ne odgovara zbog visoke rastvorljivosti nastalog hidroksida (143), pa je umesto nje primenjena metoda impregnacije, praćena sušenjem u vakuumu. Metoda jonske izmene slobodnih katjona u zeolitu, katjonima aktivnog metala, uobičajena je metoda pripreme katalizatora na zeolitnoj osnovi (124,144). Ova metoda obezbedjuje dobru distribuciju aktivnog metala čiji definisan položaj u unutrašnjosti zeolitne matrice može značajno uticati na selektivnost (122,123).

Priprema uzoraka metodom zajedničkog taloženja

Uzorci promotorovani aluminijumom, bakrom ili kobaltom pripremljeni su zajedničkim taloženjem odgovarajućih hidroksida datog promotora i hidroksida gvozdja iz njihovih soli, na suspenziju oksalata magnezijuma. Magnezijumoksalat je prethodno dobijen iz rastvora magnezijumnitrata i oksalne kiseline na temperaturi ključanja. Dobijeni gel magnezijumoksalata je ostavljen radi sazrevanja tokom 12 časova, filtriran pod vodenim vakuumom i sušen na 110°C tokom 20 časova (32). Na osnovu ranijih iskustava iz ove laboratorije, priprema prekursora nosača na ovaj način i iz odgovarajućeg ranijeg (pra-) prekursora (u ovom slučaju magnezijumnitrata) ima višestruke prednosti u odnosu na soli sulfata ili acetata magnezijuma kao polazne komponente (33). Dobiveni magnezijumoksalat je suspendovan u destilovanoj vodi i zatim su u suspenziju, uz stalno mešanje, simultano ukapavani rastvor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i nitratni rastvor odgovarajućeg promotora. To su alternativno bili $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zajedničko taloženje hidroksida gvozdja i odgovarajućeg promotora vršeno je pri strogo kontrolisanim uslovima pH održavanog u intervalu 9-9.5 pomoću razblaženog rastvora amonijumhidroksida. Ovaj nivo bazičnosti omogućuje istovremeno taloženje gvozdja i promotora i obezbedjuje formiranje čestica gvozdja optimalne veličine na nosaču (19,145). Nakon završenog taloženja dobiveni talog je filtriranjem pod vodenim vakuumom odvajan od filtrata, sušen u sušnici na 110°C tokom 20 časova i zatim kalcinisan u vazduhu, pri statickim uslovima, na 450°C tokom 5 časova. Ranija iskustva dobijena u ovoj laboratoriji na sličnim, ali nepromotorovanim sistemima, govore u prilog ovakvog načina završne pripreme katalizatora, pri čemu su i aktivna faza i nosač prevedeni u oksidno stanje (33,35). Ovako dobiveni

modelni sistemi P-Fe/MgO (P=Al,Cu,Co) sadržavali su do 10 %mas gvoždja i oko 1 %mas promotora. Količine gvoždja i odgovarajućeg promotora za svaki pojedinačni katalizator određene spektrofotometrijski date su u Tabeli 1. Ista tabela sadrži i referentni - nepromotorovani uzorak Fe/MgO, koji je u svim postupcima sinteze imao isti tretman. Kalcinirani uzorci su prevedeni u aktivno stanje redukcijom u struji vodonika zapreminske brzine 1500 h^{-1} , na temperaturi od 430°C , tokom 5 časova. Ovakvi uslovi redukcije obezbeđuju transformaciju oksidne faze gvoždja u njegov redukovani oblik (29-32).

Tabela 1 Sastav uzoraka katalizatora

Uzorak	Fe, % mas	Promotor, % mas
Fe/MgO	7.0	-
Al-Fe/MgO	10.0	1.1
Cu-Fe/MgO	6.0	0.7
Co-Fe/MgO	5.2	0.6
K-Fe/MgO	7.5	0.85
Fe/NaY	10.0	-
Fe/NaHY	9.0	-
Fe-I	100	-
Fe-II	100	-

Priprema uzorka metodom impregnacije

Modelni sistem promotorovan kalijumom, K-Fe/MgO, sintetisan

je suvom impregnacijom praha, prethodno pripremljenog nepromotorovanog katalizatora Fe/MgO, rastvorom odgovarajuće količine KNO_3 . So je rastvorena u minimalno potrebnoj zapremini destilovane vode, tako da je celokupan rastvor soli upijen pri impregnaciji praha nepromotorovanog katalizatora. Ovakva metoda pripreme, takozvana suva impregnacija, obezbedjuje da celokupna predvidjena količina promotora bude uneta u uzorak bez gubitaka (39). Dobijena testasta masa je zatim sušena pod vakuumom tokom 3 časa u cilju smanjenja difuzionih otpora kretanju unetih jona kroz masu, a zatim još 20 časova na 110°C u cilju odstranjivanja vode. Uzorak je konačno kalcinisan u vazduhu, pri statičkim uslovima, tokom 5 časova na 450°C . Konačan sadržaj gvozdja i kalijuma odredjen je spektrofotometrijski i dat je u Tabeli 1. Kalcinisan uzorak je redukovan u struji vodonika u prethodno navedenim uslovima.

Priprema uzoraka metodom izmene jona

Za sintezu katalizatora sa zeolitom kao nosačem korišćeni su zeoliti komercijalnih oznaka LZY-52 i LZY-72, proizvodnje Linde - Union Carbide Corporation (USA). Prvi predstavlja standardnu verziju Y zeolita sa slobodnim natrijumovim jonima, aproksimativne formule Na_{56}Y , a drugi njegovu kiselu verziju u kojoj je oko 80% natrijumovih jona zamenjeno protonima, $\text{Na}_9\text{H}_{45}\text{Y}$ (146,147). Jonska izmena je vršena uz intenzivno mešanje suspenzije zeolita zagrejjane na 80°C , uz ukapavanje rastvora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ koncentracije 200 ppm (148). Dodavanje jona gvozdja vršeno je 5 časova uz stalno intenzivno mešanje. Nakon toga suspenzija je mešana još 6 časova uz zagrevanje i još 10 časova bez zagrevanja. U oba slučaja, pri jonskoj izmeni standardne i kisele varijante zeolita, pH sredine je bio oko 4,5 što je u prvom slučaju bilo potrebno regulisati dodavanjem razblaženog rastvora HNO_3 i NaOH. U slučaju NaHY, suspenzija zeolita je bila

kisela i bez dodavanja kiseline, što je rezultat delimičnog prelaska protona iz zeolita u rastvor. Nakon dvadesetočasovne jonske izmene, oba uzorka Fe/NaY i Fe/NaHY su filtrirana, oprana destilovanom vodom i ostavljena da se suše 10 časova pod vodenim vakuumom. Celokupan filtrat je sačuvan i u njemu je spektrofotometrijski određena količina gvozdja koja nije prešla u zeolit. Na osnovu tog podatka i poznate početne količine izračunat je sadržaj gvozdja u uzorcima Fe/NaY i Fe/NaHY koji je prikazan u Tabeli 1. U cilju odstranjivanja vlage oba uzorka su dodatno sušena još 12 časova na 110°C . Kalcinacija je vršena uz protok kiseonika uz postepeno viščasovno zagrevanje do temperature od 450°C , a zatim izotermiski na toj temperaturi još tri časa. Redukcija ovih uzoraka je vršena u vodoniku tokom 5 časova pri temperaturi od 430°C , ali su nakon toga oba uzorka ostala svetlo smeđe boje karakteristične za oksid gvozdja. Ovo je u skladu sa tvrdnjom o teškoj redukciji metala unetog u zeolit jonskom izmenom (151). Iz tog razloga temperatura je podignuta na 500°C i redukcija je vršena još 5 časova.

Priprema uzoraka bez nosača

U cilju boljeg sagledavanja uticaja nosača na disperznost gvozdja, a takodje i mogućeg sagledavanja strukturne osetljivosti reakcije hidrogenovanja ugljenmonoksida, pripremljena su dva uzorka koja su sadržavala isključivo gvozdje. Osnovna razlika u sintezi između ova dva uzorka bila je u pH vrednosti pri taloženju hidroksida gvozdja iz gvozdjenitrata. U jednom slučaju je pH održavano od 9-9.5, a u drugom od 7-7.5. Ova razlika pH, rukovodjena idejom o dobijanju čestica gvozdja različite veličine, pokazala se opravdanom, što će se videti kasnije u delu koji govori o fizičko-hemijskoj karakterizaciji uzoraka. Dobijeni hidroksidi su sušeni tokom 20 časova na 110°C u cilju

odstranjivanja vlage, a ovo je rezultiralo dobijanjem krupnih sinterovanih komadića izgleda sljake. Isti su sprášeni i zatim kalcinísani tokom 5 časova, u statíckim uslovima u vazduhu, na temperaturi od 450°C. Ovi uzorci su takodje prikazani u Tabeli 1 radi sagledavanja svih katalizatora ispitivanih u ovom radu. Uzorci su redukovani na 430°C, u struji vodonika, tokom 5 časova.

METODE ISPITIVANJA UZORAKA KATALIZATORA

Zbog velikog broja uzoraka ispitivanih u ovom radu, odabrane metode su morale biti primenjene selektivno. Uzorci koji su se pokazali interesantnim ispitivani su dodatno komplementarnim metodama. Ovde će biti navedene sve primenjene metode u radu, a kasnije u fazi prikaza rezultata, diskutovaće se opravdanost primene odredjene metode u pojedinačnom slučaju.

Sastav uzoraka odredjen je atomskom emisionom spektroskopijom na spektrografu Carri Zeiss Jena, model PGS-2, uz primenu plazma luka kao izvora ekcítacije i fotoelektrične neintegrirajuće ćelije. Uzorci za analizu pripremani su tako što je izmerena količina uzorka, sa tačnošću od četiri decimale, rastvorena u tikvici u minimalno potrebnoj količini rastvora načinjenog iz dva dela azotne i jednog dela hlorovodonične kiseline. Neposredno pre merenja tikvica je dopunjavana destilovanom vodom do baždarene zapremine. Za svaki uzorak odredjivani su sadržaji gvoždja i eventualno prisutnog promotora iz tri merenja, pa je konačno računata srednja vrednost.

Rentgenostrukturna analiza (XRD) je primenjena kao osnovna metoda za ispitivanje kristalne strukture uzoraka i to pre svega u kvalitativnom smislu. Pored toga, gde god je to bilo

moguće, određivana je veličina čestice metala, pre svega α -Fe, metodom širenja linija, uz korišćenje Warren-ove formule i uz određivanje instrumentalne širine signala pomoću NaCl (149). XRD analiza je vršena u aparatu Philips PW 1050 sa bakarnom antikatodom ($\lambda=0.154178$ nm), pri radnom naponu od 30 kV i intenzitetu od 30 mA. Snimanje je vršeno u intervalu 2θ od 10 do 70° . Transformacija kristalnih faza praćena je ili na sobnoj temperaturi na prethodno tretiranim uzorcima (*ex situ*), ili u uslovima FT reakcije, na 250°C tokom 20 časova, uz protok sinteznog gasa sastava $\text{H}_2/\text{CO}=2$ (*in situ*). Osim prethodno redukovanim uzorcima, kristalna struktura je *ex situ* određivana i uzorcima nakon FT reakcije. U tu svrhu redukovani uzorci podvrgavani su uslovima identičnim onima pri FT sintezi: na 250°C , u struji sinteznog gasa sastava $\text{H}_2/\text{CO}=2$ i protoka 1500 h^{-1} , tokom 10 časova, a zatim hladjeni u struji gasa. Ispitivanjem ovako tretiranih uzoraka dobiveni su podaci o promeni njihovih kristalnih faza nastalih tokom katalitičke reakcije. Izvesnom broju uzoraka ispitan je metodom difrakcije X-zraka sastav kristalnih faza nakon termijskog tretmana u DSC celiji, što će biti detaljnije objašnjeno kasnije.

Elementarna mikroanaliza (EMA) vršena je pomoću X-zraka na elektronskom mikroskopu JEOL tip JXA-3A, pri radnom naponu od 25 kV. Praškasti uzorci katalizatora su prethodno tabletirani, a površina za snimanje ispolirana i prevučena zlatnom prevlakom u vakuumu u cilju dobijanja neophodne provodnosti uzoraka. Koncentracioni profili pojedinih elemenata u određenim fazama određeni su linijskom, a proveravani tačkastom analizom. Linijska analiza gvoždja i odgovarajućeg promotora na svakom pojedinačnom uzorku vršena je po istoj zamišljenoj liniji. Svi uzorci su snimani sa uvećanjem od 1500 X.

Dodatna ispitivanja sastava i distribucije elemenata u pojedinim uzorcima izvršena su metodom Auger-spektroskopske analize (AES) na spektrometru Physical Electronics

Industries, model SAM 545 A. Za pobudjivanje Auger elektrona upotrebljen je mlaz primarnih elektrona energije 3 keV, struje 1 mA i prečnika oko 40 nm. Za dubinsku profilnu analizu uzorci su nagrizani sa dva jonska mlaza argona energije 1 keV, površine 8x8 nm, a brzina nagrizanja je iznosila oko 1.5 nm/min. Kalibracija je vršena u odnosu na modelni uzorak višeslojne tanke strukture NiO/Cr₂O₃ kod istovetnog upadnog ugla jona od oko 47°. Profilna analiza je radjena do dubine od 150 nm, tj. do dubine kada više nije dolazilo do promena u sastavu materijala.

Promene u strukturi gvozdja tokom kalcinacije, redukcije i korišćenja uzoraka praćene su in situ Mossbauer-ovom spektroskopijom. U ovu svrhu korišćena je specijalna ćelija sa mogućnošću grejanja uzorka u željenoj atmosferi (150). Na ovaj način, menjajući atmosferu od vazduha, preko vodonika, pa do sinteznog gasa, bilo je moguće praćenje transformacije prisutnih faza gvozdja nakon kalcinacije, redukcije i katalitičke reakcije. Samo snimanje spektara vršeno je na sobnoj temperaturi, nakon hladjenja uzorka prethodno grejanog u određenoj atmosferi, što treba imati na umu prilikom pokušaja korelisanja ovih podataka sa podacima dobijenim za aktivnost i selektivnost odgovarajućih uzoraka. Za merenje je korišćen Co/Pd izvor, a dobiveni spektri su kompjuterski obradivani.

Specifična površina redukovanih i uzoraka nakon FT sinteze određivana je BET metodom na uređaju Micrometrics, uz helijum kao noseći gas i azot kao adsorbat. Određivanju specifične površine prethodila je in situ priprema uzoraka u smislu degazacije na temperauri od 105°C u struji helijuma.

Termijska analiza uzoraka vršena je metodom DSC na uređaju Thermal Analyzer DuPont 1090, uz programirano zagrevanje u uslovima identičnim onim pri redukciji uzoraka. Prethodno kalcinirani uzorci su stavljeni u DSC ćeliju i zagrevani do 500°C u struji vodonika konstantnog protoka. Sva ispitivanja

su vršena pri istoj brzini zagrevanja od $10^{\circ}/\text{min}$. Uredjaj je prethodno bazdaren pomoću poznate toplotne vrednosti topljenja indijuma, a podaci o zapaženim toplotnim efektima su izračunati kompjuterski pomoću programa Interactive DSC Analysis 02.

Aktivnost i selektivnost katalizatora određivane su u čeličnom protočnom mikroreaktoru sa uvek istom masom prethodno redukovano g katalizatora od 0.2 g. Reakcija je izvodjena sa sinteznim gasom konstantnog sastava $\text{H}_2/\text{CO}=2$, prostorne brzine oko 1500 h^{-1} , na 250°C i pri atmosferskom pritisku. Ovakva kombinacija količine katalizatora, protoka i temperature, obezbedjivala je konverziju do 10%, što je garantovalo izvodjenje eksperimenata u diferencijalnim uslovima (138). Produkti FT sinteze su analizirani plamenojonizacionim (FID) i detektorom na bazi toplotne provodljivosti (TCD), na gasnom hromatografu Hewlett Packard 5890 Series II, uz protok He kao nosećeg gasa, na koloni Porapak S dužine 1.8 m i uz programirano zagrevanje. Akvizicija podataka sa gasnog hromatografa vršena je personalnim kompjuterom Hewlett Packard Vectra ES/12, kojim su prikupljeni podaci naknadno i obradjivani pomoću komercijalnog kompjuterskog programa ChemStation.

U cilju optimalnog razdvajanja ugljovodonika i ugljendioksida, produkata FT sinteze, uslovi detekcije su postavljeni tako da je jedna analiza trajala oko 2 časa. Analizom u ovim vremenskim inkrementima bilo je moguće razdvojiti olefine od parafina i izomernih produkata sa sadržajem do 6 ugljenikovih atoma, što je i maksimum koji se može dobiti raspoloživom kolonom za razdvajanje. Izmerena masa katalizatora je postavljana u reaktor između dva nosača od kvarcne vune; u struji vodonika reaktor je zagrevan na radnu temperaturu od 250°C . Na toj temperaturi je katalizator držan u struji vodonika 1 čas, a zatim je vodonik zamenjen sinteznim gasom konstantnog sastava $\text{H}_2/\text{CO}=2$. Sintezi gas je prethodno napravljen namešavanjem u

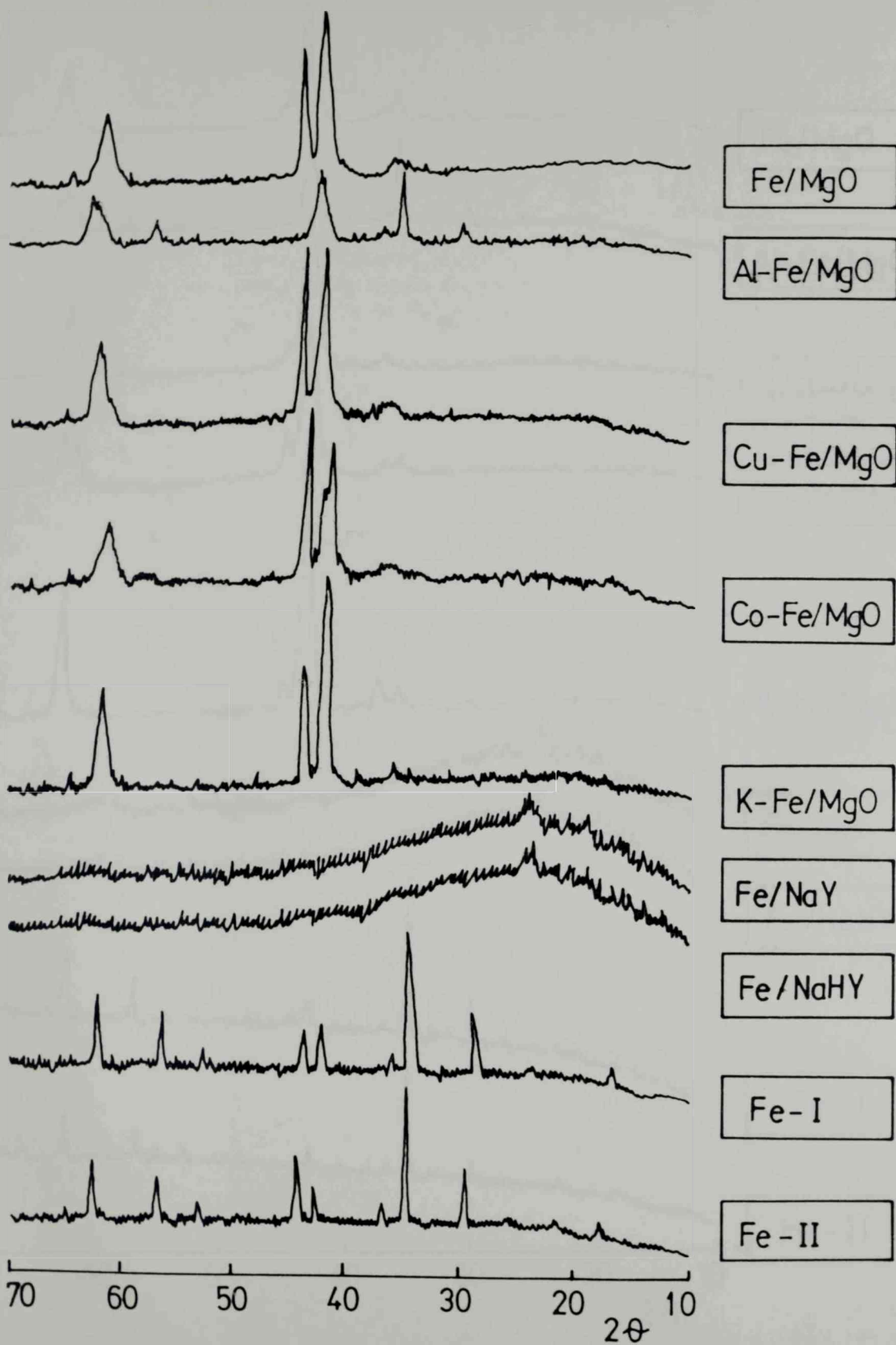
čeličnoj boci pod pritiskom i ostavljan da se stabilise preko noci. Prva gasnohromatografska analiza uzimana je vec nakon 10-15 min od puštanja sinteznog gasa kroz katalizator, a uporedo sa ovim meren je i protok gasa kroz katalitički sloj. Svi uzorci su praćeni u reakciji najmanje 10 časova i za to vreme je uzeto 5-6 gasnohromatografskih analiza. Dobiveni rezultati govore o ispravnosti ovako postavljene metode praćenja aktivnosti jer je u svim slučajevima dostignuto pseudostacionarno stanje.

PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA

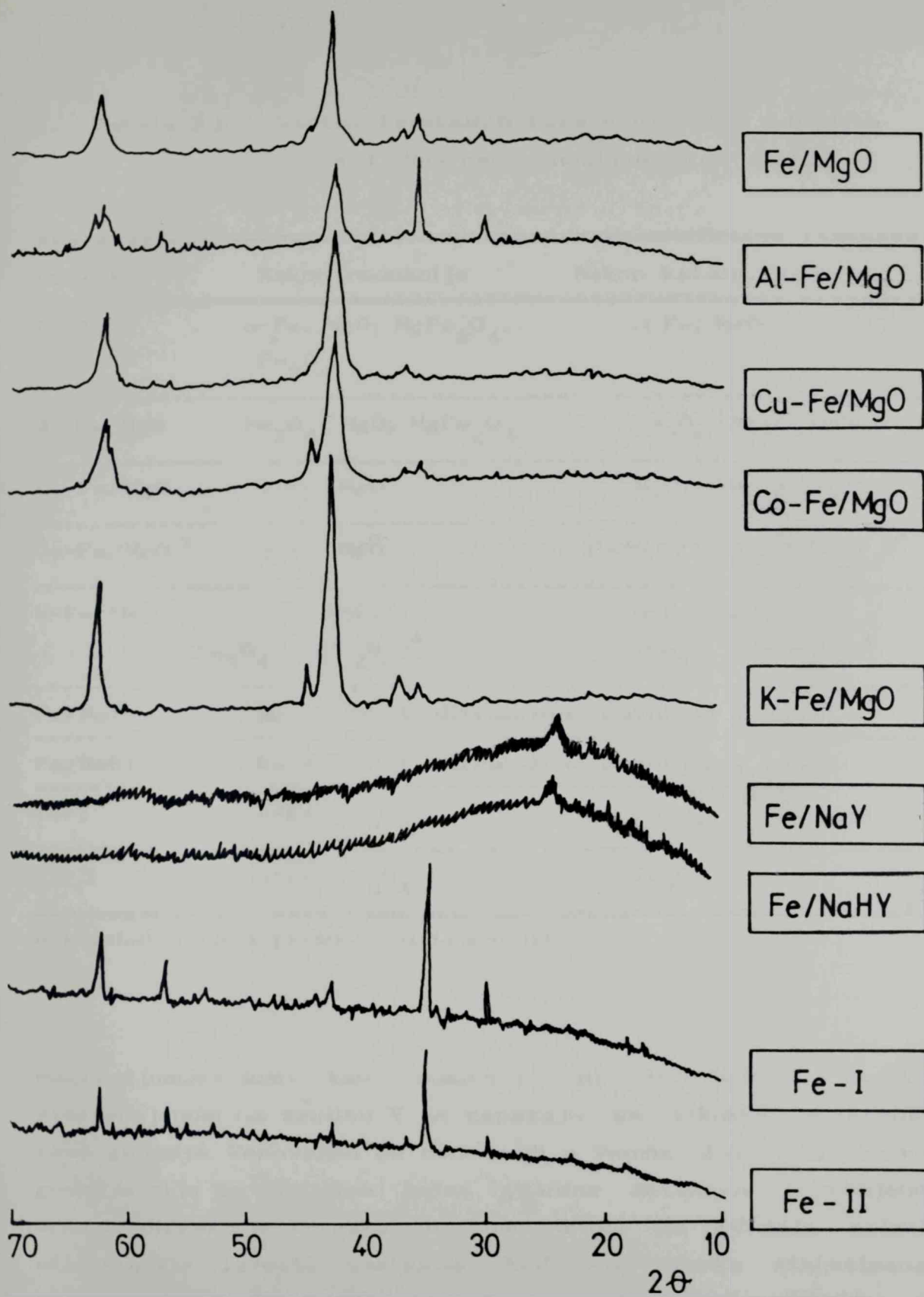
REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA RENTGENOSTRUKTURNOM METODOM

Na Slici 1 su prikazane kristalne faze uzoraka nakon redukcije, određene metodom difrakcije X-zraka. Sva ispitivanja su vršena pri istoj osetljivosti merenja od 1.10^3 impuls/s i pri brzini kretanja hartije od $1^\circ/\text{min}$ (2θ), tako da se dobijeni rezultati međusobno mogu uporedjivati kvalitativno i semikvantitativno. Na Slici 2 prikazane su kristalne faze za iste uzorke nakon katalitičke reakcije. Radi preglednosti sadržaj kristalnih faza prikazan je u Tabeli 2, za svaki uzorak nakon redukcije i nakon katalitičke reakcije. Identifikacija kristalnih faza uzoraka izvršena je prema (152-159).

Rezultati rentgenostrukturne analize pokazuju dominantno prisustvo faze α -gvozdja nakon redukcije u uzorcima promotorovanim bakrom, kobaltom i kalijumom, kao i u nepromotorovanom uzorku. Katalizator promotorovan aluminijumom ne sadrži gvozdje u elementarnom stanju, što ukazuje na karakterističan uticaj ovog promotora na reduktibilnost aktivne faze. U svim pomenutim uzorcima jasno je i prisustvo faze magnezijumoksida, a verovatno i spinelne faze magnezijumferata, mada ova ne može biti jasno razdvojena od faze Fe_3O_4 . Za razliku od uzoraka sa



Slika 1 Kristalne faze uzoraka nakon redukcije, određene metodom difrakcije X-zraka



Slika 2 Kristalne faze uzoraka nakon FT reakcije, određene metodom difrakcije X-zraka

Tabela 2 Sastav kristalnih faza u uzorcima odredjen metodom rentgenostrukturalne analize

Uzorak	Nakon redukcije	Nakon katalit. reakcije
Fe/MgO	α -Fe; MgO; $MgFe_2O_4$; Fe_3O_4	α -Fe; MgO
Al-Fe/MgO	Fe_3O_4 ; MgO; $MgFe_2O_4$	Fe_3O_4 ; MgO; $MgFe_2O_4$
Cu-Fe/MgO	α -Fe; MgO	MgO; $(Fe_{2.2}C; Fe_5C_2)^*$
Co-Fe/MgO	α -Fe; MgO	α -Fe; MgO; $(Fe_3O_4; MgFe_2O_4)^*$
K-Fe/MgO	α -Fe; MgO; $(Fe_3O_4; MgFe_2O_4)^*$	α -Fe; MgO; $(Fe_3O_4; MgFe_2O_4)^*$
Fe/NaY	karakterist. difrakcione ravni za Y zeolit	
Fe/NaHY	karakterist. difrakcione ravni za Y zeolit	
Fe-I	α -Fe; Fe_3O_4	Fe_3O_4
Fe-II	α -Fe; Fe_3O_4	Fe_3O_4

* kristalne faze prisutne u tragovima

magnezijumoksidom kao nosačem, ni u jednom uzorku pripremljenom na zeolitu Y ne zapažaju se nikakve kristalne faze gvozdja. Verovatno se ovde radi o veoma finim česticama gvozdja čija je veličina ispod granice detekcije primenjene metode difrakcije X-zraka. U kom obliku se gvozdje nalazi nije moguće izvesti zaključak. Kod oba uzorka sintetisana bez nosača (Fe-I i Fe-II) zapaža se prisustvo α -gvozdja i Fe_3O_4 . Relativno mali stepen redukcije gvozdja u oba uzorka, u poredjenju sa svim uzorcima sa magnezijumoksidom (izuzev

onog promotorovanog aluminijumom), govore o pozitivnom uticaju nosača na reduktibilnost aktivne katalitičke mase. Ovaj uticaj se manifestuje preko optimalne disperznosti gvozdja na nosaču koja omogućava njegovu redukciju do elementarnog stanja (53).

Sastav kristalnih faza uzoraka nakon katalitičke reakcije ukazuje na razlike u mehanizmu formiranja katalizatora kod pojedinih uzoraka. Najmanje promene pretrpeo je uzorak promotorovan aluminijumom, što još jednom upućuje na zaključak o specifičnosti CCI u ovom sistemu u odnosu na ostale uzorke. Od ostalih uzoraka pripremljenih na magnezijumoksidu izdvaja se i onaj promotorovan bakrom, kod koga se nakon katalitičke reakcije ne zapaža ni faza α -gvozdja niti neka odgovarajuća oksidna faza. Nasuprot, i jedino u ovom uzorku, zapažaju se difrakcione ravni koje indiciraju prisustvo karbida. Stvaranje karbida tokom FT reakcije je u skladu sa mnogobrojnim literaturnim navodima (53,57,78,98-103). Izostajanje difrakcionih ravni karakterističnih za karbide u ostalim uzorcima, verovatno je posledica stvaranja veoma sitnih čestica s jedne i prepokrivanja odgovarajućih difrakcionih ravni karbida ravnima α -gvozdja i Fe_3O_4 , s druge strane.

Velicine čestica α -gvozdja i magnezijumoksida kod uzoraka nakon redukcije i nakon katalitičke reakcije date su u Tabeli 3. Od primenjenih promotora jedino se može govoriti o uticaju kalijuma na veličinu čestica α -gvozdja merenu nakon redukcije. Ovakav uticaj kalijuma već je zapažen u literaturi i to kako u slučaju katalizatora na bazi gvozdja bez nosača (134), tako i u slučaju magnezijumoksida kao nosača gvozdja (107). Ne treba, međjutim, izgubiti iz vida i različit način pripreme uzorka sa kalijumom u odnosu na ostale uzorke, što takodje može bitno uticati na veličinu čestica (46,53,54). Ovo treba imati na umu tim pre što je

Tabela 3 Veličine čestica α -gvozdja i magnezijumoksida, nm, određene metodom Sirenja difrakcionih linija

Uzorak	Nakon redukcije		Nakon katalit.reakcije	
	α -Fe	MgO	α -Fe	MgO
Fe/MgO	111	19	112	19
Al-Fe/MgO	-	18	-	18
Cu-Fe/MgO	133	19	-	19
Co-Fe/MgO	140	19	63	20
K-Fe/MgO	254	33	80	33
Fe-I	229	-	-	-
Fe-II	96	-	-	-

uporedo sa veličinom čestice α -gvozdja, jedino u ovom uzorku porasla i veličina čestica nosača. Veličina čestica u slučaju uzorka Fe-I, koji je pripremljen pri istim pH vrednostima kao i ostali uzorci na magnezijumoksidu, pokazuje nedvosmisleno kako nosač utiče na disperziju metala. Medjusobno poredjenje vrednosti veličina čestica α -gvozdja za oba uzorka bez nosača potvrđuje uticaj pH sredine u cilju regulisanja veličine čestica metala (54).

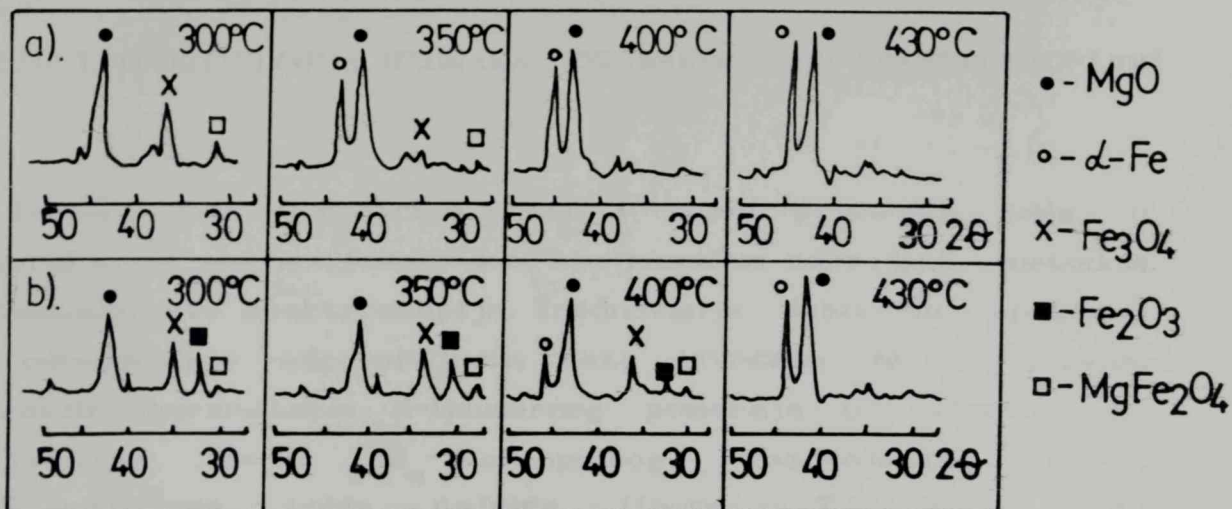
Uticaj bakra kao promotora na α -gvozdje, detaljnije pokazuju rezultati visoko-temperaturne difrakcije X-zraka u uslovima koji odgovaraju onima tokom FT sinteze ($H_2/CO=2$, $250^\circ C$). U Tabeli 4 date su vrednosti veličina čestica α -gvozdja za nepromotorovani i katalizator promotorovan bakrom, praćene tokom 20 časova. Bakar nesumnjivo pozitivno utiče na stabilizaciju faze α -gvozdja i produžava vreme njene

transformacije u oksidnu ili karbidnu fazu. I nakon 20 časova rada faza elementarnog gvozdja je još uvek prisutna u uzorku promotorovanom bakrom, dok ista faza u nepromotorovanom uzorku nije zapažena. Ovi rezultati se ne slažu u potpunosti sa rezultatima difrakcije X-zraka dobijenim na sobnoj temperaturi (Tabela 4), iz kojih se vidi da se u uzorku sa bakrom faza α -gvozdja izgubila nakon 10 časova rada katalizatora u reaktoru. Navedena razlika verovatno potiče od različitih uslova primene svake metode pojedinačno.

Tabela 4 Promena veličine kristalita α -gvozdja, nm, tokom termičkog tretmana u sinteznom gasu, za nepromotorovani i uzorak sa bakrom kao promotorom

τ (h)	0	0.75	5	6	9	20
Fe/MgO	98	102		105	110	-
Cu-Fe/MgO	74	92	98		98	98

U cilju provere uticaja bakra na reduktibilnost kataliticki aktivnih metala (2,18,137), izvršena je rentgenostruktorna analiza uzoraka prethodno redukovanih na različitim temperaturama. U tu svrhu su uzorak promotorovan bakrom i nepromotorovani uzorak prethodno redukovani u opsegu temperatura od 300-430°C, ohladjeni, a zatim podvrgnuti difrakciji X-zraka na sobnoj temperaturi. Na Slici 3 prikazane su karakteristične kristalne ravni ovih uzoraka.



Slika 3 Kristalne faze nepromotorovanog i uzorka sa bakrom kao promotorom nakon redukcije na različitim temperaturama, određene metodom difrakcije X-zraka

Uočljivo je da se difrakciona traka karakteristična za α -gvozdje javlja na oko 50°C nizoj temperaturi kod promotorovanog uzorka. Gubitak oksidne faze gvozdja sa porastom redukcijske temperature je naglašeniji kod bakrom promotorovanog uzorka.

REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA MOSSBAUER-OVOM SPEKTROSKOPIJOM

U Tabeli 5 dati su podaci o vrsti i udelu prisutnih faza u uzorcima sa magnezijumoksidom kao nosačem odredjeni metodom Mossbauer-ove spektroskopije. Vrednovanje dobivenih spektara i odredjivanje odgovarajucih faza izvršeno je na osnovu sledećih parametara: d-izomernog pomeraja u odnosu na α -gvozdje, mm/s; ΔE_q -kvadropolnog razdvajanja, mm/s; MHF-magnetnog polja najviše finoće, T. Za svaku identifikovanu fazu dat je njen relativni intenzitet u spektru (RI), što semikvantitativno odgovara udelu iste faze u ispitivanom uzorku. U svim uzorcima, izuzev onog promotorovanog aluminijumom, nakon kalcinacije dominantna je faza α -Fe₂O₃, a osim ove prisutna je u znatnoj količini i spinelna faza MgFe₂O₄. Kod uzorka sa aluminijumom relativni udeo oksidne i spinelne faze je obrnut te je veći sadržaj spinela nego oksida gvozdja, s tim što se ovde radi o γ -Al₂O₃. Pored ove dve, u svim uzorcima sa promotorom zapaža se prisustvo i treće faze, koja najverovatnije odgovara čvrstom rastvoru Fe³⁺ u magnezijumoksidu. Nakon redukcije, u svim uzorcima sem onog promotorovanog aluminijumom preovladjuje faza metalnog gvozdja. Ova je nešto umanjena kod uzorka sa kobaltom i to za račun stvorene nove faze - FeCo legure. U svim uzorcima se zapaža i prisustvo gvozdja u oksidacionom stanju Fe²⁺, sa vrednostima za izomerni pomeraj i kvadropolno razdvajanje bliskim onima u literaturi pripisanim klasterima gvozdja inkorporiranim u magnezijumoksidu (19). Ovo je inače i dominantna faza u uzorku sa aluminijumom što ukazuje na znatan uticaj prisustva ovog promotora na intenzitet interakcije između gvozdja i nosača. To je u saglasnosti sa smanjenom reduktibilnosti gvozdja što se ogleda u jedva primetnoj količini elementarnog gvozdja u ovom uzorku nakon redukcije.

Tabela 5 Rezultati ispitivanja uzoraka metodom Mossbauer-ove spektroskopije na sobnoj temperaturi, nakon odgovarajućeg termijskog tretmana

U z o r a k	Fe/MgO				Al-Fe/MgO				Cu-Fe/MgO				Co-Fe/MgO				K-Fe/MgO					
	δ	ΔE_q	MHF	RI	δ	ΔE_q	MHF	RI	δ	ΔE_q	MHF	RI	δ	ΔE_q	MHF	RI	δ	ΔE_q	MHF	RI		
Oksidac. stanje Fe oblik	Fe^{3+}	0.39	0.19	51.3	70	0.30	0.03	47.6	53	0.32	0.17	51.3	60	0.37	0.19	51.4	69	0.37	0.20	51.5	67	
	Fe^{3+}	0.32	-	46.4	30	0.30	0.03	47.6	53	0.30	-	47.8	38	0.28	-	47.6	29	0.28	-	45.4	24	
	Fe^{3+}					0.30	0.02	49.4	39													
	Fe^{3+}					0.36	1.46	-	8													
Nakon FT na 450°C																						
Nakon FT na 450°C	Fe^0	0.03	-	32.9	82	0.00	-	33.0	4	0.01	-	32.9	82	0.01	-	33.2	56	0.03	-	30.0	76	
	Fe^{2+}													0.02	-	35.3	29					
	Fe^{2+}/Fe^{3+}					0.27	-	48.0	78													
	Fe^{2+}					0.64	-	44.9	18	0.74	0.28	-	18	1.00	0.77	-	15	1.08	0.79	-	24	
Nakon FT na 250°C	Fe^0									0.01	-	32.8	9	0.00	-	33.2	33					
	Fe^{2+}/Fe^{3+}					0.02	-	48.4	100													
	Fe^{2+}									0.80	1.39	-	33	0.02	-	35.2	28	1.08	0.81	-	24	
	Fe^{2+}									0.19	-	18.4	58	0.04	-	14.4	39	0.26	-	17.8	75	
Nakon FT reakcije na 250°C	Fe^{2+}									0.24	-	21.0	81	0.18	-	20.1	75	0.29	-	21.3	75	
	Fe^{2+}																					
	Fe^{2+}																					

Nakon izlaganja uzoraka uslovima FT sinteze ($H_2/CO=2$, $250^\circ C$, 17 casova), zapaža se značajan pad količine α -gvozdja u svim uzorcima i pojava novih karbidnih faza nastalih karburizacijom α -gvozdja. Sadržaj Fe^{2+} rastvorenog u magnezijumoksidu je ostao približno isti kod nepromotorovanog i uzorka sa kalijumom, a povećao se kod uzorka sa bakrom. Ista faza se potpuno izgubila iz uzoraka promotorovanih aluminijumom i kobaltom. Relativni udeo legure FeCo kod uzorka sa kobaltom nije se izmenio tokom FT sinteze. Najveću promenu pretrpeo je uzorak sa aluminijumom i to kako po vertikali, u odnosu na uzorak pre reakcije (redukovani sa aluminijumom), tako i po horizontali, u odnosu na ostale promotorovane uzorke nakon FT sinteze. Kod njega se ne zapažaju druge faze osim faze Fe_3O_4 .

REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA METODOM ELEKTRONSKE MIKROSONDE

Tehnikom linijske i tačkaste analize, metodom mikrosonde, ispitani su uzorci promotorovani aluminijumom, bakrom, kobaltom i kalijumom. Na Slikama 4 - 7 dati su spektri dobijeni linijskom analizom za gvozdje kao osnovni katalitički metal, kao i spektri dobijeni istom tehnikom za promotore u odgovarajućim uzorcima. Od svih ispitanih uzoraka, kod onog promotorovanog aluminijumom, gvozdje pokazuje najizrazitiju težnju za segregacijom. Što se tiče ispitanih promotora, njihovo ponašanje je različito; dok se bakar i kobalt nalaze zajedno sa gvozdjem u aglomeratima (veličine 3-4 mm,), dotle kalijum kao da pokazuje negativan afinitet prema gvozdju. Provera ovog zaključka tehnikom tačkaste analize na oba elementa ukazuje na to da je koncentracija kalijuma povećana baš u onim delovima uzorka u

Slika 4 Mikro sonda-linijska analiza za a) gvozdje i
b) aluminijum, u uzorku Al-Fe/MgO

Slika 5 Mikro sonda-linijska analiza za a) gvozdje i
b) bakar, u uzorku Cu-Fe/MgO

Slika 6 Mikro sonda-linijska analiza za a) gvozdje i
b) kobalt, u uzorku Co-Fe/MgO

...
...
...
...
...
...
...

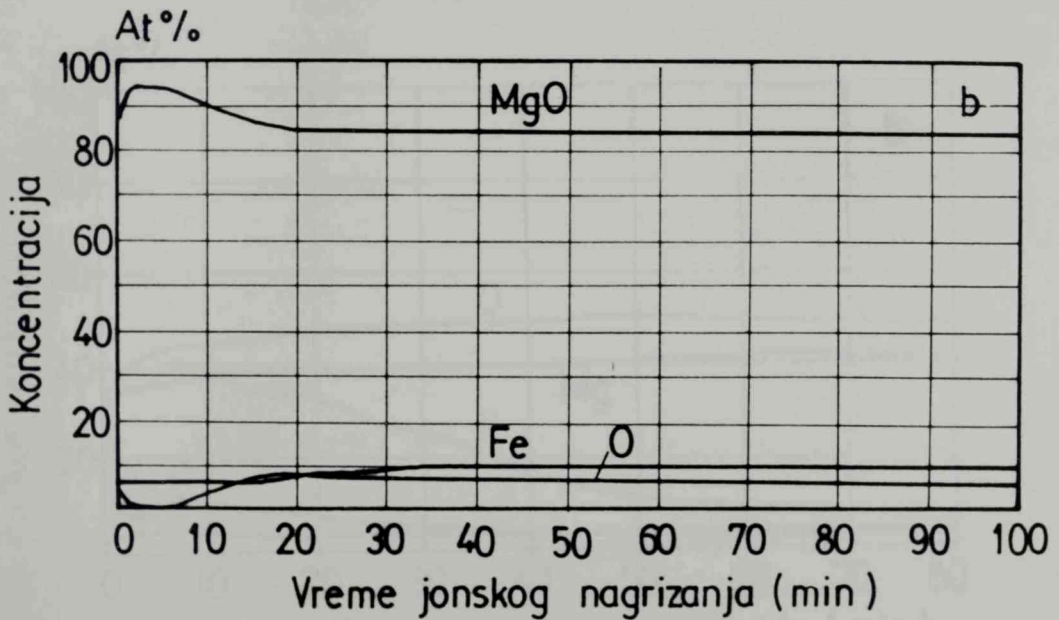
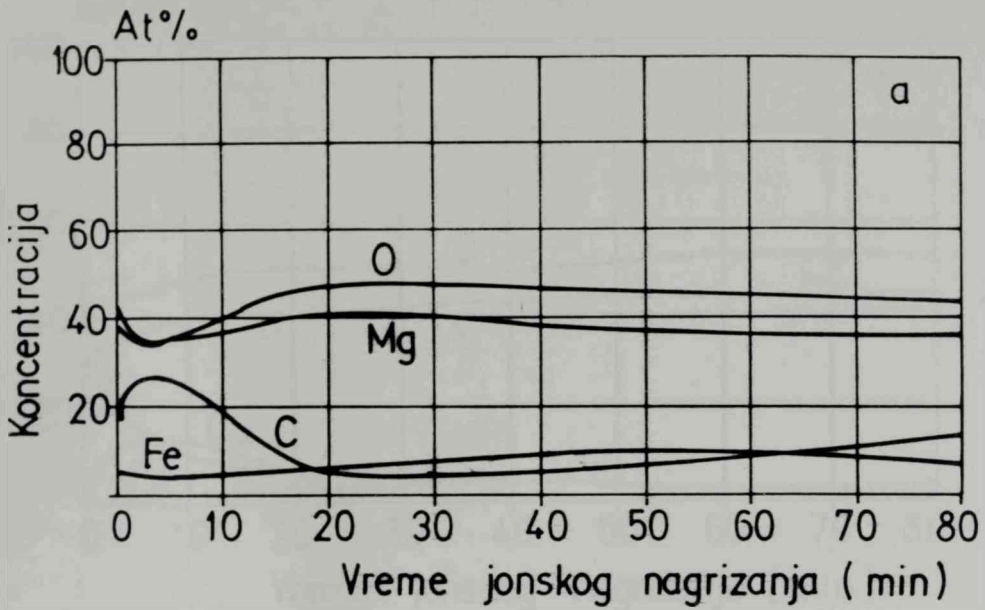


Slika 7 Mikro sonda-linijska analiza za a) gvozdje i b) kalijum, u uzorku K-Fe/MgO

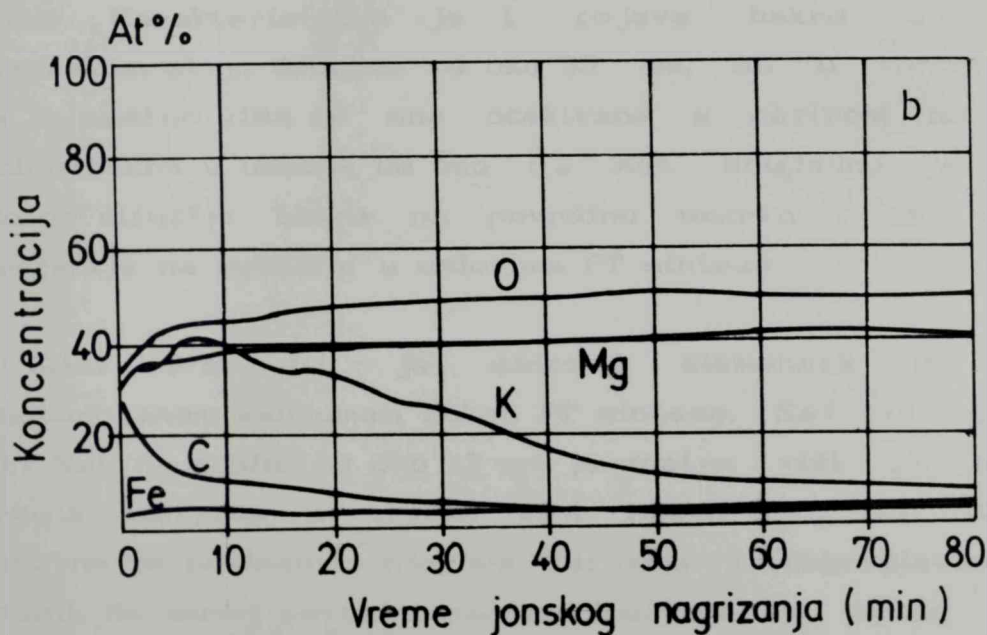
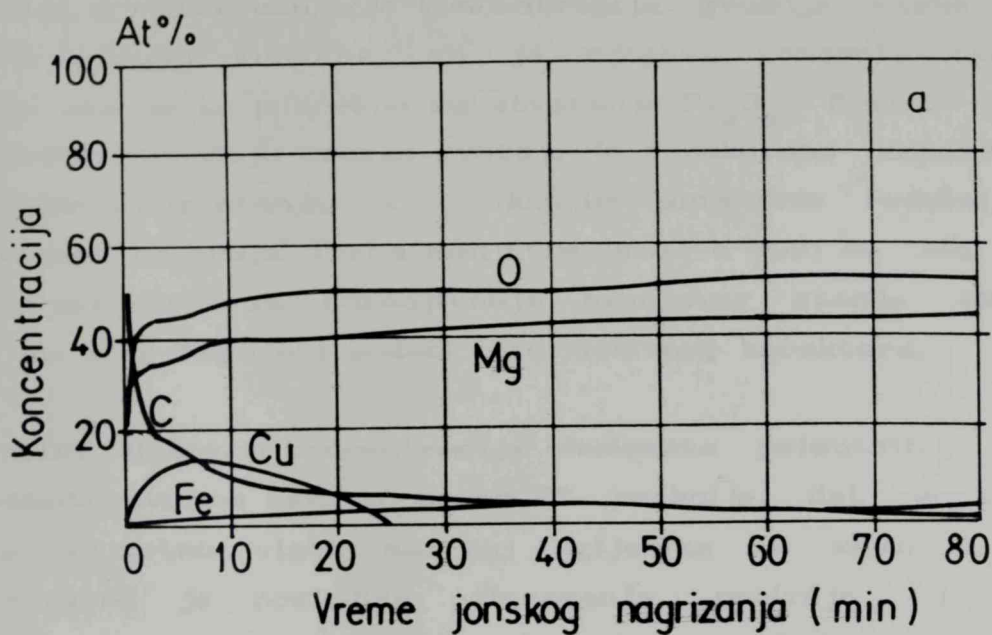
kojima je koncentracija gvozdja smanjena. Nasuprot ovima, raspodela aluminijuma ne ukazuje ni na kakvu vezu sa gvozdjem u smislu afiniteta; aluminijum je rasporedjen potpuno ravnomerno po celom uzorku.

REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA METODOM AUGER ELEKTROSKE SPEKTROSKOPIJE

Na Slikama 8 i 9 dati su profilni dijagrami koji pokazuju promenu udela, u atomskim procentima, elemenata u uzorku promotorovanom bakrom nakon redukcije i nakon FT reakcije. Karakteristična je pojava ugljenika u uzorku koji je bio podvrgnut samo redukciji u vodoniku (Slika 8-a). Ovo je verovatno posledica nedovoljne količine kiseonika pri termičkom tretmanu tokom kalcinacije, kojom prilikom nije došlo do potpunog sagorevanja magnezijumoksalata i njegovog prevodjenja u magnezijumoksid i ugljendioksid. U kasnijoj fazi redukcije, deo ovog ugljenika je uklonjen dejstvom vodonika, što je u skladu sa najnižom koncentracijom ugljenika na površini uzorka. Interesantno je da AES analizom nije identifikovan bakar u ovom uzorku. Ovo donekle može biti razumljivo uzevši u obzir da je atomski udeo bakra u uzorku oko 0.2%, što je na granici osetljivosti primenjenog uređaja. Ako se trenutno zanemari sadržaj ugljenika u ovom uzorku, pa se broju atoma magnezijuma doda odgovarajući broj atoma kiseonika (stehiometrijski potreban za MgO), može se prikazati promena koncentracije magnezijumoksida, gvozdja i preostalog kiseonika (Slika 8-b). Iz tako izradjenog profilnog dijagrama proizilazi pretpostavka da se na površini nalazi adsorbovani kiseonik usled izlaganja uzorka vazduhu od momenta završetka redukcije pa do momenta ugradjivanja u vakuumsku komoru spektrometra. Do redukcije gvozdja do elementarnog stanja je



Slika 8 Profilni dijagram udela elemenata u uzorku Cu-Fe/MgO nakon redukcije; a) uz obračun ugljenika, b) bez obračuna ugljenika



Slika 9 Profilni dijagram udela elemenata u uzorcima nakon FT reakcije; a) Cu-Fe/MgO, b) K-Fe/MgO

verovatno došlo u tankom površinskom sloju debljine oko 10 nm, u kome nema kiseonika nevezanog u magnezijumoksidu. Dublje u materijalu, gde koncentracija gvozdja raste, nalazi se i slobodni kiseonik, ali je njegova koncentracija manja nego što je to potrebno za stvaranje Fe_3O_4 . Prema tome, u površinskom sloju uzorka gvozdje je redukovano verovatno do elementarnog stanja, a u dubljim slojevima redukcija nije izvedena do kraja. Treba medjutim imati u vidu da AES metoda nije primerena za odredjivanje hemijskog stanja elemenata, te su zbog toga ovi podaci informativnog karaktera.

Profilni dijagram koncentracija elemenata prisutnih u uzorku promotorovanom bakrom, nakon FT reakcije, dat je na Slici 9-a. Izuzetno visok sadržaj ugljenika na samoj površini verovatno je posledica odigravanja reakcije deponovanja koksa na površini uzorka (Boudouard-ova reakcija), s obzirom da AES snimak ugljenika ne govori u prilog njegove karbidne prirode. Karakteristična je i pojava bakra u tankom površinskom sloju debljine od oko 35 nm, ali u koncentraciji koja je znatno viša od one očekivane s obzirom na unetu količinu bakra u uzorak od oko 0.2 %at. Očigledno je da je došlo do difuzije bakra na površinu uzorka i do njegove segregacije na površini u uslovima FT sinteze.

Na Slici 9-b dat je sadržaj elemenata u uzorku promotorovanom kalijumom nakon FT sinteze. Sadržaj kalijuma od 4.1 %at na dubini od oko 12 nm je znatno viši od ukupnog sadržaja kalijuma u uzorku koji iznosi oko 0.5 %at i verovatno je posledica njegove difuzije i nagomilavanja na površini. Na samoj površini sadržaj kalijuma je nešto nizi i to za račun povišene koncentracije ugljenika koja dostize koncentraciju od 30 %at.

REZULTATI ISPITIVANJA SPECIFIČNE POVRŠINE UZORAKA

U Tabeli 6 date su vrednosti specifičnih površina za uzorke nakon redukcije i nakon FT sinteze.

Tabela 6 Specifična površina uzoraka, m^2/g

Uzorak	Nakon redukcije	Nakon katalit.reakcije
Fe/MgO	167	53
Al-Fe/MgO	104	93
Cu-Fe/MgO	137	102
Co-Fe/MgO	119	43
K-Fe/MgO	84	63
Fe/NaY	200	165
Fe/NaHY	521	392
Fe-I	7	7
Fe-II	2	3

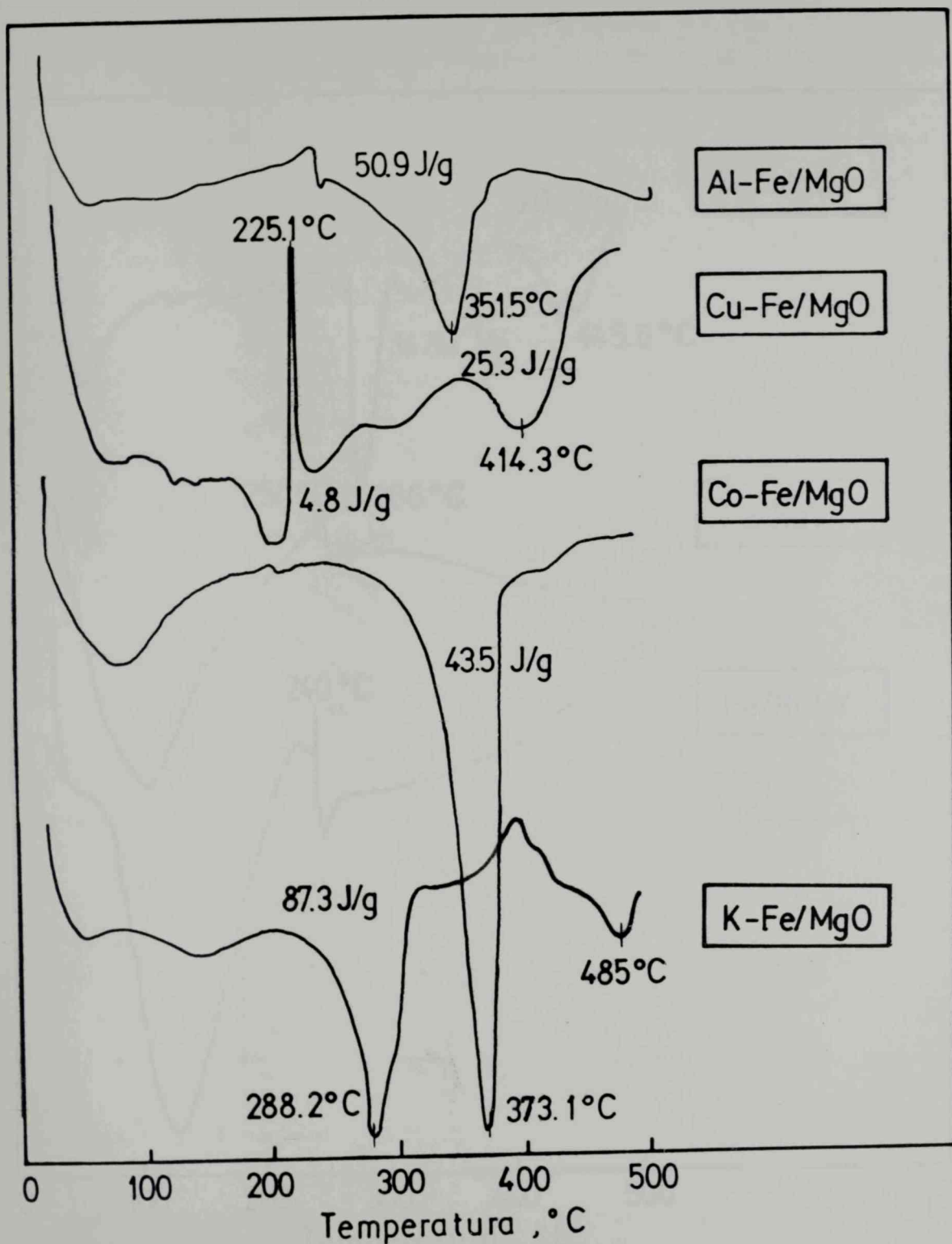
Rezultati ispitivanja specifične površine nedvosmisleno odražavaju ulogu nosača na formiranje specifične površine katalizatora. Ovo je naročito uočljivo poredjenjem uzoraka sa Y zeolitom kao nosačem sa onima sintetisanim bez nosača.

Uticaj promotora ogleda se generalno u manjoj specifičnoj površini redukovanih uzoraka sa promotorom u odnosu na referentni nepromotorovani katalizator. Nakon FT reakcije, međutim, uticaj promotora se ne može generalizovati; u slučaju kobaltom promotorovanog uzorka pad specifične površine je isti kao kod uzorka bez promotora. U svim ostalim slučajevima promotori kao da utiču na stabilizaciju specifične površine tokom FT sinteze. Uzrok pada specifične površine nakon korišćenja katalizatora verovatno je rezultat deponovanja koksa tokom FT reakcije. Velika međusobna razlika u specifičnoj površini uzoraka na Y zeolitu kao nosaču, verovatno potiče iz neophodnih, naizgled malih, razlika u uslovima unošenja gvozdja u NaY i NaHY.

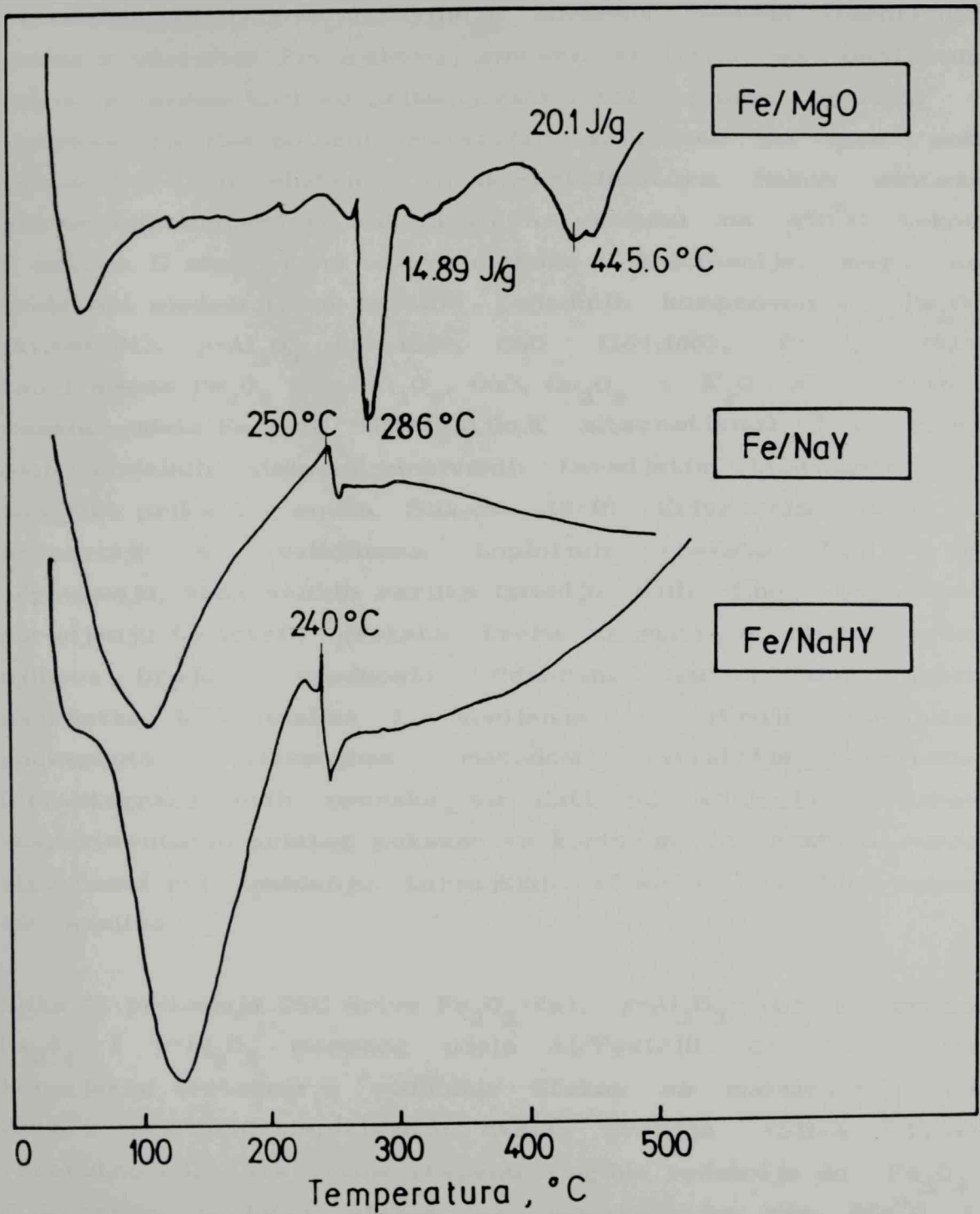
REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA DSC METODOM

Na Slici 10 date su DSC krive svih promotorovanih uzoraka na magnezijumoksidu snimljenih tokom termijskog tretmana u vodoniku. Na Slici 11 iste krive su date za nepromotorovani uzorak i za uzorke sa zeolitom Y kao nosačem. U svim slučajevima sa promotorom, sem u uzorku sa bakrom, a takodje i kod nepromotorovanog uzorka, zapaža se karakterističan endoterman efekat sa početkom na temperaturi od oko 250°C . Kod uzorka promotorovanog bakrom, umesto ovoga javlja se egzoterman efekat sa početkom na oko 220°C . Kod katalizatora sintetisanih na zeolitu Y, osim endotermnog efekta na oko 120°C koji odgovaraju otpuštanju adsorbovane vode, nema drugih termijskih efekata. Ovaj podatak govori u prilog stabilnosti ovakvih sistema koja je u literaturi poznata od ranije (122-125).

U cilju boljeg razumevanja efekata koji nastaju pri DSC ispitivanjima uzoraka, sintetisani su modelni sistemi koji



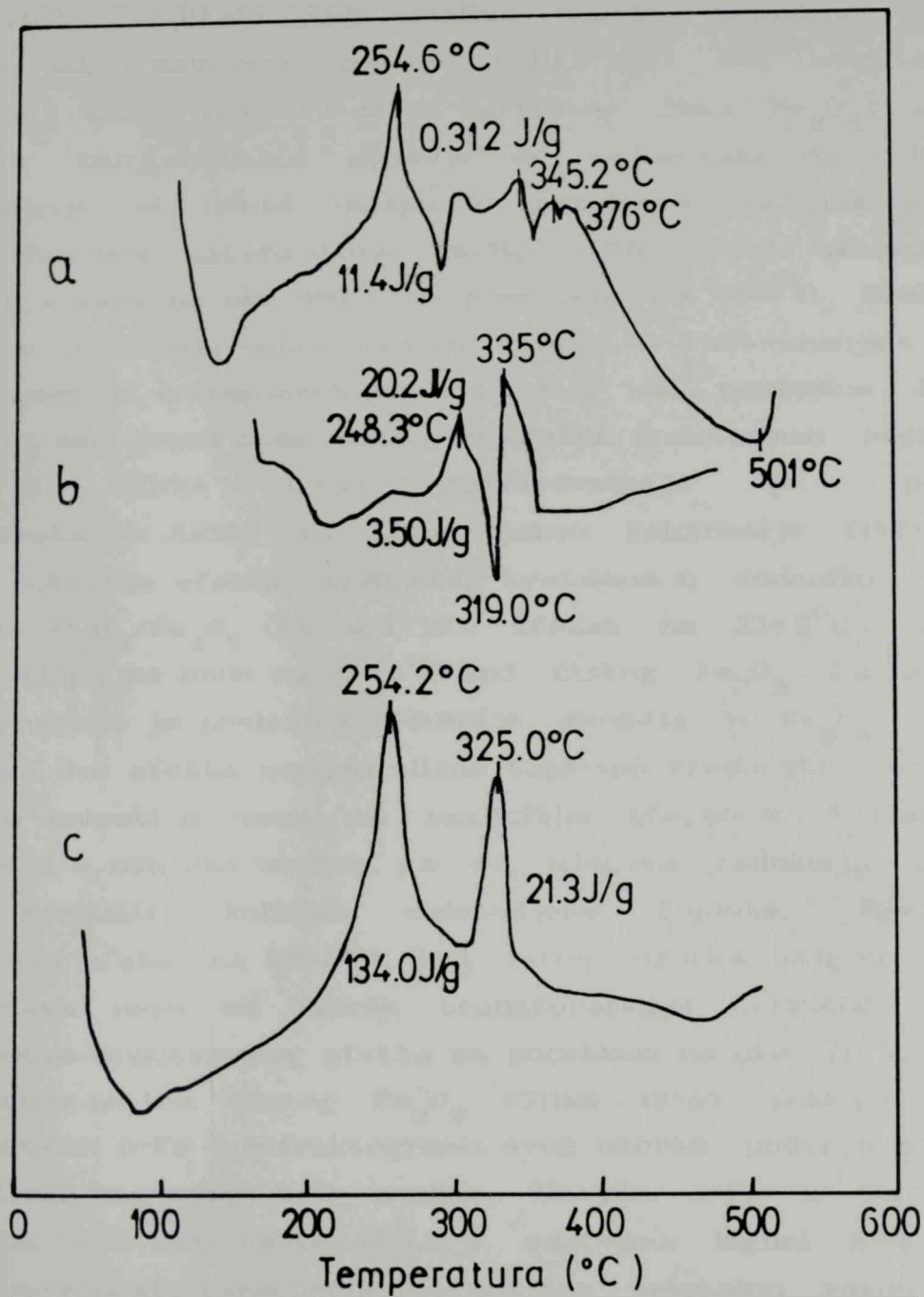
Slika 10 DSC krive promotorovanih uzorka na MgO kao nosaču



Slika 11 DSC krive nepromotorovanog uzorka na magnezijumoksidu i uzorka na zeolitu Y

su predstavljali ili komponente prisutne u pojedinim sistemima, ili njihove mešavine u masenim udelima identičnim onima u uzorcima. Pri njihovoj sintezi striktno su poštovani uslovi pripreme koji su primenjivani i pri sintezi uzoraka - katalizatora. Kao polazni materijali korišćene su iste soli metala kao i u slučaju uzoraka-katalizatora. Nakon sinteze svi modelni sistemi su kalcinirani na vazduhu na 450°C tokom 5 časova. S obzirom na uslove sinteze i kalcinacije, mogu se očekivati sledeći fazni sastavi pojedinih komponenata: Fe_2O_3 (91,160,161), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (161,163), CuO (164,165), Co_2O_3 (91), kao i smeše Fe_2O_3 sa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO , Co_2O_3 i K_2O alternativno, masenih udela $\text{Fe}/\text{P}=10$ ($\text{P}=\text{Al},\text{Cu},\text{Co},\text{K}$ alternativno). DSC krive ovih modelnih sistema dobivenih termijskim tretmanom u vodoniku prikazane su na Slikama 12-15. Krive nisu date u proporciji sa veličinama toplotnih efekata koji im odgovaraju, zbog velikih razlika između njih. Zbog toga pri poredjenju toplotnih efekata treba uzimati u obzir samo njihove brojčane vrednosti. Odabrani uzorci su, nakon završetka DSC analize i hladjenja u struji vodonika, podvrgnuti ispitivanjima metodom difrakcije X-zraka. Difraktogrami ovih uzoraka su dati na Slici 16. Ovakav eksperimentalan pristup pokazao se korisnim iz razloga veće sigurnosti pri tumačenju termijskih efekata nastalih tokom DSC analize.

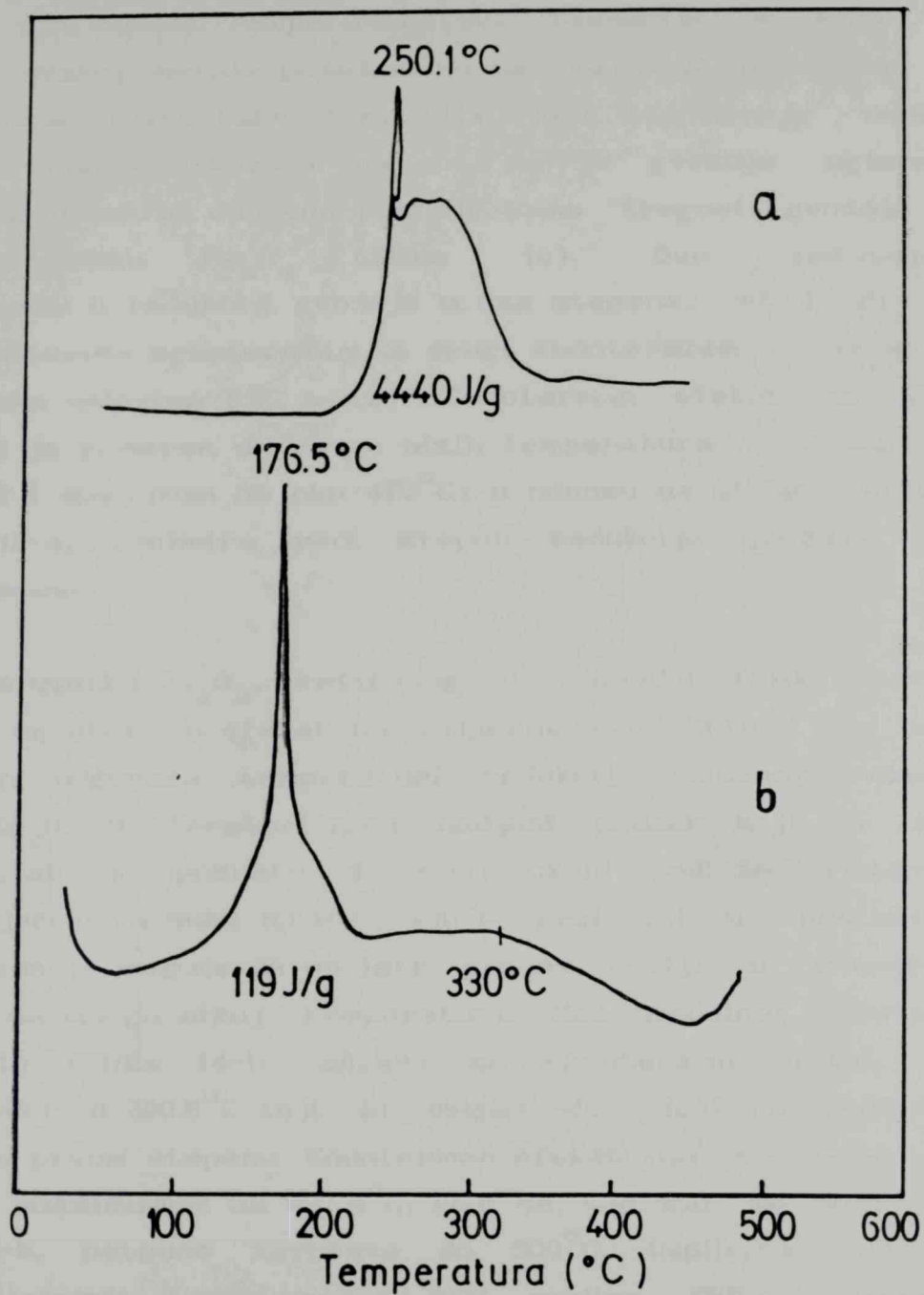
Slika 12 prikazuje DSC krive Fe_2O_3 (a), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) i smeše Fe_2O_3 i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ masenog udela $\text{Al}/\text{Fe}=1/10$ (c), za vreme termijskog tretmana u vodoniku. Efekat sa maksimumom na 254.6°C pri DSC ispitivanju oksida gvozdja (Slika 12-a) verovatno odgovara prvom stepenu njegove redukcije do Fe_3O_4 . Endoterman toplotni efekat sa početkom na oko 376°C i maksimumom na oko 501°C , mogao bi da odgovara drugoj fazi redukcije gvozdja do $\alpha\text{-Fe}$. Iz literature je poznato da se prvi stepen ove redukcije, do Fe_3O_4 , odvija brzo, a zatim do Fe^0 , sporo (95). U uslovima DSC analize koja je trajala samo oko 50 min, ova redukcija nije izvršena do kraja. Ovo su



Slika 12 DSC krive sastavnih komponenata i modelnog sistema Fe-Al

potvrdili rezultati XRD analize uzorka izvadjenog iz DSC celije nakon završene analize (Slika 16). Ovi rezultati su pokazali da je najvećim delom prisutna faza Fe_3O_4 , a samo jednim manjim delom gvozdje se redukovalo do $\alpha\text{-Fe}$. Ovo zapažanje se dobro uklapa u rezultate dobijene pri TPR ispitivanjima katalizatora Fe/MgO (109), koji ukazuju na oštar efekat na oko 480°C sa prevojem na 412°C . Razlog za ovakvo ponašanje autori dovode u vezu sa rastvaranjem jednog dela gvozdja u magnezijumoksidu, što kao posledicu daje da se taj deo gvozdja ne može redukovati. Endoterman efekat na 319.0°C (Slika 12-b) najverovatnije je posledica dehidratacije AlOOH zaostalog nakon kalcinacije (162). Slika 12-c pokazuje efekte termijskog tretmana u vodoniku modelne smeše $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Al/Fe}=1/10$). Efekat na 254.2°C savršeno se poklapa sa onim na 254.6°C kod čistog Fe_2O_3 (Slika 12-a), i verovatno je posledica redukcije gvozdja u Fe_3O_4 . Podatak da ova dva efekta nemaju slične toplotne vrednosti verovatno treba dovesti u vezu sa razlicitim stepenom hidratičnosti gvozdja u ova dva uzorka, pa se njegova redukcija odigrava uz razlicitu količinu oslobodjene toplote. Egzoterman toplotni efekat na 325.0°C kod istog uzorka moguće je da odražava neku od faznih transformacija prisutnog Al_2O_3 . Odsustvo endotermnog efekta sa početkom na oko 376°C , kakav je prisutan kod čistog Fe_2O_3 (Slika 12-a), poklapa se sa odsustvom $\alpha\text{-Fe}$ u difraktogramu ovog uzorka podvrgnutog XRD ispitivanjima nakon DSC analize. Umesto $\alpha\text{-Fe}$ u uzorku se zapaža faza koja najverovatnije odgovara leguri AlFe , mada su d vrednosti karakteristične za ovu kristalnu ravan bliske onoj za $\alpha\text{-Fe}$ (166).

Na Slici 13 prikazane su DSC krive dobijene termijskim tretmanom u vodoniku za CuO (Slika 13-a) i smešu $\text{CuO/Fe}_2\text{O}_3$ (Slika 13-b). Veoma intenzivan egzoterman efekat sa maksimumom na 250.1°C (Slika 13-a) odgovara redukciji bakra verovatno do elementarnog stanja (91). Smeša Fe_2O_3 i CuO daje samo jedan termijski efekat pomeren ka nizim

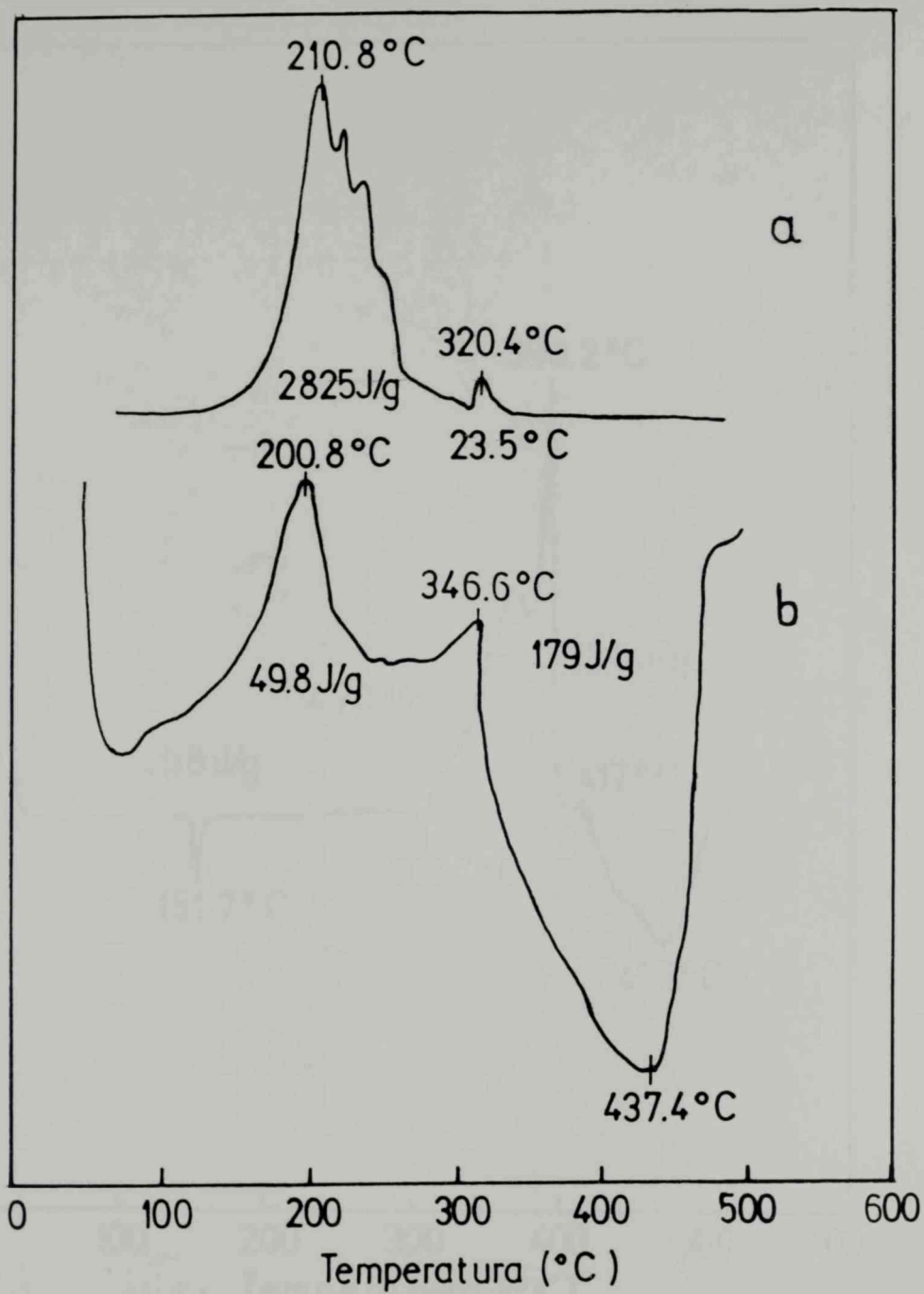


Slika 13 DSC krive sastavnih komponenata i modelnog sistema Cu-Fe

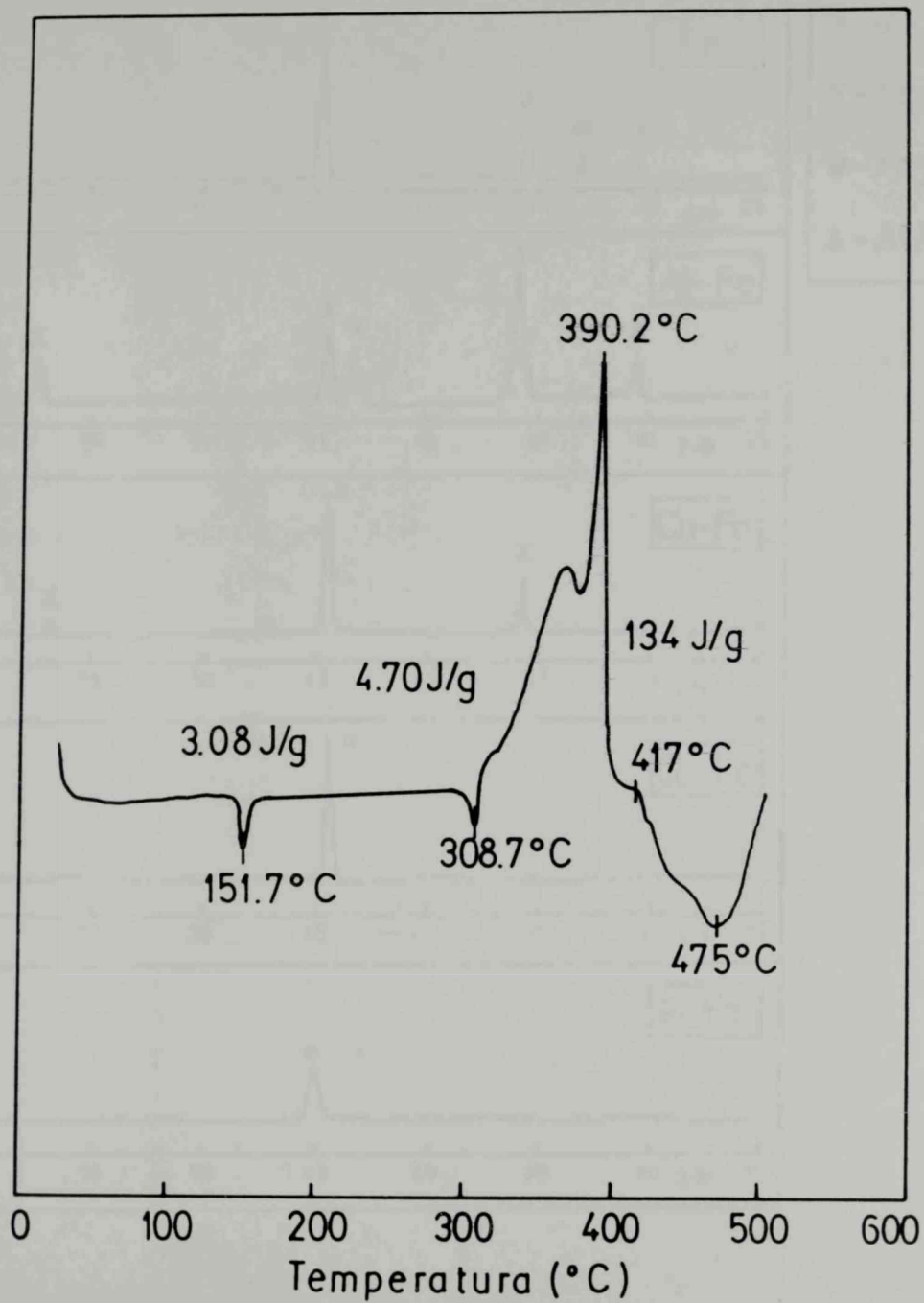
temperaturama (176.5°C) i verovatno odgovara zajedničkoj redukciji oba metala. Temperatura ove redukcije je niža od redukcije svakog metala pojedinačno te ovaj podatak govori o sinergetskom efektu bakra i gvozdja. XRD ispitivanja uzorka nakon DSC analize ukazuju na to da je gvozdje uglavnom redukovano do $\alpha\text{-Fe}$, odnosno postoje samo tragovi gvozdja u oksidnom obliku Fe_3O_4 (Slika 16). Ovo potvrđuje pretpostavku o redukciji gvozdja u dva stepena, od kojih se prvi karakteriše egzotermnim, a drugi endotermnim efektom u primenjenim uslovima DSC nalize. Endoterman efekat na Slici 13-b, koji je pomeren u pravcu nižih temperatura (početak na oko 330°C i maksimum na oko 470°C) u odnosu na sličan efekat na Slici 12-a, implicira veći stepen redukcije gvozdja što je i dokazano.

DSC kriva uzorka Co_2O_3 , tretiranog u vodoniku (Slika 14-a), pokazuje egzoterman efekat na temperaturi od 210.8°C i ovaj verovatno odgovara temperaturi redukcije mešanog oksida kobalta Co_2O_3 . U literaturi nisu nadjeni podaci koji bi ovo potvrdili, ali je poznato da ovaj oksid podleže redukciji zagrevanjem u vazduhu na oko 900°C prelazeći u nestabilan CoO . Sasvim je moguće da se isti proces odvija u atmosferi vodonika na mnogo nižoj temperaturi. Kod modelnog sistema $\text{Co/Fe}=1/10$ (Slika 14-b) zapaža se egzoterman efekat na temperaturi od 200.8°C koji bi mogao da odgovara redukciji gvozdja u prvom stepenu. Endoterman efekat sa početkom na 346.6°C i maksimumom na 437.4°C , koji se, kao što se vidi sa Slike 14-b, potpuno završava do 500°C , implicira potpunu redukciju gvozdja tokom procesa DSC analize. XRD ispitivanja ovog uzorka nakon DSC analize ovo su u potpunosti potvrdila (Slika 16).

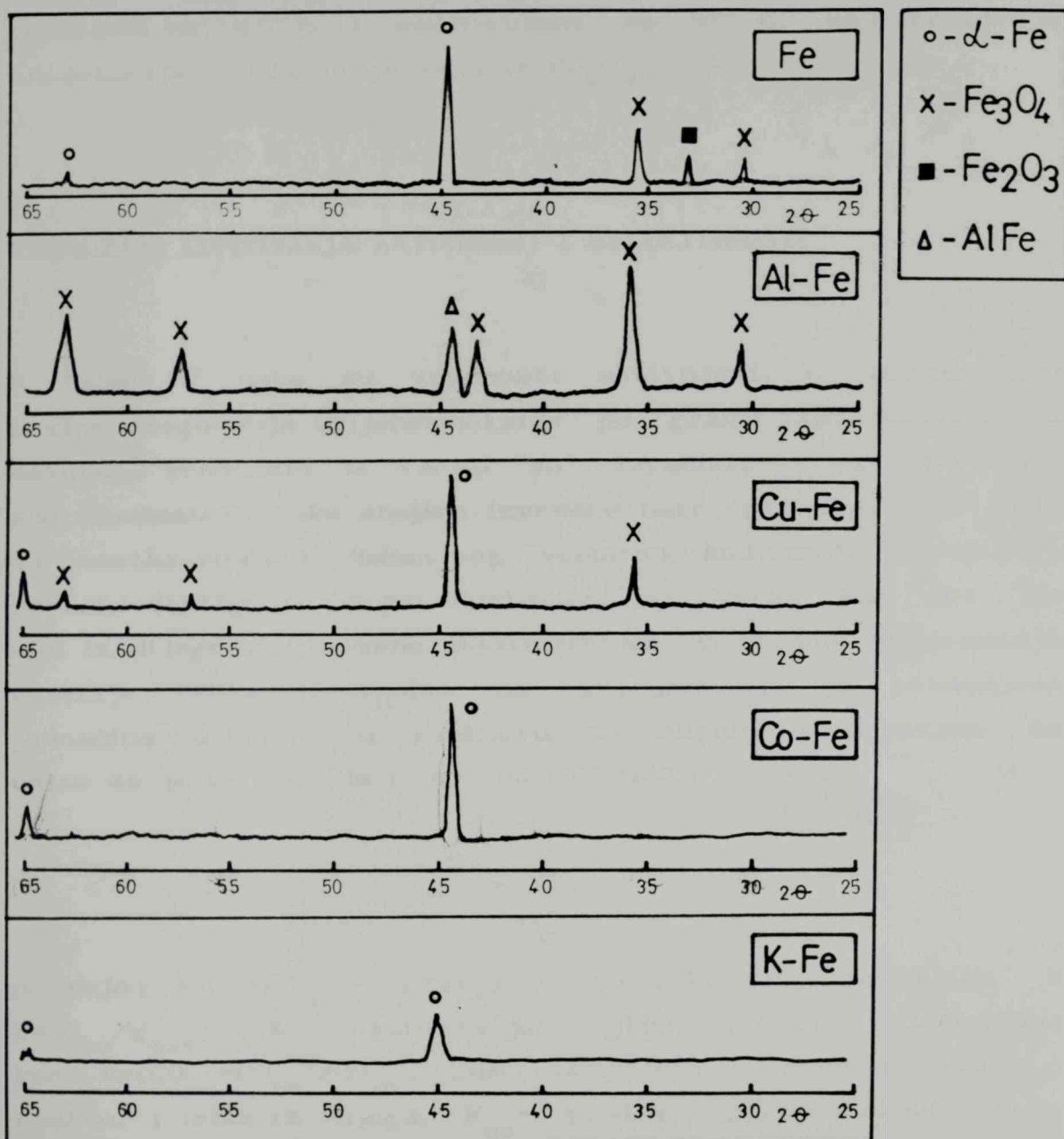
DSC kriva modelnog sistema K-Fe prikazana je na Slici 15. XRD ispitivanje uzorka nakon DSC analize ukazuje na kompletnu redukciju gvozdja do elementarnog stanja. Prema tome, egzoterman efekat sa maksimumom na 390.2°C verovatno



Slika 14 DSC krive sastavnih komponentata i modelnog sistema Co-Fe



Slika 15 DSC kriva modelnog sistema K-Fe



Slika 16 Kristalne faze uzoraka nakon izvršene DSC analize, određene metodom difrakcije X-zraka

predstavlja prvi stepen redukcije gvozdja, a endoterman sa početkom na 417°C i maksimumom na 475°C , najverovatnije predstavlja redukciju gvozdja iz Fe_3O_4 u Fe° .

REZULTATI ISPITIVANJA AKTIVNOSTI I SELEKTIVNOSTI

U Tabeli 7 date su vrednosti aktivnosti, definisane kao brzine reagovanja ugljenmonoksida po gramu katalizatora u sekundi. Vrednosti u tabeli su izračunate iz podataka gasnohromatografske analize izvršene nakon približno 500 min od početka reakcije. Nakon tog vremena kod svih ispitivanih uzoraka dostignuto je pseudostacionarno stanje, kao što se vidi iz dijagrama promene aktivnosti sa vremenom odigravanja reakcije (Slike 17 i 18). Za izračunavanje je primenjena jednačina za brzinu u reaktoru sa klipnim proticanjem uz uslov da je konverzija manja od 10% (138):

$$-R_{\text{CO}} = \frac{X \cdot F_{\text{CO}}}{m_{\text{C}}}$$

u kojoj su $-R_{\text{CO}}$ - brzina reagovanja ugljenmonoksida u $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{CAT}}\cdot\text{s}$, X - konverzija ugljenmonoksida, definisana kao $X = (\text{CO}_{\text{UL}} - \text{CO}_{\text{IZ}})/\text{CO}_{\text{UL}}$, gde subskripti označavaju ulaz u reaktor i izlaz iz njega, F_{CO} - protok ugljenmonoksida kroz katalitički sloj, $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{s}$, a m_{C} - masa katalizatora, g.

Kao što se vidi iz podataka o aktivnosti, dodatak aluminijuma i kalijuma značajno snižava aktivnost katalizatora koji kao nosač imaju magnezijumoksid. Ako kao standard za uporedjivanje primenimo nepromotorovani katalizator na magnezijumoksidu, onda se može reći da znatno nižu aktivnost pokazuju i katalizatori pripremljeni na zeolitu Y. Znatno viša aktivnost katalizatora bez nosača je

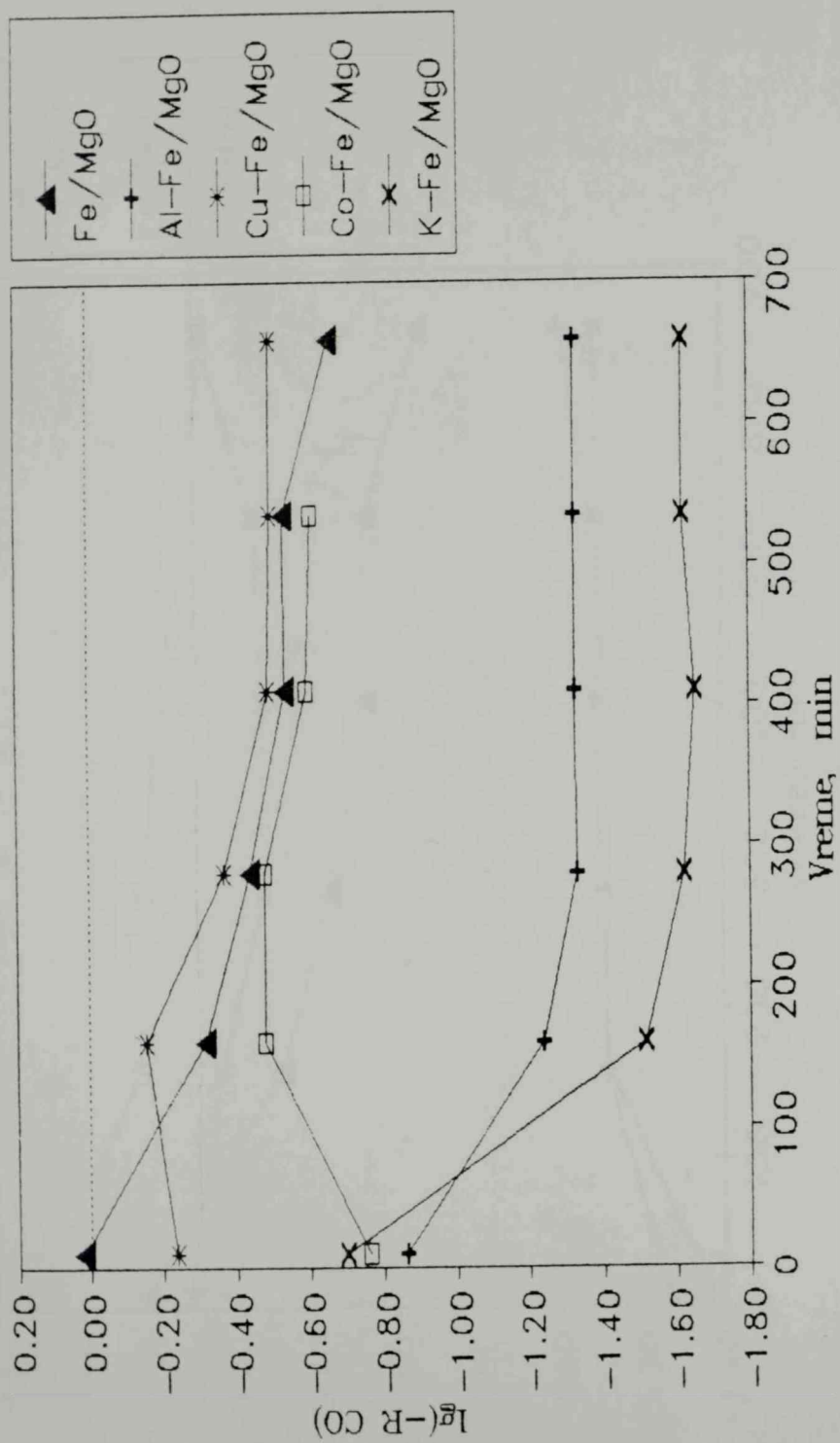
samo prividna ako se uzme u obzir 10-20 puta veća količina gvozdja u ovim uzorcima od onih pripremljenih na nosaču.

Tabela 7 Aktivnosti katalizatora, $R \cdot 10^3$ ($\mu\text{mol}_{\text{CO}} / \text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s}$),
odredjene u stacionarnom stanju

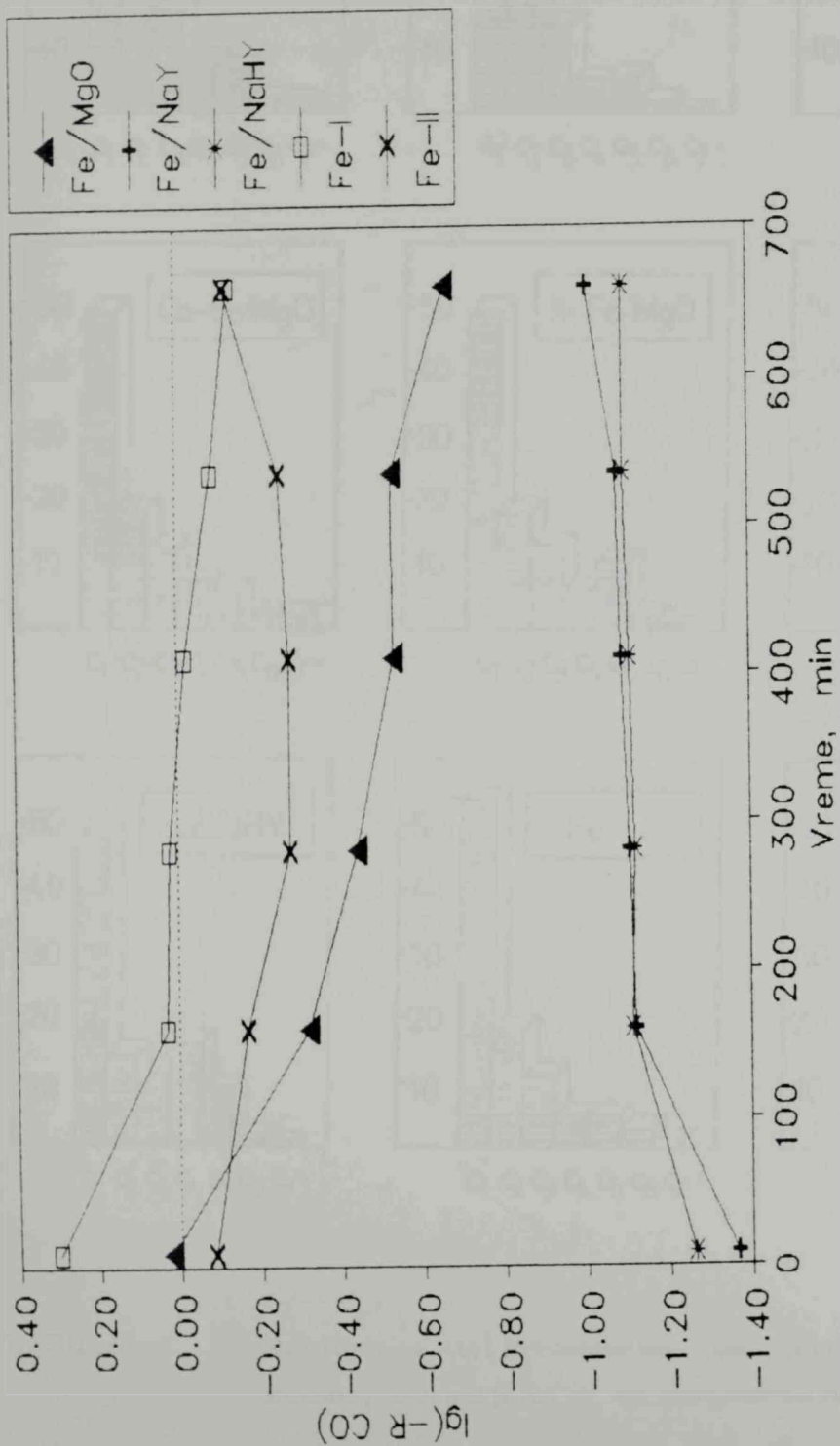
Fe/MgO	294
Al-Fe/MgO	46
Cu-Fe/MgO	322
Co-Fe/MgO	249
K-Fe/MgO	24
Fe/NaY	81
Fe/NaHY	83
Fe-I	877
Fe-II	536

U Tabeli 8 date su raspodele ugljovodoničnih produkata po broju ugljenikovih atoma, za sve uzorke, izražene u masenim procentima, a isti rezultati su prikazani i grafički na Slici 19. Navedeni podaci se takodje odnose na vreme nakon uspostavljanja stacionarnog stanja. Ako za osnovni kriterijum kvaliteta katalizatora usvojimo selektivnost na produkte različite od metana, tada se vidi da je katalizator na magnezijumoksidu bez promotora najbolji u čitavoj seriji. Istu, čak nešto bolju selektivnost u odnosu na ugljovodonike različite od metana pokazuje i katalizator pripremljen na zeolitu NaY.

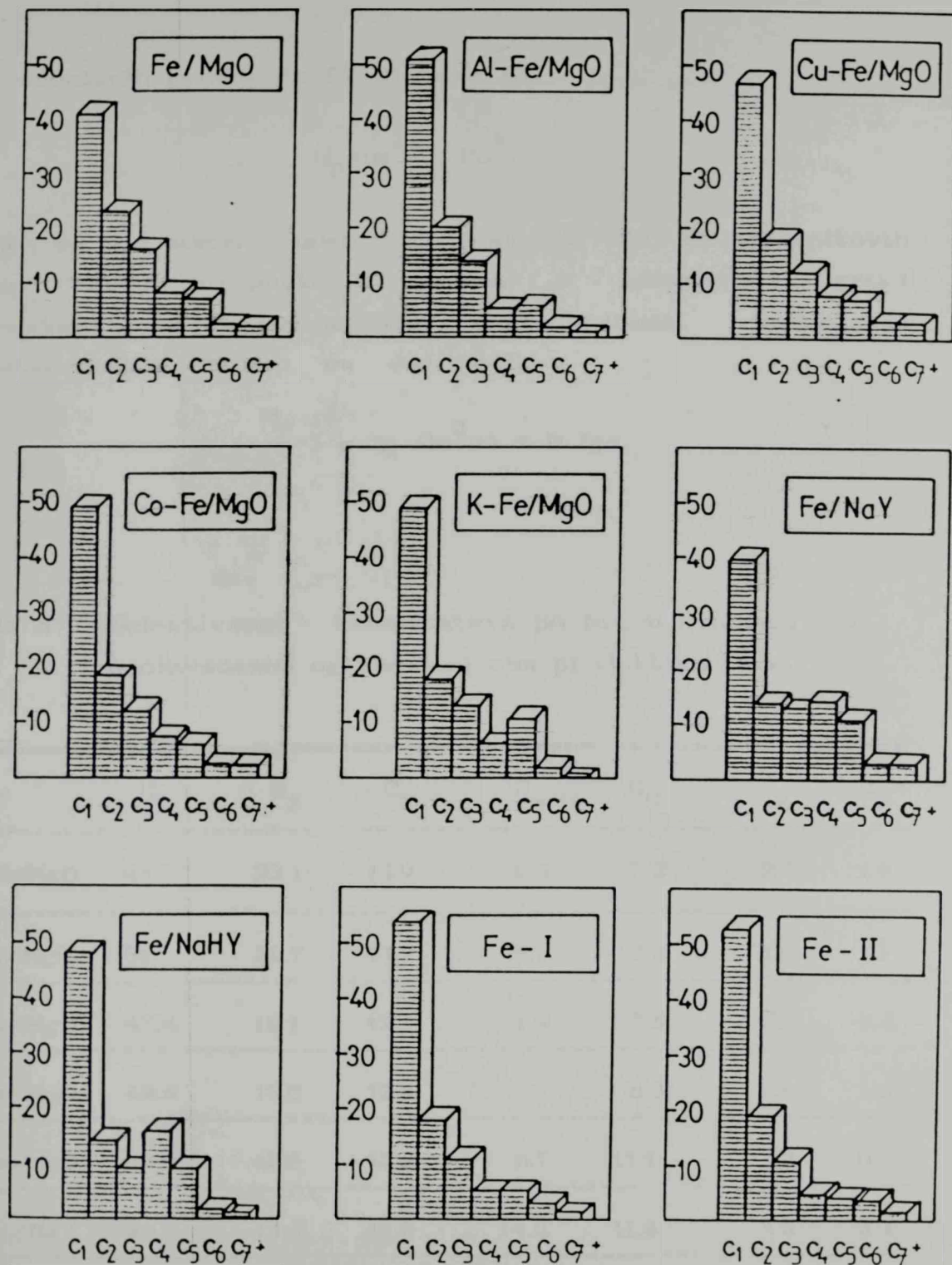
Ako se Schulz-Flory-jeva jednačina za raspodelu



Slika 17 Promena aktivnosti katalizatora na MgO kao nosaču sa vremenom odigravanja FT reakcije



Slika 18 Promena aktivnosti katalizatora na zeolitnom nosaču i katalizatora bez nosača sa vremenom odigravanja FT reakcije



Slika 19

Raspodela ugljovodonika po broju ugljenikovih atoma, određena u stacionarnom stanju

ugljovodoničnih produkata FT sinteze (3)

$$M_p = \ln^2 \alpha \cdot P \alpha^P,$$

u kojoj su M_p - maseni udeo ugljovodonika sa P ugljenikovih atoma, P -broj ugljenikovih atoma u određenoj grupi ugljovodonika, a α -verovatnoća rasta lanca, linearizuje logaritmovanjem, dolazi se do oblika

$$\lg \left(\frac{M_p}{P} \right) = \lg (\ln^2 \alpha) + P \lg \alpha.$$

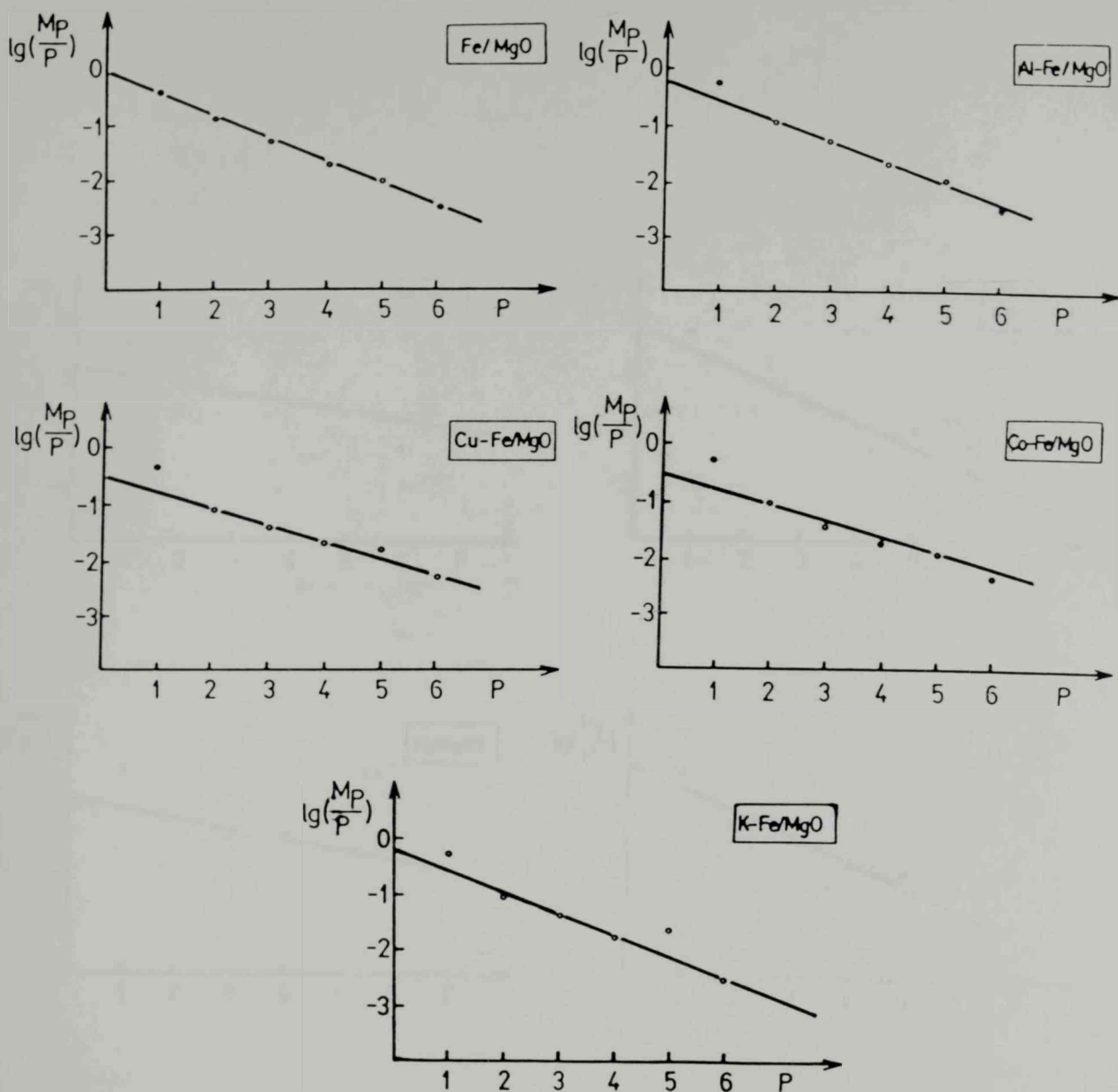
Tabela 8 Selektivnost katalizatora po broju C-atoma u proizvedenim ugljovodoničnim produktima, mas %

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇ ⁺
Fe/MgO	41.3	23.1	15.9	8.3	7.2	2.3	1.9
Al-Fe/MgO	51.1	20.7	13.9	5.5	5.8	1.9	1.1
Cu-Fe/MgO	47.4	18.1	12.1	7.9	7.6	3.4	3.4
Co-Fe/MgO	49.6	18.5	12.4	7.7	6.3	2.8	2.6
K-Fe/MgO	48.9	17.8	13.3	6.7	11.1	2.2	0
Fe/NaY	40.5	14.0	13.2	14.0	11.6	3.3	3.3
Fe/NaHY	48.6	14.4	9.0	16.2	9.0	1.8	0.9
Fe-I	54.0	18.7	11.1	5.4	5.4	3.3	2.1
Fe-II	53.2	19.1	11.3	5.3	4.8	3.9	2.4

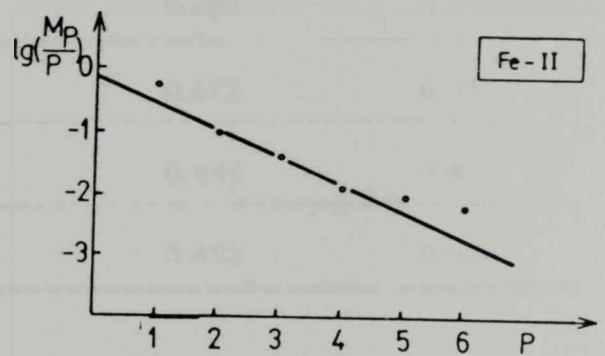
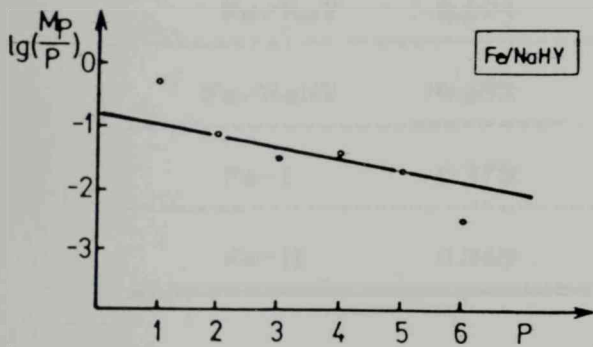
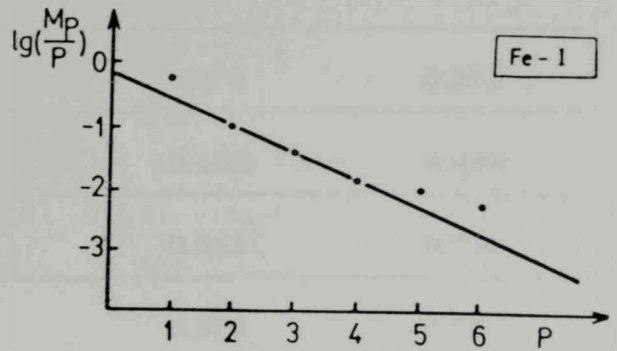
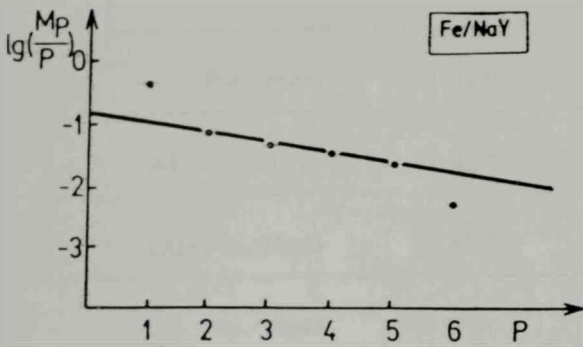
Iz ovako prikazane jednačine moguće je na osnovu podataka o raspodeli produkata (Tabela 8) za svaki katalizator izračunati verovatnoću rasta lanca. Ova vrednost definiše maksimalnu količinu pojedinih ugljovodoničnih produkata (u odnosu na broj C-atoma) koja se može postići tokom FT sinteze za katalizator koji se ponaša u skladu sa S-F raspodelom. Ovde treba napomenuti da su praćenja selektivnosti katalizatora u industrijskim uslovima dokazala da se najveći broj klasičnih katalizatora ponaša tačno u skladu sa ovim zakonom raspodele produkata (3,18). Znači, poredjenjem eksperimentalno određene selektivnosti za pojedini katalizator sa onom koju bi isti trebalo da ima za izračunatu verovatnoću rasta lanca, α , može se suditi o ponašanju katalizatora.

Na Slikama 20 i 21 prikazani su dijagrami dobijeni predstavljanjem funkcionalne zavisnosti $\lg(M_p/P) - P$. Pravolinijska zavisnost u ovim dijagramima određena je matematičkom funkcijom koja je dobijena linearizacijom S-F jednačine. Verovatnoća rasta lanca može se odrediti bilo iz nagiba prave, bilo iz njenog odsečka na ordinatnoj osi. Saglasnost vrednosti za α određenih na ova dva načina još jedan je pokazatelj stepena pokoravanja nekog katalizatora pomenutom zakonu (167). Kao što se vidi iz dijagrama na Slikama 20 i 21, pri povlačenju pravih svesno se zanemaruje tačka koja ne leži na pravcu većine tačaka. Ovo odstupanje od matematičke funkcije, često se koristi u literaturi i objašnjava se delimičnim pokoravanjem Schulz-Flory-jevoj raspodeli za samo neke od produkata (3,166,168). U Tabeli 9 prikazane su vrednosti za verovatnoće rasta lanca izračunate iz nagiba i odsečaka pravih linija za ispitivane uzorke.

U Prilogu rada dat je primer proračuna ovih verovatnoća za slučaj distribucije produkata nepromotorovanog katalizatora Fe/MgO. Kao što se vidi iz primera, uzeti su u obračun samo ugljovodonici do 6 C-atoma maksimalno, jer se u masi



Slika 20 Schulz-Flory-jevi dijagrami raspodele produkata za različite katalizatore



Slika 21 Schulz-Flory-jevi dijagrami raspodele produkata za različite katalizatore

Tabela 9 Verovatnoća rasta lanca, α

	α (iz nagiba)	α (iz odsečka)	α srednje
Fe/MgO	0.379	0.372	0.376
Al-Fe/MgO	0.426	0.452	0.439
Cu-Fe/MgO	0.498	0.562	0.530
Co-Fe/MgO	0.518	0.570	0.544
K-Fe/MgO	0.418	0.452	0.435
Fe/NaY	0.694	0.687	0.691
Fe/NaHY	0.652	0.672	0.662
Fe-I	0.373	0.448	0.411
Fe-II	0.365	0.423	0.394

produkata C_7+ ne zna tačan broj C-atoma. Sa ovako izračunatim vrednostima verovatnoća rasta lanca, zamenom u Schulz-Flory-jevu jednačinu, dobijaju se idealni težinski udeli produkata u slučaju kada bi se katalizator strogo ponašao po datoj zakonitosti. Ovde se mora napomenuti da je i ovaj proračun korigovan za udeo onih ugljovodonika sa više od 6 C-atoma. To je učinjeno na taj način što je zbir masenih % ugljovodonika od C_1-C_6 , (koji je uvek manji od 100% za onoliko koliko iznosi vrednost masenih % C_7+), uziman za 100%. Na ovaj način je Schulz-Flory-jeva jednačina nešto modifikovana, ali takva verovatno više odgovara rezultatima laboratorijskih ispitivanja u primenjenim uslovima. Ovako dobijeni težinski udeli za sve ispitivane

uzorke prikazani su u Tabeli 10, pa se poredjenjem ovih, sa težinskim udelima datim u Tabeli 8, može suditi o selektivnosti katalizatora u odnosu na selektivnost predviđenu S-F raspodelom.

Tabela 10 Teorijski maseni % ugljovodoničnih jedinjenja prema broju ugljenikovih atoma izračunati iz S-F jednačine za karakteristične vrednosti α^* , korigovane za masene % jedinjenja sa C_7^+

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Fe/MgO	39.5	29.7	16.7	8.4	3.9	1.8
Al-Fe/MgO	32.5	28.5	18.8	11.0	6.0	3.2
Cu-Fe/MgO	24.1	25.6	20.3	14.4	9.5	6.1
Co-Fe/MgO	23.0	25.0	20.4	14.8	10.1	6.6
K-Fe/MgO	32.9	28.6	18.7	10.8	5.9	3.1
Fe/NaY	13.9	19.1	19.8	18.3	15.8	13.1
Fe/NaHY	15.3	20.3	20.2	17.8	14.7	11.7
Fe-I	35.5	29.2	18.0	9.8	5.1	2.5
Fe-II	37.4	29.4	17.4	9.1	4.5	2.1

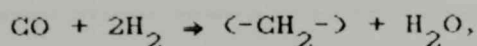
* za α su uzete srednje vrednosti veličina odredjenje nagibom i odsečkom pravih u S-F dijagramima

Najregularnija raspodela produkata, u smislu pokoravanja S-F zakonu, karakteriše katalizator Fe/MgO, što ukazuje da se u

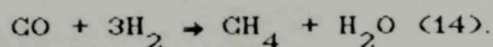
ovim ispitivanjima on može smatrati standardnim (referentnim). Stvaranje metana, u najvećoj meri favorizuju katalizator Co-Fe/MgO i oba katalizatora na zeolitu Y, koji zbog toga ostale produkte daju u smanjenim iznosima. Ni jedan od analiziranih sistema ne omogućava stvaranje C₂-C₄ frakcija u količinama jednakim ili većim od onih koje predviđa S-F raspodela za standardne katalizatore. Što se tiče frakcija sa 5 i više C-atoma (benzinska frakcija), jedino katalizator promotorovan kalijumom favorizuje stvaranje ovih ugljovodonika. Najmanje se međusobno razlikuju katalizatori Fe-I i Fe-II, što je i logično s obzirom na najmanji broj parametara koji bi na to mogli uticati (sama aktivna supstanca, bez nosača, promotora i međusobnih interakcija).

Ovde je možda potrebno istaci da klasifikaciju katalizatora na standardne (pokoravaju se S-F zakonu) i nestandardne (raspodelom svojih produkata odstupaju od S-F zakona) ne treba poistovećivati sa "dobrim" i "lošim" katalizatorom u smislu njihove selektivnosti. Selektivnost je osobina koja je veoma specifična za svaki katalizator i često je vezana za samo određeni produkt. Naročito je to izraženo kod katalizatora za FT kod kojih su značajni udeli olefina, parafina i izomernih ugljovodonika u određenoj frakciji proizvoda, na šta se S-F zakon ne odnosi.

Sva dosadašnja razmatranja rezultata u odnosu na selektivnost obuhvatila su samo ugljovodonična jedinjenja u produktima. Na žalost, ugljovodonici nisu jedini produkti FT sinteze, već se kao normalan rezultat reakcije javljaju takodje voda i ugljendioksid. Voda se može javljati ili kao nusprodukt pri dobivanju viših ugljovodonika



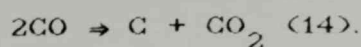
ili pri dobivanju metana



Ugljendioksid je ili rezultat reakcije vodenog gasa



ili rezultat Boudouard-ove reakcije



U uslovima gasnohromatografske analize primenjene u ovom radu vodu nije bilo moguće odredjivati, ali je zato ugljendioksid sa uspehom razdvajan od ugljovodoničnih jedinjenja i kvantitativno odredjivan. Tabela 11 prikazuje maseni procenat ugljendioksida u ukupno odredjenim produktima FT sinteze, procenat olefina u C_2 - C_3 frakciji, ukupni procenat olefina u ugljovodonicima, kao i procenat svih izomernih produkata u odgovarajucim ugljovodoničnim

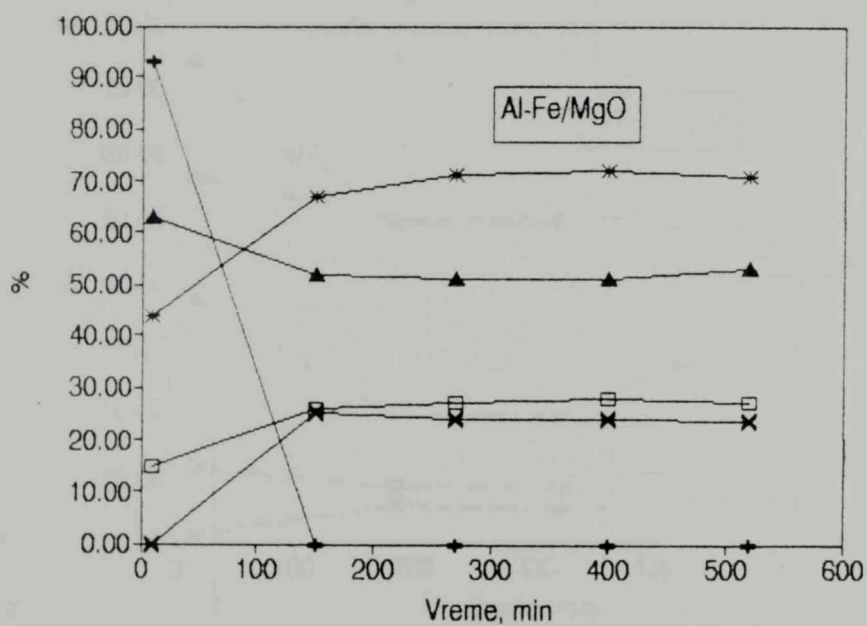
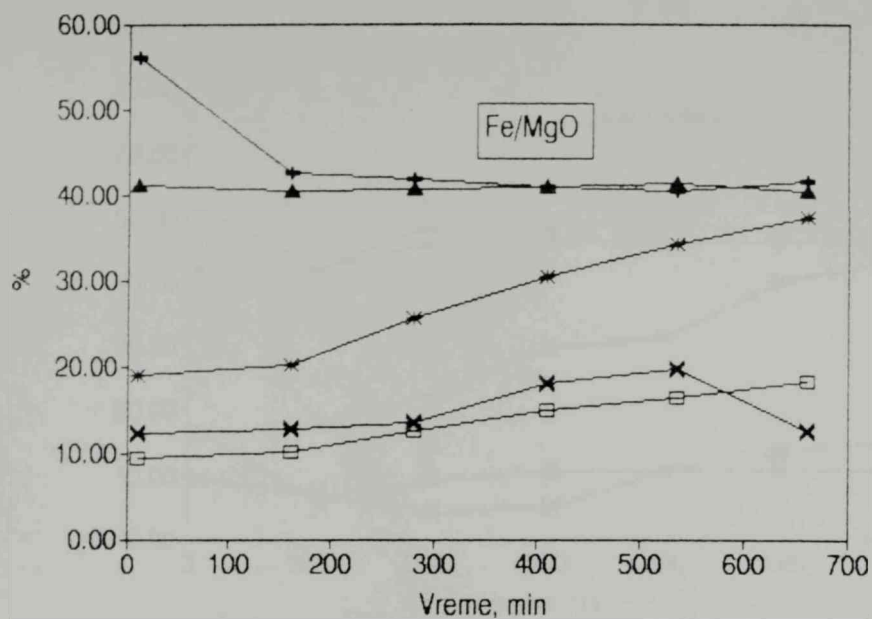
Tabela 11 Selektivnost katalizatora na CO_2 , olefine i izomerne ugljovodonike

	$\text{CO}_2/\Sigma\text{PRO}$	$\text{H}=\text{C}_{2,3}/\text{HC}_{2,3}$	$\text{H}=\text{C}/\Sigma\text{HC}$	$\text{i-HC}/\text{HC}_{4,5,6}$
Fe/MgO	40.4	34.0	18.3	19.5
Al-Fe/MgO	0	73.1	27.3	25.9
Cu-Fe/MgO	45.5	29.3	13.3	10.3
Co-Fe/MgO	40.2	29.5	11.7	5.6
K-Fe/MgO	0	71.4	26.7	50.0
Fe/NaY	0	81.8	28.1	42.9
Fe/NaHY	0	65.4	15.3	86.7
Fe-I	57.2	55.3	19.5	16.4
Fe-II	53.5	55.0	20.5	17.2

jedinjenjima. Podaci su obračunati u trenutku dostizanja stacionarnog stanja, odnosno nakon približno 500 min od početka FT reakcije.

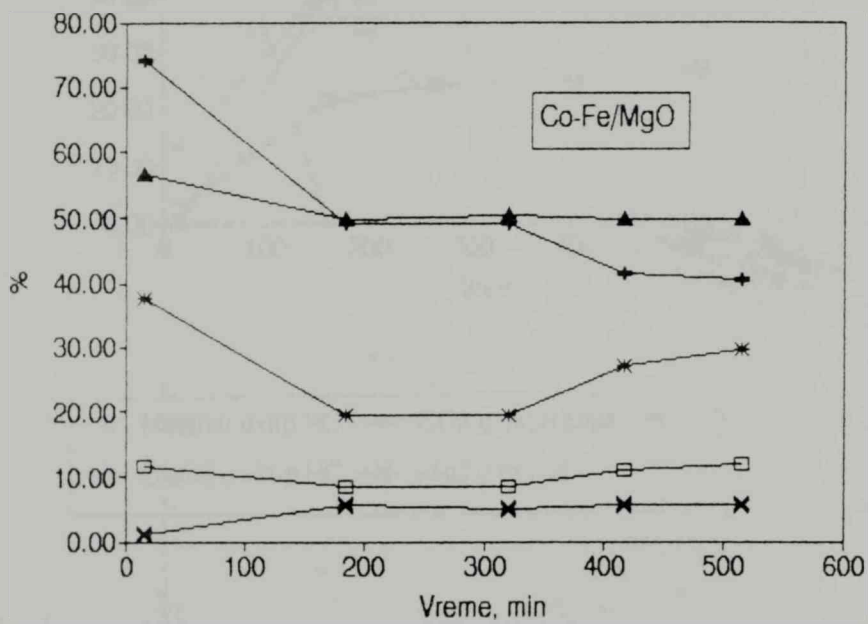
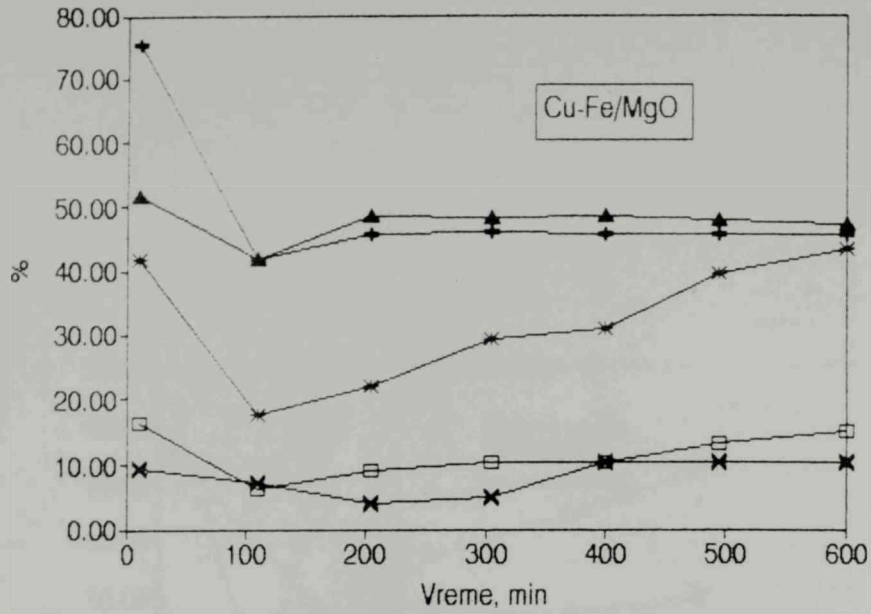
Od katalizatora sintetisanih na magnezijumoksidu kao nosaču, najbolje osobine u odnosu na selektivnost pokazuju uzorci promotorovani aluminijumom i kalijumom. Pre svega se ovo zapažanje odnosi na činjenicu da ovi uzorci uopšte ne proizvode ugljendioksid koji je bez sumnje nekoristan balast pri FT sintezi. Isti uzorci pokazuju i naglašenu selektivnost ka olefinima u C_2 - C_3 frakciji, koji su trenutno verovatno najbolje ekonomski valorizovani od svih produkata FT sinteze (13). Odlična selektivnost, kako u odnosu na ugljendioksid, tako i u odnosu na olefine, zapaža se i kod uzoraka katalizatora sintetisanih sa Y zeolitom kao nosačem. Kod ovih poslednjih je značajan i sadržaj izomernih produkata u frakciji C_4 - C_6 . Ovi su takodje vredni produkti kako petrohemijske, tako i industrije proizvodnje sintetskih goriva, zahvaljujući njihovom visokom energetsom sadržaju (169).

U cilju sagledavanja mehanizma reakcije u pojedinim katalizatorima, na Slikama 22-26 date su promene selektivnosti, za ispitivane uzorke, sa vremenom odigravanja reakcije. Kao osnovni parametri selektivnosti izabrani su oni isti koji su prikazani u Tabeli 10, a njima je pridodata i promena sadržaja metana sa vremenom odigravanja FT reakcije.



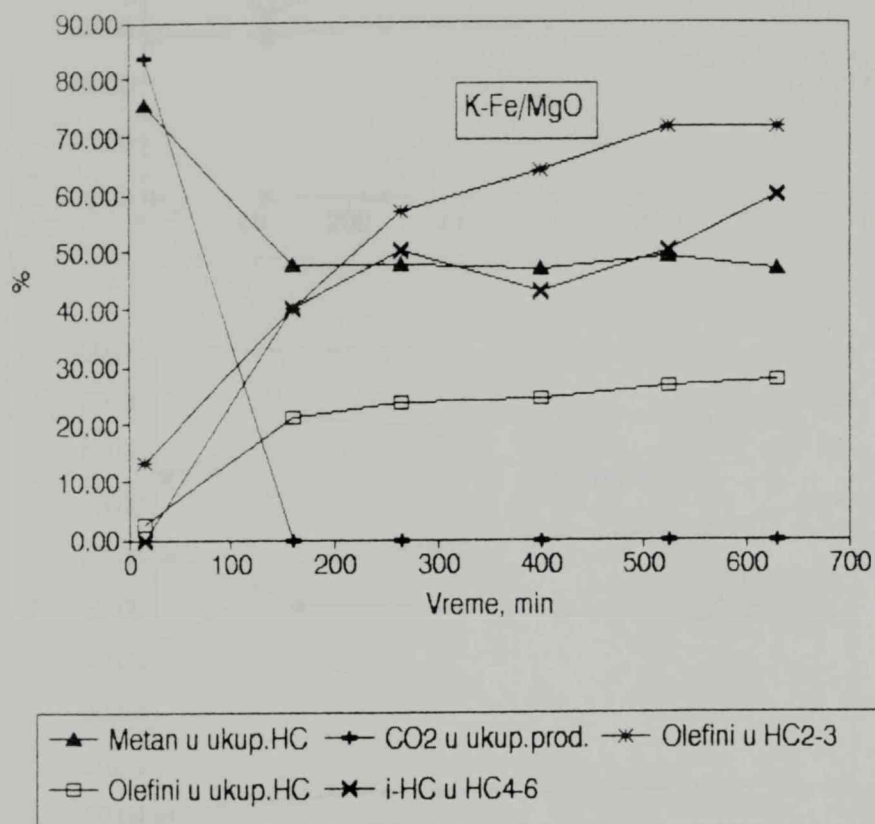
▲ Metan u ukup.HC + CO2 u ukup.prod. * Olefini u HC2-3
 ◻ Olefini u ukup.HC x i-HC u HC4-6

Slika 22 Promena selektivnosti katalizatora Fe/MgO i Al-Fe/MgO sa vremenom odigravanja FT reakcije

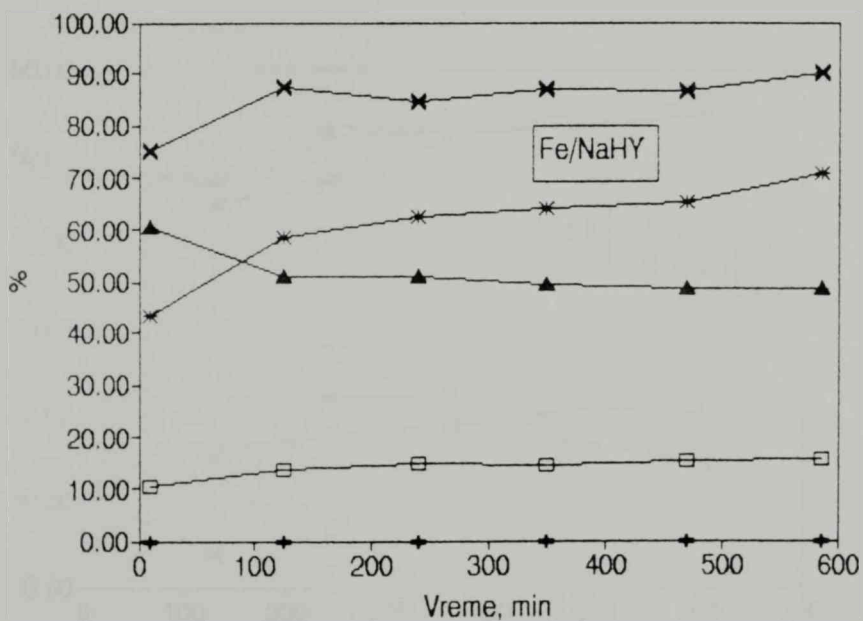
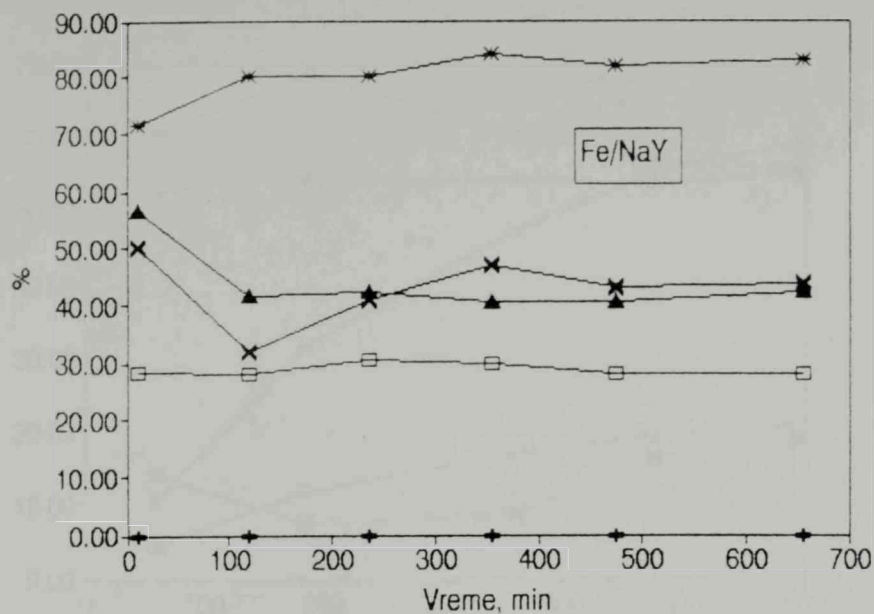


▲ Metan u ukup.HC ◆ CO₂ u ukup.prod. * Olefini u HC₂₋₃
 □ olefini u ukup.HC × i-HC u HC₄₋₆

Slika 23 Promena selektivnosti katalizatora Cu-Fe/MgO i Co-Fe/MgO sa vremenom odigravanja FT reakcije

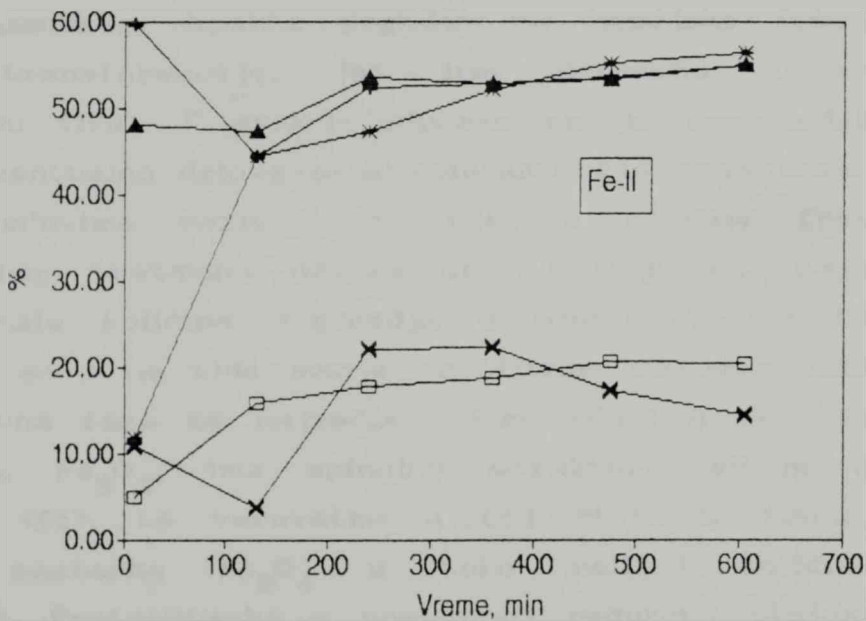
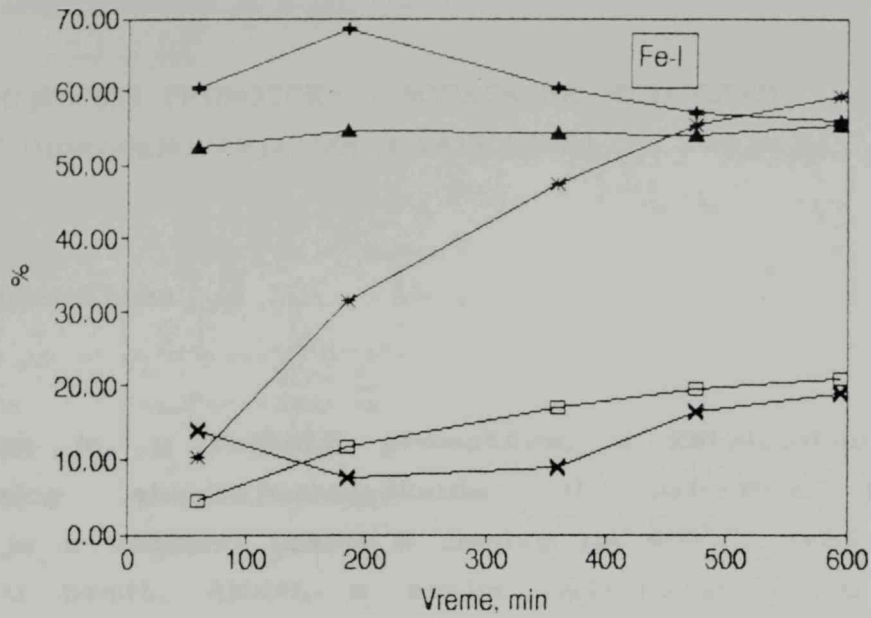


Slika 24 Promena selektivnosti katalizatora K-Fe/MgO sa vremenom odlgravanja FT reakcije



▲ Metan u ukup.HC ♦ CO2 u ukup.prod. * Olefini u HC2-3
 □ Olefini u ukup.HC × i-HC u HC4-6

Slika 25 Promena selektivnosti katalizatora Fe/NaY i Fe/NaHY sa vremenom odigravanja FT reakcije



▲ Metan u ukup.HC ◆ CO₂ u ukup.prod. * Olefini u HC2-3
 □ Olefini u ukup.HC ✕ i-HC u HC4-6

Slika 26 Promena selektivnosti katalizatora Fe-I i Fe-II sa vremenom odigravanja FT reakcije

UTICAJ POJEDINIH PROMOTORA I NOSAČA NA MEHANIZAM REAKCIJE HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA

Uticaj aluminijuma

Aluminijum je, u funkciji promotora, u katalizator unesen kao talog aluminijumhidroksida. U uslovima maknadne kalcinacije u vazduhu tokom 5 časova na 450°C , ovaj je prvo prešao u bemit, AlOOH , a zatim najverovatnije u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (162,163). Ovaj oblik aluminijumtrioksida je sa termodinamičkog aspekta pogodan za hemijske interakcije i fazne transformacije, jer ima defektnu kubno-spinelnu strukturu (170). U svakom slučaju on je nereduktibilan, te svako eventualno delovanje aluminijuma kao promotora treba u datim uslovima vezivati za njegovu oksidnu fazu. Nakon redukcionog tretmana uzorka sa aluminijumom, zapažaju se veoma male količine α -gvozdja u njemu (Tabela 5), toliko male da se i ne vide manje osetljivom metodom XRD (Tabela 2). Aktivna faza se najvećim delom nalazi u fazi magnetita. Magnetit, Fe_3O_4 , ima spinelnu strukturu sličnu strukturi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (91), te verovatno u toj činjenici treba tražiti razlog nastanka Fe_3O_4 u tako velikoj količini tokom redukcije. Pretpostavka o postupnoj redukciji oksida gvozdja koja se odvija različitim brzinama (95), potpuno se uklapa u ovu situaciju: topotaktičkom reakcijom $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se prevodi u Fe_3O_4 , ali je dalja redukcija do $\alpha\text{-Fe}$ otežana. U svim drugim slučajevima sa i bez promotora, ova redukcija se razlikuje utoliko što polazi od $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i kao međufazu ima mešani oksid $(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}$, iz koga faza α -gvozdja verovatno nastaje lakše (36).

Drugi eventualan način inhibitorujućeg delovanja aluminijuma na reduktibilnost gvozdja je da se stvara tanak sloj Al_2O_3 koji ne dozvoljava redukciju gvozdja. U literaturi je slična pojava zabeležena kao "skin effect", ali se odnosi na prepokrivanje već redukovanih čestica gvozdja skramom Al_2O_3 , koja ovde ima pozitivnu ulogu sprečavanja njegove koalescencije (26). Isti autori zapažaju i prisustvo faze FeAl_2O_4 , kao i odvojene faze Al_2O_3 na površini gvozdja. Količine promotora primenjene u našem slučaju onemogućavaju dokazivanje ovakvih faza primenjenim metodama, ali bi upravo postojanje Al_2O_3 na površini gvozdja moglo otežati njegovu redukciju. Ovakvu pretpostavku potvrđuju i rezultati DSC analize (Slika 12) modelnog sistema Al-Fe, koji ukazuju samo na prvi stepen redukcije oksida gvozdja do Fe_3O_4 . Odsustvo bilo kakvog drugog toplotnog efekta u saglasnosti je sa prethodnim zaključkom, a XRD analizom uzorka nakon DSC analize ovo je i potvrđeno (Slika 16). U prilog modelu "pokrivača" govore i rezultati ispitivanja mikrosondom koji su pokazali ravnomernu raspodelu aluminijuma po celoj liniji (površini) uzorka (Slika 4). Znatno pad specifične površine kod ovog u odnosu na referentni uzorak (Tabela 6), takodje se uklapa u ovakav model delovanja aluminijuma.

Bez obzira na činjenicu da je gvozdja u redukovanom obliku u katalizatoru Al-Fe/MgO veoma malo, ovaj pokazuje izvesnu aktivnost. Aktivnost mu je znatno niža od aktivnosti nepromotorovanog uzorka, ali ipak ne i najniža u seriji katalizatora na magnezijumoksidu (Tabela 7 i Slika 17). Ovo se uklapa u ranije rezultate ispitivanja aktivnosti istog katalizatora pri uslovima visokog pritiska (37), u kojima je katalizator Al-Fe/MgO imao znatno nižu aktivnost od uzoraka promotorovanog molibdenom i kontrolnog uzorka bez promotora.

Iz aspekta S-F raspodele produkata ovaj katalizator se ne bi mogao svrstati u standardne, tj. one koji se pokoravaju ovom zakonu (Tabele 8 i 10). Medjutim, pažljivija analiza ukazace

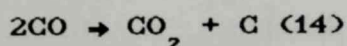
na to da je ovakvo ponašanje uslovljeno prvenstveno izrazitim favorizovanjem reakcije metanacije, dok ostali proizvodi ne odstupaju tako drastično od količina predvidjenih S-F zakonom. U prilog ovome govori i položaj tačaka za frakcije C_1-C_6 u S-F dijagramu (Slika 20), od kojih jedino ona koja odgovara frakciji C_1 pokazuje odstupanje.

Posmatranjem selektivnosti u stacionarnom stanju može se dati pozitivna ocena o ovom katalizatoru. To se pre svega odnosi na činjenicu da u proizvodima nema ugljendioksida, a takodje i na podatak da čak oko 73% od frakcije sa 2 i 3 C-atoma čine olefini (Tabela 11). Podatak da oko 27% od svih identifikovanih ugljovodonika čine olefini, takodje ukazuje na dobru selektivnost ovog katalizatora.

Promena selektivnosti katalizatora Al-Fe/MgO sa vremenom odigravanja FT reakcije (Slika 22) ukazuje na promenu u mehanizmu reakcije tokom prvih 2 sata. Ovoj zaključak proizilazi iz činjenice da nakon početnog merenja aktivnosti, kada je katalizator reakciju skoro u potpunosti usmeravao u pravcu dobijanja ugljendioksida, sadržaj ovoga pada na nulu. Istovremeno dolazi do malog pada količine metana i znatnog porasta ostalih frakcija. Razlog za ovakvo ponašanje mogao bi biti ili u odvijanju reakcije vodenog gasa



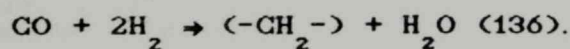
ili Boudouard-ove reakcije



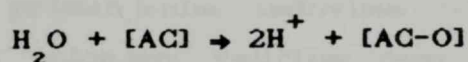
u početnoj fazi FT sinteze.

Poznato je da su oksidi gvozdja odlični katalizatori za reakciju vodenog gasa. Njihov afinitet prema ovoj reakciji upravo je proporcionalan stepenu oksidacionog stanja gvozdja

u odgovarajućem oksidu (136). Reakcija vodenog gasa bazira na nedisocijativnoj adsorpciji ugljenmonoksida, koji uzima atom kiseonika iz oksida gvozdja i gradi ugljendioksid. Aktivni centar, koji je na ovaj način osiromašio kiseonikom, regeneriše se vodom koja istovremeno nastaje kao primarni produkt FT sinteze



Regeneracijom aktivnog centra



nastaju H^+ joni koji verovatno migriraju sa oksida gvozdja na nosač (88). Prema tome, ukoliko prihvatimo ovakav model stvaranja ugljendioksida kao produkta FT reakcije, nagli pad njegove produkcije mogao bi se dovesti u vezu sa nedovoljnom količinom vode za regeneraciju aktivnih centara potrošenih na samom početku reakcije.

Ukoliko prihvatimo pretpostavku da ugljendioksid nastaje kao rezultat Boudouard-ove reakcije, tada se postavlja pitanje koja je to faza koja je odgovorna za disocijativnu adsorpciju ugljenmonoksida koja prethodi ovoj reakciji. U literaturi je poznato da je disocijativna adsorpcija moguća kako na $\alpha\text{-Fe}$ tako i na Fe_3O_4 , ali je nastali ugljenik reaktivniji ukoliko nastaje na oksidu gvozdja (82). Prema tome FT reakcija na ovom katalizatoru mogla bi se u početku odvijati paralelno, disocijacijom ugljenmonoksida i na Fe° i na Fe_3O_4 . Atom kiseonika, nastao disocijacijom ugljenmonoksida na Fe° , reaguje sa ugljenmonoksidom iz gasne faze dajući ugljendioksid, a ugljenik sa $\alpha\text{-gvozdjem}$ daje neaktivni karbid. Ugljenik dobijen disocijacijom ugljenmonoksida na Fe_3O_4 , koji je reaktivniji po svojoj prirodi, se hidrogenuje i daje ugljovodonike. Pošto se faza $\alpha\text{-Fe}$ potroši i predje u karbid (koji se ne vidi Mossbauer-ovom spektroskopijom zbog male količine),

ugljedioksid se više ne proizvodi i sintezni gas se prevodi isključivo u ugljovodonike.

Uticao bakra

Ovaj promotor, koji je veoma reduktibilan, verovatno se nakon redukcije u primenjenim uslovima nalazi u metalnom obliku. Pod njegovim uticajem velicina čestica gvozdja raste u odnosu na iste čestice kod nepromotorovanog uzorka i dostiže 139 nm (Tabela 3). Istovremeno specifična površina opada u odnosu na referentni uzorak i dostiže vrednost od $137 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela 6). Kolicina redukovano gvozdja, Fe^0 , nakon redukcije, ne menja se u odnosu na katalizator Fe/MgO i dostiže vrednost od 82%. To je ujedno i maksimalan udeo gvozdja koji se može redukovati u datim uslovima u celoj seriji ispitanih uzoraka (Tabela 5). Ovi podaci govore o mehanizmu delovanja bakra na reduktibilnost gvozdja; bakar verovatno u datim uslovima redukcije ne utiče na redukciju jednog dela gvozdja koje se nalazi u mešanom oksidu $(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}$, ali nesumnjivo utiče na sniženje temperature redukcije oksida gvozdja (Slika 3) (171,172). Ova temperatura je za oko 50°C niža u slučaju katalizatora $\text{Cu}-\text{Fe}/\text{MgO}$ nego u slučaju Fe/MgO . Ovi rezultati su potvrđeni DSC ispitivanjima modelnog sistema $\text{Cu}-\text{Fe}$ koji ukazuju na povećanu reduktibilnost gvozdja u uslovima DSC analize kod uzorka promotorovanog bakrom (Slike 13 i 16). Mehanizam promotorujućeg delovanja bakra verovatno se zasniva na nižoj temperaturi redukcije CuO u odnosu na Fe_2O_3 . S obzirom na redoks potencijale može se očekivati da u uslovima redukcije bakaroksid brže prelazi u elementarni bakar nego što je to slučaj sa gvozdjem. Na taj način, bakar već redukovano do Cu^0 , predstavlja redukciono sredstvo za Fe_2O_3 prevodeći ga u oksid niže valence Fe_3O_4 . Kako standardni redoks potencijal

za reakciju $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$ iznosi -0.52 V, a za reakciju $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ iznosi 0.77 V (91), to je faza Fe^{3+} oksidujući agent za Cu^0 , a sama se redukuje.

Rezultati ispitivanja faznog sastava uzorka sa bakrom nisu dali podatak koji bi ukazao na stvaranje legura bakra i gvozdja, što je zapaženo u kombinaciji bakra sa nekim drugim metalima kao što su nikal ili rutenijum (85,97). Umesto toga, najverovatnije se tokom redukcije formiraju mali agregati-klasteri koji imaju stabilizirajuću ulogu u odnosu na gvozdje (173). Ovakav model promotorujućeg delovanja bakra proizilazi iz rezultata dobijenih metodom mikrosonde (Slika 5), koji ukazuju da se oba metala pojavljuju zajedno u uzorku. Stabilisuci efekt bakra ogleda se u zadržavanju malog procenta $\alpha\text{-Fe}$ u istom obliku i nakon izlaganja uslovima FT sinteze u in situ celiji Mossbauer-ovog spektroskopa (Tabela 5).

Katalizator Cu-Fe/MgO je po svojoj aktivnosti blizak referentnom katalizatoru Fe/MgO (Slika 17). Ovo je donekle u saglasnosti sa sadržinom i količinom prisutnih faza gvozdja u oba katalizatora nakon redukcije, koje su potpuno identične (Tabela 5). Fazni sastav gvozdja nakon katalitičke reakcije, međutim, (Tabela 5) upućuje na zaključak o donekle različitom mehanizmu odigravanja reakcije, iako se to iz dijagrama promene aktivnosti sa vremenom ne vidi (Slika 17). Oba katalizatora su relativno stabilna i imaju najvišu aktivnost u celoj grupi katalizatora na magnezijumoksidu.

U odnosu na S-F zakon raspodele produkata, za katalizator Cu-Fe/MgO važi sve ono što je već rečeno za predhodni Al-Fe/MgO . On spada u nestandardne katalizatore, ali samo zbog prevelike selektivnosti na metan i proporcionalno manje zastupljenosti ostalih produkata (Tabele 8 i 10, Slika 20).

Katalizator Cu-Fe/MgO nije naročito selektivan ni po jednom od izabranih pokazatelja iz Tabele 11 i sa Slike 23. Po nekim pokazateljima, kao što je proizvodnja ugljendioksida, on je i najlošiji katalizator u citavoj seriji uzoraka pripremljenih na magnezijumoksidu. Trend promena selektivnosti sa vremenom odigravanja reakcije razlikuje se u prvom času reakcije od onog kod katalizatora Fe/MgO (Slike 22 i 23), što donekle govori i o razlikama u mehanizmima odigravanja reakcije kod ovih uzoraka barem u početku reakcije. Ove razlike delom se ogledaju i u promeni faznog sastava: jedan deo faze α -Fe prelazi u mešani oksid (Fe,Mg)O kod uzorka sa bakrom, dok ista faza kod uzorka bez promotora prelazi isključivo u karbide (Tabela 5). Uzorak sa bakrom je ujedno i jedini kod koga se udeo mešanog oksida (Fe,Mg)O povećao tokom reakcije u odnosu na udeo istog oksida nakon redukcije. Ovo bi se moglo objasniti uticajem bakra koji je u reakcionim uslovima migrirao na površinu gvozdja, kao što to pokazuju rezultati AES analize sa Slike 9. Na taj način se koncentracija bakra na površini gvozdja blizi takvom odnosu ova dva metala koja rezultira većom stabilnošću gvozdja. Kao rezultat, vezivanje ugljenika za gvozdje je manje, a time je smanjeno i formiranje karbida. Ugljenik, čija je koncentracija na površini uzorka citavih 50 %at, je nekarbidnog porekla i verovatno predstavlja koks koji uzrokuje smanjenje specifične površine uzorka na $102 \text{ m}^2/\text{g}$. Gvozdje koje se nije karbidizovalo oksidiše se vodom, koja je kao što je već rečeno čest produkt FT sinteze.

Uticaj kobalta

Nakon redukcije, u katalizatoru Co-Fe/MgO prisutna je, pored faza α -Fe i mešanog oksida (Fe,Mg)O i bimetalna faza - CoFe legura (Tabela 5) (174). Kobalt, kao i bakar, deluje

promotorujuće u odnosu na gvozdje u smislu povećanja njegove reduktibilnosti. Ovome u prilog govore i rezultati DSC ispitivanja modelnog sistema Co-Fe (Slika 14), koji nedvosmisleno ukazuju na sniženje temperature redukcije gvozdja u prisustvu kobalta (Slike 14-b i 12-a). Rezultati ispitivanja kristalnih faza u uzorku nakon DSC analize metodom XRD, potvrđuju da je ova redukcija izvršena do kraja, odnosno da je celokupno gvozdje prešlo u svoj α -oblik (Slika 16). Na ovakvu mogućnost promotorujućeg delovanja kobalta upućuju i rezultati iz literature (106,141,142), koji pokazuju da je temperatura redukcije gvozdja u leguri CoFe, određena TPR metodom, bitno niža od iste za čisto gvozdje (109) mereno istom metodom. Unošenje kobalta u sistem Fe/MgO, donosi nakon redukcije smanjenje specifične površine na veličinu od $119 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela 6). Ovolika promena specifične površine verovatno je delom uzrokovana i stvaranjem legure CoFe.

Uzorak sa kobaltom kao promotorom, svojom aktivnošću ne odstupa mnogo od aktivnosti nadjenih za Fe/MgO i Cu-Fe/MgO katalizatore (Slika 17). Nasuprot ovoj stoji činjenica da su sva tri katalizatora pretrpela različite promene faza gvozdja tokom FT sinteze što je utvrđeno Mossbauer-ovom spektroskopijom (Tabela 5). Ovo zapažanje nameće sledeće pitanje: koja je faza, ako ne jedina a ono najvažnija, koja predstavlja aktivnu fazu u FT reakciji? Kod Fe/MgO celokupna faza α -Fe je prešla u karbid; kod Cu-Fe/MgO oko 70% faze α -Fe je prešlo u karbid, oko 20% je prešlo u mešani oksid, a oko 10% iste faze je ostalo nepromenjeno; kod Co-Fe/MgO je 70% faze α -Fe prešlo u karbid, količina legure je ostala nepromenjena, a faza mešanog oksida je potpuno nestala. Ako se pretpostavi da faza gvozdja u mešanom oksidu (Fe,Mg)O nije aktivna, tada izgleda da i faza α -Fe i karbidna faza moraju biti aktivne i to ova poslednja nešto aktivnija. Ova pretpostavka proizilazi iz zbira odgovarajućih udela ovih faza u svakom pojedinačnom pomenutom uzorku:

81:(9+58):(33+39). Značajno manji sadržaj karbida u uzorku sa kobaltom u poredjenju sa istim sadržajem u Fe/MgO i Cu-Fe/MgO, verovatno je rezultat neposrednog delovanja kobalta, jer je i ranije dokazano da ovaj u sistemu sa gvozdjem teži da destabilise Fe-karbidnu fazu (106,142). Posebno je interesantno da u istom uzorku nakon FT reakcije potpuno nestaje oksidna faza gvozdja koja je bila prisutna nakon redukcije. Ovo je u suprotnosti sa tvrdnjom da se oksidi gvozdja ne mogu karburizovati usled slabe rastvorljivosti ugljenika u njima (175). Umesto aktivnog karbida tokom FT reakcije verovatno se stvara neaktivni koks koji penetrira u čestice α -gvozdja i uzrokuje njihovu degradaciju. Na ovu pretpostavku ukazuju dve činjenice: a) veličina čestica α -gvozdja preostalog nakon FT reakcije ubedljivo je najmanja u celoj seriji katalizatora na magnezijumoksidu i dostiže vrednost od 63 nm (Tabela 3); b) nataloženi koks značajno utiče i na smanjenje specifične površine koja se nakon FT reakcije smanjuje za više od 50% (Tabela 6). Industrijska iskustva FT sinteze (84) poznaju ovakav način formiranja grafitnog nukleusa u kristalu katalizatora, koji vodi unutrašnjem naprezanju i dezintegraciji čestica.

Katalizator Co-Fe/MgO odstupa od S-F raspodele produkata u odnosu na metan najviše od svih ostalih katalizatora iz serije (Tabele 8 i 10). Zbog tako velikog odstupanja i tačke koje odgovaraju frakcijama viših ugljovodonika malo odstupaju od pravca konstruisane prave (Slika 20).

Katalizator sa kobaltom kao promotorom je po nekim kriterijumima selektivnosti bolji od predhodnog Cu-Fe/MgO (proizvodnja ugljendioksida je manja), a po nekim lošiji (količina izomerne frakcije je manja), kao što se vidi iz Tabele 11. U odnosu na referentni Fe/MgO katalizator, on je ubedljivo lošiji po svim pokazateljima. Promena selektivnosti sa vremenom odigravanja reakcije sa Slike 23

ne upućuje na zaključak o razlici u mehanizmima na katalizatorima Co-Fe/MgO i Fe/MgO.

Uticaj kalijuma

Kalijum je u sistem unešen kao K^+ jon, ali nije sasvim jasno u kom obliku se nalazi nakon primenjenih termijskih tretmana. Ovo pitanje se i u literaturi eksplicitno postavlja (18,132,133), ali i ostavlja bez konkretnog odgovora. Sudeći po njegovoj reaktivnosti koja proizilazi iz položaja u periodnom sistemu, nakon kalcinacije, K^+ je verovatno prešao u K_2O . Ovaj oksid je nereduktibilan, a eventualno bi u uslovima redukcije mogao preći u KOH (132). Unošenje kalijuma u sistem Fe/MgO donosi veliku promenu u veličini čestica kako gvozdja, tako i magnezijumoksida (Tabela 3), mada je već istaknuto da ova promena može biti uzrokovana i drugačijim načinom pripreme u odnosu na ostale katalizatore u seriji na magnezijumoksidu. Literaturni podaci međjutim, takodje navode pojavu rasta kristalita gvozdja u prisustvu kalijuma (107,134). Činjenica da se kalijum često vezuje i za sam nosač umesto za aktivnu supstancu (135), može da objasni veličinu čestice magnezijumoksida koja je u ovom slučaju skoro duplo veća nego u svim ostalim uzorcima. Treba međjutim imati na umu da su u ovom slučaju i promotor i nosač bazičnog karaktera, te je njihov medjusobni afinitet ka stvaranju zajedničkog jedinjenja diskutabilan (108). Specifična površina ovog uzorka nakon redukcije za čitavih 50% je manja od specifične površine kod referentnog uzorka Fe/MgO (Tabela 6). Redukovani katalizator K-Fe/MgO ima ujedno i najmanju specifičnu površinu u seriji katalizatora pripremljenih na magnezijumoksidu (Tabela 6). Ovo je logična pojava i verovatno je rezultat vezujućeg delovanja kalijuma, odnosno

efekta kalijuma kao mineralizatora (108). Sastav prisutnih faza nakon redukcije upućuje na sličnost mehanizma redukcije gvozdja promotorovanog kalijumom sa mehanizmom nepromotorovanog katalizatora; 76% gvozdja je u redukovanom obliku α -Fe, a 24% je u obliku mešanog oksida (FeMg)O (Tabela 5). Rezultati ispitivanja metodom mikrosone govore o težnji oba prisutna metala (gvozdja i kalijuma) za nezavisnim položajem jednog u odnosu na drugi (Slika 7). Kako je Tamman-ova temperatura topljenja niza od temperature kalcinacije uzorka (143), moguće je da ovakav položaj kalijuma u stvari predstavljaju ostrvca istopljenog kalijuma. Rezultati DSC ispitivanja takodje ukazuju na pozitivan uticaj kalijuma u odnosu na reduktibilnost gvozdja. Kao što se vidi sa Slike 15, endoterman efekat koji verovatno odgovara redukciji gvozdja do elementarnog stanja počinje već na 417°C i dostiže svoj maksimum na 475°C .

Tokom izlaganja katalizatora uslovima FT sinteze, dolazi do difuzije kalijuma na površinu katalizatora i njegove segregacije na njoj. Na ovaj zaključak upućuju rezultati AES analize prikazani na Slici 9-b.

Rezultati ispitivanja aktivnosti i selektivnosti ukazuju na specifičnosti u ponašanju katalizatora K-Fe/MgO. Ovo je katalizator čija je aktivnost najniza u citavoj seriji, a promena aktivnosti sa vremenom odigravanja reakcije, naročito na početku, upućuje na analogiju sa mehanizmom koji se odvija na Al-Fe/MgO uzorku. Nagli pad aktivnosti koji je sličan po trendu kod oba katalizatora, verovatno treba dovesti u vezu sa visokom proizvodnjom ugljendioksida na početku reakcije i zatim naglim padom ove produkcije.

Sa aspekta S-F funkcije raspodele, i ovaj katalizator je nestandardan jer pored naglašene selektivnosti za metan, pokazuje i selektivnost ka frakciji sa 5 C-atoma (Tabele 8 i 10). Ovde treba dodati da je nepoželjna selektivnost ka

metanu ovog sistema ipak nešto manje naglašena od iste kod prethodno diskutovanih sistema.

Katalizator K-Fe/MgO je izrazito selektivan u odnosu na pokazatelje prikazane u Tabeli 11. Ovo se pre svega ogleda u usmeravanju reakcije isključivo na ugljovodonike (nema ugljendioksida osim na početku reakcije), a takodje u odnosu na udeo olefina u frakcijama sa 2 i 3 C-atoma. Po ovom kriterijumu on dostiže selektivnost katalizatora sa aluminijumom kao promotorom, ali je od njega bolji u odnosu na proizvodnju izomernih ugljovodonika frakcije C_{4-6} . Taj podatak, zajedno sa onim o naglašenoj selektivnosti za C_5 frakciju, govori o tome da bi to mogao biti osnov za formulisanje katalizatora za proizvodnju benzinske frakcije sa komponentama visoke kalorične vrednosti. Katalizator sa kalijumom kao promotorom daje približno isti udeo metana u ugljovodoničnim produktima kao i ostali promotorovani katalizatori iz iste serije (Tabela 8 i Slike 22-24). Ovaj udeo je značajno veći od udela metana koji daje katalizator bez promotora (Tabela 8). Kao što se vidi sa Slike 22 i 24 udeo metana na početku reakcije čak je dvostruko veći u katalizatoru sa kalijumom u odnosu na katalizator bez promotora. Nakon toga, u katalizatoru sa kalijumom količina metana pada, a raste udeo olefina. Ova činjenica se uklapa u ideju o elektrondonorskom delovanju kalijuma, koje bi trebalo da rezultira većom proizvodnjom viših frakcija na račun metana (110,132). Elektronski obogaćeno gvozdje pospešuje adsorpciju ugljenmonoksida, a usporava adsorpciju vodonika. Zahvaljujući tome reakcije hidrogenacije gube na značaju što se ogleda u većoj verovatnoći rasta lanca i postepenom smanjenju metana. Ovde se nameću dva pitanja: a) otkuda inicijalni period u ponašanju katalizatora koji se ogleda u tome da je metana na početku mnogo, a olefina malo i b) zašto je konačni nivo proizvodnje metana u katalizatoru sa kalijumom viši od nepromotorovanog katalizatora? U odgovoru na prvo pitanje može se poći od minimalne potrebne

kolicine kalijuma kao promotora potrebne za dopiranje dovoljnog broja aktivnih centara za adsorpciju ugljenmonoksida. Moguće je da se ova neophodna količina stvara tek tokom reakcije segregacijom kalijuma na površini gvozdja. Ovakvoj pretpostavci govore u prilog i podaci iz literature koji pominju količinu kalijuma od oko 2 %at (18), dok je količina kalijuma u datom slučaju oko 0.4 %at. Znači, tek nakon što je katalizator počeo da radi, dolazi do stvaranja potrebne kritične količine kalijuma, koja rezultira postepenim sniženjem metana a proporcionalnim povećanjem olefina. O delovanju kalijuma u obliku klastera govori i Vannice (75), ali u kontekstu "novog" modela njegovog promotornog delovanja. U odnosu na "stari", elektrondonorski model, ovaj novi bazira na direktnom reagovanju kalijuma sa ugljenmonoksidom uz prethodno obezbedjene centre za molekulsku adsorpciju. Potvrdu mogućnosti postojanja ovakve veze dao je Sachtler (27) saznanjem da je moguće postojanje anjona prelaznog metala na atomu metala. U tom slučaju pozitivan naboj kalijuma neutralisan je prisustvom anjona metala, pa se za kalijum direktno vezuje kiseonik iz ugljenmonoksida dok se atom ugljenika vezuje za jedan ili više atoma metala. Što se tiče odgovora na drugo pitanje razlog za konačan sadržaj metana koji je još uvek za oko 9% viši nego sadržaj metana kod nepromotorovanog katalizatora, može ležati u bitno drugačijim morfološkim i teksturalnim osobinama ova dva katalizatora. Ovo se najbolje ogleda u razlikama u veličini čestica gvozdja i veličini specifičnih površina uzoraka (Tabele 3 i 6).

Uticaaj nosača

Koliko je nosač od presudnog uticaja kod katalizatora na

bazi gvoždja u FT reakciji najbolje se vidi na primeru uzoraka Fe-I i Fe-II. Ovo su katalizatori sa veoma nerazvijenom specifičnom površinom (Tabela 6), koja je ipak nešto viša kod uzorka sa znatno većim česticama gvoždja (Tabela 3). Ovo je na prvi pogled nelogično ukoliko prihvatimo globularni model čestica u kome su one koliko toliko pravilne sfere. Vrednosti specifične površine, međjutim, reda veličine 2 i 7 m²/g, ukazuju na to da su u ovim uzorcima prisutne samo makro pore koje zavise isključivo od međusobnog pakovanja sfera, a ovo ne mora uvek rezultirati očekivanim površinama.

Visoka aktivnost katalizatora na bazi gvoždja bez nosača može se smatrati prividnom s obzirom na količinu aktivne komponente u njima (Tabela 7). Kada bi se aktivnost kod ostalih katalizatora svela na gram mase gvoždja (umesto na gram mase katalizatora), pokazalo bi se da su aktivnosti katalizatora Fe-I i Fe-II znatno ispod one za nepromotorovani katalizator na magnezijumoksidu. Ovim se pokazuje opravdanim korišćenje nosača katalizatora i u FT sintezi sa gvoždjem kao aktivnom katalitičkom masom.

Katalizatori sastavljeni od čistog gvoždja ne uklapaju se u S-F raspodelu produkata jer se frakcija sa 1, 5 i 6 C-atoma dobija više, kao što se vidi poredjenjem vrednosti iz Tabela 8 i 10.

U odnosu na selektivnost, katalizatori Fe-I i Fe-II su najslabiji od svih ispitanih sistema. Ovo se prvenstveno ogleda u veoma velikoj količini proizvedenog ugljendioksida čiji udeo u ukupnim produktima FT sinteze dostiže 54, odnosno 57 %mas (Tabela 11). Ovako intenzivna i stalna produkcija ugljendioksida (Slika 26), mogla bi se dovesti u vezu sa fazom Fe₃O₄ koja je jedina prisutna nakon FT sinteze, kao što se vidi iz podataka dobijenih difrakcijom X-zraka (Tabela 2). Na ovim aktivnim centrima se verovatno,

paralelno primarnoj reakciji stvaranja ugljovodonika, dešava i sekundarna reakcija vodenog gasa kojom se dobiva ugljendioksid (14). Sledeća frakcija koja ukazuje na nepodobnost primene katalizatora bez nosača je visok sadržaj metana, najviši od svih ispitanih uzoraka (Tabela 8). S druge strane, selektivnost u odnosu na olefine je viša nego u slučaju katalizatora na magnezijumoksidu bez promotora.

Zeolit Y je solidna osnova za katalizator na bazi gvozdja u FT sintezi. Približno ista aktivnost kod katalizatora Fe/NaY i Fe/NaHY ukazuje na to da se velike razlike u specifičnoj površini nastale tokom jonske izmene nisu odrazile na položaj gvozdja. To može značiti dve stvari od kojih prva ne isključuje drugu: a) jedan deo gvozdja se nalazi unutar matrice zeolita, ali je njegovo učešće u reakciji neznatno i b) preostali deo gvozdja predviđenog za jonsku izmenu se u stvari precipitirao na površinu zeolita. Ova količina, koja u stvari učestvuje u FT reakciji, je nedovoljna da bi bila detektovana XRD metodom, tako da kristalne ravni na Slici 1 ukazuju samo na prisustvo zeolita. Na ovaj zaključak upućuje i prisutna narandžasta boja suspenzije tokom procedure jonske izmene, koja može biti rezultat stvaranja $Fe(OH)_3$. Ovo međjutim ne mora biti razlog za diskvalifikaciju ova dva katalizatora, jer se mnogi katalizatori sa zeolitnom osnovom pripremaju metodom taloženja aktivne mase na zeolit, naročito u onim slučajevima kada jonska izmena nije moguća (122,123).

Katalizatori Fe/NaY i Fe/NaHY su veoma dobri u pogledu više pokazatelja selektivnosti prikazanih u Tabelama 8 i 11. Ni jedan od ta dva katalizatora ne daje ugljendioksid kao proizvod. Uzorak Fe/NaY daje manje metana od katalizatora na magnezijumoksidu, uz istovremeno veću proizvodnju frakcija sa 4 i 5 C-atoma. Očigledno je da je njegova selektivnost usmerena ka proizvodnji dužih lanaca. Za razliku od njega, katalizator koji za nosač ima zeolit sa naglašenom kiselim

funkcijom daje nešto više metana, ali još uvek značajno više frakcija sa 4 i 5 C-atoma nego što je to slučaj kod referentnog katalizatora. Ovakvo povišenje sadržaja metana kod Fe/NaHY u odnosu na Fe/NaY upravo je rezultat delovanja krekujuće funkcije u prvom uzorku, što se i očekuje uzevši u obzir sadržaj protona u njemu. Prava uloga kisele funkcije katalizatora Fe/NaHY vidi se tek poredjenjem rezultata selektivnosti iz Tabele 11. Naime, manja produkcija olefina u frakciji sa 2 i 3 C-atoma kod ovog uzorka, direktna je posledica krekovanja dvostrukih veza od strane protona i prevodjenja etilena i propilena u metan i etan. Isti zaključak odnosi se i na sadržaj olefina u odnosu na ukupne ugljovodonike. Ipak, najubedljivija potvrda bifunkcionalnog delovanja katalizatora Fe/NaHY je količina proizvedenih izomernih ugljovodonika u frakciji C₄₋₆, jer je reakcija izomerizacije najkarakterističnija osobina kiselih Bronsted-ovih centara u katalizi.

ZAKLJUČCI

Rezultati ovih istraživanja mogu se sagledati u dva osnovna pravca. Jedan se odnosi na prirodu interakcija sa aktivnom katalitičkom masom i nosačem nekoliko metala, poznatih po mogućem promotorujućem delovanju u katalizi. Zamena magnezijumoksida nosačima zeolitnog tipa proširuje interakcije na zeolite, poznate u katalizi po čitavom nizu prednosti, ali ne mnogo ispitivane. Sa gledišta interakcija sa drugim komponentama katalizatora, ova istraživanja, pored unapredjenja FT sinteze koja se može posmatrati i kao test reakcija, imaju i širi interes sa gledišta primene katalizatora gvozdje/nosač u drugim reakcijama organske sinteze. Zapažanja o ponašanju aluminijuma, bakra, kobalta i kalijuma na katalizatoru na bazi gvozdja na ispitanim nosačima, predstavljaju osnovnu informaciju koja svakako treba da bude dopunjena saznanjima o mogućem drugačijem ponašanju sistema u promenjenim uslovima reakcione sredine i procesnih parametara.

Rezultati rada nedvosmisleno ukazuju na različiti uticaj, po vrsti i intenzitetu, pojedinih promotora na fizičko-hemijske osobine katalitičkog sistema P-Fe/MgO, kao i na njegovu aktivnost i selektivnost. Generalno posmatrano unošenje promotora u ovaj sistem odražava se na smanjenje specifične površine, a trend i stepen ovog smanjenja može se korelisati sa trendom povećanja veličine čestica gvozdja. Izuzetak od

ovog pravila čini katalizator sa aluminijumom kao promotorom, čiji je pad specifične površine, u odnosu na nepromotorovani uzorak, posledica nemogućnosti redukcije gvozdja u primenjenim uslovima. Otežana redukcija gvozdja u ovom uzorku može se dovesti u vezu sa razlicitim mehanizmom redukcije koja, za razliku od ostalih uzoraka, ovde kreće od $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i topotaktičkom reakcijom prelazi u Fe_3O_4 . Drugi eventualni način inhibiranja redukcije gvozdja je "skin effect" skrame Al_2O_3 , na šta upućuju rezultati ispitivanja metodom mikrosonde.

Bakar deluje promotorujuće na gvozdje u smislu olakšavanja njegove reduktibilnosti. Pored toga on ima i stabilizirajuću ulogu što podrazumeva sporije menjanje faze gvozdja iz redukovanog u karbidni oblik. Mehanizam promotorujućeg delovanja bakra verovatno bazira na formiranju malih agregata atoma bakra - klastera, na gvozdju. Tokom FT reakcije dolazi do difuzije bakra na površinu gvozdja i njegove segregacije na njoj. Kao rezultat delovanja bakra dolazi do jače interakcije izmedju gvozdja i nosača što kao posledicu ima povećanje udela faze mešanog oksida $(\text{FeMg})\text{O}$.

Delovanje kobalta je po manifestaciji slično delovanju bakra, ali je mehanizam verovatno drukčiji i ogleda se izmedju ostalog u formiranju legure FeCo . Značajno manji sadržaj karbidne faze nakon FT sinteze, u odnosu na ostale uzorke (osim onog sa aluminijumom), neposredni je rezultat delovanja kobalta koji destabiliše karbidne faze. Za razliku od ostalih promotorovanih uzoraka, u ovom katalizatoru tokom reakcije dolazi do povišenog stvaranja ugljenika koji verovatno prodire u česticu gvozdja, što dovodi do njene dezintegracije i značajnog sniženje veličine čestice.

Uticao kalijuma ogleda se u mineralizujućem efektu koji rezultira mnogo većom česticom gvozdja i nosača nego što je to slučaj kod ostalih promotora. Ove promene, medjutim,

mogle bi biti uzrokovane i razlikom u načinu pripreme katalizatora K-Fe/MgO.

Kao drugi aspekt ovih istraživanja može se posmatrati razvoj katalizatora za FT sintezu. Istraživanja u ovom pravcu, iako traju nekoliko decenija, do sada su dala relativno skromne rezultate u pogledu ekonomičnosti FT procesa. Međutim, ova istraživanja ne gube u svojoj aktuelnosti s obzirom na situaciju u pogledu raspoloživih sirovina i potreba za ugljovodonicima. U ovom postepenom napredovanju, kojim se korak po korak sinteza goriva i petrohemikalija iz ugljenmonoksida i vodonika približava po ekonomičnosti proizvodnji istih iz nafte, ova istraživanja daju izvestan doprinos upoznavanju mogućih načina regulisanja selektivnosti, izborom novih promotora i nosača, posebno sa aspekta proizvodnje olefina i aromata.

Generalno posmatrano svi promotorovani uzorci odstupaju od S-F zakona raspodele ugljovodoničnih produkata, što u konkretnom slučaju samo potvrđuje da je unošenjem promotora u sistem Fe/MgO došlo do značajnih promena u mehanizmu reakcije. Ponašanje pojedinih katalizatora u odnosu na ovaj zakon ne treba vezivati za kvalitet katalizatora u smislu njegove selektivnosti, jer je selektivnost promenjiva kategorija koja često zavisi od trenutnih zahteva trzista. Osim toga S-F zakon raspodele produkata se ne odnosi na vrstu produkata u okviru određene frakcije (parafini, olefini, izomeri,...), a upravo je sastav pojedinih frakcija u proizvodu verovatno najinteresantnije pitanje koje se postavlja pred katalizator za FT sintezu.

Razlike u formiranju faznog sastava tokom redukcije katalizatora sa aluminijumom reperkutuju se i na njegovu aktivnost koja je među najnižima u seriji uzoraka na magnezijumoksidu. Promena selektivnosti, koja se ogleda u prestanku proizvodnje ugljendioksida nakon prva dva časa od

početka reakcije, verovatno je rezultat trošenja aktivne faze α -gvozdja koja disocijativnom adsorpcijom ugljenmonoksida daje manje reaktivan ugljenik.

Katalizator sa bakrom kao promotorom je najaktivniji u celoj seriji uzoraka na magnezijumoksidu. Njegova nezadovoljavajuća selektivnost u odnosu na produkciju olefina i ugljendioksida povezana je najverovatnije sa interakcijom gvozdja i nosača koja je ovde većeg intenziteta nego što je to slučaj kod ostalih uzoraka.

Dodavanje kobalta u sistem Fe/MgO utiče na neznatan pad aktivnosti. Isti promotor negativno utiče i na selektivnost katalizatora, što se verovatno može dovesti u vezu sa stabilizovanjem faze α -gvozdja od strane legure FeCo.

Pored već pomenutog mineralizujućeg, koji je verovatan, elektronski promotorujući mehanizam delovanja kalijuma je nedvosmislen i ogleda se u povišenoj selektivnosti ka olefinima. Ova selektivnost ima svoj indukcionni period koji je verovatno uzrokovan potrebnim minimalnim K/Fe odnosom do koga dolazi tek nakon difuzije kalijuma na površinu gvozdja tokom FT sinteze.

Uticaj nosača u sistemu Fe/nosač ogleda se u boljoj raspodeli gvozdja, manjoj veličini čestica i većoj specifičnoj površini uzoraka na nosaču u odnosu na one bez nosača (Fe-I i Fe-II). Katalizatori na nosaču su višestruko aktivniji od uzoraka bez nosača, što pokazuje mnogo bolju iskoriscenost aktivne komponente u prvom slučaju.

Magnezijumoksid je idealan nosač za gvozdje u katalizatoru Fe/nosač za FT sintezu. Njegova pogodnost se ogleda u specifičnosti interakcije sa gvozdjem koja omogućuje optimalnu interakciju. Na taj način dobijaju se katalizatori koji već u uslovima laboratorijske sinteze imaju specifičnu

površinu karakterističnu za većinu industrijskih katalizatora. Osim uloge nosača, magnezijumoksid verovatno svojom bazičnošću utiče donekle i na selektivnost katalizatora usmeravajući je ka produktima sa više C-atoma.

Zeolit Y je pogodan nosač za gvozdje u katalizatorima za FT sintezu. U uslovima sinteze katalizatora primenjenih u ovom radu, aktivna komponenta se verovatno većim delom nalazi na površini zeolita, a ne u njegovim supljinama. Ovo medjutim nije razlog za odbacivanje katalizatora na Y zeolitu, kao što se vidi iz rezultata njihove selektivnosti. Opravdanost upotrebe zeolitnog nosača ogleda se u relativno jednostavnom regulisanju selektivnosti katalizatora na njegovoj osnovi, izborom varijante zeolita sa razlicitom kiselošću. Na taj način, korišćenjem fenomena bifunkcionalnosti, moguće je regulisati kolicinu metana, olefina i izomernih frakcija u onoj meri u kojoj to diktiraju trenutni zahtevi trzista.

LITERATURA

1. C.D.Frohning, H.Kolbel, M.Ralek, W.Rottig, F.Schnurr and H.Schulz in J.Falbe (Editor), Chemierohstoffe aus Kohle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, p.219
2. R.B.Anderson, The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press, Inc., New York, 1984
3. D.L.King, J.A.Cusumano and R.L.Garten, Catal.Rev.-Sci.Eng., 23(1&2), 233(1981)
4. E.E.Donath, in J.R.Anderson and M.Boudart (Editors), Catal.Sci.Techn., 3, 1(1982)
5. M.A.Vannice, Catal.Rev.-Sci.Eng., 14(2), 153(1976)
6. K.H.Eisenlohr and H.Gaensslen, Fuel Proc.Techn., 4, 43(1981)
7. M.E.Dry and J.C.Hoogendoorn, Catal.Rev.-Sci.Eng., 23(1&2), 265(1981)
8. M.E.Dry, in B.E.Leach (Editor), Applied Industrial Catalysis, Academic Press, New York, 1983, p.161
9. G.v.d.Lee and V.Ponec, Catal.Rev.-Sci.Eng., 29(2&3), 183(1987)
10. G.Ertl, in J.R.Anderson and M. Boudart (Editors), Catal.Sci.Techn., 4, 209(1983)
11. G.C.Bond, in B.Imelik, C.Naccashe, G.Coudurier, H.Praliaud, P.Meriaudeau, P.Gallezot, G.A.Martin and J.C.Vedrine (Editors), Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis (Studies in Surface Science and Catalysis 11), Elsevier, Amsterdam, 1982, p.1
12. S.Khoobiar in A.B.Stiles (Editor), Catalyst Supports and Supported Catalysts - Theoretical and Applied Concepts, Butterworths, Boston, 1987, p.201
13. R.Snel, Catal.Rev.-Sci.Eng., 29(4), 361(1987)
14. B.Bussemeler, C.D.Frohning and B.Cornils, Hydrocarbon processing, November(1976)

15. G.K.Boreskov, Geterogennyi kataliz, Nauka, Moskva, 1986
16. C.D.Chang, W.H.Lang and A.J.Silvestri, J.Catal., 56, 268(1979)
17. H.E.Atwood and C.O.Bennett, Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 18(1)(1979)
18. M.E.Dry, in J.R.Anderson and M.Boudart (Editors), Catal.Sci.Tech., 1, 159(1981)
19. M.Boudart, A.Delbouille, J.A.Dumesic, S.Khammouma and H.Topsoe, J.Catal., 37, 486(1975)
20. I.R.Leith, Linde Molecular Sieves - Catalyst Bulletin, November 1977
21. V.U.S.Rao and R.J.Gormley, Hydrocarbon Processing, November(1980)
22. P.Putanov, Recent Investigation of Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, 2nd Balcan Chemistry Days, Varna 1983, Plenary Lecture
23. K.G.Ione u G.K.Boreskov i T.V.Andruskevič (Editori), Mehanizm kataliza, cast 2, Nauka, Novosibirsk, 1984, s.196
24. B.Wichterlova, L.Kubelkova, J.Novakova in D.Kallo and Kh.M.Minachev (Editors), Catalysis on Zeolites, Akademiai Kiado Budapest, 1988
25. J.P.Reymond, B.Pommier and S.J.Teichner in B.Imelik, C.Naccashe, G.Coudurier, H.Praliaud, P.Meriaudeau, P.Gallezot, G.A.Martin and J.C.Vedrine (Editors), Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis (Studies in Surface Science and Catalysis 11), Elsevier, Amsterdam, 1982, p.337
26. W.S.Borghard and M.Boudart, J.Catal., 80, 194(1983)
27. W.M.H.Sachtler, D.F.Shriver, W.B.Hollenberg and A.F.Lang, J.Catal., 92, 429(1985)
28. L.Tau, H.A.Dabbagh, T.P.Wilson and B.H.Davis, Appl.Catal., 56, 95(1989)
29. P.S.Putanov, E.E.Kis, M.S.Genova, G.C.Boškovic and G.Lomic, in K.Dimov (Editor), Book of Abstract of Second Balcan Chemistry Days, Varna, Union of Scaentific Worker, Bulgaria, 1983, p.1.79
30. P.Putanov, E.Kis i G.Boškovic, u S.Ribnikar (Editor),

Izvodi radova XXV Savetovanja hemičara Srbije,
Beograd, januar 1983, Vol.II, p.22

31. P.Putanov, E.Kiš i G.Bošković, u S.Ribnikar (Editor),
Izvodi radova XXVI Savetovanja hemičara Srbije,
Beograd, januar 1985,
32. G.C.Bošković, Magistarski rad, Tehnološki fakultet,
Novi Sad, 1985
33. P.Putanov, E.Kiš, G.Bošković and K.Lazar, Appl.Catal.,
73, 17(1991)
34. J.J.Vuković, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi
Sad, 1988
35. K.Lazar, E.Kiss, P.Putanov and L.Gucz, Hyperf.
Interact., 57, 1975(1990)
36. P.Putanov, G.Bošković, E.Kiš, K.Lazar and L.Gucz,
Solid State Chem., u stampi
37. L.Gucz, K.Lazar, G.Bošković, E.Kiš and P.Putanov,
Stud.Surf.Sci.Catal., Vol.61, Elsevier Science
Publishers B.V., Amsterdam, 1991, p.251
38. G.N.Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice,
McGraw-Hill Book Company, New York, 1980
39. A.B.Stiles, in A.B.Stiles (Editor), Catalyst Supports
and Supported Catalysts - Theoretical and Applied
Concepts, Butterworths, Boston, 1987
40. W.Romanowski, Highly Dispersed Metals, John Wiley &
Sons, New York, 1987
41. M.Boudart, J.Mol.Catal. - Rev.Iss., 29(1986)
42. P.Putanov u G.K.Boreskov i T.V.Andruskevič (Editori)
Mehanizm kataliza, čast 1, Nauka, Novosibirsk, 1984,
s.203
43. S.J.Tauster, S.C.Fung and R.L.Garten, J.Am.Chem.Soc.,
100, 170(1978)
44. P.Putanov, React.Kinet.Catal.Lett., 35(1&2), 271(1987)
45. V.Ponec, in B.Imelik, C.Naccashe, G.Coudurier,
H.Praliaud, P.Meriaudeau, P.Gallezot, G.A.Martin
and J.C.Vedrine (Editors), Metal-Support and Metal-
-Additive Effects in Catalysis (Studies in Surface
Science and Catalysis 11), Elsevier, Amsterdam, 1982,
p.63

46. K.Foger, in R.J.Anderson and M.Boudart (Editors), *Catal.Sci.Eng.*, 6, 227(1984)
47. P.Turlier, J.A.Dalmon and G.A.Martin in B.Imelik, C.Naccashe, G.Coudurier, H.Praliaud, P.Meriaudeau, P.Gallezot, G.A.Martin and J.C.Vedrine (Editors), *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis (Studies in Surface Science and Catalysis 11)*, Elsevier, Amsterdam, 1982, p.203
48. B.H.Chen and J.M.White, *J.Phys.Chem.*, 86, 3534(1982)
49. L.L.Hegedus and R.W.McCabe in B.Delmon and G.F.Froment (Editors), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam, 1980, p.507
50. W.G.Moffatt, G.W.Pearsall and J.Wulff, *Struktura i osobine materijala, Knjiga I - Struktura, Skriptarnica studenata TMF*, Beograd, 1975
51. C.R.A.Catlow in A.K.Cheetham and P.Day (Editors) *Solid State Chemistry Techniques*, Clarendon Press, Oxford, 1987, p.231
52. J.R.Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, 1975
53. L.Guczi, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 23(3), 329(1981)
54. J.W.Geus in G.Poncelet, P.Grange and P.A.Jacobs (Editors), *Preparation of Catalysts III*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1983, p.1
55. B.Delmon and P.Grange in B.Delmon and G.F.Froment (Editors), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam, 1980, p.
56. M.Boudart, *Adv.Catal.*, 20, 152(1969)
57. M.Boudart and M.McDonald, *J.Phys.Chem.*, 88, 2185(1984)
58. M.Che and C.O.Bennett, *Adv.Catal.*,36, 55(1989)
59. M.J.Kelley and D.B.Dadyburjor in E.E.Peterson and A.T.Bell (Editors), *Catalyst Deactivation*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1986
60. B.C.Gates, J.R.Katzer, G.C.Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979
61. V.Ponec and W.M.H.Sachtler, *J.Catal.*, 24, 250(1972)

62. R.L.Ollendorff, G.Bošković and J.B.Butt, Appl.Catal., 62, 85(1990)
63. G.D.Frohning in J.Falbe (Editor), New Synthesis with Carbonmonoxide, Springer-Verlag, Berlin, 1980, p.309
64. P.H.Grogins, Tehnološki procesi u organskoj sintezi, Gradjevinska knjiga, Beograd, 1967
65. D.Ballivet-Tkatchenko and I.Tkatchenko, J.Molec.Catal., 13, 1(1981)
66. S.L.Suib, K.C.McMahon, L.M.Tau and C.O.Bennett, J.Catal., 89, 20(1984)
67. V.R.Choudhary and V.S.Nayak, Zeolites, 5, 325(1985)
68. V.Vishwanthan and S.Narayanan, J.Sci.Ind.Res., 46, 433(1987)
69. N.Y.Chen and T.F.Degnan, Chem.Eng.Progr., 32, February 1988
70. P.D.Caesar, J.A.Brennan, W.E.Garwood and J.Ciric, J.Catal., 56, 274(1979)
71. B.Denise, C.Hamon and R.P.A.Sneeden, Proc.8th Int.Cong.Catal., Berlin, Dechema, Frankfurt 1984, II-93
72. D.Grdenić, Molekule i kristale, Školska knjiga, Zagreb, 1973
73. G.L.Angell and P.C.Schaffer, J.Phys.Chem., 70, 5, 1413(1966)
74. Y.A.Lohov i A.A.Davidov, Kin.Katal., 21, 6, 1523(1980)
75. M.A.Vannice, in J.R.Anderson and M.Boudart, Catal.Sci.Techn., 3, 3, 139(1982)
76. A.T.Bell, Catal.Rev.-Sci.Eng., 23(1&2), 203(1981)
77. J.J.F.Scholten, A.P.Pijpers and A.M.L.Hustings, Catal.Rev.-Sci.Eng., 27(1), 151(1985)
78. C.K.Rofer-DePoorter, Chem.Rev., 81, 447(1981)
79. P.Putanov, Osnovi fizičke hemije-II deo, Tehnološki fakultet, Institut za petrohemiju, gas, naftu i hemijsko inženjerstvo, Novi Sad, 1981, s.140
80. H.Pichler, H.Schulz, Chem.Eng.Techn., 42, 1162(1970)

81. R.W.Joyner, *J.Catal.*, 50, 176(1977)
82. J.F.Reymond, P.Meriaudeau and S.J.Teichner, *J.Catal.*, 75, 39(1982)
83. J.A.Rabo, A.P.Risch and M.L.Poutsma, *J.Catal.*, 53, 295(1978)
84. M.E.Dry, *Hydrocarbon Processing*, February 1980, p.92
85. G.A.Samorjai, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 23(1&2), 189(1981)
86. O.Strouf, K.Kuchynka and J.Fusek, *Collec.Czech.Chem. Comm.*, 46, 2336(1981)
87. V.Perrichon, M.Pijolat and M.Primet, *J.Molec.Catal.*, 25, 207(1984)
88. R.Dutartre, M.Primet and G.A.Martin, *React.Kinet.Catal. Lett.*, 3, 3, 249(1975)
89. R.Dutartre, P.Bussiere, J.A.Dalmon and G.A.Martin, *J.Catal.*, 59, 382(1979)
90. N.Nahon, V.Perrichon, P.Turlier and P.Bussiere, *React. Kinet.Catal.Lett.*, 11, 3, 281(1979)
91. I.Filipovic, S.Lipanovic, *Opšta i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1973*
92. U.Colombo, F.Gazzarrini and G.Lanzavecchia, *Mat.Sci.Eng.*, 2, 125(1967)
93. A.C.D.Chaklader and G.R.Blair, *J.Therm.Anal.*, 2, 165(1970)
94. E.Karmazsin, P.Satre and P.Vergnon, *J.Therm.Anal.*, 28, 279(1983)
95. P.R.Viswanath, B.Viswanathan and M.V.C.Sastri, *Trans.JIM*, 18, 148(1977)
96. L.Volpe and M.Boudart, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 27(4), 515(1985)
97. P.Biloen and W.M.H.Sachtler, *Adv.Catal.*, 30, 165(1981)
98. H.H.Podgurski, J.T.Kummer, T.DeWitt and P.H.Emmett, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 5382(1950)
99. J.A.Amelse, J.B.Butt and L.H.Schwartz, *J.Phys.Chem.*, 82, 5, 558(1978)

100. G.B.Raup and W.N.Delgass, *J.Catal.*, 58, 348(1979)
101. Y.C.Lee, P.Tong and P.A.Montano, *Surf.Sci.*, 181, 559(1987)
102. M.Pijolat, V.Perrichon and P.Bussiere, *J.Catal.*, 107, 82(1987)
103. J.Lee, M.Lee and P.Tseng, *Appl.Catal.*, 52, 193(1989)
104. J.Barrault, C.Forguy, J.C.Menezo and R.Maurel, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 15(2), 153(1980)
105. A.J.H.M.Kock, H.M.Fortuin and J.W.Geus, *J.Catal.*, 96, 261(1985)
106. K.Nagorny and S.Bubert, *J.Catal.*, 108, 112(1987)
107. P.Moral, H.Pralioud and G.A.Martin, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 34(1), 1(1987)
108. V.Perrichon and M.C.Durupty, *Appl.Catal.*, 42, 217(1988)
109. F.P.Larkins and A.Z.Khan, *Appl.Catal.*, 47, 209(1989)
110. A.Holmen, D.Schanke and G.Sundmark, *Appl.Catal.*, 50, 211(1989)
111. U.Lochner, H.Papp and M.Baerns, *Appl.Catal.*, 23, 339(1986)
112. R.L.Garten and D.F.Ollis, *J.Catal.*, 35, 232(1974)
113. M.C.Hobson and A.D.Campbell, *J.Catal.*, 8, 294(1967)
114. P.J.Anderson and R.F.Horlock, *Trans.farad.Soc.*, 58(10), 1993(1962)
115. W.F.N.M.de Vleeschauwer in B.G.Linsen (Editor), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, London, 1970, p.301
116. L.Nan, C.Shi-Hua and Z.Dao-Yun, *Sci.Sinter.*, 19(1), 31(1987)
117. T.E.Holt, A.D.Logan, S.Chakraborti and A.K.Datye, *Appl.Catal.*, 34, 199(1987)
118. M.Lacroix, G.Pajonk and S.J.Teichner, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 12(3), 369(1979)
119. R.Martens, H.Gentsch and F.Freund, *J.Catal.*, 44, 336(1976)

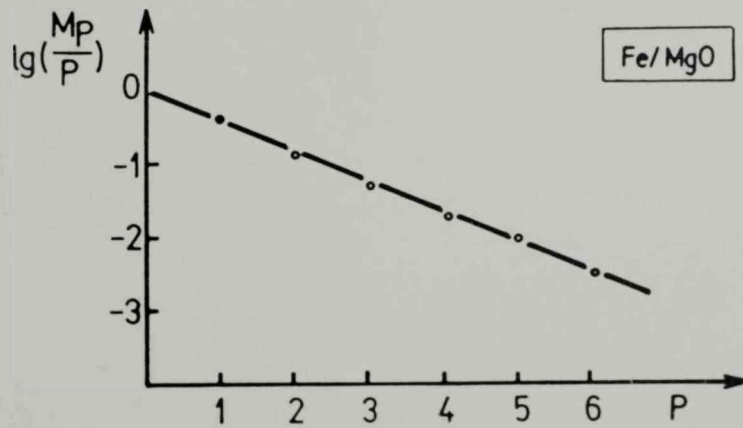
137. Z.G.Szabo, Kontakt Katalizis, Akademiai Kiado, Budapest, 1966, p.531
138. J.B.Butt, Reaction Kinetics and Reactor Design, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1980
139. I.Sushumna and E.Ruckenstein, J.Catal., 94, 239(1985)
140. M.Nakamura, B.J.Wood, P.Y.Han and H.Wise, in T.Seiyama and K.Tanabe (Editors), Proc. 7th Int. Cong. Catal., Tokyo 1981, Kodansha Ltd, Tokyo, 1981, Part A, p.432
141. J.A.Amelse, L.H.Schwartz and J.B.Butt, J.Catal., 72, 95(1981)
142. K.B.Arcuri, L.H.Schwartz, R.D.Piotrowski and J.B.Butt, J.Catal., 85, 349(1984)
143. J.A.Dean, Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1985, p.4-94
144. R.Szostak, Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, p.32
145. D.Storm, Ph.D.Thesis, Stanford University, Stanford, 1978
146. M.S.Tzou and W.M.H.Sachtler, Proc. 10th North American Catalysis meeting, Elsevier, Amsterdam, 1988
147. M.S.Tzou, B.K.Teo and W.M.H.Sachtler, J.Catal., 113, 220(1988)
148. Ion Exchange and Metal Loading Procedures, Union Carbide Technical Buletin F-09
149. L.V.Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968
150. K.Lazar, K.Matusek, J.Mink, S.Dobos, L.Guczi, A.Vizi-Orosz, L.Marko and W.M.Raif, J.Catal., 88, 163(1984)
151. J.Scherzer and D.Fort, J.Catal., 71, 111(1981)
152. Kartoteka ASTM 6-0696
153. Kartoteka ASTM 4-0829
154. Kartoteka ASTM 19-629
155. Kartoteka ASTM 11-614

156. Kartoteka ASTM 6-0502
157. Kartoteka ASTM 1-1114
158. Kartoteka ASTM 20-509
159. Kartoteka ASTM 20-508
160. S.K.Bhattacharyya and N.C.Datta, *J.Thermal.Anal.*, 1, 75(1969)
161. C.Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963, p.323
162. Z.D.Zivkovic and B.Dobovisek, *J.Thermal.Anal.*, 12, 207(1977)
163. B.C.Lippens and J.J.Steggerda in B.G.Linsen (Editor), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalyst*, Academic Press, London 1970, p.171
164. A.Lupu, *J.Thermal.Anal.*, 2, 445(1970)
165. Kao 161, p.375
166. L.I.Mirkin, *Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristalov*, Gosudarstvennoe izdatelstvo fiziko-matematičeskoj literaturi, Moskva 1961
167. D.J.Dwyer and G.A.Somorjai, *J.Catal.*, 56, 249(1979)
168. N.Nahon, V.Perrichon and P.Turlier, *React.Kinet.Catal. Lett.*, 12, 2, 139(1979)
169. D.Stevančević, *Petrohemija*, Knjiga I, Tehnološki fakultet u Novom Sadu, Novi Sad, 1980
170. E.Kiš, *Doktorska disertacija*, Tehnološki fakultet u Novom Sadu, Novi Sad, 1980
171. G.Bošković i G.Vlajnić, *IV savetovanje hemičara i tehnologa BIH*, Banjaluka 1990
172. G.Bošković, G.Vlajnić i P.Putanov, *Predato za štampu u React.Kinet.catal.Lett.*
173. P.Putanov, G.Bošković, G.Vlajnić, E.Kiš, K.Lazar and L.Guczi, *J.Mol.Catal.*, u štampi
174. P.Putanov, G.Bošković, G.Vlajnić, E.Kiš, K.Lazar and L.Guczi, *Ind.J.Technol.*, u štampi
175. P.Blanchard, J.P.Reymond, B.Pommier and S.J.Teichner, *J.Mol.Catal.*, 17, 171(1982)

PRILOG

PRIMER PRORAČUNA VEROVATNOĆE RASTA LANCA ZA NEPROMOTOROVANI
KATALIZATOR Fe/MgO

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Mas.udeli	0.41	0.23	0.16	0.08	0.07	0.02
M_p/P	0.41	0.12	0.05	0.02	0.01	0.003
$\lg M_p/P$	-0.39	-0.92	-1.3	-1.7	-2.0	-2.5



$$\lg \alpha = -\frac{16}{38} = -0.421$$

$$\Rightarrow \alpha = 0.379$$

$$\lg (\ln^2 \alpha) = -0.01$$

$$\Rightarrow \alpha = 0.372$$

